

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ

HELOISA MERIGO DOS SANTOS

**MODELAGEM E PREDIÇÃO DE PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS DE
MISTURAS AQUOSAS CONTENDO ELETRÓLITOS FRACOS E FORTES
EMPREGANDO A EQUAÇÃO DE ESTADO Q-ELECTROLATTICE**

**FRANCISCO BELTRÃO
2021**

HELOISA MERIGO DOS SANTOS

**MODELAGEM E PREDIÇÃO DE PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS DE
MISTURAS AQUOSAS CONTENDO ELETRÓLITOS FRACOS E FORTES
EMPREGANDO A EQUAÇÃO DE ESTADO Q-ELECTROLATTICE**

**MODELING AND PREDICTION OF THERMODYNAMIC PROPERTIES OF
AQUEOUS MIXTURES CONTAINING WEAK AND STRONG ELECTROLYTES
USING THE Q-ELECTROLATTICE EQUATION OF STATE**

Trabalho de conclusão de curso de graduação,
apresentado como requisito para a obtenção do
título de Bacharel em Engenharia Química da
Universidade Tecnológica Federal do Paraná
(UTFPR).

Orientador: Prof. Dr. André Zuber
Coorientador: Prof. Dr. Marcelo Castier

**FRANCISCO BELTRÃO
2021**

HELOISA MERIGO DOS SANTOS

**MODELAGEM E PREDIÇÃO DE PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS DE
MISTURAS AQUOSAS CONTENDO ELETRÓLITOS FRACOS E FORTES
EMPREGANDO A EQUAÇÃO DE ESTADO Q-ELECTROLATTICE**

Trabalho de conclusão de curso de graduação,
apresentado como requisito para a obtenção do
título de Bacharel em Engenharia Química da
Universidade Tecnológica Federal do Paraná
(UTFPR).

Orientador: Prof. Dr. André Zuber
Coorientador: Prof. Dr. Marcelo Castier

Data de aprovação: 26/agosto/2021

André Zuber
Doutorado
Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Marcelo Castier
Doutorado
Universidad Paraguayo Alemana / Texas A&M University at Qatar

Douglas Junior Nicolin
Doutorado
Universidade Tecnológica Federal do Paraná

“A folha de aprovação assinada encontra-se na Coordenação do Curso”

**FRANCISCO BELTRÃO
2021**

AGRADECIMENTOS

Inicialmente devo agradecer a Deus pela minha vida, por todas as oportunidades e pessoas que colocou no meu caminho. Bem como pela família que me deu, a qual sou grata imensamente por todo trabalho, compreensão e apoio durante toda minha graduação, por aceitarem meus erros e estarem sempre ao meu lado para superá-los.

Aos meus amigos que estiveram do meu lado durante todos estes anos, são tantos que não ousou nomeá-los. Vocês foram muito importantes em todas as fases desta caminhada, obrigada por serem meu suporte nas horas em que tudo ficou mais difícil, carregarei vocês comigo para sempre.

Ao meu querido orientador Prof. Dr. André Zuber agradeço por ter acreditado em mim mesmo quando nem eu acreditei. Agradeço a paciência, compreensão e principalmente por ser uma inspiração durante todos esses anos. Foi uma alegria e uma honra imensa tê-lo no meu caminho, como professor e orientador. Tenha certeza de que me espelho em você e em seu trabalho, espero um dia ser uma engenheira e uma pessoa tão boa quanto você.

Não posso deixar de expressar a honra que sinto em poder ter como meu coorientador o Prof. Dr. Marcelo Castier, um dos mestres brasileiros da termodinâmica. Poder contar com suas contribuições foi de grande valia e enriqueceram este trabalho. Muito obrigada por aceitar o convite de trabalhar conosco.

A todos que, direta ou indiretamente, contribuíram durante esta caminhada, neste trabalho e no meu crescimento. Muito obrigada!

RESUMO

Em busca de uma melhor representação de propriedades termodinâmicas de soluções aquosas contendo eletrólitos fortes e fracos, o presente estudo empregou à equação de estado Q-electrolattice duas metodologias distintas para obtenção dos parâmetros do modelo. A primeira delas leva em consideração uma abordagem publicada anteriormente na literatura, a qual foi desenvolvida especificamente para o cálculo de soluções contendo eletrólitos fortes. Nesta primeira metodologia, são testadas duas estratégias de obtenção dos parâmetros: uma considerando o ajuste da interação íon-solvente, do diâmetro iônico e da interação íon-íon; já a segunda, considera parâmetros obtidos em um trabalho anterior e ajusta apenas a interação íon-íon. A segunda metodologia, a qual foi desenvolvida integralmente neste trabalho, leva em consideração a formação de pares iônicos em solução. Nela foram testadas três estratégias de estimação, nas quais são obtidos os parâmetros de interação par iônico-solvente, diâmetro do par iônico e constante de associação. A diferença entre estas estratégias reside no fato do diâmetro do par iônico ser considerado como a média de diâmetros iônico estimados em outro trabalho, a soma desses valores ou ser ajustado livremente. Ambas as metodologias foram aplicadas ao modelo Q-electrolattice a fim de descrever propriedades como o coeficiente de atividade médio iônico e a densidades de soluções aquosas de cloretos, brometos e iodetos de lítio, sódio e potássio, soluções ácidas de HCl, HBr e HI, soluções básicas de LiOH, NaOH e KOH, bem como soluções de eletrólitos fracos como ácido acético e acetatos de lítio, sódio e potássio. Da aplicação das metodologias, o modelo Q-electrolattice torna-se capaz de calcular as referidas propriedades em valores maiores de concentração, condição na qual são encontradas as associações iônicas. Por fim, o presente trabalho ressalta que a metodologia de estimação de parâmetros considerando a formação de pares iônicos torna o modelo mais acurado tanto para os eletrólitos fortes como para os fracos.

Palavras-chave: par iônico; coeficiente de atividade médio iônico; densidade; dissociação.

ABSTRACT

In order to better represent thermodynamic properties of aqueous solutions containing strong and weak electrolytes, the present study applies two different methodologies to obtain parameters of the Q-electrolattice equation of state. The first one considers an approach previously published in the literature, which was specifically developed for the calculation of solutions containing strong electrolytes. In this first methodology, two strategies for obtaining the parameters are tested: one considering the adjustment of the ion-solvent interaction, the ionic diameter, and the ion-ion interaction; the second considers parameters obtained in a previous work and adjusts only the ion-ion interaction. The second methodology, which was fully developed in this work, takes into account the formation of ionic pairs in solution. In it, three estimation strategies were tested, in which the ion pair-solvent interaction parameter, ion pair diameter, and association constant are obtained. The difference between these strategies lies in the fact that the ion pair diameter is considered as the average of ion diameters estimated in another work, the sum of these values or is freely adjusted. Both methodologies were applied to the Q-electrolattice model in order to describe properties such as the mean ionic activity coefficient and the densities of aqueous solutions of lithium, sodium and potassium chlorides, bromides, and iodides, acidic solutions of HCl, HBr, and HI, basic solutions of LiOH, NaOH, and KOH, as well as solutions of weak electrolytes such as acetic acid and lithium, sodium and potassium acetates. From the application of the methodologies, the Q-electrolattice model becomes capable of calculating these properties at higher concentration values, a condition in which the ionic associations are found. Finally, the present work emphasizes that the parameter estimation methodology considering the formation of ionic pairs makes the model more accurate for both strong and weak electrolytes.

Keywords: ion pair; mean ionic activity coefficient; density; dissociation.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Tipos de par iônico.....	34
Figura 2 - Correlação do coeficiente de atividade médio iônico, a 298,15 K, de soluções aquosas contendo um sal de LiCl, NaCl e KCl, usando o modelo Q-electrolattice com parâmetros obtidos pela metodologia de Zuber, Checoni e Castier (2014) para sais fortes.	55
Figura 3 - Correlação da densidade, a 273,15 K e 373,15 K de soluções aquosas contendo um sal de LiCl usando o modelo Q-electrolattice com parâmetros obtidos pela metodologia de Zuber, Checoni e Castier (2014) para sais fortes.....	56
Figura 4 - Correlação da densidade, a 273,15 K e 373,15 K de soluções aquosas contendo um sal de NaCl usando o modelo Q-electrolattice com parâmetros obtidos pela metodologia de Zuber, Checoni e Castier (2014) para sais fortes.....	57
Figura 5 - Correlação da densidade, a 273,15 K e 373,15 K de soluções aquosas contendo um sal de KCl usando o modelo Q-electrolattice com parâmetros obtidos pela metodologia de Zuber, Checoni e Castier (2014) para sais fortes.....	57
Figura 6 - Correlação do coeficiente de atividade médio iônico, a 298,15 K, de soluções aquosas contendo um sal de LiCl, NaCl e KCl, usando o modelo Q-electrolattice com parâmetros obtidos pela metodologia íon-íon 5 parâmetros.	59
Figura 7 - Correlação do coeficiente de atividade médio iônico, a 298,15 K, de soluções aquosas contendo um sal de LiCl, NaCl e KCl, usando o modelo Q-electrolattice com parâmetros obtidos pela metodologia íon-íon 3 parâmetros.	61
Figura 8 - Correlação do coeficiente de atividade médio iônico, a 298,15 K, da solução aquosa contendo um sal de LiCl, usando o modelo Q-electrolattice com parâmetros obtidos pela metodologia que considera a presença do par iônico.	64
Figura 9 - Correlação do coeficiente de atividade médio iônico, a 298,15 K, da solução aquosa contendo um sal de NaCl, usando o modelo Q-electrolattice com parâmetros obtidos pela metodologia que considera a presença do par iônico.	65
Figura 10 - Correlação do coeficiente de atividade médio iônico, a 298,15 K, da solução aquosa contendo um sal de KCl, usando o modelo Q-electrolattice com parâmetros obtidos pela metodologia que considera a presença do par iônico.	66
Figura 11 - Correlação do coeficiente de atividade médio iônico, a 298,15 K, de soluções aquosas contendo um sal de LiBr, NaBr e KBr, usando o modelo Q-	

