

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ
CENTRO DE CIÊNCIAS TECNOLÓGICAS
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

ANDRÉ ZUBER

**Modelagem de Propriedades Termodinâmicas de Soluções Eletrolíticas Aquosas pela
Equação de Estado Electrolattice**

Maringá
2012

ANDRÉ ZUBER

**Modelagem de Propriedades Termodinâmicas de Soluções Eletrolíticas Aquosas pela
Equação de Estado Electrolattice**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Centro de Ciências Tecnológicas da Universidade Estadual de Maringá, como parcial para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.
Área de Concentração: Equilíbrio de Fases e Propriedades Termodinâmicas

Orientador: Prof. Dr. Vladimir Ferreira Cabral
Coorientador: Prof. Dr. Lúcio Cardozo Filho
Coorientador: Prof. PhD. Marcelo Castier

Maringá
2012

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)
(Biblioteca Central - UEM, Maringá – PR., Brasil)

Z93m Zuber, André
Modelagem de propriedades termodinâmicas de soluções eletrolíticas aquosas pela equação de estado electrolattice / André Zuber. -- Maringá, 2012.
177 f. : il. col., figs., tabs.

Orientador: Prof. Dr. Vladimir Ferreira Cabral.
Coorientador: Prof. Dr. Lúcio Cardozo Filho.
Coorientador: Prof. PhD. Marcelo Castier.

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Maringá, Centro de Ciências Tecnológicas, Departamento de Engenharia Química, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, 2012.

1. Água do mar - Dessalinização. 2. Eletrólitos. 3. Modelos reticulados. 4. Lattice. 5. Equilíbrio líquido-vapor. 6. Termodinâmica - Equilíbrio de fases. 7. Equações de estado electrolattice (EdE). 8. Soluções aquosas eletrolíticas - Modelo electrolattice. I. Cabral, Vladimir Ferreira, orient. II. Cardozo Filho, Lúcio, coorient. III. Castier, Marcelo, coorient. IV. Universidade Estadual de Maringá. Centro de Ciências Tecnológicas. Departamento de Engenharia Química. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. V. Título.

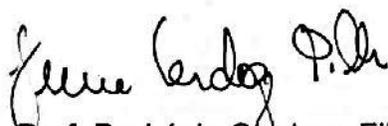
CDD 21.ed. 660.2972

AMMA-00639

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

Esta é a versão final da Dissertação de Mestrado apresentada por André Zuber perante a Comissão Julgadora do Curso de Mestrado em Engenharia Química em 29 de novembro de 2012.

COMISSÃO JULGADORA



Prof. Dr. Lúcio Cardozo Filho
Coorientador / Presidente



Prof. Dr. José da Paixão Lopes dos Santos
Membro



Dr. Guilherme Duenhas Machado
Membro

*Aos meus pais,
Antonio e Goeli,
Com todo meu amor, carinho,
e reconhecimento pelos 30 anos de casamento.*

AGRADECIMENTOS

A Deus, por sempre atender a meus pedidos com muita generosidade. Não tenho dúvidas de que todas as minhas vitórias são decorrentes de Sua vontade e presença constante em minha vida.

Aos meus pais, Antonio e Soeli, pelo incentivo e apoio. Penso que foi muito difícil aceitar minha decisão de estudar no exterior, mesmo assim, vocês mostraram-se pessoas compreensivas e motivadoras, como sempre. Apesar de passarmos muito tempo longe, nossos corações e pensamentos sempre estiveram juntos. Pai, sou grato pela ajuda financeira durante todos esse anos de universidade e mestrado, pelos conselhos essenciais, e por me mostrar que paciência e bom humor são fundamentais para se ter uma vida tranquila. Mãe, obrigado por me ensinar a ser responsável e dedicado. Hoje, lembrando da conversa que tivemos no primeiro dia da escola, quando eu era ainda bem pequeno, e que me deixou com uma febre fortíssima, valeu muito a pena. Meu amor é imenso e eterno por vocês!

Aos Profs. Vladimir Ferreira Cabral e Lúcio Cardozo Filho, pela orientação, oportunidade e confiança. Realmente, sou muito grato por terem me escolhido para realizar parte de meu mestrado no exterior. Essa atitude confirma o quanto vocês são nobres e generosos. Ainda mais, isso mostra o comprometimento com a universidade e, principalmente, preocupação em formar novos professores globalizados e pesquisadores diferenciados. Espero que em um futuro breve, outros professores da UEM sejam incentivados por esta atitude inovadora no departamento e a reconheçam como necessária para a formação de profissionais cada vez melhores.

Ao Prof. Marcelo Castier, pela orientação, supervisão e oportunidade. Para mim, é uma grande honra trabalhar ao lado de uma pessoa tão empenhada, íntegra e de conhecimento profundo sobre o mundo e a termodinâmica. Estas características são extremamente motivantes para um jovem pesquisador, como eu. Gostaria de agradecer imensamente pela atenção e a forma gentil com que sempre me tratou, pela oportunidade de fazer parte de seu grupo na Texas A&M University at Qatar, pela fundamental ajuda em minha pesquisa e por tudo mais que aprendi durante este tempo de convívio. Howdy!

Ao Ricardo Checoni, pela amizade, assistência e paciência. Caro colega, Howdy! Sua ajuda durante todo esse tempo contribuiu muito para o meu amadurecimento profissional e pessoal. Uma das melhores coisas que aprendi na vida, você me ensinou: “Seja coerente!”. Sou muito grato pelas dicas e por sua grande colaboração neste trabalho. Tenho certeza que sua companhia foi extremamente importante para tornar minha vida no Qatar mais leve e divertida. Passamos por muita coisa juntos, e fatos como a promoção que ganhamos no Carrefour, a viagem a Dubai e as personalidades que descobrimos no caminho da universidade são histórias que certamente darão um livro bem divertido. *P.S.* O Sílvio manda recordações.

À Ivone, esposa do Prof. Marcelo, por me receber com muito carinho em sua casa. Pelos jantares, festas e churrascos argentinos e, especialmente, por sua atenção e preocupação com meu bem-estar no Qatar. Muchas gracias!

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da UEM, especialmente à Prof. Gisella e à secretária Marilza, pela assistência durante o tempo em que fiquei fora.

A todos os meus amigos, em especial, Jaqueline, Helen, Thiago, Marisa, Salvador, família Mazzali, família Domingues, família Bednarchuk, família Lisboa, Padrinho Divaldir, Madrinha Lurdes, avó Lídia e a todos os meus familiares, pelo apoio e votos de sucesso.

Meu Sincero, Muito Obrigado!

“Há um tempo em que é preciso abandonar as roupas usadas, que já tem a forma de nosso corpo, e esquecer os nossos caminhos, que nos levam sempre aos mesmos lugares. É o tempo da travessia: e, se não ousarmos fazê-la, teremos ficado, para sempre, à margem de nós mesmo”.

(FERNANDO PESSOA)

Modelagem de propriedades termodinâmicas de soluções eletrolíticas aquosas pela equação de estado electrolattice

RESUMO

Soluções aquosas contendo eletrólitos exercem papel importante em muitos sistemas biológicos, além de serem utilizadas extensivamente por diversos processos industriais. Como exemplo, pode-se citar a obtenção de água potável por meio da dessalinização de água salobra. Este processo é amplamente difundido em diversas regiões do mundo, e em especial, em países do Oriente Médio, como o Qatar e Israel, onde a escassez de água potável sempre foi um grande problema. Os principais métodos utilizados para a dessalinização da água do mar são: evaporação e osmose reversa. Em ambos os casos, há a necessidade de determinação de propriedades termodinâmicas como pressão de vapor, coeficiente osmótico e coeficiente de atividade médio iônico, as quais são utilizadas para projetar, otimizar e operar tais processos. Uma das formas mais convenientes de se obter informações a respeito dessas propriedades é por meio da utilização de equações de estado (EdE). Baseando-se na importância desta ferramenta, principalmente aos processos de dessalinização da água do mar, esta dissertação analisa o emprego de uma equação denominada electrolattice para descrever o comportamento de propriedades termodinâmicas de diversas soluções aquosas contendo diferentes sais dissolvidos. Desenvolvida por Santos (2010), a equação é baseada no formalismo da energia de Helmholtz, sendo caracterizada pela soma de três termos: o primeiro referente à EdE Mattedi-Tavares-Castier, destinado a descrever as interações de curto alcance entre as espécies da solução; o segundo referente ao termo de Born, o qual permite a contabilização da solvatação dos íons; o terceiro referente ao termo MSA (mean spherical approximation), responsável por contabilizar interações de longo alcance. Neste trabalho, são analisadas 44 soluções eletrolíticas aquosas formadas por um único sal, dos tipos 1:1, 1:2, 2:1, 2:2, ou 3:1. Para isso, o modelo necessita de apenas dois parâmetros ajustáveis energéticos para caracterizar cada uma das soluções analisadas. Por meio deles, correlacionam-se as propriedades de pressão de vapor, a diferentes temperaturas, e coeficiente de atividade médio iônico, a 298,15 K e 1 bar. A determinação desses parâmetros é feita utilizando-se duas estratégias diferentes, sendo uma específica ao sal (EES) e a outra, específica ao íon (EEI). Cálculos preditivos também são executados sem a necessidade de obtenção de parâmetros ajustáveis extras. Apresentam-se resultados para a predição do coeficiente osmótico, a 298,15 K e 1 bar, de soluções aquosas contendo apenas um sal bem como, pressão de vapor, a diferentes temperaturas, para soluções aquosas contendo dois sais dissolvidos. Em todos os sistemas analisados, a modelagem dos dados é feita utilizando-se tanto o software XSEOS, quanto um programa desenvolvido em linguagem computacional FORTRAN, o qual permite a realização de cálculos em paralelo. De forma geral, os resultados obtidos com o modelo electrolattice mostram-se muito satisfatórios e coerentes aos dados experimentais.

Palavras-chave: Água, Eletrólitos, Modelos Reticulados, *Lattice*, Equilíbrio Líquido-Vapor.

Modeling thermodynamic properties of aqueous electrolyte solutions by electrolattice equation of state

ABSTRACT

Aqueous electrolyte solutions play an important role in many biological systems and have extensive application in a large number of industrial processes. An important example is the desalination of seawater into fresh water. This process is broadly found throughout Middle East and in different parts of the world where water scarcity is a problem that deserves attention. The principal methods used for desalination are evaporation and reverse osmosis. In both, vapor pressure, mean ionic activity coefficient, and osmotic coefficient are essential properties for their design, operation, and optimization. Equations of state (EOS) for electrolyte solutions are useful tools that enable, in principle, the evaluation of all such properties. Thereby, motivated by this argument, this dissertation includes the analysis of the electrolattice EOS applied to describe the behavior of electrolyte solutions. The equation was first derived by Santos (2010), based on the Helmholtz energy formalism. It contains three terms: the Mattedi-Tavares-Castier EOS term, applied to describe the short-range interactions between the species in the solution; the Born term, which considers the solvation of the ions; the mean spherical approximation (MSA) term, responsible for accounting the long-range interactions. In this research, 44 electrolyte aqueous solutions formed by a single salt of different specifications (such as 1:1, 1:2, 2:1, 2:2, and 3:1) are analyzed. The electrolattice EOS requires only two adjustable parameters to correlate vapor pressure and mean ionic activity coefficient for each solution. The parameters are determined by two different ways: the salt-specific and the ion-specific approaches. In both, the software named XSEOS and a program developed in FORTRAN are used for the regression step. Depending exclusively on the parameters obtained by these regressions, the prediction of osmotic coefficient, at 298.15 K and 1 bar of aqueous solutions containing a single salt, is presented. Moreover, the model is tested to predict vapor pressure of aqueous electrolyte solutions containing two dissolved salts by using the ion specific parameters. In general, the results obtained with the electrolattice EOS are in good agreement with the experimental data.

Keywords: Water, Electrolyte, Lattice Model, Vapor-Liquid Equilibrium.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.1: Disponibilidade de água por habitante, expresso em milhares de m ³ , de acordo com Barros e Amin (2008).....	15
Tabela 1.2: Distribuição percentual dos recursos hídricos brasileiros por suas regiões, de acordo com Barros e Amin (2008).....	15
Tabela 5.2.1: Parâmetros para a EdE electrolattice para água pura.	81
Tabela 5.3.1: Diâmetro iônico e parâmetros geométricos para íons	81
Tabela 5.4.1: Parâmetros para a EdE electrolattice para soluções aquosas contendo um sal dissolvido considerando estratégia específica ao sal.....	82
Tabela 5.5.1: Parâmetros para a EdE electrolattice de soluções aquosas contendo um sal dissolvido considerando a estratégia específica ao íon.	84
Tabela 5.6.1: Desvio médio relativo (ARD (%)) da pressão de vapor correlacionada pelas estratégias de estimação específicas ao sal (EES) e ao íon (EEI)	86
Tabela 5.7.1: Desvio médio relativo (ARD (%)) do coeficiente de atividade médio iônico a 298,15 K correlacionado pelas estratégias específicas ao sal (EES) e ao íon (EEI).	110
Tabela 5.8.1: Desvio médio relativo do coeficiente osmótico a 298,15 K correlacionado pelas estratégias específicas ao sal (EES) e ao íon (EEI).	136
Tabela 5.9.1: Predição da pressão de vapor de soluções aquosas contendo dois sais dissolvidos, considerando parâmetros específicos ao íon.	158

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	11
1.1. APRESENTAÇÃO	11
1.2. MOTIVAÇÃO	13
1.3. OBJETIVOS	17
1.4. ORGANIZAÇÃO DO TEXTO.....	17
2. REVISÃO TEÓRICA E BIBLIOGRÁFICA.....	19
2.1. INTRODUÇÃO	19
2.2. SOLUÇÕES ELETROLÍTICAS	19
2.3. TERMODINÂMICA DAS SOLUÇÕES ELETROLÍTICAS	23
2.3.1. Equilíbrio de Fases	23
2.3.2. Fugacidade, Atividade, Coeficiente de Fugacidade e Coeficiente de Atividade.....	27
2.3.3. Coeficiente de Atividade Médio Iônico	30
2.3.4. Atividade do Solvente	31
2.3.5. Coeficiente Osmótico	31
2.3.6. Equação de Gibbs-Duhem.....	32
2.3.7. Relação entre o Coeficiente de Atividade Médio Iônico e o Coeficiente Osmótico	33
2.4. MODELOS APLICADOS A SOLUÇÕES ELETROLÍTICAS	34
2.4.1. Modelos Primitivos	35
2.4.2. Modelos Baseados no Formalismo da Energia de Gibbs em Excesso	41
2.4.3. Modelos Baseados no Formalismo da Energia de Helmholtz.....	43
2.4.4. Comentários Finais.....	51
3. EQUAÇÃO DE ESTADO: ELECTROLATTICE.....	53
3.1. INTRODUÇÃO	53
3.2. EDE ELECTROLATTICE	53
3.3. CONTRIBUIÇÃO DE CURTO ALCANCE (EDE MTC)	58
3.4. CONTRIBUIÇÃO DE SOLVATAÇÃO (EQUAÇÃO DE BORN).....	62
3.5. CONTRIBUIÇÃO DE LONGO ALCANCE (MSA)	63
3.6. PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS DE SOLUÇÕES ELETROLÍTICAS	65
4. DETERMINAÇÃO DOS PARÂMETROS DA EDE ELECTROLATTICE.....	70
4.1. INTRODUÇÃO	70
4.2. DETERMINAÇÃO DOS PARÂMETROS PARA O SOLVENTE	70
4.3. DETERMINAÇÃO DOS PARÂMETROS PARA SOLUÇÕES ELETROLÍTICAS	72
4.4. ESTRATÉGIA DE DETERMINAÇÃO DOS PARÂMETROS ESPECÍFICOS AOS SAIS	74
4.5. ESTRATÉGIA DE DETERMINAÇÃO DOS PARÂMETROS ESPECÍFICOS AOS ÍONS.....	74
4.6. MÉTODOS DE OTIMIZAÇÃO PARA DETERMINAÇÃO DOS PARÂMETROS	76

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES	80
5.1. INTRODUÇÃO	80
5.2. PARÂMETROS PARA O SOLVENTE	80
5.3. DIÂMETRO IÔNICO E PARÂMETROS GEOMÉTRICOS	81
5.4. PARÂMETROS PARA A ESTRATÉGIA DE ESTIMAÇÃO ESPECÍFICA AO SAL	82
5.5. PARÂMETROS PARA ESTRATÉGIA DE ESTIMAÇÃO ESPECÍFICA AO ÍON	84
5.6. CORRELAÇÃO DA PRESSÃO DE VAPOR	85
5.7. CORRELAÇÃO DO COEFICIENTE DE ATIVIDADE MÉDIO IÔNICO	110
5.8. PREDIÇÃO DO COEFICIENTE OSMÓTICO	135
5.9. PREDIÇÃO DA PRESSÃO DE VAPOR DE SOLUÇÕES AQUOSAS CONTENDO DOIS SAIS	157
5.10. LIMITAÇÕES DO MODELO ELECTROLATTICE	163
6. CONCLUSÕES FINAIS E SUGESTÕES.....	166
6.1. CONCLUSÕES FINAIS.....	166
6.2. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	167
REFERÊNCIAS	168

CAPÍTULO 1

Introdução

1.1. Apresentação

O desenvolvimento de modelos aplicados a descrever o comportamento de soluções eletrolíticas, mediante diferentes condições de temperatura, pressão e composição, é considerado um avanço moderno para a ciência e para as indústrias que utilizam essas substâncias. Os primeiros estudos surgiram por volta do início do século XX, e estendem-se até os dias atuais. De maneira geral, pode-se dizer que em menos de noventa anos, a pesquisa nesta área experimentou um progresso significativo, gerando modelos que contemplam uma fundamentação teórica sólida e resultados muito satisfatórios.

Apesar da sofisticação dos modelos, ainda hoje, muitos grupos de pesquisa enfocam o aprimoramento dos resultados obtidos a fim de garantir: (1) acurácia na representação dos dados experimentais; (2) predição, através do modelo, de comportamento de sistemas cujos dados experimentais não estão disponíveis na literatura; (3) estudo de soluções eletrolíticas contendo hidrocarbonetos ou componentes biológicos, como proteínas; (4) aplicação de teorias modernas para representação dos sistemas eletrolíticos, como por meio da termodinâmica estatística e (5) simulação computacional do comportamento de soluções complexas.

Consequentemente, as pesquisas teóricas para o desenvolvimento de equações, especialmente aplicadas a soluções eletrolíticas recebem grande incentivo para prosseguir suas investigações tanto pelas razões anteriormente citadas, quanto por parte da indústria, à qual se destinam os modelos a fim de serem aplicados no projeto de novos equipamentos, na simulação de processos e na otimização de sua produção. Desta forma, pode-se garantir que as equações de estado atuam como ferramentas essenciais para a operação de diversas plantas industriais, fornecendo informações de maneira rápida e confiável, com o propósito de possibilitar tomadas de decisões corretas em relação a esses processos.

Existem diversos processos e fenômenos do setor industrial que utilizam soluções contendo eletrólitos; Zemaitis (1986) apresenta uma relação com alguns dos mais relevantes, dentre os quais se podem citar:

- a) Processos metalúrgicos, os quais utilizam no tratamento de minério bruto ou concentrado soluções aquosas contendo eletrólitos;
- b) Corrosão de metais, cujo processo se inicia devido ao contato direto do metal com soluções capazes de permitir a passagem de corrente elétrica, resultando então, em uma reação eletroquímica capaz de reduzir a resistência do material;
- c) Incrustação, cuja formação se dá pelo depósito de precipitados de compostos iônicos, geralmente em tubulações nas quais circulam soluções eletrolíticas;
- d) Processos petroquímicos, os quais utilizam soluções altamente concentradas de sais para o processo de extração de petróleo de reservas de fundos oceânicos;
- e) Processos de tratamento de águas residuais, na precipitação de metais pesados;
- f) Processos de separação, como destilação extrativa;
- g) Processos bioquímicos, como a utilização de soluções salinas para a precipitação de proteínas de caldos de fermentação (Cameretti *et al.*, 2005);
- h) Indústria farmacêutica, a fim de se entender o comportamento de eletrólitos no corpo humano para o desenvolvimento de drogas e medicamentos mais eficientes no tratamento de doenças (Lin *et al.*, 2007);

Outro exemplo relacionado à aplicação de soluções contendo eletrólitos refere-se ao processo de dessalinização, o qual consiste na separação de componentes como sais e minerais presentes na água salobra. A matéria-prima usada neste processo corresponde a águas salinas provenientes, na maioria das vezes, dos mares.

Basicamente, há duas maneiras de se efetuar a dessalinização da água do mar. O primeiro corresponde ao processo de evaporação/condensação, no qual a água salobra é aquecida em um equipamento denominado evaporador a fim de se proporcionar a separação água/sal. O vapor isento de compostos iônicos, por sua vez, é coletado no topo do equipamento e posteriormente resfriado, transformando-se finalmente em água potável. Além de gerar água adequada para o consumo de diferentes setores, esse processo permite a eliminação do risco de contaminação da água causado por microrganismos e bactérias.

O segundo método de dessalinização da água salgada ocorre por meio do emprego de membranas sintéticas, semipermeáveis, sendo denominado de osmose reversa. Neste processo, a quantidade de energia envolvida para purificar a água é muito menor, em comparação à exigida pelo método anterior. Com esse processo também é possível eliminar bactérias, vírus, fungos e

outros agentes causadores de doenças, contribuindo para a melhora da qualidade da água obtida. A denominação do processo de osmose reversa é dada devido ao sentido do fluxo osmótico aplicado no processo. Enquanto na osmose convencional a água passa através de uma membrana semipermeável de um meio menos concentrado em sal para um meio de concentração maior, no processo de osmose reversa, o fluxo osmótico é invertido por meio da aplicação de pressão, para assim, concentrar-se ainda mais a solução salobra.

Todos os processos aqui apresentados são, geralmente, controlados por meio da determinação de propriedades termodinâmicas relacionadas a cada um deles. A obtenção do valor dessas variáveis é feita por meio da utilização de modelos termodinâmicos presentes na literatura. No caso dos processos de dessalinização, na evaporação, as propriedades termodinâmicas mais relevantes são a pressão de vapor e a entalpia de vaporização da solução salina, uma vez que permitem determinar a carga energética total necessária para permitir a evaporação do solvente. Já no caso da osmose reversa, o coeficiente osmótico é a propriedade utilizada, pois permite determinar a pressão de operação das membranas semipermeáveis visto que o coeficiente relaciona-se diretamente à pressão osmótica.

Apesar das equações de estado serem usadas para descrever o comportamento de diferentes propriedades termodinâmicas, não há na literatura um modelo capaz de representar acuradamente todas as propriedades termodinâmicas conhecidas de uma solução. Assim, levando-se em consideração um processo industrial específico, os pesquisadores propõem uma seleção das propriedades a serem analisadas. Baseando-se exclusivamente nelas, o modelo tem seus parâmetros ajustáveis determinados para diferentes soluções. Em virtude dessa importante consideração, resultados podem tornar-se mais acurados e, convenientemente, específicos a um determinado processo.

1.2. Motivação

Sabe-se que a água é indispensável para a sobrevivência dos seres vivos. Presente em aproximadamente 70% do corpo humano adulto, esta substância atua como veículo para reações bioquímicas do organismo, regula temperatura corporal, transporta oxigênio, moléculas e íons para o interior e exterior do meio celular, age como lubrificante de cartilagens e diversos órgãos, além de auxiliar na excreção de produtos tóxicos do metabolismo. Ademais das funções exercidas no organismo humano, a água é extensivamente utilizada na agricultura e nos processos

industriais. Segundo a *Food and Agriculture Organization of the United Nations* (FAO), 70% de toda a água utilizada no planeta é destinada à agricultura, 19% é empregada em processos industriais e apenas 11% corresponde ao uso doméstico. A Figura 1.1 apresenta um gráfico referente à aplicação da água nesses três setores:

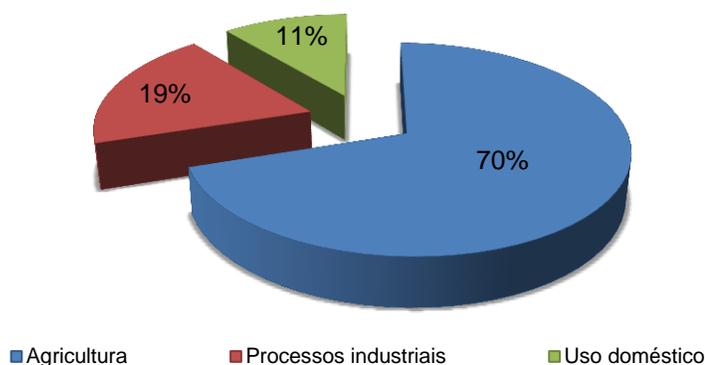


Figura 1.1: Aplicação da água, em diferentes setores, segundo média global estimada pela FAO (Fonte: http://www.fao.org/nr/water/aquastat/water_use/index.stm, acessado dia 25 de outubro de 2012).

Apesar da grande importância da água para manutenção da vida, tanto da humanidade quanto dos animais, e sua vasta aplicação em diferentes setores, a escassez e a dificuldade em sua distribuição ainda representam sérios problemas em pleno século XXI. As causas para estes problemas podem ser divididas em fatores econômicos e geográficos. No caso dos fatores econômicos, pode-se dizer que os investimentos para permitir a ampliação da captação, tratamento e distribuição de água são muito inferiores se comparados com o aumento taxa da demanda mundial, decorrente do forte crescimento populacional atual. Já os fatores geográficos levam em consideração a maneira irregular com que a água doce encontra-se disponível pela superfície do planeta. Por causa disso, alguns países são favorecidos pela abundância de fontes e reservas de água doce, enquanto outros precisam utilizar de métodos alternativos para obtê-la. Regiões áridas ou semiáridas, como o Oriente Médio, o norte da África e o nordeste brasileiro, são exemplos de lugares com níveis altos de escassez de água doce.

Na Tabela 1.1, obtida por Barros e Amin (2008), são apresentados os dados da disponibilidade de água em diferentes regiões do mundo entre os anos 1950 e 2000. É possível

perceber que a disponibilidade de água, com o passar dos anos, vem reduzindo devido ao aumento significativo da demanda pela população mundial.

Tabela 1.1: Disponibilidade de água por habitante, expresso em milhares de m³, de acordo com Barros e Amin (2008)

Região	1950	1960	1970	1980	2000
África	20,6	16,5	12,7	9,4	5,1
Ásia	9,6	7,9	6,1	5,1	3,3
América Latina	105,0	80,2	61,7	48,8	28,3
Europa	5,9	5,4	4,9	4,4	4,1
América do Norte	37,2	30,2	25,2	21,3	17,5
TOTAL	178,3	140,2	110,6	89,0	58,3

Com relação à disponibilidade de água no Brasil, Barros e Amin (2008) também apresentam um panorama específico a cada uma das regiões do país. A Tabela 1.2 mostra que, apesar do Brasil possuir amplo estoque de água doce, a distribuição destas reservas ocorre de maneira desigual nas cinco regiões. O nordeste detém apenas 3,3% de toda a água disponível no país, e população superior a 28% do total.

Tabela 1.2: Distribuição percentual dos recursos hídricos brasileiros por suas regiões, de acordo com Barros e Amin (2008)

Região	Recurso (%)	Superfície (%)	População (%)
Norte	68,5	45,3	6,98
Centro-Oeste	15,7	18,8	6,41
Sul	6,5	6,8	15,05
Sudeste	6,0	10,8	42,65
Nordeste	3,3	18,3	28,91

Devido à redução da disponibilidade de água doce em todo o mundo, formas alternativas de obtenção de água estão sendo utilizadas. Um dos mais difundidos métodos refere-se aos processos de dessalinização de água do mar. Com matéria-prima abundante para operação deste tipo de processo (haja vista que 97% de toda a água presente no planeta corresponde a água salgada, disponível principalmente nos mares e oceanos), os processos de dessalinização têm se tornado cada vez importantes para diversos países. O investimento maciço em modernização e

ampliação no número de plantas de dessalinização já é realidade em grande parte do Oriente Médio. Nessa região, alguns países já dependem exclusivamente deste tipo de processo para suprir suas necessidades: um exemplo é o Catar. Também é nessa região que se encontra, atualmente, a maior planta de dessalinização em operação no mundo. Localizada em Israel, sua produção anual atinge 127 milhões de litros de água potável. Além dessa região, os Estados Unidos e Austrália são outros exemplos de países que já fazem o uso desses processos. No Brasil, apesar da região nordeste ser caracterizada por condições semiáridas, de baixa precipitação pluviométrica e de solo cristalino, o qual favorece o aumento da quantidade de sais presentes na água dos lençóis freáticos, a utilização de plantas de dessalinização para o tratamento deste tipo de água salobra ainda é muito discreta. O alto custo da implantação é um dos motivos pelos quais somente países desenvolvidos mostram-se interessados por esta alternativa. Conseqüentemente, grande parte da população da região nordeste do país continua obtendo água potável por meio de carros pipa e da construção de açudes para retenção da pouca água pluvial disponível.

Portanto, consciente do fato de que muitos países estão investindo maciçamente no desenvolvimento de tecnologias destinadas aos processos de dessalinização, com o propósito de assegurar o fornecimento de água potável à agricultura, à indústria e à população de forma geral, o presente trabalho busca desenvolver uma ferramenta que possa ser associada a estes avanços. A equação *electrolattice*, originalmente desenvolvida por Santos (2010), é capaz de descrever o comportamento de propriedades termodinâmicas de soluções eletrolíticas aquosas. As soluções estudadas são constituídas por certos sais, que em determinadas concentrações, equivalem-se àqueles encontrados na água do mar empregada em diversos processos de dessalinização. Assim, com esta pesquisa, pretende-se modelar propriedades termodinâmicas que estejam ligadas tanto a estas soluções quanto aos processos de conversão de água salgada em água potável. Mediante este fato, julga-se necessária a utilização de propriedades como: pressão de vapor, coeficiente de atividade médio iônico e coeficiente osmótico. Em suma, a essencial motivação deste trabalho encontra-se na possibilidade de aplicação da equação *electrolattice* como ferramenta no projeto de novos equipamentos, na operação de plantas industriais e na otimização de processos de dessalinização, com o propósito de torná-los maiores, mais modernos e eficientes, correspondendo assim, aos anseios dos países preocupados em obter água no futuro.

1.3. Objetivos

Tendo foco à extensão da equação de estado electrolattice na modelagem de diferentes propriedades termodinâmicas de soluções eletrolíticas aquosas e a motivação apresentada anteriormente, esta dissertação apresenta os seguintes objetivos específicos:

- Avaliar a capacidade de correlação do modelo electrolattice para as propriedades de pressão de vapor e coeficiente de atividade médio iônico de diferentes soluções eletrolíticas aquosas contendo um único sal;
- Avaliar a capacidade de predição do modelo electrolattice para o coeficiente osmótico de diferentes soluções eletrolíticas aquosas contendo um único sal;
- Propor alterações na forma de estimação dos parâmetros obtidos por Santos (2010) para soluções eletrolíticas;
- Aplicar e comparar processos de estimação de parâmetros já conhecidos na literatura à estimação dos parâmetros do modelo electrolattice;
- Estender a utilização dos parâmetros determinados neste trabalho na predição de sistemas aquosos contendo dois sais dissolvidos.

1.4. Organização do Texto

Este trabalho está dividido nos seguintes capítulos:

- Capítulo 2: reúne uma revisão teórica dos principais conceitos químicos e físicos associados a soluções contendo eletrólitos, bem como o detalhamento da termodinâmica destas soluções. Além de revisão bibliográfica, contemplando os principais modelos termodinâmicos desenvolvidos para a determinação de propriedades específicas a soluções eletrolíticas;
- Capítulo 3: apresenta o desenvolvimento detalhado da equação de estado electrolattice;
- Capítulo 4: mostra as simplificações e as estratégias de estimação dos parâmetros do modelo electrolattice;
- Capítulo 5: contempla todos os resultados obtidos com o modelo electrolattice para a correlação da pressão de vapor e coeficiente de atividade médio iônico, e predição

do coeficiente osmótico para 44 soluções eletrolíticas aquosas contendo um único sal. Além dos resultados da predição da pressão de vapor de soluções aquosas composta por dois sais dissolvidos;

- Capítulo 6: expõe as conclusões gerais dessa dissertação e as propostas para trabalhos futuros.

CAPÍTULO 2

Revisão Teórica e Bibliográfica

2.1. Introdução

O desenvolvimento de uma equação de estado requer a combinação de diversos fundamentos e teorias propostos ao longo da história científica. Consequentemente, os modelos destinados a descrever o comportamento de soluções eletrolíticas também incluem esses conceitos. O desenvolvimento de um modelo capaz de ser amplamente utilizado a diferentes soluções deve iniciar-se com o estudo das teorias específicas a soluções eletrolíticas. Para isso, é necessária uma investigação sobre a formação, os constituintes e as propriedades físicas e químicas dessas substâncias. Além desse estudo, é importante conhecer as teorias termodinâmicas que permitem analisar de maneira exata o comportamento de tais soluções mediante variações de temperatura, pressão e composição. Por fim, é relevante compreender o que outros pesquisadores já dissertaram e teorizaram a respeito desse tema.

Assim, este capítulo aborda os seguintes tópicos: breve detalhamento dos principais fenômenos físico-químicos considerados no modelo electrolattice, como diâmetro iônico, interações eletrostáticas entre espécies e solvatação; revisão detalhada dos fundamentos da termodinâmica aplicados a soluções contendo eletrólitos; e apresentação de uma revisão bibliográfica dos modelos destinados a descrever o comportamento de soluções eletrolíticas aquosas, partindo do modelo primitivo desenvolvido por Debye e Hückel (1923) até a concepção do modelo electrolattice, proposto por Santos (2010).

2.2. Soluções Eletrolíticas

Denominam-se eletrólitos todas as espécies que se dissociam em íons quando colocadas na presença de solventes, como água ou álcoois. Os eletrólitos podem ser provenientes de substâncias eletricamente neutras como os sais (NaCl e KI, por exemplo), e de substâncias moleculares, como ácidos e bases. Ao serem colocadas em solução, estas substâncias separam-se, formando partículas de carga positiva (cátions) e negativa (ânions). A presença dessas espécies na solução confere a ela características muito distintas daquelas relacionadas ao solvente puro.

Como principal exemplo, pode-se citar a capacidade de condução de corrente elétrica. Além disso, alterações nas propriedades coligativas do solvente são observadas, dentre as quais se observa redução da pressão de vapor, depressão do ponto de congelamento e elevação da temperatura de ebulição.

A variação dessas propriedades mostra-se mais acentuada com o aumento da concentração de íons presentes na solução. Assim, a relação entre as propriedades coligativas e o número de espécies dispersas na solução podem informar a quantidade de partículas verdadeiramente dissociadas. Em alguns casos, esse valor pode variar dependendo do sal utilizado, uma vez que alguns eletrólitos dissociam-se total ou parcialmente. Para os casos em que o sal dissocia-se quase que totalmente em íons, os eletrólitos são denominados fortes. Entretanto, aos que apresentam dissociação parcial dá-se o nome de eletrólitos fracos. Uma das formas de se distingui-los, ocorre por meio da medida de sua capacidade em conduzir eletricidade. Para uma mesma concentração molar, o eletrólito forte é capaz de conduzir mais eletricidade que o eletrólito fraco.

Estruturalmente, quando presentes nos sólidos, os íons são partículas de tamanho definido. Entretanto, quando colocados em um solvente, seu tamanho efetivo pode variar por efeitos de solvatação. Esse processo ocorre devido às interações eletrostáticas entre a molécula do solvente e as partículas eletricamente carregadas. Assim, as espécies iônicas ficam envolvidas pelas moléculas do solvente, e estas, orientam-se de formas diferentes dependendo da carga do íon. Desta maneira, em soluções eletrolíticas aquosas, um cátion é atraído pela carga parcial negativa presente no oxigênio da molécula de água. Já o ânion é atraído pela carga parcial positiva existente nos átomos de hidrogênio.

A Figura 2.1 mostra que durante o processo de dissolução, as moléculas de água se reorganizam em torno do íon, a fim de hidratá-lo. Por esta razão, o diâmetro do íon passa a ser influenciado pelas moléculas de água existentes ao seu redor, exibindo então, um diâmetro maior do que aquele que o íon apresenta em uma estrutura cristalina. Muitos modelos destinados ao estudo de eletrólitos admitem, como forma de aproximação, que a estrutura do íon hidratado é simetricamente esférica. Em muitos casos, essa simplificação é realmente plausível, como para os íons Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cl^- e SO_4^{2-} . Entretanto, para íons complexos orgânicos e inorgânicos, a aproximação torna-se inválida.

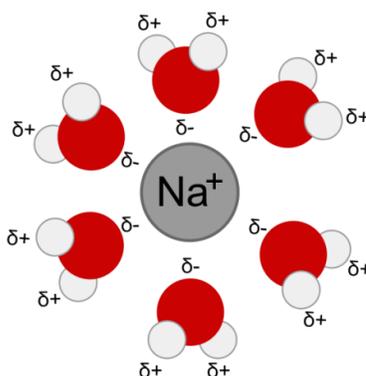


Figura 2.1: Orientação das moléculas de água ao redor de um cátion de sódio (*Fonte:* <http://en.wikipedia.org/w/index.php?title=File:Na%2BH2O.svg&page=1>, acessado no dia 23 de outubro de 2012).

A análise das características do solvente também se inclui no estudo de soluções eletrolíticas, uma vez que a maior parte da solução é constituída por essa substância. Durante muitos anos, vários pesquisadores utilizaram a ideia de que o solvente correspondia a um contínuo, o qual se estendia por toda a região da solução que não fosse ocupada pelos íons. Naquela época, não se admitia que as moléculas do solvente pudessem se organizar estruturalmente. Assim, ele era denominado de meio dielétrico. O motivo dessa denominação referia-se à sua capacidade de impedir a circulação de cargas, ou seja, a aptidão inerente a ele de evitar a passagem de corrente elétrica. Desta forma, o solvente atuava como um isolante das cargas. De acordo com este conceito, caso o solvente fosse colocado entre duas partículas carregadas, atuaria reduzindo o campo de força de cada uma das partículas. Conseqüentemente, a força atuante entre as partículas era reduzida, e desta maneira, o potencial eletrostático diminuído. A propriedade pela qual se determina a capacidade do solvente em isolar as partículas é denominada permissividade relativa.

Pelo fato dessa definição de solvente ser independente da consideração de uma estrutura formada por átomos ou moléculas, não era necessária nenhuma discussão a nível microscópico. Muitos modelos consideraram esta hipótese, e assumiram o solvente como um meio contínuo. A vantagem desta consideração refere-se ao fato de que as interações entre o solvente e o íon podem ser desconsideradas. Entretanto, estudos mais modernos já admitem que o solvente seja formado por moléculas com estrutura bem estabelecida (Chapman *et al.*, 1989; Held *et al.*, 2008).

Essas moléculas interagem entre si e com os íons presentes na solução. A descrição dessas interações é feita por modelos significativamente mais complexos. Desta maneira, o uso de ferramentas computacionais passou a ser indispensável no estudo das soluções eletrolíticas. Portanto, o emprego do solvente como sendo um meio discreto, possibilita incorporar, aos modelos de eletrólitos, interações físicas relevantes que eram desconsideradas.

Os modelos atuais destinados a descrever o comportamento das propriedades termodinâmicas de soluções contendo eletrólitos consideram diferentes interações entre as espécies presentes na solução. Isso ocorre, pois quanto maior é o número de interações consideradas, e melhor é a capacidade dos modelos em representá-las, mais acurados são os resultados obtidos. Basicamente, os modelos eletrolíticos tentam descrever as seguintes interações:

- Soluto-soluta;
- Solvente-soluta;
- Solvente-solvente;

As interações entre duas espécies iônicas (soluta-soluta) podem ocorrer por meio das seguintes formas: interações de Coulomb de longo alcance, nas quais a força existente entre as partículas é diretamente proporcional ao quadrado da distância entre elas; interações íon-dipolo induzido; atrações de curto alcance e repulsões de curto alcance.

As interações entre o solvente e as espécies iônicas são, geralmente, denominadas de solvatação e podem ocorrer de duas maneiras distintas: interações íon-dipolo induzido e interações dipolo-íon induzido.

Por fim, as interações entre duas moléculas de solvente podem ocorrer levando-se em consideração, basicamente, a atração e repulsão entre elas. De forma mais detalhada, as interações intermoleculares são do tipo: dipolo-dipolo; dipolo-dipolo induzido; dipolo induzido-dipolo induzido ou forças de dispersão; e interações de efeitos superiores.

Logo, é possível observar que são muitos os conceitos atrelados ao estudo das soluções eletrolíticas, dentre os quais se podem citar: diâmetros dos íons, efeitos de solvatação, característica do solvente e interações entre as espécies. A compreensão destes conteúdos é importante para o desenvolvimento e aplicação dos modelos destinados a soluções contendo eletrólitos. Apresentaram-se nesta seção, apenas os conceitos fundamentais relativos à equação electrolattice. Porém, muitos outros conceitos, não atribuídos a este modelo, podem ser

encontrados em diversos livros-texto (ROBINSON e STOKES, 2002; WRIGHT, 2007; LEE, 2008).

2.3. Termodinâmica das Soluções Eletrolíticas

O desenvolvimento de um modelo aplicado a soluções contendo eletrólitos tem como base os fundamentos relacionados à termodinâmica. Para isso, é importante apresentar os conceitos fundamentais desta ciência e estender a abordagem aos sistemas contendo eletrólitos.

2.3.1. Equilíbrio de Fases

A partir dos conceitos da termodinâmica clássica, sabe-se que para um sistema fechado homogêneo as relações fundamentais são dadas pelas seguintes equações:

$$dU = TdS - PdV \quad (2.1)$$

$$dH = TdS + VdP \quad (2.2)$$

$$dG = -SdT + VdP \quad (2.3)$$

$$dA = -SdT - PdV \quad (2.4)$$

em que U é a energia interna, H a entalpia, G a energia de Gibbs, A a energia de Helmholtz, S a entropia, T a temperatura, P a pressão e V o volume.

Entretanto, quando se considera um sistema aberto, a troca de massa pode ocorrer entre as barreiras do sistema. Admitindo que vários componentes (identificados como 1, 2, 3...) e seus respectivos números de mols ($n_1, n_2, n_3...$) entrem e saiam do sistema, é possível se desenvolver uma equação que relacione a energia interna em termos de suas variáveis canônicas. Estas variáveis, para sistema aberto, levam em consideração não só a entropia S e o volume V , como também, o número de mols de cada componente presente. Desta maneira:

$$U = U(S, V, n_1, n_2, \dots) \quad (2.5)$$

Uma vez que a energia interna é uma função de estado, sua diferencial total é definida como:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, n_i} dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S, n_i} dV + \sum_i \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S, V, n_j} dn_i \quad (2.6)$$

em que n_i refere-se ao número total de mols e o subscrito n_j refere-se ao número total de mols com exceção do i -ésimo componente. Pode-se estender o conceito de sistema aberto às demais variáveis termodinâmicas, obtendo-se:

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_{T, n_i} dS + \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_{S, n_i} dP + \sum_i \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{S, P, n_j} dn_i \quad (2.7)$$

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P, n_i} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T, n_i} dP + \sum_i \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j} dn_i \quad (2.8)$$

$$dA = \left(\frac{\partial A}{\partial T} \right)_{V, n_i} dT + \left(\frac{\partial A}{\partial V} \right)_{T, n_i} dV + \sum_i \left(\frac{\partial A}{\partial n_i} \right)_{T, V, n_j} dn_i \quad (2.9)$$

A partir dessas equações, fazendo-se uma analogia às relações fundamentais, observa-se que os dois primeiros termos das Eqs. (2.6) a (2.9) correspondem ao sistema fechado; desta maneira, as diferenciais podem ser substituídas pelas variáveis correspondentes, obtendo-se:

$$dU = TdS - PdV + \sum_i \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S, V, n_j} dn_i \quad (2.10)$$

$$dH = TdS + VdP + \sum_i \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{S, P, n_j} dn_i \quad (2.11)$$

$$dG = -SdT + VdP + \sum_i \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j} dn_i \quad (2.12)$$

$$dA = -SdT - PdV + \sum_i \left(\frac{\partial A}{\partial n_i} \right)_{T, V, n_j} dn_i \quad (2.13)$$

As Equações (2.10) a (2.13) correspondem à primeira forma das equações fundamentais para sistemas abertos. É notável observar que nestas quatro formas, as derivadas parciais escritas em termos de n_i são numericamente iguais. Assim:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{S,V,n_j} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i}\right)_{S,P,n_j} = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_j} = \left(\frac{\partial A}{\partial n_i}\right)_{T,V,n_j} \quad (2.14)$$

É conveniente expressar essas quatro derivadas em função de um símbolo comum, neste caso μ_i . Esta nova função recebe o nome especial de *potencial químico*.

O potencial químico é uma grandeza intensiva e corresponde à energia de Gibbs parcial molar (\bar{G}_i). Apesar das derivadas parciais serem numericamente iguais, o potencial químico não representa a energia interna parcial molar, tampouco a entalpia parcial molar, nem a energia de Helmholtz parcial molar. Isso porque as variáveis independentes T e P , escolhidas para determinar uma quantidade parcial molar, correspondem também às variáveis independentes fundamentais da energia de Gibbs. Portanto, define-se o potencial químico como:

$$\mu_i = \bar{G}_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_j} \quad (2.15)$$

Substituindo-se a Eq. (2.15) nas Eqs. (2.10) a (2.13), obtém-se:

$$dU = TdS - PdV + \sum_i \mu_i dn_i \quad (2.16)$$

$$dH = TdS + VdP + \sum_i \mu_i dn_i \quad (2.17)$$

$$dG = -SdT + VdP + \sum_i \mu_i dn_i \quad (2.18)$$

$$dA = -SdT - PdV + \sum_i \mu_i dn_i \quad (2.19)$$

Admitindo-se um sistema fechado contendo duas fases em equilíbrio, após um tempo infinito de observação, as propriedades macroscópicas do sistema não se alteram; em contrapartida, a nível microscópico, a transferência de massa entre as fases pode existir. Porém, esta transferência de massa ocorre de forma que a taxa líquida é nula. A condição suficiente e necessária para garantir que o sistema esteja no estado de equilíbrio é que a energia de Gibbs seja mínima. Assim, a variação da energia de Gibbs nas fases α e β é dada por:

$$d(n\underline{G})^\alpha = (n\underline{V})^\alpha dP - (n\underline{S})^\alpha dT + \sum_{i=1}^{nc} \mu_i^\alpha dn_i^\alpha \quad (2.20)$$

$$d(n\underline{G})^\beta = (n\underline{V})^\beta dP - (n\underline{S})^\beta dT + \sum_{i=1}^{nc} \mu_i^\beta dn_i^\beta \quad (2.21)$$

em que \underline{G} é a energia de Gibbs molar, \underline{V} é o volume molar, \underline{S} é a entropia molar, nc é o número de componentes e n é o número de mols.

Considerando que a variação da energia de Gibbs total é dada pela soma da variação de cada uma das fases, tem-se:

$$d(n\underline{G}) = d(n\underline{G})^\alpha + d(n\underline{G})^\beta \quad (2.22)$$

Substituindo-se as Eqs. (2.20) e (2.21) na Eq. (2.22), obtém-se:

$$d(n\underline{G}) = (n\underline{V})dP - (n\underline{S})dT + \sum_{i=1}^{nc} \mu_i^\alpha dn_i^\alpha + \sum_{i=1}^{nc} \mu_i^\beta dn_i^\beta \quad (2.23)$$

Admitindo-se que as fases estejam presentes em um sistema fechado, a seguinte relação é verdadeira:

$$d(n\underline{G}) = (n\underline{V})dP - (n\underline{S})dT \quad (2.24)$$

Logo, pode-se concluir que:

$$\sum_{i=1}^{nc} \mu_i^\alpha dn_i^\alpha + \sum_{i=1}^{nc} \mu_i^\beta dn_i^\beta = 0 \quad (2.25)$$

Devido à taxa líquida das transferências de massa ser nula, obtém-se:

$$dn_i^\alpha + dn_i^\beta = 0 \quad (2.26)$$

Substituindo-se Eq. (2.26) na Eq. (2.25), tem-se:

$$\sum_{i=1}^{nc} \mu_i^\alpha dn_i^\alpha - \sum_{i=1}^{nc} \mu_i^\beta dn_i^\alpha = 0 \quad (2.27)$$

Agrupando-se os termos semelhantes, assim:

$$\sum_{i=1}^{nc} (\mu_i^\alpha - \mu_i^\beta) dn_i^\alpha = 0 \quad (2.28)$$

Uma vez que a taxa de variação de um componente na fase α não é nula então, $dn_i^\alpha \neq 0$; logo a Eq. (2.28) reduz-se a:

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta \quad (i = 1, 2, \dots, nc) \quad (2.29)$$

Desta maneira, a Eq. (2.29) mostra que, no equilíbrio, o potencial químico de um componente deve ser o mesmo em todas as fases do sistema. Assim, é estabelecido o critério de equilíbrio de fases, importante condição para modelagem de sistemas eletrolíticos do tipo líquido-vapor e sólido-líquido (ZEMAITIS *et al.*, 1986).

2.3.2. Fugacidade, Atividade, Coeficiente de Fugacidade e Coeficiente de Atividade

De acordo com Prausnitz *et al.* (1999), o conceito de potencial químico é muito útil não apenas para a definição de equilíbrio de fases, como também para o estudo de reações químicas. Entretanto, esta propriedade apresenta algumas desvantagens, como por exemplo: à medida que a composição ou pressão do sistema aproxima-se de zero, o potencial químico tende a apresentar um valor correspondente ao infinito negativo. Com o propósito de contornar algumas possíveis deficiências, em 1901, G. N. Lewis propôs uma nova variável, denominada fugacidade, a qual possui unidade de pressão (LEWIS e RANDALL, 1961). A origem desta variável considera inicialmente que o potencial químico de um gás ideal, multicomponente, a temperatura constante, é dado pela seguinte equação:

$$d\mu_i^{IG} = RT d \ln P_i \quad (2.30)$$

em que R é a constante universal dos gases e P_i é a pressão parcial do componente i .

A Eq. (2.30) revela que o potencial químico de um componente, em uma mistura de gases ideais, é proporcional à pressão parcial deste componente na mistura. Usando a mesma estrutura da equação, Lewis propôs que a mudança de potencial químico para um componente de um gás real dependia de uma variável diferente da pressão parcial, a qual foi denominada de fugacidade.

Desta forma, a equação para a variação do potencial químico de um componente presente no gás real é:

$$d\mu_i = RTd \ln f_i \quad (2.31)$$

em que f_i é a fugacidade do componente i .

Integrando-se a equação (2.31), obtém-se a seguinte relação:

$$\mu_i(T, P, \mathbf{x}) = \mu_i^0(T, P^0, \mathbf{x}^0) + RT \ln \frac{f_i(T, P, \mathbf{x})}{f_i^0(T, P^0, \mathbf{x}^0)} \quad (2.32)$$

em que μ_i^0 e f_i^0 correspondem ao potencial químico e a fugacidade da espécie i , respectivamente, definidos em um estado de referência arbitrário a temperatura T , pressão P^0 e composição \mathbf{x}^0 .

Sabe-se que a baixas pressões, um gás real se comporta como gás ideal. Nesta condição, a fugacidade de um componente presente no gás passa a ser igual à sua pressão parcial. Portanto, o potencial químico de um composto i em uma mistura de gases ideais (IG) é dado pela seguinte relação:

$$\mu_i^{IG}(T, P, \mathbf{x}) = \mu_i^0(T, P^0, \mathbf{x}^0) + RT \ln \frac{P_i}{f_i^0(T, P^0, \mathbf{x}^0)} \quad (\text{baixa pressão}) \quad (2.33)$$

Subtraindo a Eq. (2.33) da Eq. (2.32), resulta:

$$\frac{\mu_i(T, P, \mathbf{x}) - \mu_i^{IG}(T, P, \mathbf{x})}{RT} = \ln \frac{f_i(T, P, \mathbf{x})}{P_i} = \ln \phi_i \quad (2.34)$$

que define o coeficiente de fugacidade do composto i na mistura, denotado por ϕ_i .

De acordo com O'Connell e Haile (2005), no caso das soluções, Lewis propôs o conceito de atividade, a fim de se determinar o quanto a fugacidade de um componente de uma solução real se desvia da fugacidade do componente puro. Assim, utilizando-se a Eq. (2.32) e considerando como estado padrão, a mesma temperatura T da mistura e uma pressão conveniente $P^{\otimes, i}$, para o componente puro i , obtém-se:

$$\frac{\mu_i(T, P, \mathbf{x}) - \mu_i^\otimes(T, P^{\otimes, i})}{RT} = \ln \frac{f_i(T, P, \mathbf{x})}{f_i^\otimes(T, P^{\otimes, i})} = \ln a_i(T, P, \mathbf{x}; f_i^\otimes) \quad (2.35)$$

em que μ_i^\otimes é o potencial químico de referência do componente puro i e a atividade do componente i na solução real é denotada por a_i .

De acordo com a Eq. (2.35), o potencial químico de um componente i em uma solução ideal é dado por:

$$\frac{\mu_i^{IS}(T, P, \mathbf{x}) - \mu_i^\otimes(T, P^{\otimes, i})}{RT} = \ln \frac{f_i^{IS}(T, P, \mathbf{x})}{f_i^\otimes(T, P^{\otimes, i})} \quad (2.36)$$

Subtraindo a Eq. (2.36) da Eq. (2.35), obtém-se:

$$\frac{\mu_i(T, P, \mathbf{x}) - \mu_i^{IS}(T, P^{\otimes, i}, \mathbf{x})}{RT} = \ln \frac{f_i(T, P, \mathbf{x})}{f_i^{IS}(T, P^{\otimes, i}, \mathbf{x})} = \ln \gamma_i(T, P, \mathbf{x}; f_i^\otimes(T, P^{\otimes, i})) \quad (2.37)$$

em que μ_i^{IS} é o potencial químico do componente i na solução ideal (*IS*) e o coeficiente de atividade do componente i na solução real é denotado por γ_i .

Para um componente i que segue a regra de Lewis-Randall em uma solução ideal:

$$f_i^{IS}(T, P^{\otimes, i}, \mathbf{x}) = x_i f_i^\otimes(T, P^{\otimes, i}) \quad (2.38)$$

Utilizando-se a Eq. (2.38) na Eq. (2.37), o coeficiente de atividade pode ser escrito como:

$$\gamma_i = \frac{f_i(T, P, \mathbf{x})}{x_i f_i^\otimes(T, P^{\otimes, i})} = \frac{a_i(T, P, \mathbf{x}; f_i^\otimes)}{x_i} \quad (2.39)$$

Baseando-se na escala de fração molar, como apresentado nas Eqs. (2.35) a (2.39), o estado de referência conveniente a ser aplicado refere-se necessariamente à solução ideal. Entretanto, muitos trabalhos apresentados na literatura consideram o coeficiente de atividade como dependente da escala molal. Desta maneira, essa propriedade é denotada como $\gamma_i^{(m)}$, em que o sobrescrito (m) corresponde à escala molal. Assim, é necessário utilizar uma referência diferente daquela escolhida para a escala de fração molar. Desse modo, a Eq. (2.35) é reescrita como:

$$\frac{\mu_i(T, P, \mathbf{m}) - \mu_i^\ominus(T, P^{\ominus,i})}{RT} = \ln \frac{f_i(T, P, \mathbf{m})}{f_i^\ominus(T, P^{\ominus,i})} = \ln(\gamma_i^{(m)} m_i)(T, P, \mathbf{m}; f_i^\ominus) \quad (2.40)$$

em que μ_i^\ominus corresponde ao potencial químico do componente i no estado de referência definido como uma solução ideal, de concentração 1 molal.

2.3.3. Coeficiente de Atividade Médio Iônico

Na seção anterior, foram definidas a atividade e o coeficiente de atividade para uma espécie i . Entretanto, é impossível a formação de soluções de eletrólitos contendo apenas cátions ou ânions. Desta maneira, é necessária a consideração de uma média, ou seja, um coeficiente de atividade médio. O potencial químico de um sal qualquer dissociado em um solvente é dado pela seguinte equação geral:

$$\mu_{Sal_{sol}} = \nu_c \mu_c + \nu_a \mu_a \quad (2.41)$$

em que ν_c e ν_a são os coeficientes estequiométricos do cátion e do ânion, respectivamente; μ_c e μ_a são os potenciais químicos do cátion e do ânion, respectivamente.

Desta maneira, a Eq. (2.40) pode ser reescrita para um sistema eletrolítico, da seguinte maneira:

$$\mu_{Sal_{sol}} = (\nu_c \mu_c^\ominus + \nu_a \mu_a^\ominus) + \nu_c RT \ln(m_c \gamma_c) + \nu_a RT \ln(m_a \gamma_a) \quad (2.42)$$

Considerando que o potencial químico padrão do sal em solução aquosa é dado por:

$$\mu_{Sal_{sol}}^\ominus = (\nu_c \mu_c^\ominus + \nu_a \mu_a^\ominus) \quad (2.43)$$

Substituindo a Eq. (2.43) na Eq. (2.42), obtém-se:

$$\mu_{Sal_{sol}} = \mu_{Sal_{sol}}^\ominus + RT \ln(m_c^{\nu_c} \gamma_c^{\nu_c}) + RT \ln(m_a^{\nu_a} \gamma_a^{\nu_a}) \quad (2.44)$$

A partir da Eq. (2.44) obtém-se a definição do coeficiente de atividade médio iônico, γ_\pm , em termos dos coeficientes de atividade do cátion e ânion:

$$\gamma_{\pm} = (\gamma_c^{\nu_c} \gamma_a^{\nu_a})^{1/\nu} \quad (2.45)$$

em que ν corresponde a soma dos coeficientes estequiométricos entre o cátion e o ânion. A partir da Eq. (2.44) é possível definir a molalidade média, cuja equação é dada por:

$$m_{\pm} = (m_c^{\nu_c} m_a^{\nu_a})^{1/\nu} \quad (2.46)$$

Por fim, a equação do potencial químico de um sal dissolvido é dada por:

$$\mu_{Sal_{sol}} = \mu_{Sal_{sol}}^{\ominus} + RT \ln(m_{\pm} \gamma_{\pm})^{\nu} \quad (2.47)$$

2.3.4. Atividade do Solvente

Em soluções eletrolíticas, também é possível a determinação da atividade do solvente, o qual para soluções aquosas corresponde à atividade da água, a_w . O potencial químico da água está relacionado com sua atividade, pela seguinte equação:

$$\mu_w = \mu_w^{\ominus} + RT \ln a_w \quad (2.48)$$

em que o potencial químico padrão é arbitrado, por conveniência, para água pura a pressão e temperatura ambientes. Desta maneira, o potencial químico do solvente puro, nessas condições, será $a_w = 1$.

2.3.5. Coeficiente Osmótico

Apesar de o conceito de atividade da água ser utilizado no estudo de soluções, ele não é muito sensível à variação da quantidade de soluto presente na solução, como é o caso do coeficiente de atividade médio iônico. Quando se analisa uma solução muito diluída, devido à presença das forças de longo alcance, o coeficiente de atividade da água é muito próximo à unidade, pois a quantidade de eletrólitos é muito pequena. Assim, para essas soluções os desvios da idealidade são mais bem representados nos coeficientes de atividade dos solutos do que para a atividade da água. Assim, para se conseguir uma melhor representação numérica, prefere-se a utilização do coeficiente osmótico ϕ , definido pela seguinte equação:

$$\phi = \frac{-1000 \ln a_w}{M_w \sum_i \nu_i m_i} \quad (2.49)$$

em que M_w é a massa molar da água (18,0153 g mol⁻¹), e o somatório é aplicado sobre o número de espécies iônicas i presentes na solução. É importante observar $\phi \rightarrow 1$ à medida que $m_i \rightarrow 0$. Essa condição permite considerar a infinita diluição como um estado de referência para a solução.

2.3.6. Equação de Gibbs-Duhem

De acordo com Prausnitz *et al.* (1999), é possível caracterizar o estado intensivo de cada uma das fases de um sistema heterogêneo através de sua temperatura, pressão e do potencial químico de cada um dos componentes presentes. Entretanto, essas variáveis não independentes. Para provar-se isso, apresenta-se a dedução da equação denominada Gibbs-Duhem.

Inicialmente, é necessário considerar-se uma das fases de um sistema heterogêneo como um sistema homogêneo aberto. Para descrevê-las pode-se utilizar a Eq. (2.16). Integrando-se tal equação de um estado de massa zero ($U = S = V = n_1 = \dots = n_c = 0$) até um estado de massa finita (U, S, V, n_1, \dots, n_c) à temperatura, pressão, composição e potenciais químicos constantes (PRAUSNITZ *et al.*, 1999), obtém-se:

$$U = TS - PV + \sum_i \mu_i n_i \quad (2.50)$$

Sabendo-se que U é uma função de estado, a Eq. (2.50) independe do caminho de integração. Assim, diferenciando-se essa equação, obtém-se:

$$dU = TdS + SdT - PdV - VdP + \sum_i \mu_i dn_i + \sum_i n_i d\mu_i \quad (2.51)$$

Comparando-se as Eqs. (2.16) e (2.51), obtém-se a relação de Gibbs-Duhem:

$$SdT - VdP + \sum_i n_i d\mu_i = 0 \quad (2.52)$$

Além de mostrar que a temperatura, pressão e potencial químico são variáveis dependentes, a relação estabelecida pela Eq. (2.52) é importante, pois serve como teste de validade para muitos modelos aplicados a descrever sistemas contendo eletrólitos.

Considerando um sistema contendo um sal dissolvido em água, a pressão e temperatura constantes, é possível reduzir-se a Eq. (2.52) a:

$$n_w d\mu_w + n_{sal} d\mu_{sal} = 0 \quad (2.53)$$

Aplicando-se à Eq. (2.53) o potencial químico da água e o potencial químico do sal, correspondendo às Eqs. (2.47) e (2.48), respectivamente, obtém-se:

$$n_w d \ln a_w + n_{sal} \nu d \ln (m_{\pm} \gamma_{\pm}) = 0 \quad (2.54)$$

2.3.7. Relação entre o Coeficiente de Atividade Médio Iônico e o Coeficiente Osmótico

Para soluções eletrolíticas, a equação de Gibbs-Duhem permite relacionar o coeficiente osmótico ao coeficiente de atividade médio iônico. Partindo-se da Eq. (2.54) e isolando o termo referente à atividade da água, tem-se:

$$d \ln a_w = -\frac{n_{sal}}{n_w} \nu d \ln (m_{\pm} \gamma_{\pm}) \quad (2.55)$$

A razão entre os números de mols de sal e de água podem ser substituídos pela molalidade do sal e a massa molar da água, da seguinte maneira:

$$d \ln a_w = -\frac{m_{sal} M_w}{1000} \nu d \ln (m_{\pm} \gamma_{\pm}) \quad (2.56)$$

A atividade média iônica (a_{\pm}) é representada por:

$$a_{\pm} = m_{\pm} \gamma_{\pm} = \left[m_{sal} \left(\nu_+^{\nu_+} \nu_-^{\nu_-} \right)^{1/\nu} \right] \gamma_{\pm} \quad (2.57)$$

Denotando-se $d \ln m_{\pm} = d \ln m_{sal}$, pois $d \ln m_{\pm}$ e $d \ln m_{sal}$ diferem apenas por uma constante, e inserindo-se na Eq. (2.56) as Eqs. (2.57) e (2.49), obtém-se:

$$d \ln \gamma_{\pm} = d\phi + \frac{1}{m_{sal}}(\phi - 1) dm_{sal} \quad (2.58)$$

Para soluções diluídas, $\gamma_{\pm} \rightarrow 1$, $\phi \rightarrow 1$ e $m_{sal} \rightarrow 0$. Com essas condições, integrando-se a Eq. (2.58) obtém-se:

$$\ln \gamma_{\pm} = \phi - 1 + \int_0^{m_{sal}} \frac{\phi - 1}{m_{sal}} dm_{sal} \quad (2.59)$$

Para uma solução eletrolítica, o integrando $(\phi - 1)/m_{sal}$ diverge a $-\infty$ quando $m_{sal} \rightarrow 0$. Tal problema é solucionado, substituindo-se a variável m_{sal} por $m_{sal}^{1/2}$, como apresentado a seguir:

$$\ln \gamma_{\pm} = \phi - 1 + 2 \int_0^{m_{sal}} \frac{\phi - 1}{m_{sal}^{1/2}} dm_{sal}^{1/2} \quad (2.60)$$

O desenvolvimento do equacionamento acima mostra a relação entre os coeficientes osmótico e de atividade. Dados experimentais de atividade do solvente podem ser convertidos em valores referentes ao coeficiente osmótico por meio da Eq. (2.49). O coeficiente de atividade de um soluto (coeficiente de atividade médio iônico) pode ser determinado, então, a partir dos dados do coeficiente osmótico, obtidos por meio da Eq. (2.60). Entretanto, para este cálculo, é necessária a determinação da atividade do solvente com um alto grau de acurácia, especialmente na região de diluição (PRAUSNITZ *et al.*, 1999).

2.4. Modelos Aplicados a Soluções Eletrolíticas

A revisão bibliográfica apresentada a seguir, busca identificar os principais trabalhos publicados na literatura, cujo tema refere-se ao desenvolvimento de modelos termodinâmicos capazes de descrever o comportamento de soluções aquosas contendo eletrólitos. A inclusão de todos os modelos nesta revisão é impraticável, haja vista a grande quantidade de trabalhos desenvolvidos na área. Entretanto, com o intuito de restringir a pesquisa, utilizam-se alguns

critérios para incluir determinados estudos nesta revisão. Primeiramente, consideram-se os trabalhos mais impactantes, os quais em decorrência de sua importância são geralmente apresentados nos principais livros-texto da área; também se incluem aqueles que servem como base para estruturação do modelo proposto neste trabalho. Além disso, priorizam-se as pesquisas exclusivamente sobre soluções aquosas. Por fim, consideram-se os estudos que possuem modelagem de, pelo menos, uma das propriedades termodinâmicas. Tais como: de pressão de vapor, coeficiente de atividade médio iônico e coeficiente osmótico. Com a delimitação da revisão bibliográfica, através das considerações citadas anteriormente, pretende-se apresentar uma visão global dos diversos modelos termodinâmicos específicos às soluções aquosas eletrolíticas.

2.4.1. Modelos Primitivos

O século XIX marca o início dos estudos e das investigações aplicadas a compreender características peculiares das soluções eletrolíticas. Foi durante esse período que duas importantes descobertas foram feitas. A primeira delas é atribuída ao físico italiano Alessandro Volta (1745-1827). Seu experimento consistiu em empilhar discos de zinco e cobre alternadamente, separando-os por um tecido umedecido em solução aquosa de ácido sulfúrico. Com este aparato, era possível criar-se uma corrente elétrica, sempre que o fio condutor era ligado aos discos de zinco e de cobre das extremidades. Devido a esta experiência, Volta não só descobriu a diferença de potencial, como também inventou o primeiro gerador estático de energia elétrica. Devido a sua grande contribuição à ciência, em sua homenagem, a unidade de tensão no sistema internacional (SI) é denominada volt (V). A segunda grande descoberta foi realizada por Michael Faraday (1791-1867), o qual propôs relacionar a quantidade de material reagido de um eletrodo imerso em solução eletrolítica, com a quantidade de energia elétrica produzida (MYERS, 2005).

Estes dois experimentos possuíam uma característica em comum: a necessidade do emprego de soluções eletrolíticas. Foi por meio deles que se observou a capacidade que tais soluções tinham em conduzir corrente elétrica. Entretanto, em nenhum dos trabalhos foi explicada, detalhadamente, tal aptidão. Somente em 1883, após a realização de experimentos relacionados à passagem de corrente elétrica por meio de soluções aquosas, Svante August Arrhenius (1859-1927) desenvolveu a teoria da dissociação iônica, na qual formulou a hipótese

de que a condutividade elétrica estava relacionada à presença de íons em solução. Essa teoria só foi realmente aceita pela comunidade científica aproximadamente vinte anos após sua publicação, sendo conferido a Arrhenius o prêmio Nobel de Química, em 1903 (ARRHENIUS *et al.*, 2008).

A teoria proposta por Arrhenius foi a primeira a representar uma solução eletrolítica de forma apropriada a nível molecular. Desta maneira, no início do século XX, muitos experimentalistas foram encorajados a estudar uma grande variedade de sistemas contendo diferentes sais. Com base em seus experimentos, tendências sutis de comportamento referentes àquelas soluções, as quais se diferenciavam de outros sistemas condensados, chamaram a atenção de cientistas teóricos. Como sugestão inicial, esses pesquisadores propuseram estudar o comportamento das soluções em função da quantidade de sal presente no sistema. Assim, derivaram-se as primeiras teorias relacionadas às leis limite, cujos resultados foram muito satisfatórios, pois estavam de pleno acordo com os experimentos realizados (WOLYNES, 1980).

O primeiro modelo capaz de descrever o comportamento de soluções contendo eletrólitos foi desenvolvido por Peter Debye e Erich Hückel, em 1923. Esse modelo tinha como objetivo, o cálculo do coeficiente de atividade médio iônico para eletrólitos em termos das interações eletrostáticas entre os íons, isto porque, as interações de Coulomb eram consideradas as únicas responsáveis pela não idealidade dessas soluções. No modelo de Debye-Hückel, os íons eram considerados espécies esféricas, com diâmetro definido e carregados eletricamente. Os íons encontravam-se completamente dissociados em um meio contínuo dielétrico, denominado solvente. O solvente não possuía estrutura definida, preenchendo assim todos os espaços não ocupados pelos íons. Esta característica permitia ao modelo ignorar interações específicas entre solvente e íon (LOEHE e DONOHUE, 1997; WRIGHT, 2007).

Uma das hipóteses mais importantes do modelo de Debye-Hückel refere-se à presença de uma atmosfera iônica ao redor das espécies. Em uma análise geral deste modelo, a solução sempre apresenta característica neutra. Desta maneira, para admitir-se essa consideração, a densidade de carga da atmosfera iônica deveria variar continuamente por toda a solução. Para isso, os pesquisadores consideraram que a carga em um íon arbitrário (denominado de íon j), localizado no centro da solução, era balanceada de acordo com a variação da atmosfera iônica. Diferentemente do que foi proposto por Arrhenius, o modelo propõe uma estrutura bem definida para a distribuição dos íons em solução, pelo fato de se levar em consideração as interações eletrostáticas existentes entre as espécies. Assim, próximos ao íon j , encontram-se íons de carga

oposta, devido a atração dessas espécies. Desta maneira, com o intuito de descrever matematicamente a estrutura da solução eletrolítica, Debye e Hückel admitiram que a relação entre o potencial elétrico e a densidade de carga na atmosfera iônica seria representada pela distribuição de Boltzmann. A dedução matemática detalhada desse modelo pode ser encontrada em vários livros-texto (PILLA, 1980; CASTELLAN, 1981; ZEMAITIS *et al.*, 1986; ATKINS e PAULA, 2006; WRIGHT, 2007) ou mesmo na publicação original dos autores (DEBYE e HÜCKEL, 1923).

A equação final proposta no modelo de Debye e Hückel é apresentada a seguir:

$$\log \gamma_{\pm} = -Az_i^2 \frac{\sqrt{I}}{1 + B\dot{a}\sqrt{I}} \quad (2.61)$$

na qual

$$A = \frac{e^2 B}{2,303 \times 8\pi\epsilon_0\epsilon_r kT} \quad (2.62)$$

$$B = \left(\frac{2e^2 N}{\epsilon_0\epsilon_r kT} \right)^{1/2} \quad (2.63)$$

em que I é a força iônica, \dot{a} é a menor distância encontrada entre os íons, z é o número da carga do íon, e é a carga do íon, N é o número de Avogadro, k é a constante de Boltzmann, ϵ_r é a constante dielétrica de um meio em que cargas estão imersas, ϵ_0 é permissividade no vácuo e T a temperatura.

O modelo Debye-Hückel foi aplicado a diferentes sistemas eletrolíticos, mostrando-se satisfatório apenas para aqueles cuja concentração de eletrólitos era baixa (geralmente inferiores a 0,001 molal). Exclusivamente para essa condição, os pesquisadores propuseram a seguinte lei limitante:

$$\log \gamma_{\pm} = -Az_i^2 \sqrt{I} \quad (2.64)$$

Apesar de muitas limitações, dentre as quais se podem citar: incapacidade de representação de soluções concentradas, exclusão da consideração de interações eletrostáticas de curto alcance, representação do solvente como uma estrutura contínua, consideração de cátions e

ânions com diâmetro idênticos, o modelo de Debye-Hückel representou um grande avanço no estudo do comportamento de soluções contendo eletrólitos.

As limitações apresentadas nos resultados de Debye-Hückel serviram como inspiração para outros pesquisadores contribuírem no aprimoramento desse modelo. Uma das primeiras mudanças foi sugerida por Güntelberg (1926) (ZEMAITIS *et al.*, 1986). Nesse trabalho, o autor relata sobre a dificuldade de medir-se experimentalmente a distância de aproximação dos íons. Como proposta, admite-se um valor padrão ao termo \dot{a} da Eq. (2.61), o qual corresponde a 3,04 angstroms. Desta maneira, é possível estender a validade do modelo a soluções de concentração próximas a 0,1 molal.

