

ELIAS DE SOUZA MONTEIRO FILHO

**DETERMINAÇÃO EXPERIMENTAL E MODELAGEM DE EQUILÍBRIO DE
FASES EM SISTEMAS AQUOSOS BIFÁSICOS FORMADOS POR
POLÍMEROS, ÁGUA E SACARÍDEOS**

**Tese apresentada à Universidade Federal de
Viçosa, como parte das exigências do
Programa de Pós-graduação em Ciência e
Tecnologia de Alimentos, para obtenção do
título de “*Magister Scientiae*”.**

**VIÇOSA
MINAS GERAIS, BRASIL
2001**

ELIAS DE SOUZA MONTEIRO FILHO

**DETERMINAÇÃO EXPERIMENTAL E MODELAGEM DE EQUILÍBRIO DE
FASES EM SISTEMAS AQUOSOS BIFÁSICOS FORMADOS POR
POLÍMEROS, ÁGUA E SACARÍDEOS**

**Tese apresentada à Universidade Federal de
Viçosa, como parte das exigências do
Programa de Pós-graduação em Ciência e
Tecnologia de Alimentos, para obtenção do
título de “*Magister Scientiae*”.**

APROVADA: 31 de agosto de 2001

Prof. Antonio José de Almeida Meirelles
(Co-orientador)

Prof. Luis Antonio Minim
(Conselheiro)

Prof. José Antonio Marques Pereira

Prof. Luis Henrique Mendes da Silva

Profª. Jane Sélia dos Reis Coimbra
(Orientadora)

AGRADECIMENTO

Agradeço, antes de qualquer coisa, a todos que direta ou indiretamente colaboraram para que esta tese se tornasse uma realidade. Em especial à profa. Jane (DTA – UFV) e ao prof. Antonio José (FEA – UNICAMP) que me orientaram e aconselharam com um didatismo exemplar. Também aos profs. Luis Minim (DTA – UFV), José Antonio (DTA – UFV) e Luiz Henrique (DEQ – UFV), ou seja, à banca examinadora, pelas dicas valiosas, questionamentos e sugestões. Ao CNPq, pelo apoio e financiamento do projeto. À minha família, que sempre me apoiou em todos os momentos de maneira bastante fraterna. À Luciana, pelos anos de convívio (mesmo que algumas vezes à distância...) e pelo muito que me ensinou. Por fim, à Marina, que veio ao mundo trazendo a todos muita alegria, e a quem devo minha ida a Campinas.

BIOGRAFIA

Elias de Souza Monteiro Filho, filho de Elias de Souza Monteiro e de Maria Cecília Mendonça Rossi Monteiro, nasceu em Belo Horizonte (MG), em 15 de maio de 1970. Formou-se em Engenharia de Alimentos pela UFV em agosto de 1999, quando ingressou no curso de Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos.

ÍNDICE

LISTA DE FIGURAS.....	vii
LISTA DE TABELAS.....	ix
LISTA DE SÍMBOLOS.....	x
RESUMO.....	xi
ABSTRACT.....	xii
1 INTRODUÇÃO.....	1
2 OBJETIVOS.....	3
3 REVISÃO DE LITERATURA.....	4
3.1 EQUILÍBRIO DE FASES	4
3.1.1 <i>Equilíbrio Líquido-Líquido (ELL)</i>	4
3.1.2 <i>Estabilidade de Sistemas Contendo Fases Líquidas</i>	5
3.1.3 <i>Propriedades Termodinâmicas de Excesso e a Energia Livre de Gibbs</i> 6	
3.1.4 <i>A Solução Ideal</i>	6
3.1.5 <i>Funções de Excesso</i>	6
3.1.6 <i>Coefficientes de Atividade</i>	7
3.1.7 <i>Sistemas Ternários</i>	8
3.2 EXTRAÇÃO LÍQUIDO-LÍQUIDO	9
3.3 SISTEMAS AQUOSOS BIFÁSICOS	10
3.3.1 <i>Poli(propileno glicol) (PPG)</i>	11
3.3.2 <i>Co-Polímeros Poli (etileno glicol) -Poli (propileno glicol)</i>	11
3.3.3 <i>Glicose e Maltose</i>	12
3.3.4 <i>Maltodextrina (MD)</i>	12

3.4	PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DE SISTEMAS AQUOSOS BIFÁSICOS	12
3.4.1	<i>Diagramas de Equilíbrio para Sistemas Aquosos Bifásicos</i>	13
3.5	MODELOS PARA ESTIMATIVA DE PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS	15
3.5.1	<i>O Modelo NRTL</i>	16
3.5.2	<i>O Modelo UNIQUAC</i>	16
3.5.3	<i>O Modelo UNIFAC</i>	17
4	MATERIAL E MÉTODOS	19
4.1	REAGENTES	19
4.2	PREPARO DOS SISTEMAS DE TRABALHO	19
4.3	DETERMINAÇÃO DOS DADOS DE EQUILÍBRIO DE FASES	20
4.3.1	<i>Determinação de Água</i>	20
4.3.2	<i>Determinação de Açúcares</i>	20
4.3.3	<i>Determinação de PPG e Co-Polímeros</i>	21
4.4	DELINEAMENTO EXPERIMENTAL	21
4.5	AJUSTE DE UM MODELO DE COEFICIENTE DE ATIVIDADE	21
5	PREDIÇÃO DO EQUILÍBRIO DE FASES	22
5.1	MODELOS AJUSTADOS	22
5.2	MODELOS AJUSTADOS	22
5.2.1	<i>Erros nos Ajustes</i>	27
6	RESULTADOS E DISCUSSÃO	34
6.1	MÉTODOS ANALÍTICOS	34
6.2	PREPARAÇÃO DOS SAB	35
6.3	ESTIMAÇÃO DOS PARÂMETROS	41
6.3.1	<i>Erros nos Ajustes</i>	47
7	CONCLUSÕES	50
8	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	52
9	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	53
10	APÊNDICE	59

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Esquema de um sistema de fases.	5
Figura 2: Poli (propileno glicol).....	11
Figura 3: Co-Polímeros tri-bloco.....	11
Figura 4: D-Glicose	12
Figura 5: Maltodextrina.....	12
Figura 6: Diagrama de fases para um SAB Polímero 1 – Polímero 2 – Água. ..	14
Figura 7: Divisão de grupos funcionais em uma molécula de anilina.....	17
Figura 8: Gráfico comparativo das regiões bifásicas para as diferentes MD utilizadas	36
Figura 9: Gráfico comparativo das regiões bifásicas para sistemas contendo Água + Glicose ou Maltose + PPG 1200.....	37
Figura 10: Gráfico comparativo das regiões bifásicas para os diferentes PPG utilizados	38
Figura 11: Gráfico comparativo das regiões bifásicas para os diferentes co-polímeros utilizados	39
Figura 12: Diagrama de equilíbrio para o sistema Água + Glicose + PPG 400 a 25 °C.....	60
Figura 13: Diagrama de equilíbrio para o sistema Água + Maltose + PPG 400 a 25 °C.....	61
Figura 14: Diagrama de equilíbrio para o sistema Água + Glicose + PPG 1200 a 25 °C.....	62
Figura 15: Diagrama de equilíbrio para o sistema Água + Maltose + PPG 1200 a 25 °C.....	63
Figura 16: Diagrama de equilíbrio para o sistema Água + Glicose + PE 61 a 25 °C.....	64
Figura 17: Diagrama de equilíbrio para o sistema Água + Maltose + PE 61 a 25 °C.....	65
Figura 18: Diagrama de equilíbrio para o sistema Água + MD 14 + PE 62 a 25 °C.....	66
Figura 19: Diagrama de equilíbrio para o sistema Água + MD 20 + PE 62 a 25 °C.....	67

Figura 20: Diagrama de equilíbrio para o sistema Água + MD 14 + PE 62 a 25 °C.....	68
Figura 21: Diagrama de equilíbrio para o sistema Água + MD 20 + PE 64 a 25 °C.....	69
Figura 22: Diagrama de equilíbrio para o sistema Água + Maltose + PPG 725 a 30 °C.....	70
Figura 23: Diagrama de equilíbrio para o sistema Água + MD 14 + PPG 725 a 30 °C.....	71
Figura 24: Diagrama de equilíbrio para o sistema Água + MD 20 + PPG 400 a 30 °C.....	72
Figura 25: Desvios para sistemas contendo Glicose ou Maltose ajustados pelo modelo UNIQUAC.....	73
Figura 26: Desvios para sistemas contendo Maltodextrinas ajustados pelo modelo UNIQUAC.....	73
Figura 27: Desvios para sistemas contendo Glicose ou Maltose ajustados pelo modelo NRTL.....	74
Figura 28: Desvios para sistemas contendo Maltodextrinas ajustados pelo modelo NRTL.....	74

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Valores médios de DP e MM calculados para maltodextrina.....	25
Tabela 2: Valores de DP, MM e W calculados para maltodextrina contendo 2 pseudo-componentes.....	26
Tabela 3: Parâmetros NRTL obtidos para sistemas contendo Glicose ou Maltose.....	30
Tabela 4: Parâmetros UNIQUAC obtidos para sistemas contendo Glicose ou Maltose.....	32
Tabela 5: Parâmetros UNIQUAC obtidos para sistemas contendo Maltodextrina.....	33
Tabela 6: Pontos de névoa para os co-polímeros estudados em solução aquosa a 10 % p/p (Boletim Técnico OXITENO, 2001).....	40
Tabela 7: Erros de medida dos procedimentos analíticos utilizados.....	34
Tabela 8: valores de α_{crit} calculados em função da composição.....	47
Tabela 9: Dados de equilíbrio para o sistema da Figura 12.....	60
Tabela 10: Dados de equilíbrio para o sistema da Figura 13.....	61
Tabela 11: Dados de equilíbrio para o sistema da Figura 14.....	62
Tabela 12: Dados de equilíbrio para o sistema da Figura 15.....	63
Tabela 13: Dados de equilíbrio para o sistema da Figura 16.....	64
Tabela 14: Dados de equilíbrio para o sistema da Figura 17.....	65
Tabela 15: Dados de equilíbrio para o sistema da Figura 18.....	66
Tabela 16: Dados de equilíbrio para o sistema da Figura 19.....	67
Tabela 17: Dados de equilíbrio para o sistema da Figura 20.....	68
Tabela 18: Dados de equilíbrio para o sistema da Figura 21.....	69

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

a_i^I : atividade do componente i na fase I ;
 f_i^I : fugacidade do componente i na fase I ;
 G^E : energia livre de Gibbs de excesso (J/mol);
 g_{ij} : energia livre de Gibbs de mistura do componente i com o componente j (J/mol);
 K : coeficiente de distribuição ou de partição de um soluto entre as fases;
MD: Maltodextrina;
MM: massa molar (g/mol);
 n_i : número de moles do componente i ;
 P : pressão (N/m²);
PEG: Poli(etileno glicol);
PPG: Poli(propileno glicol);
 q_i, Q_k : parâmetros de área da espécie i para os modelos UNIQUAC e UNIFAC (K);
 r_i, R_k : parâmetros de volume da espécie i para os modelos UNIQUAC e UNIFAC (K);
 R : constante universal dos gases (8,3144 J/mol*K);
 T : Temperatura em K;
 w_i : fração mássica do componente i ;
 x_i : fração molar do componente i .

Símbolos Gregos

α : parâmetro de não-aleatoriedade do modelo NRTL;
 β : razão entre os parâmetros τ_{ij} e τ_{ji} do modelo NRTL;
 γ_i : coeficiente de atividade do componente i ;
 π : coeficiente de fugacidade;
 τ_{ij} : parâmetro de interação binária dos modelos NRTL, UNIQUAC e UNIFAC;
 θ_i : fração de área da espécie i ; grandeza termodinâmica genérica;
 ϕ_i : fração de volume da espécie i ;

RESUMO

Monteiro Filho, Elias de Souza M.S., Universidade Federal de Viçosa, agosto de 2001. **Determinação Experimental e Modelagem de Equilíbrio de Fases em Sistemas Aquosos Bifásicos Formados por Polímeros, Água e Sacarídeos**; Orientadora: Jane Sélia dos Reis Coimbra. Co-orientador: Antonio José de Almeida Meirelles. Conselheiro: Luis Antonio Minim.

Neste trabalho foi estudado o equilíbrio de fases a 25 °C e 30 °C em sistemas aquosos bifásicos (SAB) ternários formados por a) Poli(propileno glicol) (PPG) + Composto 2 + Água e b) Co-Polímero tri-bloco de Poli(etileno glicol) (PEG) e Poli(propileno glicol) + Composto 2 + Água. Os sacarídeos Glicose, Maltose ou Maltodextrina foram usados como Composto 2. Foi avaliada a influência de três diferentes massas molares de Poli(propileno glicol) (400 g/mol, 725 g/mol e 1.200 g/mol), de três diferentes maltodextrinas comerciais (Dextrose Equivalentes 10, 13 e 20) e de três diferentes composições para os co-polímeros PEG-PPG, com 10 % de PEG, 20 % de PEG e 40 % de PEG, gerando massas molares de co-polímeros de 1.900 g/mol, 2.100 g/mol e 2.450 g/mol, respectivamente, sobre os diagramas de equilíbrio de fases,. Para as misturas que apresentaram formação de duas fases líquidas foram preparados diagramas de fases dos sistemas, totalizando

13 diagramas. Foi observado que o aumento da massa molar dos polímeros aumentou a região bifásica. Os sistemas contendo PPG 725, PPG 1.200 e copolímero 1.900 apresentaram fase rica em polímero de composição praticamente invariável para os diferentes pontos de mistura preparados. Os modelos matemáticos NRTL (“Non-Random Two-Liquid”), UNIQUAC (“UNiversal QUasi-Chemical Activity Coefficient”) e UNIFAC (“UNIquac Functional Group Activity Coefficient”) foram empregados para correlacionar os dados experimentais obtidos neste trabalho. Obteve-se um bom ajuste tanto para o NRTL quanto para o UNIQUAC, com desvios da ordem de 1%, para os sistemas modelados em bancos de dados agrupados por semelhança de compostos. O modelo NRTL apresentou maior flexibilidade no ajuste, enquanto que o UNIQUAC demonstrou maior robustez no tratamento de quantidades maiores de dados experimentais e/ou sistemas razoavelmente diferentes entre si. Não foi obtido um bom ajuste com o modelo UNIFAC, o que, provavelmente, pode ter ocorrido devido ao grande número de parâmetros a ajustar, e/ou à falta de boa estimativa inicial.

ABSTRACT

Monteiro Filho, Elias de Souza M.S, Universidade Federal de Viçosa, August 2001. **Determination and Modeling of Phase Equilibrium of Aqueous Two-Phase Systems Composed by Polymer, Water and Saccharide**; Advisor: Jane Sélia dos Reis Coimbra. Co-advisor: Antonio José de Almeida Meirelles. Committee members: Luis Antonio Minim.

In this work were studied ternary mixtures of a synthetic polymer such as Poly(propylene glycol) of various molar masses or block copolymers of Poly(propylene glycol) and Poly(ethylene glycol) of various PEG-PPG ratios, a saccharide as Glucose, Maltose or commercial Maltodextrin of various Dextrose Equivalents, and Water. All systems studied that showed phase splitting were analyzed and a total of 13 phase diagrams were prepared. The influence of molar masses of the reagents over the equilibrium curve was analyzed. The Non-Random Two-Liquid (NRTL), UNiversal QUAsi-Chemical (UNIQUAC) and UNIquac Functional Group Activity Coefficient models were employed to correlate and predict phase equilibrium, using the data obtained. Good agreement between experimental data and model was achieved for most of the systems when the NRTL and UNIQUAC models were employed, given that some characteristics of these models must be observed. For the UNIFAC

model it was not obtained good fittings, probably due to the high number of parameters to adjust or to the lack of good initial guesses.

Mit dem Wissen wächst der Zweifel.

Goethe.

1 INTRODUÇÃO

Em alguns sistemas fluidos, sob determinadas condições, ocorre formação de regiões distintas entre si, denominadas fases. Sistemas com mais de uma fase apresentam propriedades físicas de interesse em diferentes aplicações industriais, como: destilação, cristalização, lixiviação, extração líquido-líquido, entre outras.

Sistemas formados por fases líquidas, podem ser utilizados em diversos processos industriais como, por exemplo, a extração líquido-líquido, em que um soluto dissolvido em uma fase se difunde para outra. Vários fatores tais como temperatura, pH, composição do sistema, entre outros influenciam na transferência do soluto entre as fases, A extração líquida com solventes orgânicos é extensamente empregada no refino de derivados de petróleo. Na indústria de alimentos, há referências à produção de lecitina de soja por extração com acetona.

Algumas substâncias, quando dissolvidas em água, promovem a formação de fases distintas nas quais o principal componente é a água. São sistemas conhecidos como Sistemas Aquosos Bifásicos (SAB), que encontram aplicação em diversas áreas onde a extração líquido-líquido se faz necessária, principalmente, as relacionadas à recuperação e à purificação de produtos oriundos de biotecnologia (ALBERTSSON, 1971).

A utilização de SAB para a purificação de biocompostos obteve impulso a partir das pesquisas feitas por ALBERTSSON, em 1956. Os SAB são capazes de promover a separação de macromoléculas, de partículas virais, de fragmentos de células ou mesmo de organelas celulares em um meio pouco agressivo; de forma que estas substâncias possam ser particionadas e purificadas, sem perda de atividade biológica.

Alguns SAB podem ocorrer naturalmente em alimentos, como, por exemplo, nos que contêm quantidades razoáveis de gelatina e em alguns polissacarídeos. Por isso, o equilíbrio entre as fases desses sistemas é motivo de diversos estudos em termodinâmica, pois fornece informações importantes para a formulação, conservação e simulação computacional de tais preparados alimentícios, bem como para o projeto e o estudo de desempenho de equipamentos usados no processamento desses compostos.

Para a termodinâmica do equilíbrio de fases à pressão e à temperatura constantes, a função de excesso parcial molar mais útil é a energia livre de Gibbs de excesso (G^E) que está ligada diretamente ao coeficiente de atividade. O coeficiente de atividade à temperatura e à pressão constantes é uma grandeza termodinâmica indicativa dos desvios da idealidade em soluções líquidas e sólidas. A estimativa de G^E , normalmente, é feita através de equações semi-empíricas ou empíricas, como as de Margules, Wilson, NRTL (“Non-Random Two Liquid”), UNIQUAC (“Universal Quasi-Chemical Activity Coefficient”) e as expansões de Wohl e de Redlich-Kister, cada uma aplicável com maior precisão ou facilidade, de acordo com o sistema em estudo (PRAUSNITZ, 1986; SANDLER, 1989).

Provavelmente, um dos mais importantes desafios da termodinâmica aplicada seja o da predição do comportamento de misturas que apresentam a formação de fases distintas sem o uso de dados experimentais (SUM e SANDLER, 1999).

Assim, dada a necessidade e a importância dos dados de equilíbrio, neste trabalho, foram determinados dados experimentais de equilíbrio de fases em SAB compostos por água, por um polímero sintético e por um sacarídeo (no caso deste trabalho, foram usadas a glicose, a maltose e a maltodextrina, separadamente). Os modelos empregados para a correlação dos dados obtidos experimentalmente foram: NRTL, UNIQUAC e UNIFAC.

2 OBJETIVOS

- Determinar dados de equilíbrio de fases, a 25 e 30 C°, para sistemas aquosos bifásicos formados por água + polímero sintético (poli(propileno glicol ou copolímero tri-bloco de poli(etileno glicol) e poli(propileno glicol)) + sacarídeo (glicose ou maltose ou maltodextrina).
- Avaliar a influência de diferentes massas molares dos polímeros sintéticos estudados sobre o equilíbrio de fases para sistemas aquosos bifásicos formados por água + polímero sintético + sacarídeo.
- Ajustar três modelos matemáticos – NRTL, UNIQUAC e UNIFAC – aos dados experimentais para a correlação do equilíbrio de fases.

3 REVISÃO DE LITERATURA

3.1 Equilíbrio de Fases

As condições gerais para a existência de equilíbrio entre duas ou mais fases são a igualdade de pressão (equilíbrio mecânico), de temperatura (equilíbrio térmico) e de potencial químico ou eletroquímico (equilíbrio termodinâmico). Esta última condição significa fisicamente a ausência líquida de difusão das espécies químicas entre as fases e pode ser expressa matematicamente como (SANDLER, 1989):

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

em que f_i^α e \hat{f}_i^β são as fugacidades (N/m^2) do componente i nas fases α e β , respectivamente. A fugacidade (do latim *Fuga*) é uma grandeza representativa da tendência de uma espécie em abandonar a fase em que se encontra.

3.1.1 Equilíbrio Líquido-Líquido (ELL)

Considere um sistema líquido bifásico, como mostrado na Figura 1, com N componentes que não reagem, cujas variáveis da regra das fases são:

Temperatura1 variável
Pressão1 variável
Composições da fase líquida α $N - 1$ variáveis
Composições da fase líquida β $N - 1$ variáveis

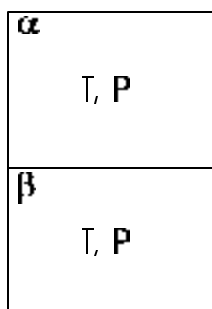


Figura 1: Esquema de um sistema de fases.

Portanto, no ELL existem $2N$ variáveis possíveis de utilização para definir completamente o sistema.

A regra das fases de Gibbs é dada por:

$$F = 2 - \pi + N \quad (2)$$

em que F é a variância do sistema, π é o número de fases e N é o número de componentes. Aplicando a regra das fases ao sistema da Figura 1, tem-se que:

$$F = 2 - 2 + N \Rightarrow F = N \quad (3)$$

Apenas N entre as $2N$ variáveis são independentes; ou seja, caracterizam termodinamicamente o sistema. Especificando as N variáveis da regra das fases, as N variáveis restantes podem ser determinadas pela resolução do sistema de N relações de equilíbrio na forma da equação (1).

3.1.2 Estabilidade de Sistemas Contendo Fases Líquidas

Normalmente, os fatores que mais afetam o equilíbrio entre as fases líquidas são: a temperatura, o pH, a quantidade e o tipo de reagentes. Provavelmente, a influência mais marcante, após a da composição, seja a da temperatura. Pode-se demonstrar que, para um sistema binário, a separação de fases ocorre segundo a condição (REID *et al.*, 1987):

$$\left(\frac{\partial^2 G^E}{\partial x_1^2} \right)_{T,P} + RT \left(\frac{1}{x_1} + \frac{1}{x_2} \right) < 0 \quad (4)$$

em que G^E é a energia livre de Gibbs de excesso (J/mol), x_1 e x_2 são, respectivamente, as frações molares dos componentes 1 e 2 na mistura (adimensionais), R é a constante universal dos gases (8,3144 J/mol*K) e T é a temperatura da mistura (K). Para que a equação (4) seja utilizável, deve-se conhecer uma função que relacione G^E com a composição do sistema. A expressão mais simples para este caso é:

$$G^E = Ax_1x_2 \quad (5)$$

em que A (J/mol²) é um coeficiente empírico a ser determinado. Neste caso:

$$\left(\frac{\partial^2 G^E}{\partial x_1^2} \right)_{T,P} = -2A \quad (6)$$

e a equação (4) torna-se:

$$-2A < -RT \left(\frac{1}{x_1} + \frac{1}{x_2} \right) \quad (7)$$

Multiplicando-se ambos os lados da equação (7) por (-1) e invertendo-se o sinal de desigualdade:

$$2A > RT \left(\frac{1}{x_1} + \frac{1}{x_2} \right) = \frac{RT}{x_1 x_2} \quad (8)$$

O menor valor de A que satisfaz a equação (8) é:

$$A = 2RT \quad (9)$$

Portanto, a instabilidade ocorrerá sempre que a condição dada pela equação (10) for obedecida:

$$\frac{A}{RT} > 2 \quad (10)$$

Satisfeita esta condição, o sistema apresentará duas fases distintas. Quando $A = 2RT$ ocorre a chamada instabilidade incipiente. A temperatura correspondente a esta condição é a temperatura consoluta (T_c). Em um sistema binário típico, o coeficiente A é uma função da temperatura e, portanto, é possível a existência de temperaturas consolutas máximas, mínimas ou ambas, com relação à formação de fases. O primeiro caso é o mais comum; e o terceiro ocorre raramente (REID *et alii*, 1987). Nos sistemas estudados neste trabalho, foi detectada a presença de T_c mínimas. Um exemplo em que ocorre T_c máxima (dependente da composição) é o sistema formado por etanol + óleo de arroz.