electrolattice com parâmetros obtidos pela metodologia de Zuber, Checoni e Castier (2014) para sais fortes.	70
Figura 13 - Correlação da densidade, a 273,15 K e 373,15 K de soluções aquosas contendo um sal de NaBr usando o modelo Q-electrolattice com parâmetros obtidos pela metodologia de Zuber, Checoni e Castier (2014) para sais fortes.....	71
Figura 12 - Correlação da densidade, a 273,15 K e 373,15 K de soluções aquosas contendo um sal de LiBr usando o modelo Q-electrolattice com parâmetros obtidos pela metodologia de Zuber, Checoni e Castier (2014) para sais fortes.....	71
Figura 14 - Correlação da densidade, a 273,15 K e 373,15 K de soluções aquosas contendo um sal de KBr usando o modelo Q-electrolattice com parâmetros obtidos pela metodologia de Zuber, Checoni e Castier (2014) para sais fortes.....	72
Figura 15 - Correlação do coeficiente de atividade médio iônico, a 298,15 K, de soluções aquosas contendo um sal de LiBr, NaBr e KBr, usando o modelo Q-electrolattice com parâmetros obtidos pela metodologia íon-íon 5 parâmetros.....	74
Figura 16 - Correlação do coeficiente de atividade médio iônico, a 298,15 K, da solução aquosa contendo um sal de LiBr, usando o modelo Q-electrolattice com parâmetros obtidos pela metodologia que considera a presença do par iônico.	78
Figura 17 - Correlação do coeficiente de atividade médio iônico, a 298,15 K, da solução aquosa contendo um sal de NaBr, usando o modelo Q-electrolattice com parâmetros obtidos pela metodologia que considera a presença do par iônico.	79
Figura 18 - Correlação do coeficiente de atividade médio iônico, a 298,15 K, da solução aquosa contendo um sal de KBr, usando o modelo Q-electrolattice com parâmetros obtidos pela metodologia que considera a presença do par iônico.	80
Figura 19 - Correlação do coeficiente de atividade médio iônico, a 298,15 K, de soluções aquosas contendo um sal de Lil, NaI e KI, usando o modelo Q-electrolattice com parâmetros obtidos pela metodologia de Zuber, Checoni e Castier (2014) para sais fortes.	83
Figura 20 - Correlação da densidade, a 273,15 K e 373,15 K de soluções aquosas contendo um sal de Lil usando o modelo Q-electrolattice com parâmetros obtidos pela metodologia de Zuber, Checoni e Castier (2014) para sais fortes.	84
Figura 21 - Correlação da densidade, a 273,15 K e 373,15 K de soluções aquosas contendo um sal de NaI usando o modelo Q-electrolattice com parâmetros obtidos pela metodologia de Zuber, Checoni e Castier (2014) para sais fortes.....	84

Figura 22 - Correlação da densidade, a 273,15 K e 373,15 K de soluções aquosas contendo um sal de KI usando o modelo Q-electrolattice com parâmetros obtidos pela metodologia de Zuber, Checoni e Castier (2014) para sais fortes.	85
Figura 23 - Correlação do coeficiente de atividade médio iônico, a 298,15 K, de soluções aquosas contendo um sal de LiI, NaI e KI, usando o modelo Q-electrolattice com parâmetros obtidos pela metodologia íon-íon 3 parâmetros.....	88
Figura 24 - Correlação do coeficiente de atividade médio iônico, a 298,15 K, da solução aquosa contendo um sal de LiI, usando o modelo Q-electrolattice com parâmetros obtidos pela metodologia que considera a presença do par iônico.	91
Figura 25 - Correlação do coeficiente de atividade médio iônico, a 298,15 K, da solução aquosa contendo um sal de NaI, usando o modelo Q-electrolattice com parâmetros obtidos pela metodologia que considera a presença do par iônico.	92
Figura 26 - Correlação do coeficiente de atividade médio iônico, a 298,15 K, da solução aquosa contendo um sal de KI, usando o modelo Q-electrolattice com parâmetros obtidos pela metodologia que considera a presença do par iônico	93
Figura 27 - Correlação do coeficiente de atividade médio iônico, a 298,15 K, de soluções aquosas contendo um ácido de HCl, HBr e HI, usando o modelo Q-electrolattice com parâmetros obtidos pela metodologia de Zuber, Checoni e Castier (2014) para sais fortes.	97
Figura 28 - Correlação da densidade, a 268,15 K e 373,15 K de soluções aquosas contendo um ácido de HCl usando o modelo Q-electrolattice com parâmetros obtidos pela metodologia de Zuber, Checoni e Castier (2014) para sais fortes.....	98
Figura 29 - Correlação da densidade, a 277,15 K e 298,15 K de soluções aquosas contendo um ácido de HBr usando o modelo Q-electrolattice com parâmetros obtidos pela metodologia de Zuber, Checoni e Castier (2014) para sais fortes.....	99
Figura 30 - Correlação da densidade, a 277,15 K e 298,15 K de soluções aquosas contendo um ácido de HI usando o modelo Q-electrolattice com parâmetros obtidos pela metodologia de Zuber, Checoni e Castier (2014) para sais fortes.....	99
Figura 31 - Correlação do coeficiente de atividade médio iônico, a 298,15 K, de soluções aquosas contendo um ácido de HCl, HBr e HI, usando o modelo Q-electrolattice com parâmetros obtidos pela metodologia íon-íon 5 parâmetros.....	101

Figura 32 - Correlação do coeficiente de atividade médio iônico, a 298,15 K, da solução aquosa contendo um ácido de HCl, usando o modelo Q-electrolattice com parâmetros obtidos pela metodologia que considera a presença do par iônico.	105
Figura 33 - Correlação do coeficiente de atividade médio iônico, a 298,15 K, da solução aquosa contendo um ácido de HBr, usando o modelo Q-electrolattice com parâmetros obtidos pela metodologia que considera a presença do par iônico.	106
Figura 34 - Correlação do coeficiente de atividade médio iônico, a 298,15 K, da solução aquosa contendo um ácido de HI, usando o modelo Q-electrolattice com parâmetros obtidos pela metodologia que considera a presença do par iônico.	107
Figura 35 - Correlação do coeficiente de atividade médio iônico, a 298,15 K, de soluções aquosas contendo uma base de LiOH, NaOH e KOH, usando o modelo Q-electrolattice com parâmetros obtidos pela metodologia de Zuber, Checoni e Castier (2014) para sais fortes.	110
Figura 36 - Correlação da densidade, a 273,15 K e 353,15 K de soluções aquosas contendo uma base de LiOH usando o modelo Q-electrolattice com parâmetros obtidos pela metodologia de Zuber, Checoni e Castier (2014) para sais fortes.	111
Figura 37 - Correlação da densidade, a 273,15 K e 373,15 K de soluções aquosas contendo uma base de NaOH usando o modelo Q-electrolattice com parâmetros obtidos pela metodologia de Zuber, Checoni e Castier (2014) para sais fortes.	112
Figura 38 - Correlação da densidade, a 273,15 K e 373,15 K de soluções aquosas contendo uma base de KOH usando o modelo Q-electrolattice com parâmetros obtidos pela metodologia de Zuber, Checoni e Castier (2014) para sais fortes.	112
Figura 39 - Correlação do coeficiente de atividade médio iônico, a 298,15 K, de soluções aquosas contendo uma base de LiOH, NaOH e KOH, usando o modelo Q-electrolattice com parâmetros obtidos pela metodologia íon-íon 5 parâmetros.	114
Figura 40 - Correlação da densidade, a 273,15 K e 353,15 K de soluções aquosas contendo uma base de LiOH usando o modelo Q-electrolattice com parâmetros obtidos pela metodologia íon-íon 5 parâmetros.	116
Figura 41 - Correlação da densidade, a 288,15 K de soluções aquosas contendo uma base de KOH usando o modelo Q-electrolattice com parâmetros obtidos pela metodologia íon-íon 5 parâmetros.	117

Figura 42 - Correlação da densidade, a 273,15 K e 373,15 K de soluções aquosas contendo uma base de NaOH usando o modelo Q-electrolattice com parâmetros obtidos pela metodologia íon-íon 5 parâmetros.	117
Figura 43 - Correlação do coeficiente de atividade médio iônico, a 298,15 K, de soluções aquosas contendo uma base de LiOH, NaOH e KOH, usando o modelo Q-electrolattice com parâmetros obtidos pela metodologia íon-íon 3 parâmetros.....	120
Figura 44 - Correlação do coeficiente de atividade médio iônico, a 298,15 K, da solução aquosa contendo uma base de LiOH, usando o modelo Q-electrolattice com parâmetros obtidos pela metodologia que considera a presença do par iônico.	123
Figura 45 - Correlação do coeficiente de atividade médio iônico, a 298,15 K, da solução aquosa contendo uma base de NaOH, usando o modelo Q-electrolattice com parâmetros obtidos pela metodologia que considera a presença do par iônico.	124
Figura 46 - Correlação do coeficiente de atividade médio iônico, a 298,15 K, da solução aquosa contendo uma base de KOH, usando o modelo Q-electrolattice com parâmetros obtidos pela metodologia que considera a presença do par iônico.	125
Figura 47 - Correlação do coeficiente de atividade médio iônico, a 298,15 K, de soluções aquosas contendo um sal de LiAc, NaAc e KAc, usando o modelo Q-electrolattice com parâmetros obtidos pela metodologia de Zuber, Checoni e Castier (2014) para sais fortes.	128
Figura 48 - Correlação da densidade, a 291,15 K de soluções aquosas contendo um sal de LiAc usando o modelo Q-electrolattice com parâmetros obtidos pela metodologia de Zuber, Checoni e Castier (2014) para sais fortes.	129
Figura 49 - Correlação da densidade, a 298,15 K e 313,15 K de soluções aquosas contendo um sal de NaAc usando o modelo Q-electrolattice com parâmetros obtidos pela metodologia de Zuber, Checoni e Castier (2014) para sais fortes.....	130
Figura 50 - Correlação da densidade, a 288,15 K e 328,15 K de soluções aquosas contendo um sal de KAc usando o modelo Q-electrolattice com parâmetros obtidos pela metodologia de Zuber, Checoni e Castier (2014) para sais fortes.....	131
Figura 51 - Correlação do coeficiente de atividade médio iônico, a 298,15 K, de soluções aquosas contendo um sal de LiAc, NaAc e KAc, usando o modelo Q-electrolattice com parâmetros obtidos pela metodologia íon-íon 5 parâmetros.....	133