Guggenheim (1935), além de aplicar a escala de fração molar ao modelo, também propõe a inclusão de um novo parâmetro de interação à equação, o qual é denominado de coeficiente de interação (B ou β). Após uma revisão detalhada de dados experimentais para várias soluções disponíveis naquela época e a utilização do novo parâmetro, Guggenheim e Turgeon (1955) ampliam a aplicação do modelo a soluções até então não estudadas, publicando dados para sistemas aquosos contendo sais 1-1, 1-2 e 2-1, cujos resultados mostram-se coerentes para concentração até 0,1 molal.

No início dos anos 70, Bromley (1972) demonstra que o parâmetro de interação de Guggenheim da equação estendida de Debye-Hückel pode ser aproximado pela soma dos parâmetros individuais das espécies iônicas presentes em solução. Nesse trabalho, é estudado o comportamento de soluções contendo íons univalentes a 298,15 K. Baseado em seus resultados, o autor salienta a importância da consideração de interações íon-solvente para representação dos sistemas, bem como das interações íon-íon, as quais são essenciais para representação de sistemas de concentração elevada. Em outro trabalho, Bromley (1973) propõe a inclusão de mais um termo no somatório do parâmetro de interação de Guggenheim, a fim de descrever o comportamento do coeficiente de atividade para sais contendo cátions e ânions de carga assimétrica e sais de dissociação parcial, levando em consideração tanto a associação iônica presente em alguns deles, quanto o efeito da alta concentração e a dependência com a temperatura. Neste trabalho, também são apresentadas equações para o cálculo de propriedades como coeficiente osmótico, capacidade calorífica parcial molar e entalpia parcial molar.

Meissner e Tester (1972) propõem um método gráfico para representação do coeficiente de atividade de eletrólitos fortes em soluções eletrolíticas, aplicável desde baixas concentrações

até a saturação. Para isso, são usados valores do coeficiente de atividade em concentrações muito acima daquelas que a equação de Debye-Hückel poderia descrever. Os autores também apresentam uma discussão entre o coeficiente de atividade e a força iônica. Utilizando-se de uma correlação, as duas propriedades são associadas da seguinte maneira:

$$I \equiv \gamma_{\pm}^{1/z_+z_-} \quad (2.65)$$

em que, I é a força iônica.

A expansão e o refinamento desse modelo original estão presentes em vários trabalhos publicados (MEISSNER e KUSIK, 1973; MEISSNER e PEPPAS, 1973). Entretanto, os resultados mais acurados para esse método de predição do coeficiente de atividade, para eletrólitos fortes em ampla faixa de temperatura e força iônica, somente são apresentados alguns anos mais tarde, por Meissner e Kusik (1978) e Meissner (1980), incluindo também a predição do comportamento de outras propriedades como pressão de vapor e densidade.

Outra série importante de trabalhos envolvendo o estudo de soluções contendo eletrólitos é apresentada por Pitzer (1973). Basicamente, seu modelo é composto pela soma de um termo eletrostático do tipo Debye-Hückel e de uma expansão virial relacionada à quantidade de eletrólitos em solução. A equação proposta para a representação da energia de Gibbs em excesso (G^E) é a apresentada a seguir:

$$\frac{G^E}{RTw_s} = f(I) + \sum_i \sum_j m_i m_j \lambda_{ij}(I) + \sum_i \sum_j \sum_k m_i m_j m_k \Lambda_{ijk} + \dots \quad (2.66)$$

na qual R é a constante dos gases, T é a temperatura, w_s é a massa de solvente em kg, m é a molalidade para dos solutos i, j e k .

Na Eq. (2.66), $f(I)$ depende da força iônica, da temperatura e das propriedades do solvente. Este termo representa as forças eletrostáticas de longo alcance presentes na solução e inclui a lei-limite de Debye-Hückel. Já $\lambda_{ij}(I)$ representa as interações de curto alcance entre duas espécies de soluto, sendo que sua dependência com a força iônica facilita a rápida convergência da expansão virial. Por fim, Λ_{ijk} representa as interações de curto alcance entre três espécies iônicas.

A expansão da energia de Gibbs em excesso foi baseada na teoria de McMillan e Mayer (1945), a qual se utiliza de uma expansão virial em termos da quantidade de soluto presente na solução para o cálculo da pressão osmótica. As equações para os coeficientes de atividade e osmótico do modelo de Pitzer são apresentadas a seguir:

$$\ln \gamma_{\pm}^{(m)} = |z_+ z_-| f^{\gamma} + m \left(\frac{2\nu_+ \nu_-}{\nu} \right) B_{MX}^{\gamma} + m^2 \left(\frac{2(\nu_+ \nu_-)^{3/2}}{\nu} \right) C_{MX}^{\gamma} \quad (2.67)$$

$$\phi - 1 = |z_+ z_-| f^{\phi} + m \left(\frac{2\nu_+ \nu_-}{\nu} \right) B_{MX}^{\phi} + m^2 \left(\frac{2(\nu_+ \nu_-)^{3/2}}{\nu} \right) C_{MX}^{\phi} \quad (2.68)$$

em que B_{MX} e C_{MX} são as constantes de cada uma das propriedades.

Pitzer aplicou essas equações para soluções contendo sais 1-1, 2-1, 1-2, 3-1 e 4-1, e descobriu que os melhores ajustes foram obtidos quando os diferentes termos da equação possuem as seguintes estruturas:

$$f^{\gamma} = -A_{\phi} \left[\frac{I^{1/2}}{1 + bI^{1/2}} + \frac{2}{b} \ln(1 + bI^{1/2}) \right] \quad (2.69)$$

$$B_{MX}^{\gamma} = 2\beta_{MX}^{(0)} + \frac{2\beta_{MX}^{(1)}}{\alpha^2 I} \left[1 - \left(1 + \alpha I^{1/2} - \frac{\alpha^2 I}{2} \right) \exp(-\alpha I^{1/2}) \right] \quad (2.70)$$

$$C_{MX}^{\gamma} = \frac{3}{2} C_{MX}^{\phi} \quad (2.71)$$

$$f^{\phi} = -A_{\phi} \frac{I^{1/2}}{1 + bI^{1/2}} \quad (2.72)$$

$$B_{MX}^{\phi} = \beta_{MX}^{(0)} + \beta_{MX}^{(1)} \exp(-\alpha I^{1/2}) \quad (2.73)$$

$$C_{MX}^{\phi} = \frac{3}{(\nu_+ \nu_-)^{1/2}} (\nu_+ \Lambda_{MMX} + \nu_- \Lambda_{MMX}) \quad (2.74)$$

em que A_{ϕ} é a constante de Debye-Hückel para o coeficiente osmótico, b é um parâmetro universal com o valor de $1,2 \text{ kg}^{1/2} \text{ mol}^{-1/2}$, α é outro parâmetro universal igual a $2,0 \text{ kg}^{1/2} \text{ mol}^{-1/2}$, os termos $\beta_{MX}^{(0)}$, $\beta_{MX}^{(1)}$ e C_{MX}^{ϕ} são parâmetros ajustáveis específicos a cada sal.

O modelo de Pitzer mostra-se estar de acordo com os dados experimentais, para diferentes tipos de sais, até concentração próxima a $6,0 \text{ mol kg}^{-1}$. Deve-se destacar que este valor corresponde à molalidade máxima para a qual muitos dos sistemas foram ajustados. Como consequência, a utilização desses parâmetros para a predição do comportamento de soluções a concentrações elevadas apresenta desvios consideráveis (PRAUSNITZ *et al.*, 2009; ZEMAITIS *et al.*, 1986).

2.4.2. Modelos Baseados no Formalismo da Energia de Gibbs em Excesso

O emprego do formalismo da energia de Gibbs em excesso é considerado a mais relevante contribuição de Pitzer para o desenvolvimento de modelos aplicados a sistemas contendo eletrólitos. Como resultado, muitos grupos de pesquisa passaram a adotar o mesmo formalismo para o desenvolvimento de suas equações, obtendo resultados satisfatórios. A fim de se analisar um pouco mais sobre essa classe de equações, a seguir, são apresentados os trabalhos mais relevantes nessa área.

Chen *et al.* (1982) desenvolveram um novo modelo de equação, o qual não possuía as desvantagens apresentadas pela extensão de uma expressão virial, sendo aplicável a uma grande quantidade de sistemas, a diferentes concentrações e temperaturas. Nesse modelo, os autores consideraram que a energia de Gibbs podia ser separada em dois termos: o primeiro referente a interações de longo alcance entre os íons, e o segundo referente a interações de curto alcance entre todas as espécies presentes na solução. Além disso, o modelo também considerava o conceito de composição local, necessário para a contabilização das interações de curto alcance, o qual possuía duas considerações fundamentais:

- 1) A composição local dos cátions em torno dos cátions, assim como dos ânions em torno dos ânions, é considerada como zero. Ou seja, a força de repulsão entre as espécies de mesma carga é extremamente elevada;
- 2) A distribuição de cátions e ânions em torno de uma molécula central de solvente é tal que a carga iônica local deve ser igual a zero.

Wilson (1964), Renon e Prausnitz (1968) com o modelo NRTL (*Non-Random Two Liquid*), e Abrams e Prausnitz (1975) com o modelo UNIQUAC (*Universal Quase Chemical*), para aquela época, já eram considerados modelos avançados para a caracterização de sistemas não eletrolíticos. Esses modelos consideram uma composição local para caracterizar as interações

de curto alcance. Por esta razão, Chen *et al.* (1982) fizeram uso do modelo NRTL para a representação desse tipo de interação, aliado à extensão do modelo de Debye-Hückel proposta por Pitzer (1980) para representação das interações de longo alcance.

O modelo proposto por Chen *et al.* (1982) possui apenas dois parâmetros binários. Seus resultados são favoráveis para reproduzir o comportamento experimental do coeficiente de atividade para soluções diluídas e concentrações moderadas (em torno de 3 molal) para sais fortes; entretanto, esse modelo não se mostra capaz de representar soluções muito concentradas tanto para sistemas contendo apenas um sal como para misturas de sais (LOEHE E DONOHUE, 1997).

Haghtalab e Vera (1988) também desenvolveram um modelo baseado na energia de Gibbs em excesso. Para contabilização das interações de longo alcance, os autores utilizam-se da teoria de Debye-Hückel. A composição local, usada para representar as interações de curto alcance, é expressa por uma equação empírica semelhante ao modelo de Wilson (PRAUSNITZ, 1968) baseada em fatores não randômicos, denominada de NRTL-NRF (NRF refere-se a *nonrandom factors*). Assim, os autores atribuíram o efeito da composição local à diferença entre a energia de interação média local e a energia de interação média da compactação (*random*). Esse modelo é capaz de correlacionar coeficiente de atividade médio iônico para soluções aquosas contendo eletrólitos desde concentrações baixas até a saturação. Outra importante característica desse modelo refere-se à capacidade de ajuste dos dados experimentais a temperaturas diferentes de 298,15 K. Haghtalab e Vera (1991) propuseram uma modificação no termo NRF da equação, com a finalidade de aprimorar os resultados obtidos para soluções aquosas contendo sais bivalentes.

Li *et al.* (1994) desenvolveram um modelo baseado na energia de Gibbs em excesso, considerando resultados da termodinâmica estatística e diferentes formas de interações eletrostáticas. A equação desenvolvida possui três termos principais, sendo que o primeiro representa as interações de longo alcance causadas por forças eletrostáticas de Coulomb, descrevendo principalmente o efeito direto das interações de carga; o segundo termo considera o efeito indireto das interações de carga, contabilizando o que os autores definem como interações de médio alcance; e, por fim, o termo responsável por contabilizar as interações sem carga, as quais são idênticas às interações de curto alcance para soluções não eletrolíticas. Nesse trabalho, são ajustados 164 parâmetros distribuídos entre 10 solventes, 18 cátions e 10 ânions. As

propriedades termodinâmicas ajustadas são: a pressão de vapor, o coeficiente de atividade médio iônico e o coeficiente osmótico, para misturas de solventes contendo apenas um sal dissolvido.

Mais recentemente, usando o formalismo de Gibbs, Papaiconomou *et al.* (2002) combinaram uma adaptação do modelo primitivo restrito da equação MSA (*Mean Spherical Approximation*) à equação e-NRTL, a qual é composta por três termos: o primeiro aplicado à interação de longo alcance expresso pela equação Pitzer-Debye-Hückel desenvolvida por Pitzer (1980); o segundo referente à equação NRTL, desenvolvida por Renon e Prausnitz (1968), para a representação das interações de curto alcance; e o terceiro referente ao termo de Born (BORN, 1920). A equação e-NRTL-MSA é usada para a modelagem do coeficiente de atividade médio iônico e do coeficiente osmótico de soluções aquosas contendo um ou dois sais e, também, sistemas ternários, contendo um sal e dois solventes.

Os modelos baseados na energia de Gibbs em excesso apresentam a vantagem de ser facilmente aplicados ao projeto de equipamentos, garantindo acurácia dos resultados para vários sistemas contendo eletrólitos. Entretanto, esses modelos não são adequados para a predição da densidade de soluções, tampouco consideram a dependência da pressão no cálculo do coeficiente de atividade (HAGHTALAB e MAZLOUMI, 2009). Em contrapartida, os modelos baseados no formalismo da energia de Helmholtz, ou equações de estado (*EOS*), são capazes de superar tais desvantagens, possibilitando uma forma alternativa de modelagem de sistemas não ideais. Desta maneira, devido a estas características, muitos pesquisadores passaram a desenvolver equações fundamentadas neste formalismo.

2.4.3. Modelos Baseados no Formalismo da Energia de Helmholtz

A origem de muitos dos modelos baseados na energia de Helmholtz baseia-se na mecânica estatística. Um exemplo refere-se àqueles gerados mediante a resolução da equação de Ornstein-Zernike por meio de aproximações. Blum (1975) e Blum e Høye (1977) aplicaram a hipótese de uma aproximação média esférica (do inglês, *mean spherical approximation*, ou simplesmente, MSA), a qual é utilizada para se caracterizar as energias de interação entre as duas partículas a partir de uma determinada distância correspondente ao valor médio entre os diâmetros das espécies analisadas, aliada ao modelo primitivo de eletrólitos, no qual o solvente é definido como um meio dielétrico contínuo. Com isso, obtiveram-se expressões analíticas para diversas propriedades termodinâmicas em excesso, dentre elas, a energia de Helmholtz, e para o

coeficiente de atividade, o potencial químico e o coeficiente osmótico. Entretanto, uma das primeiras tentativas para o desenvolvimento de uma EOS aplicada a descrever soluções contendo eletrólitos foi feita por Planche e Renon (1981), os quais aplicaram a MSA a uma extensão do modelo não primitivo de eletrólitos (a constante dielétrica é considerada como unitária). Os autores consideraram os íons como esféricos e de diferentes tamanhos, além de representar as interações de curto alcance por um potencial como a função de Dirac e as de longo alcance como interações de Coulomb. Nesse trabalho, o coeficiente osmótico de nove soluções aquosas é ajustado, apresentando excelentes resultados para as soluções de concentração até 6 molal.

Jin e Donohue (1988) desenvolveram uma equação de estado considerando as contribuições das interações molécula-molécula e íon-molécula ao modelo primitivo restrito, e também, incluindo interações íon-íon de longo alcance presentes na solução. Duas teorias são combinadas para a formação do modelo: *Pertubated-Anisotropic-Chain theory* (PACT) desenvolvida por Vimalchand *et al.* (1985) e Vimalchand (1986) para interações de curto alcance entre moléculas, e a expansão da perturbação baseada no modelo primitivo restrito de Henderson (1983). O modelo apresenta 10 termos diferentes para contabilização da energia de Helmholtz. Nesse trabalho, são analisadas 50 soluções aquosas contendo sais fortes 1-1, 2-1, 1-2 e 2-2. O coeficiente de atividade médio iônico é correlacionado pela determinação de um único parâmetro ajustável específico para cada par cátion-ânion. O diâmetro das espécies iônicas é proveniente dos resultados obtidos por Pauling (1927) e dos diâmetros de hidratação. O volume específico de soluções contendo $Mg(NO_3)_2$ a 25°C e 1 bar e NaCl de temperaturas entre 0 e 100 °C, desde 1 a 1000 bar, é predito pelo modelo, apresentando resultados muito satisfatórios. Além disso, os autores demonstraram a acurácia do modelo comparando seus resultados aos de outros trabalhos. Em outras publicações, os autores estendem a aplicação desse modelo ao cálculo de propriedades termodinâmicas de soluções aquosas contendo sais voláteis fracos (JIN E DONOHUE, 1988), e soluções aquosas contendo múltiplos sais (JIN E DONOHUE, 1991).

Fürst e Renon (1993) apresentaram um modelo contendo quatro termos, sendo o primeiro deles composto pela equação de estado desenvolvida por Schwartzentruber e Renon (1989) para interações não eletrolíticas de curto alcance; um termo para representação das interações iônicas de longo alcance, composta pela equação MSA; um termo responsável por contabilizar as interações iônicas de curto alcance; e um termo para incluir as forças repulsivas. Esse modelo apresenta a capacidade de estender a equação de estado de Soave-Redlich-Kwong (SOAVE,

1972) para soluções eletrolíticas. Além disso, é necessário apenas um parâmetro ajustável para representar sistemas contendo soluções aquosas constituídas por sais fortes, uma vez que a correlação de Stokes e Pauling, para a determinação dos diâmetros das espécies iônicas, é usada. São apresentadas correlações do coeficiente osmótico de 28 sistemas aquosos contendo apenas um sal. Também, são apresentadas as predições do coeficiente osmótico para 30 sistemas aquosos contendo dois sais.

Outro modelo destinado a descrever o comportamento de soluções eletrolíticas, baseado no formalismo da energia de Helmholtz, foi desenvolvido por Wu e Prausnitz (1998). Nesse trabalho, é apresentado um procedimento teórico para o desenvolvimento de uma equação de estado aplicada a descrever o comportamento de sistemas contendo água, sais e hidrocarbonetos. Tal procedimento é similar ao proposto por Economou e Tsonopoulos (1997). O modelo é uma extensão da equação de Peng-Robinson (PENG e ROBINSON, 1976), feita por meio da inclusão de três termos, sendo cada um deles referentes à interação de associação (ligação de hidrogênio), à interação de Coulomb e ao termo de Born (BORN, 1920), o qual é utilizado para contabilizar a variação da energia de Helmholtz de um íon no vácuo e sua posterior inclusão na solução. São apresentados resultados para a correlação da atividade da água e do coeficiente de atividade médio iônico para solução aquosa de NaCl, além da modelagem de sistemas contendo misturas compostas por água, hidrocarbonetos e sais.

Utilizando-se a mesma equação de referência proposta por Wu e Prausnitz (1998), Myers *et al.* (2002) apresentaram uma extensão da equação de Peng-Robinson (1976), formada pelos termos de Born (BORN, 1920), para contabilização das interações de solvatação dos íons, e pelo termo MSA, o qual refere-se à equação simplificada proposta por Harvey *et al.* (1988). A aproximação imposta no termo MSA assume que todos os íons do sistema possuem o mesmo diâmetro resultante da seguinte média:

$$\sigma = \frac{\sum_{ions} n_i \sigma_i}{\sum_{ions} n_i} \quad (2.75)$$

na qual σ corresponde ao diâmetro médio e a soma é feita sobre todas as espécies iônicas i presentes na solução.

Também nesse trabalho, Myers *et al.* (2002) apresentam um diagrama do caminho termodinâmico necessário para o desenvolvimento de sua equação. Esse diagrama é uma ilustração de como diferentes interações são contabilizadas na concepção de seu modelo. Além disso, os autores apresentam o ajuste do coeficiente de atividade médio iônico para 138 soluções aquosas até 6 molal, a 25°C e 1 bar. Para a regressão dessa propriedade, são necessários três parâmetros ajustáveis, sendo eles, os parâmetros a e b da equação de Peng-Robinson e o diâmetro médio do sal. Usando-se esses parâmetros, os autores ressaltaram a possibilidade de se extrapolar o valor do coeficiente de atividade médio iônico para soluções cuja concentração é superior a 6 molal. Além disso, é apresentado um ajuste exclusivo a seis soluções, a fim de se correlacionar coeficiente de atividade médio iônico, coeficiente osmótico, energia de hidratação e densidade de soluções a temperaturas entre 25°C e 300°C, e pressão entre 1 bar e 300 bar. Esse ajuste inclui, além dos parâmetros anteriormente citados, outros dois referentes à temperatura e à atração de van der Waals.

Radia *et al.* (2007) propõem uma extensão do modelo CPA (*Cubic Plus Association*), composta pela combinação de uma equação cúbica, Soave (1972), e um termo de associação (para contabilizar as interações entre as moléculas de solvente, que para esse caso se refere a água), desenvolvido por Wertheim (1984). A extensão é feita por meio da inclusão dos termos de Born (BORN, 1920) e uma simplificação da equação MSA, respectivamente, desenvolvidos por Born (1920) e Fürst e Renon (1993). Esse trabalho apresenta uma discussão referente à utilização de dois modelos para descrever a constante dielétrica. Os autores concluíram que o modelo de Simonin *et al.* (1999), possibilita obter-se resultados mais acurados de soluções aquosas de NaCl e CaCl₂, quando comparado ao modelo de Pottel (1973). Com a inclusão do modelo mais apropriado para a constante dielétrica na equação de estado desenvolvida por eles, são apresentados os cálculos para o coeficiente osmótico e para o volume molar aparente de 10 soluções eletrolíticas aquosas, cada qual contendo apenas um sal, por meio da determinação de três parâmetros ajustáveis específicos a cada um dos íons.

Outras equações pertencentes ao formalismo da energia de Helmholtz, que tiveram desenvolvimento realmente significativo nos últimos 20 anos, aplicadas tanto no meio acadêmico quanto no setor industrial, referem-se às equações denominadas SAFT, as quais são baseadas na teoria estatística do fluido associado (do inglês, *Statistical Associated Fluid Theory*). Essa teoria foi desenvolvida por Chapman *et al.* (1989), baseando-se no conceito da teoria da perturbação,

criado por Wertheim (1984). Uma revisão detalhada do desenvolvimento das equações SAFT é apresentada por Economou (2002), com ênfase nas principais generalizações e modificações de equações destinadas à descrição do comportamento de fluidos reais. Uma das primeiras equações SAFT a ser aplicada a soluções eletrolíticas foi desenvolvida Galindo *et al.* (1999), usando uma forma estendida à fluidos contendo associação de cadeias de moléculas com potencial atrativo de diferente ordens, conhecida como SAFT-VR. Nessa equação, a contabilização das interações eletrostáticas é feita pelo termo MSA. São analisadas soluções aquosas e correlacionadas as propriedades de pressão de vapor e densidade, por meio da determinação de apenas um parâmetro específico ao íon. Gil-Villegas *et al.* (2001) utilizaram-se da equação de Galindo *et al.* (1999) a fim de avaliar seus detalhes e propor um ajuste para aprimorá-la. As mudanças propostas pelos autores baseiam-se na inclusão de termos responsáveis pela contabilização de interações de associação (importantes para representar ligações de hidrogênio entre moléculas de água), iônicas e entre monômeros. Os autores analisaram o comportamento do coeficiente médio iônico, da densidade e da pressão de vapor, exclusivamente para uma solução contendo NaCl, obtendo excelentes resultados.

Cameretti *et al.* (2005) propuseram a extensão da equação PC-SAFT, na qual três termos caracterizam as interações de repulsão, dispersão e associação, pela adição de um termo referente a interações eletrostáticas, baseado na teoria de Debye-Hückel. Mediante esta mudança, a equação recebeu a denominação de ePC-SAFT. Nesse trabalho, a densidade de 12 soluções aquosas contendo um sal é correlacionada usando-se dois parâmetros ajustáveis, sendo estes referentes ao parâmetro de interação e ao diâmetro do íon. Também, são apresentados resultados de predição para a pressão de vapor de soluções contendo um e dois sais dissolvidos. Os resultados mostram-se coerentes com os dados experimentais.

Tan *et al.* (2005) utilizaram-se da equação SAFT junto de um termo referente à equação MSA, desconsiderando as associações entre os íons, para modelar pressão de vapor, coeficiente de atividade médio iônico, coeficiente osmótico e densidade de seis soluções eletrolíticas aquosas a 25°C. Para isso, os autores ajustaram quatro parâmetros específicos aos íons. Os autores também apresentam a correlação da pressão de vapor da solução de NaCl a diferentes temperaturas. Com esses resultados é possível comprovar-se a dependência de alguns parâmetros com a temperatura.

Ji e Adidharma (2006) publicaram um trabalho a fim de estender os resultados obtidos por Tan *et al.* (2005) para soluções aquosas contendo misturas de sais. Para isso eles utilizaram a estratégia de estimação considerando parâmetros específicos aos íons e a equação SAFT2, a qual considera as interações de esfera rígida, de dispersão, de cadeia e iônicas para contabilizar a energia de Helmholtz. Os detalhes da equação são apresentados em um trabalho anterior publicado pelos mesmos autores (TAN *et al.*, 2006), no qual um grupo de 5 cátions e 6 ânions são ajustados simultaneamente a dados experimentais de densidade e coeficiente de atividade médio iônico de 24 soluções aquosas contendo um único sal a 298.15 K. Com esses resultados, os autores apresentaram uma série de previsões incluindo coeficiente osmótico, densidade, pressão de vapor para soluções aquosas contendo dois sais, e densidade de soluções aquosas contendo três e quatro sais. Por fim, os autores também apresentaram as previsões dessas propriedades para uma solução de composição equivalente à água do mar. Os resultados apresentados são muito acurados, especialmente pelo fato de se basearem apenas na obtenção de 4 parâmetros ajustáveis para cada íon.

Lin *et al.* (2007) comparam quatro equações destinadas ao cálculo de propriedades termodinâmicas de soluções eletrolíticas. O principal objetivo era definir qual das equações seria mais apropriada para o cálculo de equilíbrio de fases de sistemas eletrolíticos multicomponentes. Para isso, são analisadas as equações de estado propostas Myers *et al.* (2002), uma equação modificada de Myers proposta pelos autores, uma equação semelhante à proposta por Wu e Prausnitz (1998) com a substituição do termo referente à Peng-Robinson e a inclusão do termo de Soave-Redlich-Kwong (SRK), e por fim, a equação de SRK estendida com um termo de Debye-Hückel. São analisadas as propriedades de volume molar aparente, coeficiente de atividade médio iônico, coeficiente osmótico e equilíbrio sólido-líquido. Muitas dessas propriedades não haviam sido determinadas nos trabalhos originais em que foram propostas; mesmo assim, apresentaram resultados satisfatórios, mesmo para a formação de diagramas de fase.

Held *et al.* (2008) ampliaram os resultados obtidos com a equação desenvolvida por Cameretti *et al.* (2005) modelando 115 sistemas eletrolíticos aquosos. Para isso, os autores correlacionaram o coeficiente de atividade médio iônico a 25°C e a densidade, determinando dois parâmetros ajustáveis para cada íon, sendo estes referentes ao diâmetro e a energia de dispersão dos íons hidratados. A partir dos valores dos parâmetros obtidos, os autores predisseram a

pressão de vapor. Todos os resultados apresentados são coerentes aos dados experimentais, descrevendo-os com muita acurácia.

Kim e Lee (2008) apresentaram uma equação de estado baseada nos fluidos reticulados (*lattice*), considerando quatro termos referentes às seguintes interações: física, de associação, de longo alcance e a contribuição para carga de partículas. A contribuição de longo alcance foi definida pelo termo MSA primitivo de Blum e Høye (1977). Para a correlação de coeficiente de atividade médio iônico, densidade e coeficiente osmótico foram necessários três parâmetros ajustáveis, sendo estes específicos a cada um dos sais estudados. O modelo foi capaz de correlacionar propriedades termodinâmicas de maneira muito satisfatória a concentrações superiores a 10 molal.

Recentemente, Lee e Kim (2009) usaram o mesmo procedimento apresentado por Myers (2002) para o desenvolvimento de sua equação de estado, a qual considera a energia de Helmholtz de uma solução contendo eletrólitos composta pela soma de contribuições dos termos de Born (BORN, 1920), da equação PC-SAFT, e da equação MSA primitiva. Na regressão dos dados experimentais, para cada íon é necessário se utilizar de quatro parâmetros ajustáveis, dos quais dois são energéticos e os outros dois referem-se aos diâmetros de hidratação e iônico. Nesse trabalho, a densidade e o coeficiente de atividade médio iônico de 26 soluções aquosas eletrolíticas foram correlacionados. O coeficiente osmótico e a atividade da água foram preditos a partir dos parâmetros específicos de cada íon e os resultados para todas as propriedades termodinâmicas modeladas são muito satisfatórios. Os autores estenderam a aplicação do modelo realizando a predição do coeficiente osmótico, densidade e coeficiente de atividade médio iônico a 298,15 K de soluções aquosas contendo dois sais. Os resultados destas predições apresentaram desvios médios inferiores a 3%, comprovando assim, a acurácia do modelo.

Santos (2010), em sua tese de doutorado, propôs a extensão da equação de estado Mattedi-Tavares-Castier (MTC) aplicada a descrever o comportamento de propriedades termodinâmicas de sistemas contendo eletrólitos, incluindo os termos de Born e MSA. A equação MTC foi desenvolvida inicialmente por Tavares (1992), baseando-se na termodinâmica estatística e nos trabalhos de Flory (1941), Huggins (1941) e Abrams e Prausnitz (1975) com o modelo UNIQUAC, os quais consideravam a ideia de divisão do espaço em retículos (*lattice*), sem forma pré-estabelecida, a fim de se caracterizar diferentes substâncias. Tavares desenvolveu seu modelo considerando a possibilidade de alguns desses retículos permanecerem vazios, para assim,

contabilizar o efeito da pressão sobre as propriedades dos compostos analisados. Tal característica, não considerada nos trabalhos anteriores, possibilitou variar a quantidade de espaços vazios a fim de se obter um determinado volume e, por consequência, uma determinada densidade. Mattedi *et al.* (1998) apresentaram em seu trabalho o desenvolvimento completo para obtenção da equação MTC por meio da teoria de van der Waals generalizada, aliando um termo combinatorial de Staverman-Guggenheim, considerando na molécula de solvente regiões de características diferentes, cada qual definida como região doadora de elétrons (α), região receptora de elétrons (β) e região de dispersão (D). Aplicada ao modelo desenvolvido por Tavares, essa nova abordagem proposta por Mattedi *et al.* (1988) permitiu prever propriedades de sistemas, os quais ainda não possuíam dados experimentais disponíveis. Desta forma, a nova equação MTC foi usada com sucesso na correlação de dados experimentais de pressão de vapor de alcanos e álcoois, e na predição da pressão de vapor de alcanos puros pesados (Santos *et al.*, 2010; Santos *et al.*, 2011). Além disso, era possível calcular o equilíbrio líquido-vapor para misturas de alcanos e álcoois sob ampla faixa de temperatura.

Baseado na acurácia com que a equação MTC descreve diferentes solventes, Santos (2010) resolveu estendê-la a sistemas contendo eletrólitos, incorporando à equação termos pertinentes a descrever o comportamento da interação entre as espécies iônicas e o solvente. Para isso, semelhantemente ao modelo proposto por Myers (2002), o termo de Born, desenvolvido por Born (1920), e o termo MSA, o qual corresponde a uma simplificação proposta por Harvey *et al.* (1988), foram utilizados para contabilizar a energia de hidratação dos íons e as interações de longo alcance, respectivamente. Além disso, o novo modelo considera a contabilização da energia de curto alcance por meio do termo MTC, uma vez que este é capaz de contabilizar as ligações de hidrogênio e as interações intermoleculares entre as diferentes regiões do solvente. A regressão dos dados experimentais de sistemas contendo eletrólitos utilizou o valor dos parâmetros dos solventes puros, determinados anteriormente a este procedimento, considerando-se a equação MTC. Cada solvente necessita de seis parâmetros ajustáveis para sua caracterização, sendo eles: áreas superficiais dos grupos D , α e β , energia de interação entre grupos α e β (ligação de hidrogênio), energia de interação entre grupos de dispersão (qualquer interação diferente de α - β) e um parâmetro dependente da temperatura para interações do tipo dispersão.

O ajuste dos dados experimentais de coeficiente de atividade médio iônico de soluções eletrolíticas foi feito mediante determinação de quatro parâmetros ajustáveis, sendo eles: energia

de interação solvente-sal, área superficial do sal, diâmetro do sal, energia de interação entre os íons. O autor também fez uso de algumas simplificações a fim de reduzir o número de parâmetros ajustáveis, como por exemplo, considerar que todas as interações entre o solvente-íon e íon-íon são independentes da temperatura. O coeficiente de atividade médio iônico a 298.15 K e 1 bar foi correlacionado para 14 soluções aquosas, 5 soluções contendo metanol, 2 soluções contendo etanol e 1 solução contendo 2-propanol, as quais consideravam apenas um sal dissolvido. Todos os resultados obtidos com o modelo descrevem acuradamente o comportamento experimental.

2.4.4. Comentários Finais

Dentre vários pontos abordados na revisão bibliográfica, de forma geral, os modelos aplicados a descrever o comportamento de soluções eletrolíticas são classificados de acordo com o formalismo usado em seu desenvolvimento. Desta maneira, eles podem ser denominados como modelo da energia de Gibbs em excesso ou modelo para a energia de Helmholtz. As equações definidas em termos da energia de Helmholtz permitem o cálculo da densidade de forma direta, além de contabilizarem a influência da pressão nas propriedades termodinâmicas. Estas características, além de demonstrarem a vantagem desta classe de modelos frente ao outro grupo de equações, servem como justificativa ao fato de mais pesquisas estarem focadas no desenvolvimento de equações fundamentais.

Outra consideração relevante refere-se ao fato de muitas das equações de estado utilizadas atualmente serem formadas pela união de termos responsáveis por contabilizar diferentes interações intermoleculares das espécies presentes nas soluções. Observa-se que os modelos mais acurados apresentam pelos menos um termo para representação das interações de curto e longo alcance, além da consideração da hidratação dos íons, associação, entre outros fenômenos. Geralmente são empregados termos como de Born e MSA, aliados a uma equação de estado.

Além disso, percebe-se que as propriedades termodinâmicas mais correlacionadas e previstas por modelos aplicados a soluções eletrolíticas são o coeficiente de atividade médio iônico e o coeficiente osmótico. Poucos são os modelos disponíveis na literatura que descrevem o comportamento da pressão de vapor de soluções contendo eletrólitos. Assim, considerando a importância destas propriedades no projeto, operação e otimização de diversos processos relacionados à dessalinização, e o fato do trabalho de Santos (2010) abordar exclusivamente o coeficiente de atividade médio iônico, identificou-se a possibilidade de se ampliar a aplicação da

equação de estado proposta por ele, modelando simultaneamente essas três propriedades termodinâmicas por meio de um conjunto de parâmetros específicos.

Finalmente, outro ponto importante, e que merece uma investigação mais aprofundada, refere-se ao fato dos parâmetros das soluções eletrolíticas estarem relacionados exclusivamente com o sal presente na solução ou com o grupo de íons que o constitui. Essas duas abordagens são amplamente divulgadas na literatura. Entretanto nenhum dos trabalhos aqui relatados compara essas duas formas de obtenção dos parâmetros ajustáveis; sendo assim, é possível criar-se mais uma possibilidade de investigação.

CAPÍTULO 3

Equação de Estado: Electrolattice

3.1. Introdução

O modelo electrolattice é assim denominado devido à junção das palavras “*electrolyte*” e “*lattice*”. Enquanto a primeira palavra refere-se ao tipo de solução para a qual o modelo é destinado, a segunda relaciona-se com a hipótese de que a solução pode ser representada pela união de micro espaços denominados retículos (do inglês, *lattice*). Esta consideração também é aplicada ao modelo MTC, desenvolvido por Mattedi *et al.* (1998). Uma vez que o modelo electrolattice corresponde a uma extensão da equação MTC, a teoria dos retículos deve ser necessariamente empregada neste modelo.

De forma geral, este capítulo apresenta inicialmente a estratégia proposta por Myers *et al.* (2002) para desenvolvimento de diferentes equações de estado, destinadas a calcular propriedade de soluções contendo eletrólitos. Em seguida, é reportado o detalhamento completo do equacionamento do modelo electrolattice. Convencionou-se discutir cada um dos termos separadamente, uma vez que eles representam diferentes interações entre as espécies da solução. A equação MTC, responsável pela caracterização das energias de curto alcance, é discutida na seção 3.3. Já termo de Born, necessário para a determinação da energia de hidratação das espécies iônicas, é apresentado na seção 3.4. Por fim, o termo MSA, essencial para contabilização das interações longo alcance, é reportado na seção 3.5.

É importante ressaltar que o modelo electrolattice aqui detalhado inclui algumas alterações do modelo original proposto por Santos (2010). A principal delas, refere-se a inclusão de novas equações destinadas ao cálculo dos parâmetros específicos de área e de volume das espécies iônicas, relacionando-os diretamente ao diâmetro dessas espécies.

3.2. EdE electrolattice

A equação de estado (EdE) electrolattice foi desenvolvida por Santos (2010) com o objetivo de descrever o comportamento de soluções eletrolíticas, isto é, aquelas que contêm íons dissolvidos. A equação é formulada com base na soma de três termos da energia de Helmholtz,

cada qual representando um tipo de interação específica, com base na estratégia de desenvolvimento de equações de estado apresentada por Myers *et al.* (2002). A EdE electrolattice estende a EdE MTC (Mattedi-Tavares-Castier) proposta por Mattedi *et al.* (1998) com a inclusão dos termos de Born e MSA (*Mean Spherical Approximation*). Tal inclusão de termos resulta em um caminho termodinâmico composto de quatro etapas:

- **Etapa I** – Considera-se que uma mistura de íons e moléculas possui temperatura T e volume V . Admitindo um comportamento hipotético de gás ideal, a interação entre as espécies é nula. Desta maneira, se as cargas dos íons presentes na solução são retiradas, observa-se a formação de espécies hipoteticamente neutras na presença de um solvente. Esta é a primeira mudança na energia de Helmholtz, a qual é contabilizada por um dos termos da equação de Born, ΔA_{Born}^{dis} , para íons no vácuo.
- **Etapa II** – As forças atrativas (dispersão) e repulsivas (volume de exclusão) de curto alcance são contabilizadas por meio da EdE MTC, resultando no segundo termo da variação da energia de Helmholtz, definido como ΔA^{MTC} .
- **Etapa III** – Nesta etapa, os íons são novamente carregados eletricamente. A variação da energia de Helmholtz devido à presença de íons em um solvente (dielétrico) é contabilizada pelo segundo termo da equação de Born, ΔA_{Born}^{chg} .
- **Etapa IV** – As interações de longo alcance entre os íons são consideradas pelo termo MSA, ΔA^{MSA} .

Estas quatro etapas do caminho termodinâmico podem ser representadas esquematicamente como mostrado a seguir:

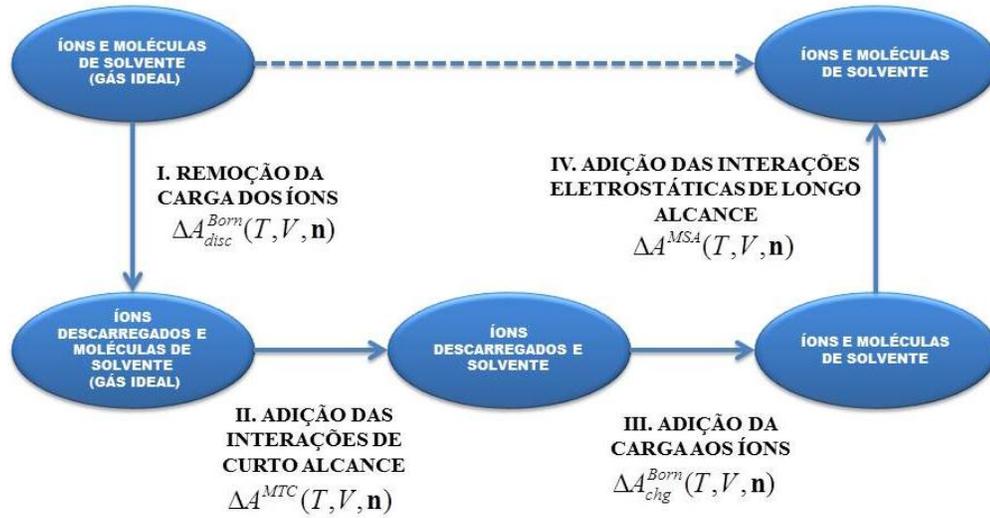


Figura 3.1: Diagrama termodinâmico para o desenvolvimento da EdE electrolattice, baseado no trabalho de (MYERS *et al.*, 2002).

Matematicamente, a energia de Helmholtz da EdE electrolattice é resultante da soma dos termos das etapas I a IV mostradas anteriormente. Dessa maneira, tem-se que:

$$A(T, V, \mathbf{n}) = A^{MTC}(T, V, \mathbf{n}) + \Delta A^{Born}(T, V, \mathbf{n}) + \Delta A^{MSA}(T, V, \mathbf{n}) \quad (3.1)$$

na qual

$$A^{MTC}(T, V, \mathbf{n}) = A^{IGM}(T, V, \mathbf{n}) + \Delta A^{MTC}(T, V, \mathbf{n}) \quad (3.2)$$

$$\Delta A^{Born}(T, V, \mathbf{n}) = \Delta A_{disc}^{Born}(T, V, \mathbf{n}) + \Delta A_{chg}^{Born}(T, V, \mathbf{n}) \quad (3.3)$$

na qual T é a temperatura do sistema, V é volume do sistema e \mathbf{n} é o vetor do número de mols dos constituintes da mistura (incluindo íons), A^{IGM} é a energia de Helmholtz dos gases ideais correspondente ao estado de referência, A^{MTC} é a contribuição da EdE MTC à energia de Helmholtz incluindo efeitos atrativos e repulsivos e ΔA^{MTC} é a contribuição da EdE MTC à energia de Helmholtz desconsiderando a contribuição dos gases ideais.

Substituindo a Eq. (3.2) em (3.1) e rearranjando, obtém-se a energia de Helmholtz residual (A^R):

$$A(T, V, \mathbf{n}) - A^{IGM}(T, V, \mathbf{n}) = A^R(T, V, \mathbf{n}) = \Delta A^{MTC} + \Delta A^{Born} + \Delta A^{MSA} \quad (3.4)$$

na qual A^R refere-se à energia de Helmholtz residual da EdE electrolattice, aqui definida como a diferença entre as energias de Helmholtz da mistura e a energia de Helmholtz de uma mistura de gases ideias nas mesmas condições de temperatura, volume e número de mols.

Para obter-se a equação electrolattice em termos da pressão (P), é necessário diferenciar a Eq. (3.1) em relação ao volume mantendo-se a temperatura e o número de mols constantes. Assim:

$$P = -\left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_{T,\mathbf{n}} \quad (3.5)$$

em que

$$\left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_{T,\mathbf{n}} = \left(\frac{\partial A^{MTC}}{\partial V}\right)_{T,\mathbf{n}} + \left(\frac{\partial \Delta A^{Born}}{\partial V}\right)_{T,\mathbf{n}} + \left(\frac{\partial \Delta A^{MSA}}{\partial V}\right)_{T,\mathbf{n}} \quad (3.6)$$

Logo,

$$\frac{P}{RT} = \frac{P^{MTC}}{RT} + \frac{\Delta P^{Born}}{RT} + \frac{\Delta P^{MSA}}{RT} \quad (3.7)$$

O potencial químico residual da espécie i é obtido diferenciando-se a Eq. (3.1) com relação ao número de mols de cada componente, mantendo-se a temperatura, o volume e o número de mols das espécies diferentes de i constantes:

$$\frac{\mu_i^R}{RT} = \frac{1}{RT} \left(\frac{\partial A^R(T, V, \mathbf{n})}{\partial n_i} \right)_{T, V, n_{j \neq i}} = \frac{\Delta \mu_i^{MTC}}{RT} + \frac{\Delta \mu_i^{Born}}{RT} + \frac{\Delta \mu_i^{MSA}}{RT} \quad (3.8)$$

na qual $\mu_i^R = \mu_i(T, V, \mathbf{n}) - \mu_i^{IGM}(T, V, \mathbf{n})$ corresponde ao potencial químico residual, aqui definido como a diferença entre o potencial químico de uma mistura real e o potencial químico de uma mistura de gases ideias nas mesmas condições de temperatura, volume e número de mols.

O coeficiente de fugacidade para cada componente na mistura é uma importante propriedade para calcular-se o equilíbrio de fases. A relação entre o coeficiente de fugacidade e o potencial químico de um componente i é dada por:

$$\phi_i(T, P, \mathbf{n}) = \exp \left[\frac{\mu_i(T, P, \mathbf{n}) - \mu_i^{IGM}(T, P, \mathbf{n})}{RT} \right] \quad (3.9)$$

na qual $\mu_i^{IGM}(T, P, \mathbf{n})$ é o potencial químico de um componente i cujo comportamento é semelhante ao de gás ideal nas mesmas condições de temperatura, pressão e número de mols.

A Eq. (3.9) expressa o coeficiente de fugacidade como função da diferença entre o potencial químico do componente i em um fluido real e em uma mistura de gás ideal, calculados à mesma pressão. É conveniente que o coeficiente de fugacidade seja calculado com potenciais químicos em função da temperatura e do volume, uma vez que o desenvolvimento da equação de estado electrolattice baseia-se na energia de Helmholtz. Assim, para um fluido real com pressão (P), temperatura (T) e número de mols (\mathbf{n}) especificado, o volume é diretamente definido como V . Portanto, para o potencial químico:

$$\mu_i(T, P, \mathbf{n}) = \mu_i(T, V, \mathbf{n}) \quad (3.10)$$

Entretanto, o valor do potencial químico para um gás ideal calculado nas mesmas condições de P , T e \mathbf{n} do fluido real é diferente do calculado a T , V e \mathbf{n} , já que os volumes em cada um dos grupos de variáveis são diferentes. Assim:

$$\mu_i^{IGM}(T, P, \mathbf{n}) \neq \mu_i^{IGM}(T, V, \mathbf{n}) \quad (3.11)$$

De acordo com Myers (2005), é possível relacionar o potencial químico $\mu_i^{IGM}(T, P, \mathbf{n})$ e $\mu_i^{IGM}(T, V, \mathbf{n})$ por meio da seguinte expressão:

$$\mu_i^{IGM}(T, P, \mathbf{n}) = \mu_i^{IGM}(T, V, \mathbf{n}) - RT \ln Z \quad (3.12)$$

Assim, substituindo as Eqs. (3.10) e (3.12) em (3.9) obtém-se:

$$\varphi_i(T, P, \mathbf{n}) = \exp \left[\frac{\mu_i(T, V, \mathbf{n}) - \mu_i^{IGM}(T, V, \mathbf{n}) + RT \ln Z}{RT} \right] \quad (3.13)$$

$$\varphi_i(T, P, \mathbf{n}) = \frac{nRT}{PV} \exp \left[\frac{\mu_i(T, V, \mathbf{n}) - \mu_i^{IGM}(T, V, \mathbf{n})}{RT} \right] \quad (3.14)$$

em que,

$$\frac{\mu_i^R}{RT} = \frac{\mu_i(T, V, \mathbf{n}) - \mu_i^{IGM}(T, V, \mathbf{n})}{RT} = \frac{\Delta\mu_i^{MTC}}{RT} + \frac{\Delta\mu_i^{Born}}{RT} + \frac{\Delta\mu_i^{MSA}}{RT} \quad (3.15)$$

Portanto, o coeficiente de fugacidade pode ser escrito em função dos termos da equação:

$$\varphi_i(T, P, \mathbf{n}) = \frac{1}{Z} \exp\left[\frac{\Delta\mu_i^{MTC}}{RT}\right] \exp\left[\frac{\Delta\mu_i^{Born}}{RT}\right] \exp\left[\frac{\Delta\mu_i^{MSA}}{RT}\right] \quad (3.16)$$

Cada um dos termos da equação electrolattice será apresentado em maiores detalhes nas próximas seções.

3.3. Contribuição de Curto Alcance (EdE MTC)

A equação de estado MTC, utilizada para contabilizar as interações de curto alcance de atração e repulsão, baseia-se na teoria de van der Waals generalizada, permitindo que a energia de Helmholtz seja contabilizada pela soma das contribuições atérmica (A_{at}^{MTC}) e residual (A_{resi}^{MTC}). A distribuição espacial das moléculas é definida com base no Modelo do Gás Reticulado (*lattice*). Neste modelo, o fluido com volume total V é representado por um retículo composto por células. Este retículo, de volume fixo v^* , é ocupado por 1 mol de células. Células vazias podem ser consideradas para contabilizarem-se efeitos volumétricos. Cada molécula do fluido é dividida em regiões com características próprias, independente do tipo de molécula. Desta forma, as equações que constituem o termo MTC são:

$$A^{MTC}(T, V, \mathbf{n}) = A_{at}^{MTC}(T, V, \mathbf{n}) + A_{resi}^{MTC}(T, V, \mathbf{n}) \quad (3.17)$$

em que

$$\begin{aligned} A_{at}^{MTC}(T, V, \mathbf{n}) = & -RT \sum_{i=1}^{nc} n_i \ln(f_i(T)) + RT \sum_{i=1}^{nc} \ln n_i! + RT \ln(M - r.n)! + \\ & + RT \left(\frac{z}{2} - 1\right) \ln M! - RT \sum_{i=1}^{nc} \ell_i n_i \ln M - RT \frac{z}{2} [\ln(M - n.r + q.n)!] \end{aligned} \quad (3.18)$$

$$A_{resi}^{MTC}(T, V, \mathbf{n}) = RT \Psi \sum_{i=1}^{nc} \sum_{a=1}^{ng} n_i v_i^a Q^a \ln \left(\frac{\tilde{v} - 1 + q/r}{\tilde{v} - 1 + (q/r)\Xi^a} \right) \quad (3.19)$$

na qual v_i^a corresponde ao número de regiões do tipo a em uma molécula do tipo i , ng é o número total de regiões, nc é o número de componentes, Q^a é a área superficial de uma região do tipo a , z

é o número de coordenação do retículo ($z=10$), Ψ é a constante empírica do retículo ($\Psi = 1$) e v^* é o volume molar do retículo ($v^* = 5 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$).

De acordo com Santos *et al.* (2010), a equação para pressão do termo MTC é dada por:

$$\begin{aligned} \frac{P^{MTC}}{RT} &= \frac{1}{v^*} \ln \left[\frac{\tilde{v}}{(\tilde{v}-1)} \right] + \frac{z}{2v^*} \ln \left[\frac{(\tilde{v}-1+q/r)}{\tilde{v}} \right] + \frac{\ell}{r\tilde{v}v^*} \\ &- \frac{1}{r\tilde{v}v^*} \cdot \frac{\tilde{v}\Psi(q/r)}{\tilde{v}-1+(q/r)} \sum_{i=1}^{nc} \sum_{a=1}^{ng} x_i v_i^a Q^a \ln \left(\frac{\Xi^a - 1}{\tilde{v}-1+(q/r)\Xi^a} \right) \end{aligned} \quad (3.20)$$

na qual o número de contatos externos (Zq_i), o fator de não-linearidade (ℓ) e o volume molar reduzido (\tilde{v}) são definidos como:

$$Zq_i = \sum_{a=1}^{ng} v_i^a z Q^a \quad (3.21)$$

$$\ell_i = \left(\frac{z}{2} \right) (r_i - q_i) - (r_i - 1) \quad (3.22)$$

$$\tilde{v} = \frac{v}{r \cdot v^*} \quad (3.23)$$

A expressão para o potencial químico do termo MTC é dada por:

$$\begin{aligned} \frac{\mu_i^{MTC}}{RT} &= \frac{\mu_i^{IGM}}{RT} + \frac{\Delta\mu_i^{MTC}}{RT} = -\ln f_i(T) - r_i \ln \left[\frac{\tilde{v}-1}{\tilde{v}-1+q/r} \right] + \ln \left[\frac{x_i/r}{\tilde{v}-1+q/r} \right] - \ell_i \ln \left[\frac{\tilde{v}}{\tilde{v}-1+q/r} \right] \\ &- \frac{P\tilde{v}v^* \delta_i}{RT} + \frac{\Psi(q/r)(q_i - r_i)}{(\tilde{v}-1+q/r)} + \Psi \sum_{a=1}^{ng} v_i^a Q^a \ln \left[\frac{\tilde{v}-1+q/r}{\tilde{v}-1+(q/r)\Xi^a} \right] \\ &- \left(\frac{\Psi}{r} \right) \frac{\sum_{i=1}^{nc} \sum_{a=1}^{ng} x_i v_i^a Q^a \left[\sum_{m=1}^{ng} v_i^m \Theta^{ma} Q^a - r_i \right]}{(\tilde{v}-1+(q/r)\Xi^a)} \end{aligned} \quad (3.24)$$

na qual

$$\delta_i = \frac{r_i(v^* - v_i^*)}{r \cdot v^*} \quad (3.25)$$

$$v^* = \sum_{i=1}^{nc} \varphi_i v_i^* \quad (3.26)$$

$$\phi_i = \frac{r_i x_i}{\sum_{j=1}^{nc} r_j x_j} \quad (3.27)$$

$$\Xi^a = \sum_{m=1}^{ng} \frac{\sum_{i=1}^{nc} v_i^m x_i Q^m}{q} \Theta^{ma} \quad (3.28)$$

$$q = \sum_{i=1}^{nc} x_i \sum_{a=1}^{ng} v_i^a Q^a \quad (3.29)$$

$$\Theta^{ma} = \exp \left[-\frac{u^{ma}}{RT} \right] \quad (3.30)$$

Na Eq.(3.30), u^{ma} é a energia de interação entre uma regiões m e a , dada por:

$$\frac{u^{ma}}{R} = \frac{u_0^{ma}}{R} \left(1 + \frac{B^{ma}}{T} \right) \quad (3.31)$$

Os parâmetros r e Zq médios são definidos como:

$$r = \sum_{i=1}^{nc} r_i x_i \quad (3.32)$$

$$Zq = \sum_{i=1}^{nc} Zq_i x_i \quad (3.33)$$

Na Eq. (3.24), o potencial químico do gás ideal não é excluído do cálculo do potencial químico do componente i , uma vez que a utilização do $(\Delta\mu_i^{MTC})$ permite contabilizar as interações atrativas, repulsivas e associativas. O potencial químico do gás ideal é definido por (MYERS *et al.*, 2002):

$$\frac{\mu_i^{IGM}(T, V, \mathbf{x})}{RT} = -\ln f_i(T) - \ln \frac{RT}{v^*} - \frac{\delta_i}{r} \quad (3.34)$$

Para a determinação dos parâmetros geométricos de área (q_i) e volume (r_i) dos íons, Santos (2010) considera o fator de não-linearidade igual a zero, a partir da Eq. (3.22), estabelecendo a seguinte relação entre os parâmetros:

$$r_i = \frac{\frac{Z_c q_i}{2} - 1}{\frac{Z_c}{2} - 1} \quad (3.35)$$

Uma nova abordagem é apresentada neste trabalho, com o intuito de relacionar os parâmetros geométricos ao diâmetro do íon, sendo esta uma propriedade mensurável e amplamente divulgada na literatura. Tal estratégia é semelhante à adotada por Abrams e Prausnitz (1975), pois os parâmetros são determinados relacionando a área e o volume de um íon aos de um segmento padrão. Admitindo-se que os íons sejam esferas de raio iônico definido, tem-se:

$$r_i = \frac{V_i}{V^*} = \frac{\frac{4\pi}{3} R_i^3}{\frac{4\pi}{3} R^{*3}} = \left(\frac{R_i}{R^*} \right)^3 \quad (3.36)$$

$$q_i = \frac{A_i}{A^*} = \frac{4\pi R_i^2}{4\pi R^{*2}} = \left(\frac{R_i}{R^*} \right)^2 \quad (3.37)$$

em que R_i é o raio de um íon esférico i , V_i é seu volume e A_i sua área superficial. As variáveis com um asterisco correspondem às mesmas propriedades, porém, para uma célula do retículo, cuja forma também é esférica, exclusivamente quando utilizadas as Eqs. (3.36) e (3.37). Consequentemente, a partir das equações anteriores obtém-se a seguinte relação, para um íon esférico:

$$q_i = r_i^{2/3} \quad (3.38)$$

Substituindo-se a Eq. (3.38) na equação do fator de não-linearidade Eq. (3.22) obtém-se:

$$\ell_i = \left(\frac{z}{2} \right) (r_i - r_i^{2/3}) - (r_i - 1) \quad (3.39)$$

Desta maneira, o fator de não-linearidade fica dependente apenas do parâmetro de volume, o qual pode ser determinado a partir da razão entre o volume de um íon e o volume ocupado por 1 mol de células:

$$r_i = N_A \frac{V_i}{V^*} \quad (3.40)$$

na qual N_A é o número de Avogadro ($6,0231 \times 10^{23}$). Substituindo-se o volume de uma espécie iônica na Eq. (3.40), obtém-se:

$$r_i = \frac{\pi}{6} \frac{N_A}{V^*} \sigma_i^3 \quad (3.41)$$

na qual σ_i é o diâmetro de um íon i . A nova abordagem permite que os parâmetros sejam calculados diretamente a partir do diâmetro iônico. Pelo fato de se considerar os íons como partículas esféricas, o parâmetro ℓ_i assume valores diferentes de zero.

3.4. Contribuição de Solvatação (Equação de Born)

Na EdE electrolattice, a variação da energia de Helmholtz necessária para descarregar e carregar íons em um sistema de volume e temperatura constantes é contabilizada pela equação de Born. No modelo de Born, os íons são considerados como esferas rígidas imersas em um médio de constante dielétrica uniforme. A variação da energia de Helmholtz necessária para descarregar um íon no vácuo (gás ideal) e posteriormente carregá-lo em um solvente dielétrico é dada pela equação de Born:

$$\Delta A^{Born}(T, V, \mathbf{n}) = -\frac{N_A e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(1 - \frac{1}{D}\right) \sum_i \frac{n_i z_i^2}{\sigma_i} \quad (3.42)$$

em que e é a carga elementar, ϵ_0 é a permissividade no vácuo, D é a constante dielétrica da solução, σ_i é o diâmetro do íon i , e z_i é a valência do íon i .

A equação para a contribuição do termo de Born à pressão é obtida por meio da diferenciação da Eq. (3.42), obtendo-se:

$$\frac{\Delta P^{Born}}{RT} = -\frac{1}{4\pi D} \frac{N_A e^2}{\epsilon_0 DRT} \left(\frac{\partial D}{\partial V}\right)_{T, \mathbf{n}} \sum_i \frac{n_i z_i^2}{\sigma_i} \quad (3.43)$$

Já a contribuição do termo de Born para o potencial químico é dado por:

$$\frac{\Delta\mu_i^{Born}(T, V, \mathbf{n})}{RT} = \frac{e^2 N_a}{4\pi\epsilon_0 RT} \frac{z_i^2}{\sigma_i} \left(\frac{1}{D} - 1 \right) - \left(\frac{\partial D}{\partial n_i} \right)_{T, V, n_{i \neq j}} \frac{\alpha^2}{4\pi D} \sum_j \frac{n_j z_j^2}{\sigma_j} \quad (3.44)$$

em que

$$\alpha^2 = \frac{e^2 N_a}{\epsilon_0 D R T} \quad (3.45)$$

Uma vez que o termo de Born depende da constante dielétrica da solução (D), utiliza-se neste trabalho o modelo de Pottel, cuja equação é apresentada por Zuo e Fürst (1997), como:

$$D = 1 + (D_s - 1) \left[\frac{1 - \xi_3''}{1 + (\xi_3'' / 2)} \right] \quad (3.46)$$

na qual

$$\xi_3'' = \frac{N_A \pi}{6} \sum_i^{ions} \frac{n_i (\sigma_i)^3}{V} \quad (3.47)$$

D_s é a constante dielétrica do solvente, que neste trabalho refere-se à água, e é dada pela seguinte relação reportada por Zuo e Fürst (1997):

$$D_s = -19,2905 + \frac{2,98145 \times 10^4}{T} - 1,9678 \times 10^{-2} T + 1,3189 \times 10^{-4} T^2 - 3,0 \times 10^{-7} T^3 \quad (3.48)$$

na qual, T é a temperatura em K. Essa equação é válida para a faixa de temperatura de 288,15 K a 403,15 K.

3.5. Contribuição de longo alcance (MSA)

Como mostrado no capítulo 2, são muitos os modelos presentes na literatura que tentam descrever as contribuições de longo alcance de espécies iônicas em solução. O modelo MSA é um deles, sendo bastante usado para tal finalidade. O modelo parte da ideia primitiva de que os íons são considerados como esferas rígidas dispersas em um solvente dielétrico.

Santos (2010), no desenvolvimento da EdE electrolattice, optou por não usar o modelo original da equação MSA, uma vez que sua solução depende de processos iterativos. Semelhantemente à equação desenvolvida por Myers *et al.* (2002), fez uso de uma aproximação

da equação MSA desenvolvida por Harvey *et al.* (1988), a qual considera um diâmetro médio efetivo para todos os íons em solução. As equações do modelo simplificado são apresentadas a seguir:

$$\Delta A^{MSA}(T, V, \mathbf{n}) = -\frac{2\Gamma^3 RTV}{3\pi N_a} \left(1 + \frac{3}{2} \sigma_{mix} \Gamma \right) \quad (3.49)$$

em que

$$\sigma_{mix} = \frac{\sum_i n_i \sigma_i z_i^2}{\sum_i n_i z_i^2} \quad (3.50)$$

$$\kappa^2 = \frac{e^2 N_a^2}{\varepsilon_0 D R T V} \sum_i n_i z_i^2 \quad (3.51)$$

$$\Gamma = \frac{(\sqrt{1 + 2\sigma_{mix}\kappa} - 1)}{2\sigma_{mix}} \quad (3.52)$$

na qual D é a constante dielétrica definida pela Eq. (3.46).

Diferenciando a Eq. (3.49) obtém-se uma expressão para a contribuição do termo MSA à pressão:

$$\frac{\Delta P^{MSA}}{RT} = \frac{2RT}{3\pi N_a} \left[3\Gamma^2 V \left(\frac{\partial \Gamma}{\partial V} \right)_{T, \mathbf{n}} \{2\Gamma \sigma_{mix} + 1\} + \Gamma^3 \left\{ 1 + \frac{3}{2} \sigma_{mix} \Gamma \right\} \right] \quad (3.53)$$

A contribuição ao potencial químico do componente i , é dada por:

$$\begin{aligned} \frac{\Delta \mu_i^{MSA}(T, V, \mathbf{x})}{RT} = & -\frac{2}{\pi} \Gamma^2 V \left(\frac{\partial \Gamma}{\partial n_i} \right)_{T, V, n_{i \neq j}} \left(1 + \frac{3}{2} \sigma_{mix} \Gamma \right) \\ & - \frac{2\Gamma^3}{3\pi N_a} \left[\frac{3}{2} V \left\{ \Gamma \left(\frac{\partial \sigma_{mix}}{\partial n_i} \right)_{T, V, n_{i \neq j}} + \sigma_{mix} \left(\frac{\partial \Gamma}{\partial n_i} \right)_{T, V, n_{i \neq j}} \right\} \right] \end{aligned} \quad (3.54)$$

na qual

$$\left(\frac{\partial \sigma_{mix}}{\partial \rho_i} \right)_{T, \rho_{l \neq j}} = \frac{z_i^2}{\sum_k \rho_k z_k^2} (\sigma_i - \sigma_{mix}) \quad (3.55)$$

$$\left(\frac{\partial \Gamma}{\partial \rho_i}\right)_{T, \rho_{i \neq j}} = \frac{1}{2} \frac{\frac{\partial}{\partial \rho_i} \left[\sqrt{1 + 2\sigma_{mix} \kappa} - 1 \right] \Big|_{T, \rho_{i \neq j}} \sigma_{mix} - \left(\sqrt{1 + 2\sigma_{mix} \kappa} - 1 \right) \left(\frac{\partial \sigma_{mix}}{\partial \rho_i} \right)_{T, \rho_{i \neq j}}}{(\sigma_{mix})^2} \quad (3.56)$$

Considerando que $u_0 = 1 + 2\sigma_{mix} \kappa$, tem-se que:

$$\frac{\partial}{\partial \rho_i} \left[\sqrt{1 + 2\sigma_{mix} \kappa} - 1 \right] \Big|_{T, \rho_{i \neq j}} = \frac{1}{2} u_0^{-1/2} \left(\frac{\partial u_0}{\partial \rho_i} \right)_{T, \rho_{i \neq j}} \quad (3.57)$$

em que

$$\left(\frac{\partial u_0}{\partial \rho_i} \right)_{T, \rho_{i \neq j}} = 2\kappa \left(\frac{\partial \sigma_{mix}}{\partial \rho_i} \right)_{T, \rho_{i \neq j}} + 2\sigma_{mix} \left(\frac{\partial \kappa}{\partial \rho_i} \right)_{T, \rho_{i \neq j}} \quad (3.58)$$

e,

$$\left(\frac{\partial \kappa}{\partial \rho_i} \right)_{T, \rho_{i \neq j}} = \frac{N_A e^2}{2B^{1/2} D \varepsilon_0 RT} \left[z_i^2 - \frac{\sum_k \rho_k z_k^2 \left(\frac{\partial D}{\partial \rho_i} \right)_{T, \rho_{i \neq j}}}{D} \right] \quad (3.59)$$

na qual

$$B = \frac{e^2 N_A}{\varepsilon_0 D V R T} \sum_i n_i z_i^2 \quad (3.60)$$

3.6. Propriedades Termodinâmicas de Soluções Eletrolíticas

Nesta seção, são apresentadas as equações para a determinação das propriedades termodinâmicas do coeficiente de atividade médio iônico e coeficiente osmótico de soluções eletrolíticas.

Considerando uma solução eletrolítica formada por um solvente volátil “S” e um soluto não volátil “AB”, o qual pode dissociar-se nas espécies “A” e “B” ou manter-se na forma neutra original, a energia de Gibbs da solução é dada por:

$$G = n_S \bar{G}_S + n_{AB} \bar{G}_{AB} + n_A \bar{G}_A + n_B \bar{G}_B \quad (3.61)$$

em que n_s é o número de mols do solvente, n_{AB} é o número de mols do eletrólito não dissociado e \bar{G}_i é a energia de Gibbs parcial molar das espécies i , a qual pode ser escrita como:

$$\mu_i \equiv \bar{G}_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_{i \neq j}} \quad (3.62)$$

Uma vez que a energia de Gibbs parcial molar é igual ao potencial químico da espécie i por definição, é interessante determinar sua variação em relação à composição do sistema. Geralmente, expressa-se tal propriedade como a diferença entre valores absolutos e aqueles especificados por um estado padrão. Para o caso do solvente, o estado padrão pode ser escolhido considerando o líquido puro a temperatura do sistema e pressão de 1 bar. Já para os eletrólitos, geralmente, não é comum encontrá-los no estado líquido a condições ambientes. Consequentemente, a utilização de um sal líquido puro como estado de referência não é conveniente. Em substituição, prefere-se a utilização de uma solução ideal hipotética de concentração 1 mol L^{-1} de solução ou 1 mol kg^{-1} de solvente. A utilização da molalidade é mais apropriada, pois ao contrário da concentração, esta propriedade é independente do volume da solução.

Para o caso de soluções eletrolíticas é possível utilizar quatro estados padrão diferentes para o cálculo do potencial químico, sendo eles (MYERS, 2005):

$$\bar{G}_i(T, P, \mathbf{n}) = \underline{G}_i^x(T, P) + RT \ln \left[x_i \gamma_i^x(T, P, \mathbf{n}) \right] \quad (3.63)$$

$$\bar{G}_i(T, P, \mathbf{n}) = \underline{G}_i^m(T, P) + RT \ln \left[\frac{m_i \gamma_i^m(T, P, \mathbf{n})}{m^\theta} \right] \quad (3.64)$$

$$\bar{G}_i(T, P, \mathbf{n}) = \underline{G}_i^c(T, P) + RT \ln \left[\frac{c_i \gamma_i^c(T, P, \mathbf{n})}{c^\theta} \right] \quad (3.65)$$

$$\bar{G}_i(T, P, \mathbf{n}) = \underline{G}_i^s(T, P) + RT \ln \left[x_i \gamma_i^s(T, P, \mathbf{n}) \right] \quad (3.66)$$

na qual \underline{G}_i^x é o estado padrão do potencial químico para uma solução do componente i puro ($x_i = 1$), \underline{G}_i^m é o estado padrão do potencial químico de uma solução ideal hipotética contendo 1 mol do componente i por kg de solvente, \underline{G}_i^c é o estado padrão do potencial químico de uma

solução ideal hipotética contendo 1 mol do componente i por litro de solução e \underline{G}_i^S é o potencial químico do solvente puro. O estado padrão para a molalidade e concentração são dados por $m^\theta = 1 \text{ mol/kg}$ e $c^\theta = 1 \text{ mol/L}$. Outros termos são definidos como: γ_i^x coeficiente de atividade baseado na fração molar; γ_i^m coeficiente de atividade baseado na escala molal e γ_i^c coeficiente de atividade baseado na escala de concentração.

Neste trabalho, preferiu-se a utilização do estado padrão baseado na fração molal dos componentes da solução. Assim, o potencial químico padrão pode ser reescrito a partir da Eq. (3.63) da seguinte maneira:

$$\underline{G}_i^m(T, P) = \lim_{m_i \rightarrow 0} \left(\bar{G}_i(T, P, \mathbf{n}) - RT \ln \left(\frac{m_i}{m^\theta} \right) \right) \quad (3.67)$$

O coeficiente de atividade para este estado padrão é apresentado a seguir:

$$\ln \gamma_i^m(T, P, \mathbf{n}) = \frac{\bar{G}_i(T, P, \mathbf{n})}{RT} - \ln \left(\frac{m_i}{m^\theta} \right) - \lim_{m_i \rightarrow 0} \left[\frac{\bar{G}_i(T, P, \mathbf{n})}{RT} - \ln \left(\frac{m_i}{m^\theta} \right) \right] \quad (3.68)$$

Embora o coeficiente de atividade possa ser calculado diretamente por meio da EdE electrolattice, por meio da equação anterior, o cálculo envolve um limite no qual a fração molar tende a zero. Um método mais simples baseia-se na utilização do coeficiente de fugacidade para o cálculo do potencial químico, como:

$$\bar{G}_i(T, P, \mathbf{n}) = RT \ln \bar{\varphi}_i(T, P, \mathbf{n}) + \underline{G}_i^{IG}(T, P) + RT \ln x_i \quad (3.69)$$

na qual o potencial químico da mistura de gases ideais é escrito como:

$$\bar{G}_i^{IGM} = \underline{G}_i^{IG}(T, P) + RT \ln x_i \quad (3.70)$$

Substituindo a Eq. (3.69) em (3.68) obtém-se a equação para o coeficiente de atividade:

$$\gamma_i^m(T, P, \mathbf{n}) = x_s \left[\frac{\bar{\varphi}_i(T, P, \mathbf{n})}{\bar{\varphi}_i(T, P, x_s = 1)} \right] \quad (3.71)$$

em que x_s é a fração molar do solvente, dada por:

$$x_s = \left(\frac{1}{1 + \nu m M_s} \right) \quad (3.72)$$

na qual ν é a soma dos coeficientes estequiométricos do cátion e ânion para uma molécula de sal, m é a molalidade em mol/kg de solvente e M_s é a massa molar do solvente em kg/mol. Para soluções contendo múltiplos sais, a fração molar do solvente é calculada por:

$$x_s = \left(\frac{1}{1 + M_s \sum_j \nu_j m_j} \right) \quad (3.73)$$

em que o somatório é sobre todos os diferentes sais presentes na solução.

Apesar de alguns autores admitirem ser possível a obtenção experimental do coeficiente de atividade iônico individual (RODIL *et al.*, 2009), neste trabalho considera-se uma média, ou seja o coeficiente de atividade médio iônico em base molal, representado por:

$$\gamma_{\pm}^m = \left[(\gamma_+^m)^{\nu_+} (\gamma_-^m)^{\nu_-} \right]^{\frac{1}{\nu}} \quad (3.74)$$

De acordo com Myers (2005) outra propriedade termodinâmica que pode ser obtida por meio de uma equação de estado é o coeficiente osmótico. Essa propriedade mede os desvios em relação ao comportamento ideal do solvente, e é definido como:

$$\phi(T, P, \mathbf{n}) = \frac{\Pi}{\Pi^{ideal}} \quad (3.75)$$

na qual Π é a pressão osmótica da solução e Π^{ideal} é a pressão osmótica de um solução ideal de mesma concentração. A pressão osmótica é calculada por meio da seguinte equação:

$$\Pi = - \frac{RT}{\underline{V}_s} \ln a_s \quad (3.76)$$

na qual \underline{V}_s é o volume molar do solvente puro e a_s é a atividade do solvente na solução eletrolítica. A atividade do solvente é calculada por meio da razão de fugacidades, como:

$$a_s(T, P, \mathbf{n}) = \frac{\bar{f}_s(T, P, \mathbf{n})}{f_s^{puro}(T, P)} \quad (3.77)$$

na qual f_s^{puro} e \bar{f}_s representam a fugacidade do solvente puro e da solução eletrolítica, respectivamente.