3.1.3 Propriedades Termodinâmicas de Excesso e a Energia Livre de Gibbs

As propriedades termodinâmicas de excesso baseiam-se em conceitos fundamentalmente relacionados a sistemas idealizados. Definido este sistema, calculam-se os desvios em termos das chamadas funções de excesso. Por exemplo, a fugacidade de um componente i em uma solução líquida segue a forma (PRAUSNITZ, 1986):

$$f_i^L = \pi_i x_i f_i^0 \quad (11)$$

em que π_i é o coeficiente de fugacidade (adimensional); um termo que corrigirá a fugacidade f_i^0 (N/m^2) de algum estado arbitrário de referência para o valor real f_i^L (N/m^2) no estado do sistema em estudo.

3.1.4 A Solução Ideal

Solução ideal é aquela na qual, à temperatura e à pressão constantes, a fugacidade de qualquer componente é proporcional a uma medida de concentração. Em termos da fração molar (PRAUSNITZ, 1986):

$$f_i^L = f_i^0 x_i \quad (12)$$

em que f_i^0 é a fugacidade do componente i puro e x_i é a fração molar do componente i (adimensional). Esta mesma relação, escrita em termos de pressão parcial, é a lei de Raoult.

3.1.5 Funções de Excesso

Funções de excesso são aquelas que descrevem as propriedades termodinâmicas das soluções que excedem as da solução ideal às mesmas condições de pressão, de temperatura e de composição (SANDLER, 1989).

Por definição, para uma propriedade termodinâmica θ qualquer a propriedade de excesso é (SANDLER, 1989):

$$\underline{\theta}^{ex} = \sum x_i (\bar{\theta}_i - \bar{\theta}_i^{IM}) \quad (13)$$

em que x_i é a fração molar do componente i na mistura, o sobrescrito *ex* significa propriedade de excesso e o sobrescrito *IM* é a propriedade para a mistura ideal, o traço

inferior indica a quantidade molar e o traço superior, a quantidade molar parcial (SANDLER, 1989).

Para a termodinâmica do equilíbrio de fases, a função de excesso parcial molar mais útil é a energia livre de Gibbs de excesso que está ligada diretamente ao coeficiente de atividade. A entalpia e a entropia parciais molares estão relacionadas às derivadas do coeficiente de atividade com a temperatura e com a pressão, respectivamente (PRAUSNITZ, 1986).

A atividade de um componente i (a_i) em uma mistura, a uma dada condição de pressão, de temperatura e de composição, é definida como a razão entre a fugacidade do componente i nas mesmas condições da mistura e a fugacidade de i no estado de referência, que é um estado com a mesma temperatura da mistura e com uma condição específica de pressão e de composição (PRAUSNITZ, 1986):

$$\hat{a}_i(T, P, x) \equiv \frac{f_i(T, P, x)}{f_i(T, P^0, x^0)} \quad (14)$$

em que P^0 e x^0 são as condições arbitrárias, mas especificadas, de pressão e de composição, respectivamente. Quando possível, se referem ao componente puro à mesma temperatura e à mesma pressão do sistema em estudo ($x^0 = 1$), pois há uma extensa base de dados para compostos puros em diferentes pressões e temperaturas. A atividade é uma grandeza relacionada à concentração da espécie na fase em que se encontra.

Uma notação termodinâmica comum para misturas líquidas não descritas por uma equação de estado é a definição de coeficiente de atividade $\gamma_i(T, P, x_i)$, que é função da temperatura, da pressão e da composição. A definição do coeficiente de atividade é (PRAUSNITZ, 1986):

$$\gamma_i \equiv \frac{f_i}{x_i f_{i \text{ puro}}} = \frac{a_i}{x_i} \quad (15)$$

Assim, a equação para a energia livre de Gibbs de excesso para o componente i assume a forma (PRAUSNITZ, 1986; SANDLER, 1989):

$$G^E = RT \sum_i n_i \ln \gamma_i \quad (16)$$

3.1.6 Coeficientes de Atividade

À uma temperatura fixa, a energia livre de Gibbs molar de excesso, G^E , de uma mistura depende da composição desta e, em menor grau, da pressão. A baixas ou moderadas pressões, longe das condições críticas, o efeito da pressão é suficientemente pequeno e pode ser desprezado (PRAUSNITZ, 1986).

No caso de uma mistura binária, na qual as propriedades de excesso são tomadas em relação a uma solução ideal cujo estado de referência é o líquido puro, à temperatura e à pressão da mistura, qualquer expressão para G^E deve obedecer às condições limite (PRAUSNITZ, 1986):

$$G^E = 0 \text{ quando } x_1 = 0 \quad (17)$$

$$G^E = 0 \text{ quando } x_2 = 0 \quad (17a)$$

Para o ELL em sistemas multicomponentes, o critério de equilíbrio dado pela equação (1) pode ser escrito em termos da definição de atividade (equação (14)):

$$\hat{a}_i^I f_i^{oI} = \hat{a}_i^{II} f_i^{oII} \quad i = (1, 2, \dots, N) \quad (18)$$

em que I e II são as fases líquidas em equilíbrio, \hat{a}_i é a atividade do componente i na mistura e f_i^o é a fugacidade do componente i (N/m^2) no estado padrão. Para fases

líquidas, é conveniente usar o mesmo estado padrão para a fugacidade de ambas as fases. Logo:

$$f_i^{oI} = f_i^{oII} \quad (19)$$

Portanto, usando a equação (15), a equação (19) pode ser reescrita como:

$$\gamma_i^I x_i^I = \gamma_i^{II} x_i^{II} \quad i = (1, 2, \dots, N) \quad (20)$$

em que x_i^I e x_i^{II} são as composições do componente i nas fases I e II em equilíbrio. Para calcular as composições das fases em equilíbrio, é preciso resolver o sistema formado por N equações. Para isso, são necessárias informações sobre os coeficientes de atividade, que podem ser da forma:

$$G^E = f(x_i, A, B, \dots) \quad (21)$$

Os parâmetros A e B são funções da temperatura. Os coeficientes de atividade podem ser obtidos por diferenciação da equação (16):

$$\ln \gamma_i = \left[\frac{d(G^E/R \cdot T)}{dn_i} \right]_{T, P, n_j} \quad (22)$$

Como a pressão e a temperatura são constantes, os coeficientes de atividade são funções apenas da composição. Logo, com o auxílio da equação (22), a equação (21) pode ser reescrita em uma forma geral como:

$$\begin{aligned} f_1(x_1^\alpha) x_1^\alpha &= f_1(x_1^\beta) x_1^\beta \\ f_2(x_2^\alpha) x_2^\alpha &= f_2(x_2^\beta) x_2^\beta \\ &\vdots \\ f_N(x_N^\alpha) x_N^\alpha &= f_N(x_N^\beta) x_N^\beta \end{aligned} \quad (23)$$

em que as funções f_1, f_2, \dots, f_N são obtidas por diferenciação da equação (16) como indicado pela equação (22). O cálculo das composições para um sistema binário é imediato; mas, para $N > 2$, as equações fornecidas pela equação (23) não são suficientes para a solução do problema. Por isso, será analisada a solução das equações para sistemas ternários, a partir da qual é feita a generalização para sistemas multicomponentes (PRAUSNITZ, 1986).

3.1.7 Sistemas Ternários

Para sistema ternário, as equações (23) podem ser escritas como:

$$\begin{aligned} f_1(x_1^\alpha) x_1^\alpha &= f_1(x_1^\beta) x_1^\beta \\ f_2(x_2^\alpha) x_2^\alpha &= f_2(x_2^\beta) x_2^\beta \\ f_3(x_3^\alpha) x_3^\alpha &= f_3(x_3^\beta) x_3^\beta \end{aligned} \quad (24)$$

Existem quatro variáveis desconhecidas, $x_1^\alpha, x_1^\beta, x_2^\alpha, x_2^\beta$, em três equações de equilíbrio. Portanto, as composições das fases não podem ser calculadas tendo em vista que o número de equações é menor do que o número de incógnitas. Para solucionar o problema, procede-se de maneira similar ao cálculo “flash” líquido-líquido isotérmico. Assim, considera-se que 1 mol de uma mistura líquida de composição global z_1 e z_2 é introduzido em um recipiente que oferece o espaço necessário para a separação entre as fases, sendo mantidas constantes a temperatura T e a pressão P . Supondo que as correntes líquidas de saída estão em equilíbrio, a T e a P , o problema consiste em determinar a composição das fases em equilíbrio. Adicionalmente, supondo que os componentes do sistema não reagem entre si, o número de balanços materiais independentes é igual ao número de componentes presentes. Logo, esses balanços podem ser escritos da seguinte forma (PRAUSNITZ, 1986):

$$\begin{aligned}
L^\alpha + L^\beta &= 1 \\
x_1^\alpha L^\alpha + x_1^\beta L^\beta &= z_1 \\
x_2^\alpha L^\alpha + x_2^\beta L^\beta &= z_2
\end{aligned}
\tag{25}$$

em que L^α e L^β são as quantidades de substâncias (N) das fases α e β . Então, existem seis variáveis desconhecidas (x_1^α , x_1^β , x_2^α , x_2^β , L^α , L^β) em seis equações independentes (três relações de equilíbrio e três de balanços materiais). Portanto, dispondo-se de um modelo para G^E , o sistema formado pelas equações (24) e (25) pode ser reordenado, de maneira análoga ao “flash” líquido-líquido isotérmico, e resolvido iterativamente para as composições e para as quantidades relativas de cada fase.

Para um sistema bifásico constituído por N componentes, o procedimento é análogo. Neste caso, tem-se que:

Variáveis desconhecidas: N

Número de fases: 2

Graus de liberdade: 2 ($L^\alpha + L^\beta$)

Composições independentes: $2N - 2 + 2 = 2N$

TOTAL: 2N VARIÁVEIS.

Equações independentes

Relações de equilíbrio: N

Balanços materiais: N

Total: 2N equações.

3.2 Extração Líquido-Líquido

Extração líquido-líquido é a separação dos componentes de uma solução pelo contato com uma outra fase líquida imiscível ou parcialmente miscível. Este contato entre as fases promove uma distribuição desigual dos solutos possibilitando então a separação de alguns deles. Em determinadas condições, ocorre a transferência apenas do componente desejado para a fase solvente e posterior separação das fases pelo efeito da gravidade ou por centrifugação. Como consequência, obtém-se um extrato (fase rica no composto extraído e, pobre nos demais) e um refinado (fase pobre no composto extraído e, rica nos demais) (McCABE, 1993; TREYBAL, 1968).

Geralmente, a extração líquido-líquido é utilizada quando a destilação mostra-se ineficiente ou excessivamente complexa. No caso de biocompostos, a sensibilidade destes às condições de processamento, torna sua pré-purificação viável por extração líquido-líquido. Macromoléculas tais como: as proteínas, as enzimas, as vitaminas, as organelas celulares ou mesmo as células integrais, geralmente, não suportam tratamentos a temperaturas ou a pH extremos (KULA, 1990).

O tipo de separação que ocorre na extração líquido-líquido é conhecido como partição do soluto que é quantitativamente avaliado através do coeficiente de partição ou de distribuição, K, definido como a razão entre as concentrações de soluto nas fases I e II (SANDLER, 1989):

$$K = \frac{\text{Concentração de soluto na fase I}}{\text{Concentração de soluto na fase II}}
\tag{26}$$

Um estudo das propriedades termodinâmicas dos solutos nas fases permite o cálculo dos coeficientes de atividade em fases líquidas na ausência de dados experimentais e a sua utilização na estimativa de coeficientes de distribuição. Pode-se demonstrar que, para a partição de um soluto, a razão das frações molares dos solutos nas fases é igual à razão recíproca dos coeficientes de atividade do soluto nas fases sob

a restrição de conservação de massa $N = N^I + N^{II}$, em que N é a quantidade de substância total do soluto no sistema e N^I e N^{II} são as quantidades de substância do soluto nas fases I e II, respectivamente (SANDLER, 1989):

$$\frac{x_1^I}{x_1^{II}} = K_x = \frac{\gamma_1^{II}(T, P, x_1^{II})}{\gamma_1^I(T, P, x_1^I)} \quad (27)$$

em que γ^i é o coeficiente de atividade (adimensional) do soluto na fase i . A condição limitante para a utilização desta relação é que a fração molar do soluto na fase II não seja nula.

3.3 Sistemas Aquosos Bifásicos

O primeiro pesquisador a detectar e a relatar a possibilidade de formação de duas fases em que o principal constituinte de ambas é a água foi Beijerinck, em 1896. Ao misturar ágar e gelatina, em água, formaram-se duas fases: uma inferior rica em ágar e uma superior rica em gelatina. Posteriormente, obteve a formação de fases aquosas com um sistema água-amido-ágar. Porém, apenas em 1956 ALBERTSSON (1971) iniciou os estudos sobre a partição de compostos de origem biológica por meio de tais sistemas. Também descreveu uma série de compostos que, quando em solução aquosa, promovem a formação de fases; normalmente, pares de polímeros ou um polímero e um sal cujas soluções apresentam miscibilidade parcial entre si (ALBERTSSON, 1971).

Os SAB são sistemas de fases nos quais o principal componente é a água. São capazes de promover a partição de solutos em um meio pouco agressivo de forma que as substâncias, como, macromoléculas, partículas virais, fragmentos de células ou mesmo organelas celulares possam ser particionadas e purificadas sem perda de atividade biológica. Porém, os estudos experimentais são geralmente conduzidos em batelada, sendo raras as montagens experimentais para operação de forma contínua (ZASLAVSKY, 1995; COIMBRA *et al.*, 1998).

Desde então, tem-se acumulado conhecimentos sobre diagramas de equilíbrio, características de partição de diversas substâncias e de propriedades físicas, como viscosidade e densidade. Também são pesquisados novos sistemas formados por diferentes substâncias em solução aquosa. A descrição de diversos SAB tipo polímero-polímero e polímero-sal, com representativo número de dados para o equilíbrio de fases e partição/purificação de diferentes compostos, é encontrada nas literaturas (ALBERTSSON, 1971; ZASLAVSKY, 1995). A separação de fases pode ocorrer, também, em função da temperatura, em soluções de apenas um polímero, em soluções poliméricas não-aquosas ou em misturas líquidas de polímeros sem a presença de um solvente (ZASLAVSKY, 1995).

Algumas substâncias comumente presentes em alimentos podem formar fases líquidas distintas quando em misturas aquosas. BRUIN (1999) lista alguns produtos alimentícios, disponíveis no mercado, com baixo teor de gordura, cuja textura final é obtida pela mistura de determinados biopolímeros, como proteínas e carboidratos, o que resulta em separação de fases numa solução aquosa. Este fenômeno é responsável, em grande parte, pelo mimetismo de propriedades características da fração gordurosa do alimento.

Exemplos de substâncias alimentícias capazes de exibir separação de fases são os sistemas formados por maltodextrina + gelatina + água (KASAPIS *et al.*, 1993).

3.3.1 Poli(propileno glicol) (PPG)

É um polímero sintético cujo monômero é o óxido de propileno, possui três átomos de carbono (Figura 2). São utilizados em processos industriais como supressores de espuma e de fluidos hidráulicos, entre outros (Enciclopédia Britannica, 2001; MOLYNEAUX, 1984). A solubilidade em água diminui consideravelmente com o aumento da massa molar (MOLYNEUAX, 1984). Fisicamente, são líquidos incolores translúcidos, de viscosidade proporcional à massa molar.

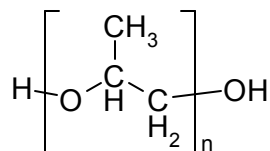


Figura 2: Poli (propileno glicol) (The Merck Index)

3.3.2 Co-Polímeros Poli (etileno glicol)-Poli (propileno glicol)

São polímeros mistos de óxido de etileno e óxido de propileno, formados por polimerização simultânea. Como resultado, são formados blocos de monômeros com diversos tamanhos. As características físicas dos co-polímeros variam intensamente em função dos blocos formados e dos grupos terminais da molécula (PERSSON *et al.*, 2000a). Diversas aplicações industriais existem em função da composição final e da massa molar do co-polímero, tais como emulsificantes, espumantes, estabilizantes de dispersões, lubrificantes, excipientes para fármacos, entre outros (Catálogo Sigma-Aldrich, 2001; Catálogo Oxiteno, 1998). Os co-polímeros utilizados neste trabalho são do tipo tri-bloco. As extremidades dessas moléculas são formadas por óxido de etileno e a parte central por óxido de propileno. Com essas características, as moléculas adquirem características hidrofílicas, nas extremidades, e hidrofóbicas, no centro, importantes para as aplicações a que se destinam. A Figura 3 apresenta a estrutura molecular para os co-polímeros utilizados.

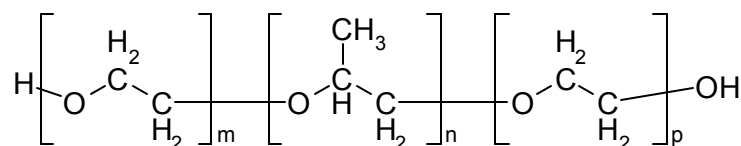


Figura 3: Co-Polímeros tri-bloco (Catálogo Oxiteno, 1998).

Soluções aquosas de co-polímeros PPG-Poli(etileno glicol) (PEG) podem apresentar formação de duas fases líquidas em função da temperatura. Uma solução monofásica, quando aquecida acima de uma determinada temperatura, torna-se opaca e, ao continuar o aquecimento, passa a apresentar duas fases límpidas. A temperatura na qual ocorre a opalescência é denominada de ponto de névoa e é influenciada pela concentração do co-polímero, bem como pela presença e pela concentração de outros solutos.

PERSSON *et al.* (1999, 2000) sugerem a reciclagem do polímero pela utilização dessa característica. LI *et al.* (2000) modelaram o equilíbrio de fases para soluções aquosas de co-polímeros PPG-PEG utilizando a equação NRTL e obtiveram resultados

satisfatórios. JOHANSSON *et al.* (1997) estudaram a partição de polipeptídeos em SAB formados pelo aquecimento de soluções aquosas de um co-polímero PPG-PEG.

3.3.3 Glicose e Maltose

A glicose é um monossacarídeo, com sabor adocicado, formado por seis átomos de carbono, cuja fórmula química é $C_6H_{12}O_6$. Trata-se de uma das principais fontes de energia para os organismos vivos. Fisicamente, é um pó fino, branco, altamente solúvel em água, utilizado em formulações alimentícias e em soros fisiológicos (BOBBIO e BOBBIO, 1995). Sua estrutura química é mostrada na Figura 4.

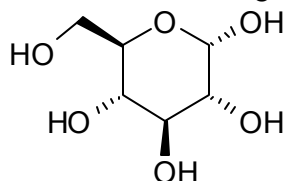


Figura 4: D-Glicose (The Merck Index)

A maltose é o dímero de glicose, formado por ligações α -1,4 entre os monômeros. É obtida principalmente da hidrólise ácida e/ou enzimática de amido. Bastante solúvel em água, é hidrolisada em duas unidades de D-glicose pela ação da enzima α -glucosidase (maltase). Comercialmente, apresenta-se como um pó branco, fino ou cristais, e é utilizada em diversas formulações de alimentos (BOBBIO e BOBBIO, 1995).

3.3.4 Maltodextrina (MD)

Polímero de glicose oriundo de amido hidrolisado, também possui massa molar variável, apresentando-se fisicamente como um pó branco, fino, solúvel em água. O produto *in natura*, quando estocado em condições de baixas umidades relativas, não apresenta inconvenientes; porém, as soluções-estoque são estáveis por poucas semanas, e necessitam de esterilização (121 °C por 15 minutos), o que contribui para evitar a gelificação do produto e o crescimento de microorganismos (SZLAG *et al.*, 1990). É utilizada comercialmente em diversas formulações alimentícias. A Figura 5 ilustra a estrutura molecular da Maltodextrina.

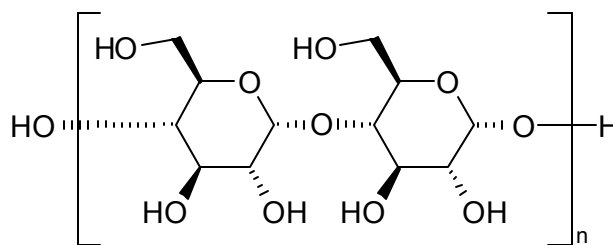


Figura 5: Maltodextrina (Catálogo Sigma-Aldrich, 2000)

3.4 Propriedades Físico-Químicas de Sistemas Aquosos Bifásicos

A preparação de SAB envolve basicamente as operações unitárias de mistura/dispersão e de separação. Portanto, propriedades tais como viscosidade, tensão interfacial e densidade são importantes na formação e no tipo de aplicação de um SAB.

Normalmente, para um sistema PEG-Dextrana (PEG-Dx) as densidades das fases estão em torno de 1,0 a 1,2 g/cm³ (HUSTEDT *et al.*, 1985), e diferem entre si na faixa de 0,05 a 0,15 g/cm³ para um mesmo sistema. Para sistemas PEG-MD, estes valores estão situados em faixa semelhante (MACHADO, 1999). As viscosidades são baixas ou médias excetuando-se fases ricas em dextrana bruta, as quais apresentam viscosidades elevadas. SZLAG *et al.* (1990) encontraram viscosidades entre 20 e 50 cP para a fase rica em maltodextrina e entre 3 e 20 cP para a fase PEG. Sistemas tipo Polímero 1 e Polímero 2 tendem a apresentar fases mais viscosas do que sistemas Polímero e Sal (MACHADO, 1999). As tensões interfaciais para sistemas PEG-Dx são normalmente muito baixas, da ordem de 10⁻¹ a 10⁻⁴ mN/m (HUSTED *et al.*, 1985). Para sistemas PEG-MD, foram encontrados valores na faixa de 0,038 a 0,121 mN/m (ARQUETE, 2000).

Em geral, o processo de mistura-dispersão e de equilíbrio ocorre com relativa lentidão devido à baixa tensão interfacial dos sistemas e às viscosidades elevadas das fases poliméricas (ZASLAVSKY, 1995). O processo de separação pode ocorrer em tanques de decantação ou em sistemas que promovem a separação sob a ação de forças externas (centrífugas e outros). Quando a separação é realizada em sistemas estacionários (apenas sob ação da gravidade) a sedimentação das fases é descrita pela equação (28), conhecida como equação de Stokes (McCABE, 1993).

$$V_s = \frac{d^2 \Delta\rho}{18\eta} g \quad (28)$$

em que V_s é a velocidade de sedimentação (m/s), d é o diâmetro médio da gota da fase dispersa (m), $\Delta\rho$ é a diferença de densidade entre as fases (kg/m³), η é a viscosidade dinâmica da fase contínua (kg/m*s) e g é a aceleração da gravidade (m/s²). Ao usar uma centrífuga, a equação (28) é alterada e g é substituída pelo produto $\omega^2 r$; r é o raio de rotação (m) e ω a velocidade angular da centrífuga (rad/s) (HUSTED *et alii*, 1985; McCABE, 1993).

Tendo em vista as características físicas dos sistemas normalmente utilizados, a separação por decantação é comumente utilizada para os sistemas Polímero e Sal; enquanto os sistemas Polímero 1 – Polímero 2 requerem preferencialmente o uso de centrífugas para uma separação rápida e eficiente (ZASLAVSKY, 1995).

3.4.1 Diagramas de Equilíbrio para Sistemas Aquosos Bifásicos

Diagramas de equilíbrio são representações gráficas dos dados de equilíbrio de fases. São compostos pela linha de equilíbrio ou curva binodal, que delimita as regiões monofásica e bifásica e pelas linhas de amarração, que unem as composições do ponto de mistura e das fases no equilíbrio (McCABE, 1993).

Os diagramas de equilíbrio para sistemas ternários podem ser representados por gráficos triangulares, nos quais cada vértice corresponde ao componente puro cuja concentração decresce à medida que se afasta deste vértice.