Figura 52 - Correlação da densidade, a 291,15 K de soluções aquosas contendo um ácido de LiAc usando o modelo Q-electrolattice com parâmetros obtidos pela metodologia íon-íon 5 parâmetros.....	134
Figura 53 - Correlação da densidade, a 288,15 K e 373,15 K de soluções aquosas contendo um ácido de KAc usando o modelo Q-electrolattice com parâmetros obtidos pela metodologia íon-íon 5 parâmetros.....	135
Figura 54 - Correlação da densidade, a 298,15 K e 313,15 K de soluções aquosas contendo um ácido de NaAc usando o modelo Q-electrolattice com parâmetros obtidos pela metodologia íon-íon 5 parâmetros.....	135
Figura 55 - Correlação do coeficiente de atividade médio iônico, a 298,15 K, de soluções aquosas contendo um sal de LiAc, NaAc e KAc, usando o modelo Q-electrolattice com parâmetros obtidos pela metodologia íon-íon 3 parâmetros.....	137
Figura 56 - Correlação da densidade, a 291,15 K de soluções aquosas contendo um sal de LiAc usando o modelo Q-electrolattice com parâmetros obtidos pela metodologia íon-íon 3 parâmetros.....	138
Figura 57 - Correlação da densidade, a 298,15 K e 313,15 K de soluções aquosas contendo um sal de NaAc usando o modelo Q-electrolattice com parâmetros obtidos pela metodologia íon-íon 3 parâmetros.....	139
Figura 58 - Correlação da densidade, a 288,15 K e 328,15 K de soluções aquosas contendo um sal de KAc usando o modelo Q-electrolattice com parâmetros obtidos pela metodologia íon-íon 3 parâmetros.....	139
Figura 59 - Correlação do coeficiente de atividade médio iônico, a 298,15 K, da solução aquosa contendo um ácido de LiAc, usando o modelo Q-electrolattice com parâmetros obtidos pela metodologia que considera a presença do par iônico.....	142
Figura 60 - Correlação do coeficiente de atividade médio iônico, a 298,15 K, da solução aquosa contendo um ácido de NaAc, usando o modelo Q-electrolattice com parâmetros obtidos pela metodologia que considera a presença do par iônico.....	143
Figura 61 - Correlação do coeficiente de atividade médio iônico, a 298,15 K, da solução aquosa contendo um ácido de KAc, usando o modelo Q-electrolattice com parâmetros obtidos pela metodologia que considera a presença do par iônico.....	144
Figura 62 - Correlação do coeficiente de atividade médio iônico, a 273,15 K, de soluções aquosas contendo um ácido de HAc, usando o modelo Q-electrolattice com	

parâmetros obtidos pela metodologia de Zuber, Checoni e Castier (2014) para sais fortes.	147
Figura 63 - Correlação da densidade, a 288,15 K e 328,15 K de soluções aquosas contendo um ácido de HAc usando o modelo Q-electrolattice com parâmetros obtidos pela metodologia de Zuber, Checoni e Castier (2014) para sais fortes.....	148
Figura 64 - Correlação do coeficiente de atividade médio iônico, a 273,15 K, de soluções aquosas contendo um ácido de HAc, usando o modelo Q-electrolattice com parâmetros obtidos pela metodologia íon-íon 5 parâmetros.	149
Figura 65 - Correlação da densidade, a 288,15 K e 328,15 K de soluções aquosas contendo um ácido de HAc usando o modelo Q-electrolattice com parâmetros obtidos pela metodologia íon-íon 5 parâmetros.....	150
Figura 66 - Correlação do coeficiente de atividade médio iônico, a 298,15 K, da solução aquosa contendo um ácido de HAc, usando o modelo Q-electrolattice com parâmetros obtidos pela metodologia que considera a presença do par iônico.	153

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Referências dos dados experimentais de coeficiente de atividade médio iônico e densidade das substâncias estudadas.	53
Tabela 2 – Parâmetros do modelo Q-electrolattice para o ânion cloro, obtidos pela metodologia de Zuber, Checoni e Castier (2014) para sais fortes	54
Tabela 3 – Valores de ARD (%) considerando-se os parâmetros apresentados na Tabela 2 para o ânion cloro.....	54
Tabela 4 – Parâmetros ajustados para o íon cloro, considerando os sais LiCl, NaCl e KCl, considerando a metodologia de interação íon-íon com 5 parâmetros.	58
Tabela 5 – Valores de ARD (%) considerando-se os parâmetros apresentados na Tabela 4 para o ânion cloro.....	59
Tabela 6 – Parâmetros ajustados para o íon cloro, considerando os sais LiCl, NaCl e KCl, considerando a metodologia de interação íon-íon com 3 parâmetros	60
Tabela 7 – Valores de ARD (%) considerando-se os parâmetros apresentados na Tabela 6 para o ânion cloro.....	60
Tabela 8 – Parâmetros ajustados, considerando os sais LiCl, NaCl e KCl, levando em consideração a presença de pares iônicos	62
Tabela 9 – Comparação dos valores de grau de ionização usando a estratégia 2 de ajuste de parâmetros.....	63
Tabela 10 – Comparação dos ARD (%) obtidos para coeficiente de atividade médio iônico considerando diferentes estratégias no ajuste de parâmetros para sais de cloro	67
Tabela 11 – Parâmetros do modelo Q-electrolattice para o ânion bromo, obtidos pela metodologia de Zuber, Checoni e Castier (2014) para sais fortes	68
Tabela 12 – Valores de ARD (%) considerando-se os parâmetros apresentados na Tabela 11 para o ânion bromo	69
Tabela 13 – Parâmetros ajustados para o íon bromo, considerando os sais LiBr, NaBr e KBr, considerando a metodologia de interação íon-íon com 5 parâmetros.....	72
Tabela 14 – Valores de ARD (%) considerando-se os parâmetros apresentados na Tabela 13 para o ânion bromo	73
Tabela 15 – Parâmetros ajustados para o íon bromo, considerando os sais LiBr, NaBr e KBr, considerando a metodologia de interação íon-íon com 3 parâmetros.....	75

Tabela 16 – Valores de ARD (%) considerando-se os parâmetros apresentados na Tabela 15 para o ânion bromo	75
Tabela 17 – Parâmetros ajustados, considerando os sais LiBr, NaBr e KBr, levando em consideração a presença de pares iônicos	76
Tabela 18 – Comparação dos valores de grau de ionização usando a estratégia 2 de ajuste de parâmetros.....	77
Tabela 19 – Comparação dos ARD (%) obtidos para coeficiente de atividade médio iônico considerando diferentes estratégias no ajuste de parâmetros para sais de bromo	81
Tabela 20 – Parâmetros do modelo Q-electrolattice para o ânion iodo, obtidos pela metodologia de Zuber, Checoni e Castier (2014) para sais fortes	81
Tabela 21 – Valores de ARD (%) considerando-se os parâmetros apresentados na Tabela 1 para o ânion iodo.....	82
Tabela 22 – Parâmetros ajustados para o íon iodo, considerando os sais LiI, NaI e KI, considerando a metodologia de interação íon-íon com 5 parâmetros.....	86
Tabela 23 – Valores de ARD (%) considerando-se os parâmetros apresentados na Tabela 20 para o ânion iodo.....	86
Tabela 24 – Parâmetros ajustados para o íon bromo, considerando os sais LiI, NaI e KI, considerando a metodologia de interação íon-íon com 3 parâmetros	86
Tabela 25 – Valores de ARD (%) considerando-se os parâmetros apresentados na Tabela 22 para o ânion iodo.....	87
Tabela 26 – Parâmetros ajustados, considerando os sais LiI, NaI e KI, levando em consideração a presença de pares iônicos	88
Tabela 27 - Comparação dos valores de grau de ionização usando a estratégia 2 de ajuste de parâmetros.....	90
Tabela 28 – Comparação dos ARD (%) obtidos para coeficiente de atividade médio iônico considerando diferentes estratégias no ajuste de parâmetros para sais de iodo	94
Tabela 29 – Parâmetros do modelo Q-electrolattice para o cátion hidrogênio, obtidos pela metodologia de Zuber, Checoni e Castier (2014) para sais fortes.....	95
Tabela 30 – Valores de ARD (%) considerando-se os parâmetros apresentados na Tabela 28 para o cátion hidrogênio	96
Tabela 31 – Parâmetros ajustados para o íon hidróxido, considerando os ácidos HCl, HBr e HI, considerando a metodologia de interação íon-íon com 5 parâmetros	100

Tabela 32 – Valores de ARD (%) considerando-se os parâmetros apresentados na Tabela 30 para o cátion hidrogênio	101
Tabela 33 – Parâmetros ajustados para o íon bromo, considerando os ácidos HCl, HBr e HI, considerando a metodologia de interação íon-íon com 3 parâmetros	102
Tabela 34 – Valores de ARD (%) considerando-se os parâmetros apresentados na Tabela 32 para o cátion hidrogênio	103
Tabela 35 – Parâmetros ajustados, considerando os ácidos HCl, HBr e HI, levando em consideração a presença de pares iônicos	104
Tabela 36 - Comparação dos valores de grau de ionização usando a estratégia 2 de ajuste de parâmetros.....	105
Tabela 37 – Comparação dos ARD (%) obtidos para coeficiente de atividade médio iônico considerando diferentes estratégias no ajuste de parâmetros para ácidos de hidrogênio.....	107
Tabela 38 – Parâmetros do modelo Q-electrolattice para o ânion hidróxido, obtidos pela metodologia de Zuber, Checoni e Castier (2014) para sais fortes.....	109
Tabela 39 – Valores de ARD (%) considerando-se os parâmetros apresentados na Tabela 1 para o ânion hidróxido	109
Tabela 40 – Parâmetros ajustados para o íon hidróxido, considerando as bases LiOH, NaOH e KOH, considerando a metodologia de interação íon-íon com 5 parâmetros	113
Tabela 41 – Valores de ARD (%) considerando-se os parâmetros apresentados na Tabela 39 para o ânion hidróxido	114
Tabela 42 – Parâmetros ajustados para o íon bromo, considerando as bases LiOH, NaOH e KOH, considerando a metodologia de interação íon-íon com 3 parâmetros	118
Tabela 43 – Valores de ARD (%) considerando-se os parâmetros apresentados na Tabela 41 para o ânion hidróxido	119
Tabela 44 – Parâmetros ajustados, considerando as bases LiOH, NaOH e KOH, levando em consideração a presença de pares iônicos.....	122
Tabela 45 – Comparação dos valores de grau de ionização usando a estratégia 2 de ajuste de parâmetros.....	122
Tabela 46 – Comparação dos ARD (%) obtidos para coeficiente de atividade médio iônico considerando diferentes estratégias no ajuste de parâmetros para bases de hidróxido.....	125