No caso de uma solução ideal, a atividade do solvente é igual a sua fração molar, assim, a Eq. (3.76) pode ser reescrita para a solução ideal:

$$\Pi^{ideal} = -\frac{RT}{\underline{V}_s} \ln x_s \quad (3.78)$$

A fração do solvente para soluções contendo apenas um sal dissolvido é representada pela Eq.(3.72), a qual pode ser substituída na Eq. (3.78) para obter:

$$\Pi^{ideal} = -\frac{RT}{\underline{V}_s} \ln \left(\frac{1}{1 + vmM_s} \right) \approx \frac{RTvmM_s}{\underline{V}_s} \quad (3.79)$$

Se os valores de x_s tendem à unidade, a molalidade da solução tende a zero. Desta maneira, a equação anterior aproxima linearmente o valor da pressão osmótica ideal. Substituindo as Eqs. (3.76) e (3.79) na Eq. (3.75), obtém-se:

$$\phi(T, P, \mathbf{n}) = -\frac{\ln a_s(T, P, \mathbf{n})}{vmM_s} \quad (3.80)$$

Para o coeficiente osmótico calculado para uma solução contendo múltiplos sais, usa-se a seguinte equação:

$$\phi(T, P, \mathbf{n}) = -\frac{\ln a_s(T, P, \mathbf{n})}{M_s \sum_j v_j m_j} \quad (3.81)$$

CAPÍTULO 4

Determinação dos Parâmetros da EdE Electrolattice

4.1. Introdução

Como apresentado no capítulo 3, a equação electrolattice possui um grande número de parâmetros ajustáveis para descrever as soluções contendo eletrólitos. A fim de se facilitar a determinação destes parâmetros, é conveniente aplicar ao modelo algumas restrições, as quais permitem reduzir o número de parâmetros ajustáveis a ser determinados. Neste capítulo, tais hipóteses são apresentadas detalhadamente. Na seção 4.2 é apresentado o procedimento para a determinação dos parâmetros pertinentes ao solvente. Já as seções 4.3 e 4.4 referem-se à determinação dos parâmetros relativos às soluções aquosas eletrolíticas. Para estas soluções, são mostradas duas estratégias de estimação de parâmetros. Estas estratégias, aplicadas em diversos trabalhos (ver Capítulo 2), são denominadas de estratégia específica ao sal (EES) e estratégia específica ao íon (EEI). Na primeira estratégia, os parâmetros são determinados considerando-se os dados experimentais de apenas uma solução em cada regressão. Já na segunda estratégia, os dados de diversas soluções são utilizados simultaneamente na regressão de vários parâmetros ajustáveis. Por fim, a seção 4.5 apresenta uma descrição das ferramentas *XSEOS* e paralelização por meio da programação em Fortran, como métodos de obtenção dos parâmetros ajustáveis.

4.2. Determinação dos Parâmetros para o Solvente

A modelagem de propriedades termodinâmicas de soluções contendo eletrólitos consiste na correlação de dados experimentais por meio de uma equação de estado. Neste procedimento, são determinados os parâmetros da equação específicos à solução analisada. Os parâmetros são obtidos por meio de métodos matemáticos iterativos que minimizam uma função objetivo, a qual compara os valores calculados pela equação e os experimentais, obtendo-se o desvio entre as duas grandezas. Por conveniência, determinam-se inicialmente os parâmetros do solvente puro, porque à medida que a quantidade de eletrólitos diminui, a solução tende a apresentar características semelhantes ao do próprio solvente. Logo, descrever adequadamente o

comportamento do solvente é um importante passo para o sucesso da modelagem de soluções com eletrólitos.

Quando a EdE electrolattice é usada para descrever o comportamento de um solvente puro, os termos de Born e MSA são anulados devido à ausência de solutos. Desta maneira, o único termo responsável por caracterizar o solvente é o proveniente da EdE MTC. Neste caso, os parâmetros ajustáveis determinados para EdE MTC são os mesmos para a equação electrolattice.

Assim como no modelo MTC apresentado por Santos (2010), as moléculas de solventes polares possuem três regiões distintas, sendo uma doadora de elétrons (α), outra receptora de elétrons (β) e uma região de dispersão (D) (EHLKER e PFENNING, 2002). No modelo electrolattice, as interações de curto alcance entre moléculas do solvente são contabilizadas, como apresentado no Capítulo 3, por meio da Eq. (3.31), e ocorrem de duas maneiras distintas, dependendo de quais regiões interagem: (a) ligações de hidrogênio decorrentes da interação entre regiões do tipo α - β ; e (b) interações de dispersão formadas pelo contato das regiões α - α , α - D , β - β , β - D e D - D .

No caso do solvente puro, as ligações de hidrogênio são consideradas independentes da temperatura. Assim, o parâmetro B^{ma} da Eq. (3.31) para as regiões α e β é considerado nulo:

$$B^{\alpha-\beta} = 0 \quad (4.1)$$

Logo, as ligações de hidrogênio entre as moléculas do solvente puro são contabilizadas pelo parâmetro:

$$\frac{u^{\alpha-\beta}}{R} = \frac{u_0^{\alpha-\beta}}{R} \quad (4.2)$$

Já as interações de dispersão são consideradas dependentes da temperatura e possuem valor numericamente igual para o parâmetro B , sendo:

$$B^{\alpha-\alpha} = B^{\alpha-D} = B^{\beta-\beta} = B^{\beta-D} = B^{D-D} \quad (4.3)$$

As interações de dispersão para o solvente puro são contabilizadas por:

$$\frac{u^{D-D}}{R} = \frac{u_0^{D-D}}{R} \left(1 + \frac{B^{D-D}}{T} \right) \quad (4.4)$$

em que:

$$\frac{u_0^{D-D}}{R} = \frac{u_0^{\alpha-\alpha}}{R} = \frac{u_0^{\alpha-D}}{R} = \frac{u_0^{\beta-\beta}}{R} = \frac{u_0^{\beta-D}}{R} \quad (4.5)$$

Desta forma, seis parâmetros ajustáveis são usados para descrever o comportamento do solvente puro: parâmetros de interação de ligações de hidrogênio ($u_0^{\alpha-\beta}/R$) e dispersão (u_0^{D-D}/R), parâmetro de dispersão dependente da temperatura (B^{D-D}) e parâmetros de área superficial (Q^α , Q^β e Q^D) da molécula de solvente. O parâmetro de volume do solvente (r) é determinado utilizando-se os parâmetros de área na Eq. (3.35).

Neste trabalho, apenas a água é usada como solvente. Seus parâmetros foram determinados por Santos (2010) utilizando dados de pressão de vapor e densidade a partir das correlações do banco de dados DIPPR, por meio da seguinte função objetivo:

$$OF_1 = \sum_{j=1}^{Np} \left(\frac{P_j^{exp} - P_j^{cal}}{P_j^{exp}} \right)^2 + \sum_{j=1}^{Np} \left(\frac{\rho_j^{exp} - \rho_j^{cal}}{W_\rho \rho_j^{exp}} \right)^2 \quad (4.6)$$

na qual P corresponde à pressão, ρ é a densidade da solução, Np é o número de pontos experimentais de cada propriedade, W_ρ é um fator para se priorizar o cálculo da densidade da fase líquida. Os índices sobrescritos “exp” e “cal” correspondem ao valor experimental e calculado das propriedades, respectivamente.

4.3. Determinação dos Parâmetros para Soluções Eletrolíticas

Quando um sal proveniente de um ácido forte e uma base forte é colocado em um solvente, sua dissociação é praticamente completa formando duas espécies iônicas. O solvente (S), o cátion (C) e o ânion (A) são responsáveis por caracterizar a solução. Neste trabalho, todas as soluções eletrolíticas são aquosas e constituídas por essas três espécies. Uma vez que os íons estão dispersos no solvente, as interações de curto alcance contabilizadas pela EdE electrolattice, são: interação do cátion com as diferentes regiões da molécula de água ($C-\alpha$, $C-\beta$ e $C-D$), interação do ânion com o solvente ($A-\alpha$, $A-\beta$ e $A-D$), e por fim, as interações entre espécies iônicas de mesma carga ($A-A$ e $C-C$) e cargas opostas ($C-A$).

No total, a equação electrolattice apresenta 18 parâmetros ajustáveis para descrever uma solução eletrolítica, sendo 9 referentes ao termo (u_0^{ma}/R) e outros 9 referentes ao termo (B^{ma}). Esta quantidade de variáveis pode ser convenientemente reduzida pela consideração de algumas simplificações, a fim de se descrever o comportamento da solução por meio da menor quantidade de parâmetros possível.

A primeira simplificação assume que as interações entre as diferentes regiões da molécula de água e um mesmo íon são consideradas iguais:

$$\frac{u_0^{\alpha-C}}{R} = \frac{u_0^{\beta-C}}{R} = \frac{u_0^{D-C}}{R} = \frac{u_0^{\text{Solvente-C}}}{R} \quad (4.7)$$

$$\frac{u_0^{\alpha-A}}{R} = \frac{u_0^{\beta-A}}{R} = \frac{u_0^{D-A}}{R} = \frac{u_0^{\text{Solvente-A}}}{R} \quad (4.8)$$

Além disso, tais interações são consideradas independentes da temperatura. Sendo assim, o termo B^{ma} pode ser anulado:

$$B^{\alpha-C} = B^{\beta-C} = B^{D-C} = B^{\alpha-A} = B^{\beta-A} = B^{D-A} = 0 \quad (4.9)$$

Com relação às espécies iônicas, é possível considerar que a interação entre íons de cargas semelhantes é nula devido à força de repulsão existente (ZUO *et al.*, 2000), logo:

$$\frac{u^{A-A}}{R} = \frac{u^{C-C}}{R} = 0 \quad (4.10)$$

De acordo com Lee e Kim (2009), é possível desconsiderar as interações de curto alcance entre espécies de cargas diferentes em solução, assim:

$$\frac{u^{A-C}}{R} = \frac{u^{C-A}}{R} = 0 \quad (4.11)$$

Consequentemente, após as simplificações, cada íon passa a ter apenas um parâmetro ajustável. A obtenção dos parâmetros das soluções eletrolíticas é feita por meio da correlação de dados experimentais de pressão de vapor, a várias temperaturas, e do coeficiente de atividade médio iônico a diferentes molalidades, usando a seguinte função objetivo:

$$OF_2 = \sum_{i=1}^{Np} \left(\frac{P_i^{calc} - P_i^{exp}}{P_i^{calc}} \right)^2 + \sum_{i=1}^{Np} \left(\frac{\gamma_{\pm i}^{calc} - \gamma_{\pm i}^{exp}}{\gamma_{\pm i}^{calc}} \right)^2 \quad (4.12)$$

na qual P_i^{calc} e $\gamma_{\pm i}^{calc}$ correspondem ao valores calculados da pressão de vapor e do coeficiente de atividade médio iônico; P_i^{exp} e $\gamma_{\pm i}^{exp}$ correspondem aos valores experimentais e Np é o número de pontos utilizados de cada propriedade.

Na literatura, é comum que os parâmetros para soluções eletrolíticas sejam determinados de modos diferentes: específico ao sal presente na solução ou específico ao íon, independente da solução em que ele está contido. Neste trabalho, ambas as estratégias foram utilizadas e serão detalhadas a seguir.

4.4. Estratégia de Determinação dos Parâmetros Específicos aos Sais

Nesta estratégia, cada solução aquosa é constituída por um solvente (água) e um sal dissolvido. Os parâmetros referentes aos íons são determinados considerando a interação da água com o cátion e com o ânion presentes na solução. Esta forma de obtenção dos parâmetros permite que a interação de um determinado íon com a molécula de água assumam valores diferentes, ou seja, é dependente do eletrólito (sal) que está inserido na solução aquosa.

Um exemplo genérico pode ser dado quando uma solução aquosa de KCl é analisada. Para este sal, dois parâmetros são determinados, um referente à interação entre a água e o cátion K^+ e outro referente à interação da água com o ânion Cl^- . Caso outra solução eletrolítica aquosa composta por KBr seja analisada, considerando-se a estratégia específica ao sal, o parâmetro de interação água- K^+ desta solução pode ter valor numérico diferente daquele encontrado para a solução de KCl. Apesar da interação água- K^+ ser fisicamente a mesma em ambas as soluções, esta estratégia não exige que seus valores numéricos sejam idênticos. Desta maneira, os parâmetros ficam exclusivamente relacionados ao sal analisado. Procedimento semelhante pode ser repetido para soluções que possuam ânions semelhantes.

4.5. Estratégia de Determinação dos Parâmetros Específicos aos Íons

Nesta estratégia as soluções também são constituídas de um sal dissolvido em água. Porém, os parâmetros de interação são determinados levando em consideração a presença do íon

em diferentes soluções. Esta característica torna tal estratégia mais complexa que a anterior, pois dados experimentais de diferentes soluções são utilizados simultaneamente para a correlação.

Held *et al.* (2008) apresentam um procedimento para a determinação de parâmetros específicos a íons. Considera-se, inicialmente, um grupo de sais formado por certos cátions e ânions. A formação deste grupo depende da disponibilidade dos dados experimentais e da natureza dos sais, sendo favorável a utilização de sais 1:1. Considerando-se outros grupos, é possível estender a obtenção dos parâmetros de interação para quaisquer espécies, fixando-se os valores de íons já determinados em outros grupos e calculando-se para os novos.

Fundamentado nesta ideia, este trabalho considera inicialmente um grupo composto por três cátions e três ânions: Na^+ , K^+ , Li^+ , Cl^- , Br^- e I^- . Para a primeira correlação são utilizados dados experimentais de nove soluções aquosas: NaCl , NaBr , NaI , KCl , KBr , KI , LiCl , LiBr e LiI . Considera-se, neste método, que o parâmetro de interação entre o cátion sódio e a água é obtido por meio de três soluções aquosas contendo NaCl , NaBr e NaI . Em todas elas, o valor do parâmetro é idêntico. Tal característica é aplicada de maneira semelhante aos outros íons, correlacionando-os com seus respectivos sais. Desta maneira, neste conjunto identificado como grupo 1, seis parâmetros ajustáveis são determinados, cada qual referente a um íon.

Já para os grupos 2 a 7, baseados nos parâmetros dos ânions obtidos para o grupo 1, são determinados os parâmetros de interação entre água e Ba^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Cs^{2+} , Rb^+ e Mn^{2+} , respectivamente, sendo que para o grupo 2 foram utilizados dados experimentais de soluções aquosas de BaCl_2 e BaBr_2 ; CaCl_2 , CaBr_2 e CaI_2 para o grupo 3; SrCl_2 , SrBr_2 e SrI_2 para o grupo 4; CsCl_2 , CsBr_2 e CsI_2 para o grupo 5; RbCl para o grupo 6 e MnCl_2 para o grupo 7.

Nos grupos 8 a 12 são determinados os parâmetros de interação da água com os ânions NO_3^- , ClO_3^- , ClO_4^- , SCN^- e NO_2^- , respectivamente, baseando-se em parâmetros obtidos em grupos anteriores. Assim, o grupo 8 é formado por soluções aquosas de CsNO_3 , KNO_3 , LiNO_3 , NaNO_3 e $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$; o grupo 9 é composto por KClO_3 e NaClO_3 ; o grupo 10 é formado por KClO_4 e NaClO_4 ; o grupo 11 contém o KSCN e o grupo 12 refere-se ao NaNO_2 .

Parâmetros para cátions (Ag^+ , Mg^{2+} , NH_4^+ e Cu^{2+}) e ânion (SO_4^{2-}) são determinados nos grupos 13 a 16. No grupo 13 é determinado o parâmetro de interação entre Ag^+ e água por meio da solução aquosa de AgNO_3 . Para a determinação da interação do Mg^{2+} com o solvente são utilizadas duas soluções, cada uma contendo $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ e MgCl_2 , formando o grupo 14. No grupo 15 são utilizados os sais NH_4Br , NH_4Cl , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, Cs_2SO_4 e CuSO_4 para determinação dos

parâmetros dos íons Cu^{2+} , NH_4^+ e SO_4^{2-} . Por fim, o grupo 16 possui soluções aquosas de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ e AlCl_3 para determinação do parâmetro do Al^{3+} . Um roteiro ilustrativo dos grupos de sais para o método específico aos íons é apresentado a seguir:

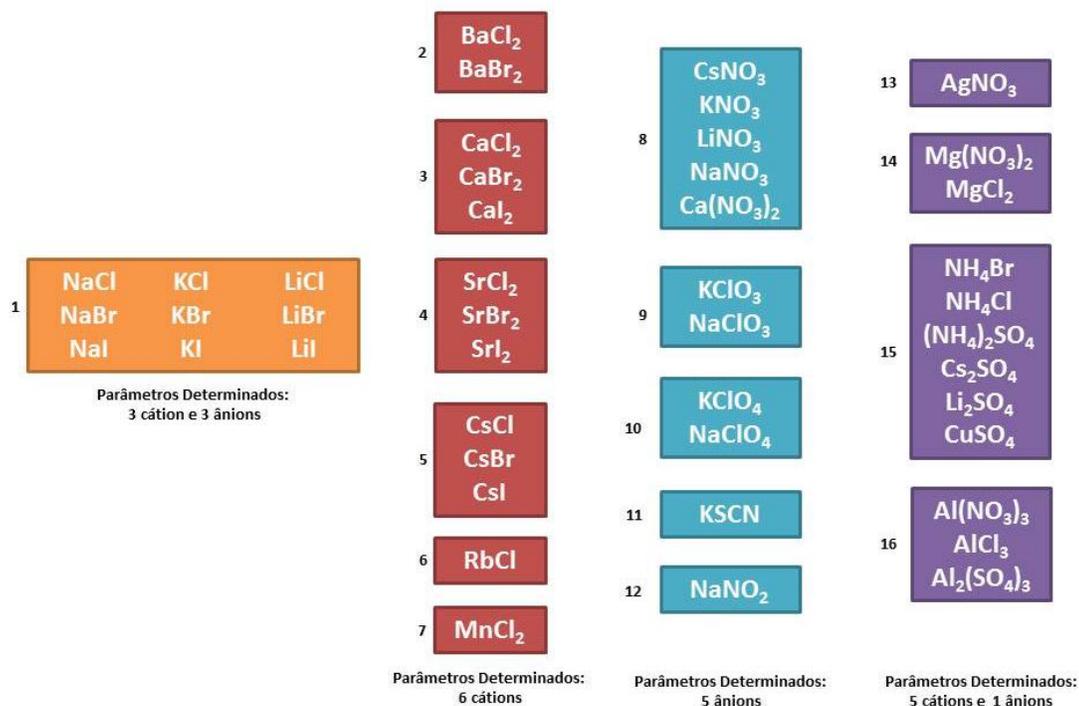


Figura 3.3: Roteiro esquemático para determinação dos parâmetros de interação por meio da estratégia específica ao íon.

4.6. Métodos de Otimização para Determinação dos Parâmetros

A obtenção dos parâmetros de interação solvente-íon é feita por meio da minimização da função objetivo representada pela Eq. (4.11). Para isso, independentemente da estratégia de estimação ser específica ao íon ou ao sal, foram utilizados dois métodos de otimização. O primeiro deles está baseado no suplemento para Excel[®] denominado de *XSEOS (Excess Gibbs Free Energy Models and Equations of State)*. Desenvolvido por Castier (2008), esta ferramenta possui um banco de equações que possibilitam o cálculo de grandezas em excesso ou propriedades residuais e coeficientes de atividade ou fugacidade. Baseando-se no trabalho de Castier e Amer (2011), o programa foi desenvolvido utilizando-se a linguagem de programação VBA (*Visual Basic for Applications*), permitindo assim, a criação de funções destinadas

especificamente ao Excel. O cálculo das propriedades é executado por essas funções em planilhas de estrutura definida.

Para a EdE electrolattice, uma matriz é responsável por armazenar os valores dos parâmetros do solvente e dos íons. Para soluções aquosas contendo apenas um sal dissolvido, a matriz possui cinco colunas e vinte e duas linhas. As três primeiras colunas referem-se aos parâmetros das regiões da molécula de água (D , α e β , nesta ordem) e as outras duas referem-se aos parâmetros do cátion e do ânion, respectivamente. Em cada uma das linhas da matriz são inseridos os valores do volume de compactação molar na temperatura infinita ($\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$); o parâmetro da área de superfície; o parâmetro da função da energia de interação dependente da temperatura (K) para regiões D , α , β , cátion e ânion; o parâmetro da energia molar de interação independente da temperatura (K) para regiões D , α , β , cátion e ânion; parâmetro de frequência para o solvente, cátion e ânion; o diâmetro das espécies (m) e os coeficientes da constante dielétrica. Para sistemas contendo misturas de solventes ou sais é possível ampliar a matriz, a fim de se contabilizar novas interações.

Para o cálculo da pressão de vapor usando a EdE electrolattice, é necessária a inclusão de dados como temperatura, molalidade da solução (a qual é convertida em fração molar) e o valor experimental dessa propriedade. Considerando os eletrólitos completamente dissociados na solução, e a fase vapor constituída exclusivamente por água, é possível aplicar o critério de isofugacidade para o solvente, a fim de se determinar a pressão de vapor. Já para a determinação do coeficiente de atividade médio iônico de um sal usa-se a Eq. (3.80), sendo necessário calcular o coeficiente de fugacidade do solvente para temperatura e pressão específicas, considerando tanto a molalidade quanto a condição de solvente puro; neste caso, aplica-se à diluição infinita.

Uma vez que o cálculo das propriedades termodinâmicas citadas acima depende diretamente da energia de interação, diferentes conjuntos de parâmetros promovem uma modificação no valor das propriedades e, por conseguinte, distintos valores da função objetivo. No Excel, é possível utilizar o Solver para resolução de problemas de otimização lineares e não lineares. Com ele determina-se, por meio de métodos matemáticos, o valor de uma ou mais células na planilha, que minimizam ou maximizam certa função. Também é possível adicionar restrições com relação à faixa de busca para esse valor ótimo.

Uma metodologia foi estabelecida a fim de se determinar o valor das energias de interação entre as espécies da solução utilizando-se o Solver. Após a inclusão dos dados experimentais de

uma solução eletrolítica, arbitrava-se na matriz dos parâmetros um valor inicial para cada interação solvente-íon. Assim, era possível calcular o valor inicial da função objetivo. Aplicava-se então, o método denominado de *GRG (Generalized Reduced Gradient)* para sistemas não lineares. Este método é robusto e geralmente converge para uma resposta, que pode ser um mínimo local ou global, dependendo da complexidade do sistema a ser resolvido. Para muitas das soluções eletrolíticas estudadas, não era possível afirmar que a solução obtida correspondia ao mínimo global da função objetivo. Devido esta característica, convencionou-se o uso deste método para definição de possíveis restrições durante a busca dos parâmetros. As restrições eram aplicadas quando o programa Solver, durante o processo de otimização, era interrompido devido a um erro presente em alguma das etapas de cálculos. Geralmente esse erro era decorrente do valor do parâmetro que estava sendo utilizado. Com base no valor do parâmetro, era possível restringi-lo considerando, caso o número fosse positivo, valores inferiores a ele; e caso fosse negativo, valores maiores que o obtido. Por exemplo: caso a interrupção dos cálculos exibisse que um dos parâmetros possuía um valor tendendo a ser muito grande e positivo, por tentativa reduzia-se gradativamente o valor do parâmetro até o momento em que a função objetivo fosse calculada corretamente. Este valor corresponde à restrição que deve ser usada para tal parâmetro, uma vez que valores acima deste proporcionam a interrupção do método de otimização.

Aplicadas as restrições ao sistema, usa-se novamente o método *GRG*, porém considerando a inicialização múltipla. Esta opção, presente exclusivamente na versão Excel 2010, não leva em conta as estimativas iniciais propostas pelo experimentador para cada um dos parâmetros, e sim os valores escolhidos aleatoriamente pelo próprio programa que estejam dentro da faixa de busca imposta pelas restrições.

Existe a possibilidade de se definir a quantidade de valores iniciais a serem analisados. Neste trabalho, foi arbitrada a análise de cem conjuntos. Durante a inicialização do método, ocorre a determinação da função objetivo para cada um dos grupos de parâmetros. O programa compara esses resultados e somente inicia a otimização daquele que apresenta menor valor; ao ser encontrada a solução global para o problema, uma mensagem de confirmação é exibida.

Entretanto, para assegurar que a resposta obtida pelo método *GRG* de inicialização múltipla correspondia a uma solução global, usou-se o método denominado *Evolutionary*. Este método pode ser aplicado a qualquer tipo de problema de otimização, sendo ele linear ou não, e baseia-se em uma variedade de algoritmos genéricos e métodos de busca local. Sua utilização

considera as mesmas restrições impostas ao método aplicado anteriormente. Caso a resposta ao método *Evolutionary* fosse idêntica ao método *GRG* de inicialização múltipla, admitia-se que o resultado correspondia ao mínimo global. Quando diferente, considerava-se o valor obtido pelo novo método.

O pacote de equações termodinâmicas *XSEOS* e os métodos de otimização do software Solver foram utilizados inicialmente para o cálculo dos parâmetros considerando a estratégia específica ao sal, pois cada sistema é analisado separadamente. A partir dos resultados obtidos para esta estratégia, calcularam-se os parâmetros específicos ao íon. A análise de vários sistemas simultaneamente gera uma complexidade maior para a determinação dos parâmetros. Consequentemente, o tempo para a minimização da função objetivo é aumentado consideravelmente. Para o caso do grupo 1, contendo nove soluções aquosas e seis parâmetros a serem determinados, a obtenção da resposta ao problema levou aproximadamente 72 horas.

Em virtude do longo tempo necessário para a determinação dos parâmetros específicos aos íons, optou-se pelo desenvolvimento de outra ferramenta capaz de gerar resultados mais rapidamente. Para isso, utilizou-se um novo programa desenvolvido em linguagem computacional *FORTRAN*. Sua estrutura é semelhante à programação em *VBA*, porém considerando o algoritmo simplex Nelder-Mead sequencial convencional para determinação do mínimo da função objetivo. Outra característica importante refere-se à possível utilização de múltiplos processadores para execução de cálculos em paralelo. Isso permite que o cálculo seja efetuado utilizando-se desde computadores pessoais até supercomputadores.

Neste programa, a paralelização é feita no cálculo da função objetivo, considerando a estrutura mestre-escravo. Um processador (mestre) é responsável por executar o método simplex. Já o restante dos processadores (escravos) é encarregado de receber uma quantidade de dados experimentais, calcular o valor da propriedade termodinâmica e repassar o valor de sua contribuição para a função objetivo ao processador mestre. A distribuição dos dados experimentais para cada um dos processadores escravos é feita de modo que todos contenham o mesmo número de pontos. Ao final dos cálculos, o processador mestre é responsável por organizar os resultados da otimização e gerar um arquivo de análise para o experimentador.

CAPÍTULO 5

Resultados e Discussões

5.1. Introdução

Neste capítulo, reportam-se os resultados obtidos com o modelo electrolattice aplicado a 44 soluções aquosas contendo apenas um sal. Os parâmetros resultantes da aplicação da estratégia específica ao sal são apresentados na seção 5.4, enquanto que os parâmetros da estratégia específica ao íon são apresentados na seção 5.5. As correlações das propriedades termodinâmicas de pressão de vapor e coeficiente de atividade médio iônico são reportadas nas seções 5.6 e 5.7, respectivamente. A capacidade preditiva do modelo também é analisada mediante a determinação do coeficiente osmótico a 298,15 K e 1 bar de soluções contendo apenas um sal em água. Os resultados desta predição são reportados na seção 5.8. Além disso, é realizada a predição da propriedade de pressão de vapor de soluções aquosas contendo dois sais dissolvidos, utilizando-se nove soluções diferentes, e levando-se em consideração apenas os parâmetros específicos aos íons. Os resultados são apresentados na seção 5.9. Na seção 5.10 é feita uma análise global dos resultados obtidos.

5.2. Parâmetros Para o Solvente

Na Tabela 5.2.1, são apresentados os parâmetros para o solvente puro. Neste trabalho, todas as soluções eletrolíticas estudadas são aquosas; desta maneira, os parâmetros para a água são idênticos em todos os sistemas. Nenhuma regressão de dados experimentais foi realizada para o solvente. Os parâmetros apresentados a seguir foram obtidos por Santos (2010), em uma faixa de temperatura entre 295,75 K a 601,95 K, correlacionando dados de pressão de vapor e densidade. Três dos parâmetros correspondem à área dos grupos da molécula de água (Q^D , Q^a e Q^b), dois parâmetros correspondem à interação entre os grupos de dispersão (u_0^{D-D} / R) e grupos α - β ($u_0^{\alpha-\beta} / R$), e por fim um parâmetro representa a dependência com a temperatura para caracterizar as interações entre grupos de dispersão (B^{D-D}). Os desvios percentuais obtidos com estes parâmetros na regressão de propriedades da água pura são: 0,4292 % para pressão de vapor e 0,7207 % para densidade.

Tabela 5.2.1: Parâmetros para a EdE electrolattice para água pura.

Substância	Q^D	Q^α	Q^β	r	$\frac{u_0^{D-D}}{R}$ (K)	B^{D-D} (K)	$\frac{u_0^{\alpha-\beta}}{R}$ (K)
Água	0,857715	0,712207	0,172331	2,14949	-535,864	700,671	-2625,69

5.3. Diâmetro Iônico e Parâmetros Geométricos

Diferentemente de outros modelos aplicados a sistemas eletrolíticos, a abordagem aqui adotada para a equação electrolattice não considera o diâmetro dos íons como parâmetro ajustável. Uma vez que estes valores são amplamente divulgados na literatura, preferiu-se utilizar os diâmetros para íons em água obtidos por Marcus (1988) e Smith (1977). O cálculo dos parâmetros geométricos foi realizado mediante a utilização dos diâmetros dos íons nas Eqs. (3.36) e (3.38). Os valores dos diâmetros para diversos íons, bem como os valores dos parâmetros geométricos de área e de volume são apresentados na Tabela 5.3.1.

Tabela 5.3.1: Diâmetro iônico e parâmetros geométricos para íons

Íon	σ (nm)	r	q	Íon	σ (nm)	r	q
Li ⁺	0,142	0,18057	0,31947	Al ³⁺	0,100	0,06306	0,15844
Na ⁺	0,194	0,46045	0,59629	NH ₄ ⁺	0,360	2,94230	2,05332
K ⁺	0,282	1,41425	1,25994	Cl ⁻	0,360	2,94230	2,05333
Rb ⁺	0,300	1,70272	1,42592	Br ⁻	0,396	3,91620	2,48453
Cs ⁺	0,346	2,61221	1,89673	I ⁻	0,450	5,74668	3,20832
Mg ²⁺	0,140	0,17305	0,31053	NO ₂ ⁻	0,286	1,47032	1,29303
Ca ²⁺	0,206	0,55129	0,67234	NO ₃ ⁻	0,354	2,79762	1,98545
Sr ²⁺	0,250	0,98537	0,99022	ClO ₃ ⁻	0,342	2,52927	1,85636
Ba ²⁺	0,396	3,91620	2,48452	ClO ₄ ⁻	0,482	7,06189	3,68084
Mn ²⁺	0,160	0,25831	0,40560	SCN ⁻	0,392	3,78748	2,42978
Cu ²⁺	0,484	7,15015	3,71145	(SO ₄) ²⁻	0,484	7,15016	3,71145
Ag ⁺	0,204	0,53539	0,65935				

5.4. Parâmetros para a Estratégia de Estimação Específica ao Sal

Neste trabalho, inicialmente foi realizada uma busca na literatura a fim de se estruturar um banco de dados experimentais de propriedades termodinâmicas como pressão de vapor, coeficiente de atividade médio iônico e coeficiente osmótico para diferentes soluções aquosas contendo eletrólitos. Foram obtidos dados para 44 soluções contendo apenas um único sal dissolvido, das quais 26 soluções correspondem a sais 1-1, 12 correspondem a sais 2-1, 1 refere a sais 2-2, 3 referem-se a sais 1-2 e 3 correspondem a sais 3-1.

De acordo com a metodologia apresentada no Capítulo 4, a correlação dos dados experimentais de pressão de vapor e coeficiente de atividade médio iônico utilizando a estratégia de estimação específica ao sal possibilitou a obtenção de oitenta e oito parâmetros ajustáveis, sendo que cada solução eletrolítica é caracterizada por apenas dois parâmetros ajustáveis. Os valores dos parâmetros são apresentados na Tabela 5.4.1.

Esta estratégia confere a cada solução parâmetros que variam entre $-3534,722$ K e $31235,272$ K. Devido à ampla faixa de valores, não se pode notar claramente a formação de uma tendência entre os parâmetros obtidos e qualquer característica da solução. Para alguns sistemas cujo cátion é igual, o valor do parâmetro de interação entre esta espécie e a água é praticamente o mesmo independentemente do sal. Esta característica está presente nos sais CsBr, CsCl e CsI, cujo valor do parâmetro de interação cátion-solvente varia entre 2134 K a 2233 K. O mesmo é notado quando comparados os sais LiBr, LiCl, LiI, NaBr, NaClO₃, NaI, NaNO₃, BaBr₂ e BaCl₂.

Tabela 5.4.1: Parâmetros para a EdE electrolattice para soluções aquosas contendo um sal dissolvido considerando a estratégia específica ao sal.

Sal	$u_0^{\text{água-cátion}}$	$u_0^{\text{água-ânion}}$
	R (K)	R (K)
Eletrólitos 1-1		
AgNO ₃	-2091,649	4276,524
CsBr	-2171,670	5990,572
CsCl	-2134,574	3635,931
CsI	-2233,425	4487,868
CsNO ₃	-141,831	5001,097
KBr	-97,537	-1189,343
KCl	-612,103	-613,182
KClO ₃	-16,795	347,252
KClO ₄	1461,860	151,135
KI	-482,854	-459,955
KNO ₃	-559,805	3850,097
KSCN	-18,312	-661,720
LiBr	-2731,219	-1926,854
LiCl	-2787,584	-1808,599
LiI	-2725,819	-1799,222
LiNO ₃	-2775,011	-676,092
NaBr	-2482,988	-988,075
NaCl	-809,084	-2110,775
NaClO ₃	-2551,148	324,081
NaClO ₄	3500,693	-875,465
NaI	-2448,562	-1416,514
NaNO ₂	-1042,442	-2125,140
NaNO ₃	-2528,739	528,238
NH ₄ Br	-690,300	-405,668
NH ₄ Cl	-548,625	-548,664
RbCl	-1916,469	-142,839
Eletrólitos 2-1		
BaBr ₂	-2559,534	-1,4767
BaCl ₂	-2596,514	6030,234
Ca(NO ₃) ₂	358,643	-1841,982
CaBr ₂	-2826,201	-1168,267
CaCl ₂	-2560,403	-2123,564
CaI ₂	3873,684	-2160,300
Mg(NO ₃) ₂	2610,827	-2209,464
MgCl ₂	2600,035	-2316,035
MnCl ₂	2611,466	-2229,190
SrBr ₂	-2728,354	-145,177
SrCl ₂	3654,186	-2265,258
SrI ₂	4128,565	-2140,909
Eletrólitos 2-2		
Cs ₂ SO ₄	-868,498	31235,272
Eletrólitos 1-2		
Li ₂ SO ₄	6959,362	-326,665
(NH ₄) ₂ SO ₄	-565,810	4173,066
CuSO ₄	4128,566	11560,910
Eletrólitos 3-1		
Al(NO ₃) ₃	2063,151	-1762,620
AlCl ₃	-3534,722	4998,244

5.5. Parâmetros para Estratégia de Estimação Específica ao Íon

A aplicação da estratégia de estimação específica ao íon considera os mesmos dados experimentais para a estratégia apresentada na seção anterior. Neste caso, foram obtidos vinte e três parâmetros ajustáveis, sendo que cada solução aquosa contendo eletrólitos é formada pela combinação de dois parâmetros: um referente à interação cátion-água e outro referente à interação ânion-água. Tais parâmetros são mostrados na Tabela 5.5.1.

Tabela 5.5.1: Parâmetros para a EdE electrolattice de soluções aquosas contendo um sal dissolvido considerando a estratégia específica ao íon.

Íon	$\frac{u_0^{\text{água-íon}}}{R}$ (K)	Íon	$\frac{u_0^{\text{água-íon}}}{R}$ (K)
K ⁺	-24,747	NO ₃ ⁻	123,300
Li ⁺	-2831,670	ClO ₃ ⁻	-21,925
Na ⁺	-2448,738	ClO ₄ ⁻	-353,800
Br ⁻	-1488,417	SCN ⁻	-654,5383
Cl ⁻	-1461,321	NO ₂ ⁻	-385,0054
I ⁻	-1321,962	Ag ⁺	-879,2697
Ba ²⁺	-2398,815	Mg ²⁺	-3097,244
Ca ²⁺	-2806,451	Cu ²⁺	3142,607
Sr ²⁺	-2652,410	NH ₄ ⁺	-260,381
Cs ⁺	626,510	SO ₄ ²⁻	8003,558
Rb ⁺	-27,1358	Al ³⁺	-3384,194
Mn ²⁺	-2877,4830		

A utilização desta estratégia reduz o número de parâmetros determinados uma vez que a interação com o solvente torna-se específica ao íon. Certas análises podem ser feitas com base na observação da tabela anterior. Para os íons correspondentes a família dos metais alcalinos, o diâmetro destes cátions aumenta na seguinte ordem: Li⁺<Na⁺<K⁺<Rb⁺<Cs⁺. Os parâmetros de interação destes íons na presença de água tendem a aumentar seguindo a mesma sequência apresentada para o tamanho dos íons. No caso dos cátions lítio, sódio e cério é possível perceber claramente o aumento do valor dos parâmetros de interação, de acordo com a ordem do tamanho das espécies. Porém, não é possível determinar, no caso dos cátions potássio e rubídio qual dos

cátions não está seguindo tal tendência; isto porque a diferença entre os valores dos parâmetros é pequena.

Já para os metais alcalinos terrosos, o aumento no valor do parâmetro de interação de tais íons, na presença da água, segue estritamente a sequência dos diâmetros presente na tabela periódica: $Mg^{2+} < Ca^{2+} < Sr^{2+} < Ba^{2+}$.

5.6. Correlação da Pressão de Vapor

Nesta seção, são apresentados os resultados da correlação da pressão de vapor para todas as soluções estudadas utilizando-se as duas estratégias mencionadas para estimação de parâmetros. Na Tabela 5.6.1, são apresentados os desvios médios relativos para cada uma das estimativas, bem como o número de pontos experimentais utilizados (N_p) e a molalidade máxima (m_{max}). Para comparação dos resultados, foram reproduzidos nesta tabela os resultados obtidos por Held *et al.* (2008) para a pressão de vapor, utilizando-se a equação de estado ePC-SAFT.

O desvio médio obtido para a pressão de vapor usando a estratégia de cálculo específica ao sal é de 5,16% enquanto que a estratégia de cálculo específica ao íon apresenta um valor de 7,23%. A diferença entre estes dois valores é justificada com base na estrutura da estimação referente a cada uma das estratégias. Enquanto a estratégia para o sal analisa cada uma das soluções separadamente, a estratégia para o íon possui uma estrutura sequencial de obtenção de parâmetros. Esta estrutura cria uma dependência entre os parâmetros de diferentes grupos. Observando a Figura 3.3, pode-se notar que o grupo 1 corresponde ao ponto de partida da estrutura de estimação de parâmetros. Portanto, devido à sua posição, os parâmetros pertencentes a ele não sofrem influência de quaisquer outros grupos. Contudo, os parâmetros do grupo 1 influenciam diretamente a obtenção dos parâmetros dos grupos 2 a 7; isto porque há necessidade de incluí-los na regressão dos novos parâmetros. Assim, os parâmetros dos grupos 8 a 12 sofrem influência direta dos grupos 2 a 7 e influência indireta do grupo 1. Por fim, de modo semelhante, os grupos 13 a 16 são influenciados por todos os parâmetros dos grupos anteriores. Como consequência da estrutura sequencial de obtenção dos parâmetros específicos aos íons, pode-se notar que os desvios da pressão de vapor das soluções pertencentes aos grupos localizados no fim da estrutura tendem a ser maiores do que para os grupos localizados no início. Isso é um reflexo direto da propagação de erro inerente a esta estimação. E é por este motivo que os desvios apresentados para soluções aquosas contendo sais 1-1 tendem a ser ligeiramente menores que os

Tabela 5.6.1: Desvio médio relativo (ARD (%)) da pressão de vapor correlacionada pelas estratégias de estimação específicas ao sal (EES) e ao íon (EEI)

Eletrólitos	EES ARD(%)	EEI ARD(%)	Np	m _{max} (mol/kg)	T _{min} – T _{max} (K)	Held <i>et al.</i> (2008)
<i>Eletrólitos 1-1</i>						
AgNO ₃	3,97	5,37	57	13,73	303,21 – 373,15	-
CsBr	2,16	1,11	30	5,89	303,15 – 343,15	2,41
CsCl	1,21	3,19	40	8,59	303,15 – 343,15	3,52
CsI	1,20	1,21	25	2,59	303,15 – 343,15	0,46
CsNO ₃	3,70	3,28	10	3,28	278,15 – 323,15	-
KBr	1,02	1,04	30	4,35	303,15 – 343,15	0,68
KCl	1,72	1,51	30	4,29	303,15 – 343,15	1,13
KClO ₃	0,83	0,96	8	1,93	298,15 – 333,15	-
KClO ₄	2,52	2,56	10	0,38	278,15 – 323,15	-
KI	1,62	2,15	40	5,65	303,15 – 343,15	1,26
KNO ₃	2,94	3,51	10	8,31	278,15 – 323,15	-
KSCN	1,99	1,99	15	10,00	298,15	-
LiBr	2,29	2,39	20	7,03	303,15 – 343,15	30,27
LiCl	2,76	2,72	20	7,86	303,15 – 343,15	5,87
LiI	2,12	2,12	25	7,49	303,15 – 343,15	6,06
LiNO ₃	1,95	1,08	42	5,25	423,15 – 573,15	1,56
NaBr	1,71	2,07	30	7,98	303,15 – 343,15	1,38
NaCl	2,16	1,97	133	5,42	294,46 – 362,64	0,77
NaClO ₃	0,79	0,93	4	9,80	288,15 – 303,15	-
NaClO ₄	6,70	29,78	9	21,00	278,15 – 318,15	-
NaI	1,48	1,33	40	8,40	303,15 – 343,15	2,90
NaNO ₂	6,68	5,49	10	14,91	298,15	-
NaNO ₃	2,02	2,31	17	10,00	298,15	2,71
NH ₄ Br	8,81	12,88	10	9,93	303,15 – 343,15	-
NH ₄ Cl	4,85	5,89	7	8,56	303,15 – 343,15	0,62
RbCl	1,21	1,13	30	6,95	303,15 – 343,15	1,55
<i>Eletrólitos 2-1</i>						
BaBr ₂	2,02	2,66	40	3,40	303,15 – 343,15	1,33
BaCl ₂	1,05	1,10	25	1,38	303,15 – 343,15	0,74
Ca(NO ₃) ₂	11,78	18,33	6	10,42	283,15 – 308,15	2,60
CaBr ₂	3,65	2,42	40	4,60	303,15 – 343,15	6,25
CaCl ₂	6,54	7,46	40	7,89	303,15 – 343,15	12,52
CaI ₂	7,70	6,50	25	2,91	303,15 – 343,15	3,66
Mg(NO ₃) ₂	6,20	25,43	10	5,73	278,15 – 323,15	2,36
MgCl ₂	4,45	3,65	40	4,80	303,15 – 343,15	1,90
MnCl ₂	14,89	16,32	6	6,72	283,15 – 308,15	-
SrBr ₂	1,69	1,95	40	3,34	303,15 – 343,15	1,69
SrCl ₂	2,69	2,29	40	3,20	303,15 – 343,15	0,95
SrI ₂	3,63	2,49	40	4,16	303,15 – 343,15	3,21
<i>Eletrólitos 1-2</i>						
Cs ₂ SO ₄	6,18	42,43	10	5,39	278,15 – 323,15	-
Li ₂ SO ₄	3,87	4,84	10	2,99	278,15 – 323,15	2,70
(NH ₄) ₂ SO ₄	12,14	22,09	6	6,00	283,15 – 308,15	2,49
<i>Eletrólito 2-2</i>						
CuSO ₄	1,65	1,65	6	1,64	283,15 – 308,15	-
<i>Eletrólitos 3-1</i>						
Al(NO ₃) ₃	6,05	12,95	9	3,97	278,15 – 318,15	-
AlCl ₃	60,38	43,97	10	3,52	278,15 – 323,15	-
Média	5,16	7,23				3,64

dos demais sais.

Apesar do desvio médio da pressão de vapor ser menor para a estratégia de cálculo específica ao sal, em algumas soluções o menor desvio foi obtido por meio da estratégia específica ao íon. Pode-se citar como exemplo as soluções aquosas contendo: CsBr, CsNO₃, KCl, LiCl, LiNO₃, NaCl, NaI, NaNO₂, RbCl, CaBr₂, CaI₂, MgCl₂, SrCl₂ e SrI₂. Acreditava-se, inicialmente, que a estratégia para o sal sempre resultaria em desvios menores, uma vez que sua função objetivo é mais simples e seus parâmetros ajustáveis são relacionados exclusivamente aos dados experimentais de soluções aquosas contendo um único sal. Com essas características, julgava-se que o método de minimização da função objetivo não enfrentaria tantas dificuldades para encontrar uma solução adequada. Entretanto, para estas soluções constatou-se que a solução ótima não foi determinada. Sendo assim, observou-se que os parâmetros específicos ao sal podem assumir valores diferentes dos encontrados na Tabela 5.3.1. Neste caso, estes valores podem ser substituídos pelos parâmetros encontrados com a estratégia específica ao íon, uma vez que permitem descrever, de maneira mais acurada, o comportamento da pressão de vapor para a solução.

Os resultados para a pressão de vapor obtidos com o modelo *electrolattice* são comparados aos apresentados no trabalho de Held *et al.* (2008) cujo desvio médio possui o valor de 3,64% (Tabela 5.3.1). Os desvios médios apresentam ordem de grandeza similar, indicando coerência nos resultados obtidos neste trabalho. Os gráficos para cada uma das soluções estudadas são apresentados a seguir. Com base neles, é possível observar que a diferença entre as estratégias de estimação de parâmetros são mais evidentes a maiores temperaturas, como nos casos das soluções CsCl e MgCl₂ e, também, à concentrações mais elevadas, como no caso das soluções de Ca(NO₃)₂ e NaClO₄.

É importante ressaltar que, independente dos parâmetros serem obtidos pela estratégia de cálculo específica ao sal ou ao íon, o modelo *electrolattice* conseguiu representar satisfatoriamente os dados experimentais de pressão de vapor a diferentes temperaturas para uma quantidade considerável de soluções eletrolíticas, e também a temperaturas mais elevadas (423,15 K a 573,15 K), como no caso da solução aquosa de LiNO₃. Portanto, a consideração imposta ao modelo, a qual torna o termo dependente da temperatura igual à zero (Eq. (4.9)), é aceitável e possibilita que a pressão de vapor seja descrita quantitativamente.

A apresentação dos gráficos de pressão de vapor segue a mesma ordem das soluções apresentadas na Tabela 5.6.1.

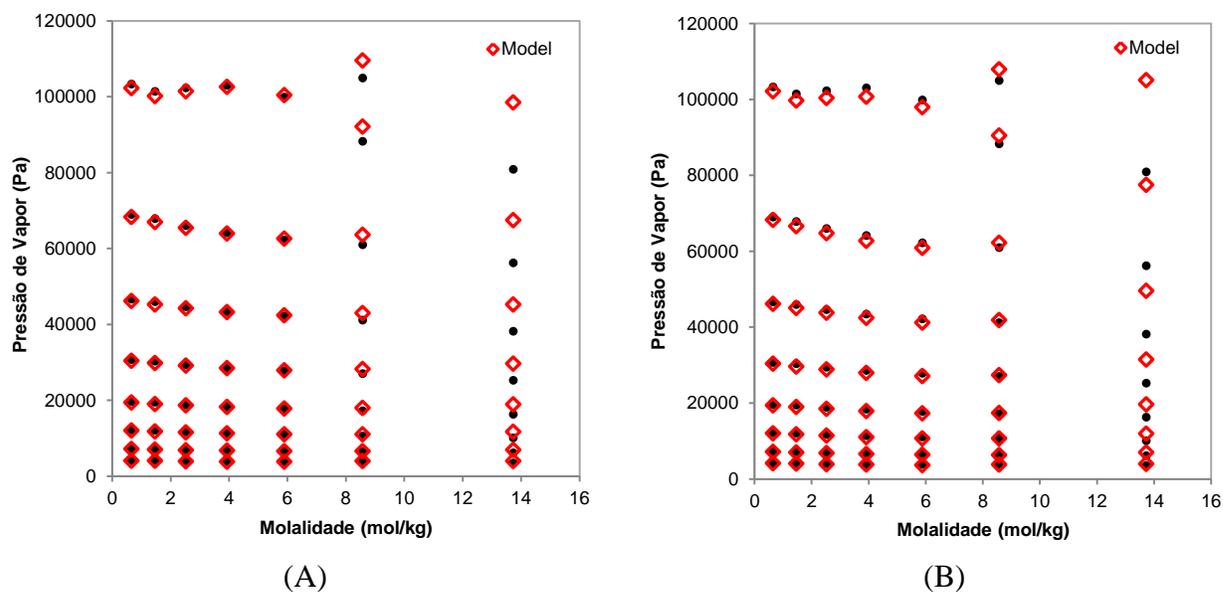


Figura 5.6.1: Pressão de vapor da solução aquosa contendo AgNO_3 para (A) estratégia específica ao sal e (B) estratégia específica ao íon. Losangos vermelhos correspondentes ao modelo electrolattice e pontos pretos correspondentes aos dados experimentais obtidos, a temperaturas entre 303,21 K a 373,15 K, por Campbell *et al.* (1950).

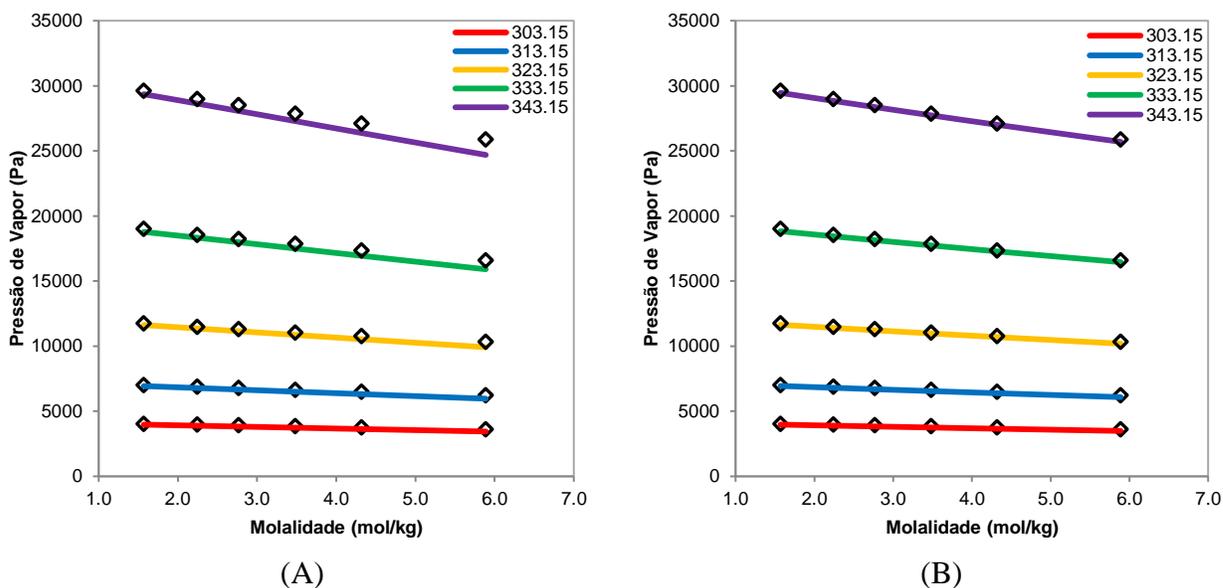


Figura 5.6.2: Pressão de vapor da solução aquosa contendo CsBr para (A) estratégia específica ao sal e (B) estratégia específica ao íon. Linhas coloridas correspondem ao modelo electrolattice a diferentes temperaturas (em K) e losangos pretos correspondem aos pontos experimentais obtidos em Patil *et al.* (1991).

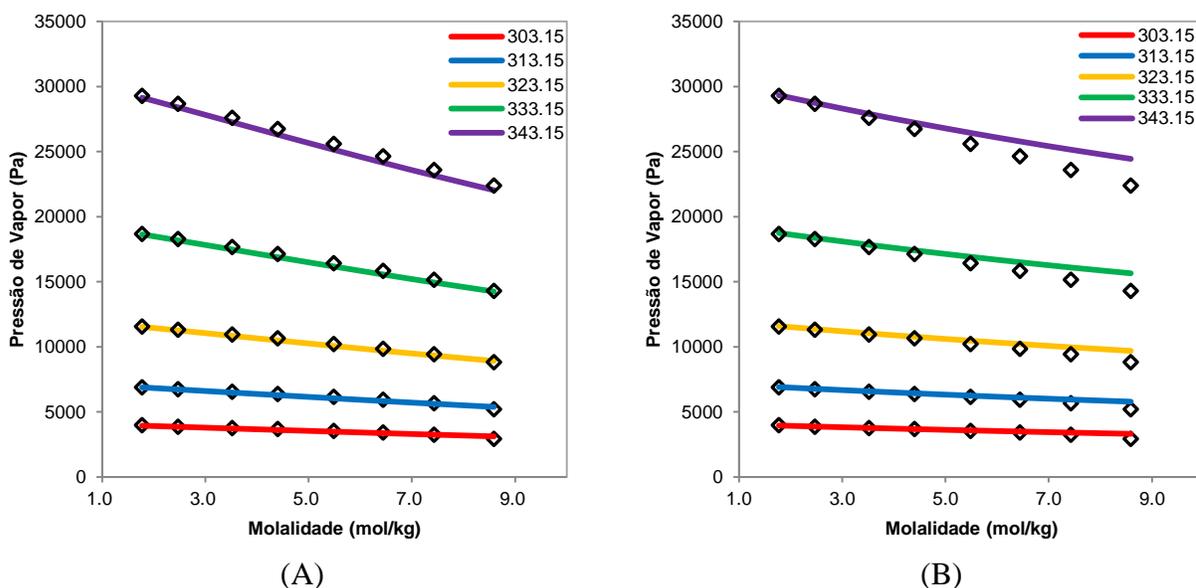


Figura 5.6.3: Pressão de vapor da solução aquosa contendo CsCl para (A) estratégia específica ao sal e (B) estratégia específica ao íon. Linhas coloridas correspondem ao modelo electrolattice a diferentes temperaturas (em K) e losangos pretos correspondem aos pontos experimentais obtidos em Patil *et al.* (1991).

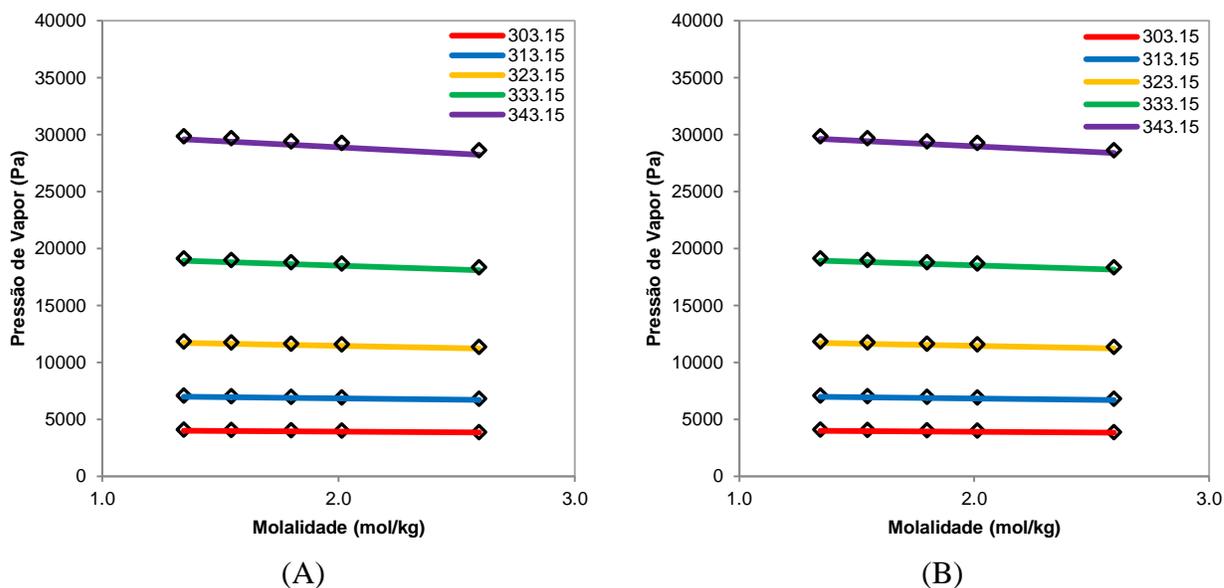


Figura 5.6.4: Pressão de vapor da solução aquosa contendo CsI para (A) estratégia específica ao sal e (B) estratégia específica ao íon. Linhas coloridas correspondem ao modelo electrolattice a diferentes temperaturas (em K) e losangos pretos correspondem aos pontos experimentais obtidos em Patil *et al.* (1991).

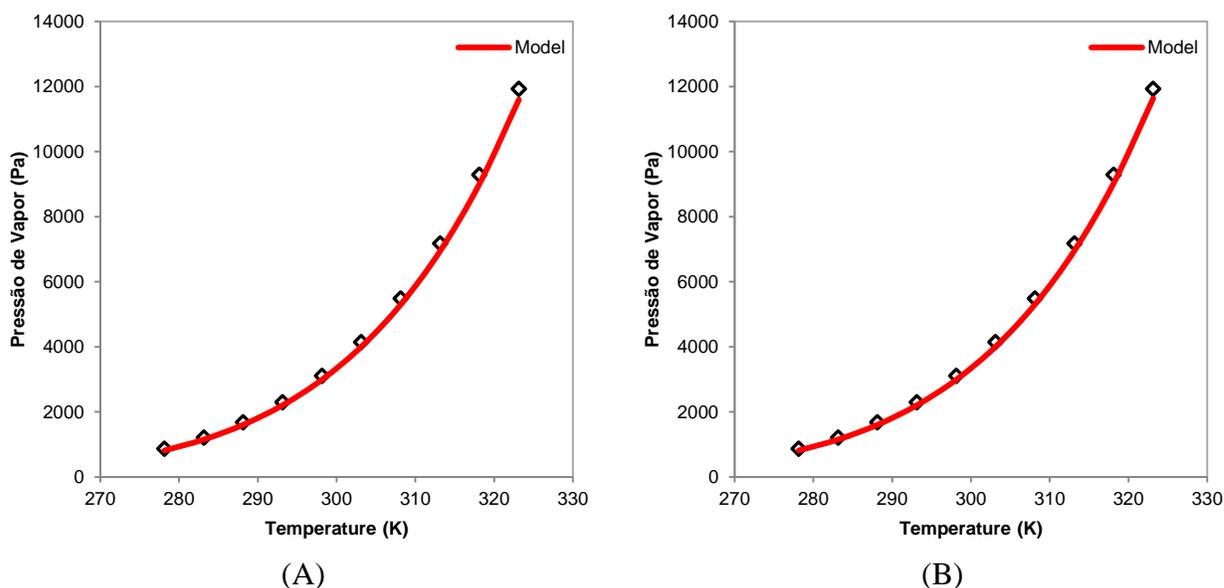


Figura 5.6.5: Pressão de vapor da solução aquosa saturada de CsNO₃ para (A) estratégia específica ao sal e (B) estratégia específica ao íon. Linha colorida corresponde ao modelo electrolattice e losangos pretos correspondem aos pontos experimentais obtidos em Apelblat e Korin (2006).

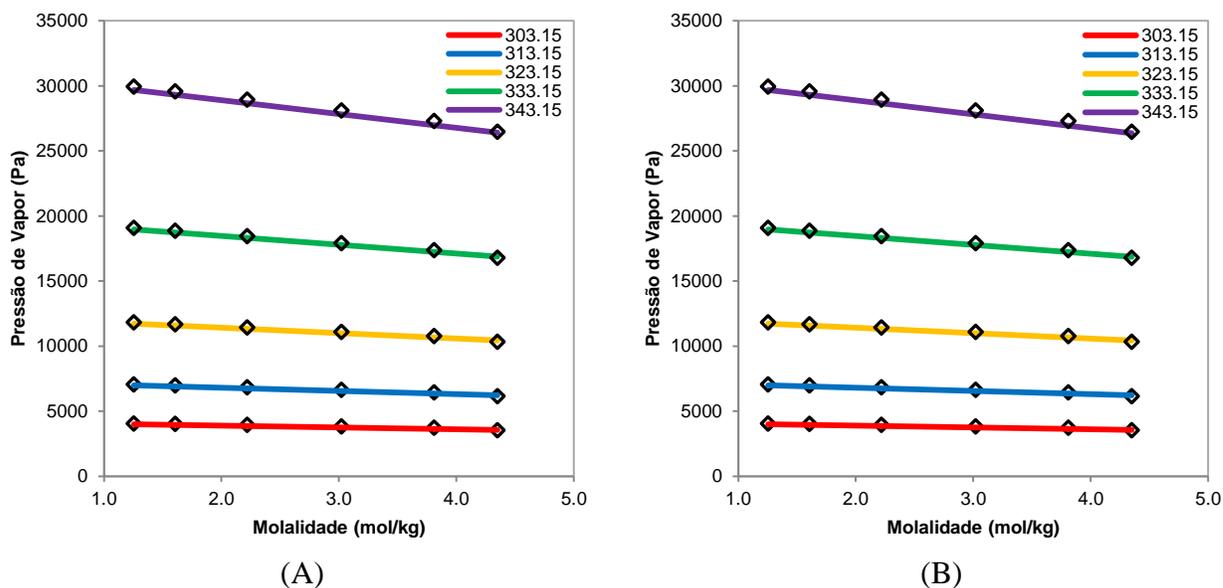


Figura 5.6.6: Pressão de vapor da solução aquosa contendo KBr para (A) estratégia específica ao sal e (B) estratégia específica ao íon. Linhas coloridas correspondem ao modelo electrolattice a diferentes temperaturas (em K) e losangos pretos correspondem aos pontos experimentais obtidos em Patil *et al.* (1991).

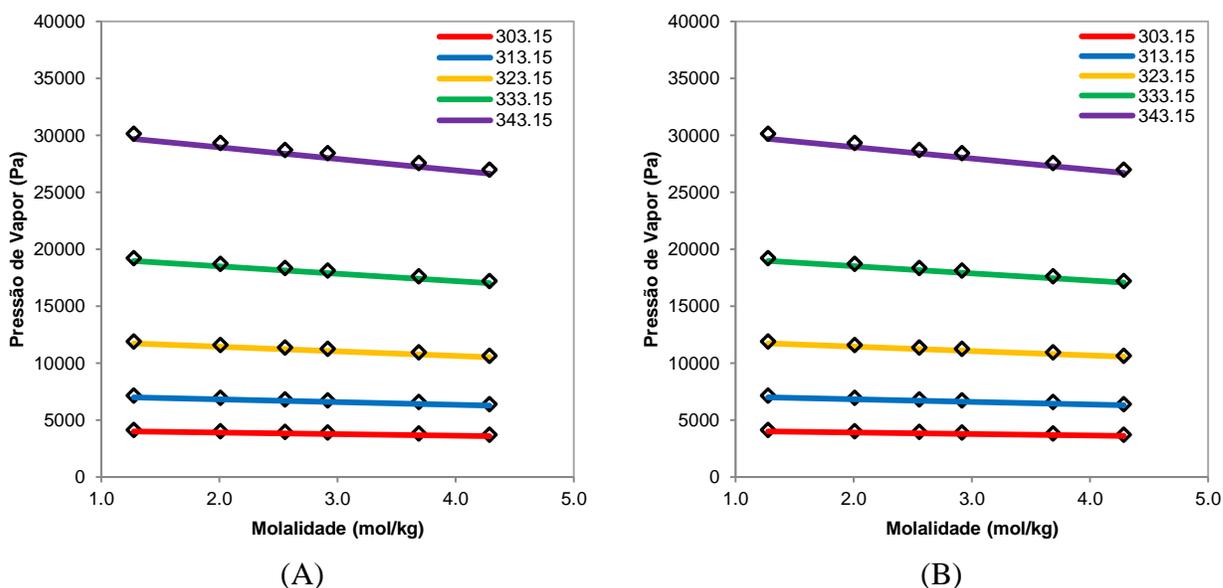


Figura 5.6.7: Pressão de vapor da solução aquosa contendo KCl para (A) estratégia específica ao sal e (B) estratégia específica ao íon. Linhas coloridas correspondem ao modelo electrolattice a diferentes temperaturas (em K) e losangos pretos correspondem aos pontos experimentais obtidos em Patil *et al.* (1991).

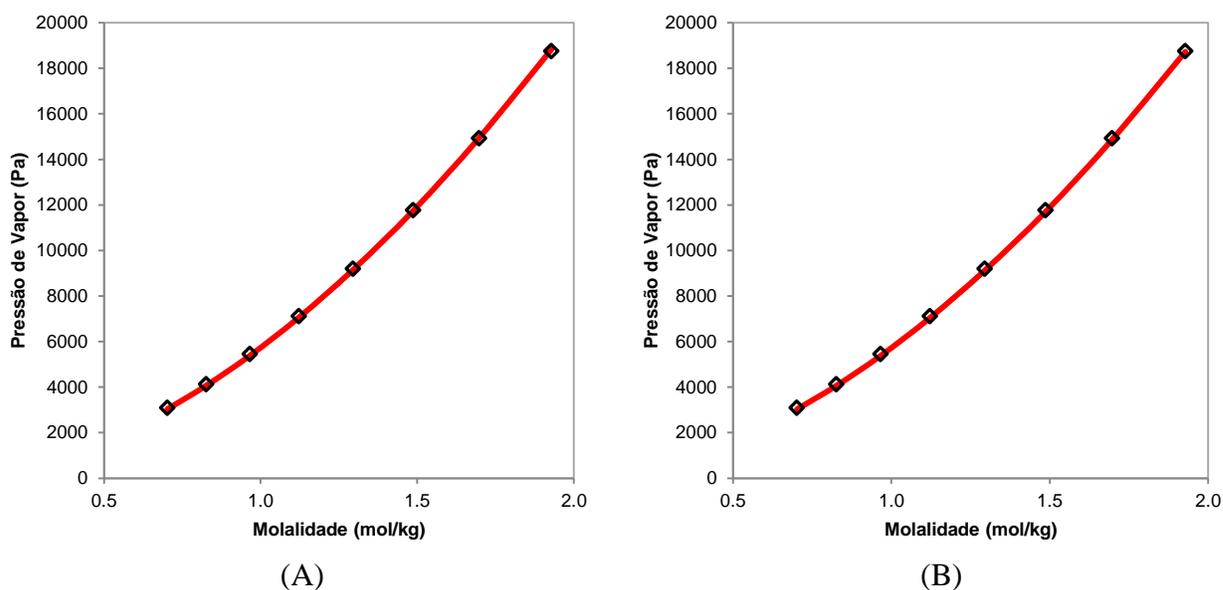


Figura 5.6.8: Pressão de vapor da solução aquosa saturada de KClO_3 para (A) estratégia específica ao sal e (B) estratégia específica ao íon. Linha colorida corresponde ao modelo electrolattice e losangos pretos correspondem aos pontos experimentais obtidos em Apelblat e Manzurola (2007).

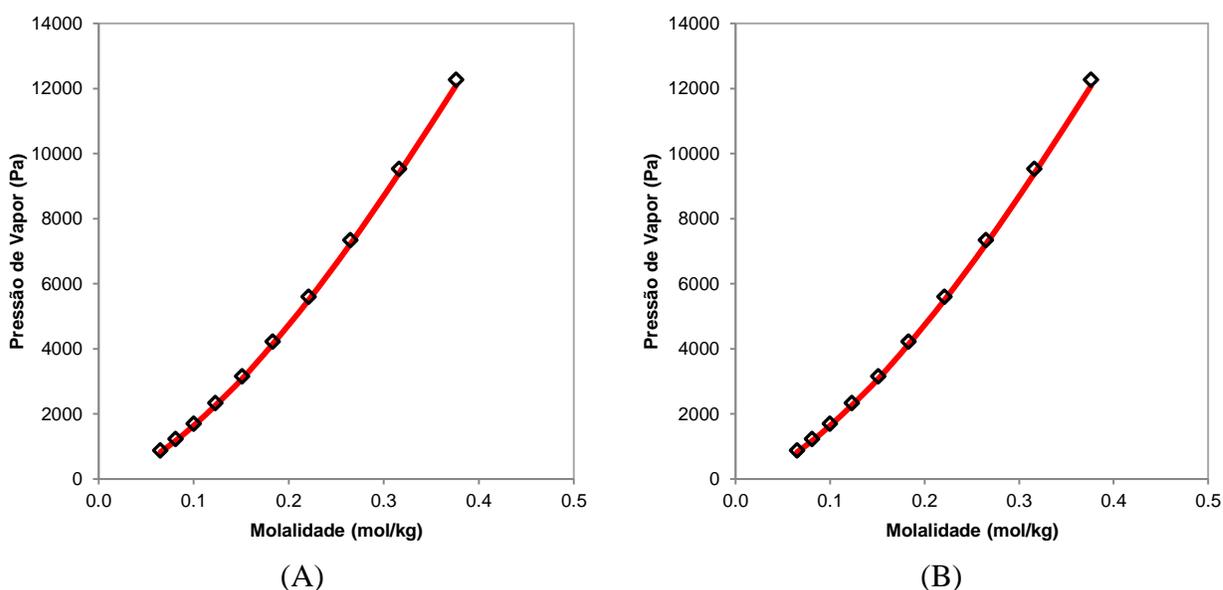


Figura 5.6.9: Pressão de vapor da solução aquosa saturada de KClO_4 para (A) estratégia específica ao sal e (B) estratégia específica ao íon. Linha colorida corresponde ao modelo electrolattice e losangos pretos correspondem aos pontos experimentais obtidos em Apelblat e Manzurola (2007).

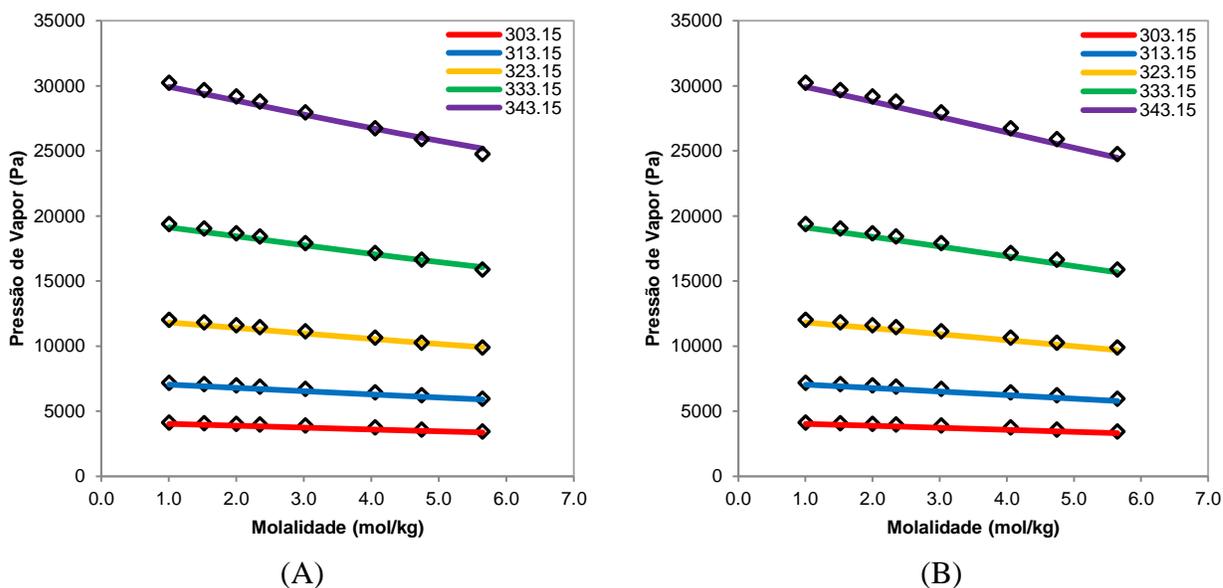


Figura 5.6.10: Pressão de vapor da solução aquosa contendo KI para (A) estratégia específica ao sal e (B) estratégia específica ao íon. Linhas coloridas correspondem ao modelo electrolattice a diferentes temperaturas (em K) e losangos pretos correspondem aos pontos experimentais obtidos em Patil *et al.* (1991).