Para SAB, os diagramas de equilíbrio são normalmente mostrados em gráficos cartesianos. A concentração de um dos polímeros ou do sal é representada no eixo horizontal e a concentração do outro polímero, no eixo vertical. O terceiro componente (água) é calculado por diferença. A Figura 6 ilustra um diagrama de fases para um SAB composto pelo Polímero 1 e pelo Polímero 2, bem como a relação de volumes das fases obtidos para os diferentes pontos de mistura situados sobre uma mesma linha de amarração.

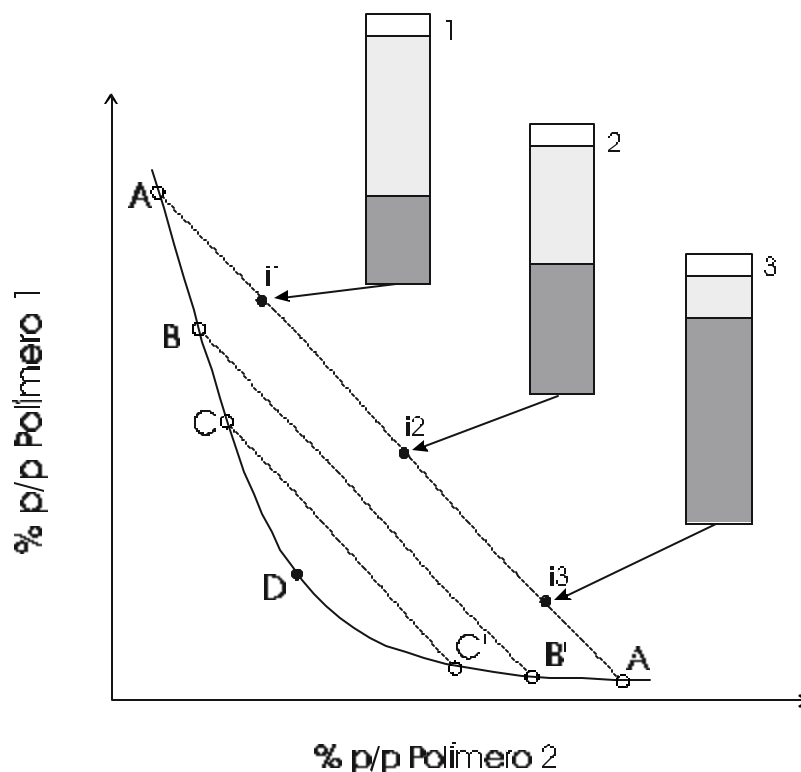


Figura 6: Diagrama de fases para um SAB Polímero 1 – Polímero 2 – Água.

Os pontos i_1 , i_2 e i_3 representam as composições totais quando quantidades definidas dos componentes são combinadas. São os chamados pontos de mistura dos sistemas 1, 2 e 3, respectivamente. O diagrama ilustrado na Figura 6 representa as regiões monofásica, onde existe apenas uma fase, à esquerda e abaixo da linha curva; e bifásica, onde existem duas fases em equilíbrio, à direita e acima da linha curva. As linhas A-A', B-B' e C-C' são as chamadas linhas de amarração. Qualquer ponto sobre uma linha de amarração gera uma composição definida da fase superior e outra da fase inferior. Apenas a razão entre seus volumes varia ao longo das linhas de amarração. É o que ocorre para os sistemas representados na linha de amarração A-A'. As composições das fases para os três sistemas são aquelas representadas pelo ponto A (fase superior) e A' (fase inferior). A razão entre as distâncias i_1A e A-A' é proporcional à massa da fase rica em polímero 2 e a razão entre i_1A' e A-A' é proporcional à massa da fase rica em polímero 1. O ponto D é o chamado ponto crítico do sistema (ou "plait point"), e corresponde à situação teórica onde as linhas de amarração têm comprimento nulo; isto é, as propriedades intensivas das fases se igualariam (ZASLAVSKY, 1995).

Há necessidade de uma medida numérica única para a composição das fases para se fazer os estudos de partição de compostos em SAB. Determinou-se empiricamente que o comprimento da linha de amarração, usualmente referido como TLL, é um valor adequado para utilização como tal medida. O valor TLL pode ser calculado a partir das concentrações dos componentes nas fases pela equação (29) (ZASLAVSKY, 1995):

$$TLL = \{ [C(P)_1 - C(P)_2]^2 + [C(Q)_1 - C(Q)_2]^2 \}^{0,5} \quad (29)$$

em que $C(P)_k$ e $C(Q)_k$ são, respectivamente, as concentrações dos polímeros P e Q na fase k, sendo $k = \{1,2\}$ (ZASLAVSKY, 1995).

Uma outra característica importante dos diagramas de fases é a inclinação da linha de amarração (STL), calculada pela equação (30).

$$STL = \Delta C(P)/\Delta C(Q) \quad (30)$$

em que $\Delta C(P) = [C(P)_1 - C(P)_2]$ e $\Delta C(Q) = [C(Q)_1 - C(Q)_2]$.

3.5 Modelos para Estimativa de Propriedades Termodinâmicas

Os modelos matemáticos empregados para estimativa de propriedades termodinâmicas de substâncias puras ou de misturas fundamentam-se nas chamadas propriedades termodinâmicas de excesso e no conceito de atividade dos componentes da mistura. Os principais modelos utilizados para cálculos relativos ao equilíbrio líquido-líquido são as equações UNIFAC, UNIQUAC, NRTL e ASOG (Analytical Solution Of Groups) (SANDLER, 1989).

Diversas equações foram propostas para descrever G^E . A mais simples é a que originou a equação de Margules de dois sufixos já representada pela equação (5) (PRAUSNITZ, 1986):

$$G^E = Ax_1x_2 \quad (5)$$

em que A é um coeficiente empírico a ser determinado. Partindo da equação (16), para um único soluto à diluição infinita, tem-se:

$$G^E = RT \ln \gamma \quad (31)$$

a qual, por substituição na equação (5), encontra-se:

$$RT \ln \gamma_1 = Ax_1x_2 \quad (32)$$

que origina:

$$\ln \gamma_1 = \frac{A}{RT} x_2^2 \quad (33)$$

$$\ln \gamma_2 = \frac{A}{RT} x_1^2 \quad (33a)$$

que são as duas equações de Margules de um sufixo para o coeficiente de atividade. Estas equações fornecem uma boa representação para muitas misturas líquidas simples, ou seja, para misturas de moléculas similares em tamanho, em forma e em natureza química. As duas equações são simétricas, isto é, quando $\ln \gamma_1$ e $\ln \gamma_2$ são representados graficamente em função de x_1 ou x_2 , respectivamente, as duas curvas são imagens especulares uma da outra. À diluição infinita, os coeficientes de atividade dos dois componentes são iguais (PRAUSNITZ, 1986):

$$\gamma_1^\infty \equiv \lim_{x_1 \rightarrow 0} \gamma_1 = \exp\left(\frac{A}{RT}\right) \quad (34)$$

$$\gamma_2^\infty \equiv \lim_{x_2 \rightarrow 0} \gamma_2 = \exp\left(\frac{A}{RT}\right) \quad (34a)$$

O parâmetro A pode ser positivo ou negativo e, embora seja função da temperatura, freqüentemente é constante para um pequeno intervalo de temperatura em sistemas binários.

Em um caso mais geral, essas equações não têm a precisão necessária, e outras formas foram sugeridas: a) a expansão de Redlich-Kister, que envolve uma série de potências e é uma ferramenta muito flexível na estimativa de G^E em misturas binárias; b) a expansão de Wohl e equações derivadas, que podem ser aplicadas a misturas multicomponentes e, a seus parâmetros podem ser atribuídos significados físicos; c) a equação de Wilson, que considera, de forma parcial, fenômenos moleculares utilizando o conceito de composição local, onde a composição de um ponto não é necessariamente idêntica à composição global da mistura; d) a equação NRTL, que envolve o conceito

de composição local para sistemas de miscibilidade parcial. É de razoável complexidade por ter três parâmetros ajustáveis, necessitando de dados experimentais de qualidade em quantidade; e) a equação UNIQUAC, modelo de apenas dois parâmetros, que leva em consideração as moléculas como um todo, o que facilita sua utilização; f) a equação UNIFAC, que trata as moléculas dos componentes como um somatório das propriedades individuais dos grupamentos químicos que as formam, ou seja, utiliza a idéia de contribuição de grupos funcionais (PRAUSNITZ, 1986).

3.5.1 O Modelo NRTL

A equação NRTL (“Non-Random Two Liquid”) para estimativa da energia livre de Gibbs de excesso em sistemas multicomponentes e multifásico foi proposta por RENON e PRAUSNITZ, em 1968. Juntamente com o UNIQUAC, é um dos métodos conhecidos como modelo de coeficiente de atividade (SANDLER, 1989).

O modelo NRTL é representado pelas equações (35) a (39) (PRAUSNITZ, 1986).

$$\frac{G^E}{RT} = \sum_i \left(x_i \frac{\sum_j \tau_{ji} G_{ji} x_j}{\sum_k G_{ki} x_k} \right) \quad i, j, k = 1, 2, \dots, N \text{ (componentes)} \quad (35)$$

em que:

$$\tau_{ji} = \frac{g_{ji} - g_{ii}}{RT} \quad (36)$$

$$G_{ji} = \exp(-\alpha_{ji} \tau_{ji}) \quad (37)$$

$$g_{ji} = g_{ij} \quad (38)$$

$$\alpha_{ji} = \alpha_{ij} \quad (39)$$

Esta equação apresenta três parâmetros para cada par de componentes, que devem ser ajustados para a obtenção de uma estimativa para G^E : τ_{ij} , τ_{ji} e α_{ij} . Estes parâmetros são determinados a partir de dados de equilíbrio existentes para sistemas binários ou ternários. Os demais valores são obtidos a partir de tabelas ou de gráficos.

$$\ln \gamma_i = \frac{\sum_j \tau_{ji} G_{ji} x_j}{\sum_k G_{ki} x_k} + \sum_j \frac{x_j G_{ij}}{\sum_k G_{kj} x_k} \left(\tau_{ij} - \frac{\sum_r x_r \tau_{rj} G_{rj}}{\sum_k G_{kj} x_k} \right) \quad (40)$$

Uma vez ajustados os parâmetros e computado G^E , calcula-se o coeficiente de atividade do componente desejado na mistura pela equação (40). Em seguida, o coeficiente de distribuição do soluto poderá ser estimado pela equação (28).

WU *et al.* (1996) apresentaram uma equação NRTL modificada para modelagem de SAB compostos por polímeros. O modelo proposto possui seis parâmetros ajustáveis, que podem ser obtidos a partir de dados de equilíbrio líquido-vapor em sistemas binários e de curvas de equilíbrio em sistemas ternários. A aplicação em SAB formados por PEG + Dextrana apresentou boa correlação entre os dados, segundo os autores.

3.5.2 O Modelo UNIQUAC

A equação UNIQUAC foi proposta por ABRAMS e PRAUSNITZ (1975). De maneira semelhante à equação NRTL, trata-se de uma expressão para G^E em sistemas multicomponentes e multifásicos, e não requer, em princípio, parâmetros de interação ternários ou superiores para predição do comportamento de tais sistemas.

Porém, a equação UNIQUAC leva em consideração os parâmetros moleculares (R_k e Q_k) calculados em função dos grupos químicos presentes na estrutura dos compostos e leva desta forma ao ajuste de apenas dois parâmetros por par binário (τ_{ij} e τ_{ji}). A equação UNIQUAC é apresentada a seguir (ABRAMS e PRAUSNITZ, 1975):

$$\frac{G^E}{RT} = \frac{G^E(\text{combinatorial})}{RT} + \frac{G^E(\text{residual})}{RT} \quad (41)$$

$$\frac{G^E(\text{combinatorial})}{RT} = \sum x_i \ln \frac{\phi_i}{x_i} + \frac{z}{2} \sum x_i q_i \ln \frac{\theta_i}{\phi_i} \quad (42)$$

$$\frac{G^E(\text{residual})}{RT} = -\sum q_i x_i \ln \left(\sum \theta_j \tau_{ji} \right) \quad (43)$$

em que:

r_i = parâmetro de volume para a espécie i ;

q_i = parâmetro de área para a espécie i ;

θ_i = fração de área da espécie i ;

ϕ_i = fração de volume da espécie i ;

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

A equação UNIQUAC tem sido utilizada, com resultados satisfatórios, para a modelagem de diversos sistemas contendo polímeros (KANG e SANDLER, 1987; MENIAI e NEWSHAM, 1999; ZHU e XU, 1999).

3.5.3 O Modelo UNIFAC

A equação UNIFAC (“UNIQUAC Functional Group Activity Coefficient”) (FREDENSLUND *et al.*, 1975) foi desenvolvida a partir da equação UNIQUAC; porém, considera que as moléculas são constituídas pelos chamados grupos funcionais. Assim, uma mistura de moléculas é tratada como uma mistura de grupos funcionais, e as propriedades da solução serão resultados das interações entre estes grupos. Como o número de grupos funcionais é bem menor do que o número de moléculas que podem formar, pode-se obter estimativas de interação entre as mais variadas moléculas com base em uma tabela compacta de parâmetros de interação entre os grupos funcionais (SANDLER, 1989). A Figura 7 ilustra uma molécula de anilina com os grupos funcionais evidenciados por círculos.

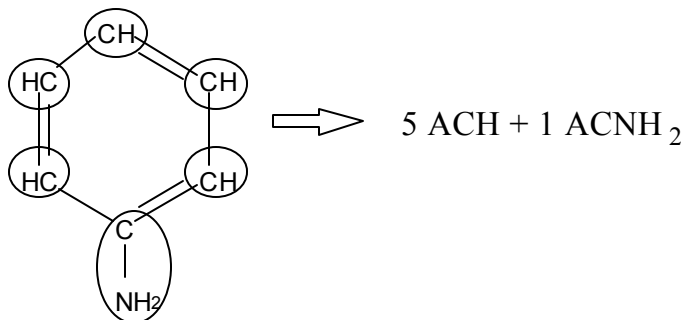


Figura 7: Divisão de grupos funcionais em uma molécula de anilina, em que a letra A refere-se ao grupamento aromático.

O modelo UNIFAC de contribuição de grupos é usado para a predição de coeficiente de atividade dos componentes da fase líquida em misturas não eletrolíticas, a baixas e a moderadas pressões e com temperaturas entre 300 K e 425 K. Este modelo tem se tornado uma ferramenta útil em cálculos de equilíbrio de fases, para sistemas nos quais poucos ou nenhum dado experimental está disponível (SANDLER, 1989).

O UNIFAC contém uma parte combinatorial devido, essencialmente, a diferenças no tamanho e na forma das moléculas na mistura; e uma parte residual devido a interações energéticas. O modelo está representado pelas equações (44) a (48) (SANDLER, 1989).

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i (\text{combinatorial}) + \ln \gamma_i (\text{residual}) \quad (44)$$

em que:

$$\ln \gamma_{i(\text{combinatorial})} = \ln \frac{\phi_i}{x_i} + \frac{z}{2} q_i \ln \frac{\theta_i}{\phi_i} + l_i - \frac{\phi_i}{x_i} \sum_j x_j l_j \quad (45)$$

$$\ln \gamma_{i(\text{residual})} = -q_i \left[1 - \ln \left(\sum_j \theta_j \tau_{ji} \right) - \sum_j \frac{\theta_j \tau_{ji}}{\sum_k \theta_k \tau_{kj}} \right] \quad (46)$$

$$l_i = (r_i - q_i)z/2 - (r_i - 1) \quad (47)$$

$$\ln \tau_{ij} = -\frac{(u_{ij} - u_{jj})}{RT} \quad (48)$$

em que r_i e q_i são, respectivamente, parâmetros de tamanho e área superficial do grupo i . Esses valores são tabelados para diversos grupos, com uma crescente base de dados (NINNI, 1999; VELEZMORO *et al.*, 2000). θ_i é a fração de área da espécie i e ϕ_i é a fração de volume da espécie i . O modelo contém apenas dois parâmetros de interação ajustáveis, τ_{ij} e τ_{ji} , para cada par de grupos. O parâmetro z , também encontrado no modelo UNIQUAC, é chamado valor de coordenação e representa o número de locais na molécula onde pode haver interações. Geralmente, para líquidos a condições moderadas de temperatura e de pressão, o valor z situa-se próximo de 10 (SANDLER, 1989).

Os três modelos aqui apresentados foram modificados visando adaptá-los a casos específicos ou melhorar a convergência no ajuste. Algumas modificações serão apresentadas e comentadas com mais detalhes na parte de Discussão.

4 MATERIAL E MÉTODOS

4.1 Reagentes

Para o preparo dos sistemas estudados, foram utilizados os seguintes reagentes:

Poli(propileno glicol) de massas molares 400 g/mol (Fluka, Alemanha), 725 g/mol (Aldrich, Alemanha) e 1.200 g/mol (Fluka, Alemanha);

Co-polímeros tri-bloco : 10% de PEG e massa molar 1.900 g/mol; ULTRARIC PE 62: 20% de PEG e massa molar 2.100 g/mol; ULTRARIC PE 64: 40% de PEG e massa molar 2.450 g/mol).

Maltose e Glicose (Merck, Alemanha);

Maltodextrinas (Corn Products Brasil, Brasil) 1910 (dextrose equivalente 10), 1914 (dextrose equivalente 13) e 1920 (dextrose equivalente 20);

As características químicas dos reagentes foram obtidas a partir de boletins técnicos de seus respectivos fabricantes; e os reagentes utilizados como foram recebidos.

4.2 Preparo dos Sistemas de Trabalho

Os sistemas foram preparados, em tubos de ensaio, a partir dos reagentes puros. Cada tubo continha aproximadamente 15 g de sistema de fases. Quantidades apropriadas dos reagentes foram misturadas e diluídas em água destilada e desmineralizada (Millipore Milli-Q, EUA) para atingir a concentração do ponto de mistura estudado. Por exemplo: para o preparo de um sistema 10 % p/p PPG e 20 % p/p MD, foram pesados aproximadamente 1,5 g de PPG puro e adicionados aproximadamente 3 g de MD pura, a massa foi completada com água para cerca de 15 g. O sistema foi agitado para fazer a dissolução dos componentes e a dispersão das fases. A seguir, foi centrifugado a 250*g (em que g é a aceleração da gravidade, igual a

9,80665 m/s²) em centrífuga termostalizada (Jouan BR4i, França), por 30 minutos, e deixado em repouso por um tempo mínimo de 8 horas em banho termostático para a separação das fases e obtenção do equilíbrio. A temperatura de trabalho escolhida foi a de 25 °C para a maioria dos sistemas. Para efeito de comparação, três sistemas foram preparados a 30 °C. A temperatura foi aferida por termômetro de coluna de mercúrio, colocado diretamente na água do banho termostático.

4.3 Determinação dos Dados de Equilíbrio de Fases

Atingido o estado de equilíbrio, amostras das fases foram coletadas com o auxílio de uma seringa, para quantificação dos componentes dos sistemas em cada fase.

4.3.1 Determinação de Água

A determinação de água foi feita através de liofilização (EZ DRY model, FTS Systems, New York, EUA), segundo a técnica utilizada por SILVA e MEIRELLES (2000). Alíquotas de aproximadamente 2 g de cada fase foram quantitativamente transferidas para cadinhos de porcelana e congeladas a - 12 °C, por 24 horas, e secas no liofilizador, por 24 horas, à temperatura de - 52 °C e à pressão de 12 N/m². Após a secagem, os cadinhos foram pesados para a determinação da diferença de massa correspondente à água evaporada. Esse processo também foi empregado para determinação experimental dos teores de umidade das maltodextrinas utilizadas, considerados no cálculo dos pontos de mistura verdadeiros.

4.3.2 Determinação de Açúcares

A análise de sacarídeos (glicose, maltose e maltodextrina) foi feita por polarimetria (Carl Zeiss Polamat A, Jena, Alemanha). Inicialmente, foram preparadas soluções de concentração conhecidas dos açúcares para a construção de uma curva de calibração, relacionando concentração e rotação ótica da luz polarizada. Também foram testadas amostras contendo quantidades conhecidas de açúcar e de polímero para a verificação de interferência do polímero na leitura. Constatou-se que os polímeros utilizados não interferiram na análise. O comprimento de onda utilizado foi 546 nm.

Para a medida experimental de açúcar nas fases, alíquotas de aproximadamente 3 g de cada fase foram quantitativamente diluídas em água ou em etanol. O etanol foi usado nos casos de fases ricas em compostos pouco solúveis em água (PPG 725, PPG 1.200 e PE 61). Em seguida, foram medidas as rotações óticas da luz polarizada incidente sobre a solução. Por meio da curva de calibração, foram obtidas as concentrações em porcentagem de massa dos sacarídeos correspondentes.

4.3.3 Determinação de PPG e Co-Polímeros

As quantidades de PPG ou de Co-Polímeros foram obtidas por diferença a partir das concentrações dos outros componentes.

4.4 Delineamento Experimental

Para o desenvolvimento deste trabalho, foi preparado um total de 10 diagramas de equilíbrio a 25 °C e 3 diagramas a 30 °C, distribuídos da seguinte forma:

Sistemas Água + Glicose + Polímero sintético: 3 diagramas

Sistemas Água + Maltose + Polímero sintético: 4 diagramas (1diagrama a 30 °C)

Sistemas Água + MD 1914 + Polímero sintético: 3 diagramas (1 diagrama a 30 °C)

Sistemas Água + MD 1920 + Polímero sintético: 3 diagramas (1 diagrama a 30 °C)

Para a determinação de cada diagrama de equilíbrio foi preparado um número mínimo de quatro sistemas de fases com pelo menos uma repetição cada, correspondendo a quatro linhas de amarração. Adicionalmente, uma linha de amarração de cada sistema foi obtida a partir de três repetições para permitir o cálculo do desvio-padrão das concentrações.

Em todos os sistemas preparados com a maltodextrina com DE 10 (MD 1910), ocorreu retrogradação da fase rica em MD sendo, então, este reagente retirado dos estudos. Esse fenômeno já havia sido previamente relatado em literatura (DOKIC *et al.*, 1998; KENNEDY *et al.*, 1987).

4.5 Ajuste de um Modelo de Coeficiente de Atividade

Através da utilização de um software adequado (STRAGEVITCH e d'ÁVILA, 1997), os parâmetros de interação binária dos modelos NRTL e UNIQUAC e os parâmetros de interação entre grupos funcionais do modelo UNIFAC foram ajustados. O software utiliza os métodos Simplex e Simplex modificado para esse ajuste.

Os dados de equilíbrio obtidos foram fornecidos ao software em arquivos tipo ASCII. Para a inicialização do cálculo, foram atribuídos valores aos parâmetros; geralmente, em torno de 100 para os parâmetros τ_{ij} e τ_{ji} e de 0,20 para α_{ij} . Diferentes formas de organização dos dados e dos valores de inicialização foram testadas, o que gerou resultados variados.

Os modelos ajustados forneceram o valor da energia livre de Gibbs de excesso para cada mistura estudada e, a partir desse dado, foi calculado o coeficiente de atividade para cada componente em ambas as fases. Também foram estimadas as concentrações dos componentes nas fases a partir do modelo ajustado.

Para os modelos NRTL e UNIQUAC, tanto os dados a 25 °C quanto os a 30 °C foram ajustados em um mesmo arquivo, pois o software prevê a dependência linear destes parâmetros com a temperatura. O modelo UNIFAC não apresenta essa possibilidade e exige o ajuste em separado para os dados a diferentes temperaturas.

5 PREDIÇÃO DO EQUILÍBRIO DE FASES

5.1 Modelos Ajustados

A partir dos 13 diagramas obtidos a 25 °C e a 30 °C, foram realizados ajustes dos parâmetros dos modelos NRTL, UNIQUAC e UNIFAC baseados em diferentes modos de organização dos bancos de dados que contêm os valores experimentais.

Durante a preparação dos sistemas de fases, através da coleta de amostras em intervalos regulares, foi feito um estudo do tempo mínimo necessário para a obtenção do equilíbrio. Os sistemas que continham concentrações maiores ou polímeros de maior massa molar, em geral, exigiam mais tempo para atingir o equilíbrio entre as fases. Por fim, concluiu-se que o procedimento de manter os sistemas por, no mínimo, oito horas em banho termostático, era suficiente.