Tabela 47 – Parâmetros do modelo Q-electrolattice para o ânion acetato, obtidos pela metodologia de Zuber, Checoni e Castier (2014) para sais fortes	126
Tabela 48 – Valores de ARD (%) considerando-se os parâmetros apresentados na Tabela 46 para o ânion acetato.....	127
Tabela 49 – Parâmetros ajustados para o íon acetato, considerando os sais LiAc, NaAc e KAc, considerando a metodologia de interação íon-íon com 5 parâmetros	132
Tabela 50 – Valores de ARD (%) considerando-se os parâmetros apresentados na Tabela 48 para o ânion acetato.....	132
Tabela 51 – Parâmetros ajustados para o íon acetato, considerando os sais LiAc, NaAc e KAc, considerando a metodologia de interação íon-íon com 3 parâmetro .	136
Tabela 52 – Valores de ARD (%) considerando-se os parâmetros apresentados na Tabela 50 para o ânion acetato.....	137
Tabela 53 – Parâmetros ajustados, considerando os sais LiAc, NaAc e KAc, levando em consideração a presença de pares iônicos	140
Tabela 54 – Comparação dos valores de grau de ionização usando a estratégia 2 de ajuste de parâmetros.....	141
Tabela 55 – Comparação dos ARD (%) obtidos para coeficiente de atividade médio iônico considerando diferentes estratégias no ajuste de parâmetros para o LiAc, NaAc e KAc.....	144
Tabela 56 – Parâmetros do modelo Q-electrolattice para o ânion acetato, obtidos pela metodologia de Zuber, Checoni e Castier (2014) para sais fortes	145
Tabela 57 – Valores de ARD (%) considerando-se os parâmetros apresentados na Tabela 55 para o ânion acetato.....	146
Tabela 58 – Parâmetros ajustados para o íon acetato, considerando as bases HCl, HBr e HI, considerando a metodologia de interação íon-íon com 5 parâmetros	148
Tabela 59 – Valores de ARD (%) considerando-se os parâmetros apresentados na Tabela 57 para o ânion acetato.....	149
Tabela 60 – Parâmetros ajustados para o íon acetato, considerando o ácido HAc, considerando a metodologia de interação íon-íon com 3 parâmetro.....	151
Tabela 61 – Valores de ARD (%) considerando-se os parâmetros apresentados na Tabela 59 para o cátion hidrogênio	151
Tabela 62 – Parâmetros ajustados, considerando o ácido HAc, levando em consideração a presença de pares iônicos	152

Tabela 63 – Comparação dos valores de grau de ionização usando a estratégia 2 de ajuste de parâmetros.....	152
Tabela 64 – Comparação dos ARD (%) obtidos para coeficiente de atividade médio iônico considerando diferentes estratégias no ajuste de parâmetros para o HAc...	153

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	21
1.1	Problema	24
1.2	Justificativa	25
1.3	Objetivos	25
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	27
2.1	Soluções Eletrolíticas	27
2.2	Propriedades Termodinâmicas de Soluções Eletrolíticas	28
2.2.1	Coeficiente de Atividade Médio Iônico	28
2.2.2	Densidade	33
2.3	Par Iônico	33
2.4	Constante de Associação do Par Iônico	34
2.5	Equações de Estado	35
2.5.1	Modelo SAFT	35
2.5.2	Modelo MSA	36
2.5.3	Modelo CPA	37
2.5.4	Modelo MTC	37
2.6	Q-electrolattice	38
2.6.1	Contribuição de Curto Alcance	38
2.6.2	Contribuição de Solvatação	39
2.6.3	Contribuição de Longo Alcance	40
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	42
3.1	EDEs aplicadas em sistemas eletrolíticos	42
3.2	Equações aplicadas em sistemas eletrolíticos contendo sais fracos	45
4	PROCEDIMENTOS METODOLÓGICOS	48
4.1	Simplificações do Modelo	48
4.2	A Abordagem de Pares Iônicos	49
4.2.1	Função objetivo e desvios	52
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES	53
5.1	Sais de Cloro	53
5.2	Sais de Bromo	68
5.3	Sais de Iodo	81
5.4	Ácidos	95

5.5	Bases	108
5.6	Sais de Acetato	126
5.7	Ácido Acético	145
6	CONCLUSÃO	155
	REFERÊNCIAS	158
	APÊNDICE A – Dedução da constante de associação	160
	ANEXO A – Dedução da EDE Q-electrolattice	163

1 INTRODUÇÃO

Nas indústrias químicas, para o projeto ou simulação de qualquer parte do processo, é necessária a utilização de propriedades termodinâmicas das substâncias envolvidas. O conhecimento do comportamento dessas substâncias sob determinadas condições de temperatura e pressão pode ajudar na determinação das melhores condições de operação daquele sistema. Um modelo termodinâmico eficiente e robusto, como uma equação de estado (EDE), permite a predição de vários comportamentos, por meio de cálculos de equilíbrio de fases e de propriedades volumétricas e calorimétricas. Um exemplo é a necessidade do conhecimento de propriedades térmicas, como a entalpia, para elaborar simulações de processos que envolvam o cálculo de balanço de energia (SHAHRIARI; DEGHANI, 2006). Conseqüentemente, a correlação e a predição do comportamento termodinâmico das soluções utilizando EDEs facilita o estudo de sistemas complexos presentes na indústria.

As soluções eletrolíticas têm um papel muito importante nas áreas biológicas e químicas das indústrias. Estas soluções podem ser encontradas no tratamento de efluentes, produção de fertilizantes ou na recuperação de óleos. A necessidade do conhecimento de propriedades termodinâmicas e termofísicas destas misturas ocorre no projeto de processos de eletrólise, lavagem com gases de combustão úmidos, osmose e osmose reversa de soluções aquosas, estabilização de biomoléculas e destilação reativa com um eletrólito agindo como arrastador (HELD; CAMERETTI; SADOWSKI, 2008). Por exemplo, na produção de óleo e gás, a natureza termofísica das soluções eletrolíticas pode contribuir para a produção ou inibição de hidratos de gases, para a prevenção de corrosão da tubulação e para o aumento da recuperação do óleo (LIM; YAO, 2009).

Na área da geoquímica, os eletrólitos fortes, sejam eles no formato de sal, ácido ou base, têm grande influência no processo de conversão de água marinha em água fresca em aquíferos e na produção de energia geotérmica (LIN; THOMSEN; HEMPTINNE, 2007). Na biotecnologia, podem ser utilizados para aumentar a precipitação de proteínas e conseqüentemente a cristalização em caldos de fermentação. A importância de conhecimento de características termodinâmicas também é vista na área da medicina. Há evidências que a precipitação de agregados

de proteínas podem ser responsáveis por doenças como Alzheimer, Creutzfeldt-Jacob e cataratas oculares (CAMERETTI; SADOWSKI; MOLLERUP, 2005).

A indústria farmacêutica também utiliza amplamente os eletrólitos em seus processos. Estima-se que metade das drogas utilizadas nos medicamentos é administrada na forma iônica ou na forma de sal. Além disso, dois terços desses sais são eletrólitos fracos (STAHL; WERMUTH, 2002). Estudos apontam que a constante de associação (K_{ip}) dos pares iônicos está diretamente relacionada à capacidade de absorção de algumas drogas ionicamente carregadas. Quanto maior seu valor, mais alta será a absorção, e vice-versa (JONKMAN; HUNT, 1983). Para a formação dessas entidades é feita a adição de uma espécie de carga oposta na droga com presença de íons. Eles são utilizados como meio de transporte dessas substâncias pelas membranas do corpo humano, devido a sua característica lipofílica. Após cumprir sua função, o par iônico é dissolvido ao entrar em contato com o ambiente aquoso intramembrana, voltando a sua formação iônica (SURESH; PAUL, 2011).

Diversos autores estudam a importância dos eletrólitos em seus trabalhos, como Jonkman e Hunt (1983) em "*Ion pair absorption of ionized drugs – fact or fiction?*", que trata da função das partes iônicas na absorção das drogas e sua relação com o K_{ip} . Ou Suresh e Paul (2011), que no trabalho "*Ion-paired Drug Delivery: An Avenue for Bioavailability*" relacionam o par iônico e as capacidades lipofílicas das drogas.

Alguns produtos algumas vezes requerem a mistura de sais para se obter a dosagem necessária, um exemplo é o Diclofenaco, remédio anti-inflamatório, que necessita a mistura de sais de sódio, potássio e acetatos. Porém, visando minimização de gastos, a utilização de mais de um sal é evitada. A Ranitidina, medicamento utilizado para problemas estomacais, como úlceras, refluxos e gastrite, contém cloridrato em sua composição. Esse sal é composto pelo ânion cloro e o cátion deriva de um composto orgânico, normalmente uma amina. A utilização desse cátion facilita a absorção de medicamentos pelo organismo (STAHL; WERMUTH, 2002).

Outra utilização possível dos eletrólitos na indústria farmacêutica é na estabilização das proteínas, agindo na solubilidade e na taxa de formação de agregados. Um exemplo é o sulfato de amônio que é capaz de fazer a estabilização térmica da proteína Seroalbumina bovina (STOCKAR, 2013). Já a utilização de pares iônicos como estratégia para o aumento da absorção de drogas é encontrada em

medicamentos para tratamento de problemas gastrointestinais, de pele, antivirais e de pulmão (SURESH; PAUL, 2011).

A determinação das propriedades dos compostos utilizados nas linhas de produção pode ser feita por meio das EDEs, que são equações matemáticas capazes de descrever o comportamento pressão-volume-temperatura (PVT) dos componentes de uma mistura, permitindo assim, a confecção de diagramas de equilíbrio de fases, como o diagrama pressão-temperatura (PT), o diagrama pressão-volume (PV), bem como o cálculo de diversas propriedades, como densidade, entalpia, entropia, energia de Gibbs, capacidade calorífica a pressão constante, entre outras, além de descrever as interações iônicas e moleculares por meio de seus parâmetros (SANTOS, 2010). O quesito principal que descreve o possível sucesso desses modelos termodinâmicos é a capacidade de promover previsões robustas das propriedades de sistemas multicomponentes com o mínimo de utilização de dados experimentais (CAUDLE et al., 2019)

Essas EDEs podem ser aplicadas a vários tipos de misturas, inclusive soluções eletrolíticas, mais especificamente a classe de eletrólitos fortes e fracos, que são o objeto deste trabalho de conclusão de curso. Quando o soluto do sistema é um sal, ao ser colocado em contato com um solvente formam-se íons, contendo cargas positivas e negativas. Os sais fracos não se dissociam completamente em cargas positivas ou negativas, mantendo ainda uma entidade neutra, o par iônico. Já os sais fortes separam-se completamente em cátions, entidades de carga positiva, e ânions, que possuem carga negativa (WRIGHT, 2008).