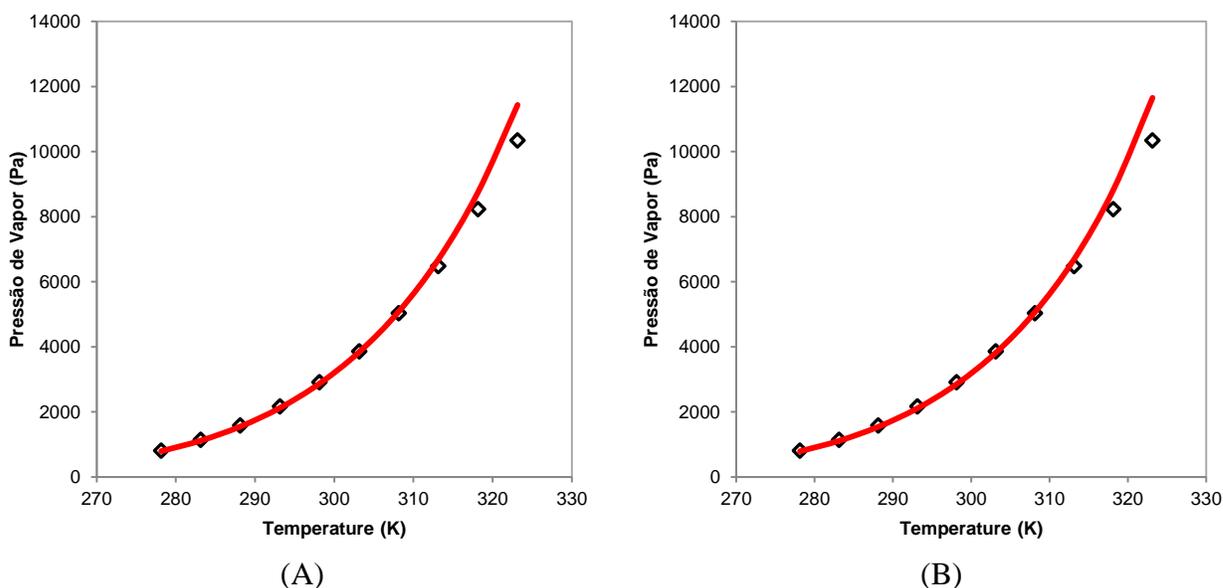


Figura 5.6.11: Pressão de vapor da solução aquosa saturada de KNO_3 para (A) estratégia específica ao sal e (B) estratégia específica ao íon. Linha colorida corresponde ao modelo electrolattice e losangos pretos correspondem aos pontos experimentais obtidos em Apelblat e Korin (1998).

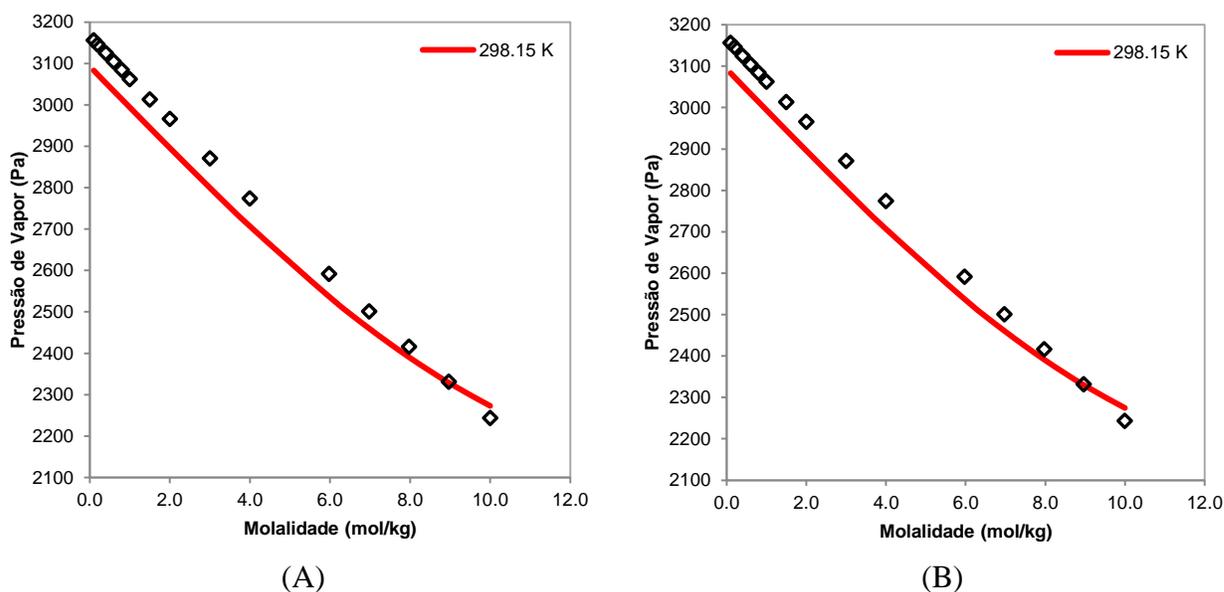


Figura 5.6.12: Pressão de vapor da solução aquosa saturada de KSCN para (A) estratégia específica ao sal e (B) estratégia específica ao íon. Linha colorida corresponde ao modelo electrolattice e losangos pretos correspondem aos pontos experimentais obtidos em Pearse and Hopson (1937).

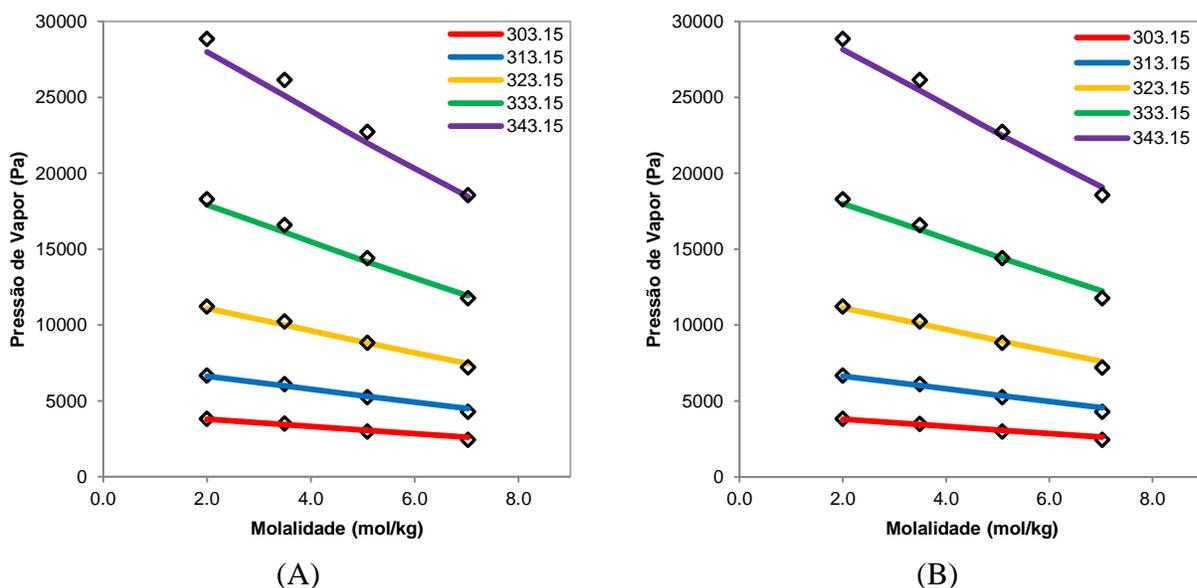


Figura 5.6.13: Pressão de vapor da solução aquosa contendo LiBr para (A) estratégia específica ao sal e (B) estratégia específica ao íon. Linhas coloridas correspondem ao modelo electrolattice a diferentes temperaturas (em K) e losangos pretos correspondem aos pontos experimentais obtidos em Patil *et al.* (1990).

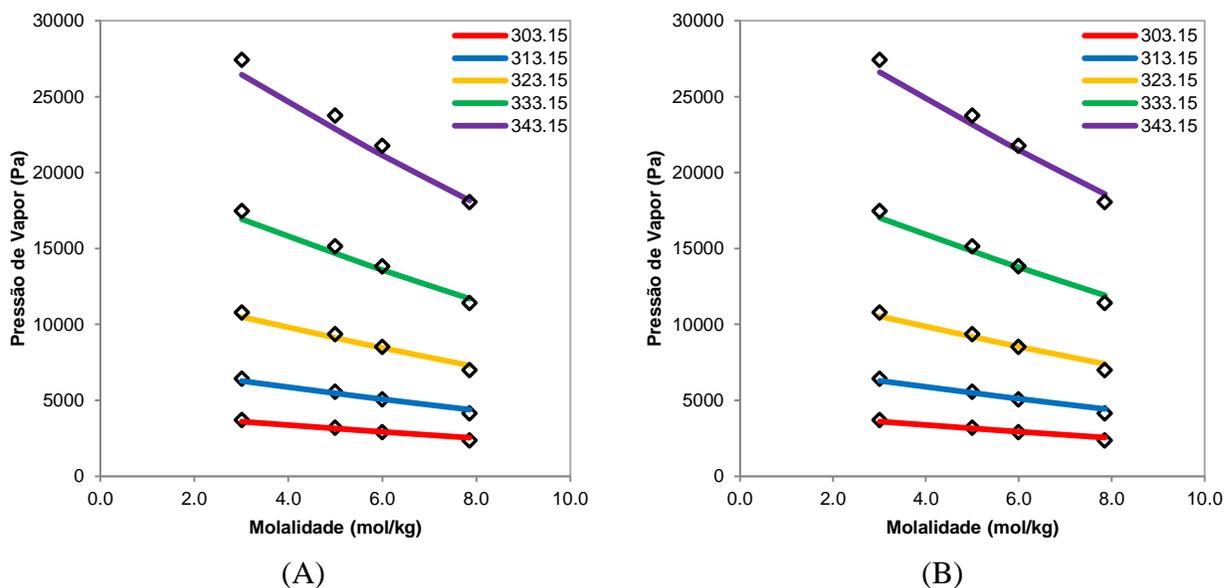


Figura 5.6.14: Pressão de vapor da solução aquosa contendo LiCl para (A) estratégia específica ao sal e (B) estratégia específica ao íon. Linhas coloridas correspondem ao modelo electrolattice a diferentes temperaturas (em K) e losangos pretos correspondem aos pontos experimentais obtidos em Patil *et al.* (1990).

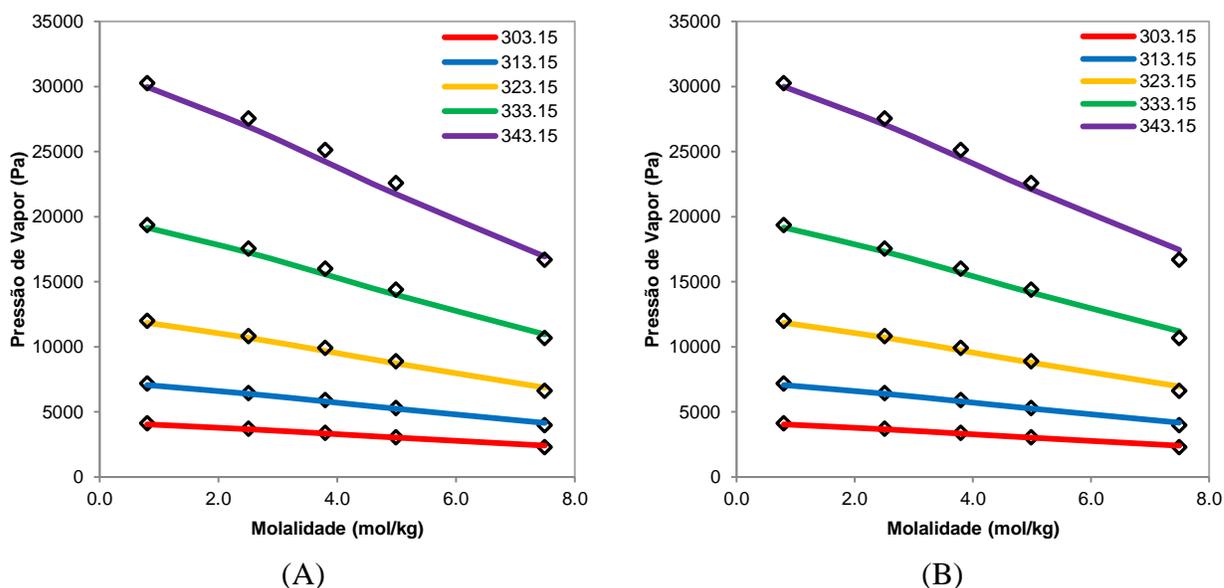


Figura 5.6.15: Pressão de vapor da solução aquosa contendo LiI para (A) estratégia específica ao sal e (B) estratégia específica ao íon. Linhas coloridas correspondem ao modelo electrolattice a diferentes temperaturas (em K) e losangos pretos correspondem aos pontos experimentais obtidos em Patil *et al.* (1990).

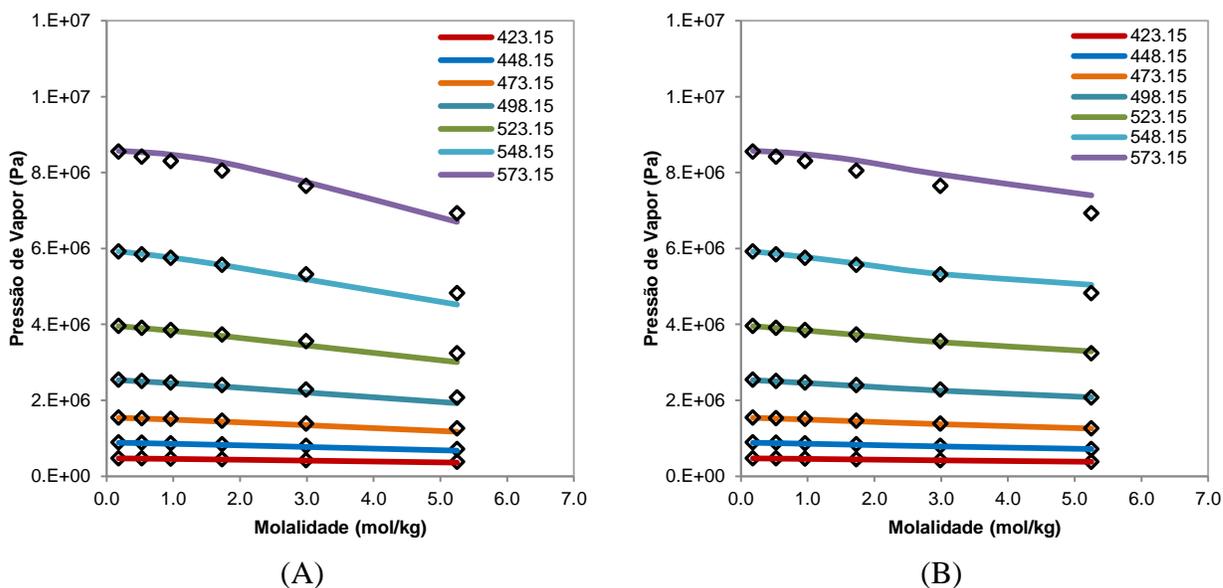


Figura 5.6.16: Pressão de vapor da solução aquosa contendo LiNO_3 para (A) estratégia específica ao sal e (B) estratégia específica ao íon. Linhas coloridas correspondem ao modelo electrolattice a diferentes temperaturas (em K) e losangos pretos correspondem aos pontos experimentais obtidos em Apelblat e Korin (2002).

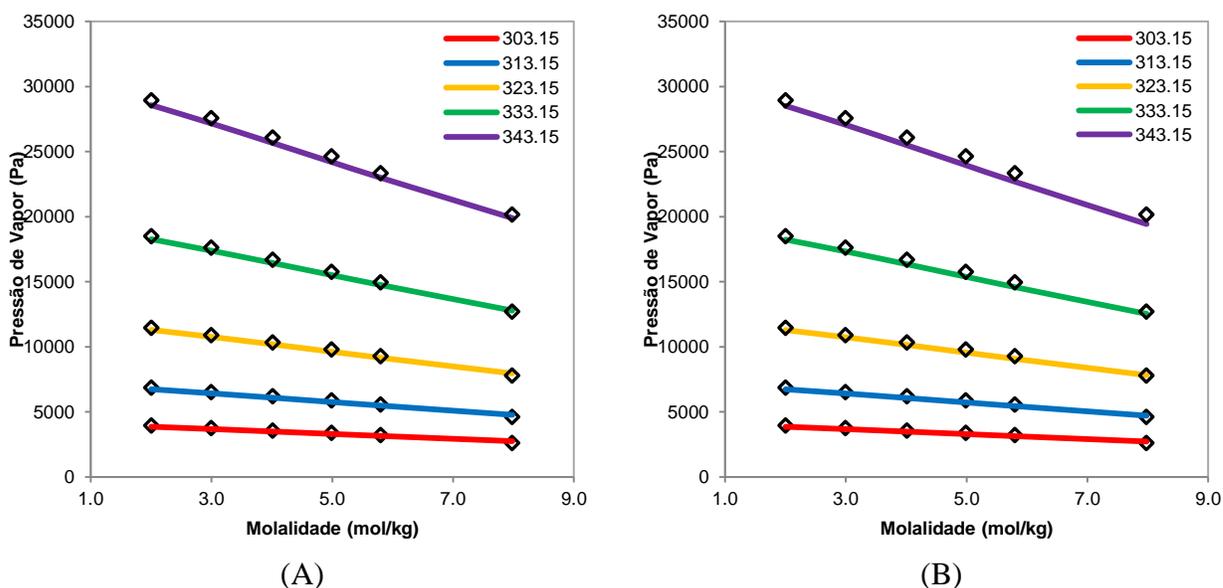


Figura 5.6.17: Pressão de vapor da solução aquosa contendo NaBr para (A) estratégia específica ao sal e (B) estratégia específica ao íon. Linhas coloridas correspondem ao modelo electrolattice a diferentes temperaturas (em K) e losangos pretos correspondem aos pontos experimentais obtidos em Patil *et al.* (1991).

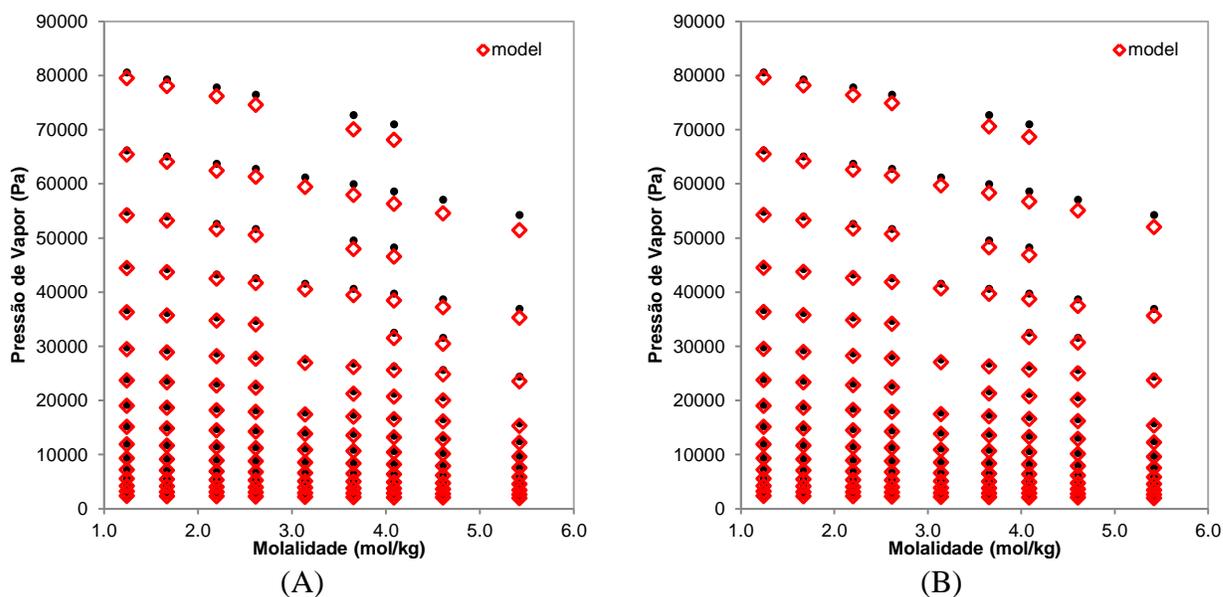


Figura 5.6.18: Pressão de vapor da solução aquosa contendo NaCl para (A) estratégia específica ao sal e (B) estratégia específica ao íon. Losangos vermelhos correspondentes ao modelo electrolattice e pontos pretos correspondentes aos dados experimentais, a temperaturas entre 294,46 K a 362,64 K, obtidos em Hubert *et al.* (1995).

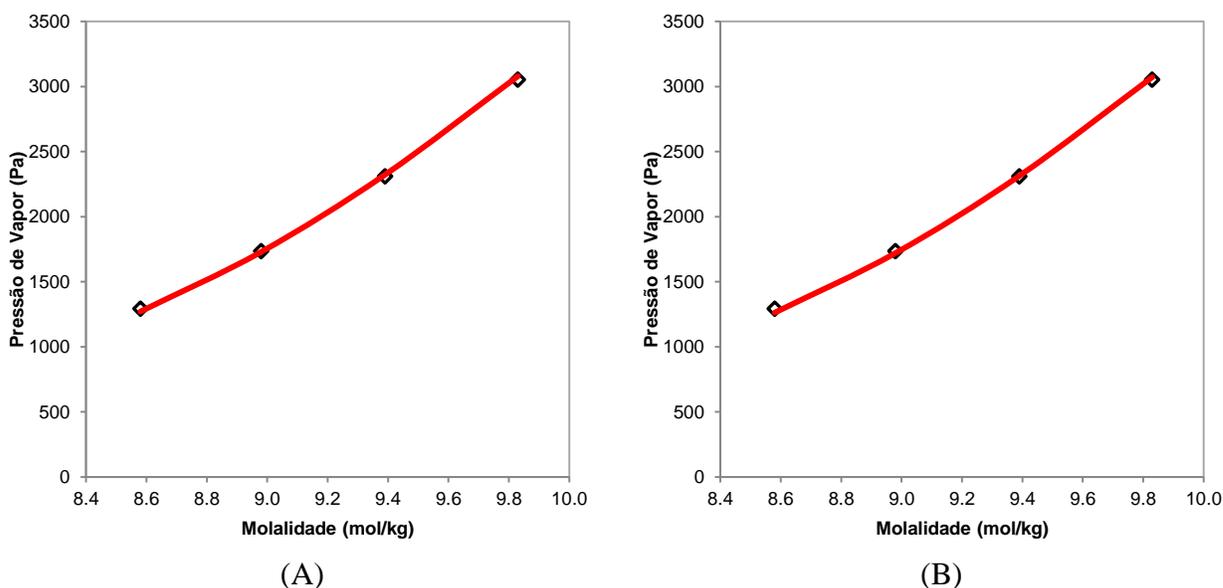


Figura 5.6.19: Pressão de vapor da solução aquosa saturada de NaClO₃ para (A) estratégia específica ao sal e (B) estratégia específica ao íon. Linha colorida corresponde ao modelo electrolattice e losangos pretos correspondem aos pontos experimentais obtidos em Apelblat e Manzurola (2007).

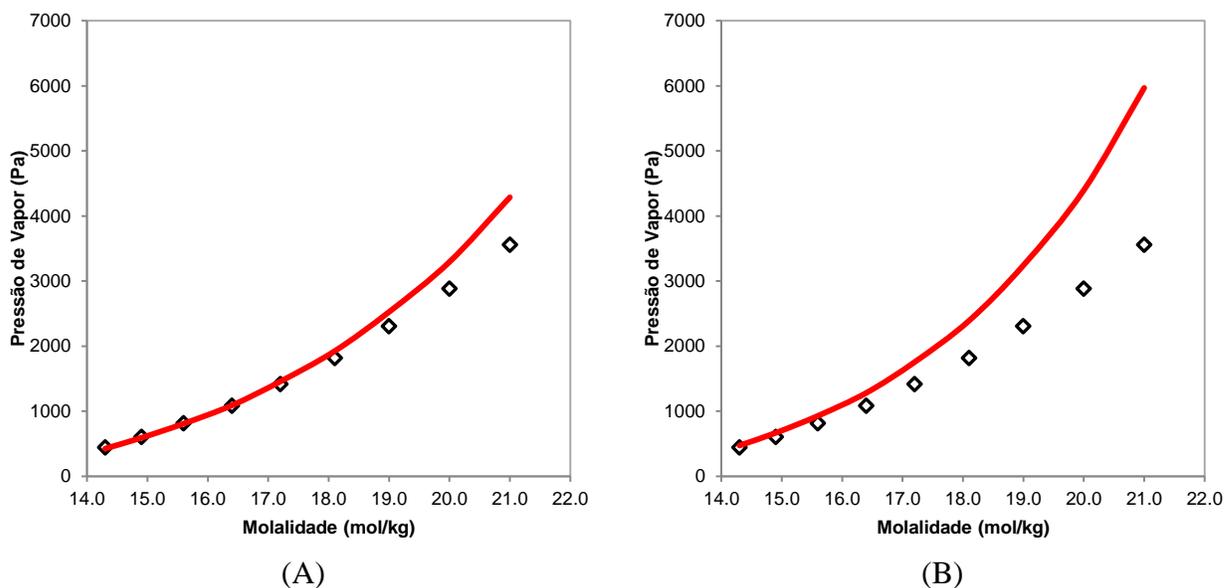


Figura 5.6.20: Pressão de vapor da solução aquosa saturada de NaClO_4 para (A) estratégia específica ao sal e (B) estratégia específica ao íon. Linha colorida corresponde ao modelo electrolattice e losangos pretos correspondem aos pontos experimentais obtidos em Apelblat e Manzurola (2007).

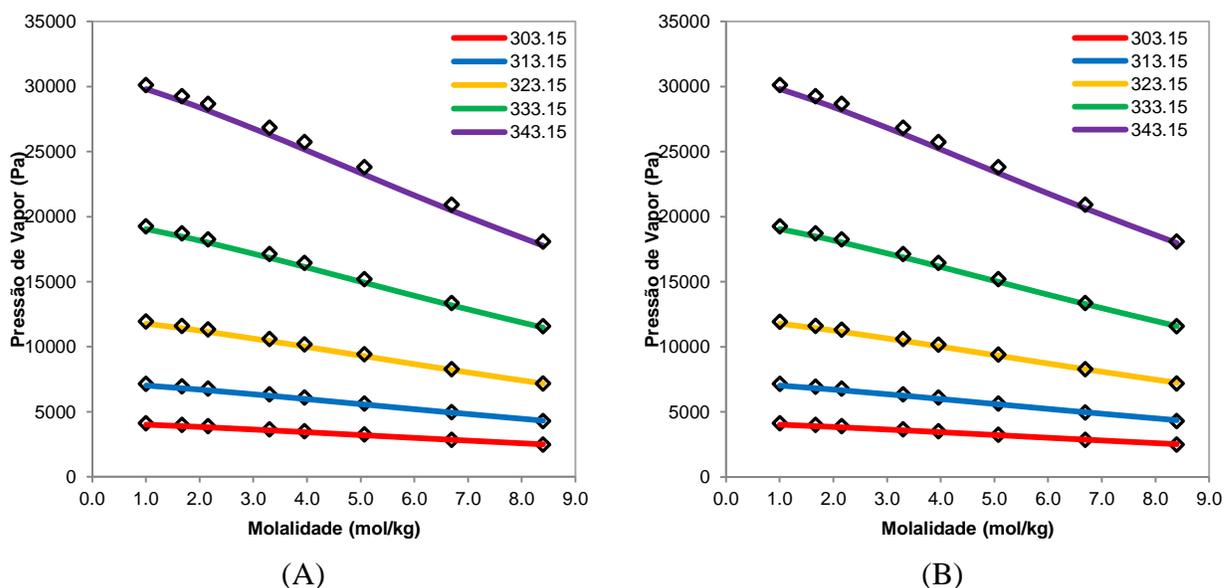


Figura 5.6.21: Pressão de vapor da solução aquosa contendo NaI para (A) estratégia específica ao sal e (B) estratégia específica ao íon. Linhas coloridas correspondem ao modelo electrolattice a diferentes temperaturas (em K) e losangos pretos correspondem aos pontos experimentais obtidos em Patil *et al.* (1991).

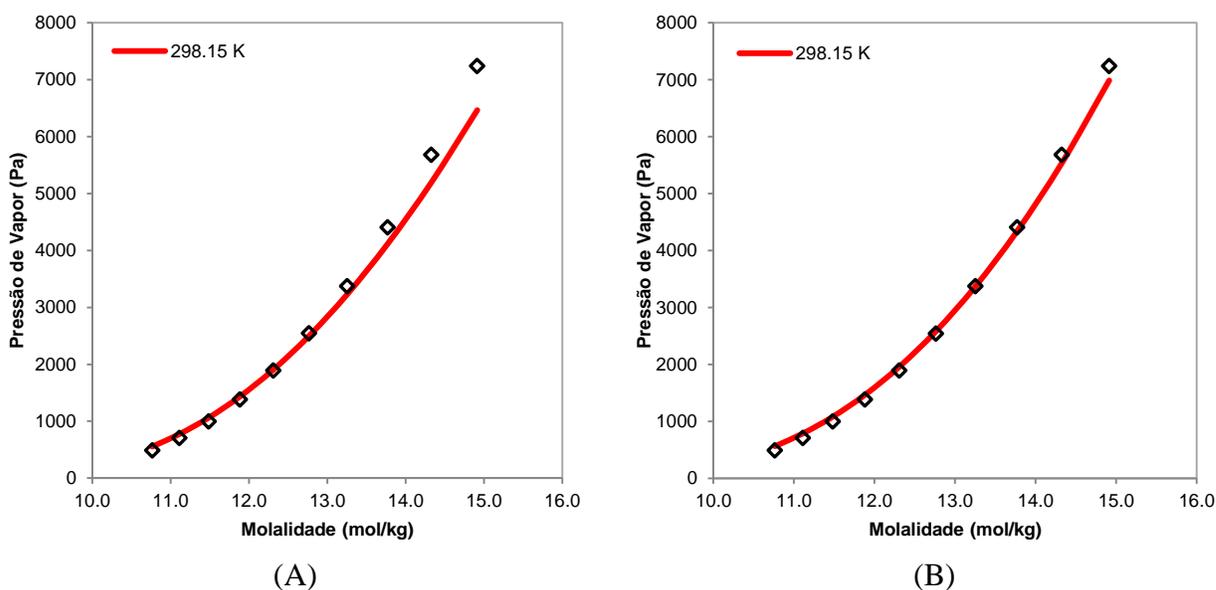


Figura 5.6.22: Pressão de vapor da solução aquosa saturada de NaNO_2 para (A) estratégia específica ao sal e (B) estratégia específica ao íon. Linha colorida corresponde ao modelo electrolattice e losangos pretos correspondem aos pontos experimentais obtidos em Apelblat e Korin (2007).

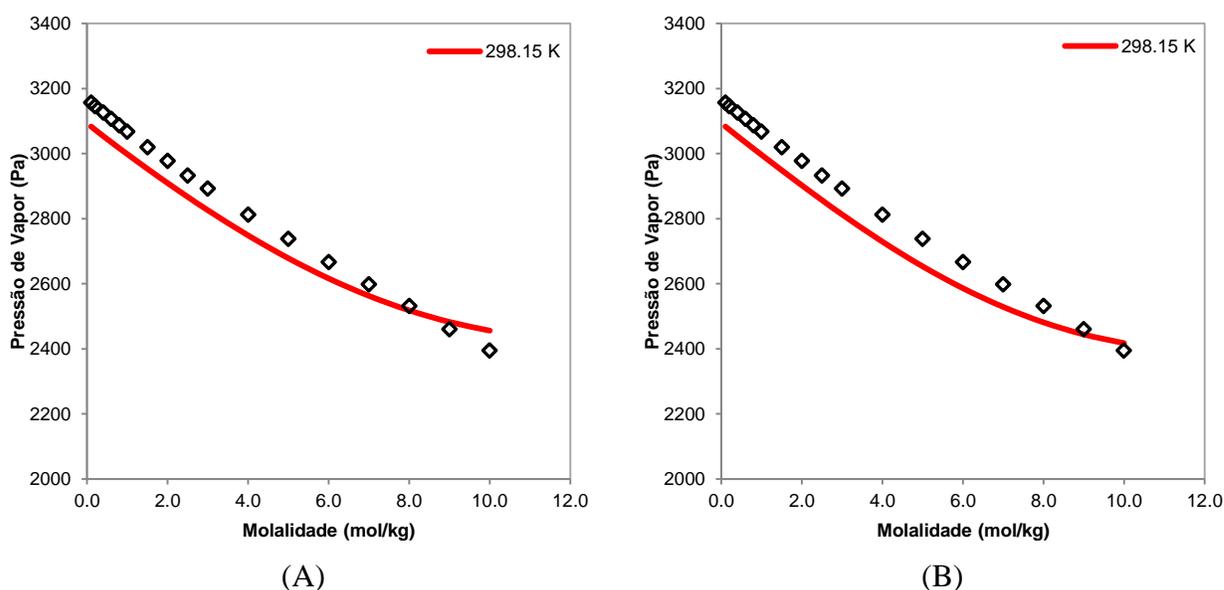


Figura 5.6.23: Pressão de vapor da solução aquosa saturada de NaNO_3 para (A) estratégia específica ao sal e (B) estratégia específica ao íon. Linha colorida corresponde ao modelo electrolattice e losangos pretos correspondem aos pontos experimentais obtidos em Apelblat (1993).

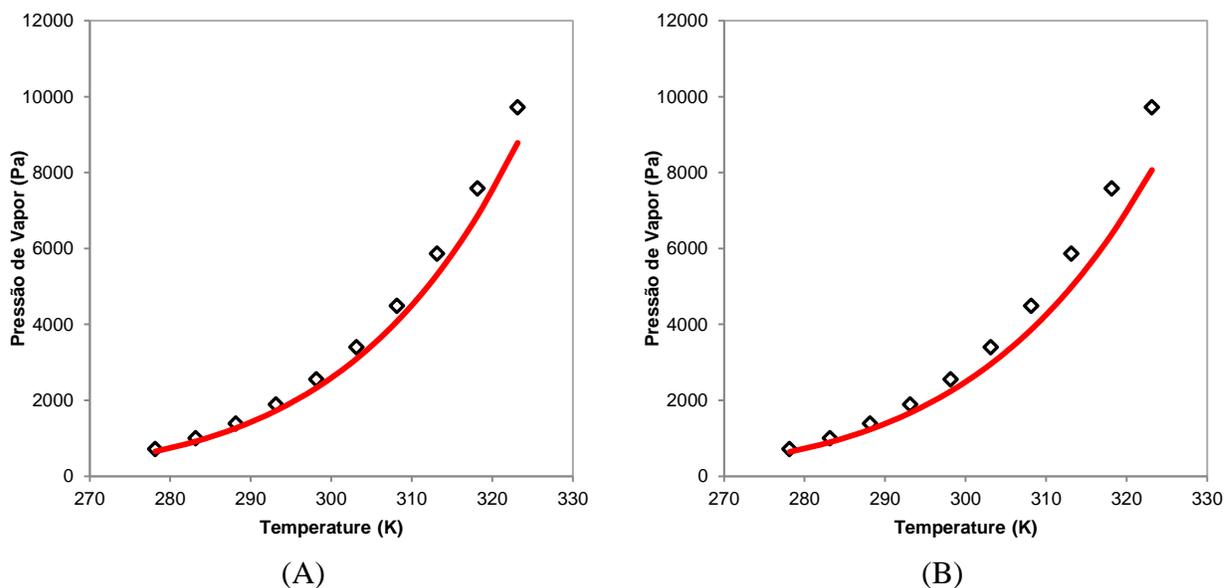


Figura 5.6.24: Pressão de vapor da solução aquosa saturada de NH_4Br para (A) estratégia específica ao sal e (B) estratégia específica ao íon. Linha colorida corresponde ao modelo electrolattice e losangos pretos correspondem aos pontos experimentais obtidos em Apelblat e Korin (2003).

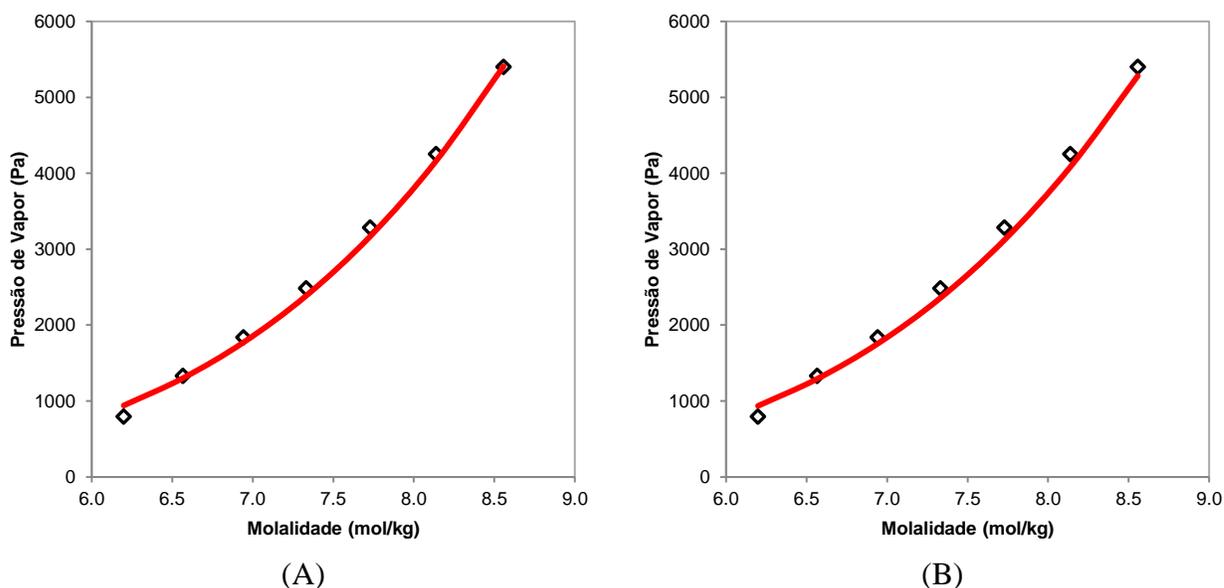


Figura 5.6.25: Pressão de vapor da solução aquosa saturada de NH_4Cl para (A) estratégia específica ao sal e (B) estratégia específica ao íon. Linha colorida corresponde ao modelo electrolattice e losangos pretos correspondem aos pontos experimentais obtidos em Apelblat e Korin (2002).

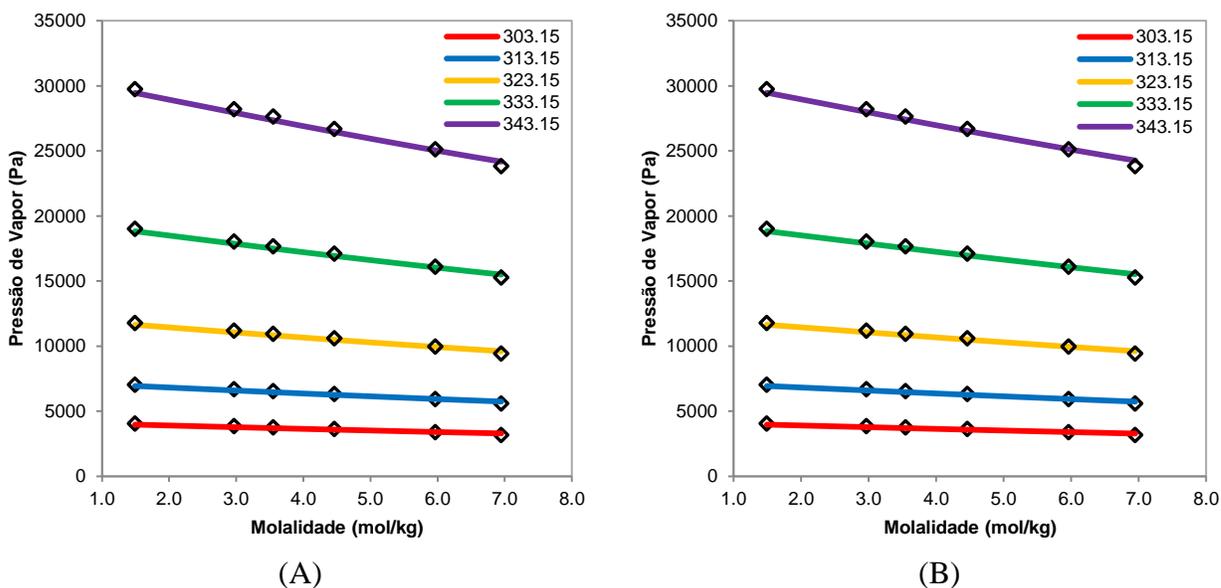


Figura 5.6.26: Pressão de vapor da solução aquosa contendo RbCl para (A) estratégia específica ao sal e (B) estratégia específica ao íon. Linhas coloridas correspondem ao modelo electrolattice a diferentes temperaturas (em K) e losangos pretos correspondem aos pontos experimentais obtidos em Patil *et al.* (1991).

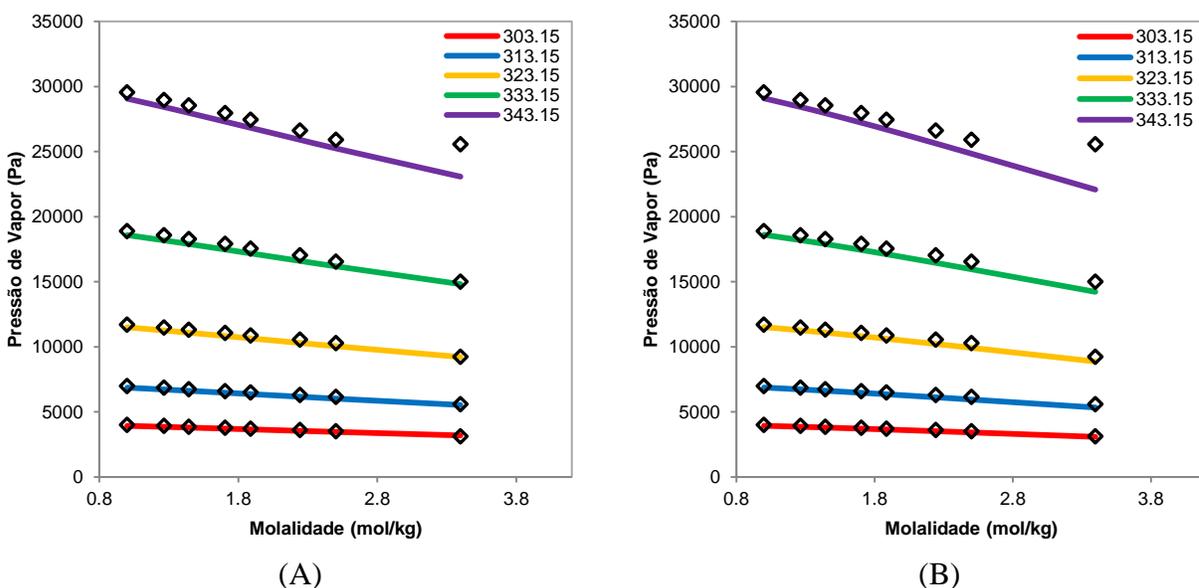


Figura 5.6.27: Pressão de vapor da solução aquosa contendo BaBr₂ para (A) estratégia específica ao sal e (B) estratégia específica ao íon. Linhas coloridas correspondem ao modelo electrolattice a diferentes temperaturas (em K) e losangos pretos correspondem aos pontos experimentais obtidos em Patil *et al.* (1991).

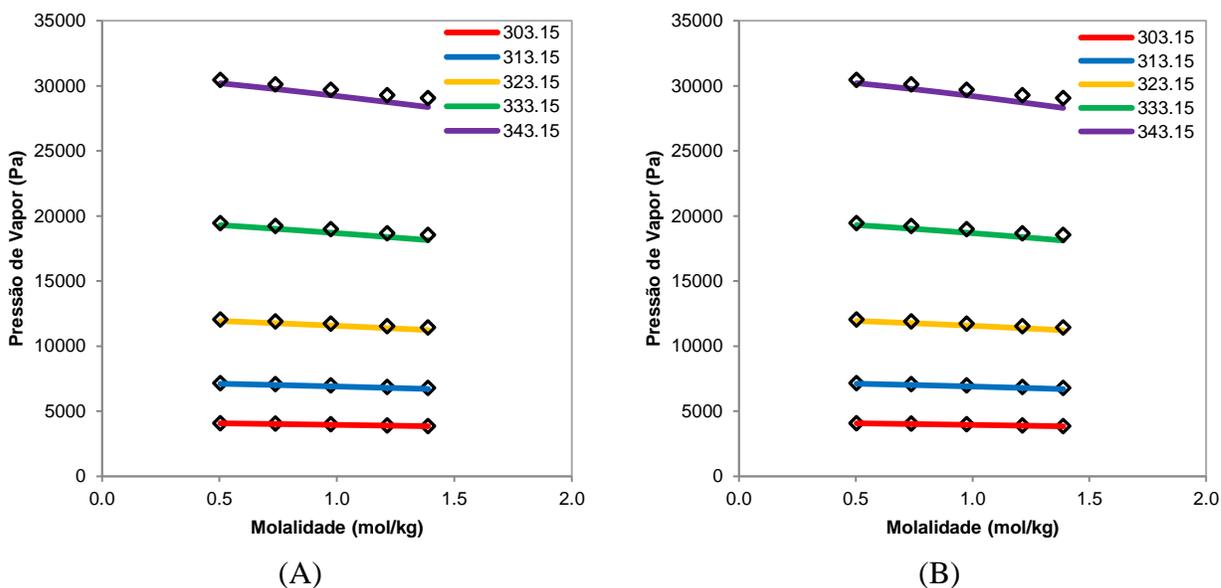


Figura 5.6.28: Pressão de vapor da solução aquosa contendo BaCl_2 para (A) estratégia específica ao sal e (B) estratégia específica ao íon. Linhas coloridas correspondem ao modelo electrolattice a diferentes temperaturas (em K) e losangos pretos correspondem aos pontos experimentais obtidos em Patil *et al.* (1991).

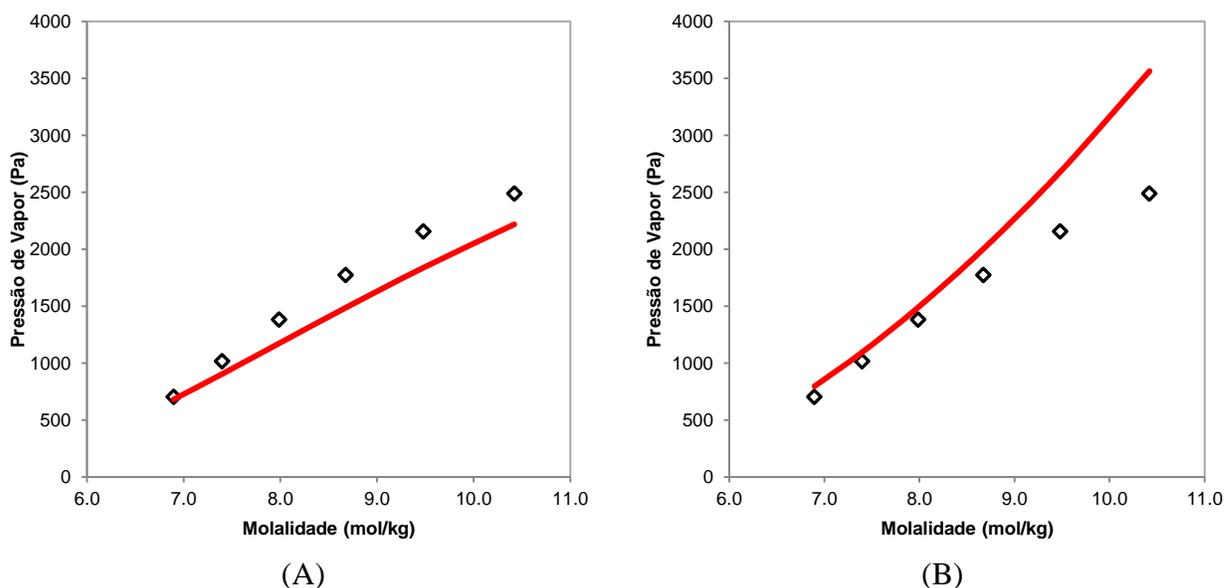


Figura 5.6.29: Pressão de vapor da solução aquosa saturada de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ para (A) estratégia específica ao sal e (B) estratégia específica ao íon. Linha colorida corresponde ao modelo electrolattice e losangos pretos correspondem aos pontos experimentais obtidos em Apelblat (1992).

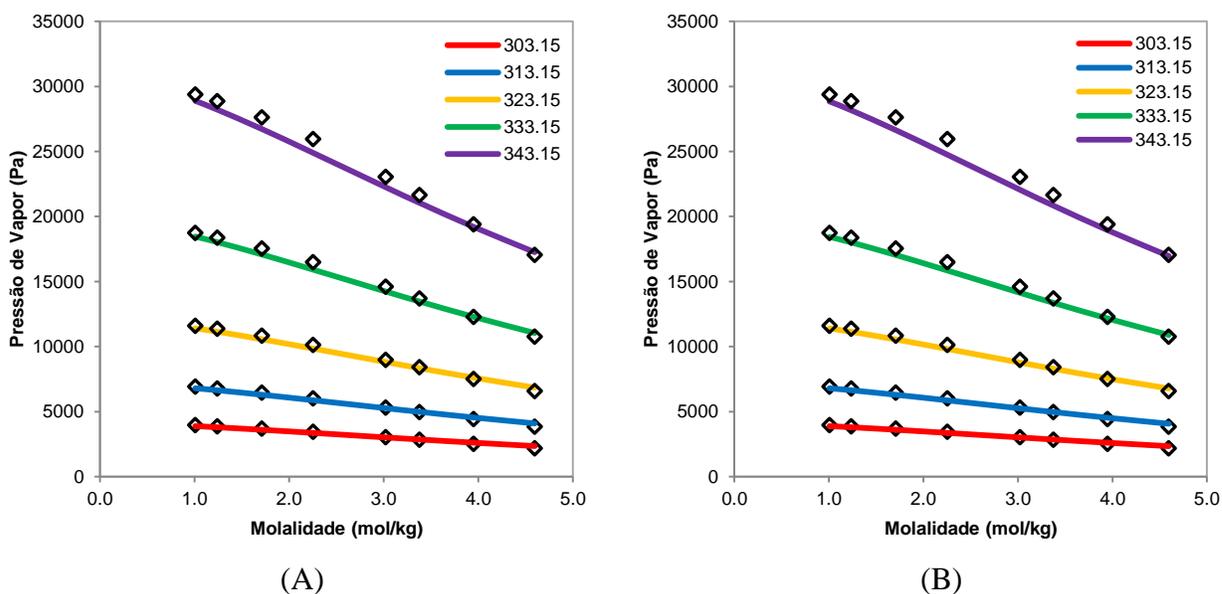


Figura 5.6.30: Pressão de vapor da solução aquosa contendo CaBr_2 para (A) estratégia específica ao sal e (B) estratégia específica ao íon. Linhas coloridas correspondem ao modelo electrolattice a diferentes temperaturas (em K) e losangos pretos correspondem aos pontos experimentais obtidos em Patil *et al.* (1991).

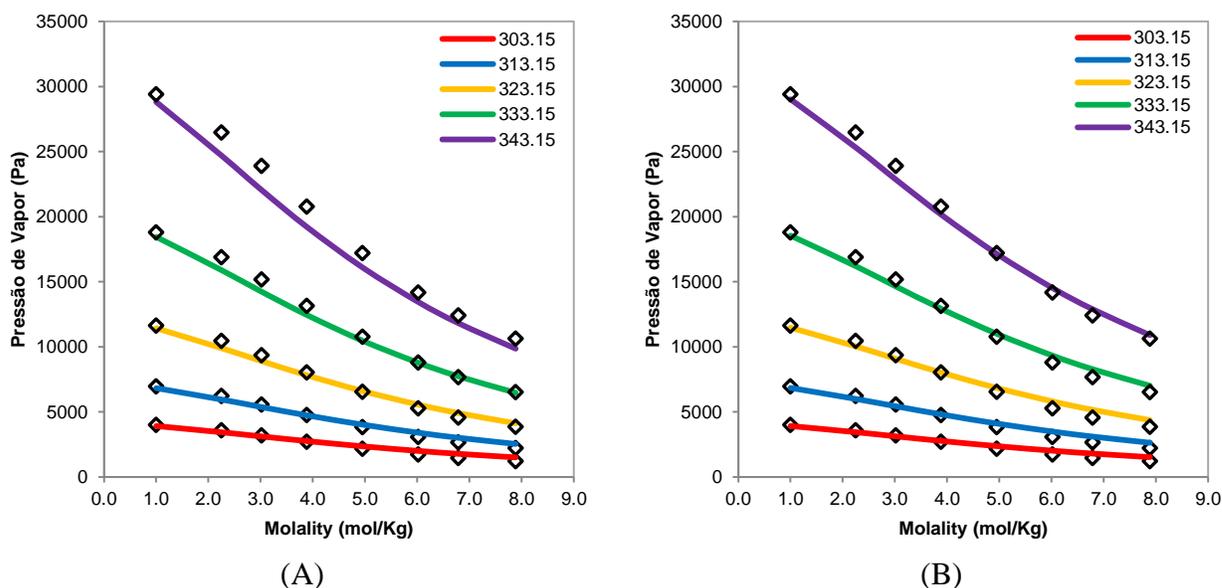


Figura 5.6.31: Pressão de vapor da solução aquosa contendo CaCl_2 para (A) estratégia específica ao sal e (B) estratégia específica ao íon. Linhas coloridas correspondem ao modelo electrolattice a diferentes temperaturas (em K) e losangos pretos correspondem aos pontos experimentais obtidos em Patil *et al.* (1991).

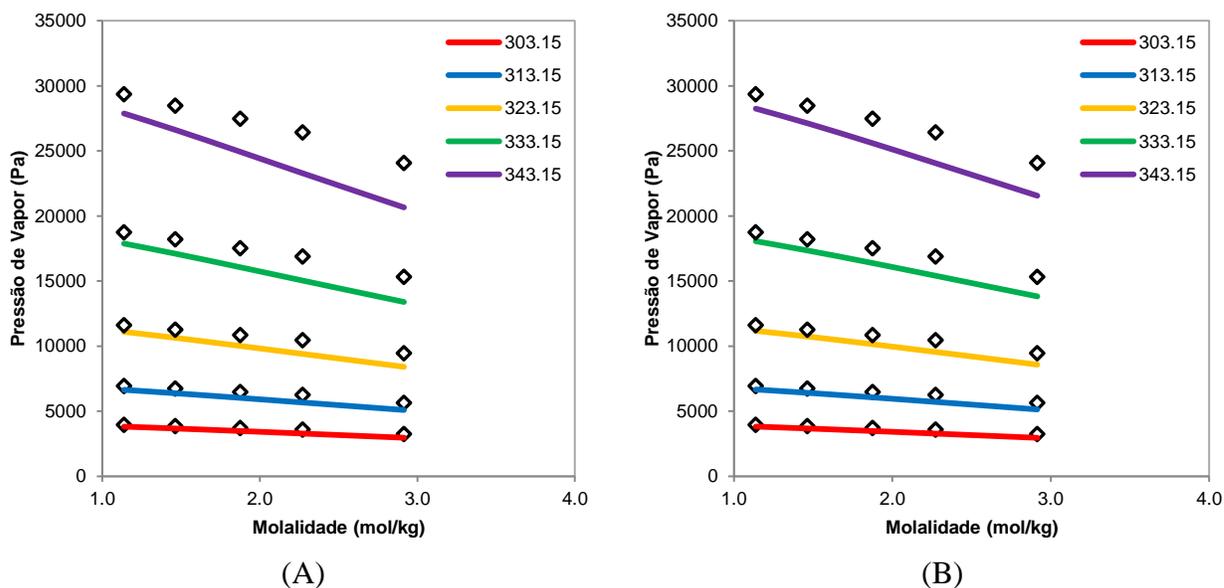


Figura 5.6.32: Pressão de vapor da solução aquosa contendo CaI_2 para (A) estratégia específica ao sal e (B) estratégia específica ao íon. Linhas coloridas correspondem ao modelo electrolattice a diferentes temperaturas (em K) e losangos pretos correspondem aos pontos experimentais obtidos em Patil *et al.* (1991).

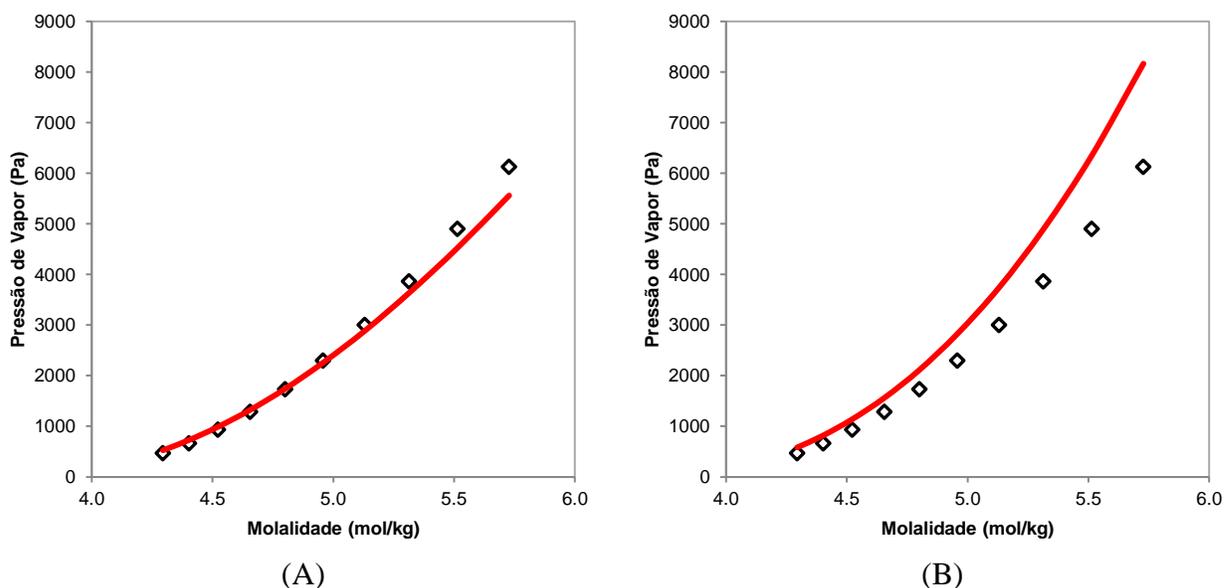


Figura 5.6.33: Pressão de vapor da solução aquosa saturada de $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ para (A) estratégia específica ao sal e (B) estratégia específica ao íon. Linha colorida corresponde ao modelo electrolattice e losangos pretos correspondem aos pontos experimentais obtidos em Apelblat e Korin (1998).

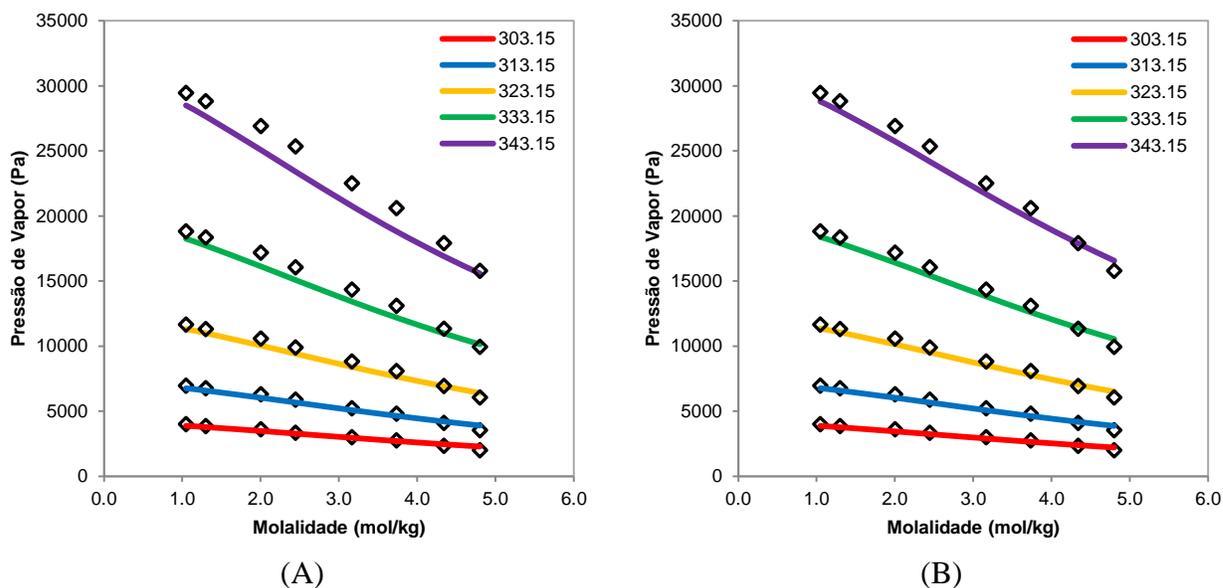


Figura 5.6.34: Pressão de vapor da solução aquosa contendo $MgCl_2$ para (A) estratégia específica ao sal e (B) estratégia específica ao íon. Linhas coloridas correspondem ao modelo electrolattice a diferentes temperaturas (em K) e losangos pretos correspondem aos pontos experimentais obtidos em Patil *et al.* (1991).

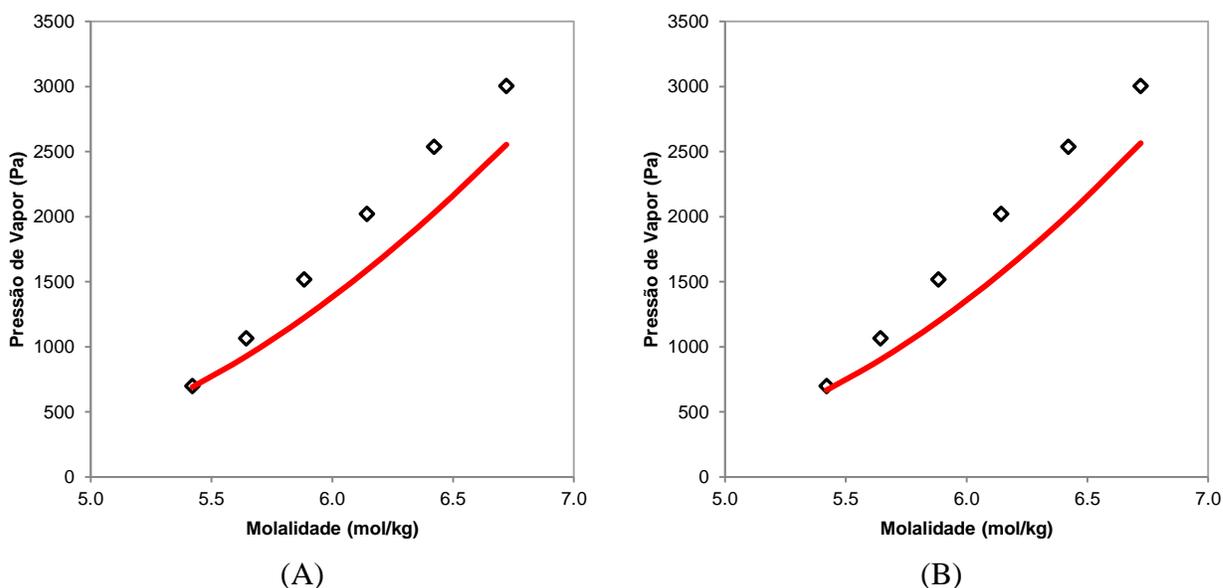


Figura 5.6.35: Pressão de vapor da solução aquosa saturada de $MnCl_2$ para (A) estratégia específica ao sal e (B) estratégia específica ao íon. Linha colorida corresponde ao modelo electrolattice e losangos pretos correspondem aos pontos experimentais obtidos em Apelblat (1993).

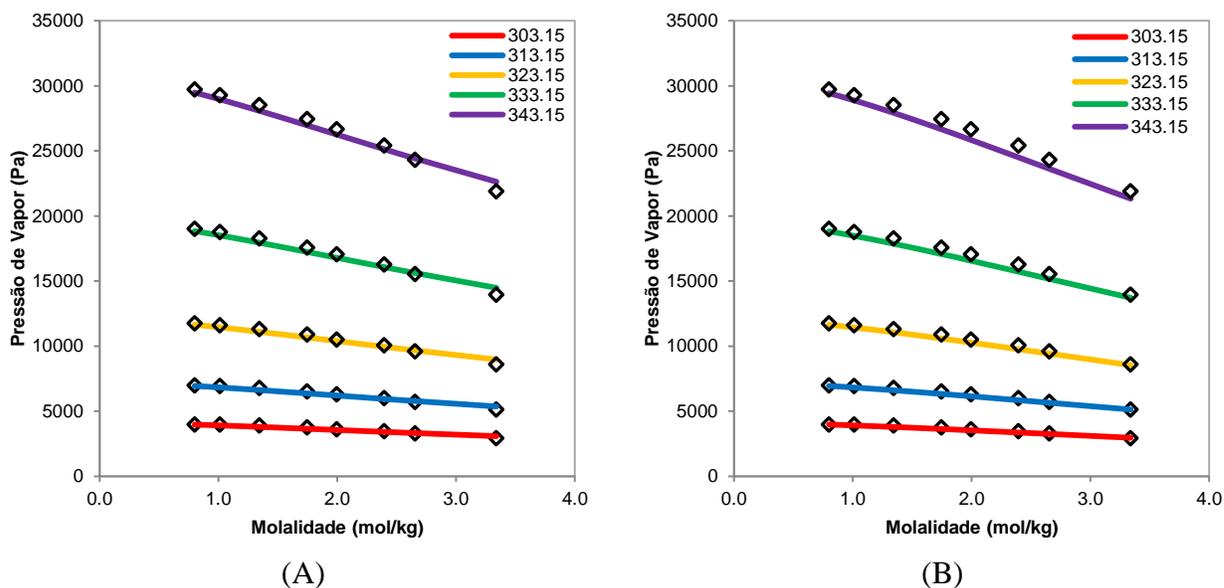


Figura 5.6.36: Pressão de vapor da solução aquosa contendo SrBr_2 para (A) estratégia específica ao sal e (B) estratégia específica ao íon. Linhas coloridas correspondem ao modelo electrolattice a diferentes temperaturas (em K) e losangos pretos correspondem aos pontos experimentais obtidos em Patil *et al.* (1991).

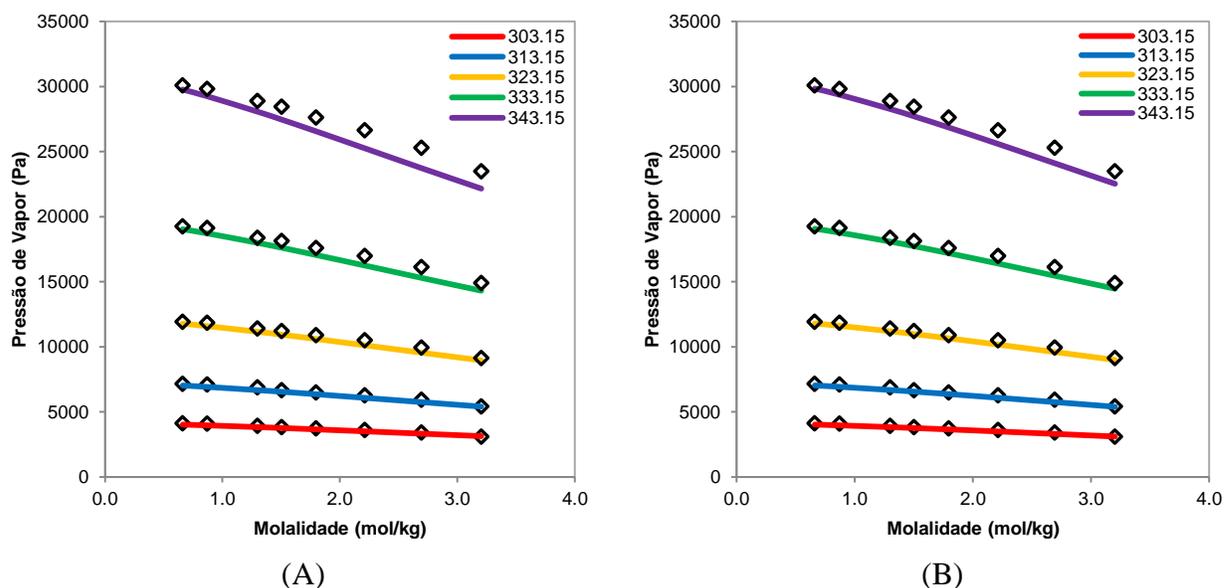


Figura 5.6.37: Pressão de vapor da solução aquosa contendo SrCl_2 para (A) estratégia específica ao sal e (B) estratégia específica ao íon. Linhas coloridas correspondem ao modelo electrolattice a diferentes temperaturas (em K) e losangos pretos correspondem aos pontos experimentais obtidos em Patil *et al.* (1991).

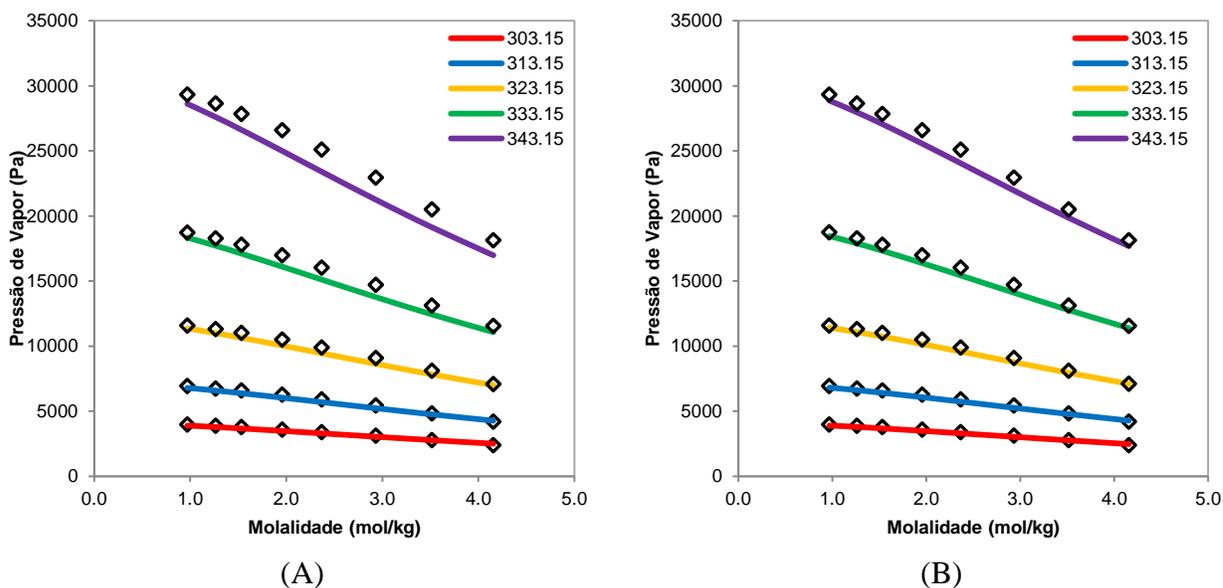


Figura 5.6.38: Pressão de vapor da solução aquosa contendo SrI_2 para (A) estratégia específica ao sal e (B) estratégia específica ao íon. Linhas coloridas correspondem ao modelo electrolattice a diferentes temperaturas (em K) e losangos pretos correspondem aos pontos experimentais obtidos em Patil *et al.* (1991).

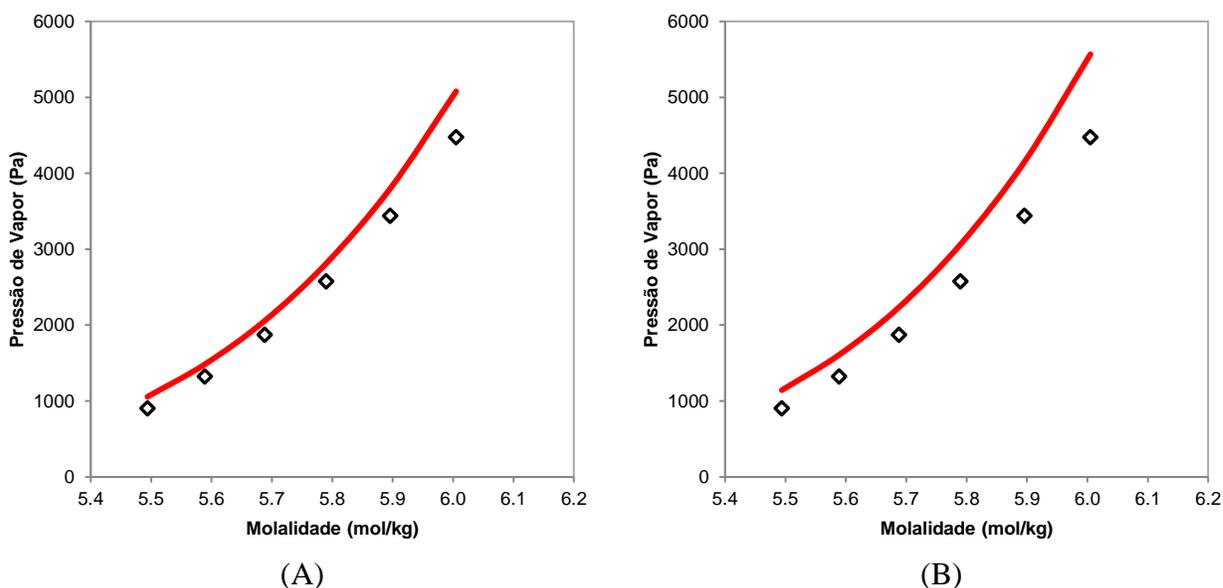


Figura 5.6.39: Pressão de vapor da solução aquosa saturada de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ para (A) estratégia específica ao sal e (B) estratégia específica ao íon. Linha colorida corresponde ao modelo electrolattice e losangos pretos correspondem aos pontos experimentais obtidos em Apelblat (1993).