5.2 Modelos Ajustados

Neste trabalho, foram utilizados os modelos NRTL, UNIQUAC e UNIFAC para estimar os coeficientes de atividade dos solutos presentes nas fases, a partir dos quais foi feita uma predição das concentrações dos componentes e da curva de equilíbrio do sistema. O modelo NRTL foi utilizado por SILVA e MEIRELLES (2000a, 2001) para correlacionar os dados de equilíbrio de fases em sistemas aquosos bifásicos Poli(etileno glicol) + Maltodextrina + Água e Poli(propileno glicol) + Maltodextrina + Água, obtendo resultados satisfatórios. LINTOMEN *et al.* (2000) utilizaram os modelos

NRTL e UNIQUAC para modelagem de sistemas contendo Água + Ácido Cítrico + 2-Butanol + Cloreto de Sódio.

O ajuste dos parâmetros dos modelos foi feito por software adequado (STRAGEVITCH e d'ÁVILA, 1997). Os bancos de dados para serem utilizados nos modelos UNIQUAC e NRTL foram organizados de três modos distintos. O modelo UNIFAC, devido à sua estrutura, não exigiu esse expediente.

Inicialmente, foi criado um banco de dados contendo todos os resultados experimentais (Ajuste 1). Observou-se que para todos os modelos com ele testados, a convergência foi muito lenta e os resultados insatisfatórios para o modelo NRTL (desvios maiores do que 3% para sistemas contendo Maltodextrinas). Para o UNIQUAC, foram obtidos ajustes razoavelmente bons, com desvios da ordem de 1,2% para sistemas contendo Glicose ou Maltose e de 2,5% para sistemas contendo Maltodextrinas.

Em seguida, foram criados bancos de dados separados para cada tipo de açúcar, obtendo-se rapidamente boa convergência (Ajuste 2). Observou-se que alguns parâmetros comuns entre os sistemas, isto é, descritivos da mesma interação binária (p. ex. o parâmetro binário Água-PE62 presente nos sistemas Água + MD14 + PE62 e Água + MD20 + PE62) adquiriram valores diferentes entre os ajustes. KANG e SANDLER (1987) utilizaram esta técnica, e obtiveram resultados similares.

Também foi testada a separação dos dados com a criação de dois bancos de dados; um para os sistemas contendo glicose e maltose e outro para os sistemas com MD14 e MD20 (Ajuste 3). Esta técnica foi adotada como padrão para o ajuste dos dados, pois permite a obtenção de bancos de dados razoavelmente pequenos e com poucos parâmetros de interação. Alguns parâmetros binários comuns entre os sistemas permaneceram; como, por exemplo, o parâmetro Água-PPG400 e Água-PPG725. Este problema foi parcialmente contornado com o ajuste separado para sistemas a 25 °C. Em seguida, os dados obtidos a 30 °C foram adicionados permitindo-se apenas a variação linear destes parâmetros em função da temperatura. Procurou-se evitar a obtenção de diferentes valores numéricos para o mesmo parâmetro originado de bancos de dados diversos, por entender que um valor único descritivo de todos os sistemas estudados é mais representativo da interação binária.

Para o modelo UNIFAC, a representação dos reagentes em grupos funcionais foi feita de forma a permitir que o mesmo conjunto de grupos estivesse presente em qualquer sistema. Assim, foram utilizados bancos de dados pequenos e de convergência rápida para gerar estimativas dos parâmetros para o banco de dados que contém todos os sistemas. Três divisões em grupos funcionais foram testadas e três tabelas de parâmetros de interação foram utilizadas para a estimativa inicial. O melhor resultado foi obtido para a divisão que resultou no menor número de grupos funcionais e, conseqüentemente, no menor número de parâmetros a ajustar.

Um outro ponto a ser observado é o relativo às maltodextrinas utilizadas. A denominação maltodextrina engloba na verdade uma classe relativamente ampla de derivados de amido. A definição mais usual é a de hidrolisados de amido com valor DE menor que 20 (WANG e WANG, 2000). KENNEDY *et al.* (1987) colocam DE = 3 como o limite inferior. Parece haver uma tendência à utilização da combinação hidrólise ácida + enzimática na produção de

maltodextrinas, pois a hidrólise exclusivamente ácida leva a produtos coloridos e com propriedades muito variáveis para um dado DE. Por outro lado, estes produtos apresentam características que os tornam indicados para aplicações específicas.

Como estes compostos apresentam uma distribuição razoavelmente grande de massas molares com relação à média, este fato certamente influenciou no comportamento dos sistemas estudados (FURUYA *et al.*, 1996; FURUYA *et al.*, 1995; CONNEMANN, 1991). Porém, a única informação disponível indicativa da massa molar das maltodextrinas é a DE, definida como a porcentagem de açúcares redutores em base seca (KENNEDY *et al.* 1987).

Com relação às maltodextrinas utilizadas, todas são de grau comercial, empregadas em formulações alimentícias. São exigidos, portanto, elevados graus de pureza, ausência de determinados microorganismos contaminantes, umidade dentro de faixas estreitas, entre outras características mais específicas. Para a grande maioria dos usos, a caracterização da maltodextrina pelo seu valor DE é suficiente para antever sua aplicabilidade ao produto desejado.

Porém, o DE não é um parâmetro adequado para a caracterização molecular de uma maltodextrina (DOKIC *et al.*, 1998; KENNEDY *et al.*, 1987); principalmente, devido ao fato desses compostos apresentarem uma faixa ampla de massas molares com relação à média. SILVA e MEIRELLES (2000) relatam polidispersidades entre 1,22 e 1,74 para maltodextrinas comerciais (Cia. Lorenz, Blumenau, SC, Brasil). Para maltodextrinas semelhantes às utilizadas neste trabalho, foram encontrados valores consideravelmente maiores, entre 3,08 (MD 1910) e 2,85 (MD 1920). Isto se deve basicamente ao processo produtivo, no qual um polímero de cadeia muito longa (amido) é hidrolisado em cadeias menores. Como não se tem controle preciso da atuação da enzima ou do ácido sobre o substrato, dependendo do tipo de hidrólise, são formados compostos em uma ampla faixa de graus de polimerização.

Assim, maltodextrinas com valor idêntico de DE podem apresentar propriedades diferentes (KENNEDY *et al.*, 1987). MARCHAL *et al.* (1996) relatam que os métodos diversos para a determinação experimental do DE podem levar a resultados significativamente diferentes.

DEFLOOR *et al.* (1998) propõem um método simples para o fracionamento de maltodextrinas comerciais, por precipitação com etanol a partir de solução aquosa, obtendo produtos com distribuição de massas molares menor do que as do original. Nesse trabalho, os pesquisadores utilizaram a técnica para avaliar a influência das diferentes frações sobre o retardo no efeito, conhecido como “bread firming”, em pães, que é o endurecimento causado pela retrogradação do amido durante a vida de prateleira. Com este tipo de técnica, a separação em frações não apenas reduz a distribuição de massas molares como também a torna mais próxima da normal, o que facilita, sobremaneira, a modelagem termodinâmica. Essa técnica não foi utilizada neste trabalho devido à ausência de um método analítico para a determinação precisa da massa molar de maltodextrinas.

A partir do valor DE pode-se calcular o valor DP (grau de polimerização), pela seguinte equação (DOKIC *et al.*, 1998):

$$DP = 111,11/DE \quad (46)$$

O grau de polimerização indica o número de unidades glicosídicas presentes na molécula de maltodextrina. Conseqüentemente, a massa molar (MM) pode ser estimada da seguinte forma (DOKIC *et al.*, 1998):

$$MM = 168*DP + 18 \quad (47)$$

Os valores de DP e MM calculados desta forma estão apresentados na

Tabela 1:

Tabela 1: Valores médios de DP e MM calculados para maltodextrina.

Maltodextrina	DE	DP	MM
MD14	13*	8,55	1.453,88
MD20	20*	5,56	951,32

* Valores fornecidos pelo fabricante para o lote utilizado.

Esse cálculo fornece como resultado valores DP não-inteiros tanto para MD14 quanto para MD20, conforme pode ser observado na tabela. Neste ponto também duas opções tornaram-se possíveis. Inicialmente, as maltodextrinas foram consideradas como sendo um único composto hipotético com massa molar calculada em função do DP; isto significa que os sistemas foram considerados como ternários quando, na realidade, continham um número bem maior de compostos. Assim, cada sistema foi descrito por um conjunto de três parâmetros de interação binários.

Depois foi buscada uma aproximação maior da realidade e as maltodextrinas foram descritas como sendo uma combinação linear de dois compostos (MD-A e MD-

B) com valores de DP inteiros; um imediatamente maior e outro imediatamente menor do que o valor calculado pelo DE. A proporção entre os pseudo-componentes para cada maltodextrina foi calculada por um sistema de duas equações e duas incógnitas:

$$W_1 * MM_{MD-A} + W_2 * MM_{MD-B} = MM \quad (49)$$

$$W_1 + W_2 = 1 \quad (50)$$

em que W é a fração mássica do pseudo-componente 1 ou 2 e MM é a massa molar do composto considerado. Os valores de DP, M e W obtidos desta maneira para as maltodextrinas analisadas estão listados na Tabela 2:

Tabela 2: Valores de DP, MM e W calculados para maltodextrina contendo 2 pseudo-componentes.

Maltodextrina	DP	M	W
MD14A	8	1.362	0,45308
MD14B	9	1.530	0,54692
MD20A	5	858	0,4445
MD20B	6	1.026	0,5555

Neste caso, cada sistema passou a ser formado por 4 compostos e descrito por 5 parâmetros binários para os modelos UNIQUAC e NRTL (Ajuste 5). A interação entre as maltodextrinas foi considerada nula. Considerou-se também que a proporção entre os diferentes pseudo-componentes era a mesma tanto no composto puro quanto nas fases. CONNEMANN *et al.* (1991) demonstraram que a segregação entre as diferentes frações dos pseudo-componentes é significativa para massas molares distantes. Foram observados erros de ajuste significativamente menores pelo uso desta técnica.

A aproximação utilizada para simular a presença de pelo menos dois pseudo-componentes, no caso das maltodextrinas, baseou-se no único dado disponível com alguma relação com a massa molar. De certa forma, pode ser questionável a ausência de uma medida mais precisa, o que não foi possível durante o desenvolvimento do trabalho. Porém, o erro cometido pela aproximação foi equivalente para todos os sistemas. Observou-se alguma coerência, tendo sido obtidos erros no ajuste comparáveis a resultados encontrados em literatura (SILVA e MEIRELLES, 2000; SZLAG *et al.*, 1990).

Outra possível falha nesta aproximação pode ter ocorrido devido ao desconhecimento da distribuição de frequências das diferentes frações. Um composto que na realidade está menos presente do que outras frações pode estar sendo considerado como muito freqüente. Ainda assim, a aproximação por duas moléculas é provavelmente superior à monodispersão, por considerar moléculas com número inteiro de subunidades. A modelagem pelo UNIQUAC ou mesmo pelo UNIFAC originais exige que os grupos funcionais sejam expressos por números inteiros, ou seja, é inevitável a escolha de uma molécula representativa.

A mesma linha de raciocínio poderia ter sido aplicada aos polímeros sintéticos. Porém, dado que em geral apresentam polidispersidade consideravelmente inferior às maltodextrinas, optou-se por considerá-los como monodispersos sem perda significativa de generalidade.

Para ajuste do modelo UNIQUAC, foram calculados os parâmetros de volume e de área superficial, r_i' e q_i' , para cada molécula, de acordo com as equações:

$$r_i' = \frac{1}{MM_i} \sum_{i=1}^C w_i \sum_{k=1}^G v_k^{(i)} R_k \quad (51)$$

$$q_i' = \frac{1}{MM_i} \sum_{j=1}^C w_j \sum_{k=1}^G v_k^{(i)} Q_k \quad (52)$$

em que MM_i é a massa molar do composto, w_j é a fração mássica do pseudo-componente (igual a 1 para todos os compostos exceto maltodextrinas), v_{ki} é a frequência com que o subgrupo k está presente na molécula i , R_k é o parâmetro de volume para o subgrupo k e Q_k é o parâmetro de área superficial para o subgrupo k .

5.2.1 Erros nos Ajustes

Na maioria dos casos, os sistemas foram formados por misturas contendo: a) um composto de baixa massa molar (Água), um composto de massa molar intermediária (Glicose ou Maltose) e um composto de massa molar significativamente maior (Polímero sintético) (sistemas Água + Glicose + Polímero sintético e Água + Maltose + Polímero sintético) ou b) por um composto de baixa MM e dois compostos de MM maior (sistemas Água + MD + Polímeros sintéticos). Como já foi abordado em literatura (REID *et al.*, 1987), a presença de moléculas com diferença razoável de massa molar em um mesmo sistema é um fator complicador para o ajuste de um modelo termodinâmico. Certamente, este é o principal fator que justifica a diferença entre os desvios de

ajuste para os sistemas contendo Glicose e Maltose e para os sistemas contendo Maltodextrinas.

Os resultados relativos aos erros associados aos modelos testados estão apresentados no Apêndice A2.

5.2.1.1 UNIQUAC

Para sistemas formados por glicose ou por maltose, a separação em arquivos distintos resultou em melhora significativa no ajuste, com menor tempo computacional e menor erro global. No Ajuste 1, dois em seis sistemas, apresentaram erro maior que 1,5%. Com a reorganização dos dados (Ajuste 3), apenas um sistema permaneceu com erro maior do que 1% (1,66%). quatro, em seis, apresentaram redução do erro; um deles significativa e os demais discreta elevação. A adição dos dados a 30 °C não afetou os resultados.

Para sistemas contendo MD, o efeito da separação dos dados foi mais acentuado. No Ajuste 1, dois em quatro sistemas, apresentavam erro superior a 3% (3,04% e 3,64%). Após a separação (Ajuste 3), apenas um sistema permaneceu com erro maior do que 3% (3,25%); enquanto os demais com erro inferior a 1,5% (1,39%, 0,98% e 0,78%). A adição dos dados a 30 °C não alterou significativamente os resultados. A simulação das maltodextrinas em 2 pseudocomponentes (Ajuste 4) representou uma redução de todos os erros para menos de 2%. Três em quatro sistemas, apresentaram redução significativa no erro e um sistema apresentou erro ligeiramente maior.

5.2.1.2 NRTL

Para sistemas contendo glicose e maltose, os melhores resultados foram obtidos pela separação dos dados (Ajuste 3). Todos os sistemas apresentaram desvio menor do que 1%. Não houve diferença significativa com a adição dos dados a 30 °C. No ajuste 1, de seis sistemas, quatro apresentaram erro superior a 1% e um erro superior a 2 % (2,16% com dados apenas a 25 °C e 2,41% com dados a 25 °C e 30 °C). Dois, em seis, sistemas apresentaram discreta melhora no ajuste com a adição dos dados a 30 °C, enquanto os demais permaneceram praticamente inalterados.

Com relação às maltodextrinas, o Ajuste 1 apresentou erros elevados (um, em quatro sistemas, com erro superior a 7 % para dados apenas a 25 °C e dois, em quatro sistemas, com erro superior a 7% para dados a 25 °C e 30 °C). Diversos sistemas não foram corretamente modelados, sendo predita

miscibilidade total em três casos. A adição dos dados a 30 °C significou piora no ajuste para o banco de dados do Ajuste 1, porém, não houve alteração significativa para os bancos de dados separados (Ajuste 3). A simulação de pseudocomponentes para MD (Ajustes 4 e 5) representou melhora.

De modo geral, observou-se que o ajuste de até sete sistemas em um mesmo banco de dados é viável tanto para o modelo NRTL quanto para o UNIQUAC. Acima deste número, torna-se mais viável a utilização do modelo UNIQUAC, que mantém estabilidade razoável até doze sistemas; porém, o tempo computacional exigido aumenta consideravelmente. Para bancos de dados menores, o modelo NRTL mostrou-se mais eficiente.

Os bancos de dados escolhidos como representativos dos ajustes realizados foram os arquivos contendo sistemas glicose e maltose, a 25 °C e 30 °C, e o arquivo contendo MD como 2 pseudocomponentes, a 25 °C e 30 °C, ambos modelados pelo NRTL. Os parâmetros obtidos representativos dos melhores ajustes são apresentados nas Tabelas 3 e 3a.

Tabela 3: Parâmetros NRTL obtidos para sistemas contendo Glicose ou Maltose.

i	j	Componente i	Componente j	τ_{ij}	τ_{ji}	α_{ij}
1	2	Água	PPG400	2382,5	-1370,7	0,20850
1	3	Água	Maltose	-4997,5	-2073,1	0,20362
1	4	Água	Glicose	-1688,6	-1250,6	0,33520
1	5	Água	PPG1200	2755,2	-855,16	0,25355
1	6	Água	PE61	4158,0	-1889,4	0,20107
1	7	Água	PPG725	2235,4	-771,06	0,27279
2	3	PPG400	Maltose	-0,60887E-01	414,50	0,46861
2	4	PPG400	Glicose	1928,8	890,37	0,27745
3	5	Maltose	PPG1200	4997,3	369,78	0,46422
3	6	Maltose	PE61	2678,9	715,35	0,20000
3	7	Maltose	PPG725	4413,6	-0,22217E-02	0,20008
4	5	Glicose	PPG1200	3437,6	-2914,0	0,30890
4	6	Glicose	PE61	1737,9	3,6394	0,20008

Parâmetros obtidos através do Ajuste 3 – desvio médio global igual a 0,67%.

Tabela 3a: Parâmetros NRTL obtidos para sistemas contendo Maltodextrina.

i	j	Componente i	Componente j	τ_{ij}	τ_{ji}	α_{ij}
1	2	Água	PPG400	2382,5	-1370,7	0,20850
1	3	Água	Maltose	-4997,6	-2073,1	0,20362
1	4	Água	Glicose	-1688,6	-1250,6	0,33520
1	5	Água	PPG1200	2755,2	-855,16	0,25355
1	6	Água	PE61	4158,0	-1889,4	0,20107
1	7	Água	PPG725	2235,4	-771,06	0,27279
2	3	PPG400	Maltose	-0,60887E-01	414,50	0,46861
2	4	PPG400	Glicose	1928,8	890,37	0,27745
3	5	Maltose	PPG1200	4997,3	369,78	0,46422
3	6	Maltose	PE61	2678,9	715,35	0,20000
3	7	Maltose	PPG725	4413,6	-0,22217E-02	0,20008
4	5	Glicose	PPG1200	3437,6	-2914,0	0,30890
4	6	Glicose	PE61	1737,9	3,6394	0,20008

Parâmetros obtidos através do Ajuste 4 – desvio médio global igual 1,51%

Nas Tabelas 4 e 5 são apresentados os parâmetros obtidos para o modelo UNQUAC.

Tabela 4: Parâmetros UNQUAC obtidos para sistemas contendo Glicose ou Maltose.

i	j	Componente i	Componente j	A _{ij}	A _{ji}
1	2	Água	PPG400	-212.09	201.34
1	3	Água	Maltose	-504.87	-222.83
1	4	Água	Glicose	847.74	-531.35
1	5	Água	PPG12	-57.640	292.01
1	6	Água	PE61	-118.95	278.09
1	7	Água	PPG725	-147.75	488.02
2	3	PPG400	Maltose	141.49	-2.8945
2	4	PPG400	Glicose	675.76	-80.276
3	5	Maltose	PPG12	-10.437	-73.181
3	6	Maltose	PE61	4598.4	-595.78
3	7	Maltose	PPG725	-173.79	-14.841
4	5	Glicose	PPG12	-15.179	205.65
4	6	Glicose	PE61	4455.4	184.39

Parâmetros obtidos através do Ajuste 3 – desvio médio global igual a 1,11%.

Tabela 5: Parâmetros UNIQUAC obtidos para sistemas contendo Maltodextrina.

I	j	Componente i	Componente j	A _{ij}	A _{ji}
1	2	Água	PE62	-325.17	2137.4
1	3	Água	PE64	-420.69	529.92
1	4	Água	MD14	353.26	-231.95
1	5	Água	MD20	502.20	-291.81
1	6	Água	PPG725	-169.13	812.25
1	7	Água	PPG400	-251.38	487.29
2	4	PE62	MD14	338.35	4784.2
2	5	PE62	MD20	501.95	111.96
3	4	PE64	MD14	356.85	-26.049
3	5	PE64	MD20	323.65	341.08
4	6	MD14	PPG725	4799.5	164.52
5	7	MD20	PPG400	-255.09	4618.2

Parâmetros obtidos através do Ajuste 3 – desvio médio global igual a 2,42%.

6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1 Métodos Analíticos

A qualidade dos dados experimentais é função direta da precisão dos equipamentos de medida. O valor nominal de precisão dos principais equipamentos utilizados está apresentado na Tabela 6.

Tabela 6: Erros de medida dos procedimentos analíticos utilizados.

Procedimento	Precisão Nominal
Gravimetria	$\pm 0,00005$ g
Polarimetria*	$\pm 0,005$ °
Liofilização**	$\pm 0,01$ g
Termometria	$\pm 0,05$ °C

* O mesmo valor de rotação ótica no polarímetro implica em diferentes concentrações para os polímeros analisados.

** Desvio-padrão determinado experimentalmente.

Para alguns sistemas, foram feitas três repetições para estimar o desvio-padrão das medidas de concentração necessário para a modelagem.

A obtenção do equilíbrio entre as fases foi caracterizada pela formação de fases lípidas. Alguns sistemas, entretanto, apresentaram fases turvas até 72 horas após a preparação; o que pode ter ocorrido devido à alta viscosidade das fases e à pequena dimensão das gotículas da fase dispersa. Amostras coletadas em intervalos regulares de tempo, desde a formação de uma interface nítida entre as fases, mostraram que, em geral, 5 horas eram suficientes para obtenção do equilíbrio. Por fim, foram adotadas 8 horas como tempo padrão para a coleta.

Por ser um número usual de medidas nos trabalhos encontrados na literatura, optou-se por determinar 4 linhas de amarração diferentes para cada sistema. Com essa quantidade de linhas de amarração, obteve-se um bom compromisso entre representatividade dos dados e flexibilidade nos experimentos. Para os sistemas Água + Glicose + Polímero sintético e Água + Maltose + Polímero sintético, a presença de um número maior do que 5 linhas de amarração seria, de certa forma, difícil de se obter, pois a distância entre o ponto crítico do sistema e o limite de solubilidade da Glicose ou Maltose era muito pequena.

De um modo geral, os dados obtidos foram considerados bons. Observou-se um bom alinhamento entre as composições calculadas para os pontos de mistura e para as fases, o que significa correta determinação das composições e fechamento do balanço de massa dentro do erro experimental.

6.2 Preparação dos SAB

Durante a preparação dos sistemas de fases, foi feito um estudo do mínimo tempo necessário para a obtenção do equilíbrio através da coleta de amostras das fases a intervalos regulares. Sistemas contendo concentrações maiores ou polímeros de massa molar maior, em geral, exigiam mais tempo para atingir o equilíbrio entre as fases. Por fim, concluiu-se que era suficiente o procedimento de manter os sistemas por, no mínimo, oito horas em banho termostático.

Nos gráficos das Figuras 8 e 9, pode-se observar que o aumento da massa molar dos açúcares ocasionou um discreto aumento na região bifásica; principalmente, naquela próxima ao ponto crítico. Enquanto que em alguns

casos as fases poliméricas apresentaram quantidades razoáveis de açúcar, os polímeros sintéticos foram praticamente excluídos das fases ricas em MD, Glicose ou Maltose. Estes resultados estão de acordo com relatos em literatura (SILVA e MEIRELLES, 2000; MACHADO, 1999; ZASLAVSKY, 1995; SZLAG *et al.*, 1990; ALBERTSSON, 1971).