Diversos estudos de aplicações de EDEs a soluções eletrolíticas foram realizados e estão disponíveis na literatura. A EDE Q-electrolattice, desenvolvida por Zuber, Checoni e Castier (2014) é um dentre os vários modelos disponíveis. A equação demonstrou bons resultados para soluções eletrolíticas aquosas e não aquosas contendo sais fortes. Contudo, a EDE Q-electrolattice nunca foi testada na correlação e previsão de propriedades de sistemas aquosos contendo sais fracos, nos quais há a presença de um par iônico. Em razão disso, nota-se uma oportunidade de estudo a fim de avaliar a capacidade do modelo em descrever essas misturas, tão relevantes à indústria farmacêutica, como mencionado anteriormente.

1.1 Problema

Dentro do estudo do desenvolvimento de EDEs, existem várias restrições que limitam a criação de um modelo universal, capaz de ser aplicado a diferentes substâncias em distintas condições. Muitas EDEs são ajustadas para calcular propriedades de misturas em uma faixa muito específica de temperatura ou pressão. Nessas condições, os resultados podem ser aceitáveis, quando comparados a dados experimentais. Contudo, a predição das propriedades, em faixas distintas de T e P, pode levar a valores completamente divergentes dos encontrados experimentalmente.

Além disso, algumas EDEs são tão complexas, uma vez que utilizam cálculos recursivos em suas estruturas, que necessitam de um esforço computacional significativo. Caso uma ferramenta computacional adequada não esteja disponível, o tempo para o cálculo é aumentado consideravelmente (SANTOS, 2010). Segundo Santos (2010), o estudo de EDE é uma área atraente e com muito desafios na área da termodinâmica aplicada, mesmo com os grandes avanços já alcançados.

O estudo de soluções contendo eletrólitos apresenta dificuldades no momento de considerar suas cargas, efeitos da solvatação e todas as forças intermoleculares envolvidas para a correta determinação de um modelo matemático capaz de descrever seu comportamento. As soluções eletrolíticas com a presença de pares iônicos ainda são sistemas com questões que necessitam de um estudo mais aprofundado como, por exemplo, a representação adequada da interação entre os íons que formam as entidades, o tamanho da molécula, sua influência na densidade da solução e como as EDEs funcionam nesses casos. A proposta deste trabalho é buscar uma nova alternativa de cálculo de propriedades, como densidade e coeficiente de atividade médio iônico, por meio da utilização da equação de estado Q-electrolattice, a partir da determinação de seus parâmetros para soluções eletrolíticas aquosas de sais fortes e fracos. A literatura já reporta alguns estudos prévios utilizando outros modelos, como por exemplo, a equação MSA e a EDE ePC-SAFT, capazes de descrever o comportamento destes tipos de solução.

Neste trabalho, é testada a capacidade do modelo Q-electrolattice em descrever sistemas considerando a existência de pares iônicos na solução e sua concordância com os dados experimentais da literatura. Além disso, seu desempenho é comparado com o dos modelos já existentes.

1.2 Justificativa

O desenvolvimento e a aplicação de equações de estado na modelagem e predição de propriedades termodinâmicas de soluções contendo eletrólitos têm se mostrado muito desafiadores. São poucas as EDEs apresentadas na literatura que possuem a capacidade de descrever acuradamente o comportamento dessas soluções, em especial, aquelas contendo espécies iônicas que se dissociam parcialmente (pares iônicos).

Apesar de poucas, as EDEs destinadas a descrever este tipo de solução têm obtido resultados concordantes com os dados experimentais disponíveis na literatura. Uma das grandes motivações deste trabalho reside no fato de aplicar a EDE Q-electrolattice a essas soluções, situação que ainda não foi relatada pela literatura, caracterizando assim o ineditismo do trabalho. Pretende-se ajustar os parâmetros do modelo a dados experimentais e verificar possíveis relações com fenômenos físicos, como tamanho dos íons ou efeitos de solvatação.

A EDE Q-electrolattice mostrou-se uma boa opção para aplicação em soluções eletrolíticas sem a presença de pares iônicos e a sua utilização em soluções com a presença destas entidades é um processo complexo. Por exemplo, o modelo apresenta diversos parâmetros ajustáveis em sua estrutura, como diâmetros e interações entre as diferentes espécies. Desta maneira, é inviável utilizar todos os parâmetros disponíveis, uma vez que sua determinação demandaria considerável tempo e esforço computacional. Assim, faz-se necessária a correta restrição do número de parâmetros utilizados, de maneira a descrever com acurácia as propriedades das misturas, usando apenas os parâmetros de maior relevância para caracterização dessas misturas.

Esse estudo visa testar a robustez do modelo, uma vez que ao ser incorporado a um cálculo de simulação de processos, pode ampliar as condições de representação de diferentes sistemas eletrolíticos.

1.3 Objetivos

O objetivo geral do presente trabalho é investigar a capacidade da equação de estado Q-electrolattice em correlacionar e prever propriedades termodinâmicas de diversas soluções eletrolíticas contendo um sal (forte ou fraco), ácido ou hidróxido

em água. Por meio do teste de duas estratégias distintas para a mesma substância espera-se melhorar a correlação dos dados em altas concentrações de soluto, incluindo os efeitos que a presença de pares iônicos em solução causa.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Neste capítulo, apresenta-se uma compilação de conceitos teóricos pertinentes à termodinâmica de soluções eletrolíticas. São definidos termos relevantes a este trabalho, como o de eletrólitos, solventes, solução, dissociação, solvatação e par iônico, além das equações de estado.

2.1 Soluções Eletrolíticas

Eletrólitos são todas as moléculas formadas por íons que em contato com um solvente, separam-se em átomos ou moléculas carregadas em um processo denominado dissociação. Eles são caracterizados pela sua capacidade de se dissociar, sendo classificados como um eletrólito forte ou fraco. O eletrólito forte tem a capacidade de se dissociar completamente, formando espécies como o cátion, de carga positiva, e o ânion, de carga negativa. O eletrólito fraco dissocia-se em íons, porém não completamente, permanecendo ainda um par iônico na solução (RUSSELL; GUIMARÃES, 1994). A mesma classificação é feita para ácidos e bases, seguindo os mesmos critérios, eles podem ser separados em fortes e fracos dependendo da sua capacidade de dissociação em meio aquoso. Esta diferenciação de eletrólitos posteriormente é utilizada na classificação de sais que quando formados por bases e ácidos fortes são chamados de sais fortes, como o NaCl. O contrário é visto na formação de sais fracos que dependem da agregação de ácidos e bases fracas, como é o caso do metanoato de amônio. Sais formados por somente uma parte fraca, ácida ou básica, e a outra forte também são considerados fracos, pois não há a dissociação iônica completa quando em meio aquoso (WRIGHT, 2008).

Os íons são partículas que carregam uma carga elétrica e podem ser encontrados individualmente na forma gasosa, em fases condensadas (sólidos e líquidos), existem como combinações de cátions e ânions eletricamente neutras e como eletrólitos estão presentes em solução, onde os íons podem estar conectados por forças atômicas ou livres em todo o sistema (MARCUS, 2015). Morfologicamente, os íons apresentam tamanho definido quando compõem sólidos, porém, quando em contato com o solvente, devido aos efeitos de solvatação, seu tamanho efetivo é alterado. As espécies eletricamente carregadas são envolvidas pelas moléculas do solvente e adquirem comportamento diferente dependendo da carga do íon. Isso

ocorre devido às interações eletrostáticas entre o solvente e as partículas iônicas. No caso de solventes aquosos, as moléculas da água reorganizam-se em torno do íon. Por consequência, o diâmetro do íon é influenciado pelas moléculas de água existentes ao seu redor, obtendo então, um diâmetro maior que o seu original (ZUBER, 2015).

Uma solução é uma dispersão de um soluto em um solvente, ou seja, a mistura de uma substância em outra. O soluto é a substância em menor quantidade na mistura em comparação com outra, o solvente (RUSSELL; GUIMARÃES, 1994). Para sistemas eletrolíticos a escolha do meio para esta dispersão não deve ser arbitrária, algumas propriedades devem ser observadas na substância. A interação entre as moléculas do solvente e os íons do eletrólito precisa ser forte o suficiente, em termos energéticos, para superar a energia de ligação do solvente puro, ou seja, o solvente precisa ser capaz de solvatar os íons (MARCUS, 2015). A solvatação ocorre quando um soluto iônico é dissolvido em um solvente polar, as interações originais entre as moléculas de solvente sofrem uma ruptura gerando ligações íon-dipolo entre o soluto e o solvente (RUSSELL; GUIMARÃES, 1994).

Uma solução eletrolítica difere das soluções não-eletrolíticas principalmente na capacidade de conduzir eletricidade (KAUFMAN, 2006). Geralmente, sua força de condução é classificada como forte ou fraca. Uma solução fortemente condutora é composta por íons dispersos em meio aquoso, ou seja, eletrólitos fortes. Soluções compostas por íons e unidades moleculares, pares iônicos, são consideradas fracas condutoras de eletricidade. Logo, eletrólitos fracos não são bons condutores elétricos (WRIGHT, 2008).

2.2 Propriedades Termodinâmicas de Soluções Eletrolíticas

Para o desenvolvimento de modelos aplicados a soluções eletrolíticas é necessário o conhecimento de alguns fundamentos termodinâmicos. O coeficiente de atividade médio iônico, a constante de dissociação de sais e a densidade são propriedades importantes para o melhor entendimento dos sistemas de eletrólitos e os modelos aplicados a eles.

2.2.1 Coeficiente de Atividade Médio Iônico

O coeficiente de atividade caracteriza as interações íon-íon do sistema eletrolítico, quanto menor seu valor, maior a quantidade de pares iônicos (MARCUS; HEFTER, 2006). Ele representa o tamanho da influência (efetividade) de uma espécie no equilíbrio químico da reação, o coeficiente de atividade de um íon descreve seu comportamento em qualquer equilíbrio que ele participe, ou seja, para a mesma força iônica, um único valor é obtido para o coeficiente de atividade de uma espécie, independente de qual equilíbrio participe. Em uma solução de baixa força iônica, muito diluída, seu valor é igual à unidade (infinita diluição), quando a força iônica aumenta, a efetividade do íon diminui, assim como seu coeficiente de atividade. Além da concentração da solução, a carga iônica também interfere no seu valor. Quanto maior a carga da espécie menor o valor do coeficiente de atividade, para moléculas não carregadas, seu valor é próximo a um. Quando tratamos de íons de mesma carga pode-se considerar o coeficiente de atividade de ambos como aproximadamente iguais.