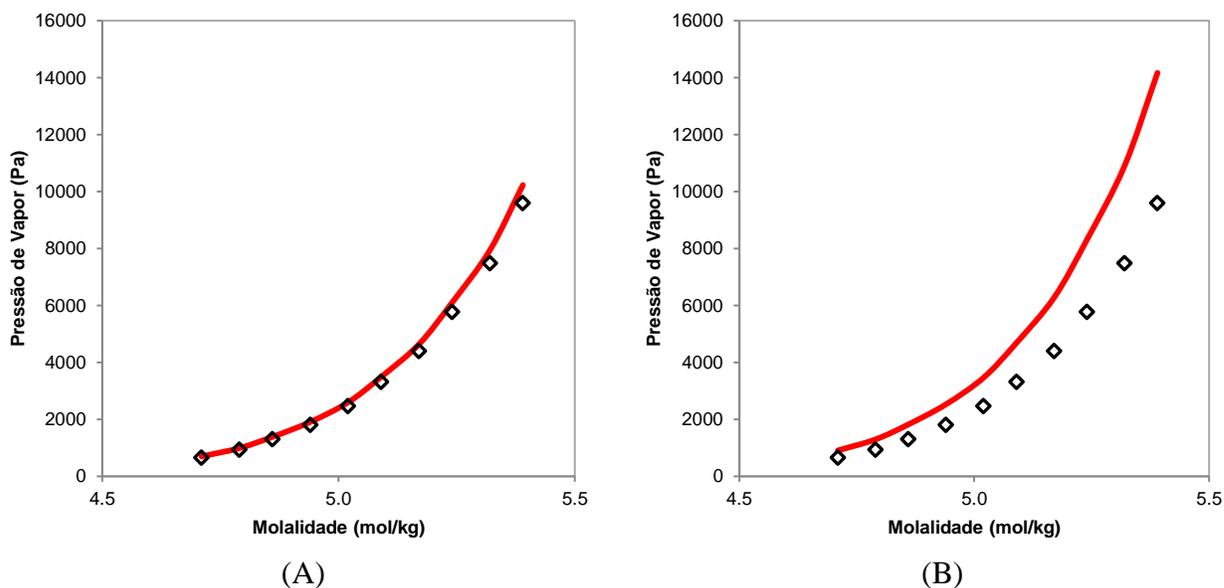


Figura 5.6.40: Pressão de vapor da solução aquosa saturada de Cs_2SO_4 para (A) estratégia específica ao sal e (B) estratégia específica ao íon. Linha colorida corresponde ao modelo electrolattice e losangos pretos correspondem aos pontos experimentais obtidos em Apelblat e Korin (2006).

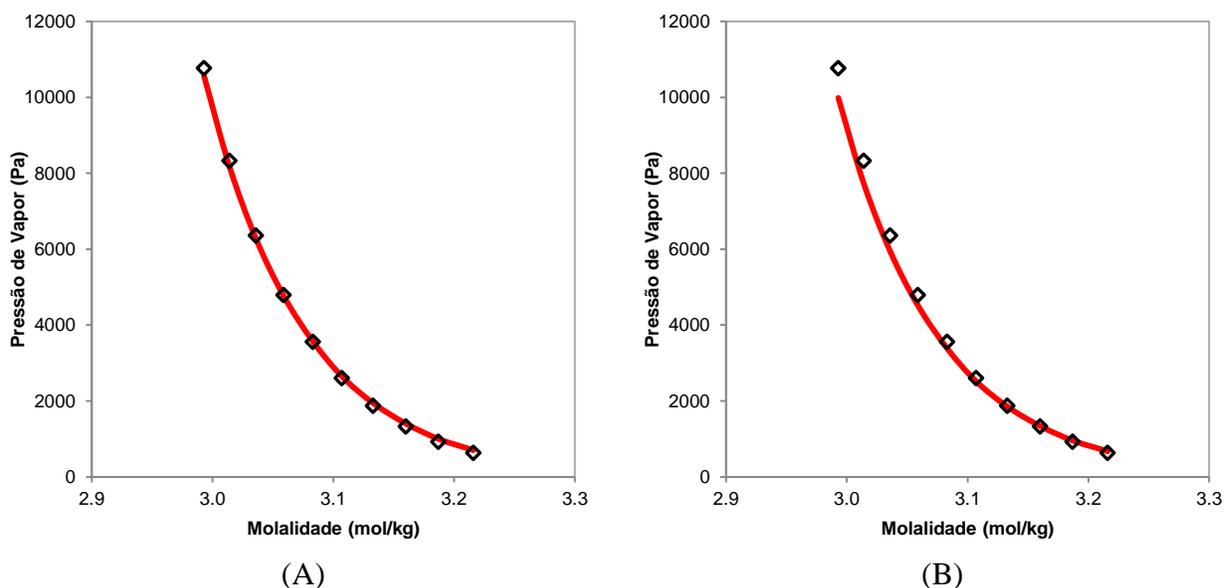


Figura 5.6.41: Pressão de vapor da solução aquosa saturada de Li_2SO_4 para (A) estratégia específica ao sal e (B) estratégia específica ao íon. Linha colorida corresponde ao modelo electrolattice e losangos pretos correspondem aos pontos experimentais obtidos em Apelblat e Korin (1998).

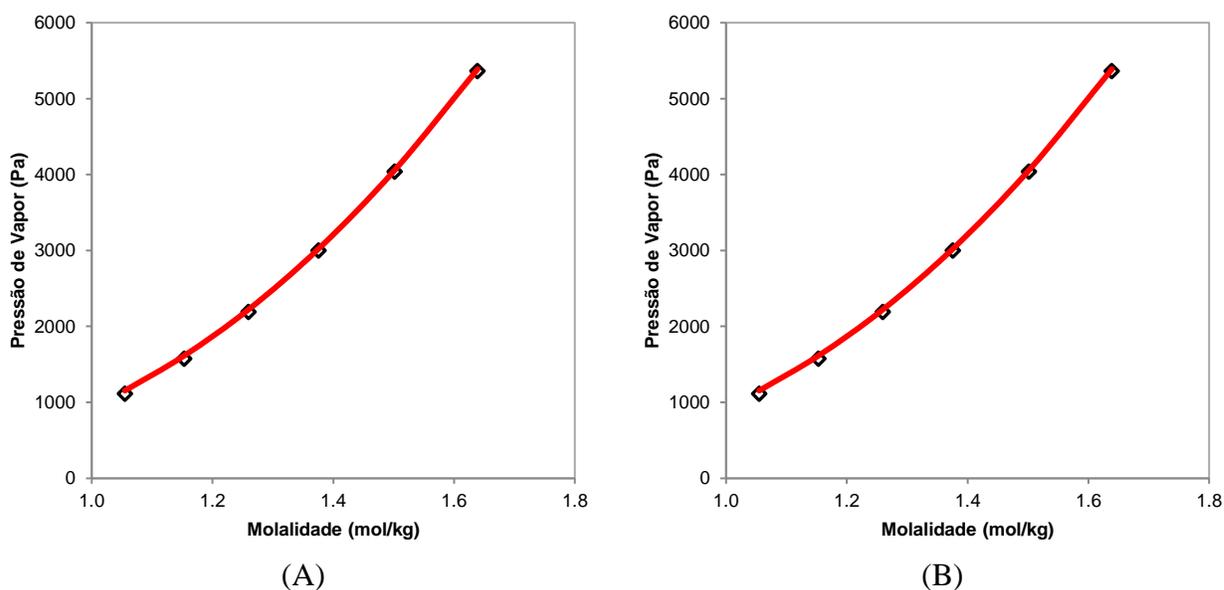


Figura 5.6.42: Pressão de vapor da solução aquosa saturada de CuSO_4 para (A) estratégia específica ao sal e (B) estratégia específica ao íon. Linha colorida corresponde ao modelo electrolattice e losangos pretos correspondem aos pontos experimentais obtidos em Apelblat (1993).

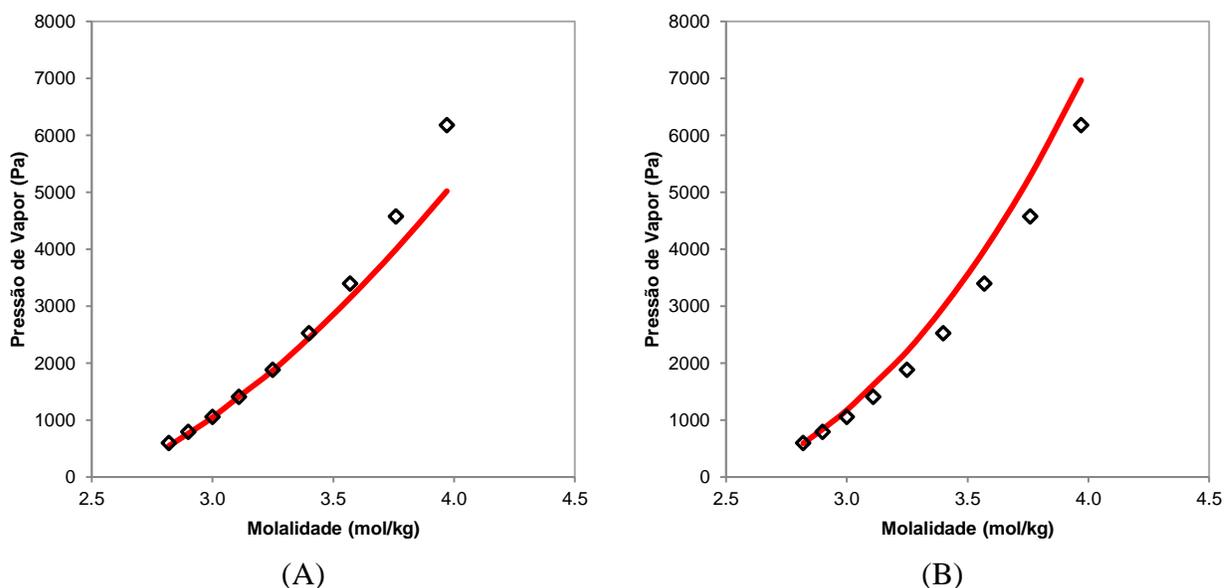


Figura 5.6.43: Pressão de vapor da solução aquosa saturada de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ para (A) estratégia específica ao sal e (B) estratégia específica ao íon. Linha colorida corresponde ao modelo electrolattice e losangos pretos correspondem aos pontos experimentais obtidos em Apelblat e Korin (2002).

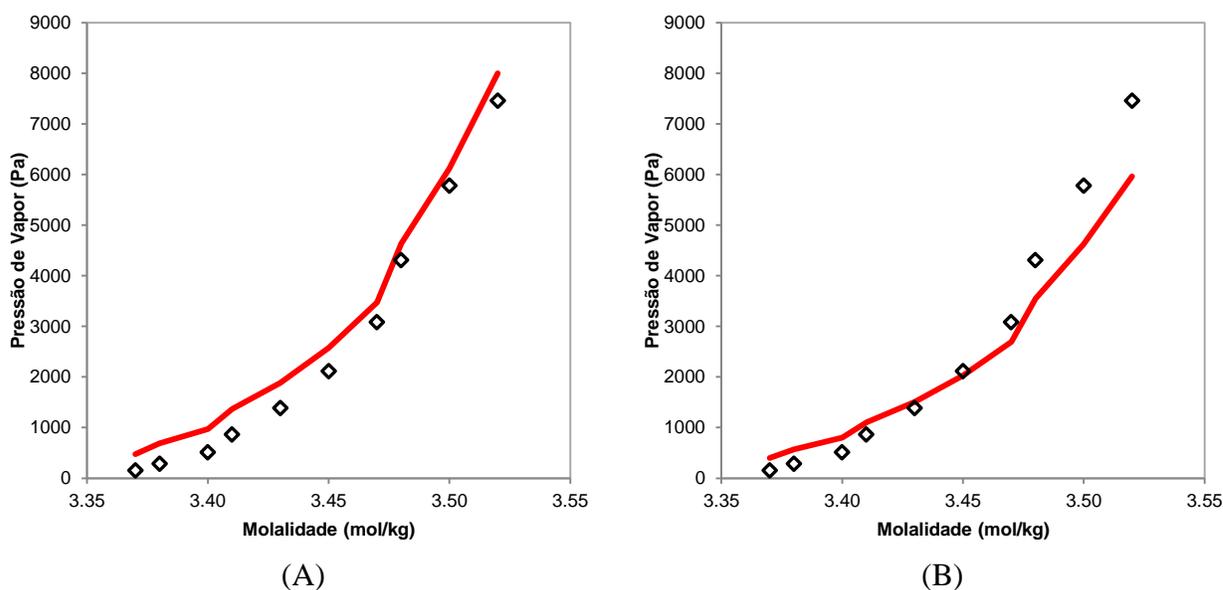


Figura 5.6.44: Pressão de vapor da solução aquosa saturada de AlCl_3 para (A) estratégia específica ao sal e (B) estratégia específica ao íon. Linha colorida corresponde ao modelo electrolattice e losangos pretos correspondem aos pontos experimentais obtidos em Apelblat e Korin (2002).

5.7. Correlação do Coeficiente de Atividade Médio Iônico

Na Tabela 5.7.1, são apresentados os desvios médios relativos para a correlação do coeficiente de atividade médio iônico a 298,15 K usando tanto a estratégia específica ao sal (EES) quanto a estratégia específica ao íon (EEI). Também são apresentados o número total de pontos experimentais considerados (N_p) e o valor máximo para a molalidade (m_{\max}) para cada uma das soluções estudadas. Além disto, para uma comparação de resultados, são apresentados os desvios obtidos com a equação ePC-SAFT determinados por Held *et al.* (2008)

O desvio médio do coeficiente de atividade médio iônico, assim como para a pressão de vapor, é mais bem representado pela estratégia específica ao sal, cujo valor corresponde a 4,37%, do que pela estratégia específica ao íon, na qual o valor é de 10,45%. A diferença entre os valores dos desvios obtidos em cada uma das estratégias é justificada pelo fato do erro não ser propagado na estratégia para o sal, uma vez que os parâmetros dependem apenas dos valores experimentais do sal estudado. Pode-se notar também que, para alguns sais (LiBr , LiCl , NaI , NaNO_2 e RbCl), o desvio é menor quando a estratégia específica ao íon é aplicada.

Tabela 5.7.1: Desvio médio relativo (ARD (%)) do coeficiente de atividade médio iônico a 298,15 K correlacionado pelas estratégias específicas ao sal (EES) e ao íon (EEI).

Eletrólitos	EES ARD(%)	EEI ARD(%)	Np	m_{\max} (mol/kg)	Hel et al. (2008)
<i>Eletrólitos 1-1</i>					
AgNO ₃	13,50	55,63	31	13,5	-
CsBr	1,83	3,24	21	5,0	2,56
CsCl	2,10	5,83	21	5,0	1,91
CsI	0,62	10,88	17	3,0	4,66
CsNO ₃	1,18	4,51	12	1,4	3,68
KBr	0,49	0,53	21	5,0	1,78
KCl	0,56	3,49	20	4,5	2,38
KClO ₃	0,72	2,41	13	0,7	0,96
KClO ₄	0,81	5,78	6	0,3	3,71
KI	0,43	2,56	20	4,5	1,44
KNO ₃	1,55	11,54	18	3,5	2,28
KSCN	0,40	0,40	27	5,0	1,07
LiBr	6,98	6,92	23	6,0	3,52
LiCl	4,56	4,44	22	6,0	9,79
LiI	2,49	3,51	17	3,0	4,49
LiNO ₃	2,19	16,13	33	10,0	14,25
NaBr	1,24	1,62	19	4,0	1,75
NaCl	1,70	1,77	35	6,0	3,43
NaClO ₃	1,57	1,79	23	3,0	2,14
NaClO ₄	9,01	23,13	23	6,0	14,14
NaI	2,32	2,24	31	8,0	1,37
NaNO ₂	3,62	1,97	16	12,25	-
NaNO ₃	0,83	5,21	29	6,0	1,99
NH ₄ Br	0,62	12,40	17	7,99	6,56
NH ₄ Cl	0,45	1,71	23	6,0	0,95
RbCl	1,44	1,23	21	5,0	1,35
<i>Eletrólitos 2-1</i>					
BaBr ₂	2,65	5,44	17	2,4	6,47
BaCl ₂	2,37	4,56	19	1,8	5,68
Ca(NO ₃) ₂	10,88	20,61	23	6,0	13,56
CaBr ₂	7,33	7,30	15	2,0	18,31
CaCl ₂	6,63	7,07	16	2,5	26,11
CaI ₂	7,23	7,88	14	1,8	10,15
Mg(NO ₃) ₂	10,17	16,95	21	5,0	13,14
MgCl ₂	7,63	17,23	15	2,0	11,08
MnCl ₂	15,30	16,93	23	6,0	-
SrBr ₂	4,35	5,63	15	2,0	11,91
SrCl ₂	4,93	5,30	14	1,3	11,05
SrI ₂	4,17	4,59	15	2,0	11,26
<i>Eletrólitos 1-2</i>					
Cs ₂ SO ₄	4,10	16,15	31	1,63	12,31
Li ₂ SO ₄	2,68	48,47	17	3,0	20,29
(NH ₄) ₂ SO ₄	11,48	11,58	19	4,0	17,44
<i>Eletrólitos 2-2</i>					
CuSO ₄	2,28	2,28	12	1,4	12,76
<i>Eletrólitos 3-1</i>					
Al(NO ₃) ₃	6,60	35,85	11	3,16	-
AlCl ₃	18,58	35,32	14	1,8	-
Média	4,37	10,45			7,53

Determinados sais apresentam desvios significativos, mesmo quando calculados por meio dos parâmetros específicos ao sal; como exemplo pode-se citar AgNO_3 , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, MnCl_2 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ e AlCl_3 . Para esta estratégia, estes sais apresentam desvio superior a 10%; porém quando analisados os resultados obtidos para a estratégia específica ao íon, os desvios tendem a aumentar consideravelmente.

Comparado aos resultados obtidos em Held *et al.* (2008) com o modelo ePC-SAFT, o modelo electrolattice consegue representar com mais acurácia os dados experimentais quando a estratégia específica ao sal é aplicada, uma vez que o desvio médio é menor. Entretanto, a equação ePC-SAFT consegue proporcionar um desvio menor ao coeficiente de atividade médio iônico quando o modelo electrolattice é ajustado por meio da estratégia de estimação de parâmetros específica ao íon.

Para a estratégia específica ao íon, pode-se notar que os desvios são mais expressivos para sais que contém os cátions Ag^+ , NH_4^+ , Mg^{2+} , Mn^{2+} e Al^{3+} e os ânions NO_3^- , ClO_4^- e SO_4^{2-} . Dentre os sais formados por estas espécies, destacam-se os seguintes: AgNO_3 , NH_4Br , MnCl_2 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ e AlCl_3 . Tais substâncias são conhecidas por serem sais fracos. Por definição, um sal é considerado fraco quando os íons que o constituem são provenientes de um ácido fraco ou uma base fraca, ou ambos. A característica principal destes sais refere-se ao fato de que seus íons estão parcialmente dissociados em solução. No modelo electrolattice, admitiu-se que os íons presentes nas soluções aquosas estão completamente dissociados. Apesar disto, neste trabalho considerou-se que os dados experimentais de soluções aquosas contendo sais fracos deveriam estar presentes na EEI, uma vez que esta ação caracteriza a possibilidade de descrever tipos diferentes de substâncias com parâmetros semelhantes, simplificando a equação de estado electrolattice. Como principal exemplo, pode-se citar o parâmetro de interação água- NO_3^- , o qual está presente tanto no sal fraco AgNO_3 , quanto nos sais fortes KNO_3 , CsNO_3 , LiNO_3 , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ e $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$. Acredita-se que este fato contribuiu para elevar o desvio da solução aquosa contendo AgNO_3 de 13,50%, quando ajustado pela estratégia específica ao sal, para 55,60%. Desta maneira, o exemplo anterior comprova que o alto valor do desvio obtido na correlação do coeficiente de atividade médio iônico se dá devido à inclusão dos sais fracos no processo de regressão.

A justificativa pela qual se consideram sais fracos na estratégia específica ao íon reside no sucesso do modelo em descrever não só o coeficiente de atividade médio iônico como também

a pressão de vapor das soluções de KSCN , NH_4Br e $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ usando a estratégia específica ao sal. Uma vez que os valores dos parâmetros específicos aos sais foram obtidos previamente, não era possível afirmar-se com precisão se o modelo também conseguiria correlacioná-los usando a outra estratégia. Como forma de investigar o comportamento, incluíram-se tais sais no procedimento de regressão dos parâmetros específicos aos íons. Entretanto, com base nos resultados apresentados na Tabela 5.7.1, observa-se que o modelo não é capaz de representar essas soluções por meio da estratégia para o íon.

Os gráficos do comportamento do coeficiente de atividade médio iônico a 298,15 K, em função da molalidade, resultantes da aplicação das duas estratégias de estimação são apresentados a seguir na mesma ordem que os sais presentes na Tabela 5.7.1.

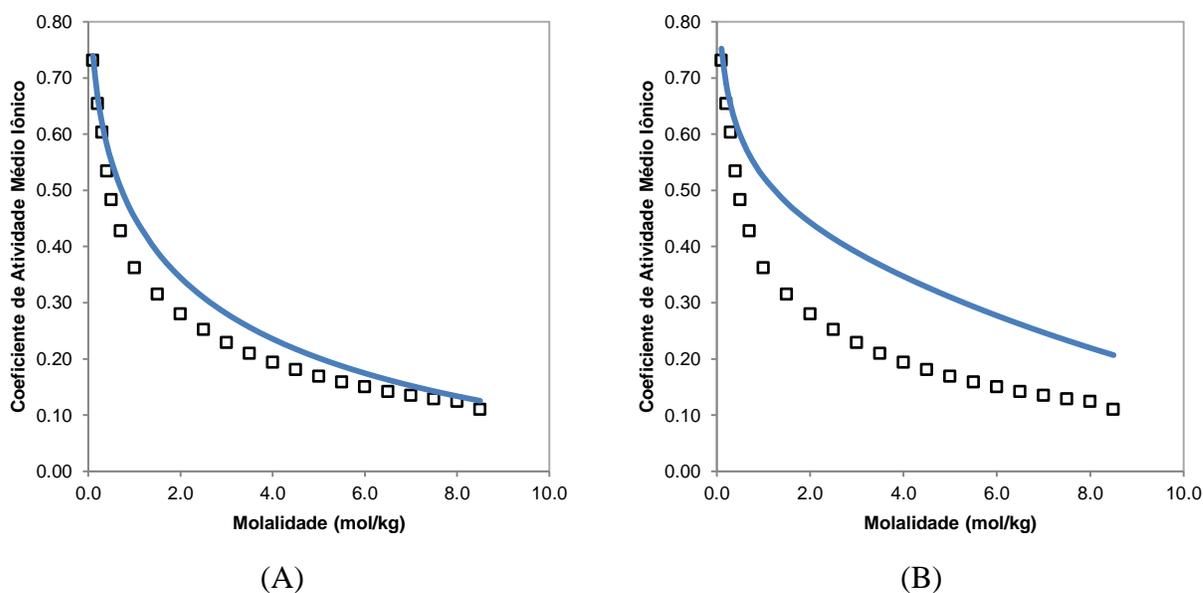


Figura 5.7.1: Coeficiente de atividade médio iônico a 298,15 K de uma solução aquosa contendo AgNO_3 obtido por meio da (A) estratégia específica ao sal e (B) estratégia específica ao íon. A linha azul corresponde ao modelo electrolattice e os quadrados pretos correspondem aos pontos experimentais obtidos em Lobo e Quaresma (1989).

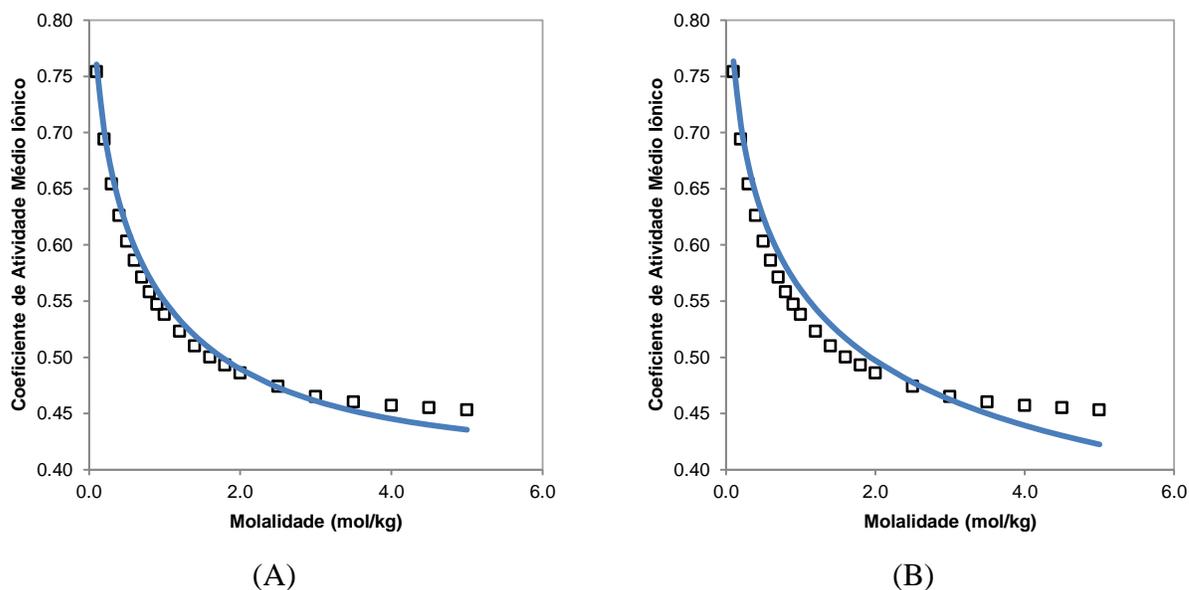


Figura 5.7.2: Coeficiente de atividade médio iônico a 298,15 K de uma solução aquosa contendo CsBr obtido por meio da (A) estratégia específica ao sal e (B) estratégia específica ao íon. A linha azul corresponde ao modelo electrolattice e os quadrados pretos correspondem aos pontos experimentais obtidos em Robinson e Stokes (1949).

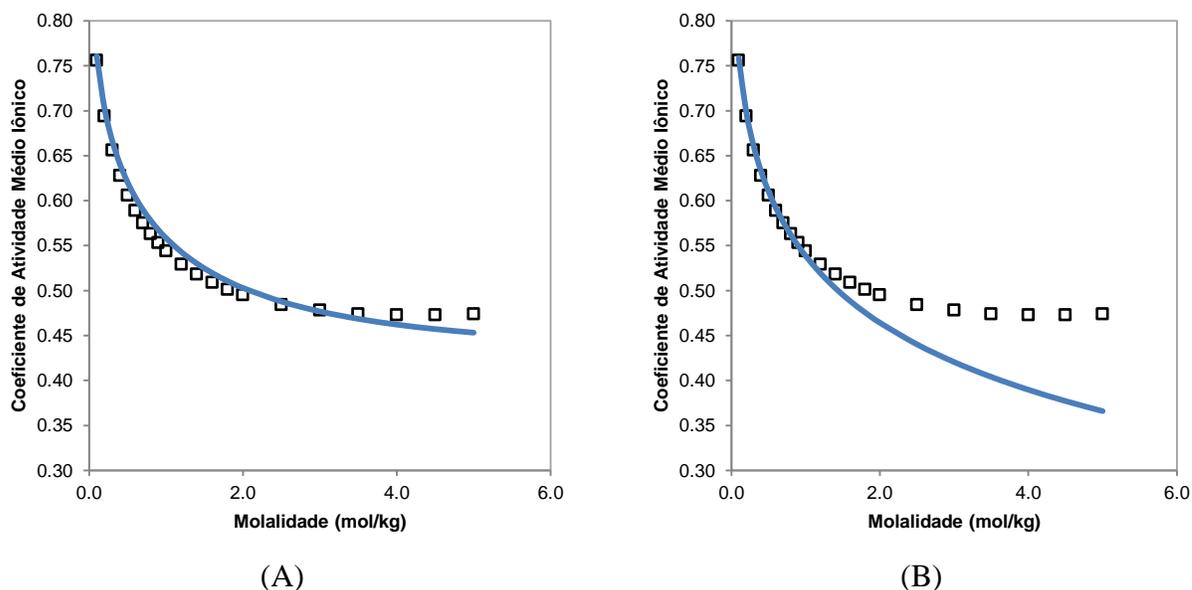


Figura 5.7.3: Coeficiente de atividade médio iônico a 298,15 K de uma solução aquosa contendo CsCl obtido por meio da (A) estratégia específica ao sal e (B) estratégia específica ao íon. A linha azul corresponde ao modelo electrolattice e os quadrados pretos correspondem aos pontos experimentais obtidos em Robinson e Stokes (1949).

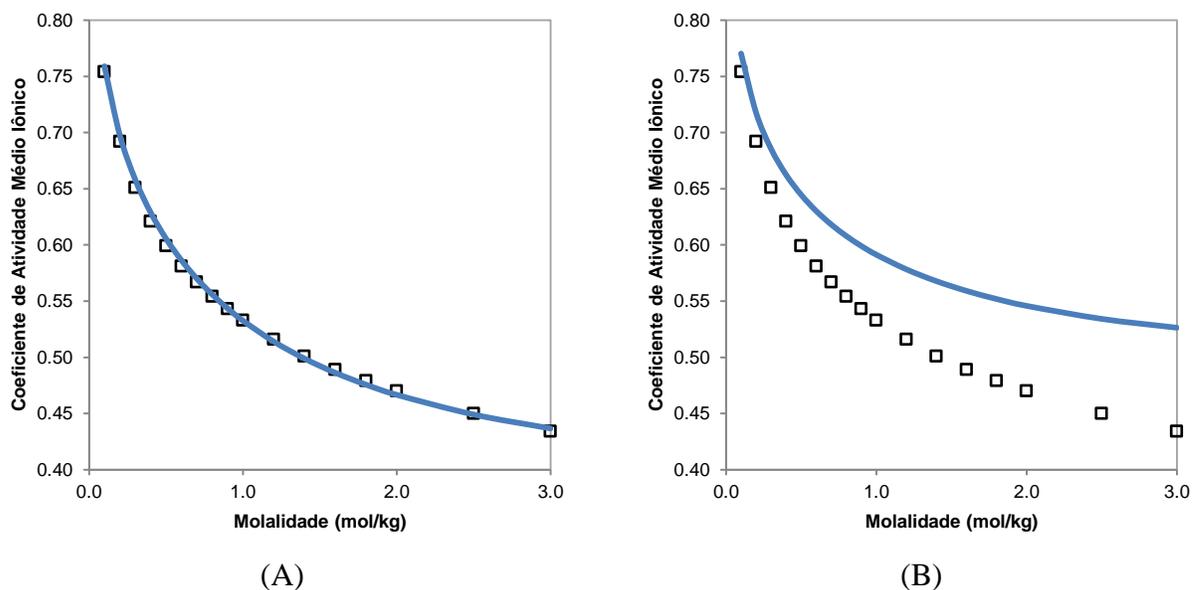


Figura 5.7.4: Coeficiente de atividade médio iônico a 298,15 K de uma solução aquosa contendo CsI obtido por meio da (A) estratégia específica ao sal e (B) estratégia específica ao íon. A linha azul corresponde ao modelo electrolattice e os quadrados pretos correspondem aos pontos experimentais obtidos em Robinson e Stokes (1949).

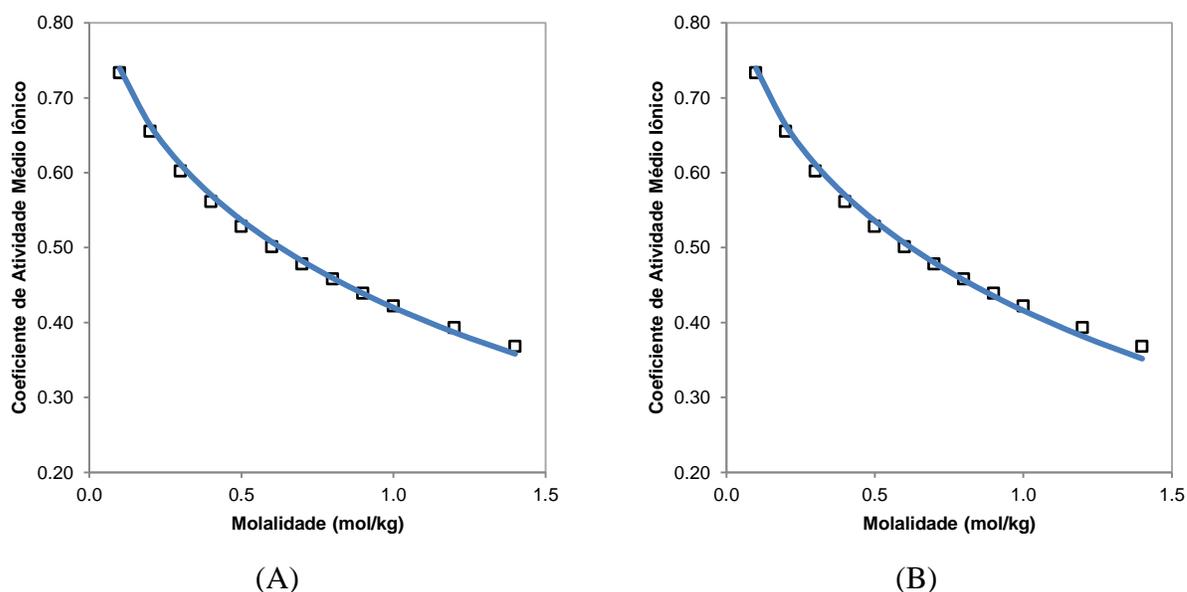


Figura 5.7.5: Coeficiente de atividade médio iônico a 298,15 K de uma solução aquosa contendo CsNO₃ obtido por meio da (A) estratégia específica ao sal e (B) estratégia específica ao íon. A linha azul corresponde ao modelo electrolattice e os quadrados pretos correspondem aos pontos experimentais obtidos em Robinson e Stokes (1949).

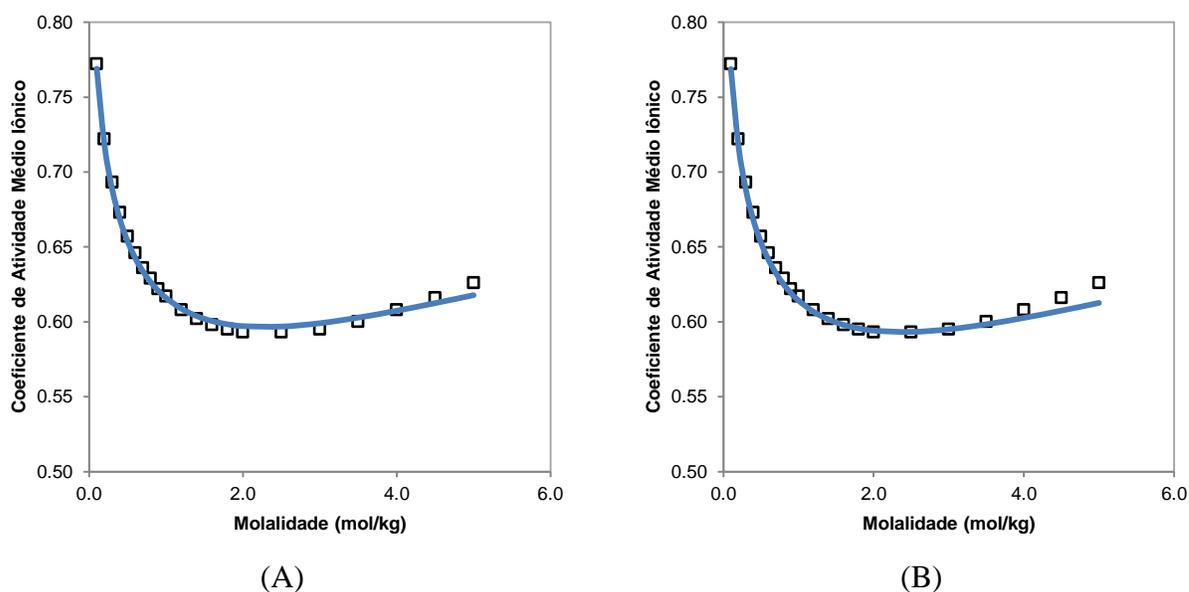


Figura 5.7.6: Coeficiente de atividade médio iônico a 298,15 K de uma solução aquosa contendo KBr obtido por meio da (A) estratégia específica ao sal e (B) estratégia específica ao íon. A linha azul corresponde ao modelo electrolattice e os quadrados pretos correspondem aos pontos experimentais obtidos em Robinson e Stokes (1949).

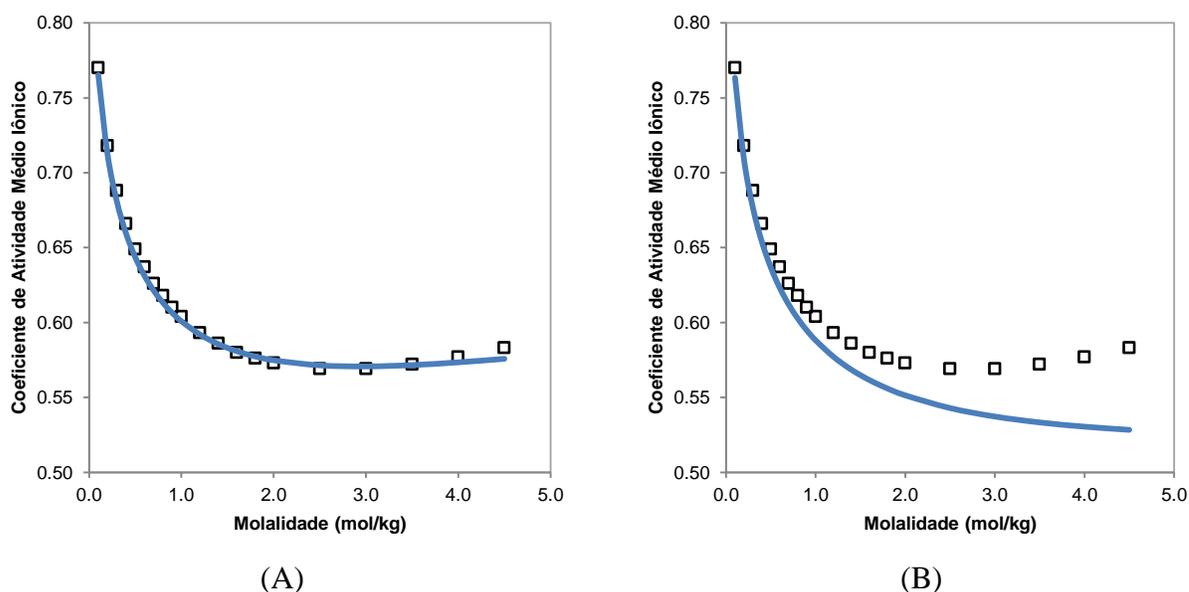


Figura 5.7.7: Coeficiente de atividade médio iônico a 298,15 K de uma solução aquosa contendo KCl obtido por meio da (A) estratégia específica ao sal e (B) estratégia específica ao íon. A linha azul corresponde ao modelo electrolattice e os quadrados pretos correspondem aos pontos experimentais obtidos em Robinson e Stokes (1949).

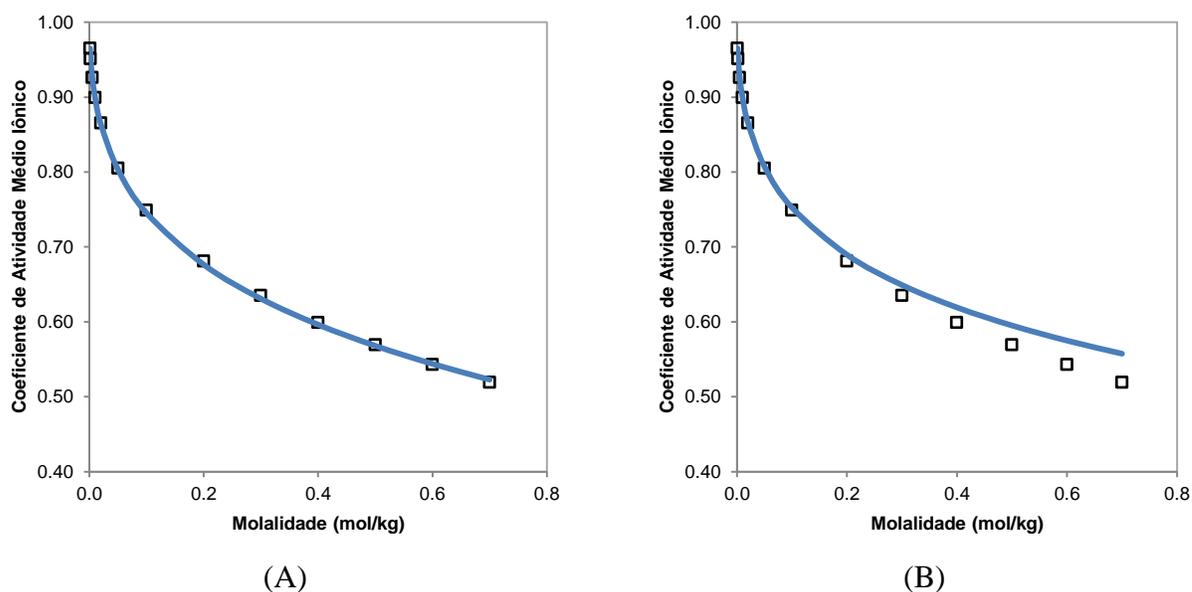


Figura 5.7.8: Coeficiente de atividade médio iônico a 298,15 K de uma solução aquosa contendo KClO_3 obtido por meio da (A) estratégia específica ao sal e (B) estratégia específica ao íon. A linha azul corresponde ao modelo electrolattice e os quadrados pretos correspondem aos pontos experimentais obtidos em Lobo e Quaresma (1989).

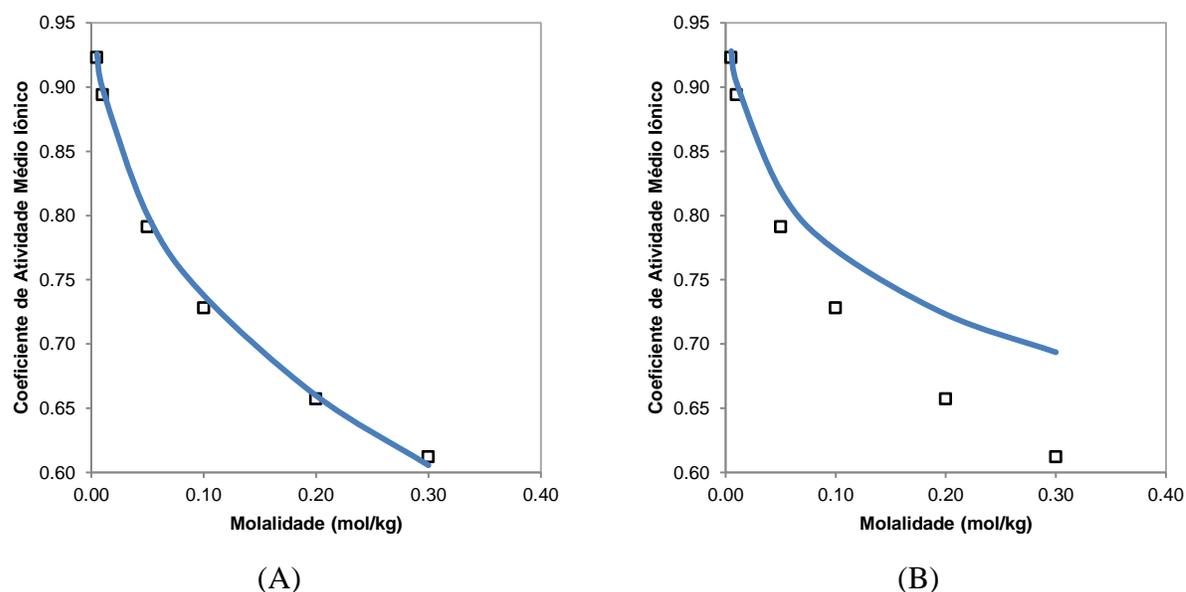


Figura 5.7.9: Coeficiente de atividade médio iônico a 298,15 K de uma solução aquosa contendo KClO_4 obtido por meio da (A) estratégia específica ao sal e (B) estratégia específica ao íon. A linha azul corresponde ao modelo electrolattice e os quadrados pretos correspondem aos pontos experimentais obtidos em Lobo e Quaresma (1989).

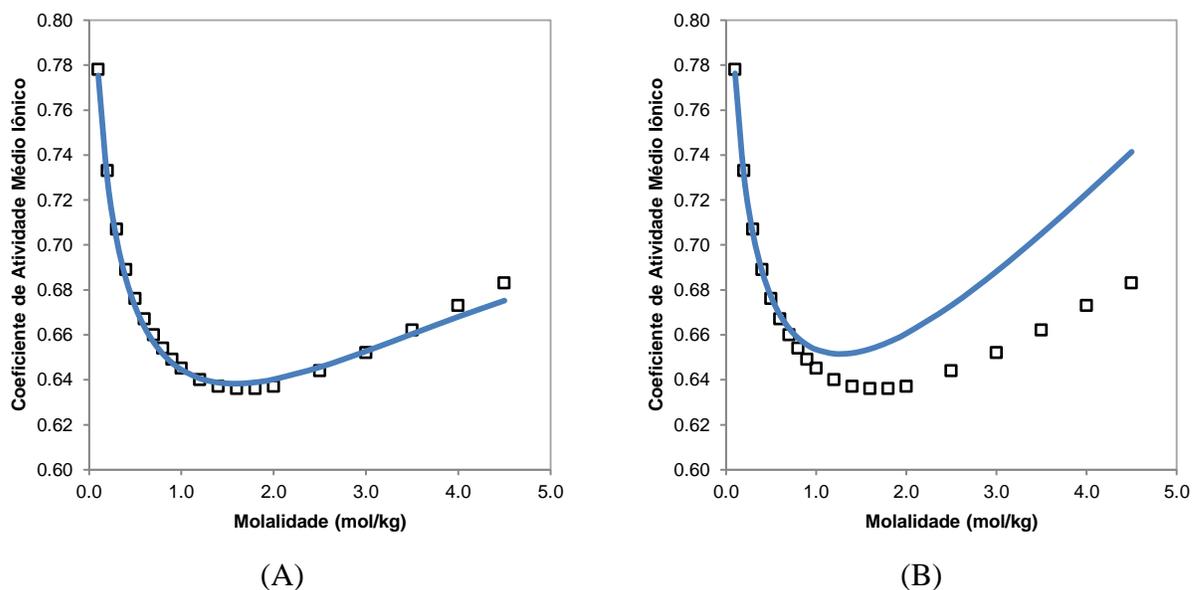


Figura 5.7.10: Coeficiente de atividade médio iônico a 298,15 K de uma solução aquosa contendo KI obtido por meio da (A) estratégia específica ao sal e (B) estratégia específica ao íon. A linha azul corresponde ao modelo electrolattice e os quadrados pretos correspondem aos pontos experimentais obtidos em Robinson e Stokes (1949).

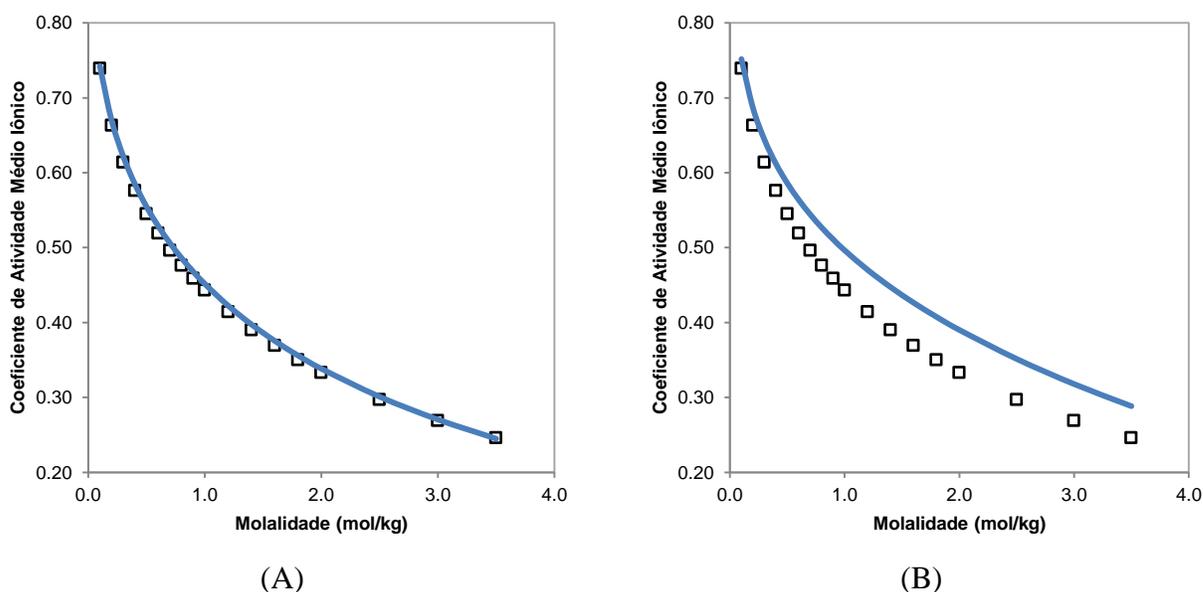


Figura 5.7.11: Coeficiente de atividade médio iônico a 298,15 K de uma solução aquosa contendo KNO_3 obtido por meio da (A) estratégia específica ao sal e (B) estratégia específica ao íon. A linha azul corresponde ao modelo electrolattice e os quadrados pretos correspondem aos pontos experimentais obtidos em Robinson e Stokes (1949).

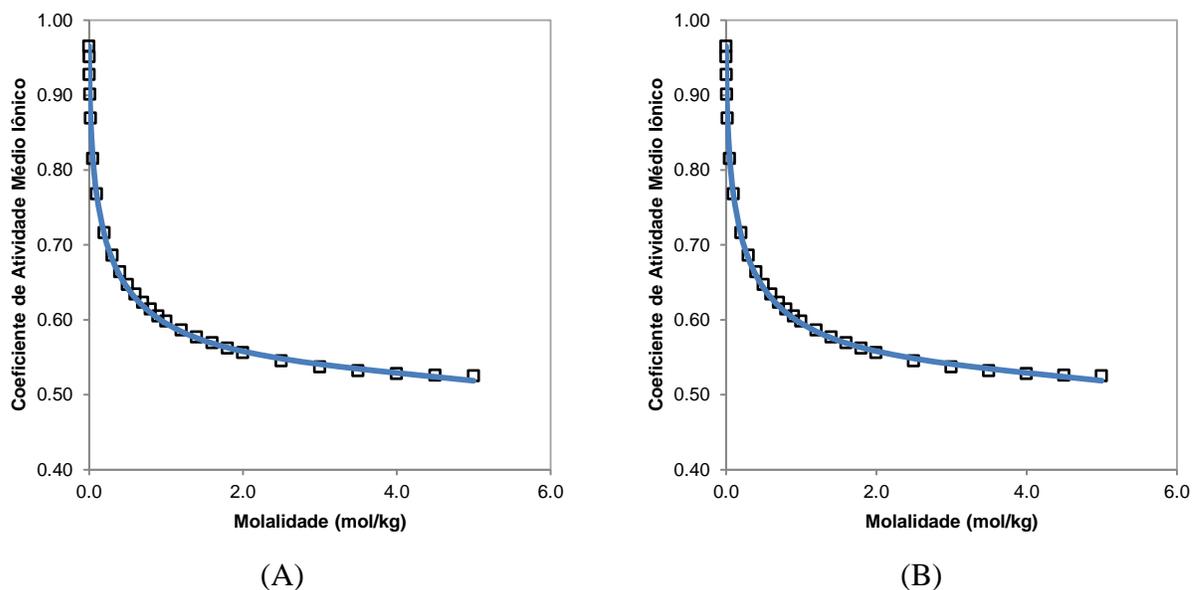


Figura 5.7.12: Coeficiente de atividade médio iônico a 298,15 K de uma solução aquosa contendo KSCN obtido por meio da (A) estratégia específica ao sal e (B) estratégia específica ao íon. A linha azul corresponde ao modelo electrolattice e os quadrados pretos correspondem aos pontos experimentais obtidos em Lobo e Quaresma (1989).

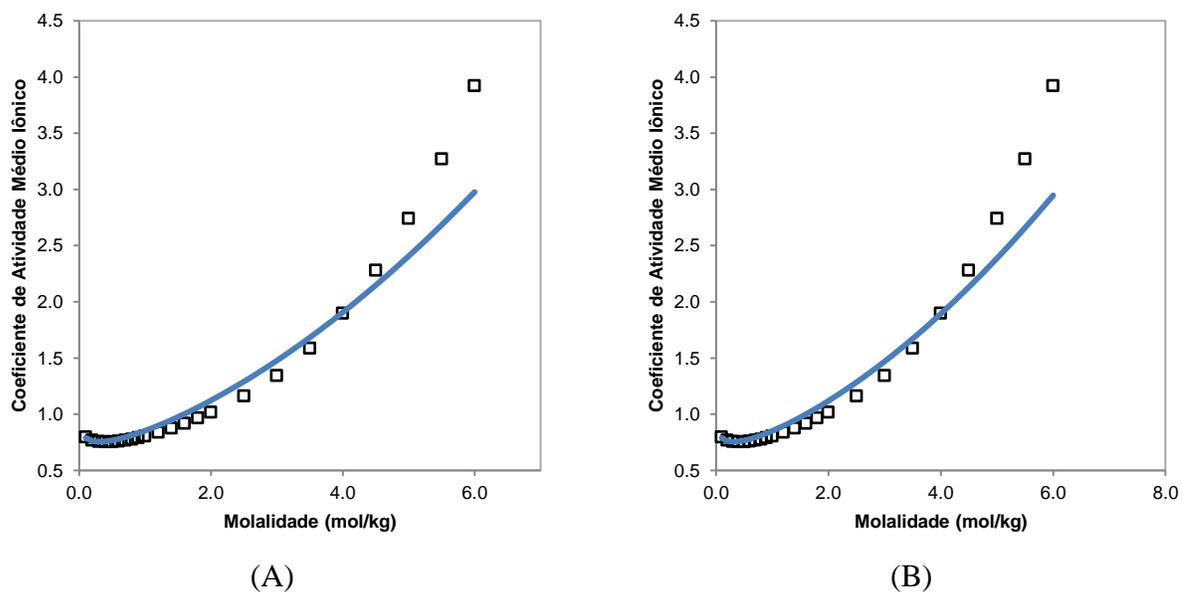


Figura 5.7.13: Coeficiente de atividade médio iônico a 298,15 K de uma solução aquosa contendo LiBr obtido por meio da (A) estratégia específica ao sal e (B) estratégia específica ao íon. A linha azul corresponde ao modelo electrolattice e os quadrados pretos correspondem aos pontos experimentais obtidos em Robinson e Stokes (1949).

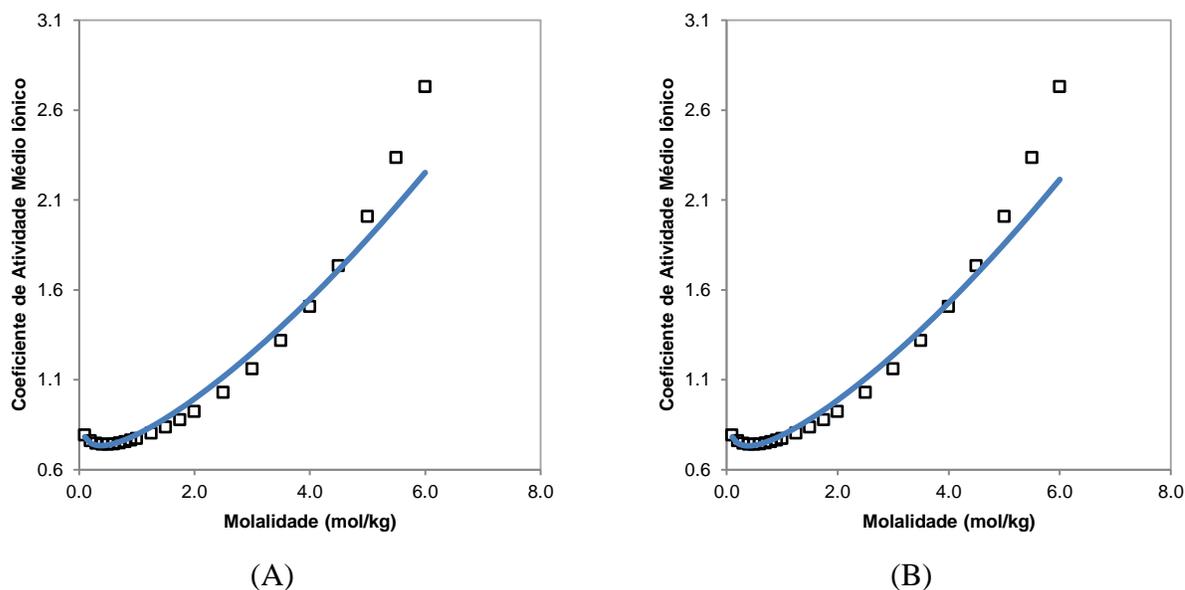


Figura 5.7.14: Coeficiente de atividade médio iônico a 298,15 K de uma solução aquosa contendo LiCl obtido por meio da (A) estratégia específica ao sal e (B) estratégia específica ao íon. A linha azul corresponde ao modelo electrolattice e os quadrados pretos correspondem aos pontos experimentais obtidos em Robinson e Stokes (1949).

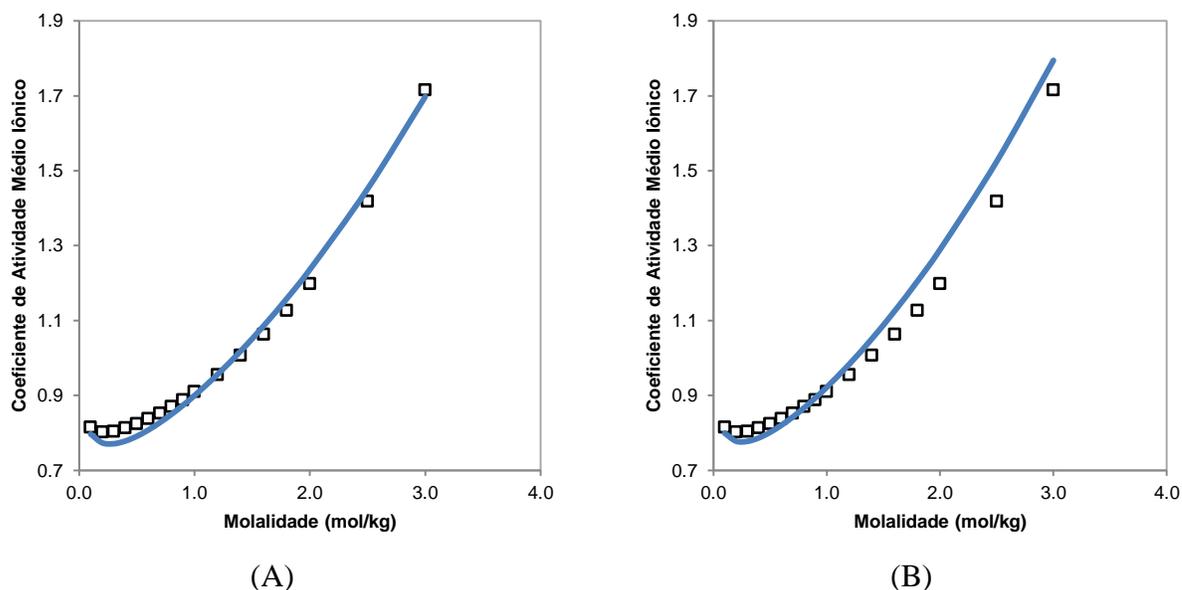


Figura 5.7.15: Coeficiente de atividade médio iônico a 298,15 K de uma solução aquosa contendo LiI obtido por meio da (A) estratégia específica ao sal e (B) estratégia específica ao íon. A linha azul corresponde ao modelo electrolattice e os quadrados pretos correspondem aos pontos experimentais obtidos em Robinson e Stokes (1949).

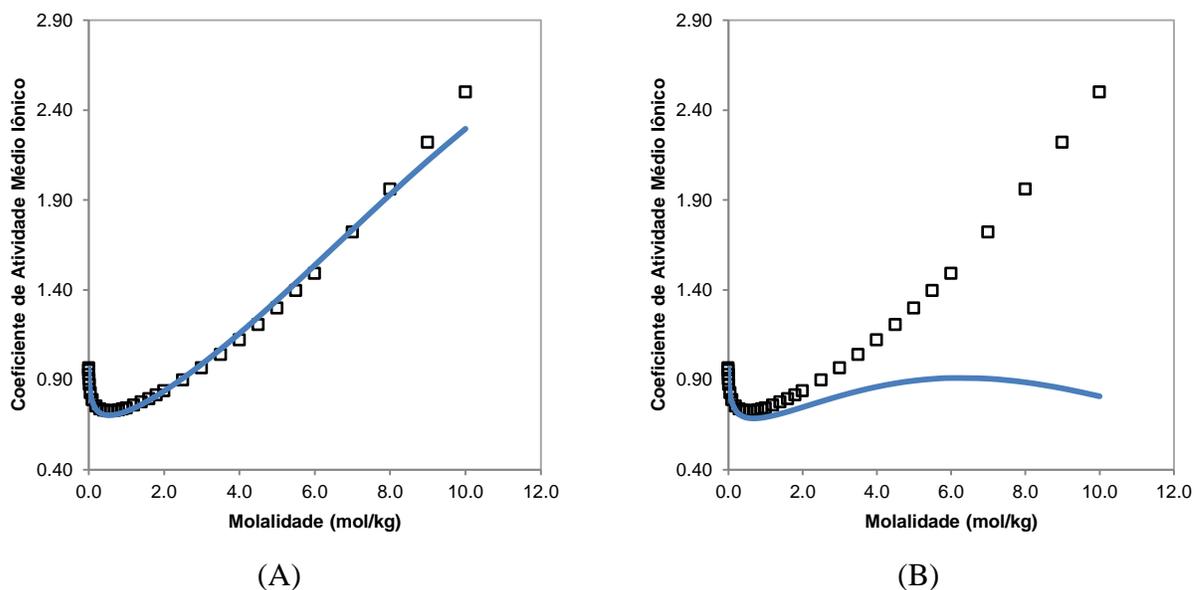


Figura 5.7.16: Coeficiente de atividade médio iônico a 298,15 K de uma solução aquosa contendo LiNO₃ obtido por meio da (A) estratégia específica ao sal e (B) estratégia específica ao íon. A linha azul corresponde ao modelo electrolattice e os quadrados pretos correspondem aos pontos experimentais obtidos em Lobo e Quaresma (1989).

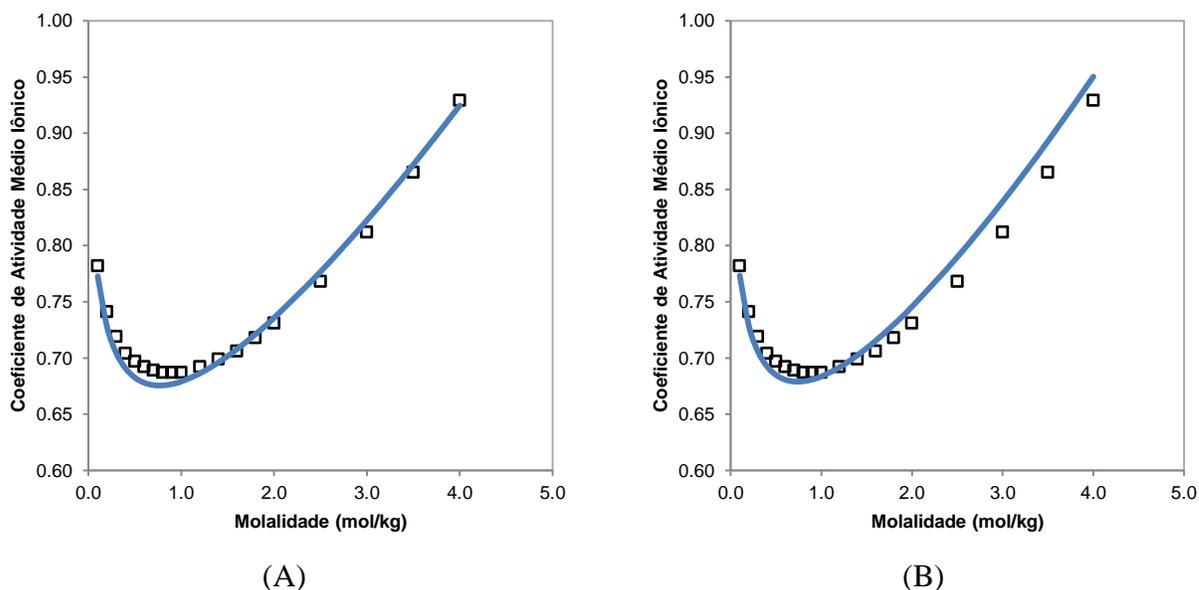


Figura 5.7.17: Coeficiente de atividade médio iônico a 298,15 K de uma solução aquosa contendo NaBr obtido por meio da (A) estratégia específica ao sal e (B) estratégia específica ao íon. A linha azul corresponde ao modelo electrolattice e os quadrados pretos correspondem aos pontos experimentais obtidos em Robinson e Stokes (1949).

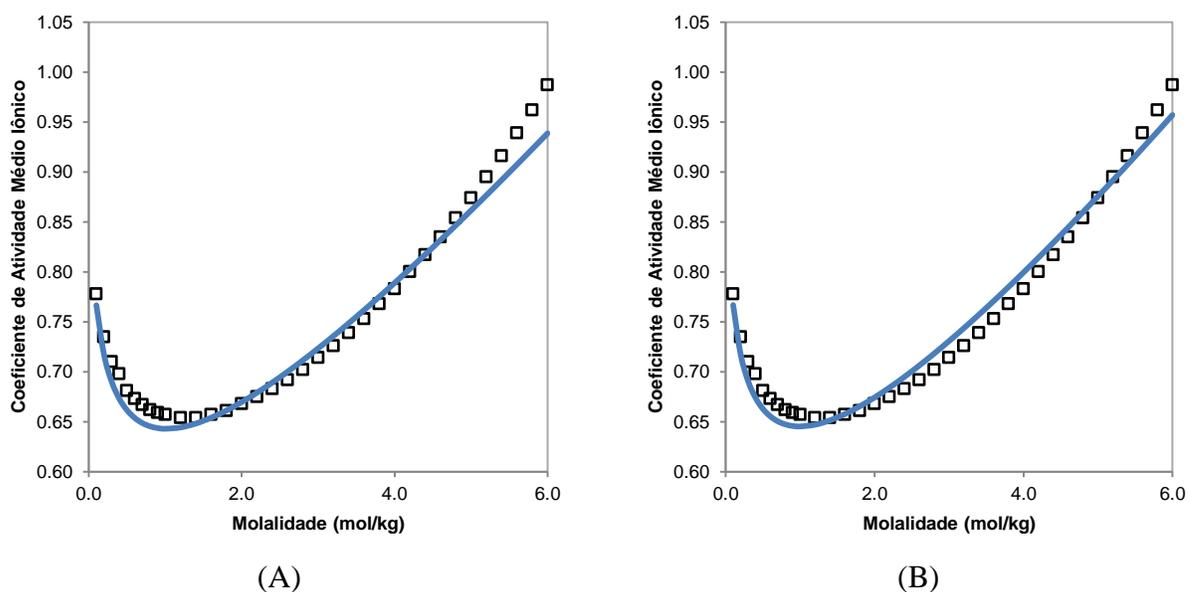


Figura 5.7.18: Coeficiente de atividade médio iônico a 298,15 K de uma solução aquosa contendo NaCl obtido por meio da (A) estratégia específica ao sal e (B) estratégia específica ao íon. A linha azul corresponde ao modelo electrolattice e os quadrados pretos correspondem aos pontos experimentais obtidos em Lobo e Quaresma (1989).

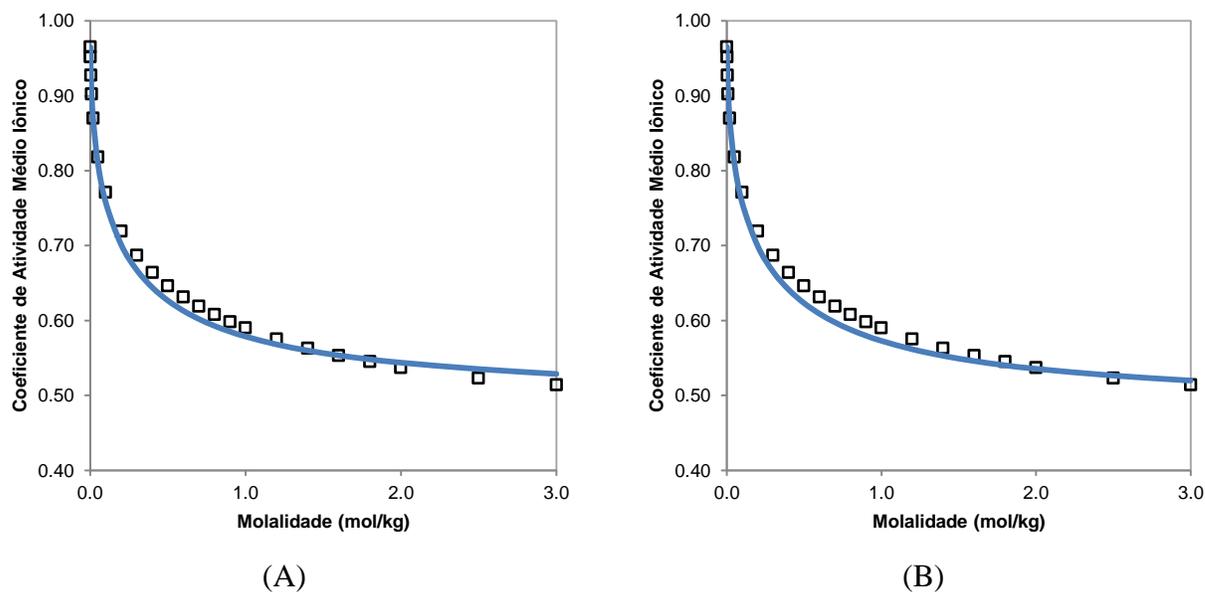


Figura 5.7.19: Coeficiente de atividade médio iônico a 298,15 K de uma solução aquosa contendo NaClO₃ obtido por meio da (A) estratégia específica ao sal e (B) estratégia específica ao íon. A linha azul corresponde ao modelo electrolattice e os quadrados pretos correspondem aos pontos experimentais obtidos em Lobo e Quaresma (1989).

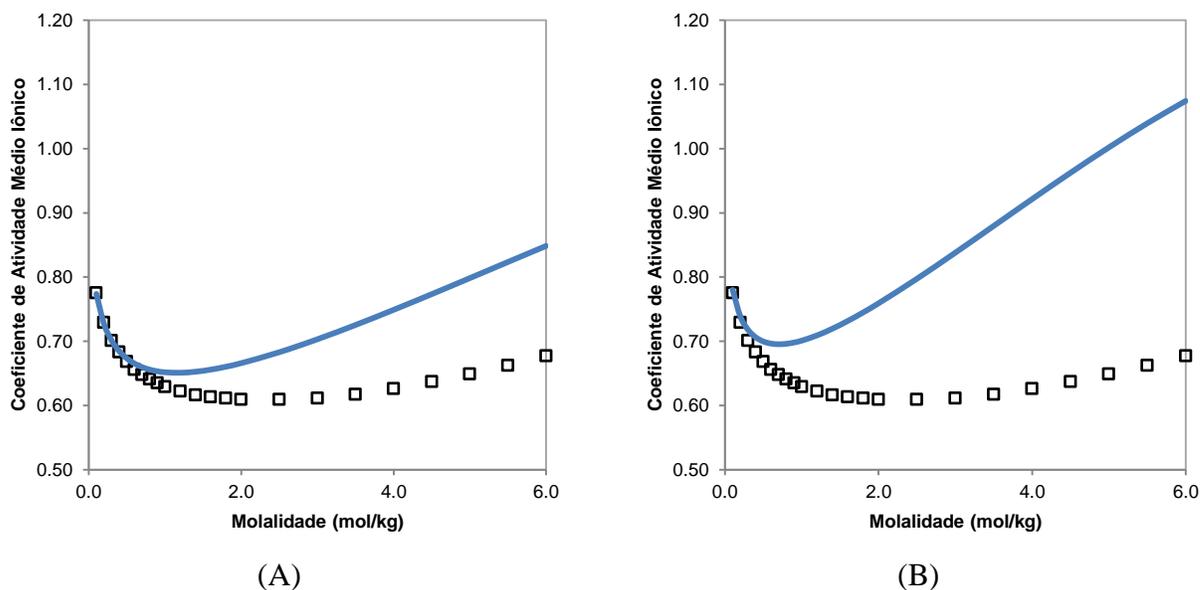


Figura 5.7.20: Coeficiente de atividade médio iônico a 298,15 K de uma solução aquosa contendo NaClO_4 obtido por meio da (A) estratégia específica ao sal e (B) estratégia específica ao íon. A linha azul corresponde ao modelo electrolattice e os quadrados pretos correspondem aos pontos experimentais obtidos em Lobo e Quaresma (1989).