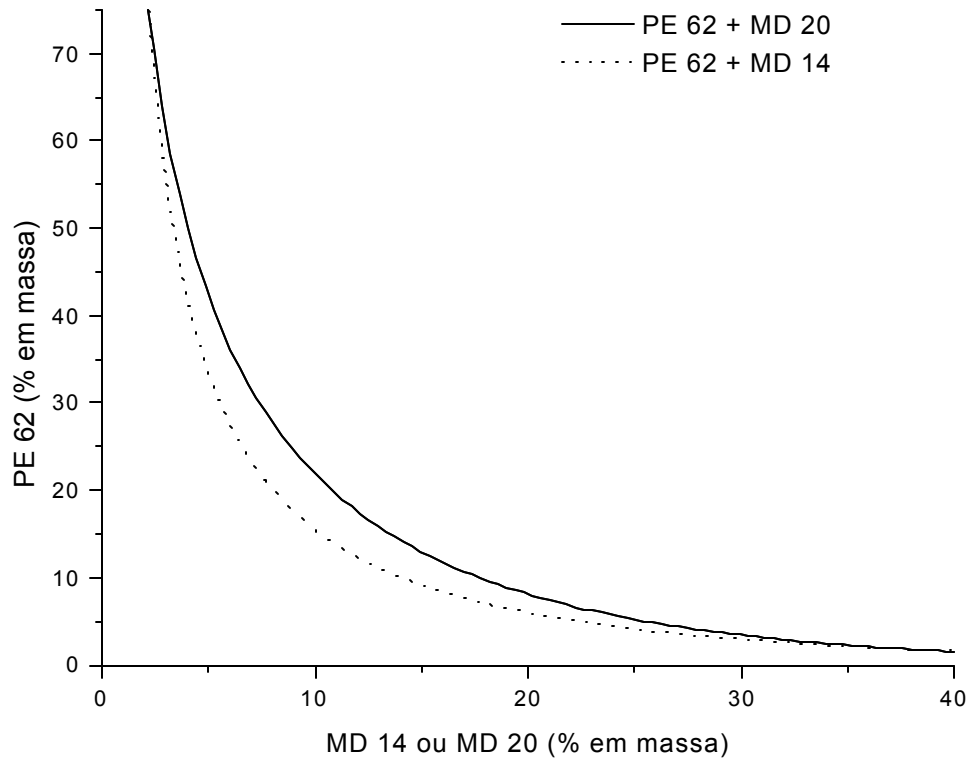


Figura 8: Gráfico comparativo das regiões bifásicas para as diferentes MD utilizadas (binodais obtidas através do modelo NRTL).

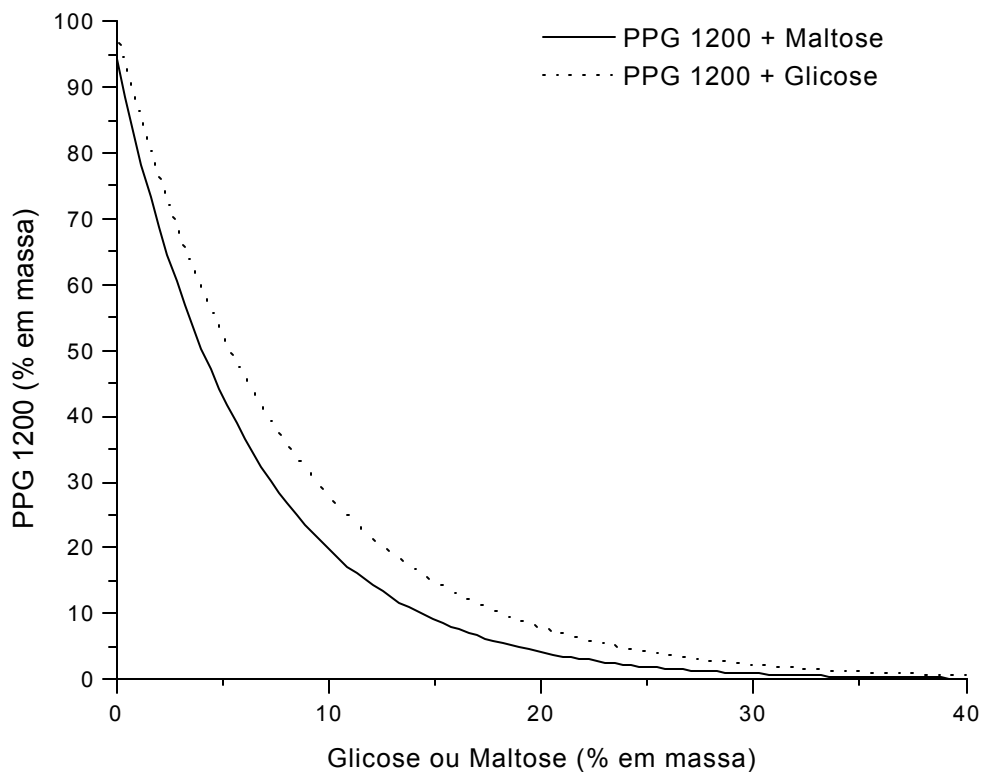


Figura 9: Gráfico comparativo das regiões bifásicas para sistemas contendo Água + Glicose ou Maltose + PPG 1200 (binodais obtidas através do modelo NRTL).

Efeito inverso foi observado nos sistemas PPG 400 + Glicose e PPG 400 + Maltose, com a fase polimérica contendo pouco açúcar e a fase rica em açúcar contendo quantidades razoáveis de polímero sintético. O aumento da massa molar do polímero, ao contrário, tornou as fases praticamente exclusivas, como pode ser observado no gráfico da Figura 10.

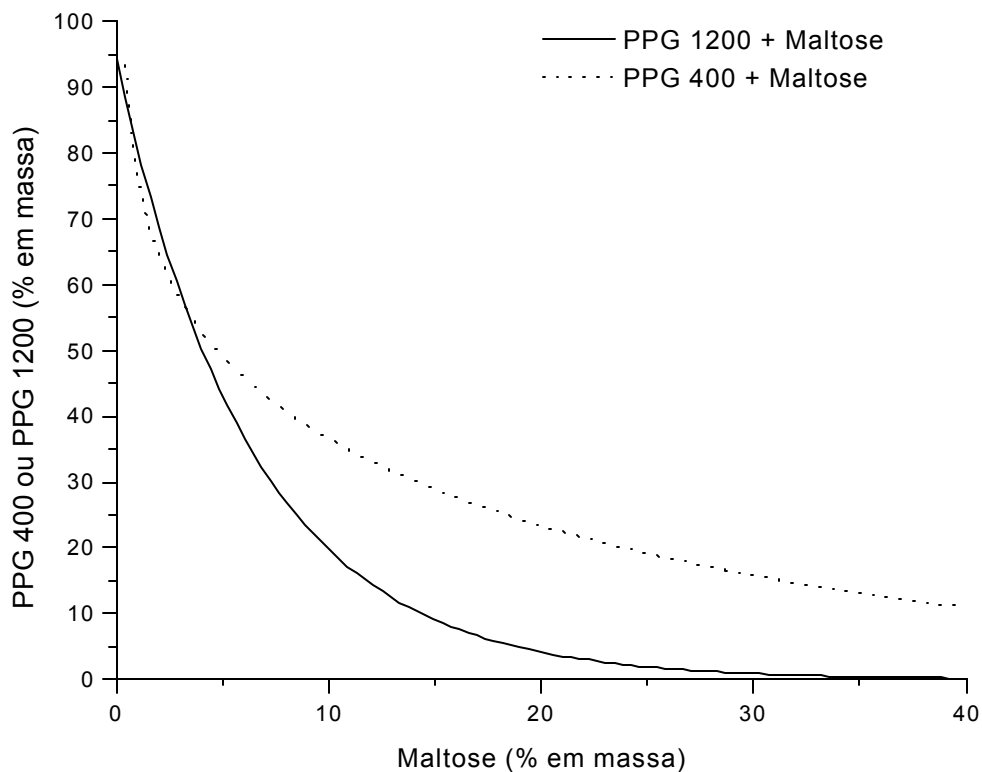


Figura 10: Gráfico comparativo das regiões bifásicas para os diferentes PPG utilizados (binodais obtidas através do modelo NRTL).

Quanto aos co-polímeros utilizados, tem-se na Figura 11 um gráfico representativo para estes tipos de sistema. Observou-se que um aumento na proporção de óxido de etileno na molécula provocou um deslocamento, para cima, na curva binodal em todos os açúcares testados; essencialmente, na região da fase rica em polímero. A fase rica em açúcar permaneceu praticamente inalterada. Esse deslocamento ocasionou uma redução da região bifásica. Deve-se ressaltar que com o uso de PE 64 não houve formação de fases em solução aquosa contendo Glicose ou Maltose até 40 °C e que foi obtida a formação de fases para os sistemas Água + Glicose + PE 62 e Água + Maltose + PE 62 a temperaturas iguais ou maiores que 40 °C; porém, esses diagramas não foram incluídos na modelagem, por apresentarem falhas na medição dos dados, as quais não foram determinadas até o final deste trabalho.

Foi observado que, com o aumento da temperatura, todos os sistemas estudados apresentaram aumento na região bifásica.

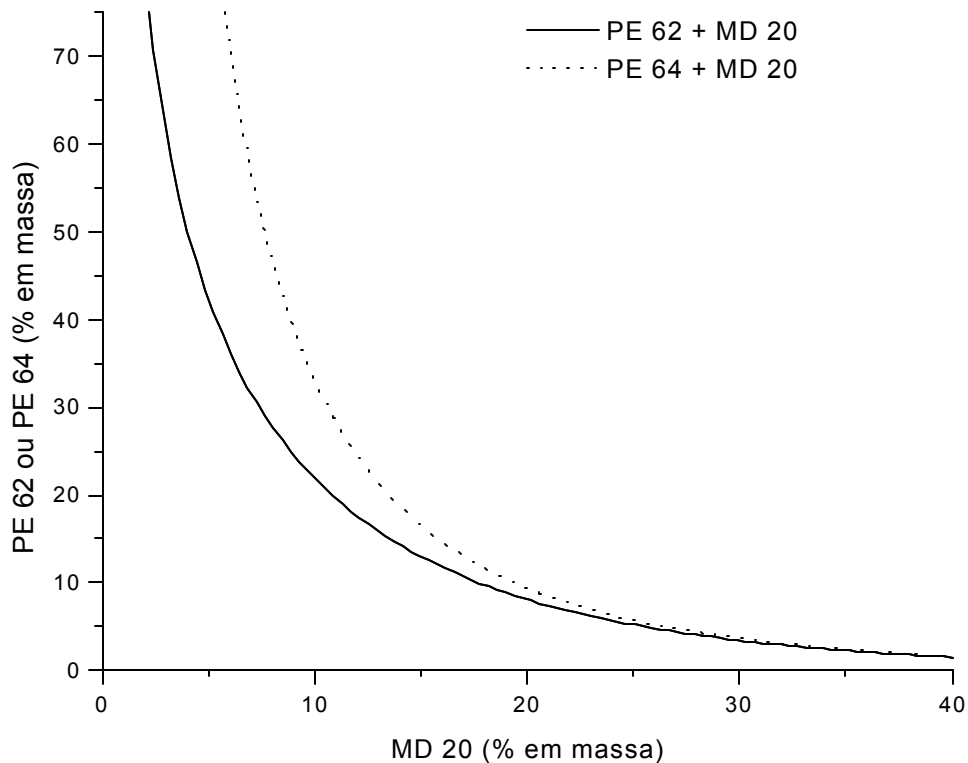


Figura 11: Gráfico comparativo das regiões bifásicas para os diferentes co-polímeros utilizados (binodais obtidas através do modelo NRTL).

Também foram testados sistemas aquosos formados por soluções de Glicose + PEG e de Maltose + PEG; porém, para as massas molares de PEG testadas (6.000, 8.000, 10.000 e 20.000) não foi observada a formação de fases a 25 °C.

Dessas observações, é razoável supor que a porção oxietileno da molécula apresenta hidrofobicidade consideravelmente menor do que a porção oxipropileno. Essa suposição pode ser confirmada pela comparação de algumas características para os co-polímeros utilizados, apresentados na Tabela 7. O efeito da hidrofobicidade sobrepõe ao da massa molar dentro das faixas estudadas, pois foi verificada a formação de fases, tanto para Glicose quanto para Maltose, com o co-polímero de menor MM (PE 61). Para PE 62, de MM intermediária, foram formadas fases com Glicose e Maltose apenas à temperatura mais alta. Observe-se que a solução de ULTRARIC PE 61 possui ponto de névoa abaixo das temperaturas de trabalho escolhidas (25 °C e 30

°C), o que significa que houve a formação de fases apenas com a mistura binária Água + Polímero nas temperaturas de trabalho.

Tabela 7: Pontos de névoa para os co-polímeros estudados em solução aquosa a 10 % em massa (Boletim Técnico OXITENO, 2001).

Co-polímero	Massa Molar	Teor de PEG (%)	Ponto de Névoa (°C)
ULTRARIC PE 61	1.900	10	16,8
ULTRARIC PE 62	2.100	20	38,2
ULTRARIC PE 64	2.450	40	59,0

Com relação aos sacarídeos, um aumento relativamente pequeno da molécula de açúcar levou rapidamente à formação de fases, a 25 °C, como foi observado nos sistemas Água + MD 20 + PE 64. Considerando-se que MD 20 apresenta número médio de subunidades glicosídicas, entre 5 e 6, equivalente a 3 unidades de maltose em média, a formação de fases implica que MD 20 interage mais fortemente com os demais componentes que, proporcionalmente, a mesma quantidade em massa de maltose. Em outras palavras, a polimerização altera significativamente a interação dos monômeros com os demais componentes do sistema.

Quanto aos polímeros em geral, sabe-se que, normalmente, apresentam uma distribuição de massas molares em suas composições, principalmente nos produtos direcionados para fins comerciais. Essa distribuição é estimada pela polidispersidade, que é a razão entre as massas molares M_w e M_n , que por sua vez, são calculadas pelas equações (53) e (54):

$$M_n = \frac{\sum_{i=1}^n x_i MM_i}{\sum_{j=1}^n x_j MM_j} \quad (53)$$

$$M_w = \frac{\sum_{i=1}^n w_i MM_i}{\sum_{j=1}^n w_j MM_j} \quad (54)$$

em que i e j são frações de diferentes massas molares, x é a fração molar do componente i ou j , MM a massa molar da fração i ou j , w é a fração mássica da fração i ou j .

Durante o processo de fabricação, os polímeros sintéticos são obtidos pela junção consecutiva de monômeros. Isso ocasiona a formação de moléculas com número de monômeros regular, ou seja, polímeros sintéticos em geral apresentam baixa polidispersidade. Por outro lado, no caso dos copolímeros, para uma dada proporção entre os monômeros constituintes de uma mesma molécula teórica, podem ser formadas substâncias com características bastante distintas em função da ordem de alocação dos monômeros e, principalmente, daqueles localizados nas extremidades da molécula (PERSSON *et al.*, 2000a).

Foi observado que os sistemas Água + (Glicose ou Maltose) + Polímero sintético apresentavam uma faixa muito estreita de existência de duas fases líquidas. Como observado experimentalmente, a região acima da linha de amarração superior (mais distante do ponto crítico) apresentou a formação de uma fase sólida composta provavelmente por sacarídeo não solubilizado. Os demais sistemas apresentaram regiões bifásicas líquido-líquido bem maiores. Os sistemas contendo maltodextrina não apresentaram problemas de solubilidade dentro da faixa de concentrações estudada.

6.3 Estimação dos Parâmetros

Quanto à otimização, deve-se também ressaltar as dificuldades oriundas de um ajuste não-linear de parâmetros, às quais os dados estiveram sujeitos. Em outras palavras, trata-se de um ajuste sujeito à presença de pontos ótimos locais que podem mascarar o ótimo global. Basicamente, duas linhas de pesquisa tentam solucionar esse problema.

A primeira propõe modificações nas equações, atualmente disponíveis, para a modelagem do equilíbrio líquido-líquido (ELL), ou do líquido-vapor (ELV), ou mesmo do líquido-líquido-vapor (ELLV). HEIDEMANN e MANDHANE (1973) citam que a equação NRTL é capaz de modelar e prever o comportamento de sistemas complexos; porém, permite o surgimento de mais de um grupo de parâmetros que descreve os dados experimentais com a mesma precisão, necessitando-se, portanto, de um outro tipo de análise para a determinação do conjunto ótimo de parâmetros. Os mesmos autores propõem um estudo da variação da energia livre de Gibbs de mistura em função da

composição como método determinante do “verdadeiro” conjunto de parâmetros a ser adotado.

Por outro lado, o modelo NRTL, devido ao fato de necessitar de poucos parâmetros característicos dos compostos, apresenta maior flexibilidade de ajuste. Entretanto, o modelo UNIQUAC demonstra razoável robustez no tratamento dos dados experimentais, inclusive com alguma capacidade preditiva, se aplicado para compostos de mesma classe (KANG e SANDLER, 1987). MENAI e NEWSHAM (1999) propuseram a utilização da equação UNIQUAC para modelagem de processos extrativos industriais. BOGDANIC e VIDAL (2000) elaboraram um modelo baseado na equação UNIQUAC específico para aplicação na modelagem de soluções poliméricas, e obtiveram boa capacidade preditiva.

Outros fatores a serem levados em consideração são as diferenças na forma, no tamanho e na função química entre as espécies presentes nos sistemas pesquisados. Os modelos utilizados para correlação dos dados devem levar em conta não apenas essas desigualdades, como também possuir a capacidade de considerar composições locais diferentes no mesmo sistema, antevendo a possibilidade de formação de fases distintas.

O modelo NRTL quase desconsidera essas características moleculares, pois o único valor específico exigido de cada composto é o da sua massa molar. Considera-se que o tamanho da molécula é linearmente proporcional à massa molar, o que é válido com muitas restrições. Desvios causados por fatores moleculares (moléculas lineares *versus* globulares, etc...) são englobados essencialmente pelo parâmetro α .

O modelo UNIQUAC propõe uma aproximação melhor na caracterização dos compostos pela adoção de parâmetros de área superficial e de volume da molécula. Dessa forma, para massas molares semelhantes são possíveis comportamentos diferentes para os compostos. Também há apenas dois parâmetros a serem ajustados para cada interação binária, o que significa menor esforço computacional na busca dos valores ótimos. Por outro lado, há uma exigência maior quanto à qualidade dos dados experimentais.

O modelo UNIFAC apresenta, em teoria, amplas possibilidades de ajuste a diferentes sistemas. Porém pelo menos dois pontos devem ser levados em consideração (MENIAI e NEWSHAM, 1999). Primeiro: o UNIFAC tem como base o pressuposto de que o mesmo par binário de grupos apresentará interações idênticas em quaisquer moléculas que estejam presentes, o que nem sempre é verdadeiro. Também se pressupõe que a interação entre duas moléculas é dada pela soma das interações individuais de seus grupos, independentemente da localização dos grupos na molécula ou da presença de ramificações, entre outras. Esse tipo de afirmação é válido apenas para moléculas relativamente semelhantes entre si com relação à forma, à massa molar e à função química.

O segundo fator citado pelos autores é a ausência de alguns parâmetros de interação entre grupos relativamente comuns. Esses parâmetros ainda necessitam de determinação experimental para a utilização plena das capacidades oferecidas pelo UNIFAC. GANI e BRIGNOLE *al.* (1983) citam o descarte de 29 dos 238 solventes pré-selecionados, para estudo, de extração líquido-líquido de ácido acético em solução aquosa tendo em vista a ausência de parâmetros de interação. Essa dificuldade foi encontrada durante a otimização dos parâmetros apresentados no presente trabalho e talvez seja o principal fator a impedir a obtenção de bons resultados para o modelo UNIFAC. Porém, a base de dados para o modelo tende a expandir-se rapidamente dada sua versatilidade.

Uma alternativa para que esse problema seja contornado é adoção de grupos formados por vários subgrupos. Assim, a quantidade de parâmetros de interação a serem ajustados e o esforço computacional são reduzidos. SPILLOTIS e TASSIOS (2000) modelaram o equilíbrio líquido-vapor (ELV) de soluções aquosas e alcoólicas de mono e dissacarídeos introduzindo diversos grupos novos UNIFAC. NINNI *et al.* (1999) utilizaram a equação UNIFAC na modelagem e na predição do ELV em soluções contendo Poli(etileno glicol) de diversas massas molares, sugerindo também a adoção de um novo grupo específico para a classe de polímeros analisada. MAGNUSSEN *et al.* (1981) listaram parâmetros de interação entre diversos grupos funcionais para aplicação específica em estudos de ELL, porém, ressaltam que os valores não

devem ser utilizados na modelagem de soluções contendo polímeros, como é o caso do presente trabalho.

Com base nestas observações, diversas tentativas de divisão das moléculas em grupos funcionais foram feitas, com resultados variados. Os autores do software utilizado (comunicação pessoal) indicam que tanto a presença de uma grande quantidade de dados quanto de elevado número de parâmetros a ajustar podem levar a instabilidades na otimização, o que é característico de modelos não-lineares.

O modo de divisão dos grupos funcionais também influencia consideravelmente no sucesso da modelagem. Apesar das diversas opções testadas, várias outras permanecem em aberto. A tentativa inicial foi a de criar um conjunto mínimo de grupos capazes de descrever todos os compostos estudados. A divisão dos polímeros sintéticos também foi feita de forma a modelar, com os mesmos grupos, tanto moléculas de PPG, Co-Polímeros quanto de PEG. A divisão dos açúcares seguiu inicialmente o modelo e os parâmetros de interação apresentados por VELEZMORO *et al.* (2000), em que o anel glicosídico foi definido como um único grupo funcional. Esse modo de divisão não resultou em um bom ajuste dos dados.

Em seguida, os compostos foram modelados com base nos grupos funcionais e nos parâmetros de interação definidos por MAGNUSSEN *et al.* (1981). Também não foram obtidos bons resultados, o que talvez possa ser devido à observação dos autores com relação à presença de polímeros.

A terceira alternativa foi a modelagem com base nos grupos funcionais e nos parâmetros definidos por FREDENSLUND *et al.* (1975), com os quais foram obtidos os melhores resultados. Essa alternativa significou o menor número de parâmetros a serem ajustados, o que talvez tenha contribuído para a melhoria no ajuste.

SPILOTIS e TASSIOS (2000) descrevem novos grupos funcionais específicos para a utilização em soluções contendo açúcares, com a possibilidade de utilização em ELL. Esta abordagem não foi feita até o presente momento por necessitar de modificações no software. Atualmente, há uma versão modificada do mesmo software, ao qual foi incorporado o modelo

conhecido como UNIFAC-Dortmund. Esse modelo é proposto para aplicação exclusiva em ELL e seus parâmetros de interação são determinados essencialmente desse tipo de equilíbrio. Entretanto, aplicações recentes originaram resultados termodinamicamente incoerentes (comunicações pessoais).

O modo como são agrupados os dados para modelagem também demonstrou exercer influência nos resultados obtidos. Para o modelo NRTL foi obtido um bom ajuste dos parâmetros no caso da divisão dos dados por semelhança de sistema. Por exemplo, o ajuste em separado para sistemas contendo Glicose ou Maltose (1 banco de dados) e Maltodextrinas (1 banco de dados) resultou em erros baixos (menores que 1%). Porém, a opção de ajuste em um único banco de dados resultou em erro global elevado (maior que 4%) e em um conjunto de parâmetros pouco significativos das interações entre os componentes.

Com relação ao modelo UNIQUAC, foi observada uma melhora no ajuste com a separação dos dados por semelhança de sistema; porém, não tão significativa quanto aquela para o NRTL. Já no ajuste com um único banco de dados, obteve-se erros comparativamente menores (em torno de 2%), resultando em um conjunto de parâmetros com significado físico.

Uma segunda linha de pesquisa propõe algoritmos diversos para a otimização dos parâmetros das equações existentes. Um exemplo desse tipo de trabalho é a sugestão apresentada por GARCÍA-SÁNCHEZ *et al.* (1996) que foi baseada no algoritmo proposto por AMMAR e RENON (1987) para cálculo “flash” vapor-líquido. Os algoritmos atualmente utilizados são essencialmente baseados em problemas genéricos de otimização não-linear, como os métodos de Newton, de Marquardt, entre outros.

GAUTAM e SEIDER (1979) propuseram um algoritmo baseado no critério de isoatividade dos componentes distribuídos em duas fases hipotéticas oriundas de uma alimentação monofásica de composição conhecida. WALRAVEN e VAN ROMPAY (1988) modificaram esse algoritmo para eliminação de soluções triviais, obtendo um método rápido para cálculos de ELL com precisão e confiabilidade razoáveis. ZHU e XU (1999) sugerem a utilização de um algoritmo capaz de obter ótimos globais para as equações

NRTL e UNIQUAC. A aplicação para sistemas água-solvente orgânico resultou em um bom ajuste.