Para a obtenção da equação que calcula o coeficiente de atividade – a dedução aqui apresentada é baseada no trabalho de Zuber (2015) – parte-se da variação do potencial químico de um componente, a temperatura constante, de uma mistura de gases ideais (IG, do inglês *ideal gas*):

$$d\mu_i^{IG} = RT d \ln p_i \quad (1)$$

em que R é a constante universal dos gases e p_i a pressão a pressão parcial de i . Porém, a Eq. (1) é aplicada somente a gases ideais. Para que seja possível sua utilização para gases reais, Lewis propôs que a pressão parcial fosse substituída pela variável de fugacidade f :

$$d\mu_i = RT d \ln \hat{f}_i \quad (2)$$

Integrando a Eq. (2):

$$\mu_i(T, P, x) - \mu_i^\circ(T, P^\circ, x^\circ) = RT \ln \frac{\hat{f}_i(T, P, x)}{\hat{f}_i^\circ(T, P^\circ, x^\circ)} \quad (3)$$

em μ_i° e \hat{f}_i° que são o potencial químico e fugacidade da espécie i , respectivamente, em um estado de referência de temperatura T , pressão P° e composição x° .

Em baixas pressões, um gás real comporta-se como ideal. Portanto, nestas condições, a fugacidade de um componente equivale a sua pressão parcial. O potencial químico de um composto i para uma mistura de gases ideais é dado pela seguinte forma:

$$\mu_i^{IG}(T, P, x) - \mu_i^\circ(T, P^\circ, x^\circ) = RT \ln \frac{p_i}{\hat{f}_i^\circ(T, P^\circ, x^\circ)} \quad (4)$$

Subtraindo a Eq. (4) da Eq. (3):

$$\frac{\mu_i(T, P, x) - \mu_i^{IG}(T, P, x)}{RT} = \ln \frac{\hat{f}_i(T, P, x)}{p_i} = \ln \frac{\hat{f}_i(T, P, x)}{x_i P} = \ln \hat{\phi}_i \quad (5)$$

tendo $\hat{\phi}_i$ como o coeficiente de fugacidade da espécie i em uma mistura de gases reais.

Por meio de uma relação entre fugacidades de Lewis, obtém-se o conceito de atividade para se tratar de misturas de componentes em fase líquida. Considerando como estado de referência, o componente i puro, na mesma temperatura da mistura e a uma pressão conveniente obtém-se a seguinte equação:

$$\frac{\mu_i(T, P, x) - \mu_i^\circ(T, P^{\circ,i})}{RT} = \ln \frac{\hat{f}_i(T, P, x)}{\hat{f}_i^\circ(T, P^{\circ,i})} = \ln a_i(T, P, x; \hat{f}_i^\circ) \quad (6)$$

em que μ_i° é o potencial químico de referência do componente puro i e a atividade do mesmo componente na solução real é a_i .

Pela Eq. (5), tem-se que o potencial químico de um componente i em uma solução ideal (IS, do inglês *ideal solution*) é:

$$\frac{\mu_i^{IS}(T, P, x) - \mu_i^\circ(T, P^{\circ,i})}{RT} = \ln \frac{\hat{f}_i^{IS}(T, P, x)}{\hat{f}_i^\circ(T, P^{\circ,i})} \quad (7)$$

Subtraindo a Eq. (7) da Eq. (6):

$$\frac{\mu_i(T, P, x) - \mu_i^{IS}(T, P, x)}{RT} = \ln \frac{\hat{f}_i(T, P, x)}{\hat{f}_i^{IS}(T, P, x)} = \ln \gamma_i(T, P, x; f_i^{\otimes}(T, P^{\otimes, i})) \quad (8)$$

em μ_i^{IS} que é o potencial químico do componente i para uma solução ideal IS e γ_i é o coeficiente de atividade do mesmo componente na solução real.

Seguindo a regra de Lewis-Randall, quando todas as interações da mistura são do mesmo tipo e intensidade, sua representação é dada pela fugacidade da substância pura:

$$f_i^{IS}(T, P^{\otimes, i}, x) = x_i f_i^{\otimes}(T, P^{\otimes, i}) \quad (9)$$

Unindo a Eq. (9) com a Eq. (8):

$$\gamma_i = \frac{f_i(T, P, x)}{x_i f_i^{\otimes}(T, P^{\otimes, i})} = \frac{a_i(T, P, x; f_i^{\otimes})}{x_i} \quad (10)$$

Todas as equações até aqui apresentadas estão em escala molar, porém alguns trabalhos apresentados na literatura utilizam suas equações em escala molal. Neste caso a Eq. (6) é reescrita da seguinte forma:

$$\frac{\mu_i(T, P, x) - \mu_i^{\diamond}(T, P^{\diamond, i}, x)}{RT} = \ln \frac{f_i(T, P, x)}{f_i^{\diamond}(T, P^{\diamond, i}, x)} = \ln(\gamma_i^{(m)} m_i)(T, P, m; f_i^{\diamond}) \quad (11)$$

em que μ_i^{\diamond} é o potencial químico do componente i no estado de referência como solução ideal, de concentração 1 molal (1 mol de soluto por kg de solvente).

Experimentalmente não é possível medir o coeficiente de atividade individual, do cátion e do ânion, portanto é utilizado o Coeficiente de Atividade Médio Iônico que representa o valor da molécula total. Vale ressaltar que o termo “médio” não é usado como sua definição comum, mas sim, como uma quantidade média, pois o coeficiente médio iônico trata-se do coeficiente de atividade das espécies individuais seguindo as proporções estequiométricas (WRIGHT, 2008).

Partindo do potencial químico de um sal dissociado em um solvente, a equação que contabiliza o coeficiente de atividade médio iônico (γ_{\pm}) será deduzida abaixo, baseando-se no trabalho de Zuber (2015):

$$\mu_{Sal_{sol}} = \nu_c \mu_c + \nu_a \mu_a \quad (12)$$

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

A Eq. (12) pode ser reescrita da seguinte maneira para soluções eletrolíticas:

$$\mu_{Sal_{sol}} = (\nu_c \mu_c^{\diamond} + \nu_a \mu_a^{\diamond}) + \nu_c RT \ln(m_c \gamma_c) + \nu_a RT \ln(m_a \gamma_a) \quad (13)$$

Sendo que o potencial químico padrão do sal em solução aquosa é considerado na forma:

$$\mu_{Sal_{sol}}^{\diamond} = (\nu_c \mu_c^{\diamond} + \nu_a \mu_a^{\diamond}) \quad (14)$$

Substituindo a Eq. (14) na Eq. (13):

$$\mu_{Sal_{sol}} = \mu_{Sal_{sol}}^{\diamond} + RT \ln(m_c^{\nu_c} \gamma_c^{\nu_c}) + \nu_a RT \ln(m_a^{\nu_a} \gamma_a^{\nu_a}) \quad (15)$$

Uma vez que não é possível mensurar experimentalmente os coeficientes de atividade do cátion (γ_c) e do ânion (γ_a) separadamente, pois a condição geral de neutralidade elétrica torna impossível variar o número de apenas uma espécie iônica, pode-se incluir a contabilização do coeficiente de atividade médio iônico na Eq. (15) da seguinte maneira:

$$\gamma_{\pm} = \sqrt[\nu]{\gamma_c^{\nu_c} \gamma_a^{\nu_a}} \quad (16)$$

sendo que o coeficiente estequiométrico global e a molalidade média iônica definidos como:

$$v = v_c + v_a \quad (17)$$

$$m_{\pm} = \sqrt[3]{m_c^{v_c} m_a^{v_a}} \quad (18)$$

2.2.2 Densidade

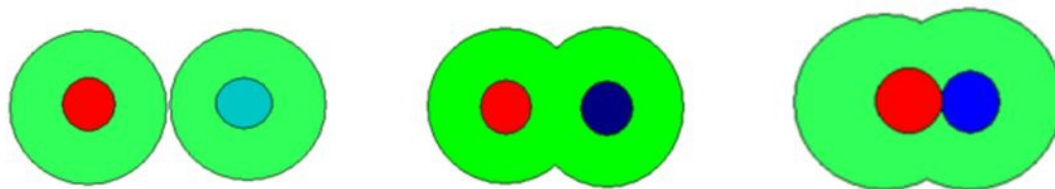
A densidade de soluções é a razão entre a massa de soluto e o volume do solvente. No caso do presente estudo, a solução tem como soluto um eletrólito e a água como solvente. Como já mencionado anteriormente, o contato entre eletrólito e água gera a dissociação, ou seja, as espécies de soluto se separam em íons de carga positiva e negativa. O solvente próximo a estes íons é comprimido pelos seus campos elétricos alterando o volume da água e conseqüentemente sua densidade. As opções para o cálculo do volume é pela equação do volume parcial molar do eletrólito, que corresponde ao volume ocupado pelos íons na solução, ou EDEs, como Peng-Robinson e Soave-Redlich-Kwong (MARCUS, 2015).

2.3 Par Iônico

Segundo Marcus e Hefter (2006), os pares iônicos são descritos como eletrólitos que mantêm unidos dois íons de cargas opostas, sendo eles o cátion e o ânion, mesmo quando colocados em um solvente. Na Figura 1 apresenta-se a formação de um par iônico. Na primeira parte, pode-se observar a total solvatação dos íons, ou seja, o solvente (representado pela porção verde) está envolvendo completamente o cátion e o ânion, que são considerados íons livres em solução. Posteriormente, os íons aproximam-se e a compartilham as moléculas do solvente. Por fim, ocorre a total aproximação dos íons com o solvente envolvendo o par iônico (TRIBBETT, 2015).

Seguindo da esquerda para a direita na Figura 1, o primeiro par de íons representa o tipo SSIPs (*Solvent-Separated Ion Pairs*), o segundo é o SIP (*Solvent-Shared Ion Pairs*) e por fim, CIP (*Contact Ion Pairs*). A partir da soma das constantes de equilíbrio dos três tipos é contabilizada a constante de associação (MARCUS, 2015).

Figura 1 - Tipos de par iônico.



Fonte: Kontogeorgis *et al.* (2018).

Em soluções eletrolíticas existe a possibilidade de não haver a completa dissociação do sal, ocorrendo a formação de pares iônicos. Isso acontece quando as interações eletrostáticas entre dois íons de cargas opostas tornam-se suficientemente grandes para que ambos se movam como uma só entidade, o par iônico. Esse fenômeno depende da natureza, carga e tamanho dos íons, além do tipo de solvente e temperatura (WRIGHT, 2008).

A presença de pares iônicos em soluções ocasiona alterações em propriedades termodinâmicas como coeficiente de atividade, coeficiente osmótico, entalpia e entropia. Uma vez que essas entidades são caracterizadas pela curta distância entre os íons de cargas opostas, sua força iônica é diminuída afetando também sua solubilidade (MARCUS; HEFTER, 2006).