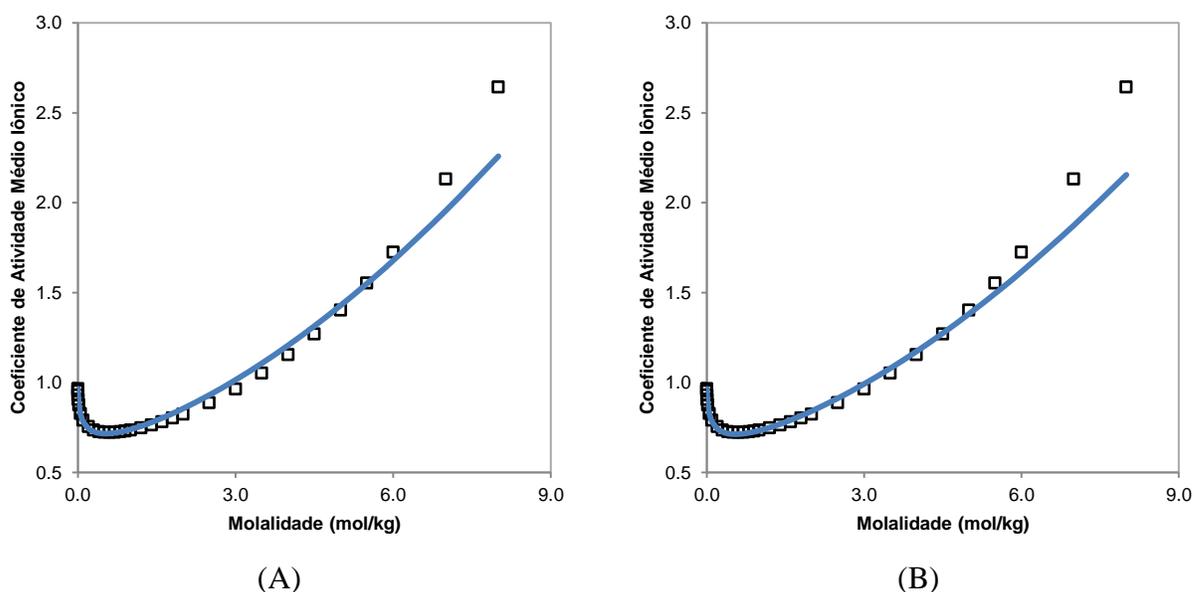


Figura 5.7.21: Coeficiente de atividade médio iônico a 298,15 K de uma solução aquosa contendo NaI obtido por meio da (A) estratégia específica ao sal e (B) estratégia específica ao íon. A linha azul corresponde ao modelo electrolattice e os quadrados pretos correspondem aos pontos experimentais obtidos em Lobo e Quaresma (1989).

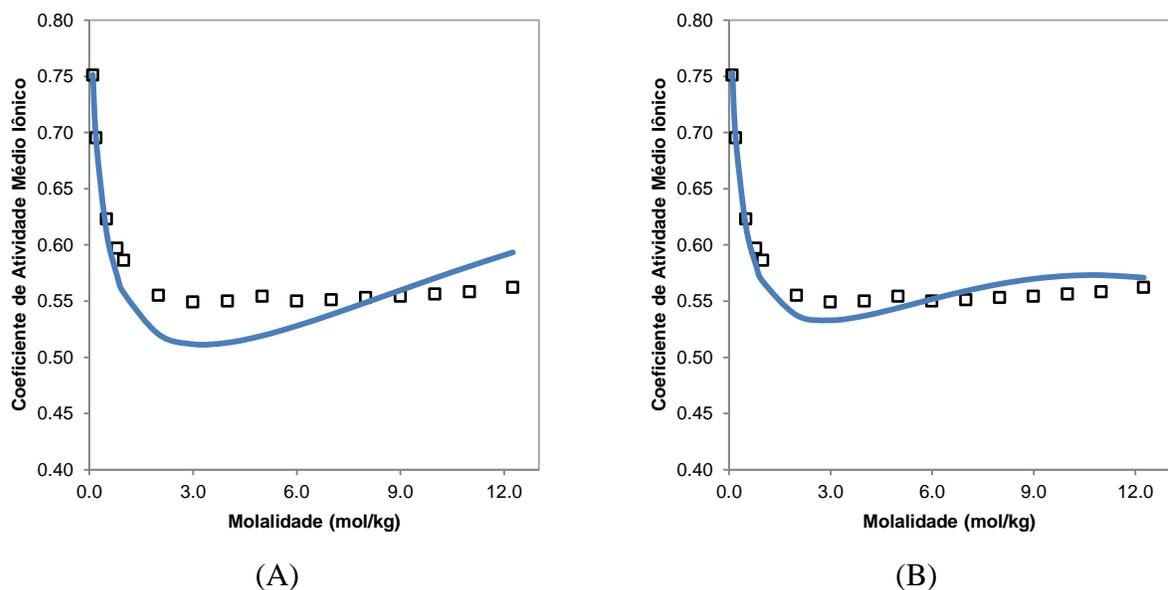


Figura 5.7.22: Coeficiente de atividade médio iônico a 298,15 K de uma solução aquosa contendo NaNO_2 obtido por meio da (A) estratégia específica ao sal e (B) estratégia específica ao íon. A linha azul corresponde ao modelo electrolattice e os quadrados pretos correspondem aos pontos experimentais obtidos em Lobo e Quaresma (1989).

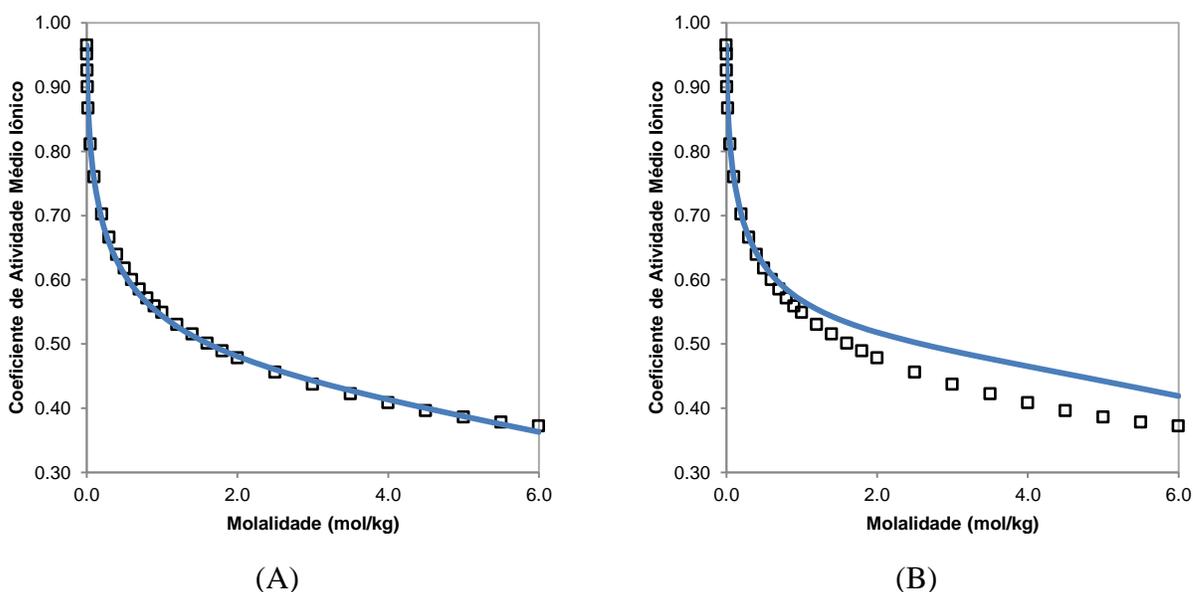


Figura 5.7.23: Coeficiente de atividade médio iônico a 298,15 K de uma solução aquosa contendo NaNO_3 obtido por meio da (A) estratégia específica ao sal e (B) estratégia específica ao íon. A linha azul corresponde ao modelo electrolattice e os quadrados pretos correspondem aos pontos experimentais obtidos em Lobo e Quaresma (1989).

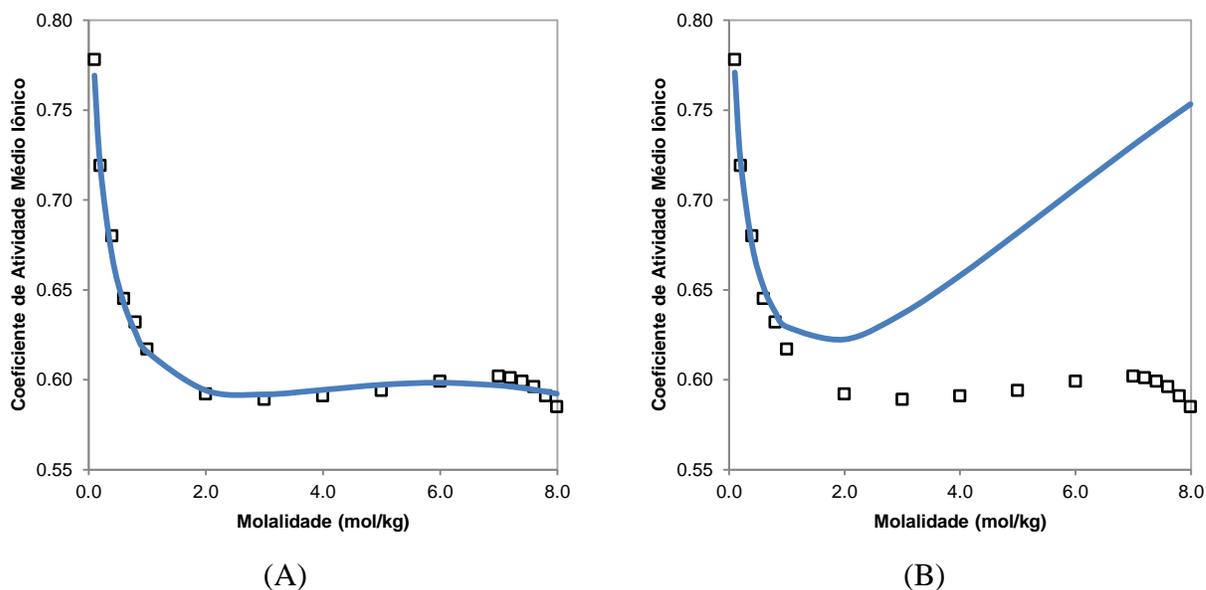


Figura 5.7.24: Coeficiente de atividade médio iônico a 298,15 K de uma solução aquosa contendo NH_4Br obtido por meio da (A) estratégia específica ao sal e (B) estratégia específica ao íon. A linha azul corresponde ao modelo electrolattice e os quadrados pretos correspondem aos pontos experimentais obtidos em Lobo e Quaresma (1989).

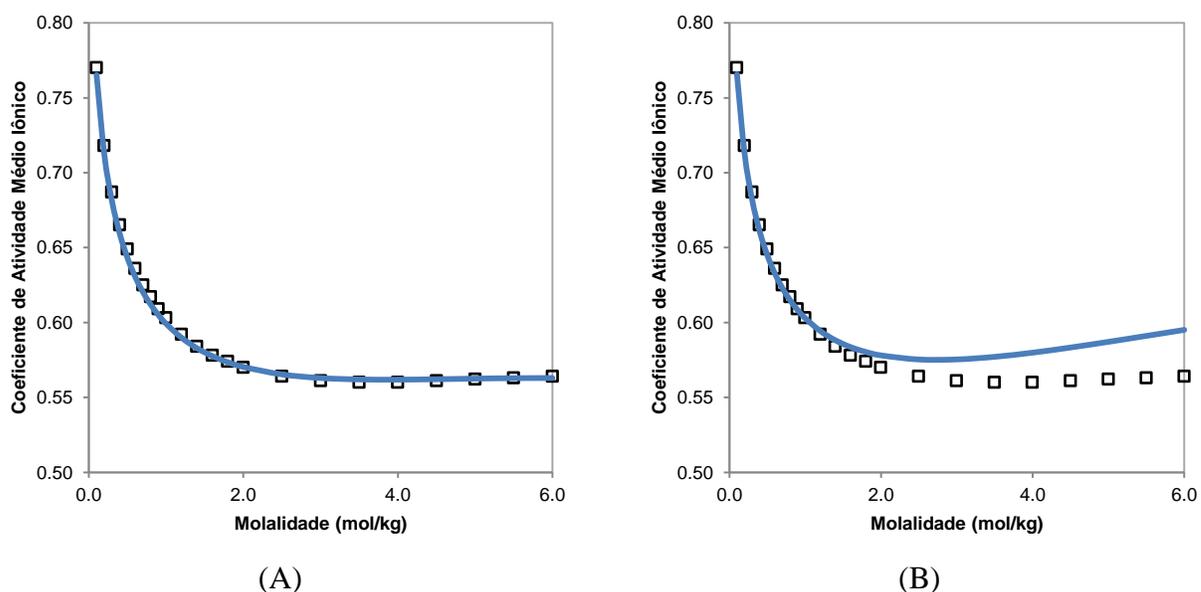


Figura 5.7.25: Coeficiente de atividade médio iônico a 298,15 K de uma solução aquosa contendo NH_4Cl obtido por meio da (A) estratégia específica ao sal e (B) estratégia específica ao íon. A linha azul corresponde ao modelo electrolattice e os quadrados pretos correspondem aos pontos experimentais obtidos em Lobo e Quaresma (1989).

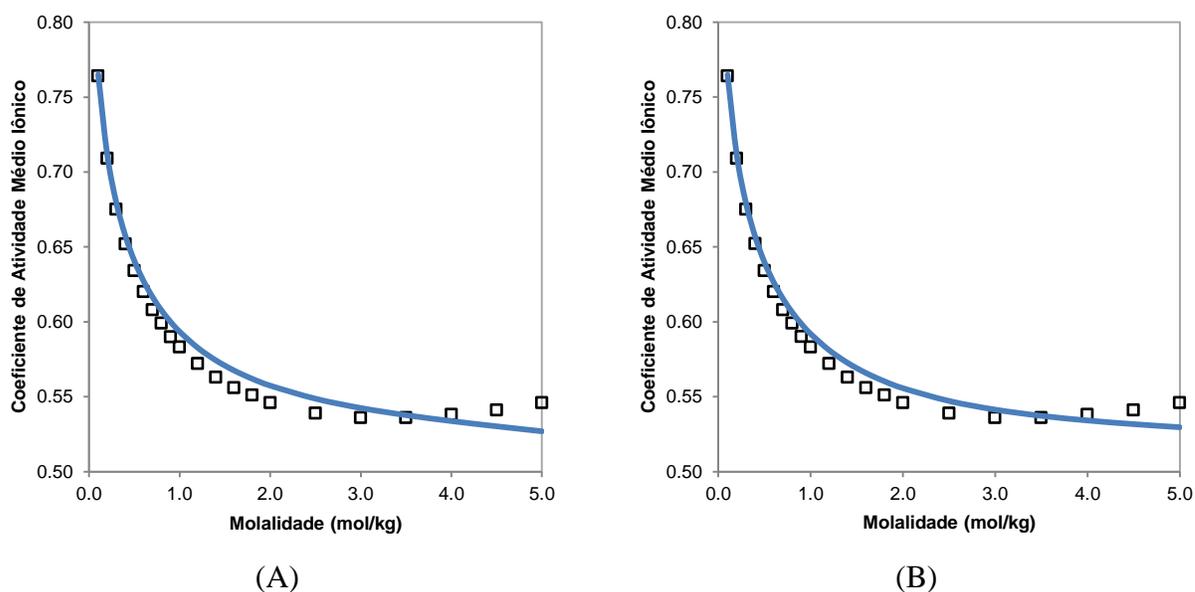


Figura 5.7.26: Coeficiente de atividade médio iônico a 298,15 K de uma solução aquosa contendo RbCl obtido por meio da (A) estratégia específica ao sal e (B) estratégia específica ao íon. A linha azul corresponde ao modelo electrolattice e os quadrados pretos correspondem aos pontos experimentais obtidos em Robinson e Stokes (1949).

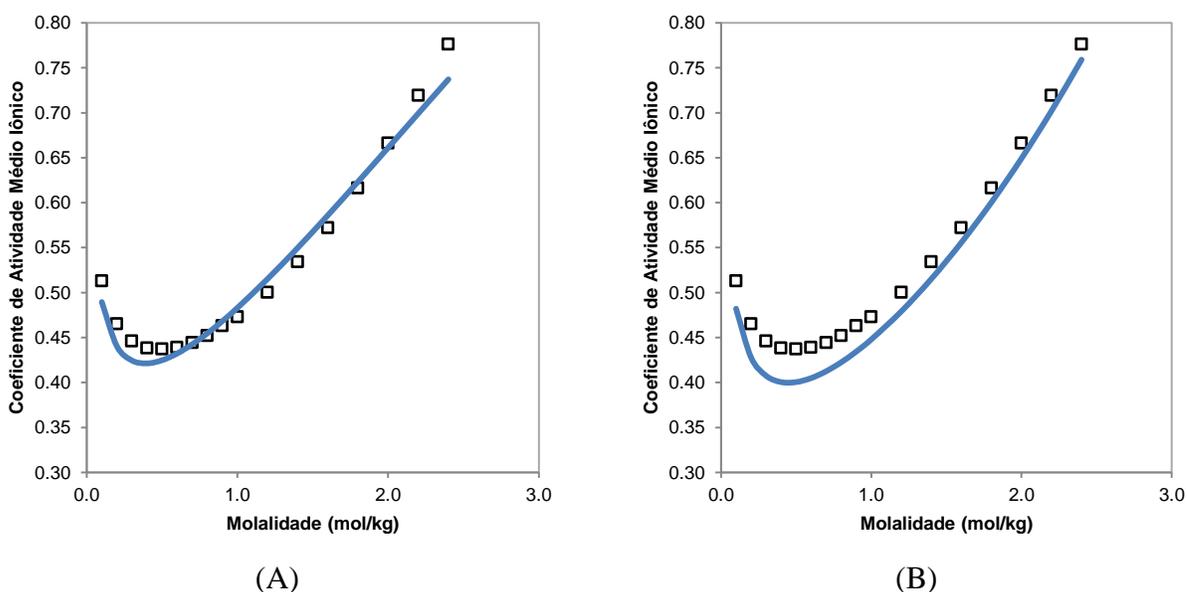


Figura 5.7.27: Coeficiente de atividade médio iônico a 298,15 K de uma solução aquosa contendo BaBr₂ obtido por meio da (A) estratégia específica ao sal e (B) estratégia específica ao íon. A linha azul corresponde ao modelo electrolattice e os quadrados pretos correspondem aos pontos experimentais obtidos em Robinson (1940).

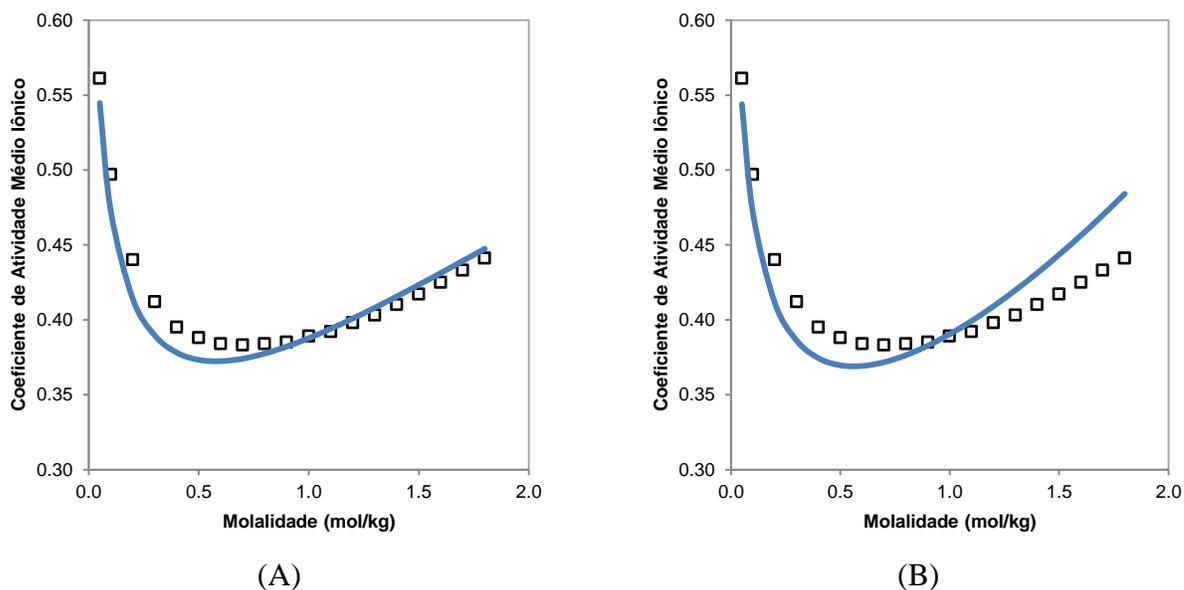


Figura 5.7.28: Coeficiente de atividade médio iônico a 298,15 K de uma solução aquosa contendo BaCl_2 obtido por meio da (A) estratégia específica ao sal e (B) estratégia específica ao íon. A linha azul corresponde ao modelo electrolattice e os quadrados pretos correspondem aos pontos experimentais obtidos em Robinson (1937).

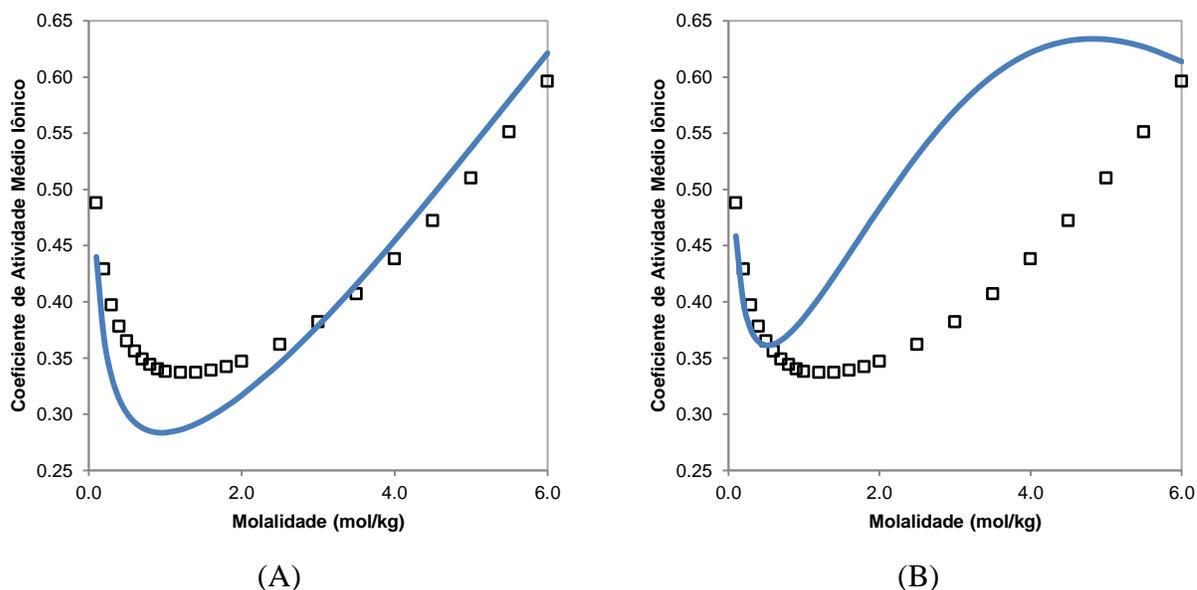


Figura 5.7.29: Coeficiente de atividade médio iônico a 298,15 K de uma solução aquosa contendo $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ obtido por meio da (A) estratégia específica ao sal e (B) estratégia específica ao íon. A linha azul corresponde ao modelo electrolattice e os quadrados pretos correspondem aos pontos experimentais obtidos em Lobo e Quaresma (1989).

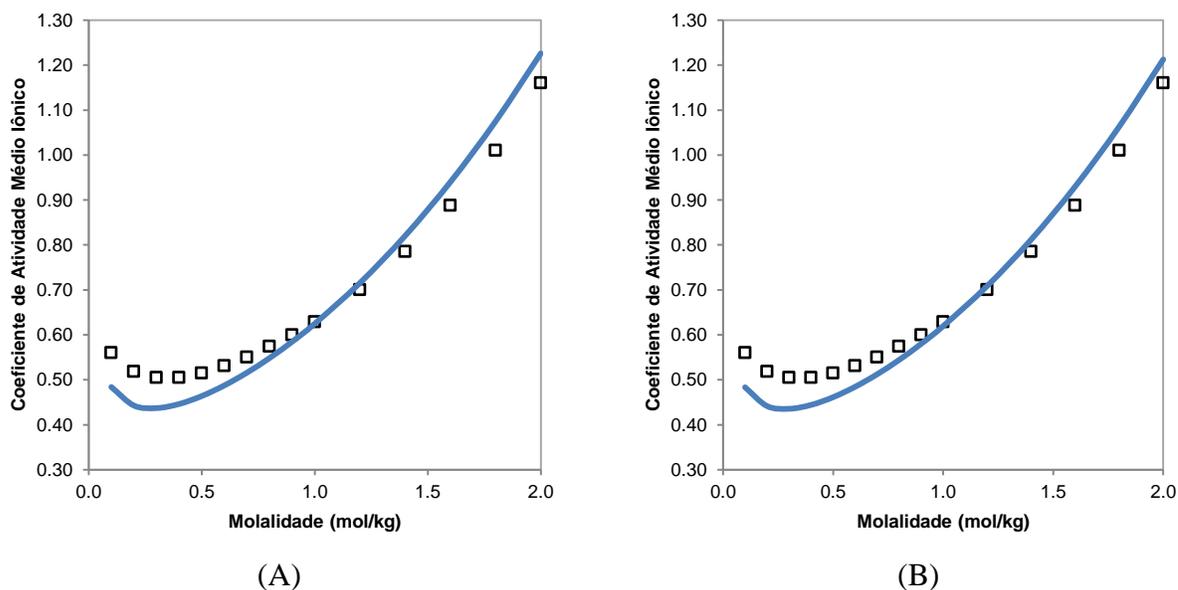


Figura 5.7.30: Coeficiente de atividade médio iônico a 298,15 K de uma solução aquosa contendo CaBr_2 obtido por meio da (A) estratégia específica ao sal e (B) estratégia específica ao íon. A linha azul corresponde ao modelo electrolattice e os quadrados pretos correspondem aos pontos experimentais obtidos em Robinson (1942).

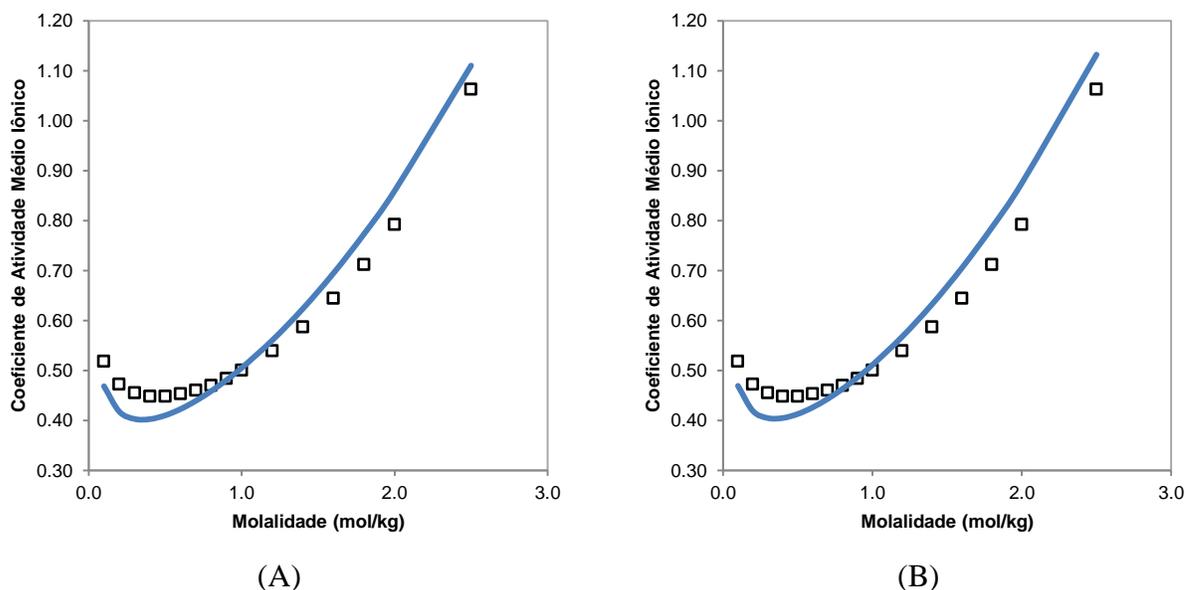


Figura 5.7.31: Coeficiente de atividade médio iônico a 298,15 K de uma solução aquosa contendo CaCl_2 obtido por meio da (A) estratégia específica ao sal e (B) estratégia específica ao íon. A linha azul corresponde ao modelo electrolattice e os quadrados pretos correspondem aos pontos experimentais obtidos em Stokes (1947).

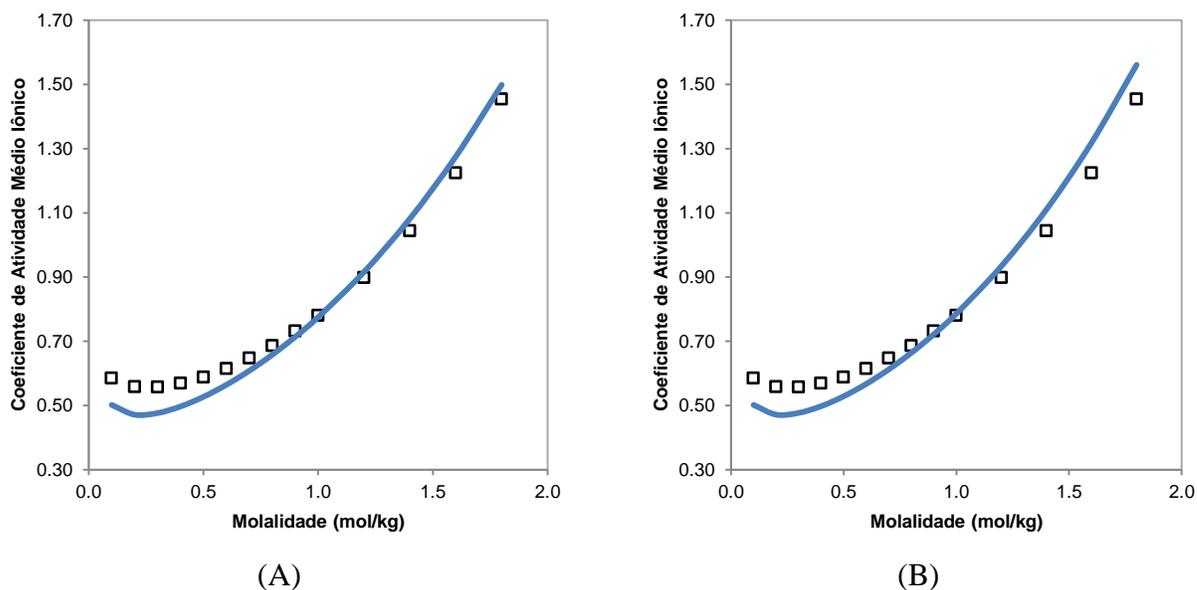


Figura 5.7.32: Coeficiente de atividade médio iônico a 298,15 K de uma solução aquosa contendo CaI_2 obtido por meio da (A) estratégia específica ao sal e (B) estratégia específica ao íon. A linha azul corresponde ao modelo electrolattice e os quadrados pretos correspondem aos pontos experimentais obtidos em Robinson (1942).

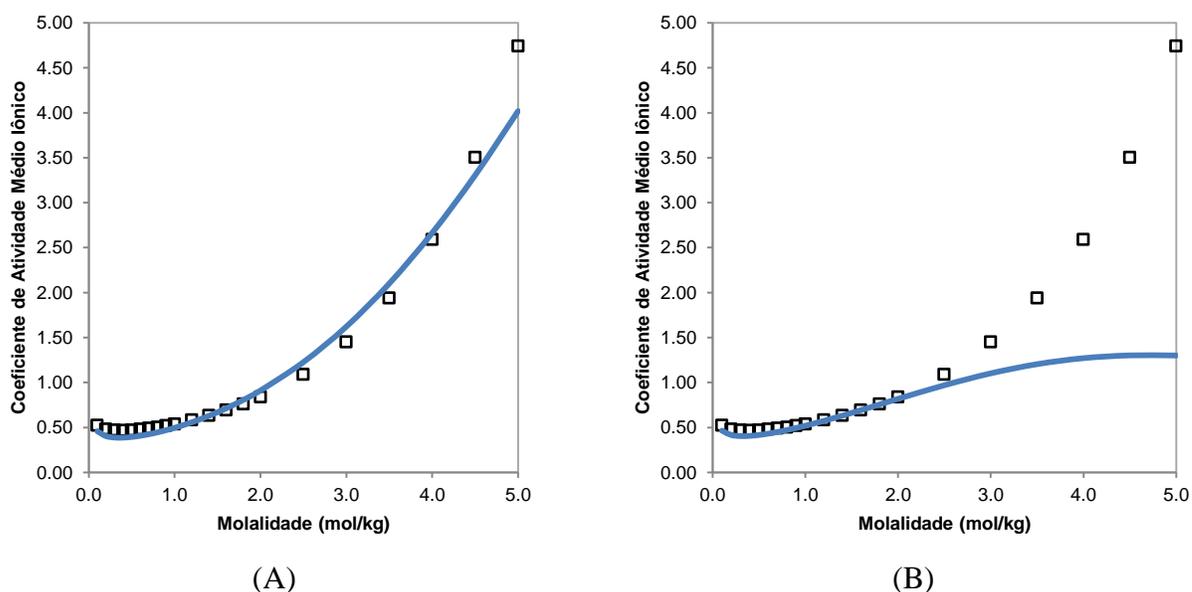


Figura 5.7.33: Coeficiente de atividade médio iônico a 298,15 K de uma solução aquosa contendo $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ obtido por meio da (A) estratégia específica ao sal e (B) estratégia específica ao íon. A linha azul corresponde ao modelo electrolattice e os quadrados pretos correspondem aos pontos experimentais obtidos em Lobo e Quaresma (1989).

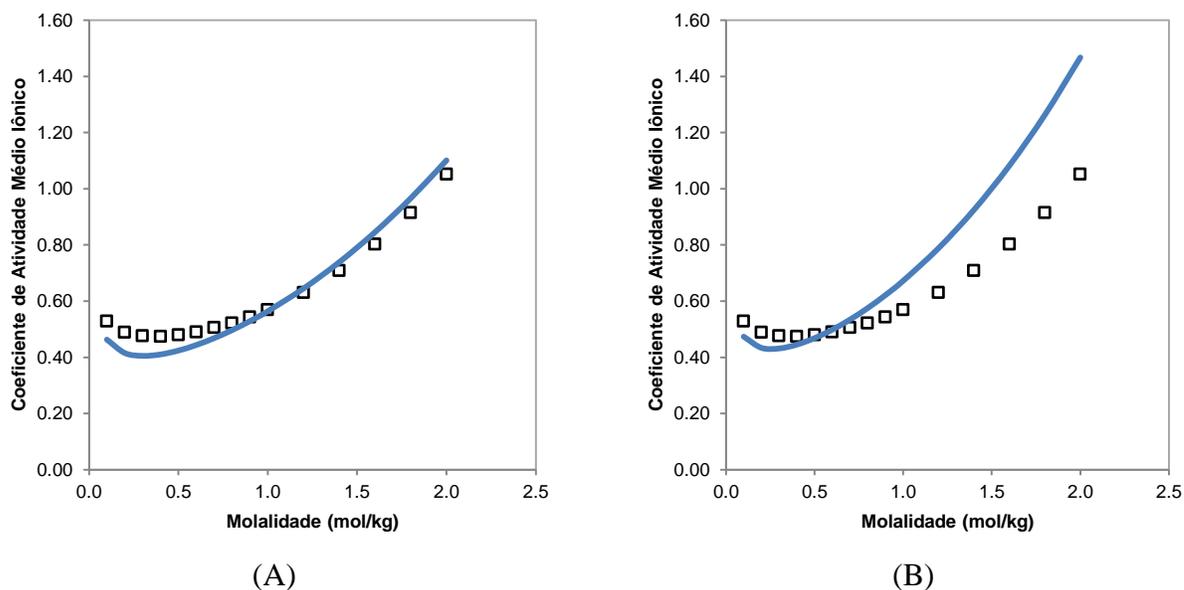


Figura 5.7.34: Coeficiente de atividade médio iônico a 298,15 K de uma solução aquosa contendo $MgCl_2$ obtido por meio da (A) estratégia específica ao sal e (B) estratégia específica ao íon. A linha azul corresponde ao modelo electrolattice e os quadrados pretos correspondem aos pontos experimentais obtidos em Lobo e Quaresma (1989).

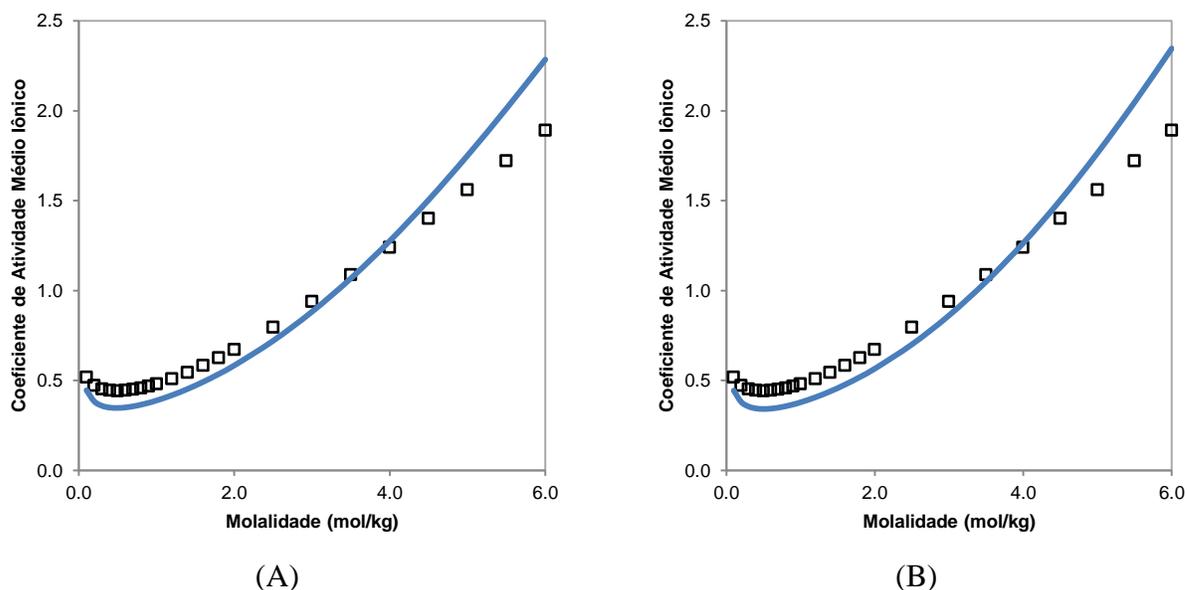


Figura 5.7.35: Coeficiente de atividade médio iônico a 298,15 K de uma solução aquosa contendo $MnCl_2$ obtido por meio da (A) estratégia específica ao sal e (B) estratégia específica ao íon. A linha azul corresponde ao modelo electrolattice e os quadrados pretos correspondem aos pontos experimentais obtidos em Lobo e Quaresma (1989).

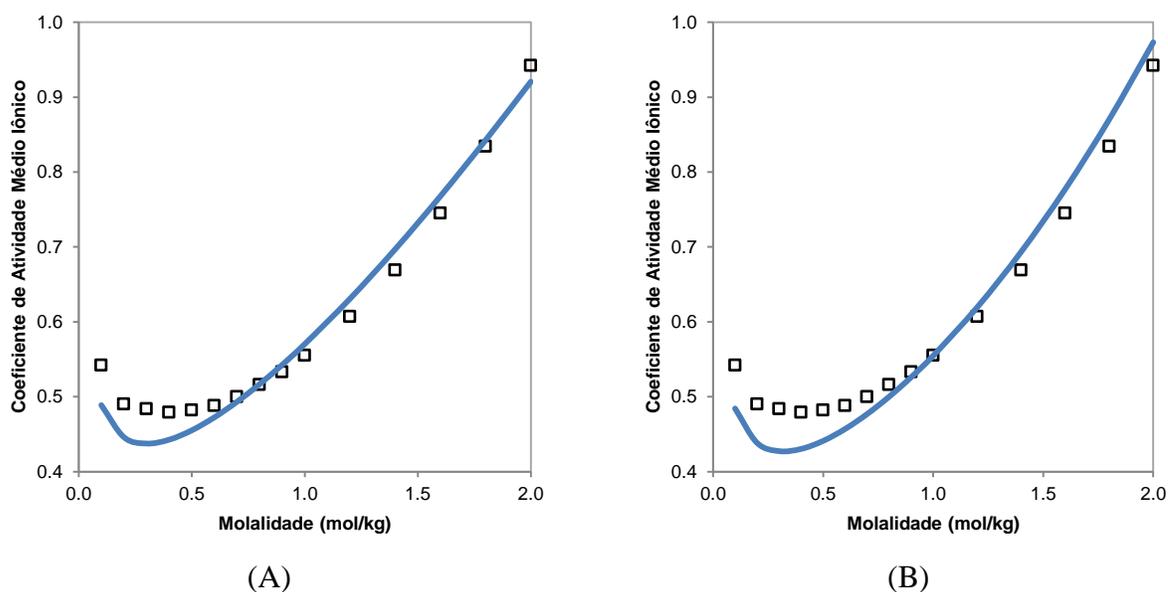


Figura 5.7.36: Coeficiente de atividade médio iônico a 298,15 K de uma solução aquosa contendo SrBr_2 obtido por meio da (A) estratégia específica ao sal e (B) estratégia específica ao íon. A linha azul corresponde ao modelo electrolattice e os quadrados pretos correspondem aos pontos experimentais obtidos em Lobo e Quaresma (1989).

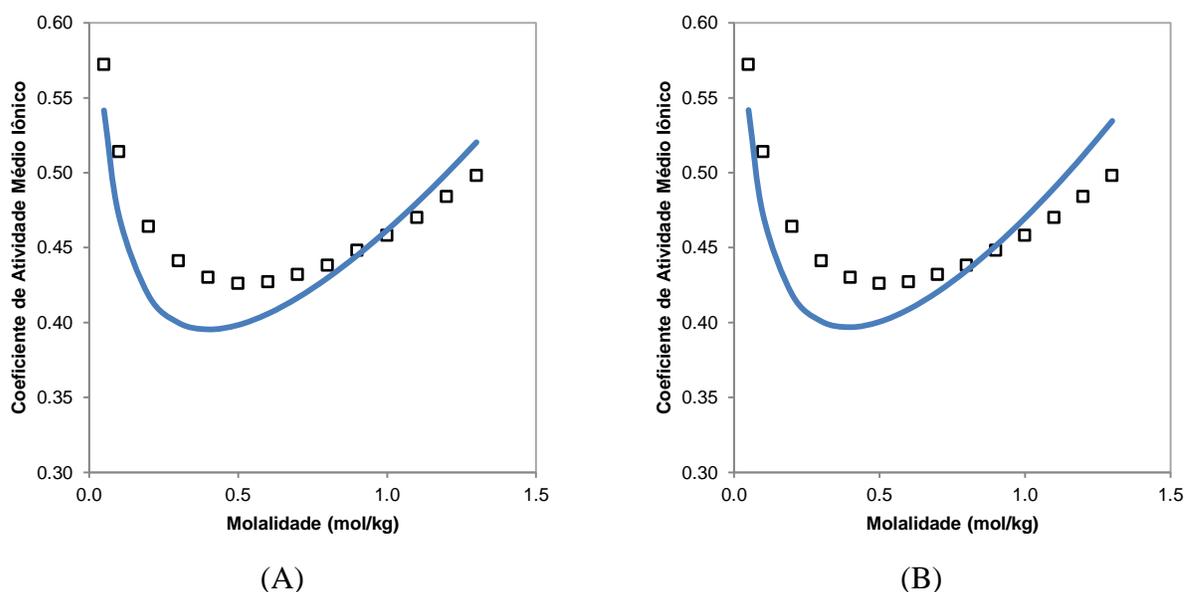


Figura 5.7.37: Coeficiente de atividade médio iônico a 298,15 K de uma solução aquosa contendo SrCl_2 obtido por meio da (A) estratégia específica ao sal e (B) estratégia específica ao íon. A linha azul representa o modelo electrolattice e os quadrados pretos representam os pontos experimentais obtidos em Phillips *et al.* (1942).

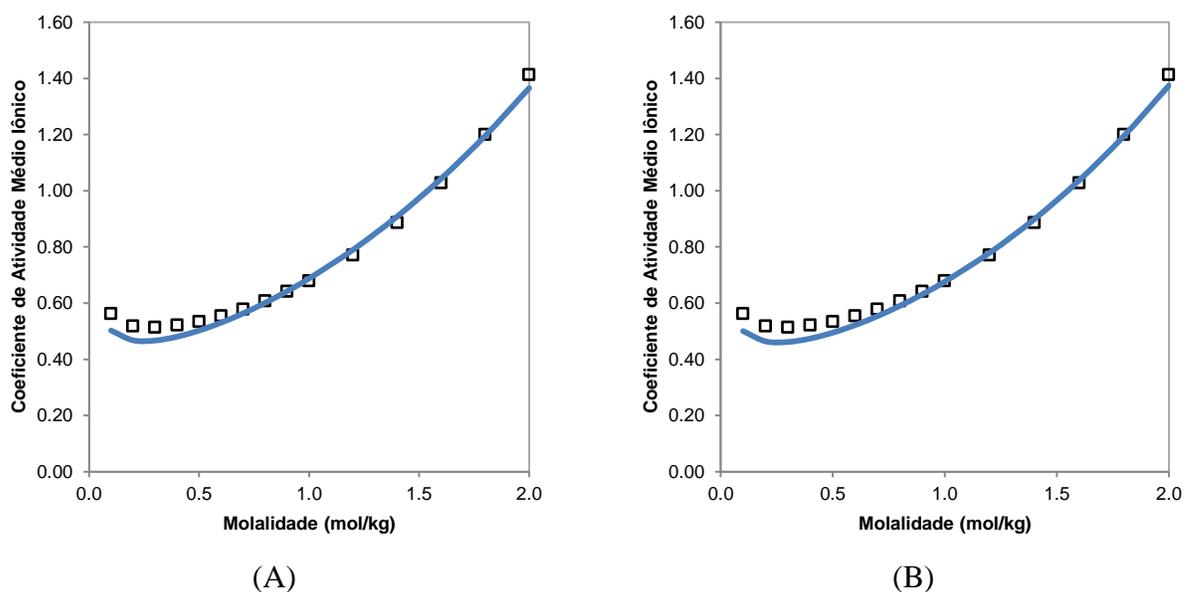


Figura 5.7.38: Coeficiente de atividade médio iônico a 298,15 K de uma solução aquosa contendo SrI_2 obtido por meio da (A) estratégia específica ao sal e (B) estratégia específica ao íon. A linha azul corresponde ao modelo electrolattice e os quadrados pretos correspondem aos pontos experimentais obtidos em Lobo e Quaresma (1989).

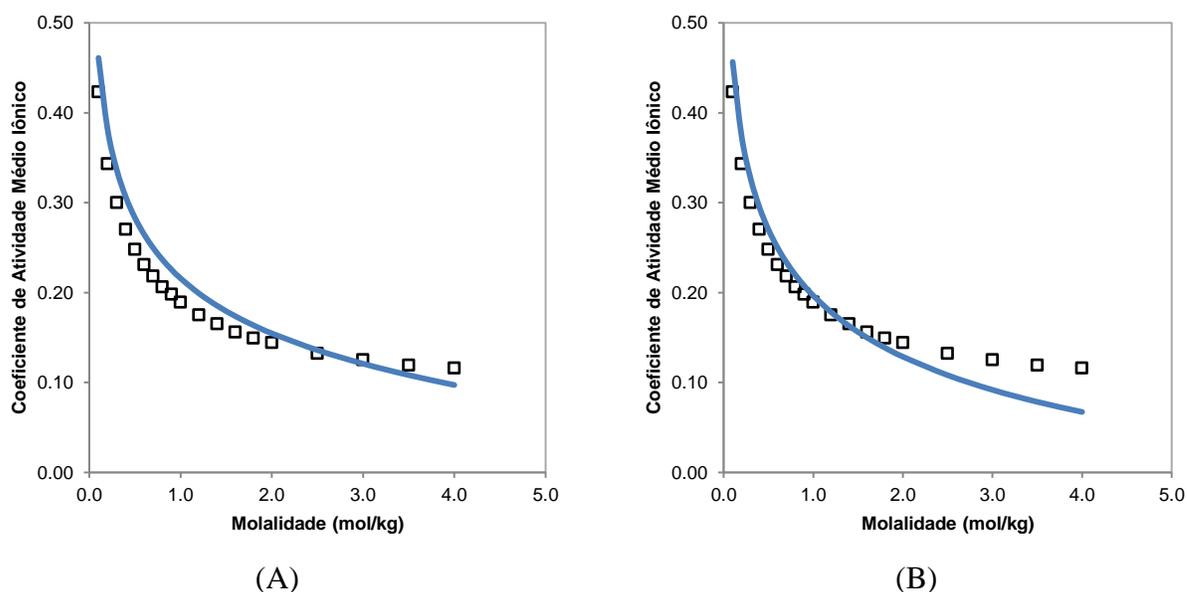


Figura 5.7.39: Coeficiente de atividade médio iônico a 298,15 K de uma solução aquosa contendo $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ obtido por meio da (A) estratégia específica ao sal e (B) estratégia específica ao íon. A linha azul corresponde ao modelo electrolattice e os quadrados pretos correspondem aos pontos experimentais obtidos em Lobo e Quaresma (1989).

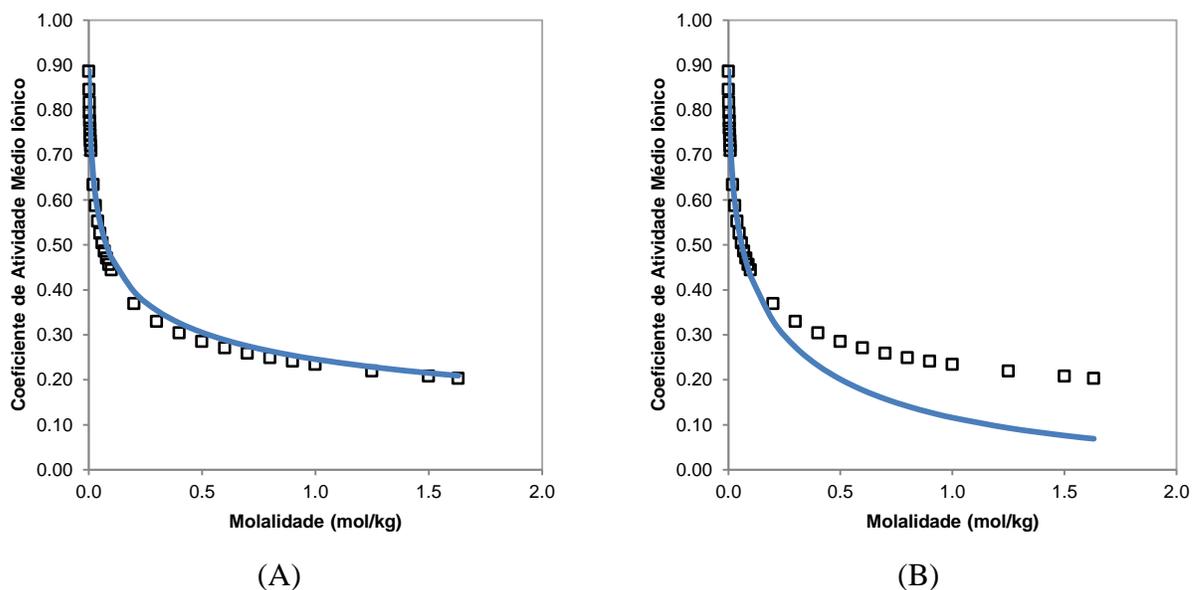


Figura 5.7.40: Coeficiente de atividade médio iônico a 298,15 K de uma solução aquosa contendo Cs_2SO_4 obtido por meio da (A) estratégia específica ao sal e (B) estratégia específica ao íon. A linha azul corresponde ao modelo electrolattice e os quadrados pretos correspondem aos pontos experimentais obtidos em Lobo e Quaresma (1989).

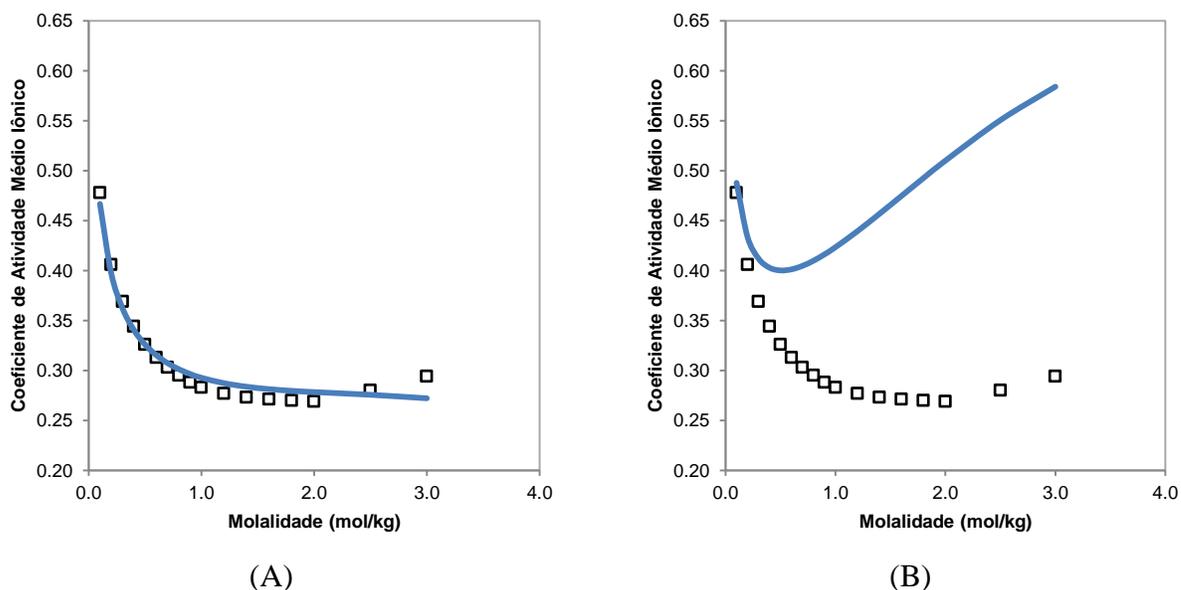


Figura 5.7.41: Coeficiente de atividade médio iônico a 298,15 K de uma solução aquosa contendo Li_2SO_4 obtido por meio da (A) estratégia específica ao sal e (B) estratégia específica ao íon. A linha azul corresponde ao modelo electrolattice e os quadrados pretos correspondem aos pontos experimentais obtidos em Lobo e Quaresma (1989).

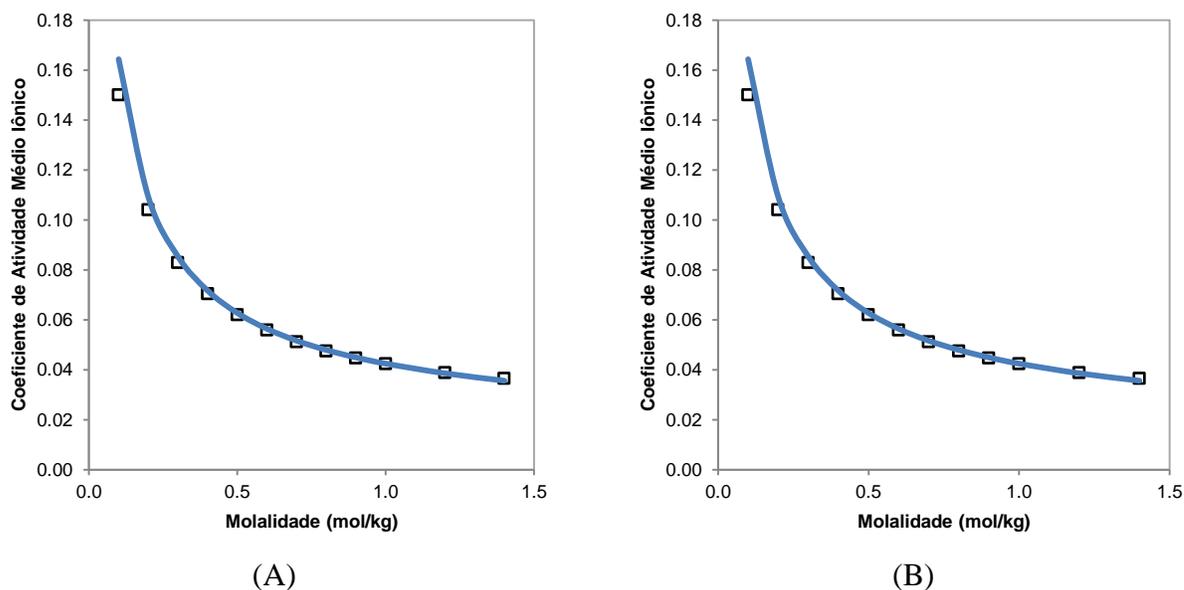


Figura 5.7.42: Coeficiente de atividade médio iônico a 298,15 K de uma solução aquosa contendo CuSO₄ obtido por meio da (A) estratégia específica ao sal e (B) estratégia específica ao íon. A linha azul corresponde ao modelo electrolattice e os quadrados pretos correspondem aos pontos experimentais obtidos em Lobo e Quaresma (1989).

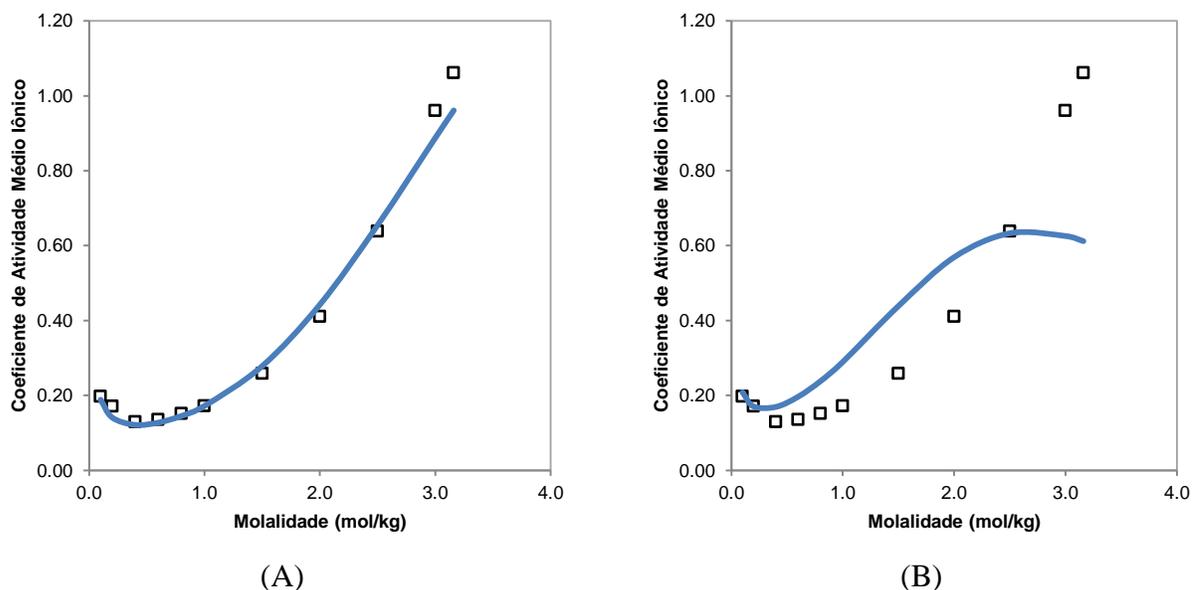


Figura 5.7.43: Coeficiente de atividade médio iônico a 298,15 K de uma solução aquosa contendo Al(NO₃)₃ obtido por meio da (A) estratégia específica ao sal e (B) estratégia específica ao íon. A linha azul corresponde ao modelo electrolattice e os quadrados pretos correspondem aos pontos experimentais obtidos em Lobo e Quaresma (1989).

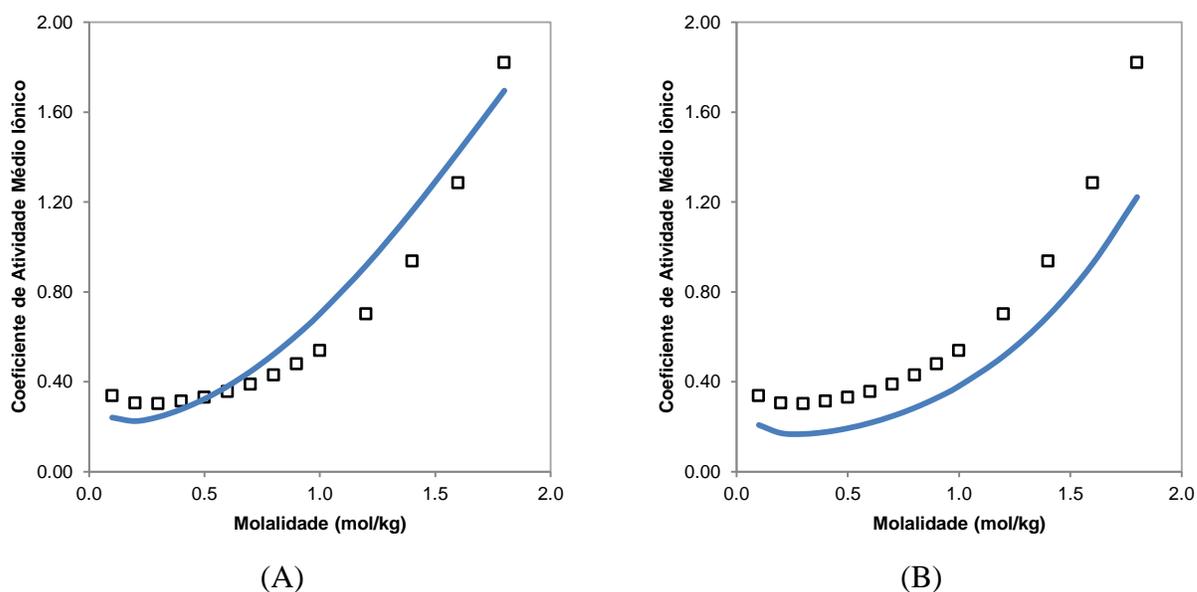


Figura 5.7.44: Coeficiente de atividade médio iônico a 298,15 K de uma solução aquosa contendo AlCl_3 obtido por meio da (A) estratégia específica ao sal e (B) estratégia específica ao íon. A linha azul corresponde ao modelo electrolattice e os quadrados pretos correspondem aos pontos experimentais obtidos em Lobo e Quaresma (1989).

5.8. Predição do Coeficiente Osmótico

Neste trabalho também é investigada a capacidade preditiva do modelo electrolattice. Uma das predições realizadas refere-se ao estudo do comportamento do coeficiente osmótico para as soluções apresentadas anteriormente, considerando tanto os parâmetros específicos ao sal quanto os específicos ao íon. Na tabela 5.8.1 são apresentados os desvios médios relativos do coeficiente osmótico a 298,15 K e 1 bar quando predito pelas duas estratégias, assim como o número de pontos experimentais utilizados e a máxima molalidade considerada para a solução.

Com base na tabela anterior, observa-se que a predição do coeficiente osmótico é mais acurada quando a estratégia específica ao sal é aplicada. A média do desvio para esta estratégia corresponde a 3,13%, enquanto que a estratégia para o íon apresenta um desvio médio de 5,69%.

Os desvios presentes na predição do coeficiente osmótico estão diretamente relacionados aos fatores que ocasionaram os desvios para a pressão de vapor e o coeficiente de atividade médio iônico. Dentre todas as soluções estudadas, as que contêm sais 1-1 foram as que apresentaram desvios menores no uso de ambos os tipos de parâmetros. Algumas exceções são

Tabela 5.8.1: Desvio médio relativo do coeficiente osmótico a 298,15 K correlacionado pelas estratégias de cálculo específicas ao sal (EES) e ao íon (EEI).

Solução	EES(%)	EEI(%)	Np	m _{max} (mol/kg)
<i>Eletrólitos 1-1</i>				
AgNO ₃	17,60	26,18	31	13,5
CsBr	1,29	2,24	21	5,0
CsCl	1,40	4,73	21	5,0
CsI	0,62	4,57	17	3,0
CsNO ₃	1,26	4,13	12	1,4
KBr	0,41	0,36	21	5,0
KCl	0,42	1,54	20	4,5
KClO ₃	0,27	1,34	13	0,7
KClO ₄	-	-	-	-
KI	0,31	1,52	20	4,5
KNO ₃	0,77	5,55	18	3,5
KSCN	0,32	0,32	27	5,0
LiBr	4,03	4,02	23	6,0
LiCl	2,97	2,92	22	6,0
LiI	1,67	2,30	17	3,0
LiNO ₃	1,26	8,18	33	10,0
NaBr	0,80	1,12	19	4,0
NaCl	1,29	1,37	35	6,0
NaClO ₃	1,10	0,96	23	3,0
NaClO ₄	4,61	9,60	23	6,0
NaI	1,50	1,44	31	8,0
NaNO ₂	-	-	-	-
NaNO ₃	0,72	2,92	29	6,0
NH ₄ Br	-	-	-	-
NH ₄ Cl	0,33	1,18	23	6,0
RbCl	1,01	0,87	21	5,0
<i>Eletrólitos 2-1</i>				
BaBr ₂	3,91	2,87	17	2,4
BaCl ₂	2,56	4,35	19	1,8
Ca(NO ₃) ₂	5,91	11,29	23	6,0
CaBr ₂	5,02	5,14	15	2,0
CaCl ₂	5,14	5,46	16	2,5
CaI ₂	5,04	5,63	14	1,8
Mg(NO ₃) ₂	5,75	9,34	21	5,0
MgCl ₂	5,60	10,50	15	2,0
MnCl ₂	6,00	6,46	23	6,0
SrBr ₂	4,11	4,57	15	2,0
SrCl ₂	4,63	5,21	14	1,3
SrI ₂	3,13	3,00	15	2,0
<i>Eletrólitos 1-2</i>				
Cs ₂ SO ₄	1,32	15,94	31	1,63
Li ₂ SO ₄	2,81	20,57	17	3,0
(NH ₄) ₂ SO ₄	7,29	14,36	19	4,0
<i>Eletrólitos 2-2</i>				
CuSO ₄	7,78	7,78	12	1,4
<i>Eletrólitos 3-1</i>				
Al(NO ₃) ₃	-	-	-	-
AlCl ₃	-	-	-	-
Média	3,13	5,69		

observadas quando as soluções contendo AgNO_3 e NaClO_4 são analisadas. Para estes sais, mesmo a estratégia específica ao sal já apresenta desvios significativos, os quais tendem a ser maiores quando a estratégia de cálculo específica ao íon é aplicada. Uma das hipóteses pela qual a solução de AgNO_3 apresenta o maior desvio do coeficiente osmótico pode estar associada à faixa de concentração estudada: $13,5 \text{ mol kg}^{-1}$. É comum na literatura que os autores restrinjam a faixa de concentração das soluções eletrolíticas, uma vez que a maioria dos modelos destinados a descrever o comportamento dessas soluções falha quando aplicados a concentrações elevadas. Um exemplo é encontrado no trabalho de Myers *et al.* (2002) o qual impõem a análise de soluções com molalidade máxima de 6 mol kg^{-1} .

A seguir, são apresentados os gráficos do coeficiente osmótico em função da molalidade da solução, resultantes da predição utilizando-se as duas estratégias. De maneira geral, a predição do coeficiente osmótico usando a estratégia específica ao íon é superestimada, a concentrações elevadas, para as soluções de AgNO_3 , CsI , KClO_3 , KI , KNO_3 , NaClO_3 , NaClO_4 , NaNO_3 , NH_4Cl , BaCl_2 , MgCl_2 e Li_2SO_4 . Já para as soluções de CsBr , CsCl , KCl , LiBr , LiCl , NaI , RbCl , $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, Cs_2SO_4 e $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ o coeficiente osmótico é subestimado. Para a presença dos sais LiNO_3 , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ e NaNO_3 os resultados apresentam comportamento bem diferente daqueles apresentados pelos pontos experimentais. É interessante ressaltar que a maioria dos sais citados anteriormente é constituída por íons que exercem maior influência na propagação de erros, ou até mesmo, por pertencerem a sais fortes e fracos simultaneamente, como é o caso do NO_3^- .

Os gráficos da predição do coeficiente osmóticos são apresentados na mesma ordem dos sais da Tabela 5.8.1.

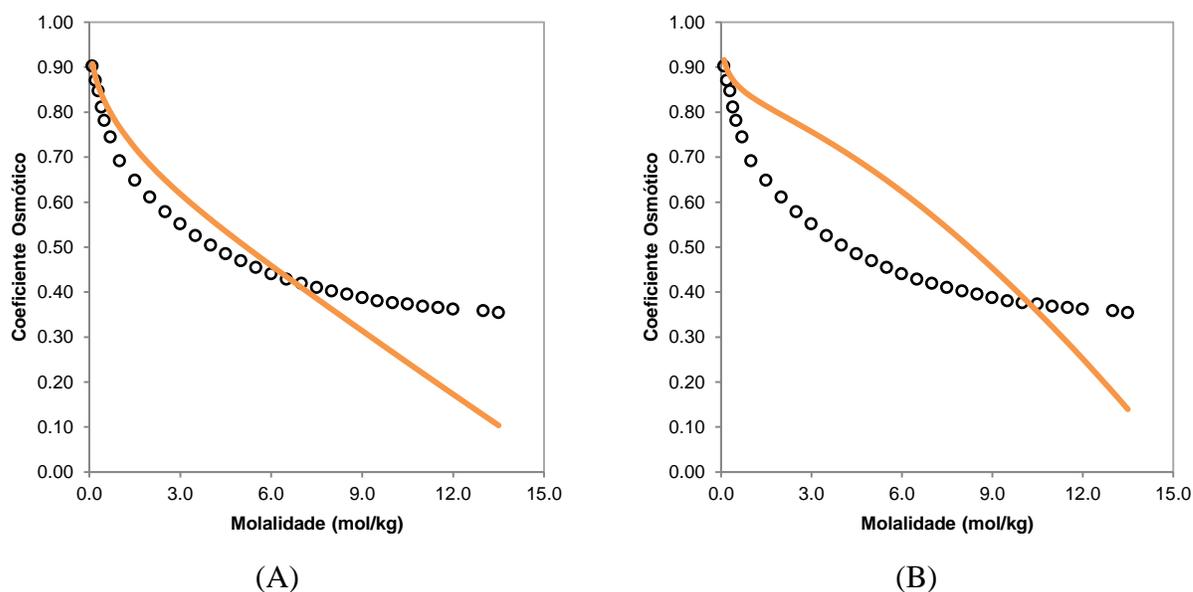


Figura 5.8.1: Coeficiente osmótico a 298,15 K de uma solução aquosa contendo AgNO_3 obtido por meio da (A) estratégia específica ao sal e (B) estratégia específica ao íon. A linha laranja representa o modelo electrolattice e os círculos pretos representam os pontos experimentais obtidos em Lobo e Quaresma (1989).