SWANK e MULLINS (1986) realizaram um levantamento dos métodos disponíveis para cálculo de ELLV, com a ressalta de que não há um método único aplicável a todos os casos. Há, entretanto, algoritmos bastante eficientes que podem ser acoplados a testes de estabilidade, gerando resultados bastante confiáveis e com esforço computacional razoável.

O software utilizado na modelagem descrita neste trabalho está baseado no algoritmo de NELDER e MEAD (1965), no qual a otimização foi realizada em três etapas distintas. Deve-se ressaltar que esse não é um algoritmo específico para o tipo de aplicação, mas sim um modelo genérico de otimização não-linear.

A primeira etapa é considerada preliminar; pouco exigente em termos de estimativa inicial para os parâmetros e também pouco eficiente. As atividades dos componentes nas fases foram calculadas tendo como base as medidas experimentais de composição e os parâmetros estimados do modelo a utilizar (NRTL, UNIQUAC, UNIFAC ou ASOG); em seguida, as atividades calculadas foram comparadas e os parâmetros reajustados até que a diferença entre os valores para um mesmo componente fosse menor do que um erro estipulado. Essa etapa visou essencialmente gerar estimativas iniciais para a segunda etapa, e em geral, poucas iterações são suficientes.

Essa, por sua vez, buscou minimizar uma função objetivo (equação (55)) envolvendo as composições experimentais e estimadas após o ajuste dos parâmetros. É uma etapa consideravelmente mais exigente em termos computacionais, pois envolve um cálculo “flash” líquido-líquido a cada iteração para comparação das composições experimentais e estimadas.

Por fim, a última etapa de otimização utilizou os parâmetros gerados na segunda etapa, mas envolve todos os desvios experimentais no cálculo das composições de equilíbrio, o que categoriza o princípio da máxima verossimilhança.

$$\Delta w = 100 \sqrt{\frac{\sum_{n=1}^N \sum_{i=1}^C [(w_{n,i}^{I,ex} - w_{n,i}^{I,calc})^2 + (w_{n,i}^{II,ex} - w_{n,i}^{II,calc})^2]}{2NC}} \quad (55)$$

O software exige uma faixa de variação para os valores dos parâmetros a serem ajustados. Em geral, os autores do programa recomendam que os parâmetros τ_{ij} e τ_{ji} dos modelos UNIQUAC, NRTL e UNIFAC variem entre + 3.000 e - 3.000, podendo entretanto ser ampliados estes limites. Neste trabalho, a faixa adotada foi ± 5.000 . O parâmetro α_{ij} do modelo NRTL varia em geral entre 0,20 e 0,47, faixa que foi utilizada. Quanto ao limite inferior, não foi encontrada outra fonte de restrição senão a recomendação pelos autores do software, mas PRAUSNITZ *et al.* (1986) estipulam limites superiores críticos para a formação de fases. Esses limites superiores são calculados em função da composição do sistema e do valor β , que é a razão entre os parâmetros binários ($\beta = \tau_{12}/\tau_{21}$). A Tabela 8 mostra alguns valores calculados para α_{crit} em função da composição de um sistema binário (PRAUSNITZ *et al.*, 1986).

Tabela 8: Valores de α_{crit} calculados em função da composição (PRAUSNITZ *et al.*, 1986).

x_1	$\beta = \tau_{12}/\tau_{21}$		
	0,5	1,0	2,0
0,1	0,6109	0,6177	0,6362
0,5	0,3926	0,4270	0,3926
0,9	0,6362	0,6177	0,6109

6.3.1 Erros nos Ajustes

É possível, como foi demonstrado neste trabalho, obter um conjunto de parâmetros binários de interação entre diferentes compostos capazes de representar com boa precisão misturas ternárias ou superiores. Porém, a elaboração de modelos matemáticos descritivos de quaisquer fenômenos físicos sempre envolve um desvio entre os valores experimentais e os calculados, o que não é exceção neste caso.

Ficou claro durante o desenvolvimento deste trabalho que um bom ajuste é sempre resultado de uma organização eficiente dos dados, ou seja, há um número ótimo de dados de equilíbrio e de parâmetros de interação a serem modelados num mesmo banco de dados. Cada modelo tem um ótimo de utilização que deve ser determinado concretamente. Mas, em linhas gerais, a utilização do modelo NRTL com poucos dados (e conseqüentemente, poucos parâmetros) a ajustar em um mesmo arquivo de entrada demonstrou ser a metodologia mais eficiente.

Um ponto comum para os três modelos é que o resultado final de um ajuste é dependente de uma boa estimativa inicial para os parâmetros. Como, em geral, não se tem um conjunto de valores necessariamente representativos, várias tentativas devem ser realizadas até que se consiga um grupo adequado de valores para a inicialização do ajuste.

Buscou-se evitar a solução trivial de ajustes dos parâmetros para cada sistema de fases separadamente. Essa técnica foi utilizada por KANG e SANDLER (1987). É de se esperar que esse tipo de ajuste gere bons resultados conforme obtidos pelos autores; porém, há uma perda de generalidade inerente, dado que parâmetros comuns entre os sistemas poderão apresentar diferentes valores. Por exemplo, para os sistemas Água + Glicose + PPG 400 e Água + Maltose + PPG 400, o parâmetro binário Água-PPG 400 deve assumir valores idênticos porque são sistemas semelhantes. Optou-se então pela fixação dos valores dos parâmetros comuns entre os diferentes bancos de dados. Com isso, a convergência do ajuste torna-se mais difícil em função da diminuição do número de variáveis possíveis de manipulação e a modelagem fica idêntica à utilização de um único banco de dados que contenha os sistemas com parâmetros comuns.

Essa dificuldade no ajuste foi percebida durante o desenvolvimento deste trabalho, quando observou-se que alguns conjuntos de dados poderiam requerer um longo tempo computacional para minimização da função objetivo da equação (55) ou um número muito grande de tentativas com diferentes valores de inicialização.

Dada a heterogeneidade de sistemas de fases líquidas oriundas de diferentes aplicações, foram desenvolvidos modelos de coeficientes de

atividade com grau crescente de especificidade e de precisão de aplicação. WU *et al.* (1996) desenvolveram uma equação NRTL específica para sistemas líquidos contendo polímeros. Baseando-se na teoria *lattice* (rede ou malha), elaboraram uma expressão para a energia livre de Helmholtz em soluções poliméricas.

Uma interessante linha de pesquisa está sendo desenvolvida pelo grupo de Tjerneld (PERSSON *et al.* 1999, 2000, 2000a). A equipe utiliza sistemas binários que, aquecidos acima de uma temperatura crítica, apresentam formação de fases distintas, característica esta do polímero utilizado. Foram realizados diversos estudos envolvendo a partição de polipeptídeos e a elaboração de modelos termodinâmicos. Os pesquisadores utilizam como substância promotora da separação de fases co-polímeros bloco semelhantes aos empregados neste trabalho.

Este trabalho visa essencialmente dar continuidade a uma linha de pesquisa recentemente iniciada. Não se deve buscar, aqui, portanto, uma aplicação imediata, especialmente na área de Engenharia de Alimentos. Uma visão mais ampla se faz necessária. Como já abordado anteriormente, os alimentos são, em geral, dispersões multifásicas em uma base aquosa. Todos os alimentos, em algum grau, contêm água; talvez um estudo mais aprofundado do comportamento de outros constituintes básicos de alimentos *in natura* ou mesmo formulados alimentícios em solução aquosa (lipídios, açúcares, proteínas e alguns ácidos orgânicos) seja um caminho, juntamente com uma teoria termodinâmica bem fundamentada, para uma simulação eficiente de propriedades físicas, químicas e até mesmo biológicas dessas misturas complexas.

7 CONCLUSÕES

Diagramas de fases para diferentes sistemas contendo água, um açúcar (mono, di e polissacarídeos de Glicose) e um polímero sintético foram preparados. Os resultados obtidos foram correlacionados por três diferentes modelos de coeficiente de atividade, NRTL, UNIQUAC e UNIFAC, com resultados variados.

Os melhores resultados foram obtidos pela separação dos bancos de dados em função da semelhança entre os componentes dos sistemas. Com isso, houve um mínimo de parâmetros comuns entre os bancos de dados e um número razoável de sistemas a modelar num mesmo ajuste.

Os modelos NRTL e UNIQUAC originais mostraram-se adequados para o tratamento dos dados experimentais. A equação NRTL aparenta maior flexibilidade, com resultados em média ligeiramente superiores à equação UNIQUAC, quando os dados são separados em função da semelhança entre os compostos. Já para ajuste de uma quantidade maior de dados, o modelo UNIQUAC apresenta maior robustez. Em linhas gerais, recomenda-se o emprego da equação NRTL combinada com bancos de dados relativamente pequenos divididos por semelhança de sistemas.

O modelo UNIFAC não originou bons resultados até a finalização deste trabalho; porém, o ajuste ainda não pode ser considerado encerrado tendo em vista suas capacidades na predição do equilíbrio entre fases líquidas. Espera-se que, com menor número de parâmetros de interação entre grupos funcionais a ajustar e uma determinação precisa da massa molar dos componentes, obtenha-se melhores resultados.

Com este trabalho, espera-se ter contribuído para o conhecimento do equilíbrio entre fases líquidas formadas por água + um açúcar (glicose, maltose ou maltodextrina) + um polímero sintético (PPG ou um co-polímero de PEG-PPG) a (25 e 30) °C.

8 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Do presente trabalho, pode-se sugerir, entre outros, os seguintes tópicos para futuras pesquisas:

- Um estudo mais aprofundado das massas molares dos polímeros, tanto puros como nas fases para verificação da segregação dos compostos entre as fases em função da massa molar;
- Modelagem, por métodos mais específicos, para as substâncias pesquisadas (modelos NRTL, UNIQUAC ou UNIFAC desenvolvidos para misturas poliméricas e a utilização de parâmetros de interação obtidos a partir de dados de ELL). Para tal, softwares adequados serão necessários;
- Utilização de uma técnica de fracionamento dos polímeros em faixas estreitas de massa molar (p. ex. técnica de DEFLOOR *et al.* (1998)) combinada com modelagem por um método de contribuição de grupos (p. ex.: UNIFAC) ou termodinâmica contínua;
- Um estudo da partição de algum composto de interesse; como, das proteínas, das partículas biológicas, entre outros;
- Um estudo de outros polímeros, incluindo sistemas formados exclusivamente por soluções aquosas de polímeros naturais; como, Água + Gelatina + Amido, Água + Pectina + Maltodextrina, e outros.
- Um estudo das propriedades físicas dos sistemas; como, da viscosidade, da densidade e suas relações com a concentração dos componentes do sistema.

9 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABRAMS, D. S.; PRAUSNITZ, J. M. Statistical thermodynamics of liquid mixtures: a new expression for the excess Gibbs energy of partly or completely miscible systems. *AIChE Journal*, 21, 1 (1975), 116-128.
- ALBERTSSON, P. A. *Partition of Cell Particles and Macromolecules*. Ed. John Wiley, 2nd Ed., New York, 1971.
- AMMAR, M. N.; RENON, H. The isothermal flash problem: new methods for phase split calculations, *AIChE J.*, 33, (1987), 926-939
- AOAC Official Methods of Analysis, Sugars and Sugar Products*. Sugar Processing Research Institute, 44, (1995), 24
- ARQUETE, D. A. R. *Emprego de Sistemas Aquosos Bifásicos na Purificação de Lactobacillus acidophilus H2B20 (Dados de Tensão Interfacial Para Sistemas Polietileno Glicol – Maltodextrina – Água)*. Relatório de Iniciação Científica, Viçosa, 2000
- BOBBIO, F. O. e BOBBIO, P. A. *Introdução à Química de Alimentos*, 2^a. Ed., Livraria Varela, 1995.
- BOGDANIÈ, G.; VIDAL, J. A segmental interaction model for liquid-liquid equilibrium calculations for polymers solutions. *Fluid Phase Equilibria*, 173 (2000), 241-252.

- BRUIN, S. Phase equilibria for food product and process design. *Fluid Phase Equilibria* 158, 160 (1999), 657-671.
- CATÁLOGO SIGMA-ALDRICH, 2001.
- CATÁLOGO OXITENO, 1998.
- COIMBRA, J.S.R. *Desempenho de um Extrator Tipo Graesser na Separação de Proteínas do Soro de Queijo Usando Sistemas Aquosos Bifásicos. Tese D.S., Campinas-SP, 1995.*
- COIMBRA, J. S. R.; MOJOLA, F.; MEIRELLES, A. J. A. Dispersed phase hold-up in a perforated rotating disc column (PRDC) using aqueous two-phase systems. *J. Chem. Eng. Japan*, 31, 2 (1998), 277-280.
- CONNEMAN, M.; GAUBE, J.; LEFFRANG, U.; MÜLLER, S.; PFENNIG, A. Phase equilibria in the system poly(ethylene glycol) + dextran + water. *J. Chem. Eng. Data*, 36, (1991), 446-448.
- Da SILVA, L. H. M.; LOH, W. Calorimetric investigation of the formation of aqueous two-phase systems in ternary mixtures of water, poly(ethylene oxide) and electrolytes (or dextran). *J. Phys. Chem. B* 104, (2000), 10069-10073.
- DEFLOOR, I.; VANDENREYKEN, V.; GROBET, P. J.; DELCOUR, J. A. Fractionation of maltodextrins by ethanol. *Journal of Chromatography A*, 803, (1998), 103-109.
- DOKIC, P.; JAKOVLJEVIC, J.; DOKIC-BAUKAL, Lj. Molecular characteristics of maltodextrins and rheological behaviour of diluted and concentrated solutions. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 141, (1998), 435-440.
- DUBOIS, M.; GILLES, K. A.; HAMILTON, J. K.; REBERS, P. A.; SMITH, F. Colorimetric method for determination of sugars and related substances. *Anal. Chem.* 28, 3, (1956), 350-356.
- ENCICLOPÉDIA BRITANICA On-Line. www.britannica.com. Acesso em 16/06/2001.
- FREDENSLUND, A.; JONES, R. L.; PRAUSNITZ, J. M. Group-contribution estimation of activity coefficients in nonideal liquid mixtures. *AIChE J.*, 21, 6 (1975), 1086 – 1099.
- FURUYA, T.; IWAI, Y.; TANAKA, Y.; UCHIDA, H.; YAMADA, S.; ARAI, Y. Measurement and correlation of liquid-liquid equilibria for dextran – poly(ethylene glycol) - water aqueous two-phase systems at 20 °C. *Fluid Phase Equilibria* 103, (1995), 119-141.
- FURUYA, T.; YAMADA, S.; ZHU, J.; YAMAGUCHI, Y.; IWAI, Y.; ARAI, Y. Measurement and correlation of liquid-liquid equilibria and partition coefficients of hydrolytic enzymes for DEX T500 + PEG20000 + water aqueous two-phase systems at 20 °C. *Fluid Phase Equilibria* 125, (1996), 89-102.

- GANI, R.; BRIGNOLE, E. A. Molecular design of solvents for liquid extraction based on UNIFAC. *Fluid Phase Equilibria*, 13, (1983), 331-340
- GARCÍA-SÁNCHEZ, F.; SHCWARTZENTRUBER, J.; AMMAR, M. N.; RENON, H. Modeling of multiphase liquid equilibria for multicomponent mixtures. *Fluid Phase Equilibria* 121, (1996), 207-225.
- GAUTAM, R.; SEIDER, W. D. Computation of phase and chemical equilibrium. Part I: local and constrained minima in Gibbs free energy. *AIChE Journal* 25, 6 (1979), 991-999.
- HEIDEMANN, R. A.; MANDHANE, J. M. Some properties of the NRTL equation in correlating liquid-liquid equilibrium data. *Chemical Engineering Science*, 28, (1973), 1213-1221.
- HUSTED, H., KRONER, K.H. and KULA, M-R., Applications of Phase Partitioning in Biotechnology, in: *Partitioning in Aqueous Two-Phase Systems: Theory, Methods, Uses and Applications to Biotechnolgy*, ed's: Walter H., Brooks D.E. and Fischer, D., Academic Press, NY, (1985), 529-587.
- LI, W.; LIN, D-D.; LI, M. Measurement and calculations of liquid-liquid equilibria of binary aqueous polymer solution . *Chemical Engineering Journal*, 78, (2000), 179-185
- JOHANSSON, H.-O.; KARLSTRÖM, G.; TJERNELD, F. Temperature-induced phase partitioning of peptides in water solutions of ethylene oxide and propylene oxide random copolymers. *Biochimica et Biophysica Acta* 1335, (1997), 315-325.
- KANG, C. H.; SANDLER, S. I. A thermodynamic model for two-phase aqueous polymer systems. *Biotechnology and Bioengineering*, 32, (1987), 1158-1164.
- KASAPIS, S; MORRIS, E. R.; NORTON, I. T.; CLARK, A. H. Phse equilibria and gelation in gelatin/maltodextrin systems – part I: gelatin of individual components. *Carbohydrate Polymers*, 21, (1993), 243-248
- KENNEDY, J. F.; NOY, R. J.; STEAD, J. A.; WHITE, C. A. Oligosaccharide component composition and storage properties of commercial low DE maltodextrins and their further modification by enzymatic treatment *Starch*, 37, (1985), 343-351.
- KULA, M. –R. Trends and future prospects of aqueous two-phase extraction. *Bioseparation*, 1, (1990), 181 – 189.
- LINTOMEN, L.; PINTO, R. T. P.; BATISTA, E.; MEIRELLES, A. J. A. ; MACIEL M. R. W. Liquid-liquid equilibrium of the water plus citric acid plus short chain alcohol plus tricapylin system at 298.15 K. *Journal Of Chemical And Engineering Data*, 46, 3 (2001), 546-550.
- LINTOMEN, L.; PINTO, R. T. P.; BATISTA, E.; MEIRELLES, A. J. A. ; MACIEL M. R. W. Liquid-liquid equilibrium of the water plus citric acid plus 2-butanol plus sodium chloride system at 298.15 K. *Journal Of Chemical And Engineering Data*, 45, 6 (2000), 1211-1214.

- MACHADO, F. L. C. *Dados de equilíbrio de fases para sistemas aquosos bifásicos compostos por poli(etileno glicol) + maltodextrina + água. Tese M.S., Viçosa, 1999.*
- MAGNUSSEN, T.; RASMUSSEN, P.; FREDENSLUND, A. UNIFAC parameter table for prediction of liquid-liquid equilibria, *Industrial Engineering of Chemical Process and Development*, 20, (1981), 331-339.
- MARCHAL, L. M.; JONKERS, J.; TRAMPER, J. The use of freezing-point depression for the theoretical dextrose equivalent measurement. *Starch* 48 (1996), 6, 220-224.
- MCCABE, W. L.; SMITH, J.C.; HARRIOT, P. *Unit operations of chemical engineering*, 5 ed., McGraw-Hill, NY, USA, 1993.
- MENAI, A-H.; NEWSHAM, D. M. T. Molecular solvent design for liquid-liquid extraction using the UNIFAC model. *Fluid Phase Equilibria*, 158, 160 (1999), 327-335.
- MOLYNEAUX, P., *Water Soluble Synthetic Polymers: Properties and Behavior*, CRC, Boca Raton, FL, Vol. 1, 1984.
- NELDER, J. A; MEAD, R. A simplex method for function minimization. *Comp. J.*, 7, (1965), 708-716
- NINNI, L.; CAMARGO, M. S.; MEIRELLES, A. J. A. Water activity in poly(ethylene glycol) aqueous solutions. *Thermochimica Acta* 328, (1999), 169 – 176.
- PERSSON, J.; JOHANSSON, H.-O.; GALAEV, I.; MATIASSON, B.; TJERNELD, F. Aqueous polymer two-phase systems formed by new thermoseparating polymers. *Bioseparation*, 9, (2000), 105-116.
- PERSSON, J.; JOHANSSON, H.-O.; TJERNELD, F. Purification of protein and recycling of polymers in a new aqueous two-phase system using two thermoseparating polymers. *Journal of Chromatography A*, 864, (1999), 31-48.
- PERSSON, J.; KAUL, A.; TJERNELD, F. Polymer recycling in aqueous two-phase extractions using thermoseparating ethylene oxide-propylene oxide copolymers. *Journal of Chromatography B*, 743, (2000a), 115-126.
- PRAUSNITZ, J. M.; LICHTENTHALER, R. N.; AZEVEDO, E. G. *Molecular thermodynamics of fluid-phase equilibria*, Englewood Cliffs: Prentice Hall, 1986.
- REID, R. C.; PRAUSNITZ, J. C., POLING, B. C. *The Properties of Gases & Liquids*, 4th Ed., (1987), 357-372.
- RENON, H.; PRAUSNITZ, J. M. Estimation of parameters for the NRTL equation for excess Gibbs energies of strongly nonideal liquid mixtures. *I. & E. C. Process Design and Development*, 8, 3 (1969), 413-419.
- SANDLER, S. I. *Chemical And Engineering Thermodynamics*, 2nd Ed., Wiley Series in Chemical Engineering, (1989), 622.

- SILVA, L. H. M.; MEIRELLES, A. J. A. Phase equilibrium in aqueous mixtures of maltodextrin with polypropylene glycol. *Carbohydrate Polymers* 46, (2001), 267-274.
- SILVA, L. H. M.; MEIRELLES, A. J. A. Phase equilibrium in polyethylene glycol/maltodextrin aqueous two-phase systems. *Carbohydrate Polymers* 42, (2000), 273-278.
- SILVA, L. H. M.; MEIRELLES, A. J. A. Equilibrium of PEG + maltodextrin aqueous two-phase systems. *ISOPOW 7* (Proceedings of the Poster Session), (2000), 170-173.
- SPILIOTIS, N.; TASSIOS, D. A UNIFAQ model for phase equilibrium calculations in aqueous and nonaqueous sugar solutions. *Fluid Phase Equilibria*, 173 (2000), 39-55
- STRAGEVITCH, L.; d'ÁVILA, S. G. Application of a generalised maximum likelihood method in the reduction of multicomponent liquid-liquid equilibrium data. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 14, (1997), 41-52.
- SUM, A K.; SANDLER, S. I. Use of ab initio methods to make phase equilibria predictions using activity coefficients models. *Fluid Phase Equilibria*, 158, 160 (1999), 375-380
- SWANK, D. J.; MULLINS, J. C. Evaluation of methods for calculating liquid-liquid phase-splitting. *Fluid Phase Equilibria*, 30, (1986), 101-110.
- SZLAG, D.C., GIULIANO, K.A., SNYDER, S. M. A low cost aqueous two-phase system for enzyme extraction. *Biotech. Techniques*, 4, (1990), 277-282.
- THE MERCK INDEX 10TH EDITION. "An Encyclopedia Of Chemicals, Drugs And Biologicals" MARTHA WINDHOLZ, EDITOR. MERCK AND CO., INC., 1983.
- TREYBAL, R. E. *Extracción en fase líquida*. Toral, M.T. (trad.). Mexico, UHETA, 1968.
- VELEZMORO, C. A.; OLIVEIRA, A. L.; CABRAL, F. A.; MEIRELLES, A. J. A. Prediction of water activity in sugar solutions using models of group contribution and equations of state. *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 33, 4, (2000), 645-653.
- WANG, Y.-J.; WANG, L. Structures and properties of comercial maltodextrins from corn, potato, and rice starches. *Starch/Stärke*, 52, (2000), 296-304.
- WALRAVEN, F. F. Y.; VAN ROMPAY, P. V. An improved phase-splitting algorithm. *Comput. Chem. Engng.*, 12, 8, (1988), 777-782.
- WU, Y.T.; ZHU, Z.-Q.; LIN, D.-Q., MEI, L.-H. A modified NRTL equation for the calculation of phase equilibrium of polymer solutions. *Fluid Phase Equilibria*, 121, (1996), 125-139.
- ZASLAVSKY, B. Y. *Aqueous two-phase partitioning*, 1st Ed., Marcel Dekker, 1995.

ZHU, Y.; XU, Z. A reliable prediction of the global phase stability for liquid–liquid equilibrium through the simulated annealing algorithm: Application to NRTL and UNIQUAC equations. *Fluid Phase Equilibria* ,154, (1999), 55-69.