Os pares iônicos podem ocorrer em soluções orgânicas ou inorgânicas, em várias concentrações e em diversos solventes. Por exemplo, soluções de eletrólitos fracos em solventes orgânicos, como a dimetilformamida, acetonitrila ou carbonato de propileno, geram pares iônicos (MARCUS; HEFTER, 2006). Misturas de solutos fracos, como cloreto de cádmio e sulfato de sódio, em meio aquoso também geram pares iônicos (HELD; SADOWSKI, 2009).

2.4 Constante de Associação do Par Iônico

Para medir a capacidade que os solutos têm de se separar em íons quando colocados em contato com o solvente, é determinada a constante de dissociação, que depende da natureza química das espécies envolvidas. Ao tratar de pares iônicos, utiliza-se o conceito de constante de associação, que se refere a tendência de não haver a separação do soluto em espécies carregadas (WRIGHT, 2008). A constante

de associação para um eletrólito 1:1 é calculada por meio da seguinte equação (MARCUS, 2015):

$$K_{ip} = \frac{\gamma_{ip}(1-\alpha)}{\gamma_{\pm}^2 m \alpha^2} \quad (19)$$

na qual, α representa a fração de íons livres, γ_{ip} o coeficiente de atividade do par iônico, γ_{\pm} o coeficiente de atividade médio iônico e m molalidade.

2.5 Equações de Estado

As Equações de Estado (EDE) são relações matemáticas que descrevem como as variáveis termodinâmicas, como pressão, temperatura, volume e composição, de sistemas contendo uma ou mais substâncias relacionam-se entre si (ROSS, 1993). Estas variáveis termodinâmicas são de suma importância para os processos realizados pelas indústrias químicas. O cálculo de propriedades termofísicas é o primeiro passo de qualquer simulação de processo químico e conseqüentemente faz-se necessário a utilização de EDEs (SHAHRIARI; DEHGHANI, 2006). Um exemplo é nos processos de extração supercrítica realizado nas indústrias alimentícias e farmacêuticas. Para a realização correta deste processo, é necessário o conhecimento da volatilidade dos componentes das misturas: estes parâmetros podem ser obtidos pelo equilíbrio de fases obtido a partir do uso de um modelo termodinâmico (OLIVEIRA; CABRAL, 1997)

A seguir, é apresentada uma breve revisão teórica sobre os principais modelos de Equações de Estado utilizados para o cálculo de propriedades de sistemas contendo eletrólitos.

2.5.1 Modelo SAFT

A Equação de Estado SAFT, *Statistical Associating Fluid Theory*, foi desenvolvida por W. G. Chapman et al. em 1989. Esta EDE leva em consideração a soma de três termos que representam contribuições de diferentes forças intermoleculares, esta soma resulta na energia residual de Helmholtz (CHAPMAN et al., 1989).

$$a^{res} = a^{seg} + a^{chain} + a^{assoc} \quad (20)$$

O termo a^{seg} refere-se a parte da energia residual de Helmholtz que representa as interações de segmento por segmento, como Lennard-Jones. O potencial de Lennard-Jones descreve o comportamento das forças atuantes em um par de átomos ou uma molécula, uma força atrativa de longa distância e uma repulsiva de menor distância. A presença de ligações que formam cadeias covalentes entre os segmentos é considerada no termo a^{chain} , como por exemplo os segmentos de Lennard-Jones. O terceiro termo, a^{assoc} , contabiliza as interações específicas de sítio por sítio em cada segmento, como as ligações de hidrogênio (CHAPMAN et al., 1989).

Posteriormente, em 2005, Cameretti e Sadowski propuseram uma alteração na EDE original, incluindo um termo que levaria em consideração a interação de moléculas carregadas, podendo então ser utilizada para sistemas eletrolíticos (CAMERETTI; SADOWSKI, 2005). Este modelo levou o nome de ePC-SAFT e considera as seguintes contribuições:

$$a^{res} = a^{seg} + a^{chain} + a^{assoc} + a^{elec} \quad (21)$$

na Eq. (22), a^{elec} é a contribuição pertinente aos íons.

2.5.2 Modelo MSA

A Equação de Estado *Mean Spherical Approximation* foi idealizada primeiramente por Lebowitz e Waisman em 1972. Posteriormente, em 1976, Blum, Høye e Triolo apresentaram uma adaptação da equação, agora considerando o diâmetro dos íons diferentes (SANTOS, 2010). A equação que representa o modelo é a seguinte:

$$\Delta A^{EX} = \Delta A^{ES} + \Delta A^{HS} \quad (22)$$

na qual, o termo ΔA^{ES} contabiliza a parte eletrostática inerente a atmosfera iônica e ΔA^{HS} refere-se à consideração de esfera rígida, ou seja, de volume finito das espécies

do soluto. Estes termos somados resultam em ΔA^{EX} , que representa o termo de energia de Helmholtz em excesso.

2.5.3 Modelo CPA

A Equação de Estado CPA, *Cubic Plus Association*, é representada pela soma da energia de Helmholtz determinada pela EDE de Soave-Redlich-Kwong (SRK), que relaciona temperatura, pressão, volume e o fator acêntrico de gases, e a EDE SAFT, que contabiliza as ligações de hidrogênio associada aos componentes, como segue (MARIBO-MOGENSEN, 2014):

$$A^r = A^{SRK} + A^{Association} \quad (23)$$

Porém, este modelo não é capaz de descrever o comportamento de soluções contendo eletrólitos, então Maribo-Mogensen, em 2014, alterou a Eq. (6) para que pudesse ser aplicada a soluções eletrolíticas. Para isso, levou em consideração as contribuições de Debye-Huckel, que contabiliza a não idealidade de soluções iônicas, e o termo de Born. A EDE e-CPA foi modelada da seguinte forma (MARIBO-MOGENSEN, 2014):

$$A^r = A^{SRK} + A^{Debye-Huckel} + A^{Born} + A^{Association} \quad (24)$$

2.5.4 Modelo MTC

A Equação de Estado Mattedi-Castier-Tavares foi inicialmente deduzida por Tavares em 1992. Seu modelo primitivo estima o efeito da pressão sobre o volume dos sistemas. Para soluções eletrolíticas a EDE MTC foi remodelada para descrever as forças repulsivas e atrativas e as ligações de hidrogênio que podem ocorrer quando se utiliza solventes polares, como a água (SANTOS, 2010). O modelo é descrito a seguir:

$$A^{MTC} = \Delta A^{MTC} + \Delta A^{MGI} \quad (25)$$

em que, ΔA^{MGI} descreve a contribuição do gás ideal e o modelo primitivo da EDE MTC, ΔA^{MTC} , contabiliza as forças repulsivas, atrativas e associativas.

Santos (2010), visando o aperfeiçoamento do modelo, propôs em seu trabalho modificações que capacitam a EDE MTC a contabilizar ligações de hidrogênio e eletrólitos. Para isso foi admitido que as moléculas polares são constituídas por três regiões: região doadora de elétrons, região receptora de elétrons e região de dispersão. Diferentemente de uma molécula polar que é formada apenas pela região de dispersão. Uma vantagem dessa EDE é a não-necessidade de inserir um termo extra proveniente de outras teorias visando contabilizar as ligações de hidrogênio. Os termos extras adicionados para descrever soluções eletrolíticas visam contabilizar as interações eletrostáticas entre íons e solventes (SANTOS, 2010).

2.6 Q-electrolattice

O nome “Q-electrolattice” tem origem das palavras “electrolyte” e “lattice”. A primeira palavra refere-se ao tipo de solução que é possível aplicar a equação, solução eletrolítica, a segunda tem relação com a teoria de que a solução pode ser representada pela união de microespaços denominados retículos e o “Q” é uma homenagem ao país no qual o modelo foi criado, Qatar. Este modelo é considerado uma extensão do modelo MTC, elaborado por Mattedi et al. (1998), no qual também se faz a consideração dos retículos (ZUBER, 2015). A equação geral dessa EDE é:

$$A(T, V, \mathbf{n}) = A^{MTC}(T, V, \mathbf{n}) + \Delta A^{Born}(T, V, \mathbf{n}) + \Delta A^{MSA}(T, V, \mathbf{n}) \quad (26)$$

em que $A^{MTC}(T, V, \mathbf{n})$ contabiliza as contribuições de curto alcance, $\Delta A^{Born}(T, V, \mathbf{n})$ representa as contribuições da solvatação e $\Delta A^{MSA}(T, V, \mathbf{n})$ as contribuições de longo alcance. As deduções dessas equações foram feitas por Zuber (2015) e são apresentadas no Anexo A.

2.6.1 Contribuição de Curto Alcance

A EDE MTC contabiliza as interações de curto alcance de atração e repulsão. Baseando-se na teoria generalizada de van der Waals a energia de Helmholtz é obtida

pela soma das contribuições atérmica (A_{at}^{MTC}) e residual (A_{resi}^{MTC}). O Modelo do Gás Reticulado (*lattice*) define a distribuição espacial das moléculas, onde o fluido com volume total (V) é representado por um retículo composto por células. O volume do retículo é fixo e ocupado por 1 mol de células. As moléculas dos fluidos são divididas em regiões com características próprias (ZUBER, 2015). Logo, a equação geral do termo MTC é:

$$A^{MTC}(T, V, \mathbf{n}) = A_{at}^{MTC}(T, V, \mathbf{n}) + A_{resi}^{MTC}(T, V, \mathbf{n}) \quad (27)$$

essa equação é deduzida e explicitada no Anexo A conforme foi apresentado no trabalho de Zuber (2016).

Essa EDE pode ser usada para modelos moleculares, modelos de contribuições dos grupos e modelos de contribuições das regiões. Quando aplicada para esse último, a molécula de água é dividida em uma região de dispersão, doador e receptor de elétrons. Isso permite que as ligações de hidrogênio sejam representadas (RAHMAN, 2017).

2.6.2 Contribuição de Solvatação

A equação que contabiliza os efeitos da solvatação foi criada por Born (1920). Nesse modelo primitivo os íons são considerados como esferas rígidas imersas em um meio de constante dielétrica uniforme. A equação de Born é utilizada na EDE Q-electrolattice para contabilizar a variação de energia de Helmholtz, necessária para descarregar e carregar um mol de íons em um sistema de volume e temperatura constantes. Essa equação é apresentada da seguinte forma:

$$\Delta A^{Born}(T, V, \mathbf{n}) = -\frac{N_A e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(1 - \frac{1}{D}\right) \sum_i \frac{n_i Z_i^2}{\sigma_i} \quad (28)$$

em que e é a carga elementar, ϵ_0 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 mesmo íon. Todos esses termos combinados contabilizam a variação da energia de Helmholtz

necessária para descarregar um mol de íons no vácuo (gás ideal) e carregá-los em um solvente dielétrico (ZUBER, 2015).