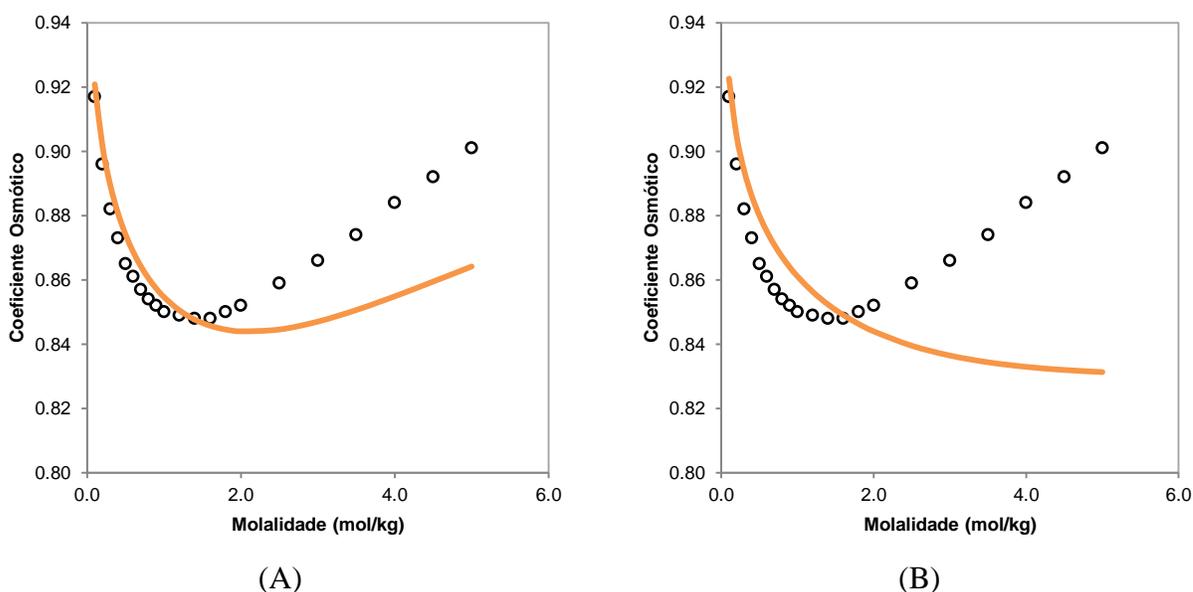


Figura 5.8.2: Coeficiente osmótico a 298,15 K de uma solução aquosa contendo CsBr obtido por meio da (A) estratégia específica ao sal e (B) estratégia específica ao íon. A linha laranja representa o modelo electrolattice e os círculos pretos representam os pontos experimentais obtidos em Robinson e Stokes (1949).

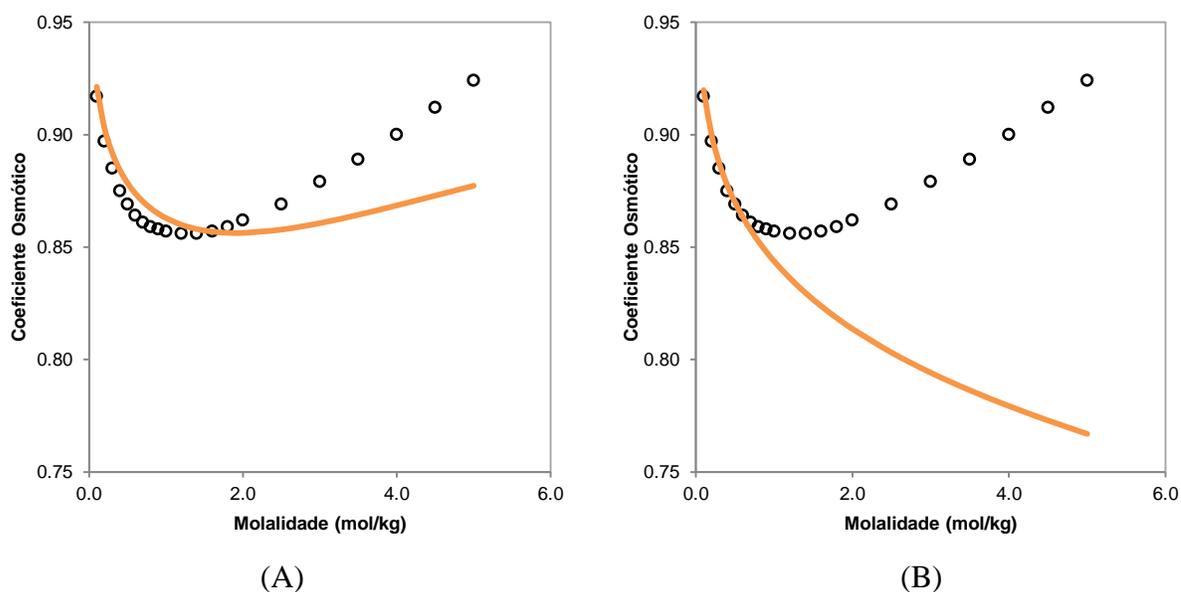


Figura 5.8.3: Coeficiente osmótico a 298,15 K de uma solução aquosa contendo CsCl obtido por meio da (A) estratégia específica ao sal e (B) estratégia específica ao íon. A linha laranja representa o modelo electrolattice e os círculos pretos representam os pontos experimentais obtidos em Robinson e Stokes (1949).

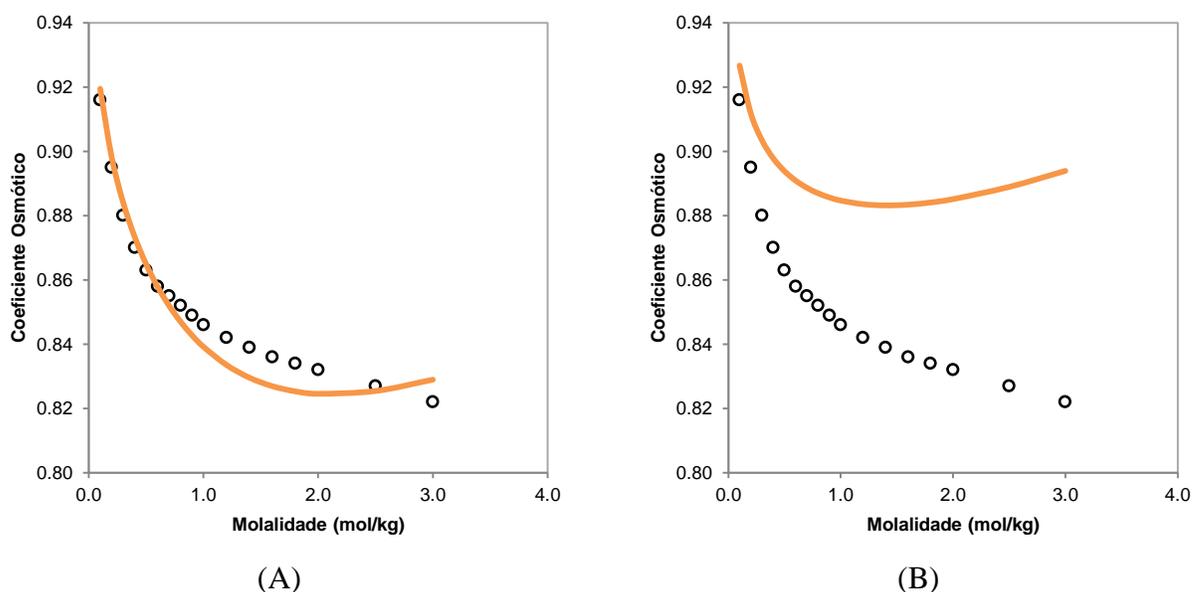


Figura 5.8.4: Coeficiente osmótico a 298,15 K de uma solução aquosa contendo CsI obtido por meio da (A) estratégia específica ao sal e (B) estratégia específica ao íon. A linha laranja representa o modelo electrolattice e os círculos pretos representam os pontos experimentais obtidos em Robinson e Stokes (1949).

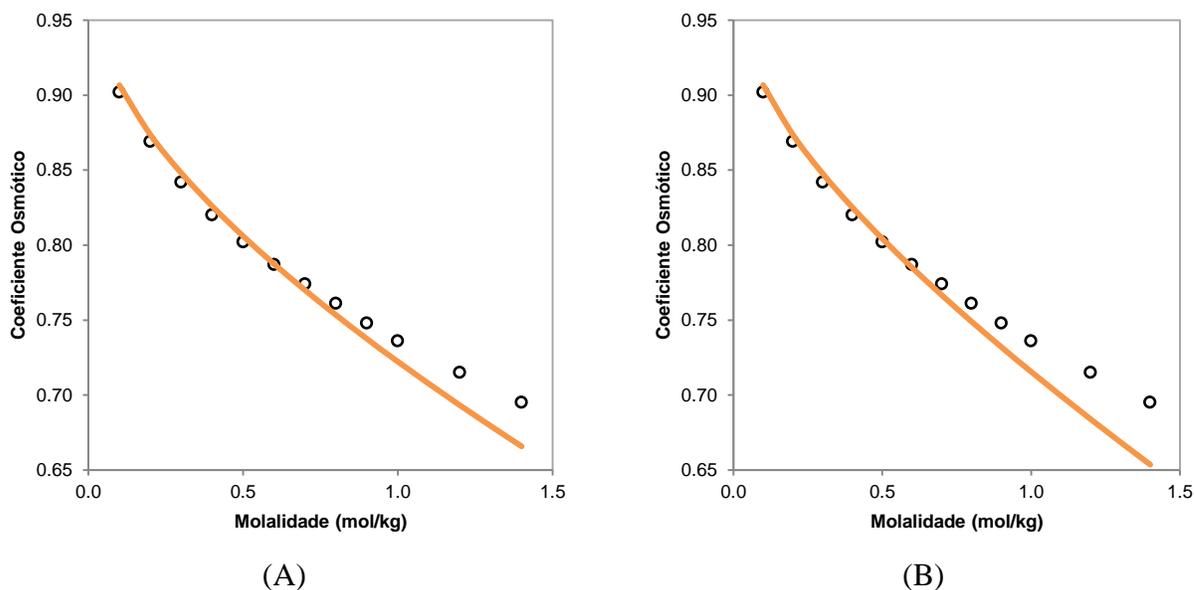


Figura 5.8.5: Coeficiente osmótico a 298,15 K de uma solução aquosa contendo CsNO_3 obtido por meio da (A) estratégia específica ao sal e (B) estratégia específica ao íon. A linha laranja representa o modelo electrolattice e os círculos pretos representam os pontos experimentais obtidos em Robinson e Stokes (1949).

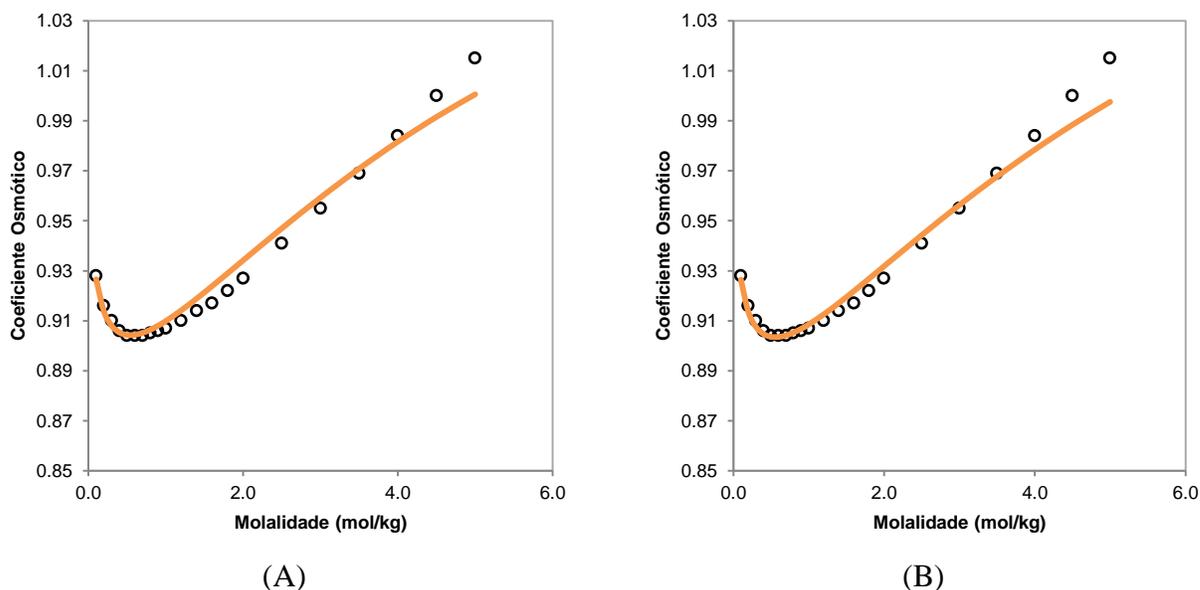


Figura 5.8.6: Coeficiente osmótico a 298,15 K de uma solução aquosa contendo KBr obtido por meio da (A) estratégia específica ao sal e (B) estratégia específica ao íon. A linha laranja representa o modelo electrolattice e os círculos pretos representam os pontos experimentais obtidos em Robinson e Stokes (1949).

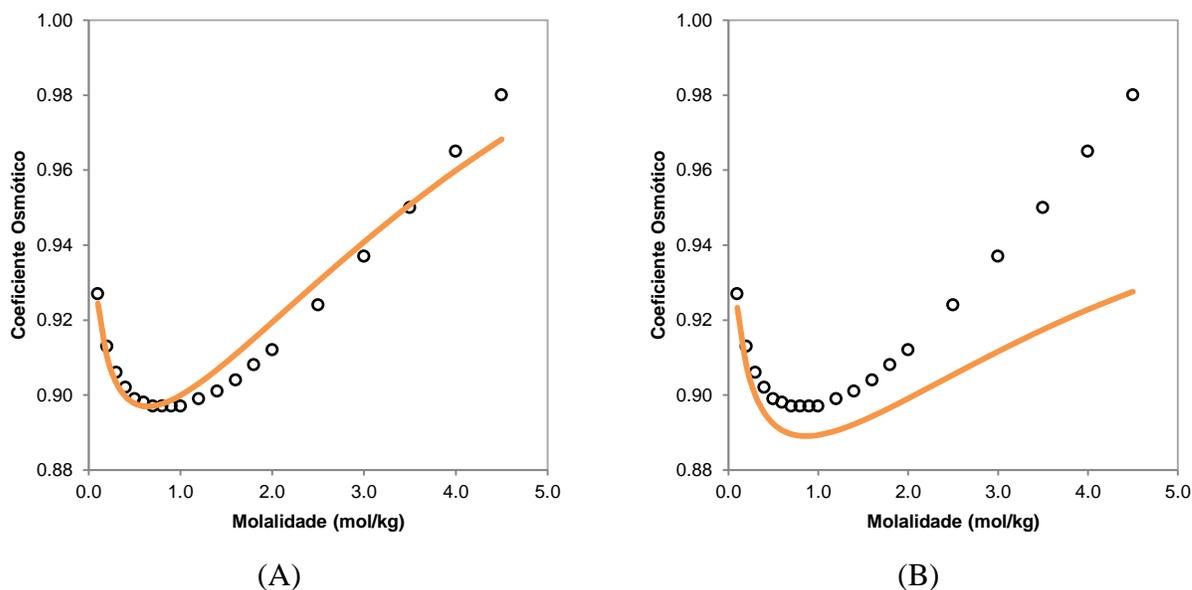


Figura 5.8.7: Coeficiente osmótico a 298,15 K de uma solução aquosa contendo KCl obtido por meio da (A) estratégia específica ao sal e (B) estratégia específica ao íon. A linha laranja representa o modelo electrolattice e os círculos pretos representam os pontos experimentais obtidos em Robinson e Stokes (1949).

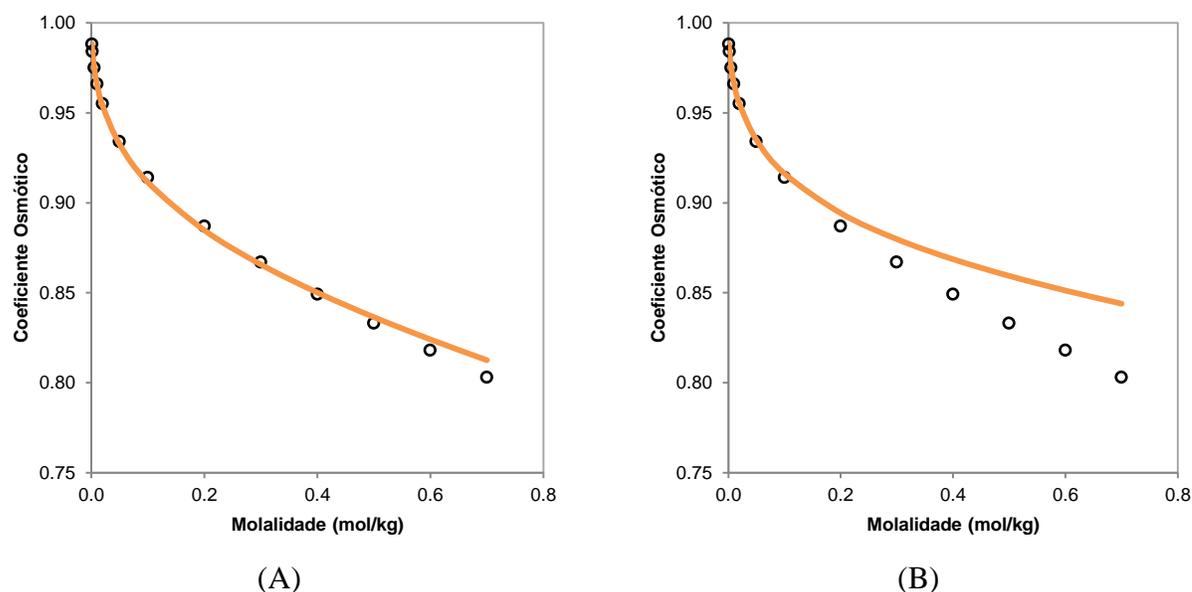


Figura 5.8.8: Coeficiente osmótico a 298,15 K de uma solução aquosa contendo KClO_3 obtido por meio da (A) estratégia específica ao sal e (B) estratégia específica ao íon. A linha laranja representa o modelo electrolattice e os círculos pretos representam os pontos experimentais obtidos em Lobo e Quaresma (1989).

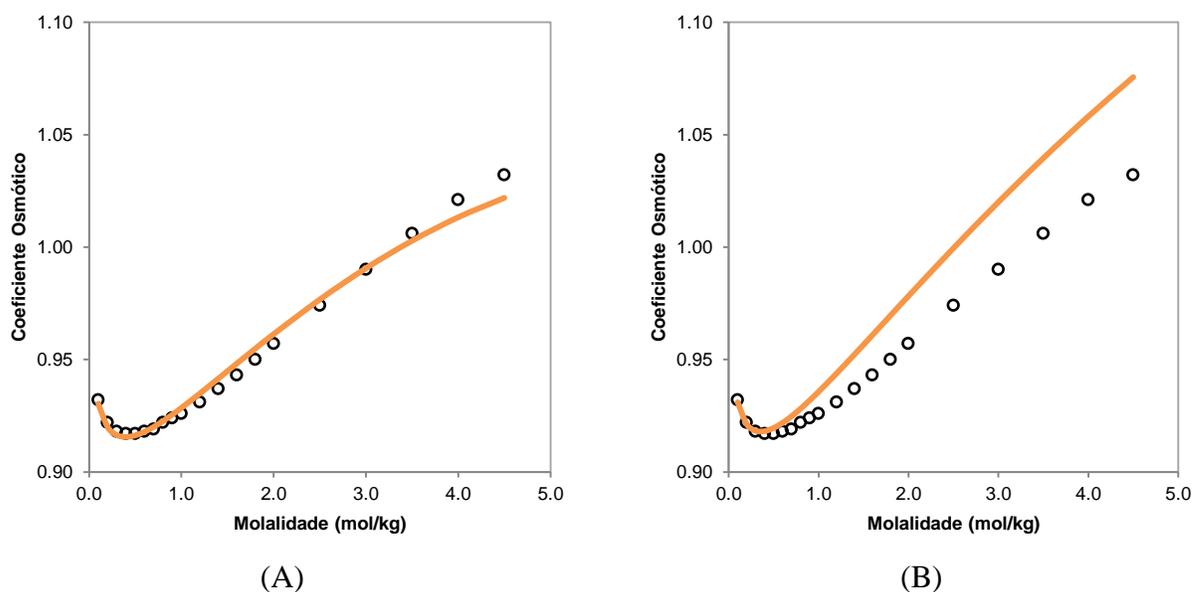


Figura 5.8.10: Coeficiente osmótico a 298,15 K de uma solução aquosa contendo KI obtido por meio da (A) estratégia específica ao sal e (B) estratégia específica ao íon. A linha laranja representa o modelo electrolattice e os círculos pretos representam os pontos experimentais obtidos em Robinson e Stokes (1949).

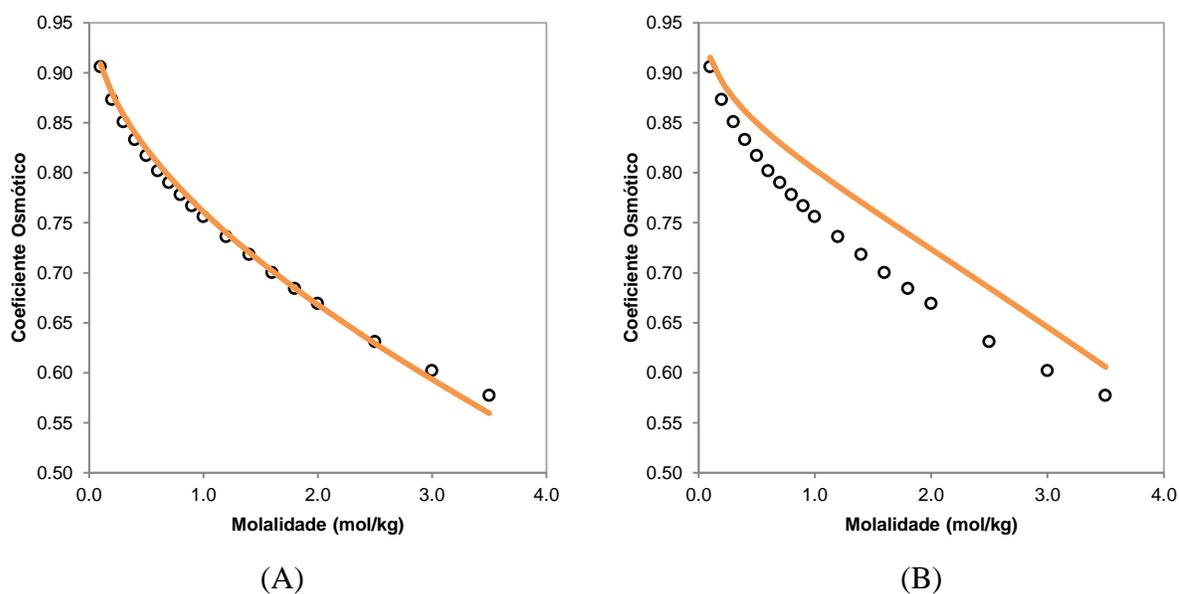


Figura 5.8.11: Coeficiente osmótico a 298,15 K de uma solução aquosa contendo KNO₃ obtido por meio da (A) estratégia específica ao sal e (B) estratégia específica ao íon. A linha laranja representa o modelo electrolattice e os círculos pretos representam os pontos experimentais obtidos em Robinson e Stokes (1949).

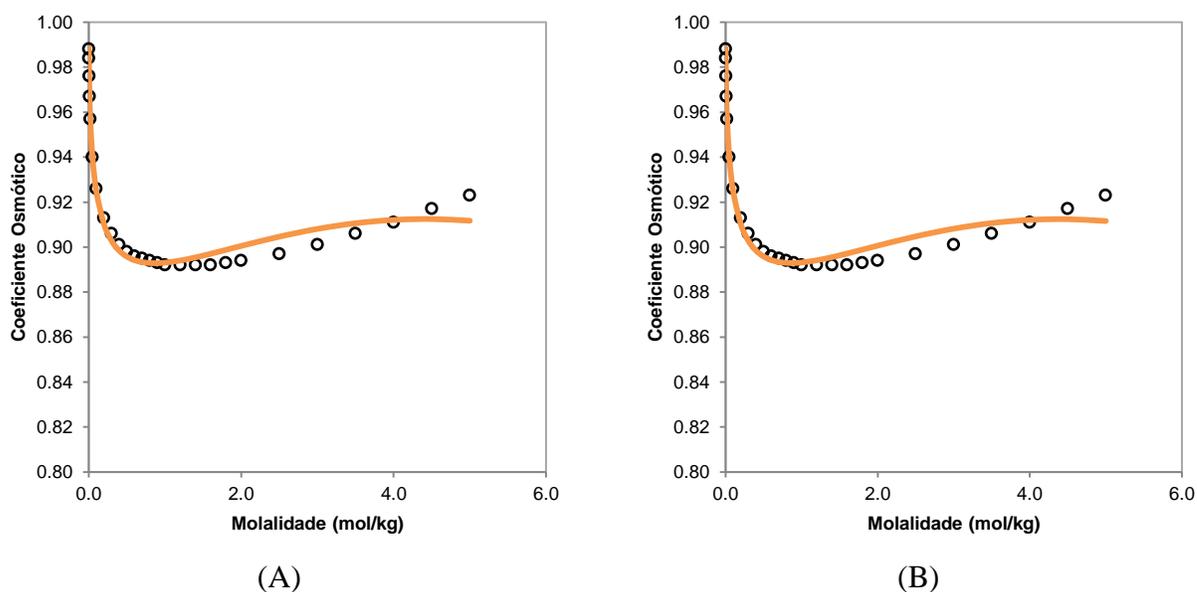


Figura 5.8.12: Coeficiente osmótico a 298,15 K de uma solução aquosa contendo KSCN obtido por meio da (A) estratégia específica ao sal e (B) estratégia específica ao íon. A linha laranja representa o modelo electrolattice e os círculos pretos representam os pontos experimentais obtidos em Lobo e Quaresma (1989).

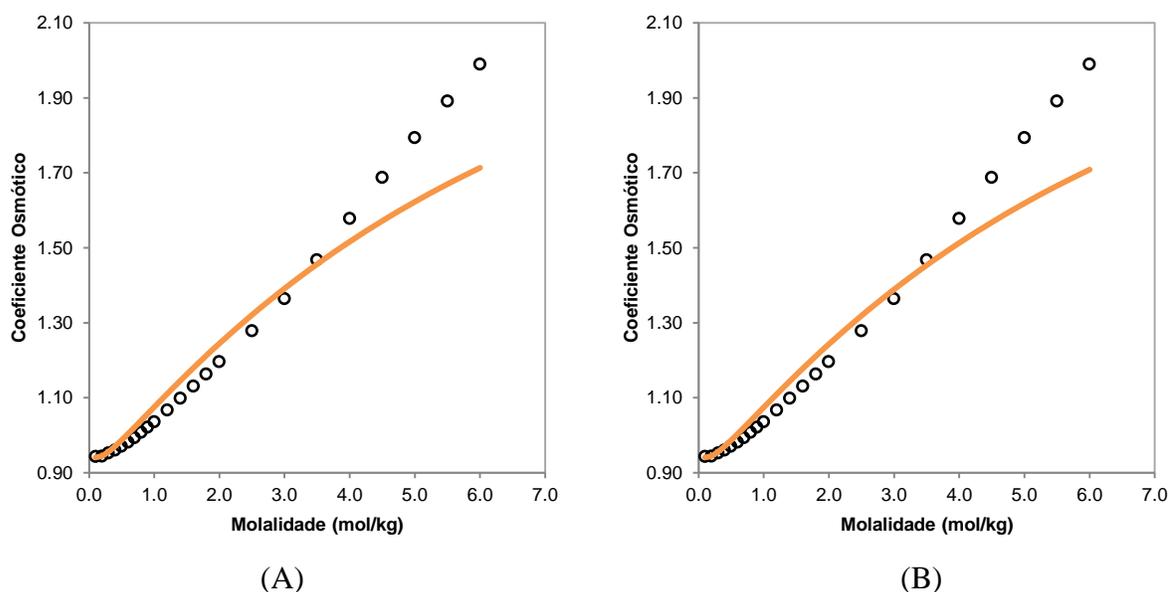


Figura 5.8.13: Coeficiente osmótico a 298,15 K de uma solução aquosa contendo LiBr obtido por meio da (A) estratégia específica ao sal e (B) estratégia específica ao íon. A linha laranja representa o modelo electrolattice e os círculos pretos representam os pontos experimentais obtidos em Robinson e Stokes (1949).

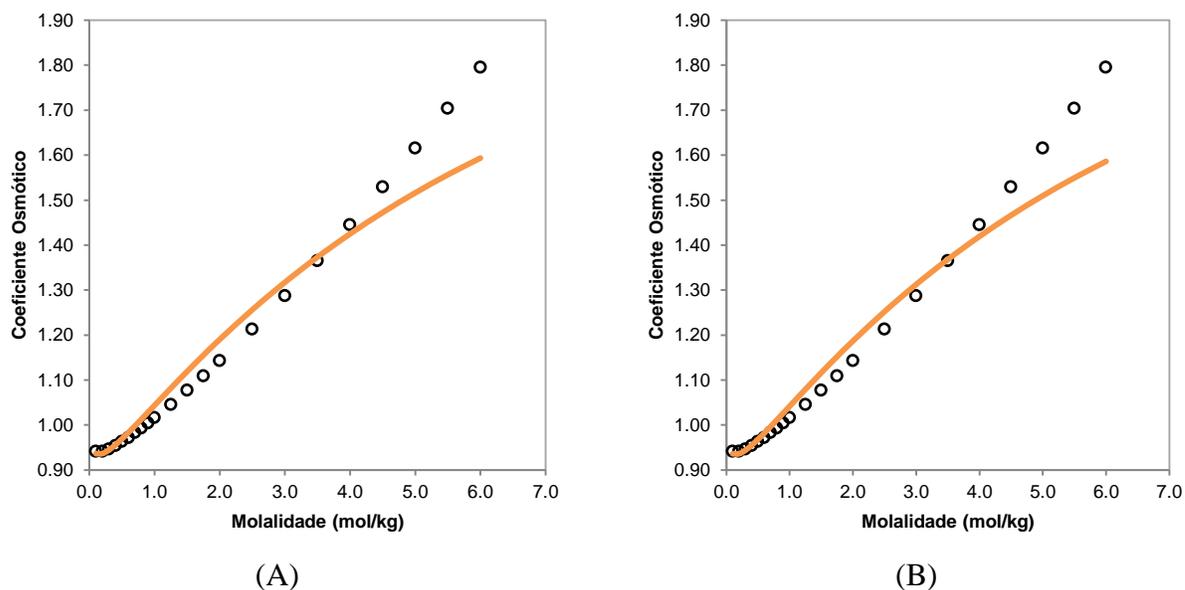


Figura 5.8.14: Coeficiente osmótico a 298,15 K de uma solução aquosa contendo LiCl obtido por meio da (A) estratégia específica ao sal e (B) estratégia específica ao íon. A linha laranja representa o modelo electrolattice e os círculos pretos representam os pontos experimentais obtidos em Robinson e Stokes (1949).

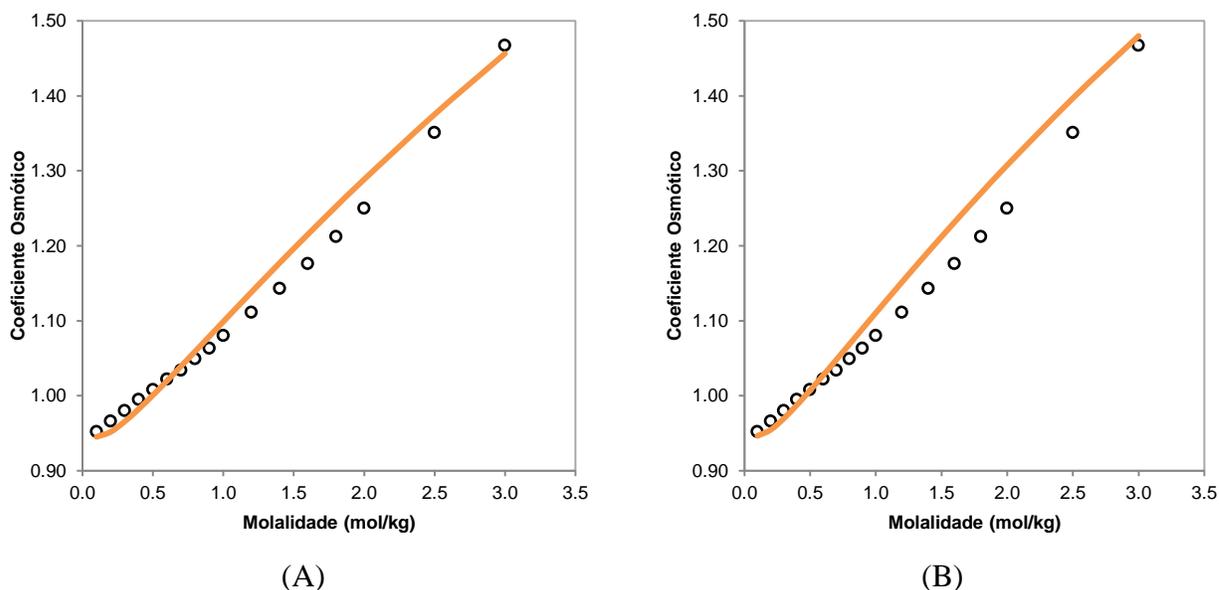


Figura 5.8.15: Coeficiente osmótico a 298,15 K de uma solução aquosa contendo LiI obtido por meio da (A) estratégia específica ao sal e (B) estratégia específica ao íon. A linha laranja representa o modelo electrolattice e os círculos pretos representam os pontos experimentais obtidos em Robinson e Stokes (1949).

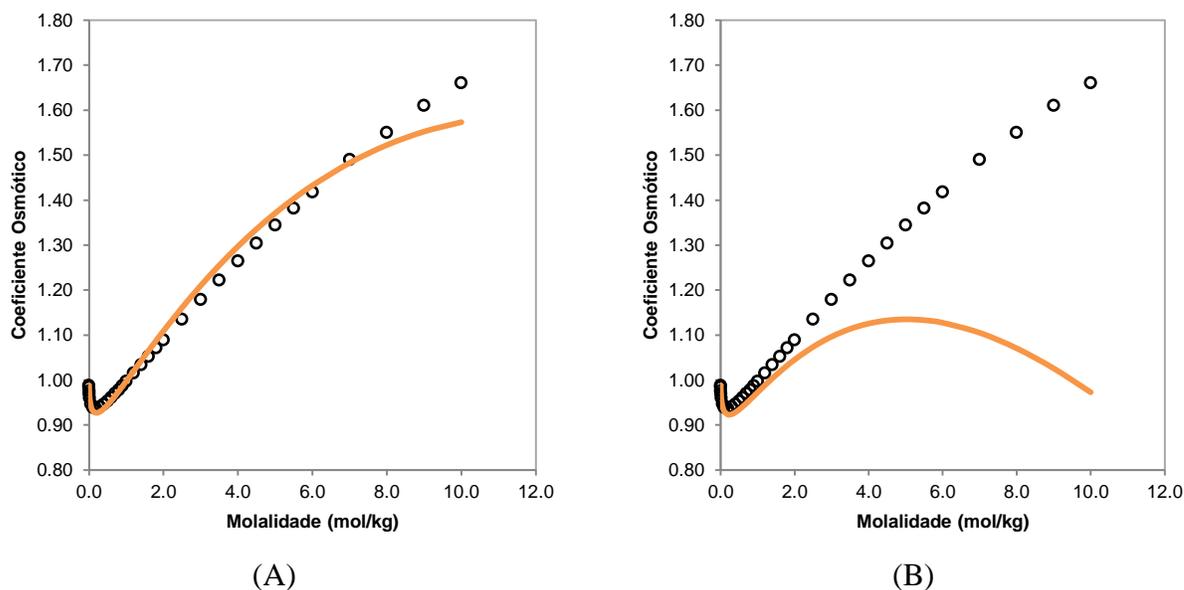


Figura 5.8.16: Coeficiente osmótico a 298,15 K de uma solução aquosa contendo LiNO_3 obtido por meio da (A) estratégia específica ao sal e (B) estratégia específica ao íon. A linha laranja representa o modelo electrolattice e os círculos pretos representam os pontos experimentais obtidos em Lobo e Quaresma (1989).

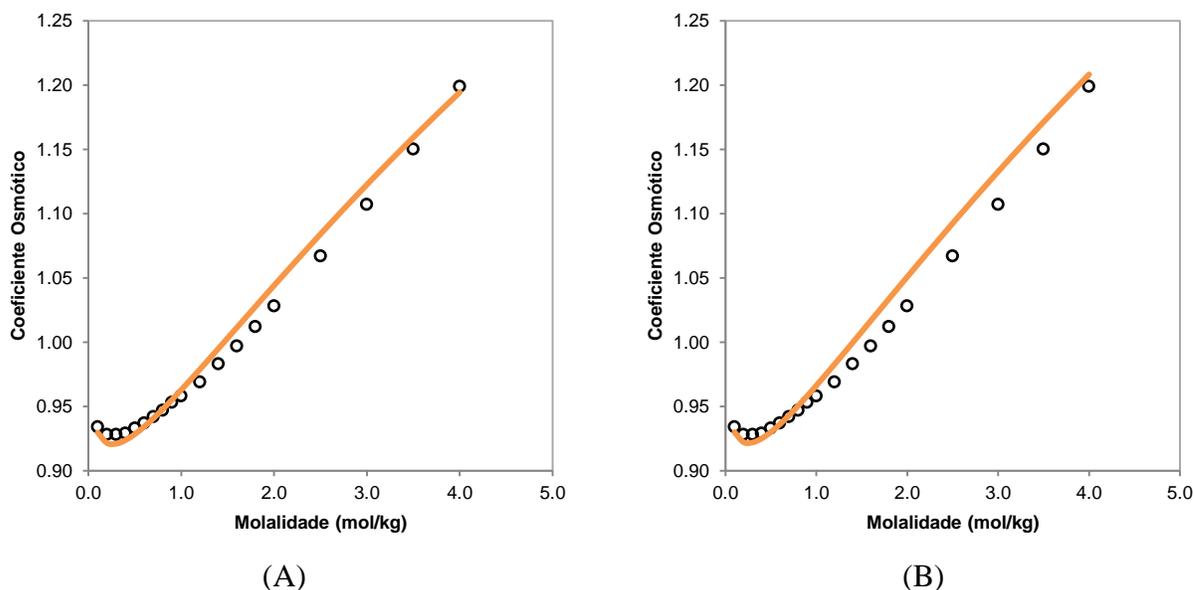


Figura 5.8.17: Coeficiente osmótico a 298,15 K de uma solução aquosa contendo NaBr obtido por meio da (A) estratégia específica ao sal e (B) estratégia específica ao íon. A linha laranja representa o modelo electrolattice e os círculos pretos representam os pontos experimentais obtidos em Robinson e Stokes (1949).

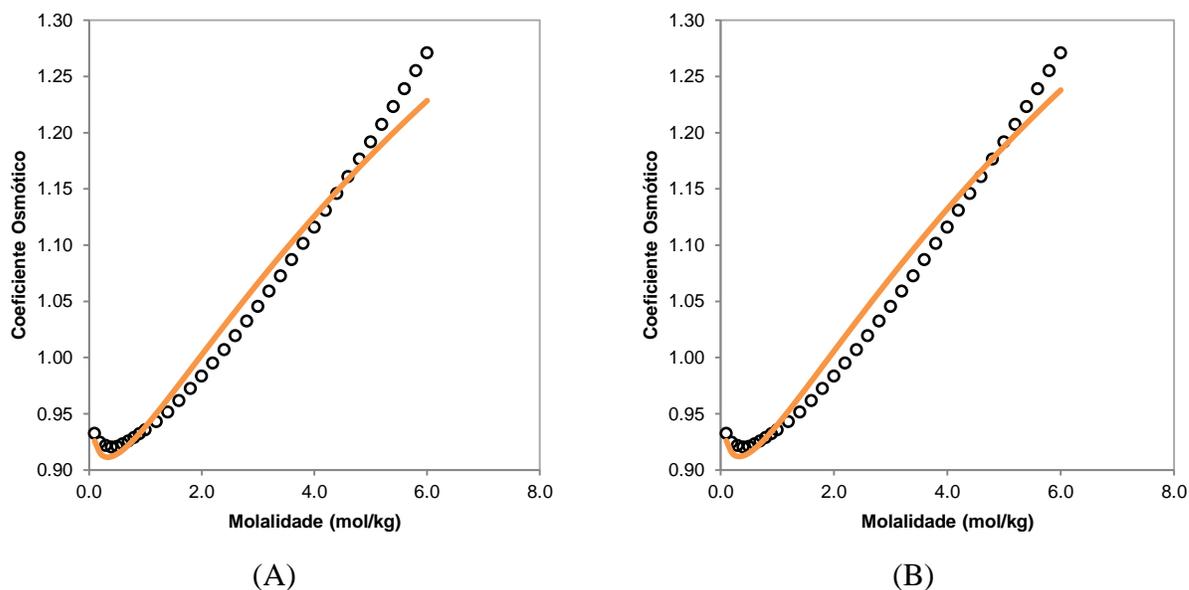


Figura 5.8.18: Coeficiente osmótico a 298,15 K de uma solução aquosa contendo NaCl obtido por meio da (A) estratégia específica ao sal e (B) estratégia específica ao íon. A linha laranja representa o modelo electrolattice e os círculos pretos representam os pontos experimentais obtidos em Lobo e Quaresma (1989).

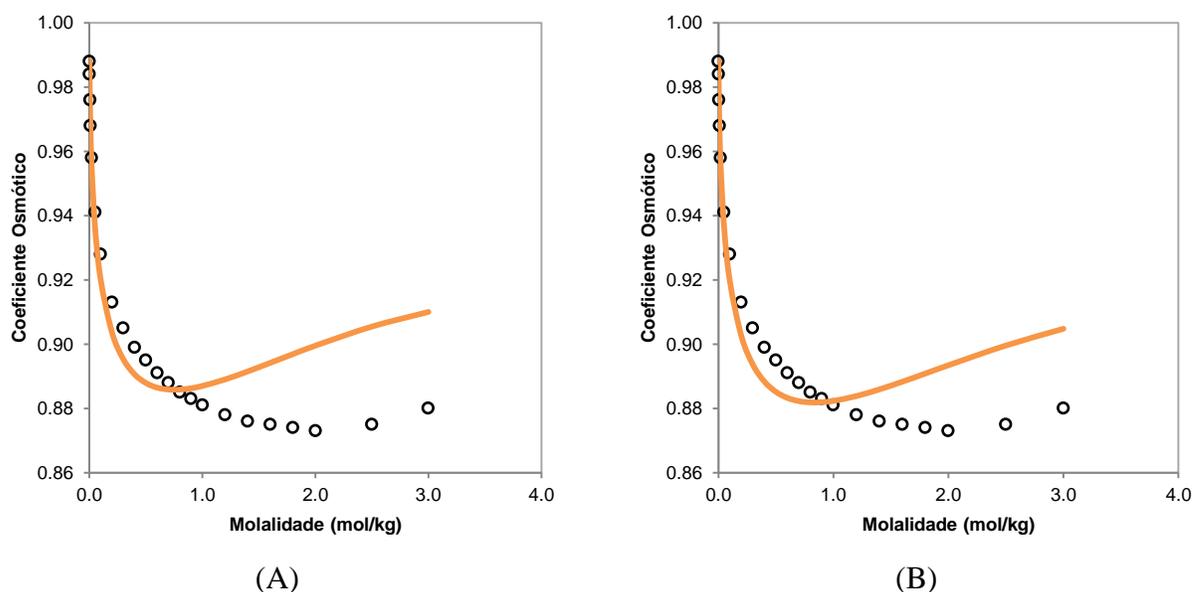


Figura 5.8.19: Coeficiente osmótico a 298,15 K de uma solução aquosa contendo NaClO₃ obtido por meio da (A) estratégia específica ao sal e (B) estratégia específica ao íon. A linha laranja representa o modelo electrolattice e os círculos pretos representam os pontos experimentais obtidos em Lobo e Quaresma (1989).

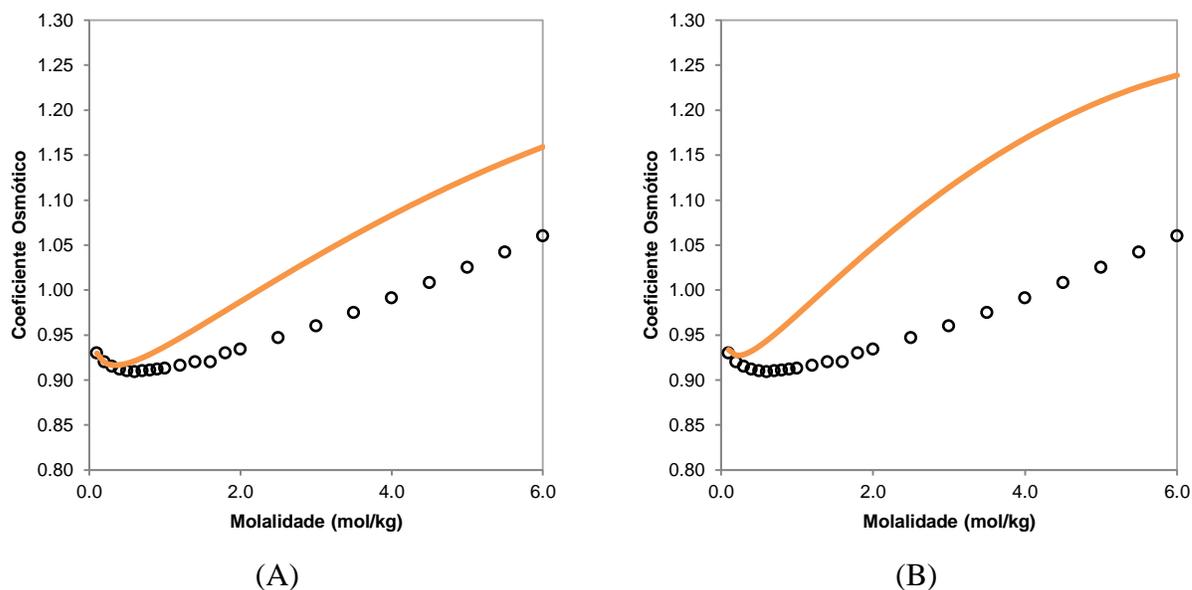


Figura 5.8.20: Coeficiente osmótico a 298,15 K de uma solução aquosa contendo NaClO_4 obtido por meio da (A) estratégia específica ao sal e (B) estratégia específica ao íon. A linha laranja representa o modelo electrolattice e os círculos pretos representam os pontos experimentais obtidos em Lobo e Quaresma (1989).

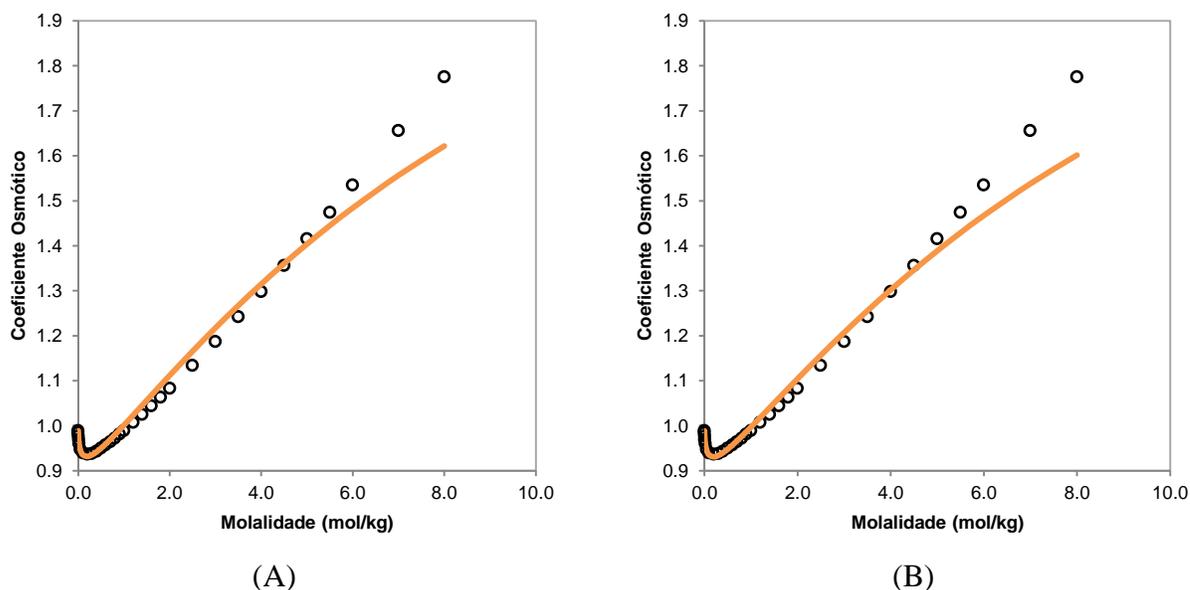


Figura 5.8.21: Coeficiente osmótico a 298,15 K de uma solução aquosa contendo NaI obtido por meio da (A) estratégia específica ao sal e (B) estratégia específica ao íon. A linha laranja representa o modelo electrolattice e os círculos pretos representam os pontos experimentais obtidos em Lobo e Quaresma (1989).

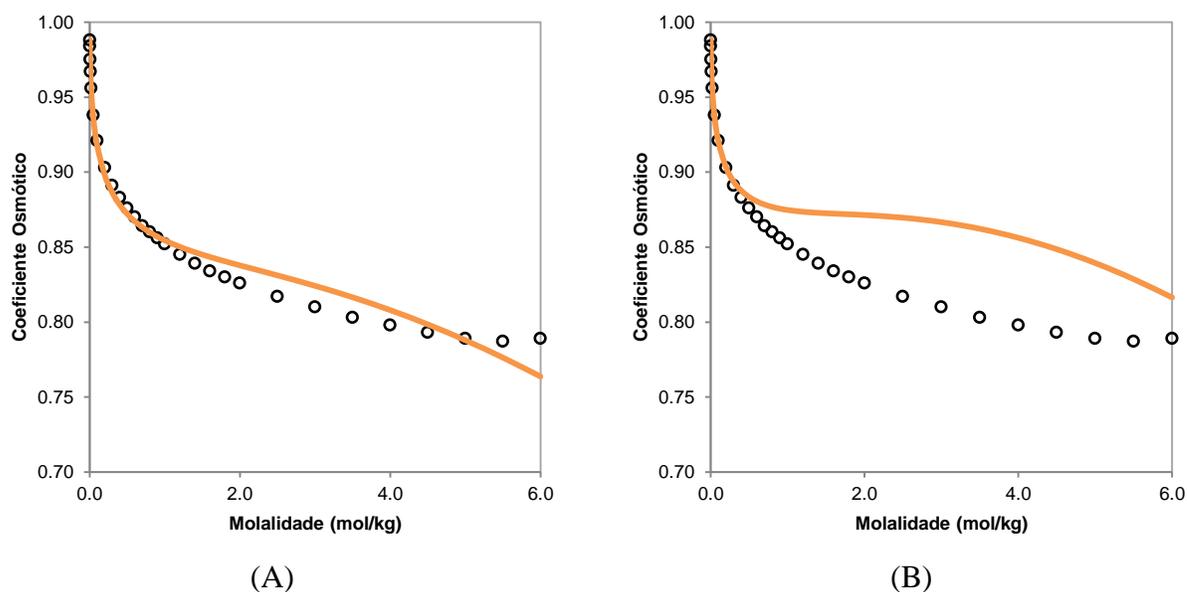


Figura 5.8.23: Coeficiente osmótico a 298,15 K de uma solução aquosa contendo NaNO_3 obtido por meio da (A) estratégia específica ao sal e (B) estratégia específica ao íon. A linha laranja representa o modelo electrolattice e os círculos pretos representam os pontos experimentais obtidos em Lobo e Quaresma (1989).

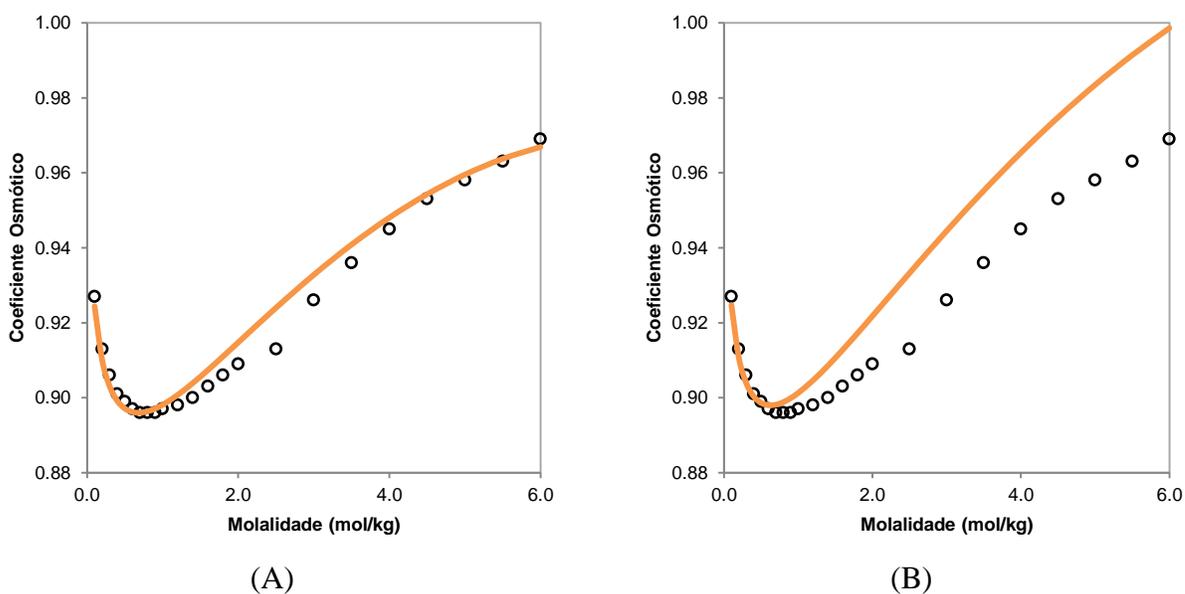


Figura 5.8.25: Coeficiente osmótico a 298,15 K de uma solução aquosa contendo NH_4Cl obtido por meio da (A) estratégia específica ao sal e (B) estratégia específica ao íon. A linha laranja representa o modelo electrolattice e os círculos pretos representam os pontos experimentais obtidos em Lobo e Quaresma (1989).

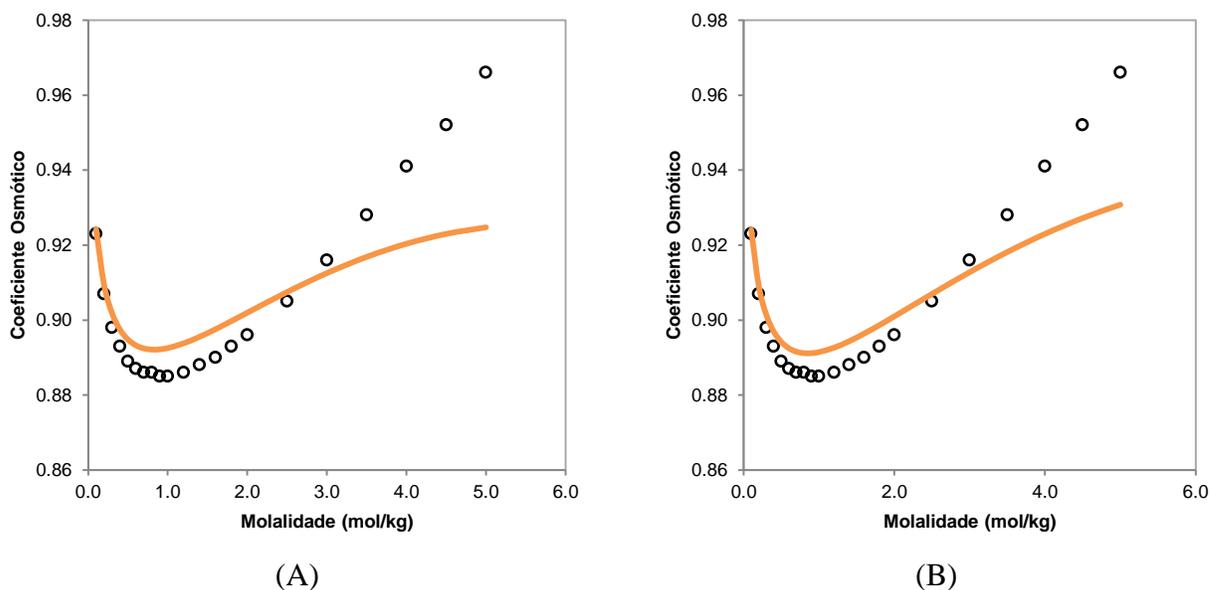


Figura 5.8.27: Coeficiente osmótico a 298,15 K de uma solução aquosa contendo RbCl obtido por meio da (A) estratégia específica ao sal e (B) estratégia específica ao íon. A linha laranja representa o modelo electrolattice e os círculos pretos representam os pontos experimentais obtidos em Lobo e Quaresma (1989).

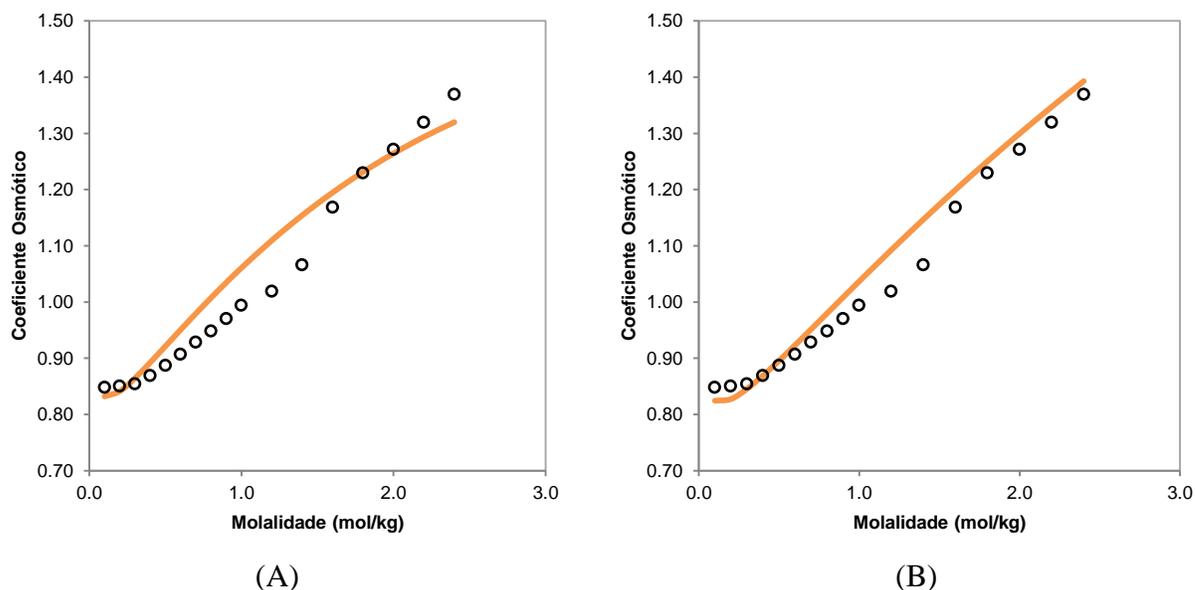


Figura 5.8.29: Coeficiente osmótico a 298,15 K de uma solução aquosa contendo BaBr₂ obtido por meio da (A) estratégia específica ao sal e (B) estratégia específica ao íon. A linha laranja representa o modelo electrolattice e os círculos pretos representam os pontos experimentais obtidos em Robinson (1940).

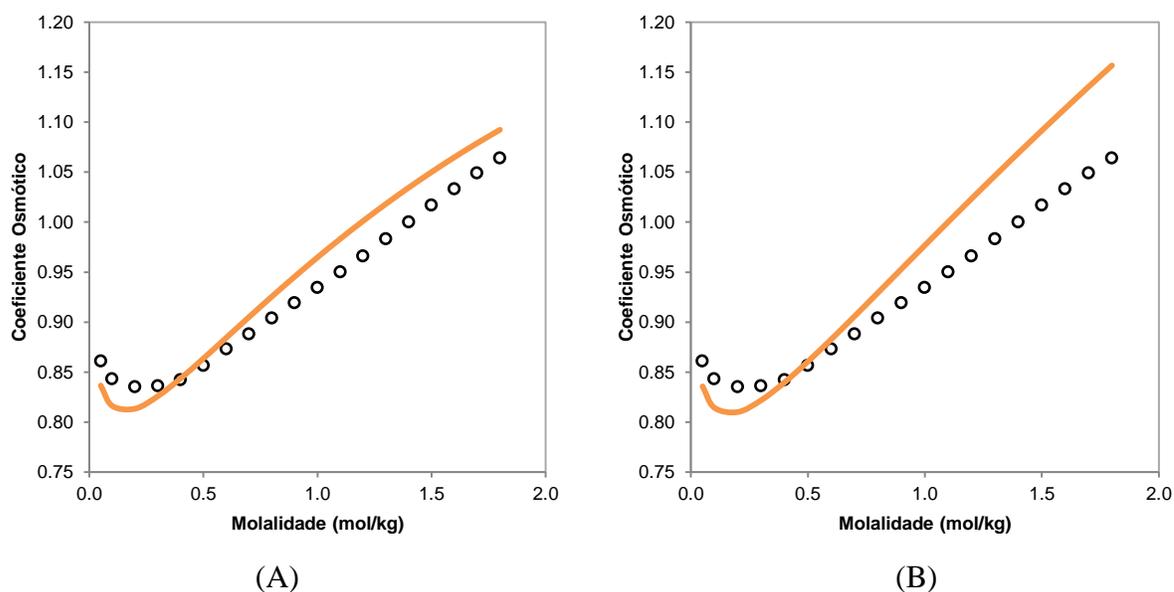


Figura 5.8.30: Coeficiente osmótico a 298,15 K de uma solução aquosa contendo BaCl_2 obtido por meio da (A) estratégia específica ao sal e (B) estratégia específica ao íon. A linha laranja representa o modelo electrolattice e os círculos pretos representam os pontos experimentais obtidos em Robinson (1937).

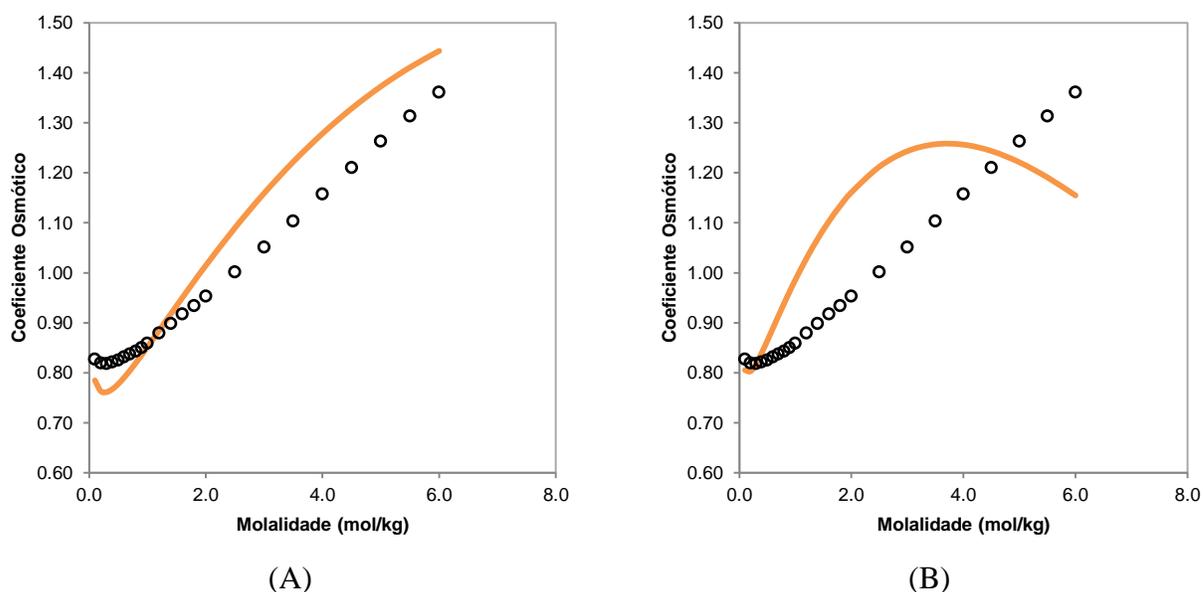


Figura 5.8.31: Coeficiente osmótico a 298,15 K de uma solução aquosa contendo $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ obtido por meio da (A) estratégia específica ao sal e (B) estratégia específica ao íon. A linha laranja representa o modelo electrolattice e os círculos pretos representam os pontos experimentais obtidos em Lobo e Quaresma (1989).

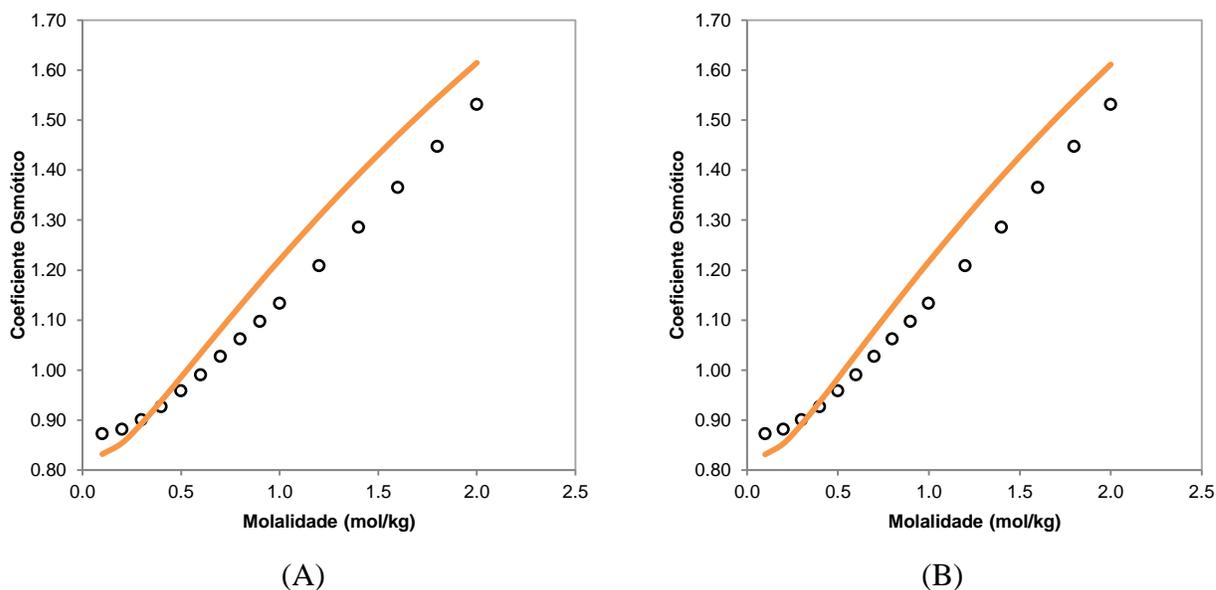


Figura 5.8.32: Coeficiente osmótico a 298,15 K de uma solução aquosa contendo CaBr_2 obtido por meio da (A) estratégia específica ao sal e (B) estratégia específica ao íon. A linha laranja representa o modelo electrolattice e os círculos pretos representam os pontos experimentais obtidos em Robinson (1942).

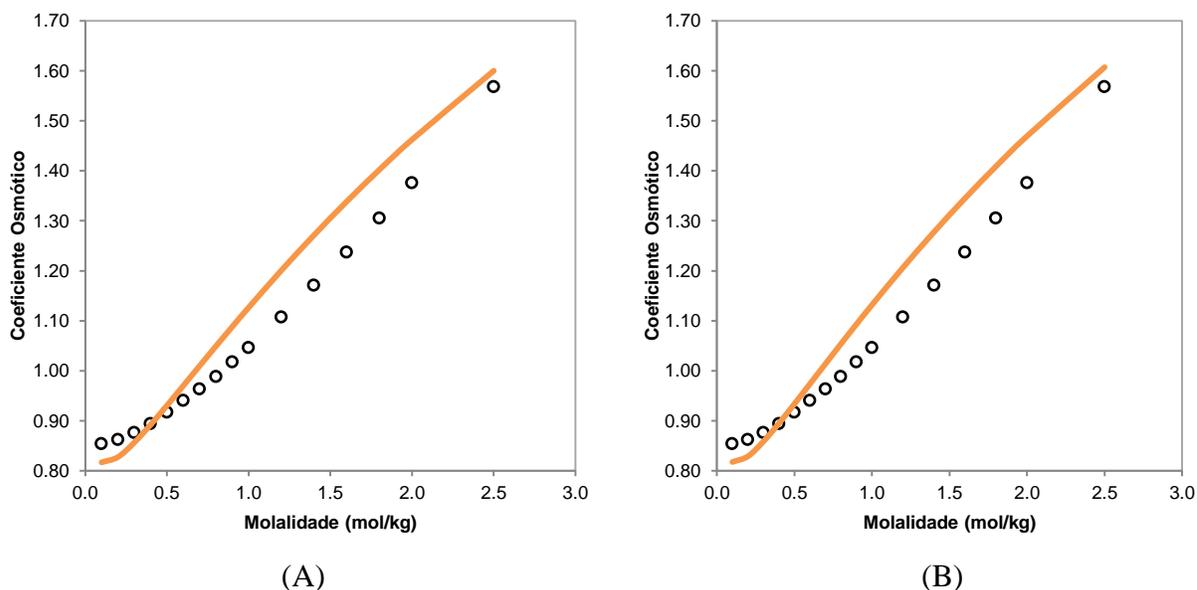


Figura 5.8.33: Coeficiente osmótico a 298,15 K de uma solução aquosa contendo CaCl_2 obtido por meio da (A) estratégia específica ao sal e (B) estratégia específica ao íon. A linha laranja representa o modelo electrolattice e os círculos pretos representam os pontos experimentais obtidos em Stokes (1947).

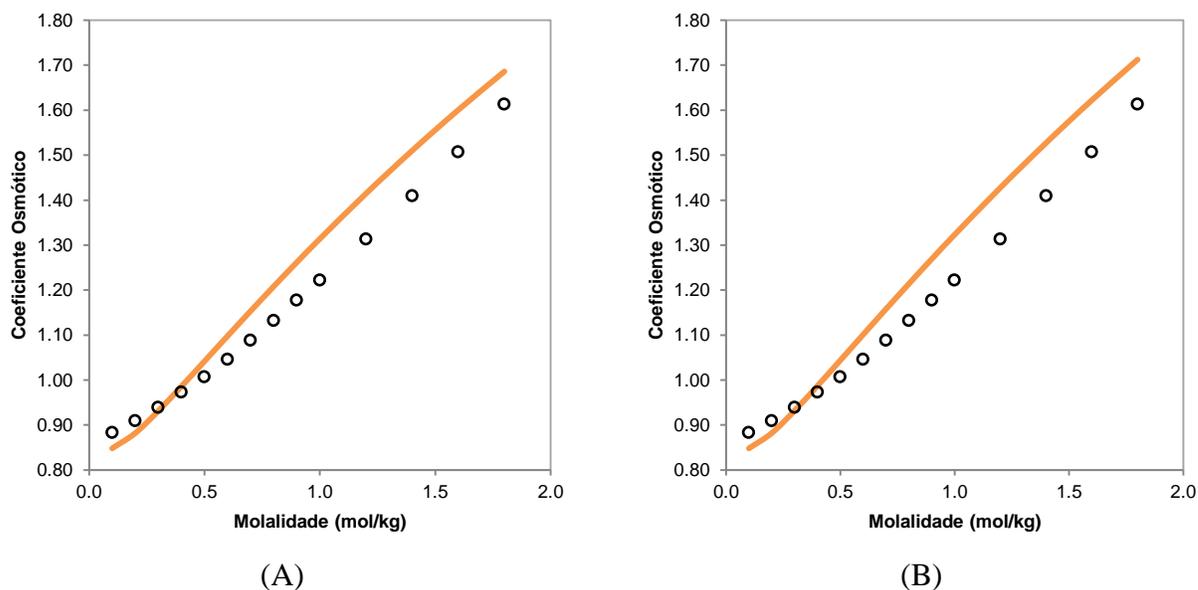


Figura 5.8.34: Coeficiente osmótico a 298,15 K de uma solução aquosa contendo CaI_2 obtido por meio da (A) estratégia específica ao sal e (B) estratégia específica ao íon. A linha laranja representa o modelo electrolattice e os círculos pretos representam os pontos experimentais obtidos em Robinson (1942).