10 APÉNDICE

APÊNDICE A1: Diagramas de Equilíbrio

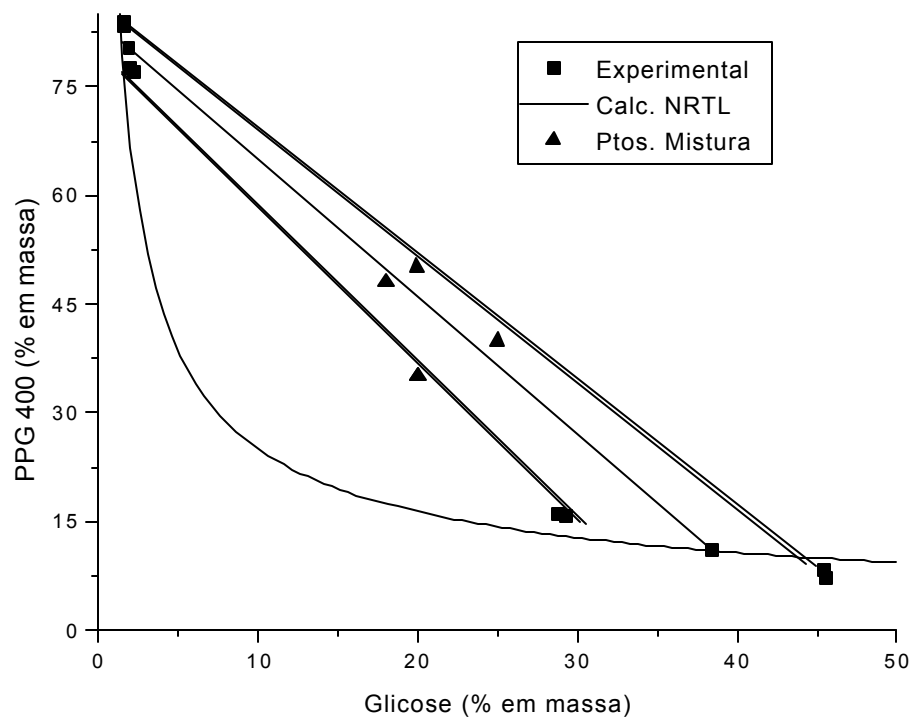


Figura 12: Diagrama de equilíbrio para o sistema Água + Glicose + PPG 400 a 25 °C. Desvio Médio: 0,75098%.

Tabela 9: Dados de equilíbrio para o sistema da Figura 12 (% em massa).

Sistema	Comp. Global			Glicose		PPG 400	
	Glicose	PPG 400		Exp	Calc	Exp	Calc
1	19,9634	35,0417	FS	1,531	1,464	83,892	84,057
			FI	45,382	45,036	8,325	8,872
2	24,9567	39,9175	FS	1,548	1,455	83,484	83,783
			FI	45,533	44,354	7,151	9,068
3	20	35,0152	FS	1,898	1,423	80,323	81,176
			FI	38,416	38,452	11,078	11,055
4	19,9391	50,073	FS	1,959	1,517	77,66	76,886
			FI	29,32	30,562	15,667	14,73
5	18,0003	48,0493	FS	2,203	1,526	77,016	76,649
			FI	28,795	30,181	16,104	14,945

APÊNDICE A1: Diagramas de Equilíbrio

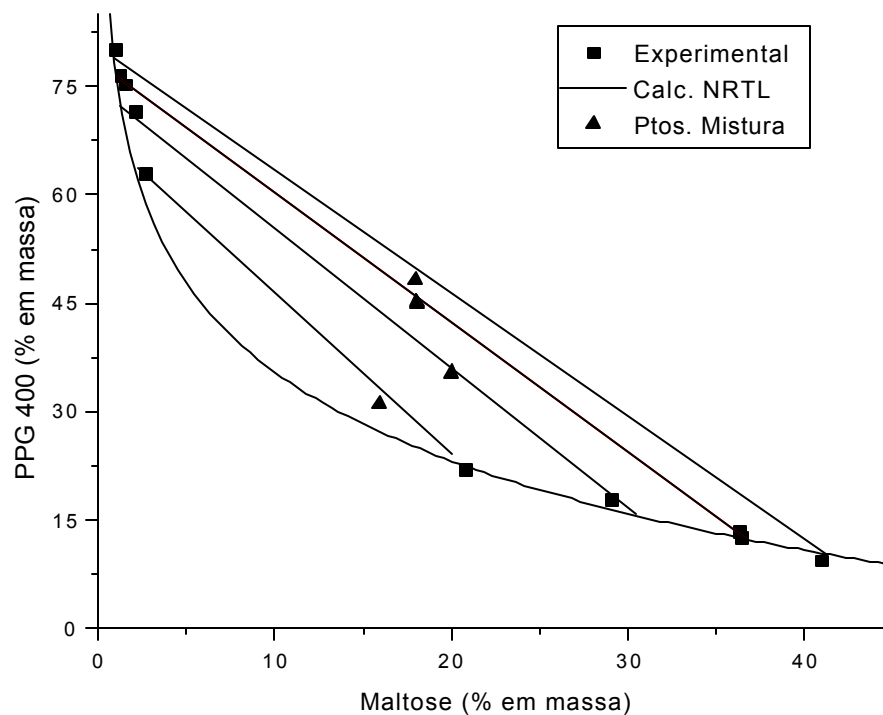


Figura 13: Diagrama de equilíbrio para o sistema Água + Maltose + PPG 400 a 25 °C. Desvio Médio: 0,91109%.

Tabela 10: Dados de equilíbrio para o sistema da Figura 13 (% em massa).

Sistema	Comp. Global			Maltose		PPG 400	
	Maltose	PPG 400		Exp	Calc	Exp	Calc
1	15,9241	30,9915	FS	2,167	1,272	71,461	72,381
			FI	29,034	30,435	17,705	15,803
2	19,9659	35,3357	FS	1,608	1,003	75,209	76,506
			FI	36,295	36,78	13,354	12,273
3	18,0431	44,9875	FS	1,295	1,003	76,355	76,501
			FI	36,471	36,772	12,439	12,277
4	18,0055	45,0993	FS	1,007	0,883	80,117	79,04
			FI	41	41,208	9,355	10,291
5	17,968	48,1535	FS	2,755	2,22	62,809	63,592
			FI	20,78	20,005	22,032	22,05

APÊNDICE A1: Diagramas de Equilíbrio

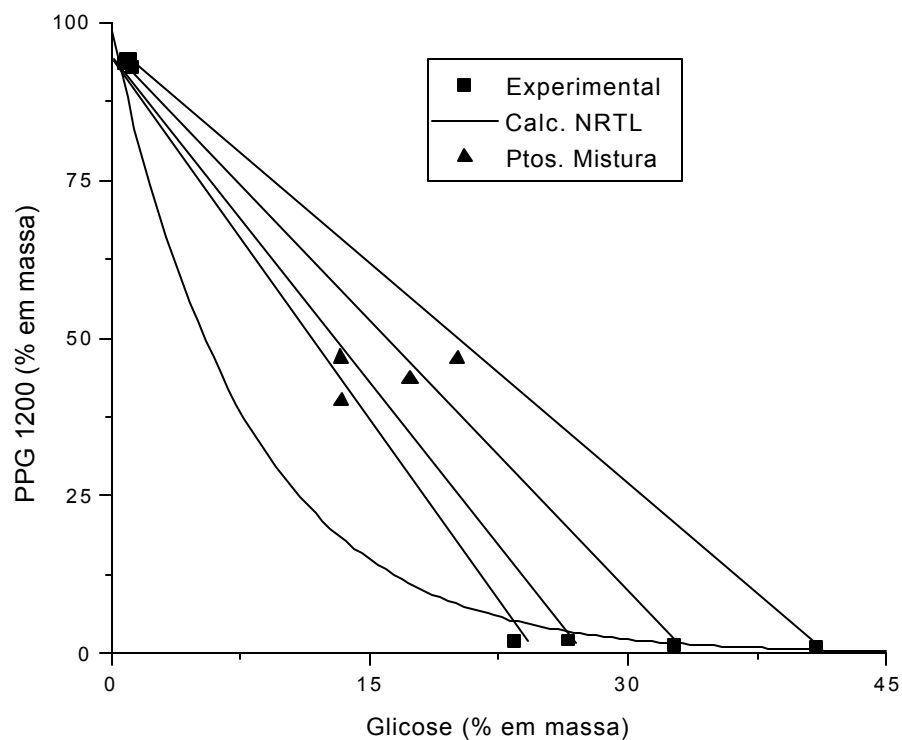


Figura 14: Diagrama de equilíbrio para o sistema Água + Glicose + PPG 1200 a 25 °C. Desvio Médio: 0,47119%.

Tabela 11: Dados de equilíbrio para o sistema da Figura 14 (% em massa).

Sistema	Comp. Global			Glicose		PPG 1200	
	Glicose	PPG 1200		Exp	Calc	Exp	Calc
1	20,0722	46,7151	FS	1,134	0,935	94,417	94,499
			FI	40,916	41,082	1,187	1,181
2	17,326	43,3855	FS	0,366	1,003	94,169	94,548
			FI	32,628	32,997	1,436	1,399
3	13,3652	39,9993	FS	1,159	0,118	93,014	94,057
			FI	23,35	24,193	2,085	1,802
4	13,293	46,7864	FS	0,737	0,172	93,633	94,252
			FI	26,498	27,017	2,109	1,649

APÊNDICE A1: Diagramas de Equilíbrio

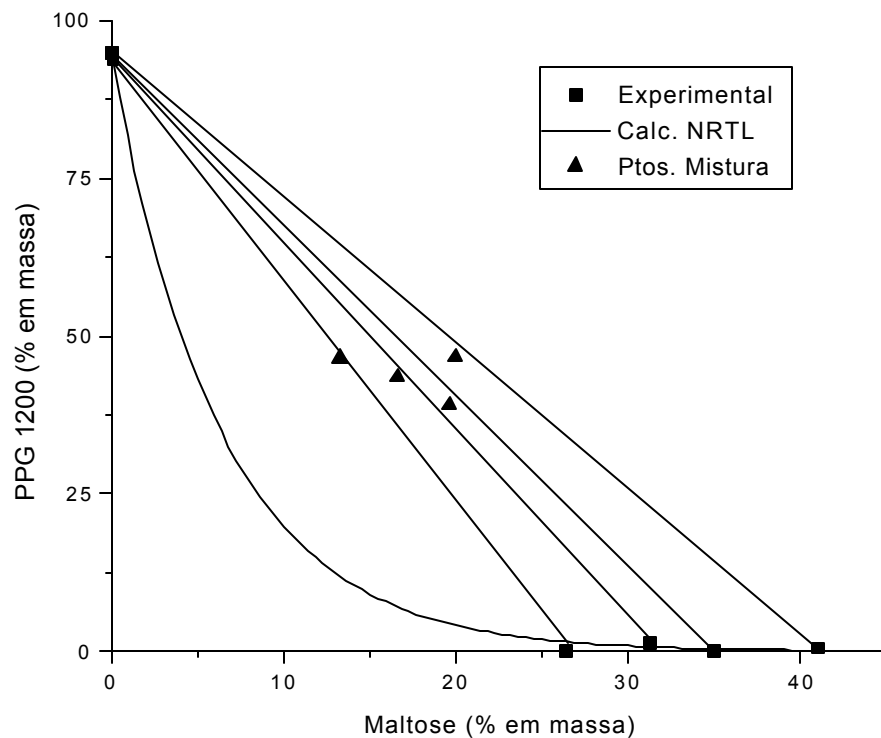


Figura 15: Diagrama de equilíbrio para o sistema Água + Maltose + PPG 1200 a 25 °C. Desvio Médio: 0,33471%.

Tabela 12: Dados de equilíbrio para o sistema da Figura 15 (% em massa).

Sistema	Comp. Global			Maltose		PPG 1200	
	Maltose	PPG 1200		Exp	Calc	Exp	Calc
1	19,9953	46,7454	FS	0,032	0,002	94,866	94,2
			FI	31,244	31,65	1,325	0,881
2	16,6083	43,3845	FS	0,091	0,001	93,944	93,757
			FI	26,425	26,475	0,0863	1,186
3	13,2772	46,4868	FS	0,085	0,003	94,509	94,48
			FI	35,048	34,735	0,013	0,737
4	19,6226	39,1196	FS	0,027	0,006	94,948	95,074
			FI	41,026	40,992	0,51	0,51

APÊNDICE A1: Diagramas de Equilíbrio

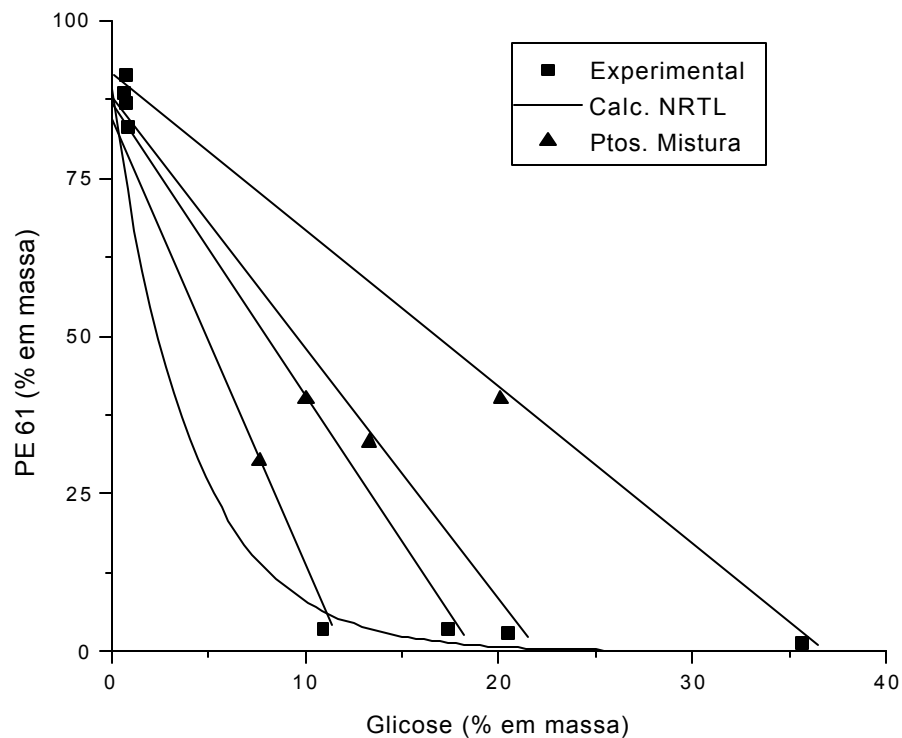


Figura 16: Diagrama de equilíbrio para o sistema Água + Glicose + PE 61 a 25 °C. Desvio Médio: 0,80144%.

Tabela 13: Dados de equilíbrio para o sistema da Figura 16 (% em massa).

Sistema	Comp. Global			Glicose		PE 61	
	Glicose	PE 61		Exp	Calc	Exp	Calc
1	20,1023	40,058	FS	0,748	0,131	91,431	91,254
			FI	35,692	36,441	1,251	1,101
2	13,3033	33,1716	FS	0,671	0,071	88,626	87,733
			FI	20,447	21,47	3,011	2,215
3	10,0386	40,0673	FS	0,727	0,06	86,983	86,802
			FI	17,37	18,254	3,508	2,687
4	7,6204	30,2503	FS	0,846	0,038	83,027	84,54
			FI	10,921	11,405	3,553	4,326

APÊNDICE A1: Diagramas de Equilíbrio

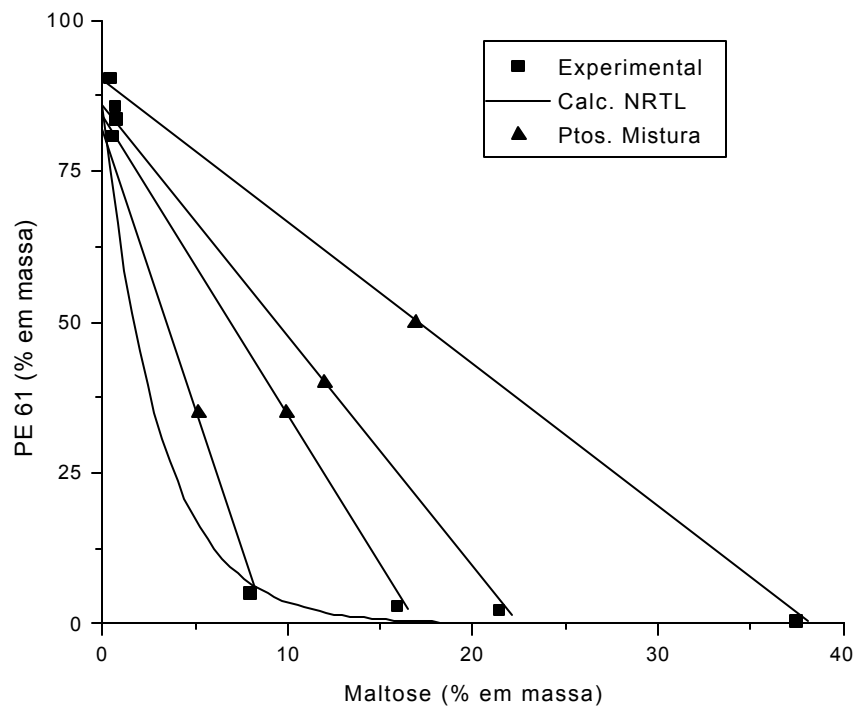


Figura 17: Diagrama de equilíbrio para o sistema Água + Maltose + PE 61 a 25 °C. Desvio Médio: 0,61135%.

Tabela 14: Dados de equilíbrio para o sistema da Figura 17 (% em massa).

Sistema	Comp. Global			Maltose		PE 61	
	Maltose	PE 61		Exp	Calc	Exp	Calc
1	16,8965	49,6807	FS	0,406	0,041	90,457	89,814
			FI	37,439	38,068	0,388	0,411
2	12,0103	40,0211	FS	0,655	0,019	85,781	85,988
			FI	21,39	22,151	2,215	1,534
3	9,9559	35,0469	FS	0,724	0,013	83,729	84,468
			FI	15,901	16,554	2,953	2,495
4	5,1737	35,0265	FS	0,538	0,006	80,814	82,105
			FI	7,969	8,325	5,038	5,366

APÊNDICE A1: Diagramas de Equilíbrio

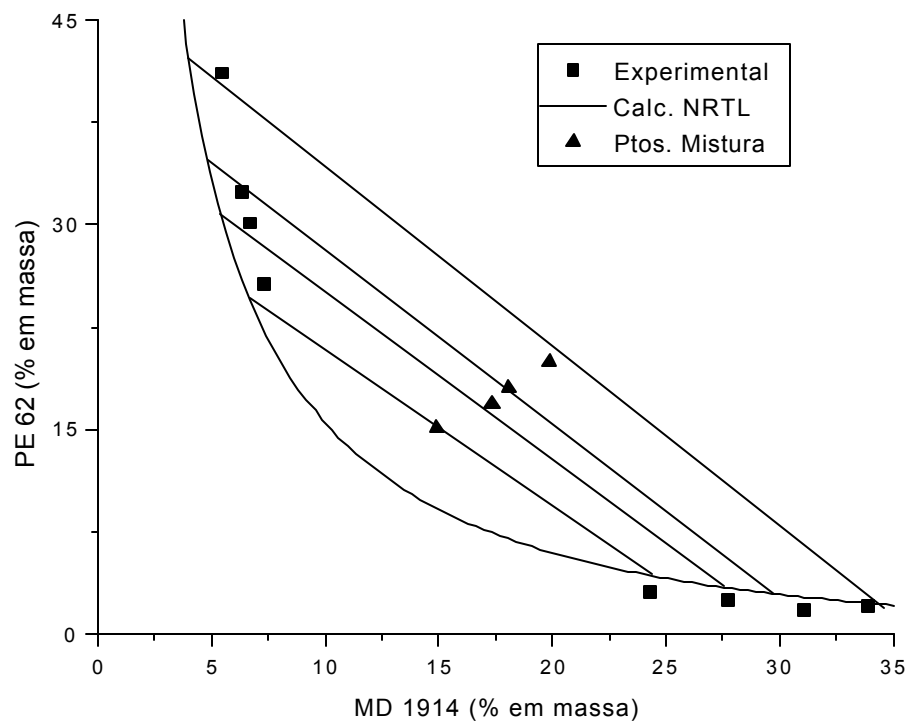


Figura 18: Diagrama de equilíbrio para o sistema Água + MD 14 + PE 62 a 25 °C. Desvio Médio: 1,0077%.

Tabela 15: Dados de equilíbrio para o sistema da Figura 18 (% em massa).

Sistema	Comp. Global			MD 14		PE 62	
	MD 14	PE 62		Exp	Calc	Exp	Calc
1	19,8779	19,9362	FS	5,443	3,998	41,12	42,155
			FI	33,878	34,618	2,053	1,944
2	17,3293	16,8447	FS	6,701	5,403	30,152	30,876
			FI	27,715	27,518	2,48	3,598
3	14,8908	15,1536	FS	7,287	6,684	25,692	24,7
			FI	24,265	24,363	3,174	4,435
4	18,081	18,0528	FS	6,351	4,799	32,385	34,807
			FI	31,039	29,733	1,758	2,984

APÊNDICE A1: Diagramas de Equilíbrio

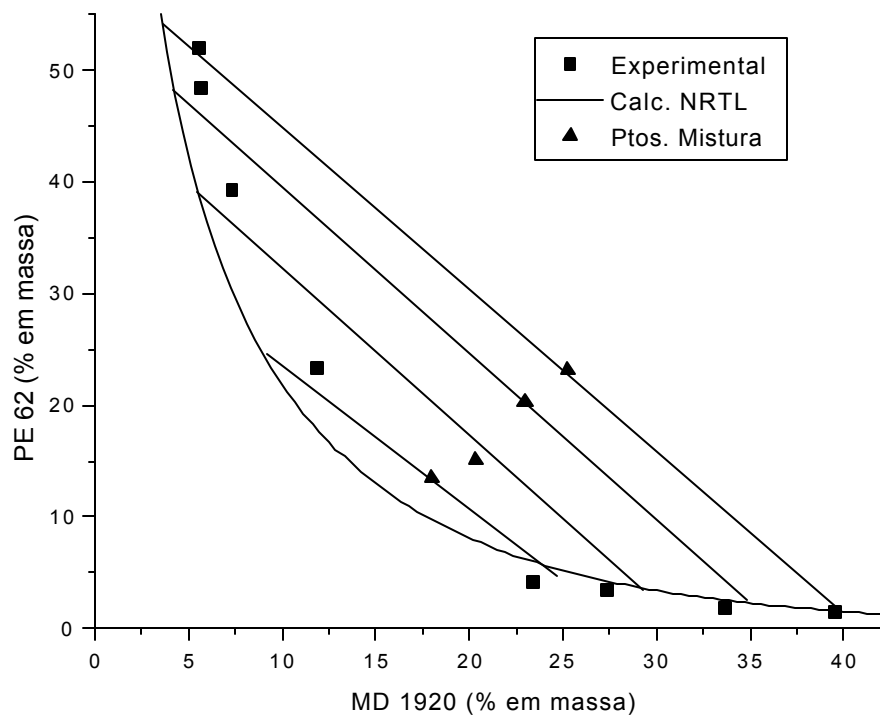


Figura 19: Diagrama de equilíbrio para o sistema Água + MD 20 + PE 62 a 25 °C. Desvio Médio: 1,4369%

Tabela 16: Dados de equilíbrio para o sistema da Figura 19 (% em massa).