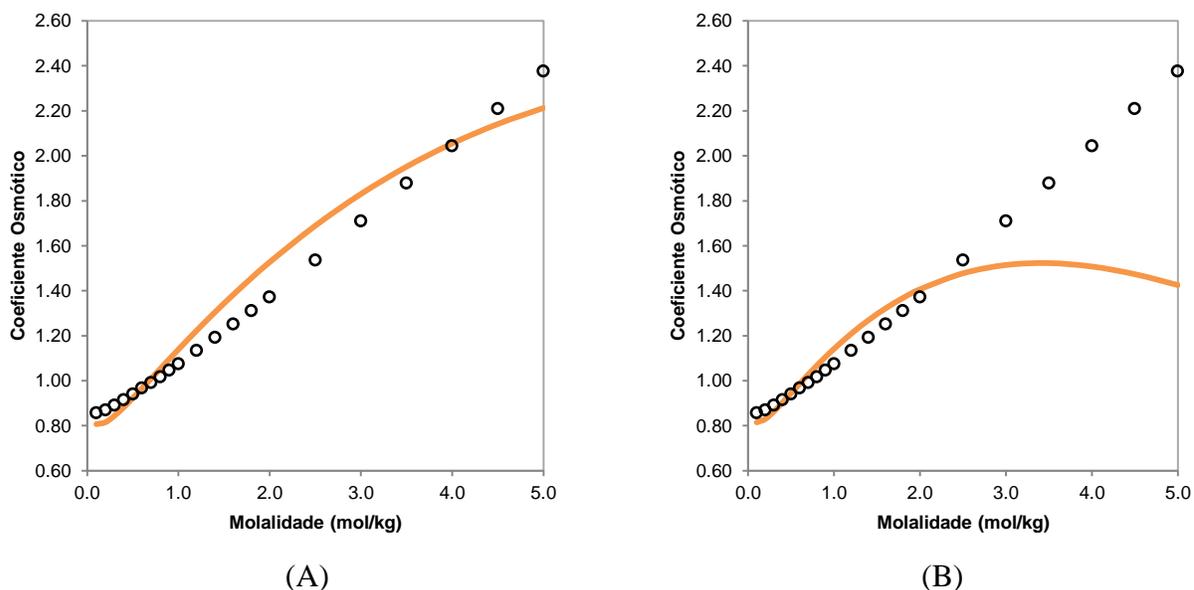


Figura 5.8.35: Coeficiente osmótico a 298,15 K de uma solução aquosa contendo $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ obtido por meio da (A) estratégia específica ao sal e (B) estratégia específica ao íon. A linha laranja representa o modelo electrolattice e os círculos pretos representam os pontos experimentais obtidos em Lobo e Quaresma (1989).

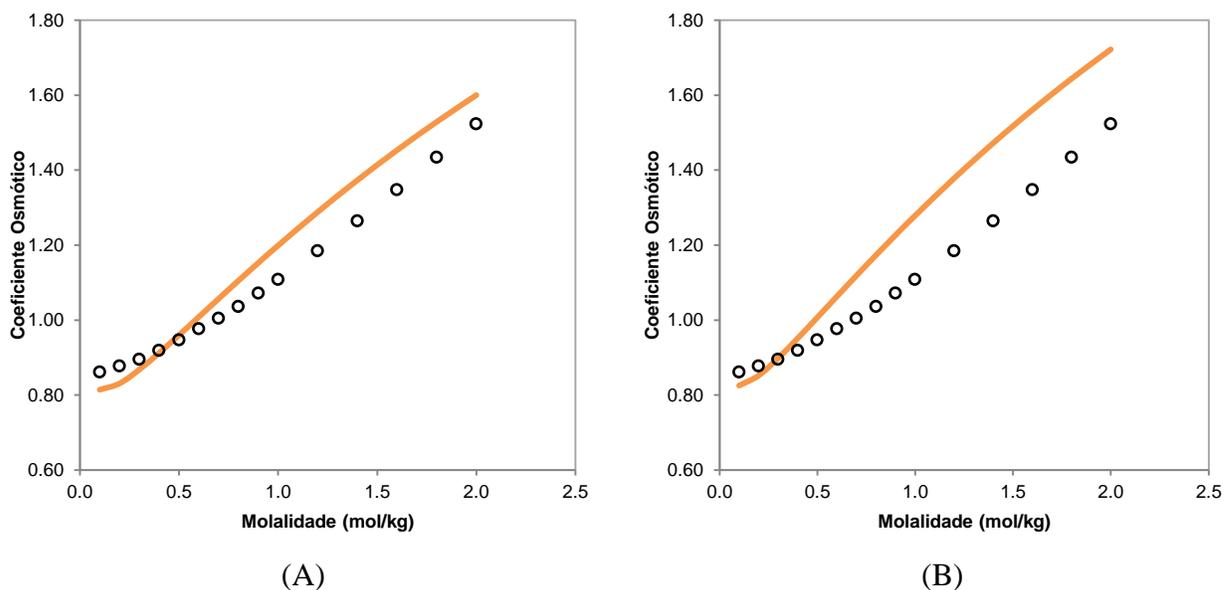


Figura 5.8.36: Coeficiente osmótico a 298,15 K de uma solução aquosa contendo $MgCl_2$ obtido por meio da (A) estratégia específica ao sal e (B) estratégia específica ao íon. A linha laranja representa o modelo electrolattice e os círculos pretos representam os pontos experimentais obtidos em Lobo e Quaresma (1989).

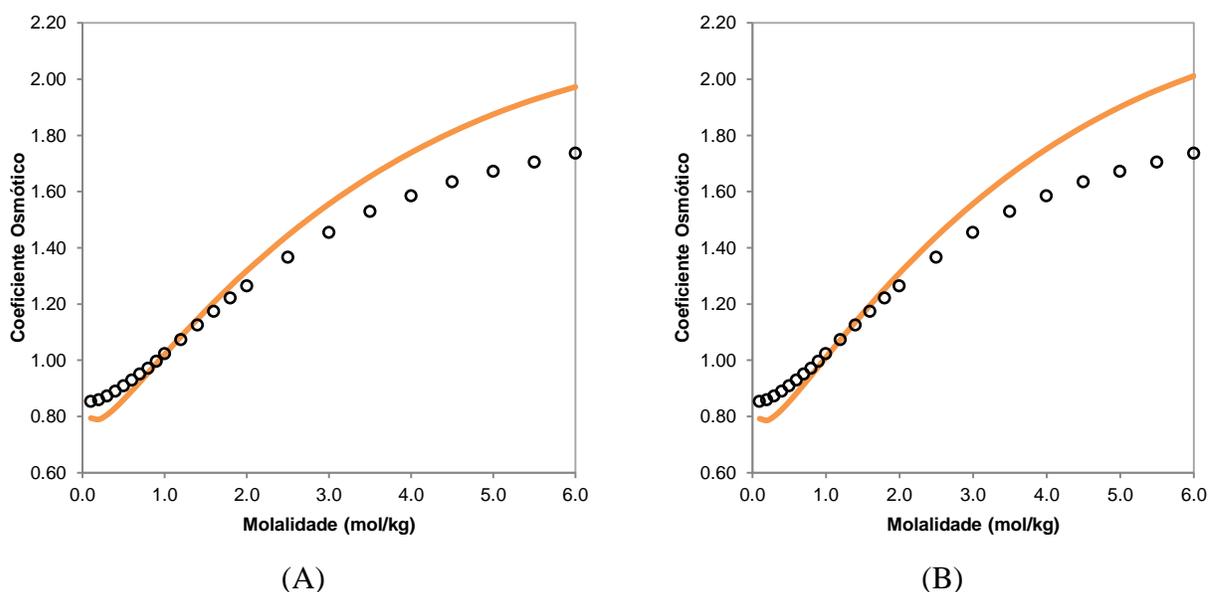


Figura 5.8.37: Coeficiente osmótico a 298,15 K de uma solução aquosa contendo $MnCl_2$ obtido por meio da (A) estratégia específica ao sal e (B) estratégia específica ao íon. A linha laranja representa o modelo electrolattice e os círculos pretos representam os pontos experimentais obtidos em Lobo e Quaresma (1989).

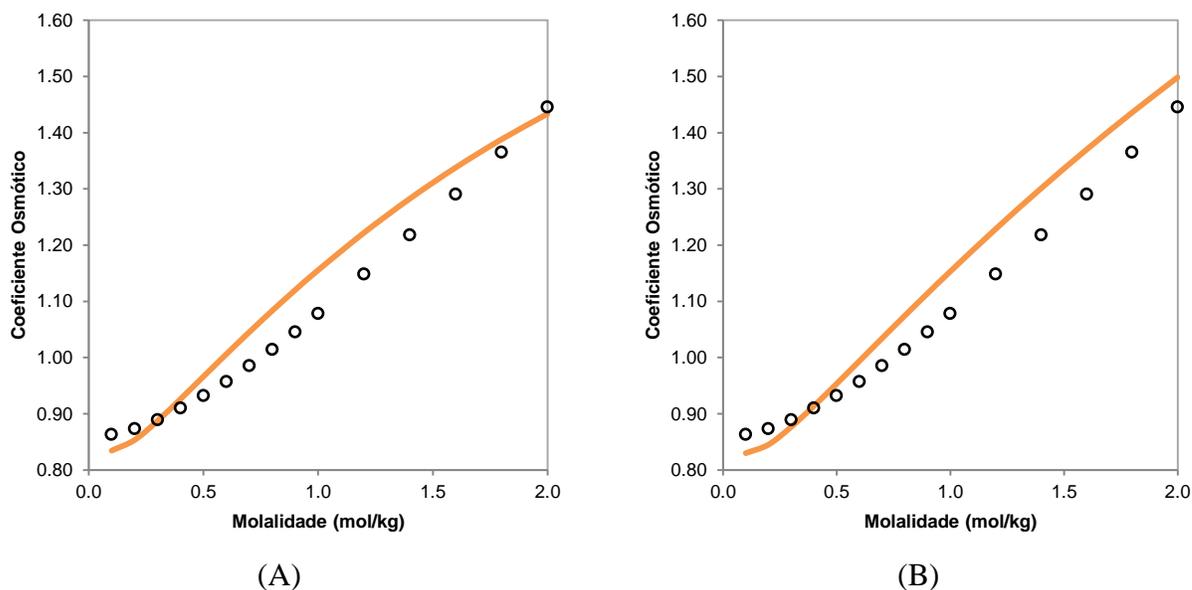


Figura 5.8.38: Coeficiente osmótico a 298,15 K de uma solução aquosa contendo SrBr₂ obtido por meio da (A) estratégia específica ao sal e (B) estratégia específica ao íon. A linha laranja representa o modelo electrolattice e os círculos pretos representam os pontos experimentais obtidos em Robinson (1942).

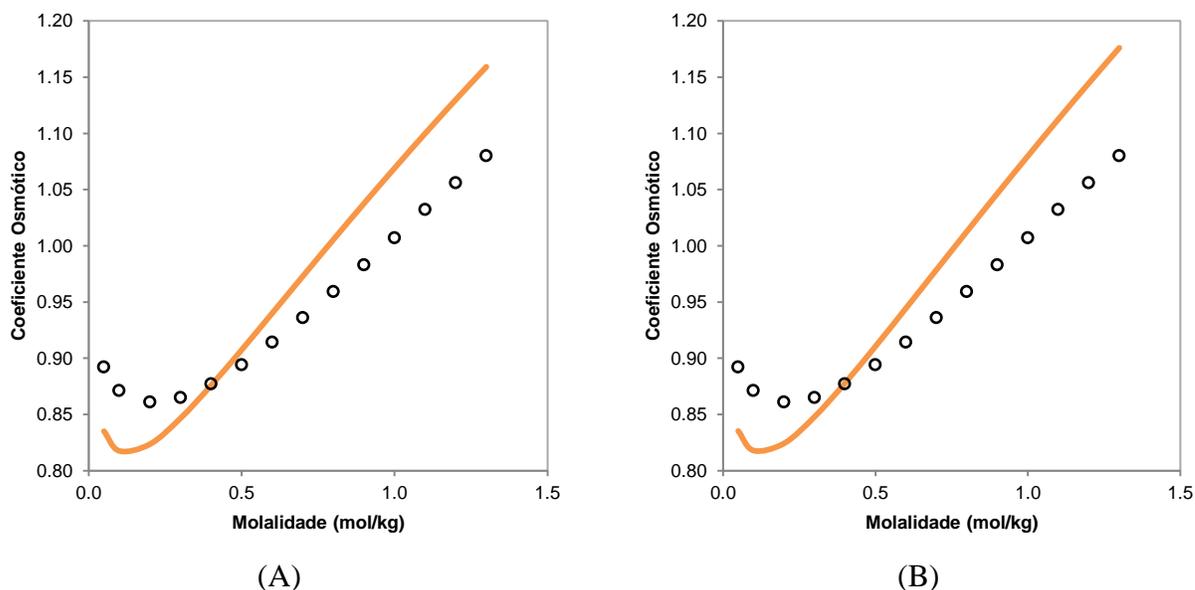


Figura 5.8.38: Coeficiente osmótico a 298,15 K de uma solução aquosa contendo SrCl₂ obtido por meio da (A) estratégia específica ao sal e (B) estratégia específica ao íon. A linha laranja representa o modelo electrolattice e os círculos pretos representam os pontos experimentais obtidos em Phillips *et al.* (1942).

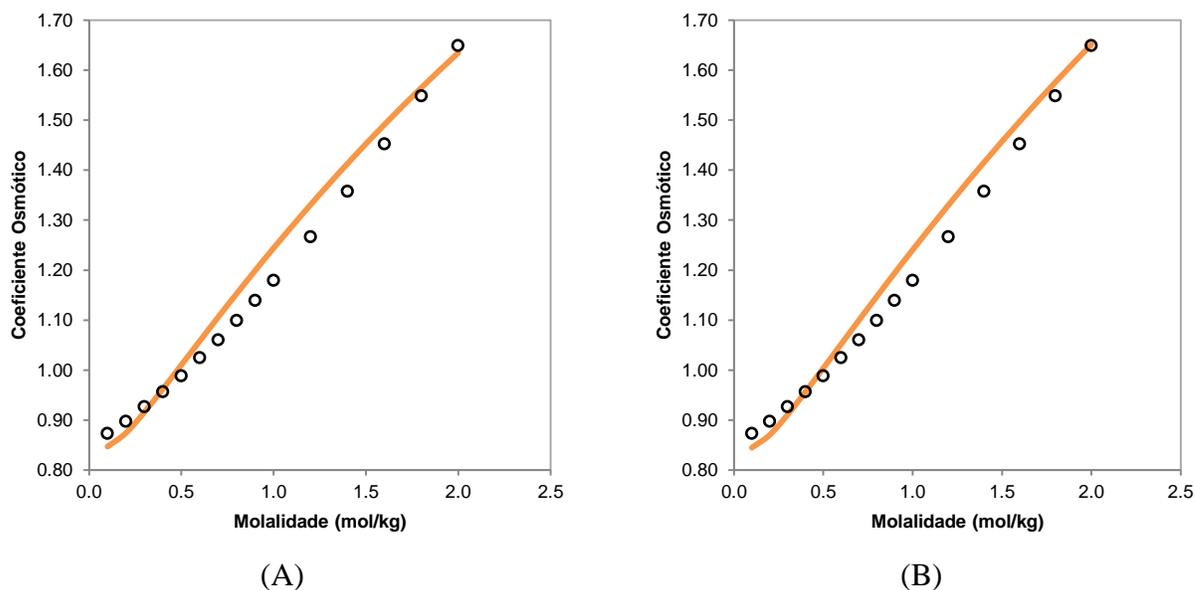


Figura 5.8.39: Coeficiente osmótico a 298,15 K de uma solução aquosa contendo SrI_2 obtido por meio da (A) estratégia específica ao sal e (B) estratégia específica ao íon. A linha laranja representa o modelo electrolattice e os círculos pretos representam os pontos experimentais obtidos em Lobo e Quaresma (1989).

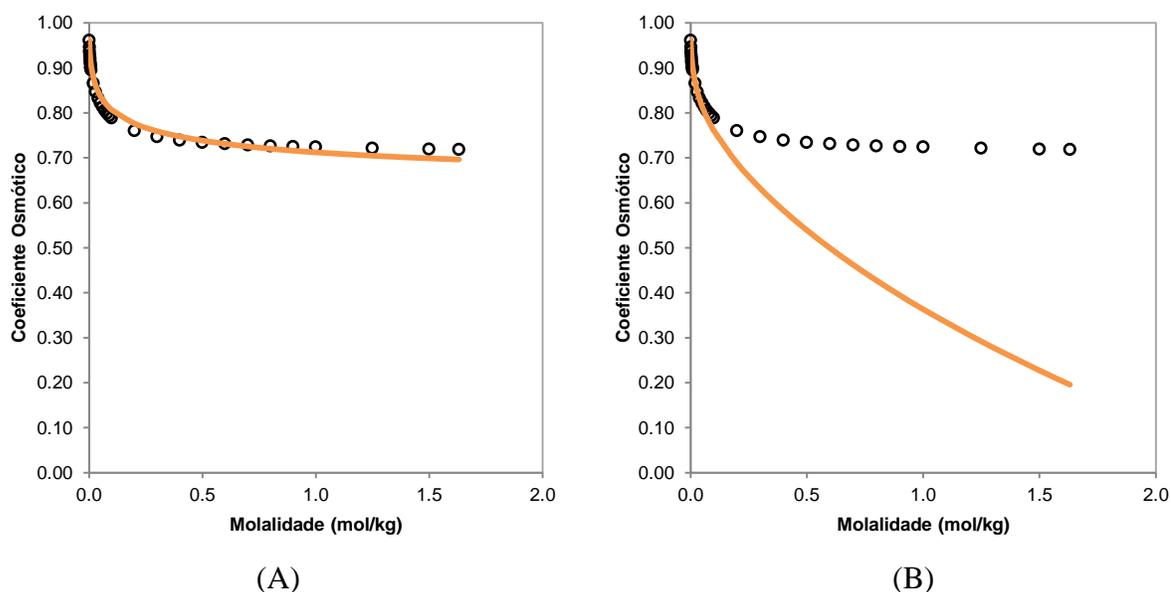


Figura 5.8.41: Coeficiente osmótico a 298,15 K de uma solução aquosa contendo Cs_2SO_4 obtido por meio da (A) estratégia específica ao sal e (B) estratégia específica ao íon. A linha laranja representa o modelo electrolattice e os círculos pretos representam os pontos experimentais obtidos em Lobo e Quaresma (1989).

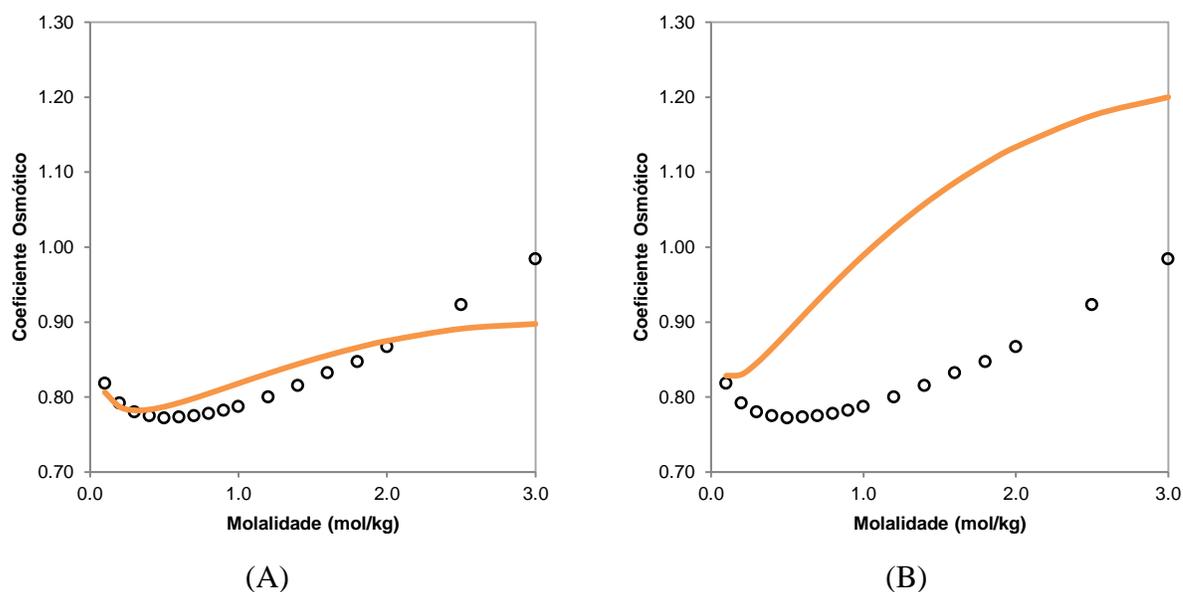


Figura 5.8.42: Coeficiente osmótico a 298,15 K de uma solução aquosa contendo Li_2SO_4 obtido por meio da (A) estratégia específica ao sal e (B) estratégia específica ao íon. A linha laranja representa o modelo electrolattice e os círculos pretos representam os pontos experimentais obtidos em Lobo e Quaresma (1989).

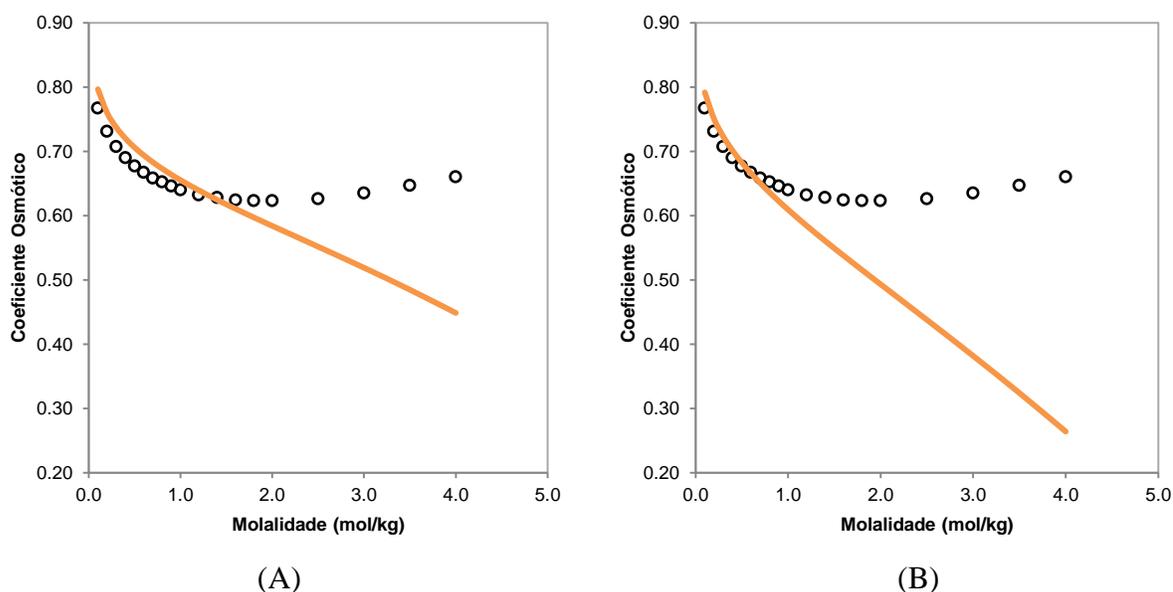


Figura 5.8.42: Coeficiente osmótico a 298,15 K de uma solução aquosa contendo $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ obtido por meio da (A) estratégia específica ao sal e (B) estratégia específica ao íon. A linha laranja representa o modelo electrolattice e os círculos pretos representam os pontos experimentais obtidos em Lobo e Quaresma (1989).

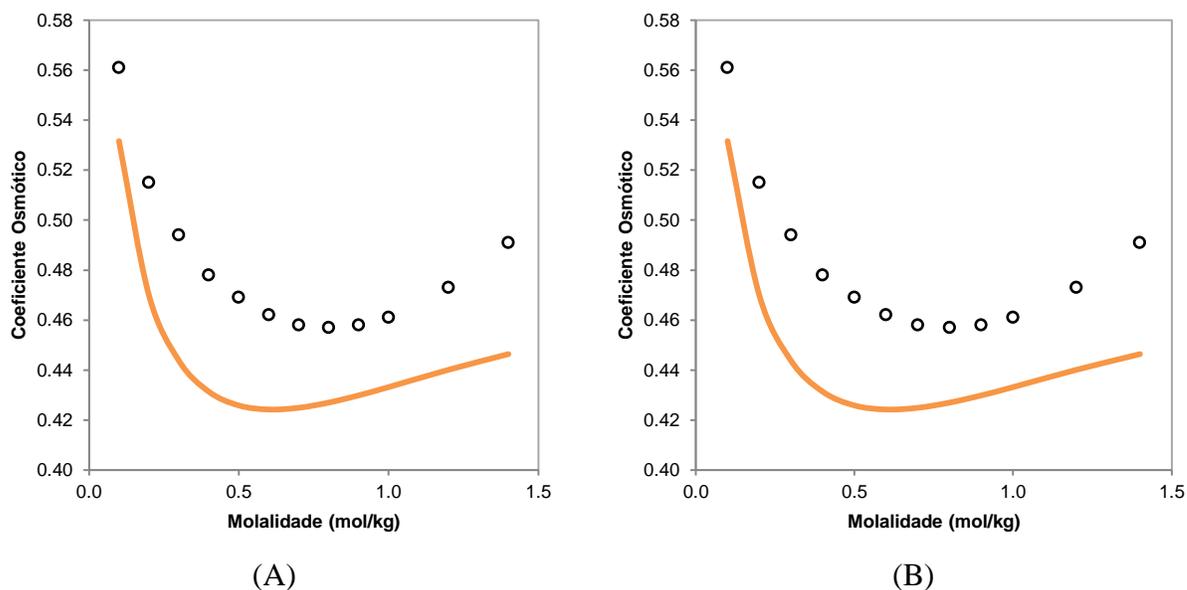


Figura 5.8.42: Coeficiente osmótico a 298,15 K de uma solução aquosa contendo $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ obtido por meio da (A) estratégia específica ao sal e (B) estratégia específica ao íon. A linha laranja representa o modelo electrolattice e os círculos pretos representam os pontos experimentais obtidos em Lobo e Quaresma (1989).

5.9. Predição da Pressão de Vapor de Soluções Aquosas Contendo Dois Sais

A equação de estado electrolattice também foi aplicada para predizer o comportamento da pressão de vapor de soluções aquosas contendo dois sais dissolvidos. As predições foram efetuadas considerando exclusivamente os parâmetros estimados pela estratégia de cálculo específica ao íon. Os resultados são apresentados na Tabela 5.9.1.

Os desvios obtidos variam de 0,73%, para a solução aquosa contendo NaBr e KBr, a 5,06%, para a solução contendo de KCl e KI. Pode-se notar que, de uma maneira geral, a pressão de vapor é predita com acurácia em quase todas as soluções. Dependendo da solução analisada, esses desvios podem ser interpretados de duas maneiras distintas, sendo a primeira baseada na influência dos dados experimentais de sais fracos no processo de regressão dos parâmetros, e a segunda, referente à dificuldade de se modelar sistemas a concentrações mais elevadas.

De acordo com a Figura 5.9.9, a solução aquosa saturada de NaCl e NaNO_3 tem a pressão de vapor levemente superestimada a temperaturas mais elevadas. Possivelmente, isso ocorre devido à utilização do parâmetro de interação água- NO_3^- , obtido usando-se a estratégia específica

ao íon, o qual pode ser o principal responsável pelos desvios obtidos para o coeficiente de atividade médio iônico nas soluções aquosas contendo um sal e pelos desvios da predição do coeficiente osmótico, devido à inclusão dos dados experimentais de sais fracos no processo de regressão dos parâmetros, como anteriormente explicado. Talvez, a exclusão dos sais fracos na determinação dos parâmetros específicos ao íon, possibilitaria a melhora na obtenção do parâmetro, garantindo então a redução no desvio da pressão de vapor da solução contendo dois sais.

Tabela 5.9.1: Predição da pressão de vapor de soluções aquosas contendo dois sais dissolvidos, considerando parâmetros específicos aos íons.

Solução	Np	ESI ARD(%)
KCl + KBr	10	1,93
KCl + KI	10	5,06
KCl + NaNO ₃	10	4,88
NaBr + KBr	40	0,73
NaBr + KCl	21	0,78
NaCl + CaCl ₂	40	3,24
NaCl+ KBr	21	0,74
NaCl + KCl	10	3,96
NaCl + NaNO ₃	10	3,88

Já para a mistura contendo KCl e KI, a justificativa para seu desvio segue um raciocínio diferente do apresentado anteriormente. Uma vez que o processo de regressão leva em consideração uma função objetivo composta tanto por dados de pressão de vapor quanto por dados de coeficiente de atividade médio iônico, os parâmetros de interação sofrem a influência de duas propriedades termodinâmicas, simultaneamente. Em muitos casos, o parâmetro obtido tende a representar melhor uma propriedade frente à outra. Tal fato, realmente ocorre com as soluções contendo KCl e KI. Analisando o coeficiente de atividade médio iônico de tais soluções (Figuras 5.7.7(B) e 5.7.10(B)), pode-se perceber claramente que, para concentrações acima de 1,0 mol kg⁻¹, os parâmetros específicos ao íon não descrevem com acurácia o comportamento experimental, superestimando-os para a solução de KI e subestimando-os para KCl, enquanto que a pressão de vapor é bem representada em toda faixa de concentração e temperatura (Figuras 5.6.7(B) e 5.6.10(B)). Assim, é possível concluir que na predição da pressão de vapor da mistura de sais em

água, o desvio apresentado é resultante dos desvios inerentes às soluções contendo apenas um sal, aliado à influência de outra propriedade no processo de regressão.

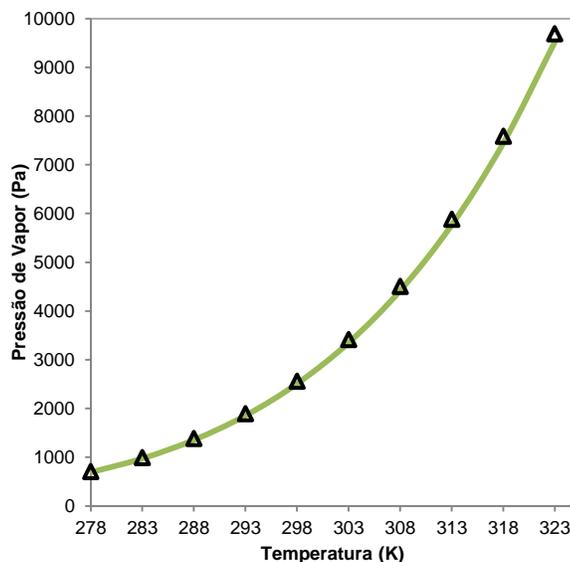


Figura 5.9.1: Predição da pressão de vapor de uma solução aquosa saturada contendo KCl+KBr.

A linha verde representa o modelo electrolattice e os triângulos representam os pontos experimentais obtidos em Apelblat e Korin (2009).

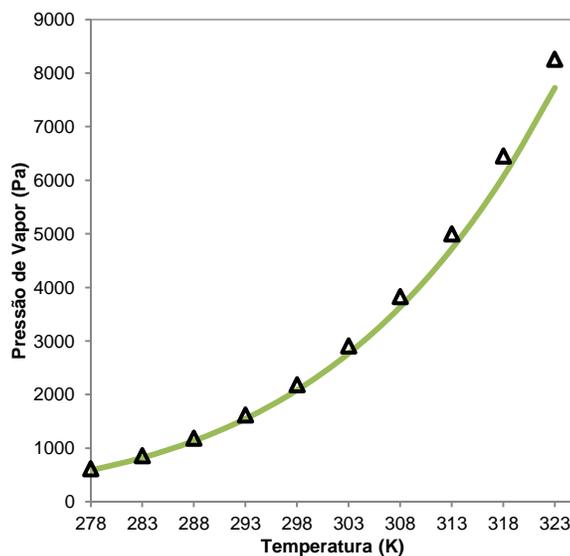


Figura 5.9.2: Predição da pressão de vapor de uma solução aquosa saturada contendo KCl+KI. A

linha verde representa o modelo electrolattice e os triângulos representam os pontos experimentais obtidos em Apelblat e Korin (2009).

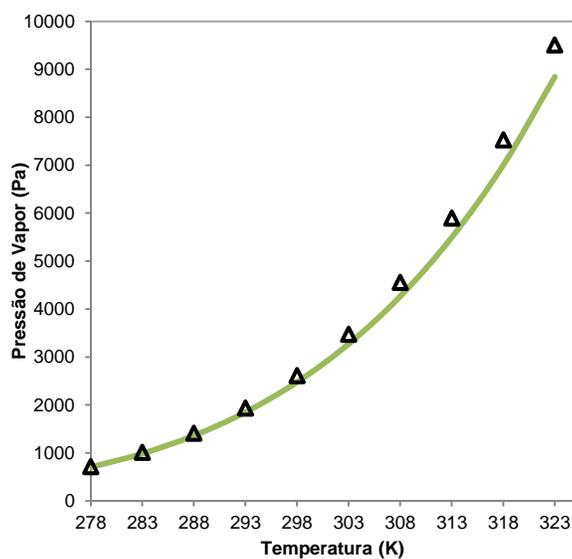


Figura 5.9.3: Predição da pressão de vapor de uma solução aquosa saturada contendo KCl+NaNO₃. A linha verde representa o modelo electrolattice e os triângulos representam os pontos experimentais obtidos em Apelblat e Korin (2009).

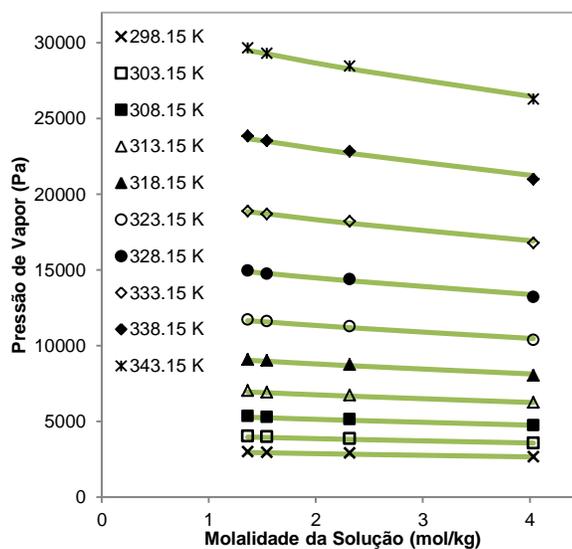


Figura 5.9.4: Predição da pressão de vapor de uma solução aquosa saturada contendo NaBr+KBr. As linhas verdes representam o modelo electrolattice a diferentes temperaturas e os pontos experimentais obtidos em Shiah e Tseng (1996).

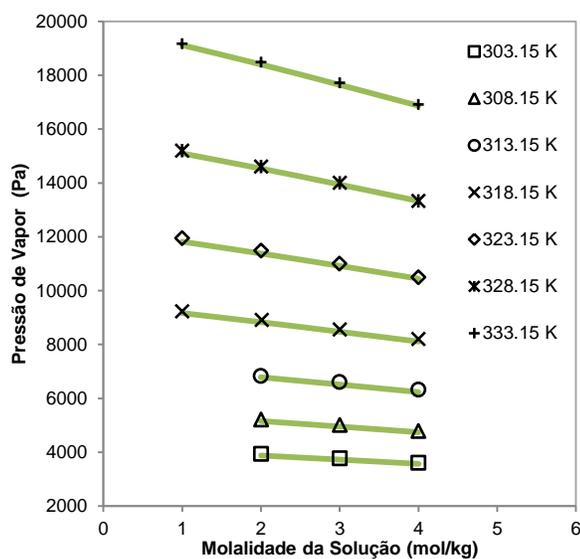


Figura 5.9.5: Predição da pressão de vapor de uma solução aquosa saturada contendo NaBr+KCl. A linha verde representa o modelo electrolattice e os triângulos representam os pontos experimentais obtidos em Hsu *et al.* (2003).

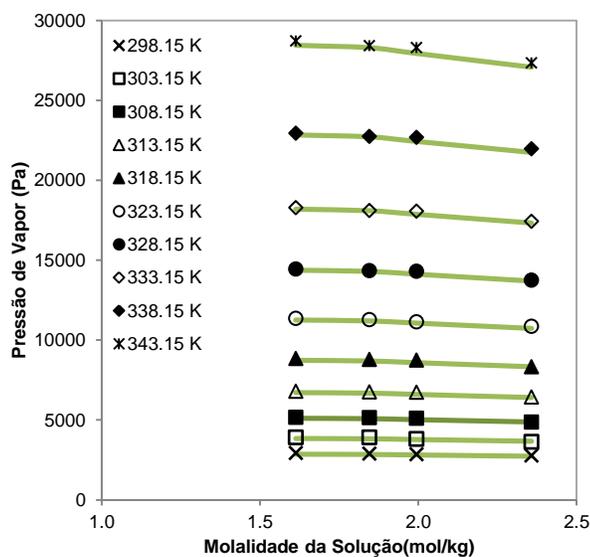


Figura 5.9.6: Predição da pressão de vapor de uma solução aquosa saturada contendo NaCl+CaCl₂. A linha verde representa o modelo electrolattice e os triângulos representam os pontos experimentais obtidos em Shiah e Tseng (1996).

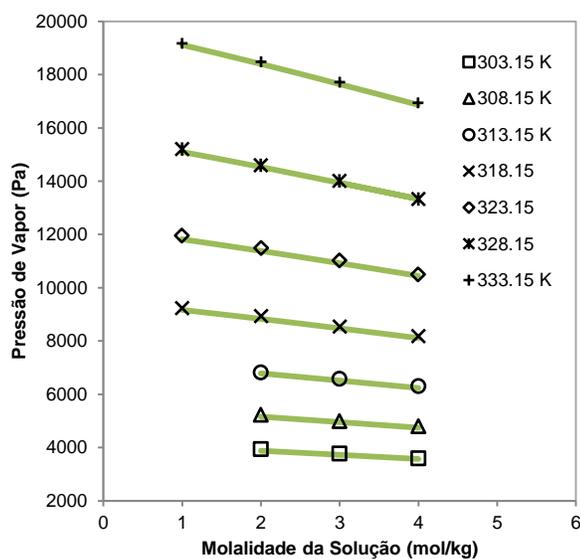


Figura 5.9.7: Predição da pressão de vapor de uma solução aquosa saturada contendo NaCl+KBr. A linha verde representa o modelo electrolattice e os triângulos representam os pontos experimentais obtidos em Hsu *et al.* (2003).

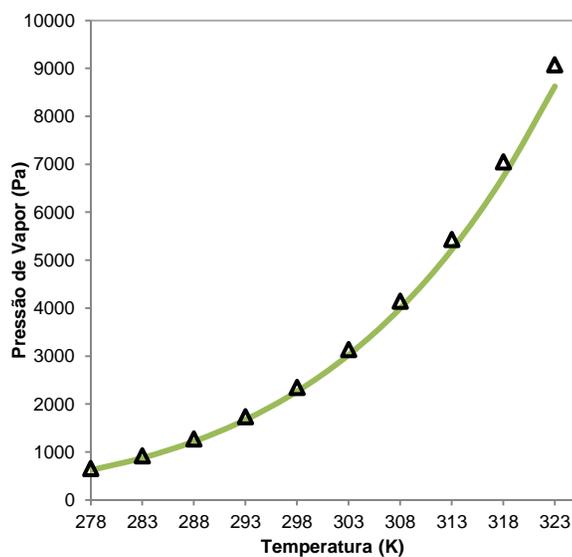


Figura 5.9.8: Predição da pressão de vapor de uma solução aquosa saturada contendo NaCl+KCl. A linha verde representa o modelo electrolattice e os triângulos representam os pontos experimentais obtidos em Shiah e Tseng (1996).

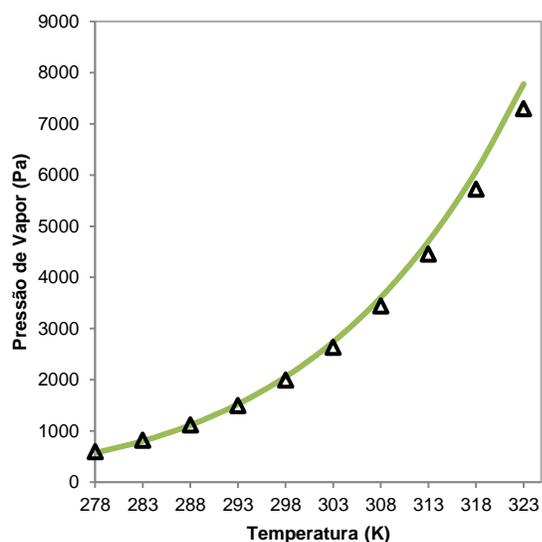


Figura 5.9.9: Predição da pressão de vapor de uma solução aquosa saturada contendo NaCl+NaNO₃. A linha verde representa o modelo electrolattice e os triângulos representam os pontos experimentais obtidos em Apelblat e Korin (2009).

5.10. Limitações do Modelo Electrolattice

Assim como os todos os modelos usados para descrever o comportamento de soluções eletrolíticas, a equação de estado electrolattice possui vantagens e limitações. Neste trabalho, buscou-se correlacionar a pressão de vapor e o coeficiente de atividade médio iônico, por meio do menor número de parâmetros ajustáveis possíveis. A coerência com outros trabalhos publicados na literatura foi fundamental para definir em quais parâmetros o modelo iria ser pautado. Desta maneira, a fim de se reduzir a quantidade de parâmetros, algumas simplificações foram admitidas. Uma delas refere-se ao diâmetro das espécies iônicas, comumente usado como parâmetro ajustável; neste trabalho, é arbitrado como fixo. Devido à natureza de cada um dos termos da equação electrolattice, o diâmetro usado em cada um deles representa diferentes características. No caso do termo MTC, o diâmetro refere-se ao valor efetivo das espécies iônicas e é usado para calcular os valores dos parâmetros geométricos de área superficial e de volume. Já no termo de Born, de acordo com Myers *et al.* (2002), o diâmetro a ser utilizado leva em consideração o tamanho da cavidade formada no solvente na qual os íons estão presentes. E por fim, no termo MSA, o diâmetro a ser aplicado assume que cátions e ânions possuem tamanhos

idênticos, sendo esta uma hipótese imposta à equação MSA, proposta por Harvey *et al.* (1988). Desta maneira, admitindo-se ao modelo electrolattice um diâmetro efetivo fixo para cada espécie iônica, semelhante àquele usado pelo termo MTC, é aceitável, baseando-se nos resultados apresentados nas seções anteriores, que os termos da equação passem a representar o sistema eletrolítico de maneira diferente da original para qual cada um deles foi idealizado.

Além do diâmetro fixo como proposta para redução do número de parâmetros ajustáveis, alguns dos valores atribuídos às energias de interação são considerados semelhantes. Uma das vantagens do modelo electrolattice refere-se ao fato de ser possível considerar a interação de diferentes regiões da molécula do solvente com as espécies iônicas presentes no meio. Entretanto, como todas as soluções estudadas possuem apenas a água como solvente e um único sal dissolvido, preferiu admitir-se que a interação dos íons com as diferentes regiões da molécula de água é numericamente igual, e dependente da espécie iônica. Talvez, caso esta simplificação não fosse considerada, muitos dos sistemas contendo eletrólitos poderiam apresentar desvios menores para suas propriedades termodinâmicas. Entretanto, como uma avaliação inicial da equação electrolattice, julgou-se mais importante modelar os sistemas baseando-se essencialmente na menor quantidade de parâmetros ajustáveis possível.

A utilização do diâmetro fixo para as espécies iônicas e a determinação dos parâmetros de interação promovem um efeito interessante no modelo electrolattice. As energias de curto alcance, as quais se referem os parâmetros de interação, estão presentes somente no termo MTC. Desta maneira, ao proceder-se a regressão dos dados experimentais, somente este termo tem maior flexibilidade para variar no ajuste dos parâmetros ao conjunto de dados experimentais. Em virtude do diâmetro não ser considerado como parâmetro ajustável, os termos de Born e MSA não exercem tanta influência no processo de regressão, servindo exclusivamente como correções para o termo MTC. Talvez se o diâmetro das espécies iônicas viesse a ser usado como parâmetro ajustável, o efeito seria contrário. Uma vez que o diâmetro está presente nos três termos da equação, todos eles influenciariam diretamente no processo de regressão dos dados experimentais.

Outro aspecto importante abordado neste trabalho refere-se à utilização de duas estratégias para a determinação dos parâmetros. De acordo com os resultados apresentados, tanto a pressão de vapor quanto o coeficiente de atividade médio iônico são mais bem representados pela estratégia específica ao sal. Esses parâmetros são apropriados para descrever o

comportamento das propriedades termodinâmicas de soluções contendo água e um único sal, individualmente. Como mostrado anteriormente, com eles é possível prever o comportamento do coeficiente osmótico a 298,15 K. Entretanto, caso a aplicação do modelo seja destinada a descrever o comportamento de várias soluções, e posteriormente, a prever propriedades de misturas de soluções salinas, a estratégia mais recomendada é a específica ao íon. Esta estratégia baseia-se na obtenção dos parâmetros de interação água-íon levando em consideração uma estrutura sequencial. Como apresentado nos resultados, partindo-se de um grupo de nove sais contendo seis íons é possível determinar seis parâmetros inicialmente, e outros vinte e três parâmetros subsequentes. Essa estrutura possibilita a determinação de qualquer outro parâmetro não abordado neste trabalho. Para isto, é necessária a consideração de dados experimentais de soluções contendo sais que incluam este íon e também a utilização dos parâmetros de interação aqui obtidos. Além do mais, qualquer predição de propriedades termodinâmicas de misturas de sais só é viável mediante a utilização de parâmetros específicos aos íons.

Os dados experimentais usados no processo de regressão também podem ter influenciado diretamente o valor dos parâmetros obtidos. No caso da pressão de vapor, muitos dos sistemas usados apresentam dados exclusivamente de soluções saturadas, isto porque, até o momento da finalização da busca dos dados experimentais na literatura, não foi possível localizar dados de pressão de vapor em função de faixas de concentração de sal e temperatura. Assim, para alguns sistemas, considera-se apenas a região de concentração salina próxima à saturação. Apesar de a equação electrolattice conseguir modelar o comportamento para algumas destas soluções, para outras a elevada concentração não permite a descrição acurada da propriedade. E, portanto, este fato interfere diretamente na predição de propriedades de soluções contendo vários sais.

CAPÍTULO 6

Conclusões Finais e Sugestões

6.1. Conclusões Finais

Neste trabalho, foi avaliada a utilização da equação de estado electrolattice para descrever o comportamento de sistemas eletrolíticos aquosos contendo um sal dissolvido. Para isso, foram examinadas 44 soluções salinas contendo sais 1-1, 1-2, 2-1, 2-2 e 3-1. Duas estratégias de obtenção dos parâmetros de interação de curto alcance foram utilizadas, consistindo em estratégia específica ao sal (EES) e estratégia específica ao íon (EEI). Independente do método utilizado, cada solução eletrolítica foi descrita por apenas dois parâmetros ajustáveis de interação. As propriedades termodinâmicas de pressão de vapor e coeficiente de atividade médio iônico foram correlacionadas simultaneamente e apresentaram desvios menores com o emprego dos parâmetros específicos ao sal. A capacidade preditiva do modelo electrolattice também foi avaliada, considerando-se o coeficiente osmótico a 298,15 K que, analogamente às propriedades citadas anteriormente, é mais bem representado pela estratégia específica ao sal. Já para a predição da pressão de vapor de soluções aquosas contendo dois sais com a aplicação de parâmetros específicos ao íon, os resultados apresentados são muito satisfatórios e estão em quantitativa concordância com os dados experimentais.

No geral, o modelo electrolattice é capaz de representar quantitativamente propriedades termodinâmicas de soluções eletrolíticas aquosas. A utilização dos diâmetros dos íons presentes na literatura garante ao modelo tanto uma maior aproximação à realidade física das soluções quanto a redução no número de parâmetros ajustáveis. Também foram apresentadas equações para o cálculo dos parâmetros geométricos baseados no valor dos diâmetros dos íons. Além disso, para temperaturas não muito elevadas, comprovou-se a capacidade da equação em correlacionar e prever acuradamente a pressão de vapor sem a necessidade de se considerar um parâmetro a mais, dependente da temperatura.

Por fim, a equação de estado electrolattice mostra-se competitiva com outros modelos destinados a calcular propriedades termodinâmicas de soluções eletrolíticas, e motiva a extensão de sua aplicação a sistemas diferentes dos apresentados neste trabalho.

6.2. Sugestões para trabalhos futuros

Apesar de este trabalho ter contribuído no estudo da utilização da equação de estado electrolattice, ainda há muito que se investigar, principalmente no que se refere ao emprego do modelo a sistemas eletrolíticos mais complexos. A seguir, são apresentadas algumas propostas de trabalhos importantes para ampliação da abordagem do modelo.

- Estudo mais aprofundado da extensão do modelo electrolattice destinado a descrever o comportamento de soluções eletrolíticas constituídas de sais não totalmente dissociados;
- Modelagem de propriedades calorimétricas, como entalpia de vaporização e capacidade calorífica.
- Modelagem da elevação da temperatura de ebulição e densidade de soluções eletrolíticas.
- Modelagem de propriedades termodinâmicas de sistemas eletrolíticos contendo misturas de solventes;
- Estudo da contribuição de cada um dos termos da equação electrolattice nas propriedades termodinâmicas;
- Modelagem de propriedades de soluções eletrolíticas a alta pressão;
- Estudo da influência de outras equações para a constante dielétrica no modelo electrolattice;
- Substituição da simplificação do termo MSA, proposto por Harvey *et al.* (1988), pela equação MSA que leva em consideração diferentes diâmetros de íons para um mesmo sal;
- Estudo da influência do parâmetro dependente da temperatura na modelagem de sistemas eletrolíticos a altas temperaturas;
- Consideração de modelos modernos de hidratação associados ao modelo electrolattice;
- Modelagem do equilíbrio sólido-líquido por meio da equação electrolattice para soluções eletrolíticas.

REFERÊNCIAS

- ABRAMS, D. S.; PRAUSNITZ J. M. Statistical thermodynamics of liquid mixtures: A new expression for the excess Gibbs energy of partly or completely miscible systems. **AIChE Journal**, v. 21, pp. 116-128, 1975.
- APELBLAT, A. The vapour pressures of saturated aqueous solutions of potassium bromide, ammonium sulfate, copper (II) sulfate, iron (II) sulfate, and magnesium (II) dichloride, at temperatures from 283 K to 308 K. **Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 25, pp. 1531-1520, 1993.
- APELBLAT, A. The vapour pressures of water over saturated aqueous solutions of barium chloride, magnesium nitrate, calcium nitrate, potassium carbonate, and zinc sulfate, at temperatures from 283 K to 313 K. **Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 24, pp. 619-626, 1992.
- APELBLAT, A.; KORIN, E. Temperature dependence of vapor pressures over saturated aqueous solutions at invariant points of the $\text{NaCl} + \text{KCl} + \text{H}_2\text{O}$, $\text{NaCl} + \text{NaNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$, $\text{KCl} + \text{KBr} + \text{H}_2\text{O}$, $\text{KCl} + \text{KI} + \text{H}_2\text{O}$, $\text{KCl} + \text{KNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$, and $\text{KCl} + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ Systems. **Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 54, pp. 1619-1624, 2009.
- APELBLAT, A.; KORIN, E. The molar enthalpies of solution and vapour pressures of saturated aqueous solutions of some cesium salts. **Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 38, pp. 152-157, 2006.
- APELBLAT, A.; KORIN, E. The molar enthalpies of solution and vapour pressures of saturated aqueous solutions of some ammonium salts. **Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 35, pp. 699-709, 2003.
- APELBLAT, A.; KORIN, E. The molar enthalpies of solution and vapour pressures of saturated aqueous solutions of aluminium chloride, aluminium nitrate and aluminium sulphate. **Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 34, pp. 1919-1927, 2002.
- APELBLAT, A.; KORIN, E. The vapour pressure of water over saturated solutions of sodium sulfate, calcium bromide, ferric chloride, zinc nitrate, calcium nitrate, and lithium nitrate at temperatures from 278.15K to 323.15K. **Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 34, pp. 1621-1634, 2002.
- APELBLAT, A.; KORIN, E. The vapour pressures of saturated aqueous solutions of sodium chloride, sodium bromide, sodium nitrate, sodium nitrite, potassium iodate, and rubidium chloride at temperatures from 227K to 323K. **Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 30, pp. 59-71, 1998.

- APELBLAT, A.; KORIN, E. Vapour pressures of saturated aqueous solutions of ammonium iodide, potassium iodide, potassium nitrate, strontium chloride, lithium sulphate, sodium thiosulphate, magnesium nitrate, and uranyl nitrate from T=(278 to 323) K. **Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 30, pp. 459-471, 1998.
- APELBLAT, A.; MANZUROLA, E. The vapour pressures over saturated aqueous solutions of sodium and potassium acetates, chlorates, and perchlorates. **Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 39, pp. 1176-1181, 2007.
- ARRHENIUS, G.; CALDWELL, K.; WOLD, S., **A tribute to the memory of Svante Arrhenius: A scientist ahead his time**. 1st ed. Estocolmo, OH-Tryck, 2008.
- ATKINS, P.; PAULA, J. **Physical Chemistry**. 8th ed. New York, Oxford Press, 2006.
- BARROS, F. G. N.; AMIM, M. M. Água: um bem econômico de valor para o Brasil e o mundo. **Revista Brasileira de Gestão e Desenvolvimento Regional**, v. 4, n. 1, pp. 75-108, 2008.
- BLUM, L. Mean spherical model for asymmetrical electrolytes I. Method of solution. **Molecular Physics**, v. 30, pp. 1529-1535, 1975.
- BLUM, L.; HØYE, J.S. Mean spherical model for asymmetrical electrolytes, Part 2: Thermodynamic properties and the pair correlation function. **Journal of Physical Chemistry**, v. 81, pp. 1311-1316, 1977.
- BORN, M. Volumen und hydrationswärme der ionen. **Zeitschrift für Physik**, v.1, 45-49, 1920.
- BROMLEY, L.A. Approximate individual ion values of β (or B) in extended Debye-Hückel for uni-univalent aqueous solutions at 298.15K. **Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 4, pp. 669-673, 1972.
- BROMLEY, L.A. Thermodynamic properties of strong electrolytes in aqueous solutions. **AIChE Journal**, v. 9, n. 2, pp. 313-320, 1973.
- CAMERETTI, L. F.; SADOWSKI, G.; MOLLERUP, J. M. Modeling of aqueous electrolyte solutions with perturbed-chain statistical associated fluid theory. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 44, pp. 3355-3362, 2005.
- CAMPBELL, A. N.; FISHMAN, J. B.; RUTHERFORD, G.; SCHAEFER, T. P.; ROSS, L. vapor pressures of aqueous solutions of silver nitrate, and lithium nitrate. **Canadian Journal of Chemistry**, v. 34, pp. 151-159, 1950.
- CASTELLAN, G.W. **Físico Química**. 1 ed. Rio de Janeiro, LTC, 1981.

- CASTIER, M. XSEOS: an open software for chemical engineering thermodynamics. **Chemical Engineering Education**, v. 42, n. 2, pp. 74-81, 2008.
- CASTIER, M.; AMER, M. M. XSEOS: An evolving tool for teaching chemical engineering thermodynamics, **Chemical Engineering Education**, v. 6, e62-e70, 2011.
- CHAPMAN, W. G.; GUBBINS, K. E.; JACKSON, G.; RADOSZ, M. SAFT: Equation-of-state solution model for associating fluids. **Fluid Phase Equilibria**, v. 52. pp. 31-38, 1989.
- CHEN, C. C.; BRITT, H. I.; BOSTON, J. F.; EVANS, L. B. Local composition model for excess Gibbs energy of electrolyte solutions. Part I: Single solvent, single completely dissociated electrolyte systems. **AIChE Journal**, v. 28, n. 4, pp. 588-596, 1982.
- DEBYE, P.; HÜCKEL, E. Zur theorie der elektrolyte. I. Gefrierpunktserniedrigung und verwandte Erscheinungen. **Physikalische Zeitschrift**, v. 24, pp. 185–206, 1923.
- ECONOMOU, I. G. Statistical associating fluid theory: A successful model for the calculation of thermodynamic and phase equilibrium properties of complex fluid mixtures. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 41, pp. 953-962, 2002.
- ECONOMOU, I. G.; TSONOPOULOS, C. Associating models and mixing rules in equations of state for water/hydrocarbon mixtures. **Chemical Engineering Science**, v. 52, pp. 511, 1997.
- EHLKER, G.H.; PFENNING, A. Development of GEQUAC as a new group contribution method for strongly non-ideal mixtures. **Fluid Phase Equilibria**, v. 203, pp. 53-69, 2002.
- FLORY, P. J. Thermodynamics of high polymer solutions. **Journal of Chemical Physics**, v. 9, n. 8, pp. 660, 1941.
- FÜRST, W.; RENON, H. Representation of excess properties of electrolyte solution using a new equation of state. **AIChE Journal**, v. 39, pp. 335-343, 1993.
- GALINDO, A.; GIL-VILLEGAS, A.; JACKSON, G.; BURGESS, A. N. SAFT-VRE: Phase Behavior of Electrolyte Solutions with the Statistical Associating Fluid Theory for Potentials of Variable Range. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 103, pp. 10272-10281, 1999.
- GIL-VILLEGAS, A.; GALINDO, A.; JACKSON, G. A statistical associating fluid theory for electrolyte solutions (SAFT-VRE). **Molecular Physics**, v. 99, n. 6, pp.531-546, 2001.
- GUGGENHEIM, E. A.; TURGEON, J. C. Specific interaction of ions. **Transactions of the Faraday Society**, v. 51, n. 6, pp. 747-761, 1955.

- GUGGENHEIM, E.A. The specific thermodynamic properties of aqueous solutions of strong electrolytes. **Philosophical Magazine**, v. 19, pp. 588-643, 1935.
- GÜNTELBERG, E. Untersuchungen über Ioneninteraktion. **Zeitschrift für Physikalische Chemie**, v. 123, pp. 199-247, 1926.
- HAGHTALAB, A.; MAZLOUMI, S.H. A square-well equation of state for aqueous strong electrolyte solutions. **Fluid Phase Equilibria**, v.285, pp. 96-104, 2009.
- HAGHTALAB, A.; VERA, J. H. A nonrandom factor model for the excess Gibbs Energy of electrolyte solutions. **AIChE Journal**, v. 34, n. 5, pp. 803-813, 1988.
- HAGHTALAB, A.; VERA, J.H. Nonrandom factor model for electrolyte solutions. **AIChE Journal**, v. 37, n. 1, pp. 147-149, 1991.
- HARVEY, A. H.; COPEMAN, T. W.; PRAUSNITZ, J. M. Explicit approximations to the mean spherical approximation for electrolyte systems with unequal ion sizes. **Journal of Physical Chemistry**, v. 92, pp. 6432-6436, 1988.
- HELD, C.; CAMERATTI, L. F.; SADOWSKI, G. Modeling aqueous electrolyte solutions. Part 1. Fully dissociated electrolytes. **Fluid Phase Equilibria**, v. 270, pp. 87-96, 2008.
- HENDERSON, D. Perturbation theory, ionic fluids, and electric double layer. Advances in Chemistry Series 204, **American Chemical Society**, Washington, D.C. v. 3, pp. 47-71, 1983.
- HSU, H-L.; WU, Y-C.; LEE L-S. Vapor pressures of aqueous solutions with mixed salts of NaCl + KBr and NaBr + KCl. **Journal of Chemical Engineering Data**, v. 48, pp. 514-518, 2003.
- HUBERT, N.; GABES, Y.; BOURDET, J-B., SCHUFFENECKER, L. Vapor pressure measurements with a nonisothermal static method between 293.15 and 363.15 K for electrolyte solutions. Application to the H₂O + NaCl system. **Journal Chemical Engineering Data**, v. 40, pp. 891-894, 1995.
- HUGGINS, M. L. Solutions of long chain compounds. **Journal of Chemical Physics**, v. 9, n. 5, pp. 440, 1941.
- JI, X.; ADIDHARMA, H. Ion-based SAFT2 to represent aqueous single- and multiple-salt solutions at 298.15K. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 45, pp. 7719-7728, 2006.

- JIN, G., DONOHUE, M.D. An equation of state for electrolyte solutions. 1. Aqueous systems containing strong electrolytes. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 27, pp. 1073-1084, 1988.
- JIN, G., DONOHUE, M.D. An equation of state for electrolyte solutions. 3. Aqueous solutions containing multiple salts. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 30, pp. 240-248, 1991.
- KIM, Y.S.; LEE, C.S. An electrolyte equation of state based on a hydrogen-bonding nonrandom lattice fluid model for concentrated electrolyte solutions. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 47, pp. 5102-5111, 2008.
- LEE, B-S.; KIM, K-C. Modeling of aqueous electrolyte solutions based on perturbed-chain statistical associating fluid theory incorporated with primitive mean spherical approximation. **Korean Journal of Chemical Engineering**, v. 26, n. 6, pp. 1733-1747, 2009.
- LEE, L. **Molecular thermodynamics of electrolyte solutions**. 1st ed., World Scientific, Singapore, 2008.
- LEWIS, G.N.; RANDALL, M., **Thermodynamics**, 2nd ed., McGraw-Hill, New York, 1961.
- LI, J.; POLKA, H-M.; GMEHLING, J. A g^E model for single and mixed electrolyte systems. **Fluid Phase Equilibria**, v. 94, pp. 89-114, 1994.
- LIN, Y.; THOMSEN, K.; HEMPTINNE, J-C. Multicomponent equations of state for electrolytes. **AIChE Journal**, v.53, n. 4, pp. 898-1005, 2007.
- LOBO, V. M. M.; QUARESMA, J. L. **Handbook of electrolyte solutions**, Part A and B, 1st ed., Elsevier, Amsterdam, 1989.
- LOEHE, J. R.; DONOHUE, M. D. Recent advances in modeling thermodynamic properties of aqueous strong electrolyte systems. **AIChE Journal**, v. 43, pp. 180-195, 1997.
- MARCUS, Y. Ionic radii in aqueous solutions, *Chemical Reviews*, v. 88, p. 1475-1498, 1988.
- MATTEDI, S.; TAVARES, F. W.; CASTIER, M. Group contributions equation of state based on the lattice fluid theory: Alkane-alkanol systems. **Fluid Phase Equilibria**, v. 142, pp. 33-54, 1997.
- MATTEDI, S.; TAVARES, F.W.; CASTIER, M. Group contribution equation of state based on the lattice fluid theory: Alkane-alkanol systems. **Fluid Phase Equilibria**, v.142, pp. 33-54, 1998.

- McMILLAN, W. G.; MAYER, J. E. The Statistical thermodynamics of multicomponent systems. **Journal of Chemical Physics**, v. 13, n. 7, pp. 276-305, 1945.
- MEISSNER, H. P. Prediction of activity coefficients of strong electrolytes in aqueous systems. Thermodynamics of Aqueous Systems with Industrial Applications, **ACS Symposium Series**, v.133, pp. 496, 1980.
- MEISSNER, H. P.; KUSIK, C. L. Electrolyte activity coefficients in inorganic processing. **AIChE Symposium Series**, v. 173, n. 74, pp. 14, 1978.
- MEISSNER, H. P.; KUSIK, C.L. Vapor pressure of water over aqueous solutions of strong electrolytes. **Industrial and Engineering Chemistry Process Design and Development**, v. 12, n. 1, pp. 112-115, 1973.
- MEISSNER, H. P.; PEPPAS, N. A. Activity coefficients: Aqueous solutions of polybasic acid and their salts. **AIChE Journal**, v. 19, pp. 806, 1973.
- MEISSNER, H. P.; TESTER, J. W. Activity coefficients of strong electrolytes in aqueous solutions. **Industrial and Engineering Chemistry Process Design and Development**, v. 11, n. 1, pp. 128-133, 1972.
- MYERS, J. A. **Thermodynamics of electrolyte solutions with a Helmholtz energy equation of state**. 395 f. PhD. Theses, University of Delaware, 2005.
- MYERS, J. A.; SANDLER, S. I.; WOOD, R. H. An equation of state for electrolyte solutions covering wide ranges of temperature, pressure, and composition. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 41, pp. 3282-3297, 2002.
- O'CONNELL, J. P.; HAILE, J. M. **Thermodynamics: Fundamentals for applications**. 1st ed. Cambridge Univeristy Press, New York, 2005.
- PAPAICONOMOU, N.; SIMONIN, J-P.; BERNARD, O.; KUNZ, W. MSA-NRTL model for the description of the thermodynamic properties of electrolyte solutions. **Physical Chemistry Chemical Physics** v. 4, pp. 4435-4443, 2002.
- PATIL, K. R.; TRIPATHI, A. D.; PATHAK, G.; KATTI S. S. Thermodynamic properties of aqueous electrolyte solutions. 1. Vapor pressure of aqueous solutions of LiCl, LiBr, and LiI, **Journal of Chemical Engineering Data**, v. 35, pp. 166-168, 1990.
- PATIL, K. R.; TRIPATHI, A. D.; PATHAK, G.; KATTI S. S. Thermodynamic properties of aqueous electrolyte solutions. 2. Vapor pressure of aqueous solutions of NaBr, NaI, KCl, KBr, KI, RbCl, CsCl, CSBr, CsI, MgCl₂, CaCl₂, CaBr₂, CaI₂, SrCl₂, SrBr₂,

- SiI₂, BaCl₂ and BaBr₂, **Journal of Chemical Engineering Data**, v. 36, pp. 225-230, 1991.
- PAULING, L. The sizes of ions and structure of ionic crystals. **Journal of American Chemical Society**, v. 49, n. 3, pp. 765-790, 1927.
- PEARCE, J. N.; HOPSON, H. The vapor pressures of aqueous solutions of sodium nitrate and potassium thiocyanate. **Journal of Physical Chemistry**, v. 41, n. 4, pp. 535-538, 1937.
- PENG, D.Y.; ROBINSON, D.B. A new-two constant equation of state. **Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals**, v. 15, pp. 59-64, 1976.
- PHILLIPS, B. A.; WATSON, G. M.; FELSING, W. A. Activity coefficients of strontium chloride by an isopiestic method. **Journal of American Chemical Society**, v. 64, n. 2, pp. 244-247, 1942.
- PILLA, L. **Físico-Química 2**. 1 ed. Rio de Janeiro, LTC, 1980.
- PITZER, K. S. Thermodynamics of electrolytes. I. Theoretical basis and general equations. **Journal of Physical Chemistry**, v. 77, pp. 268-277, 1973
- PITZER, K.S. Electrolytes: From dilute solutions to fused salts. **Journal of American Chemical Society**, v.102, n. 9, pp. 2902-2906, 1980.
- PLANCHE, H.; RENON, H. Mean spherical approximation applied to a simple but nonprimitive model interaction for electrolyte solutions and polar substances. **Journal of Physical Chemistry**, v. 85, pp. 3924-3929, 1981.
- POTTEL, R. **Dielectric properties water, A comprehensive treatise**, v. 3, Plenum Press, 1973.
- PRAUSNITZ, J. M.; LICHTENTHALER, R. N.; AZEVEDO, E. G. **Molecular thermodynamics of fluid-phase equilibria**. 3rd ed. Prentice Hall PTR, Upper Saddle River, 1999.
- RADIA, I.; HEMPTINNE, J-C.; FÜRST, W. The simultaneous representation of dielectric constant, volume and activity coefficients using an electrolyte equation of state. **Fluid Phase Equilibria**, v. 271, pp. 19-27, 2008.
- RENON, H.; PRAUSNITZ, J. M. Local compositions in thermodynamic excess functions for liquid mixtures. **AIChE Journal**, v. 14, n. 1, pp. 135-144, 1968.

- ROBINSON, R. A.; STOKES, R. H. **Electrolyte solutions**. 2nd ed., Dover Publications, New York, 2002.
- ROBINSON, R.A. A thermodynamic study of bivalent metal halides in aqueous solution. Part VII. The activity coefficient of barium bromide at 25°C. **Transactions of the Faraday Society**, v. 37, pp. 82-84, 1941.
- ROBINSON, R.A. A thermodynamic study of bivalent metal halides in aqueous solution. Part IX. The activity coefficient of some alkaline earth metal bromides and iodides. **Transactions of the Faraday Society**, v. 38, pp. 445, 1942.
- ROBINSON, R.A. The osmotic and activity coefficient data of some aqueous salt solutions from vapor pressure measurements. **Journal of American Chemical Society**, v. 59, pp. 84, 1937.
- ROBINSON, R.A.; STOKES, R.H. Tables of osmotic and activity coefficients of electrolytes in aqueous solutions at 25°C. **Transactions of the Faraday Society**, v. 45, pp. 616-624, 1949.
- RODIL, E.; ARCE, A.; WILCZEK-VERA, G.; VERA, J. H. Measurement of Ion Activity Coefficients in Aqueous Solutions of Mixed Electrolyte with a Common Ion: $\text{NaNO}_3 + \text{KNO}_3$, $\text{NaCl} + \text{KCl}$, and $\text{NaBr} + \text{NaCl}$. **Journal of Chemical Engineering Data**, v. 54, pp. 345-350, 2009.
- SANTOS, J. P. L. **Equilíbrio de fases de misturas polares e iônicas via equação de estado baseada em modelo de rede**. 2010. 162 f. Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2010.
- SANTOS, J. P. L.; TAVARES, F. W.; CASTIER, M. Vapor-Liquid Equilibrium Calculations for Refrigerant Mixtures with the Mattedi-Tavares-Castier EOS. **Fluid Phase Equilibria**, v. 296, pp. 133-139, 2010.
- SANTOS, J. P. L.; TAVARES, F. W.; CASTIER, M. Vapor-Liquid Equilibrium Calculations of Aqueous and Non-aqueous Binary Systems Using the Mattedi-Tavares-Castier Equation of State. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 50, pp. 102-110, 2011.
- SCHWARTZENTRUBER, J.; RENON, H. Extension of UNIFAC to high pressures and temperatures by the use of a cubic equation of state. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 28, pp. 1049-1055, 1989.

- SHIAH, I-M.; TSENG, H-C. Experimental and theoretical determination of vapor pressure of NaCl-KCl, NaBr-KBr e NaCl-CaCl₂ aqueous as 298 to 343 K. **Fluid Phase Equilibria**, v. 124, pp. 235-249, 1996.
- SIMONIN, J-P.; BERNARD, O.; BLUM, L. Ionic solutions in the binding mean spherical approximation: thermodynamic properties of mixtures of associating electrolytes. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 103, pp. 699-704, 1999.
- SMITH, D.W. Ionic hydration enthalpies. **Journal of Chemical Education**, v. 54, pp. 540-542, 1977.
- SOAVE, G. Equilibrium constants for a modified Redlich-Kwong equation of state. **Chemical Engineering Science**, v. 27, pp. 1197-1202, 1972.
- STOKES, R.H. A thermodynamic study of bivalent metal halides in aqueous solution. Part XVII Revision of data for all 2:1 and 1:2 electrolytes at 25°C, and discussion of results. **Transactions of the Faraday Society**, v. 44, pp. 295, 1948.
- TAN, S. P.; ADIDHARMA, H.; RADOSZ, M. Statistical associating fluid theory coupled with restricted primitive model to represent aqueous strong electrolytes. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 44, pp. 4442-4452, 2005.
- TAN, S. P.; ADIDHARMA, H.; RADOSZ, M. Statistical associating fluid theory coupled with restricted primitive model extended to bivalent ions: I. Single salt + water solutions. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 110, pp. 16694-16699, 2006.
- TAVARES, F. W. **Modelo Termodinâmico Semi-Empírico Aplicado a equilíbrio Líquido-Vapor e Adsorção de Misturas Gasosas**. Tese de Doutorado, Universidade Estadual do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 1992.
- VIMALCHAND, P. Thermodynamics of Multi-polar Molecules. Ph.D. Dissertation, The Johns Hopkins University, Baltimore, 1986.
- VIMALCHAND, P.; DONOHUE, M. D.; CELMINS, I. **Thermodynamics of Dipolar Molecules: The Perturbed-Anisotropic-Chain Theory**. In **Equations of State: Theories and Applications**; Chao, K. C., Robinson, R. L., Jr., Eds.; American Chemical Society: Washington, pp. 297-313, 1985;.
- WERTHEIM, M. S. Fluids with Highly Directional Attractive Forces. I. Statistical Thermodynamics. **Journal of Statistical Physics**, v. 35, pp. 19-34, 1984.

- WERTHEIM, M.S. Fluids with highly directional attractive forces. II: Thermodynamic perturbation theory and integral equations. **Journal of Statistical Physics**, v. 35, pp. 35-47, 1984.
- WILSON, G.M. Vapor-liquid equilibrium XI. A new expression for the excess free energy of mixing. **Journal of American Chemical Society**, v. 8, n. 6, pp. 127-130, 1964.
- WOLYNES, P. G. Dynamic of electrolyte solutions. **Annual Review of Physical Chemistry**, v. 31, pp. 345-376, 1980.
- WRIGHT, M. R. **An introduction to aqueous electrolyte solutions**. 1st ed., John Wiley & Sons, England, 2007.
- WU, J.; PRAUSNITZ, J. M. Phase equilibria for systems containing hydrocarbons, water, and salt: An extended Peng-Robinson equation of state. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 37, pp. 1634-1643, 1998.
- ZEMAITIS, J. F. J.; CLARK, D. M.; RAFAL, M.; SCRIVNER, N. C. **Handbook of aqueous electrolyte thermodynamics**. 1 ed. New York, Design Institute for Physical Property Data (DIPPR), 1986.
- ZUO, J. Y.; ZHANG, D.; FÜRST W. Predicting LLE in mixed-solvent electrolyte systems by an electrolyte EOS. **AIChE Journal**, v. 46, pp. 2318-2329, 2000.
- ZUO, Y-X.; FÜRST, W. Prediction of vapor pressure for nonaqueous electrolyte solutions using an electrolyte equation of state. **Fluid Phase Equilibria**, v. 138, pp. 87-104, 1997.