Sistema	Comp. Global			MD 20		PE 62	
	MD 20	PE 62		Exp	Calc	Exp	Calc
1	17,9998	13,4601	FS	5,639	4,211	48,432	48,126
			FI	33,707	34,814	1,832	2,613
2	25,2559	23,0934	FS	7,31	5,469	39,28	39,119
			FI	27,323	29,275	3,524	3,518
3	22,9677	20,2431	FS	11,897	9,215	23,331	24,515
			FI	23,36	24,683	4,11	4,669
4	20,3245	15,0979	FS	5,601	3,65	51,984	54,063
			FI	39,508	39,584	1,424	2,058

APÊNDICE A1: Diagramas de Equilíbrio

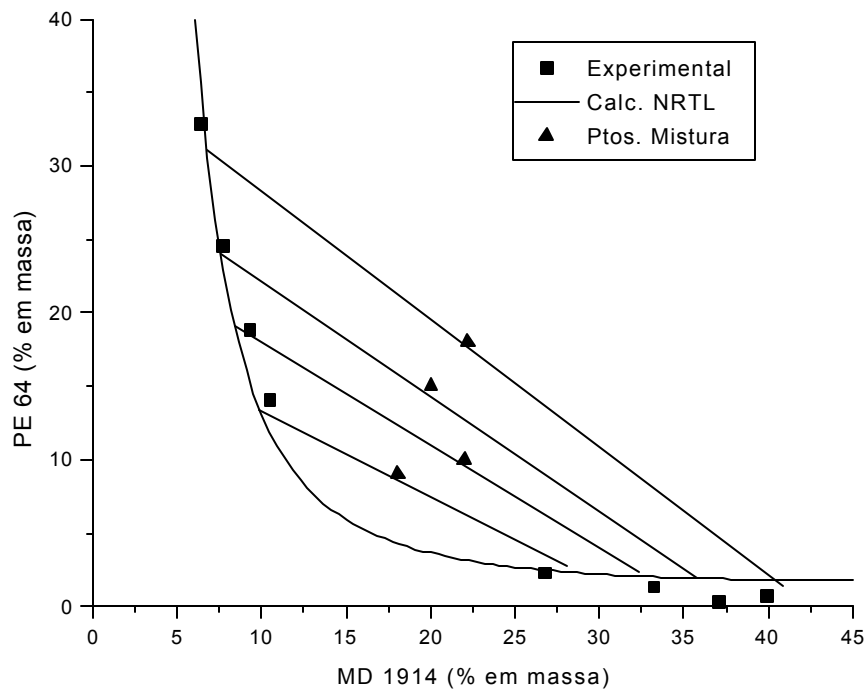


Figura 20: Diagrama de equilíbrio para o sistema Água + MD 14 + PE 62 a 25 °C. Desvio Médio: 0,92486%.

Tabela 17: Dados de equilíbrio para o sistema da Figura 20 (% em massa).

Sistema	Comp. Global			MD 14		PE 64	
	MD 14	PE 64		Exp	Calc	Exp	Calc
1	22,0048	10,0315	FS	9,296	8,444	18,822	19,068
			FI	33,205	32,384	1,383	2,309
2	18,0527	9,0644	FS	10,482	9,817	14,117	13,349
			FI	26,784	28,026	2,337	2,77
3	20,0178	15,0257	FS	7,681	7,575	24,523	24,024
			FI	37,096	35,815	0,363	1,947
4	22,1845	18,073	FS	6,422	6,76	32,879	31,091
			FI	39,895	40,795	0,733	1,442

APÊNDICE A1: Diagramas de Equilíbrio

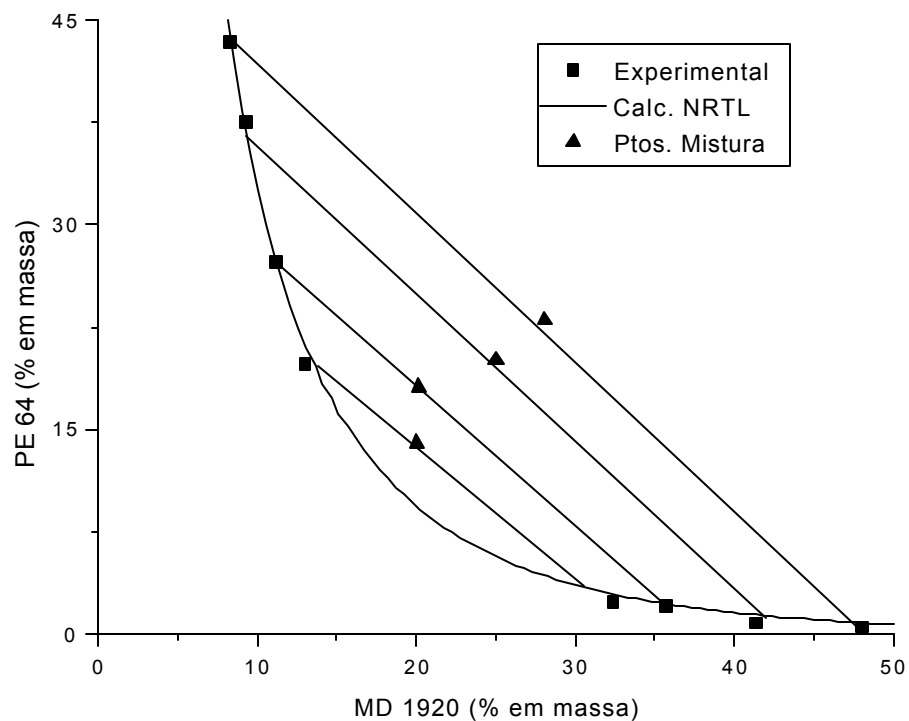


Figura 21: Diagrama de equilíbrio para o sistema Água + MD 20 + PE 64 a 25 °C. Desvio Médio: 0,65986%.

Tabela 18: Dados de equilíbrio para o sistema da Figura 21 (% em massa).

Sistema	Comp. Global			MD 20		PE 64	
	MD 20	PE 64		Exp	Calc	Exp	Calc
1	20,1735	18,1039	FS	11,164	11,266	27,259	27,167
			FI	35,657	35,406	2,07	2,317
2	25,0146	20,1576	FS	9,273	9,3	37,607	36,465
			FI	41,318	41,998	0,846	1,226
3	28,0447	23,0226	FS	8,292	8,448	43,413	43,568
			FI	48,024	47,625	0,56	0,672
4	20,0112	14,0194	FS	13,013	13,797	19,834	19,656
			FI	32,371	30,598	2,389	3,518

APÊNDICE A1: Diagramas de Equilíbrio

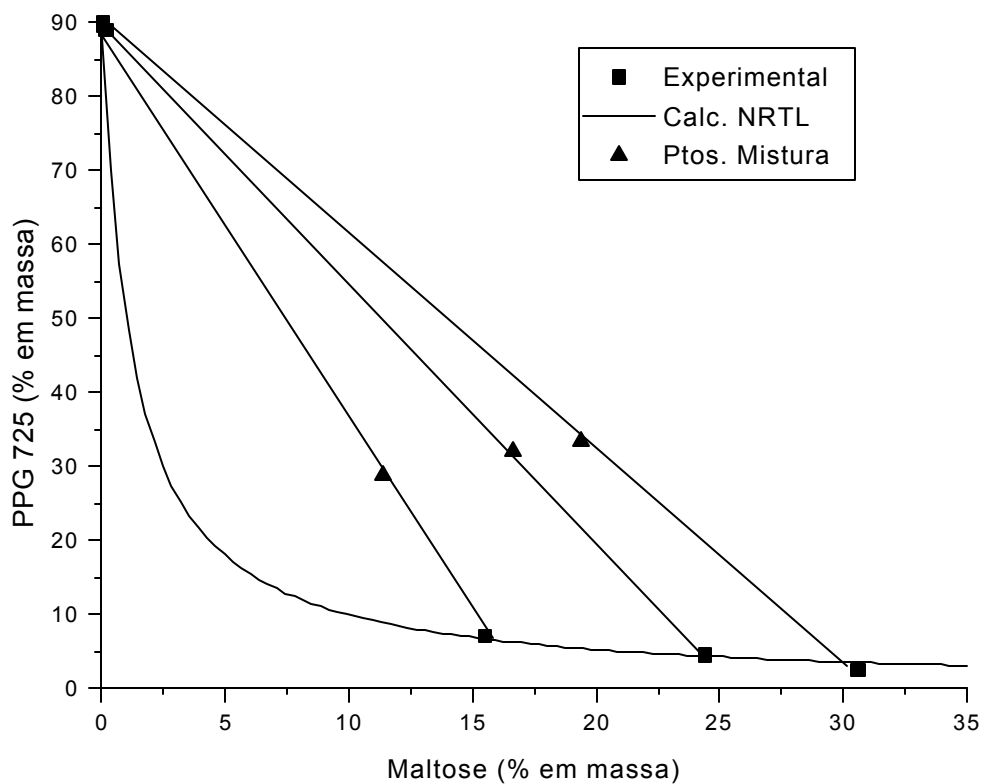


Figura 22: Diagrama de equilíbrio para o sistema Água + Maltose + PPG 725 a 30 °C. Desvio Médio: 0,3931%.

Tabela 19: Dados de equilíbrio para o sistema da

Figura 22 (% em massa).

Sistema	Comp. Global			Maltose		PPG 725	
	Maltose	PPG 725		Exp	Calc	Exp	Calc
1	19,4147	33,4634	FS	0,039	0,004	89,975	90,684
			FI	30,573	30,143	2,419	3,061
2	16,6105	32,1243	FS	0,025	0,003	89,567	89,733
			FI	24,387	24,438	4,49	4,224
3	11,395	28,6911	FS	0,176	0,001	88,898	88,359
			FI	15,499	15,83	7,115	6,851

APÊNDICE A1: Diagramas de Equilíbrio

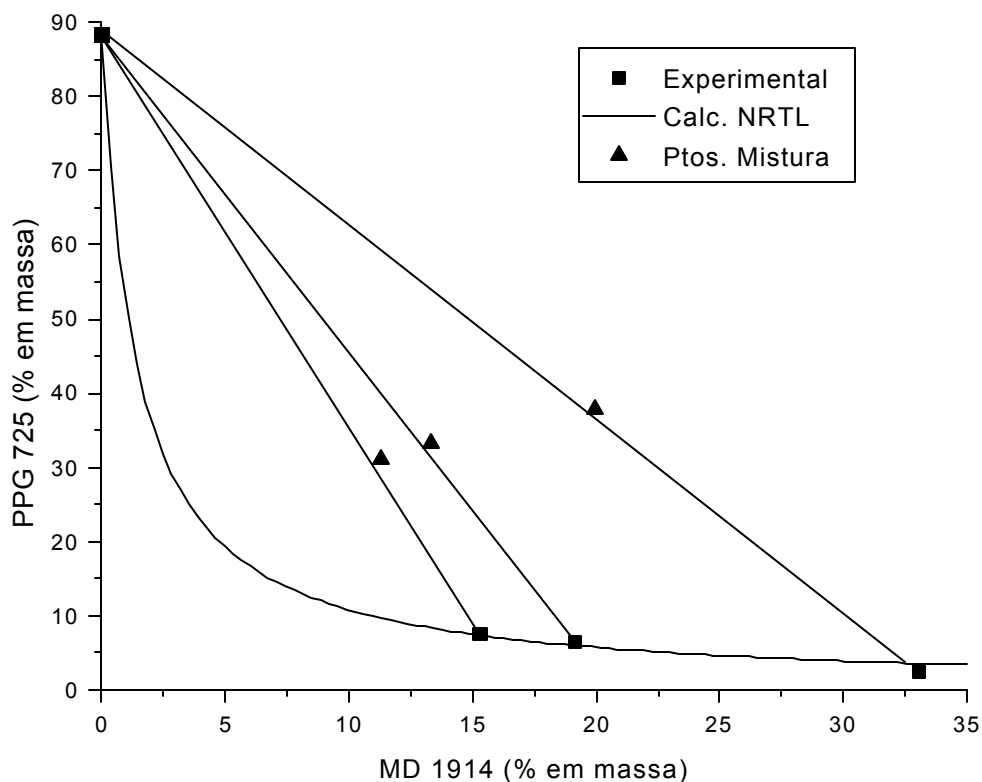


Figura 23: Diagrama de equilíbrio para o sistema Água + MD 14 + PPG 725 a 30 °C. Desvio Médio: 0,4476%.

Tabela 20: Dados de equilíbrio para o sistema da Figura 23 (% em massa).

Sistema	Comp. Global			MD 14		PPG 725	
	MD 14	PPG 725		Exp	Calc	Exp	Calc
1	19,9505	37,775	FS	0,019	0	88,323	88,831
			FI	33,048	32,517	2,535	3,905
2	13,3473	33,3519	FS	0,013	0	88,252	
			FI	19,156	19,189	6,408	6,339
3	11,2912	31,1389	FS	0,006	0	88,332	88,219
			FI	15,28	15,432	7,521	6,868

APÊNDICE A1: Diagramas de Equilíbrio

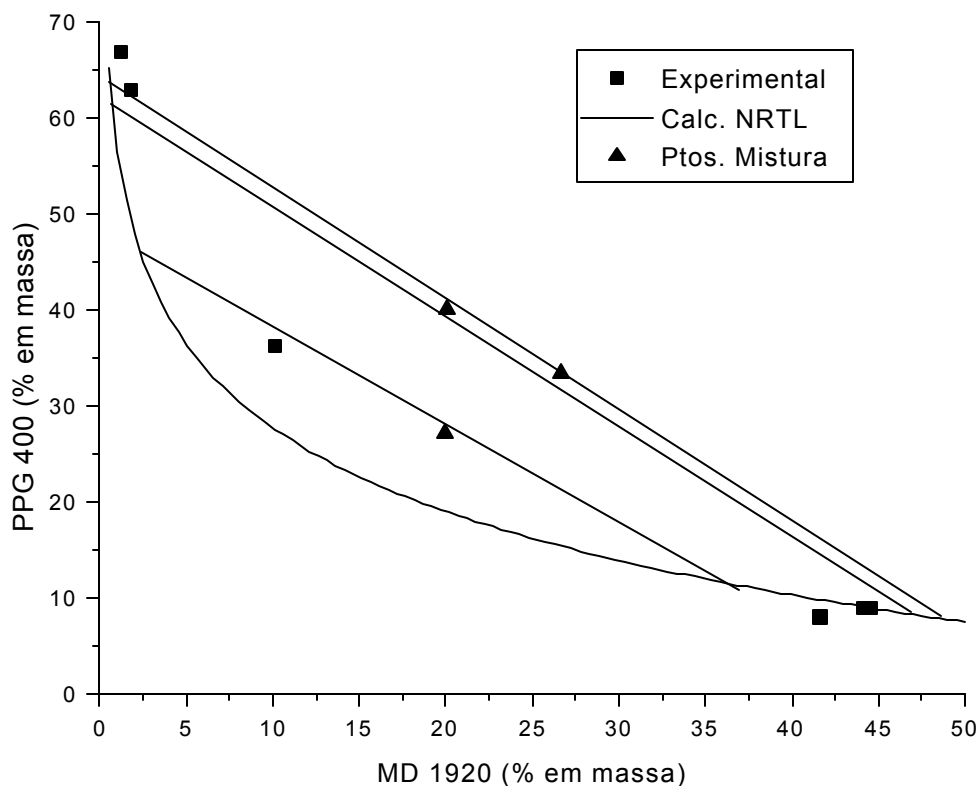


Figura 24: Diagrama de equilíbrio para o sistema Água + MD 20 + PPG 400 a 30 °C. Desvio Médio: 3,8942%.

Tabela 21: Dados de equilíbrio para o sistema da Figura 24 (% em massa).

Sistema	Comp. Global			MD 20		PPG 400	
	MD 20	PPG 400		Exp	Calc	Exp	Calc
1	20,0591	40,0420	FS	1,7724	0,694	63,0150	61,544
			FI	44,1135	46,896	8,9070	8,449
2	26,6917	33,4091	FS	1,2294	0,557	66,9470	63,835
			FI	44,5278	48,63	8,8980	8,029
3	19,9172	27,1153	FS	10,1537	2,337	36,2075	46,117
			FI	41,5956	36,937	7,9541	10,784

APÊNDICE A2: Desvios por Tipo de Ajuste

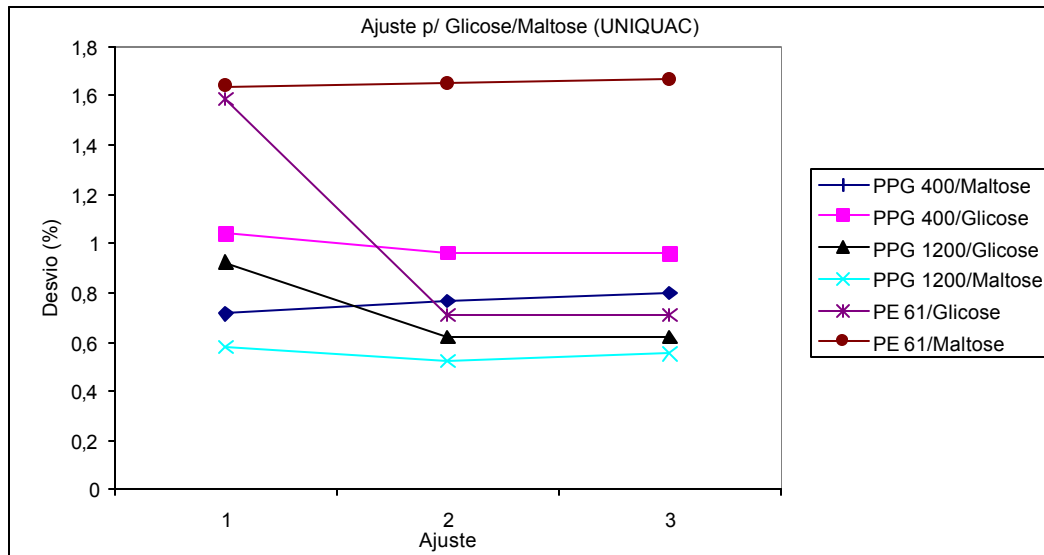


Figura 25: Desvios para sistemas contendo Glicose ou Maltose ajustados pelo modelo UNIQUAC.

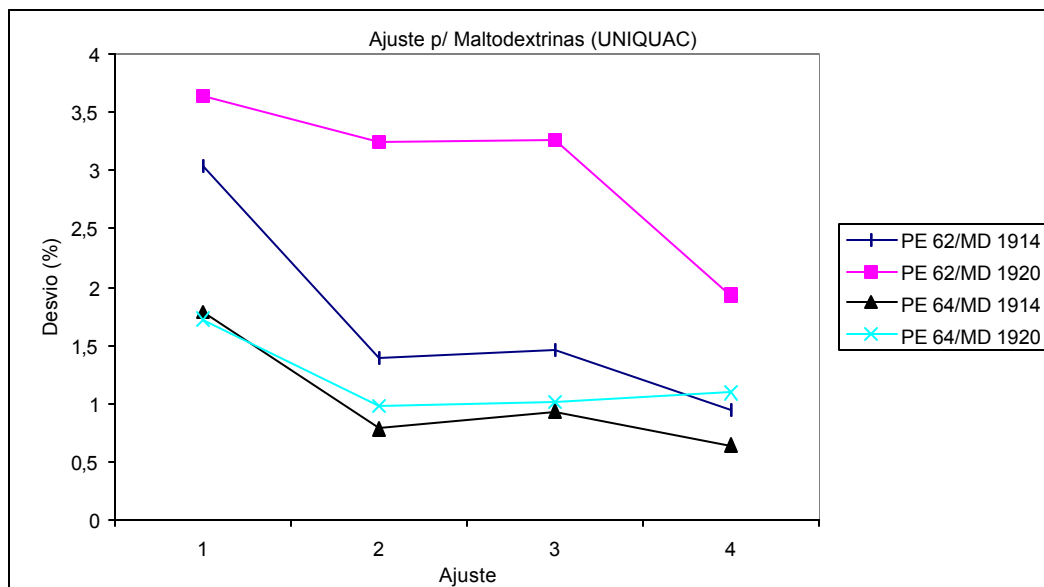


Figura 26: Desvios para sistemas contendo Maltodextrinas ajustados pelo modelo UNIQUAC.

APÊNDICE A2: Desvios por Tipo de Ajuste

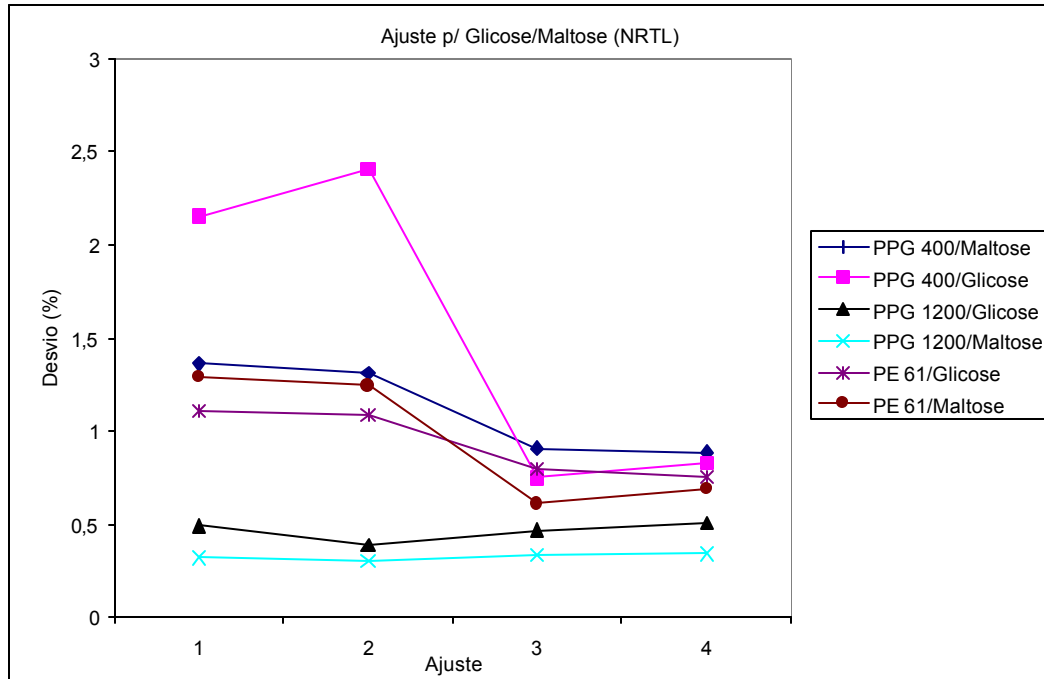


Figura 27: Desvios para sistemas contendo Glicose ou Maltose ajustados pelo modelo NRTL.

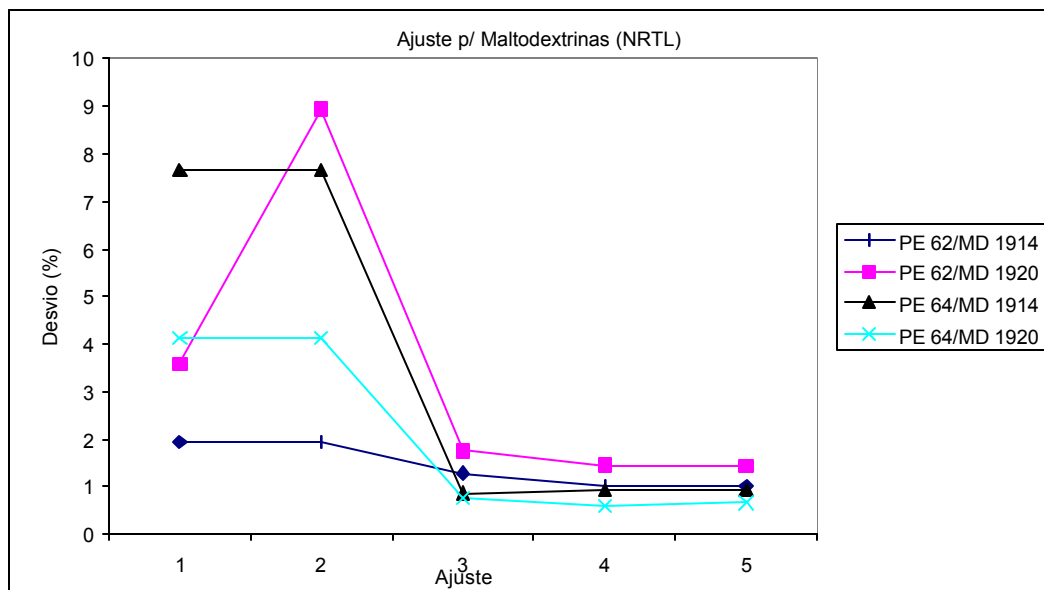


Figura 28: Desvios para sistemas contendo Maltodextrinas ajustados pelo modelo NRTL.

Tenho apenas duas mãos

E o sentimento do mundo.

Drummond.