Como alguns tipos específicos de interação soluto-solvente, como as ligações de hidrogênio, são ignoradas, a equação de Born é considerada um modelo simples. Porém, sua inclusão na EDE permite uma melhor descrição qualitativa da solvatação, além de ser capaz de reproduzir a tendência de solvatação dos íons no solvente por meio da relação do diâmetro iônico, constante dielétrica e carga do íon. A constante dielétrica é calculada pelo modelo de Pottel:

$$D = 1 + (D_s - 1) \left[\frac{1 - \xi_3''}{1 + (\xi_3''/2)} \right] \quad (29)$$

em que D_s é a constante dielétrica do solvente (ZUBER, 2015). D_s e ξ_3'' são explicitados no Anexo A.

2.6.3 Contribuição de Longo Alcance

Também partindo de um modelo primitivo em que os íons são considerados esferas rígidas dispersas em um solvente dielétrico, o modelo MSA é utilizado para representar as contribuições de curto alcances presentes na solução. Diferentemente de Santos (2010), Zuber (2015) utilizou a versão mais completa do termo, no presente trabalho essa mesma forma será utilizada. O termo é explicitado a seguir:

$$\Delta A^{MSA}(T, V, \mathbf{n}) = -\frac{N_A e^2}{4\pi\epsilon_0 D} \sum_i \frac{n_i Z_i^2 \Gamma}{1 + \Gamma \sigma_i} + \frac{VRT\Gamma^3}{3\pi N_A} \quad (30)$$

em que D é a constante dielétrica definida pela Eq. (29), Γ é apresentado no Anexo A. A aplicação do modelo MSA tem gerado resultados satisfatórios para o coeficiente de atividade a concentrações moderadas de íons, principalmente quando o diâmetro das espécies é ajustado na correlação dos dados experimentais (ZUBER, 2015).

Para representar a contribuição de longo alcance é utilizado o modelo MSA. Esta, em seus cálculos, faz considerações da natureza eletrostática da solução, o volume finito da esfera rígida e a energia em excesso de Helmholtz. Assim, como na equação de Born, nela também é feita a consideração que os íons são esferas rígidas

dispersas e um solvente dielétrico (ZUBER, 2015). Tem-se então a Equação de Estado Q-electrolattice.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

O estudo de equações de estado aplicadas a soluções eletrolíticas vem sendo feito há muitos anos e tem apresentado resultados concordantes com os dados experimentais já catalogados na literatura. Abaixo, são apresentados alguns exemplos de trabalhos na literatura que abordam o desenvolvimento desses tipos de equações aplicadas a sistemas eletrolíticos, e mais especificamente, equações aplicadas a sistemas contendo eletrólitos fracos.

3.1 EDEs aplicadas em sistemas eletrolíticos

A aplicação da EDE MSA, estudada por Fawcett e Tikanen (1997), foi realizada a 12 soluções aquosas de eletrólitos fortes de proporção 1:1 (KI, KBr, KCl, KF, CsI, CsBr, CsCl, LiCl, NaCl, NaF, RbCl, LiBr) para a determinação dos coeficientes de atividade médio iônico. Os diâmetros do cátion, ânion e par iônico, e a constante de dissociação foram estimados e comparados com os valores experimentais com um desvio satisfatório de 0,2% para todos os sais. A correlação do coeficiente de atividade médio iônico apresentou bons resultados para baixas concentrações, um desvio menor que $\pm 0,005$. Os autores justificam que os resultados para altas concentrações não foram satisfatórios pela inabilidade do modelo para representar casos em que há falta de moléculas de água para envolver cada íon.

Lin, Thomsen e Hemptinne (2007) fizeram um estudo de diversas EDEs, já modeladas para soluções eletrolíticas de multicomponentes, desconsiderando pares iônicos nas seguintes soluções aquosas: CaCl_2 , NaOH, Na_2SO_4 , NaCl e HCl. As EDEs aplicadas foram MSW (*Myers, Sandler, and Wood*), mMSW (*Modified Myers, Sandler, and Wood*), eCPA e SRK+DH buscando correlacionar os parâmetros de volume molar aparente, coeficiente de atividade médio iônico, coeficiente osmótico e valores de equilíbrio sólido-líquido, com dados experimentais. Pode-se concluir deste trabalho que as propriedades foram bem descritas pelas quatro EDEs utilizadas, porém faz-se necessário ser mais cuidadoso caso haja a extrapolação para fora da região de aplicação da equação. Em contraponto a afirmação anterior, as diferentes EDEs aplicadas não apresentaram grandes diferenças de performances nos cálculos realizados e precisaram de um pequeno número de parâmetros de interação.

A modelagem da equação SAFT (*Statistical Associating Fluid Theory*) para sistemas eletrolíticos gerou diversos trabalhos buscando a melhor aplicação deste modelo a sistemas aquosos contendo eletrólitos fortes e fracos. Um exemplo é a ePC-SAFT, desenvolvida por Cameretti (2005). A diferença da equação SAFT original para a utilizada em sistemas com eletrólitos é a utilização de um termo de Debye-Hückel, que contabiliza a energia de Helmholtz das espécies carregadas na solução. Na primeira parte do trabalho, uma parceria de Held, Cameretti e Sadowski (2008), foram estudadas soluções de 115 eletrólitos fortes. A pressão de vapor (VLE), densidade (pvT) e o coeficiente de atividade médio iônico (MIAC) foram modelados para cada íon, as duas últimas propriedades (pvT e MIAC) foram ajustados para os dados experimentais. Os resultados da modelagem foram considerados razoáveis, tendo como desvio relativo os seguintes valores: 0,75% para a densidade, 3,29% para a pressão de vapor e 9,17% para o coeficiente de atividade médio iônico. O grande desvio do MIAC é explicado pela presença do par iônico para alguns sais, consideração esta que não foi contabilizada nos cálculos. A segunda parte do estudo, realizada por Held e Sadowski (2009), foi destinada a soluções eletrolíticas de sais fracos, e será mencionada posteriormente.

Outra modelagem interessante da equação SAFT é a feita no trabalho de Selam, Economou e Castier (2018) por meio da EDE eSAFT-VR Mie. Esta EDE foi criada a partir da equação SAFT-VR Mie, modelada por Lafitte (2013), acrescida dos termos de Debye-Hückel e Born, que contabilizam as interações eletrostáticas e efeitos de solvatação, respectivamente. O MIAC e a densidade foram as propriedades correlacionadas pela equação. Obteve-se um desvio relativo de 3,49% para o coeficiente de atividade médio iônico e 1,29% para a densidade. A EDE também foi utilizada para modelar os parâmetros anteriores e o coeficiente osmótico de sais múltiplos e para determinar a isoterma do MIAC.

Outra EDE que pode ser aplicada para sistemas eletrolíticos é a Q-electrolattice. Zuber (2015) aplicou esta EDE a 78 soluções eletrolíticas aquosas e 26 não aquosas, sendo 16 tendo como solvente o metanol e o restante, etanol. Todas os sistemas estudados foram de sais fortes, ou seja, sem a presença de pares iônicos. Por meio do ajuste do diâmetro iônico e da energia de interação entre solvente-íon foram correlacionadas as propriedades de MIAC e densidade da solução líquida, que tiveram como desvio relativo, para soluções aquosas, os valores de 10,55% e 2,59%, respectivamente. No estudo dos parâmetros do sistema em metanol os desvios

encontrados foram 7,09% para o MIAC e 0,67% para a densidade, e para o etanol, nesta mesma ordem, 15,15% e 1,00%. Além disso, a partir do modelo, foram calculados a pressão de vapor, coeficiente osmótico, volume molar aparente e energia de Gibbs de hidratação para todos os sistemas. No geral, os resultados obtidos foram muito satisfatórios.

Rahman (2017) utilizou a EDE mencionada no parágrafo anterior para estudar várias propriedades termodinâmicas do processo de osmose por retardo de pressão, PRO (*pressure-retarded osmosis*). Em seu trabalho, o autor estimou o poder de recuperação de duas soluções com salinidades diferentes por meio da incorporação das equações de fluxo de massa na EDE Q-electrolattice. A pressão osmótica, fluxos de sal e água, e a densidade foram calculadas e correlacionadas com dados experimentais da literatura e outros modelos, para todos os casos os resultados encontrados tiveram ótimos ajustes, comprovando que o modelo pode ser utilizado para estimar propriedades deste tipo de sistema.

A EDE eCPP (Cubic-Plus-Polar) foi estudada por Salmani, Lotfollahi e Mazloubi (2020) para a aplicação em soluções aquosas binárias de eletrólitos por meio da extensão da EDE CPP para a contabilização do termo de forças eletrostáticas de longo alcance. Três parâmetros são estimados para cada eletrólito, sendo eles o parâmetro de atração, o co-volume e a interação binária, que são ajustados aos dados de coeficiente de atividade médio iônico, coeficiente osmótico e volume molar líquido de 79 soluções aquosas de eletrólitos fortes. Os desvios absolutos relativos (AARD) encontrados foram de 1,05% para o volume molar líquido, 1,44% para o coeficiente de atividade médio iônico e 1,27% para o coeficiente osmótico. Portanto, conforme os desvios encontrados, a EDE eCPP apresentou um alto nível de precisão na predição dos parâmetros dos eletrólitos utilizados, sendo uma boa opção o estudo deste tipo de solução.

Visando atingir os grupos de eletrólitos fracos e fortes os autores Mazloumi e Shojaeian (2019) modificaram a EDE Wilson-NRF incluindo o termo de contribuição de longo alcance, surgindo então a EDE m-Wilson-NRF. Dois parâmetros são ajustados, o Δh_{ij} e Δh_{ji} , que são a entalpia entre as espécies, que foram utilizadas para a predição dos coeficientes de atividade médio iônico e coeficientes osmóticos de mais de 130 eletrólitos, que posteriormente foram correlacionados com dados experimentais. Os resultados obtidos por meio desta EDE foram satisfatórios, sendo que para eletrólitos 1:1 os desvios relativos padrão encontrados foram de 0,019 e

0,024 para o coeficiente de atividade médio iônico e coeficiente osmótico, respectivamente. Foi possível observar uma melhora dos resultados a partir da inserção do termo de contribuição de longo alcance na EDE.

Held (2020), em seu mais recente trabalho, fez uma revisão das EDEs existentes hoje na literatura e suas áreas de atuação. O autor realizou o levantamento de aproximadamente 23 modelos de Gibbs e equações de estado e notou que destes apenas 9% trabalha explicitamente com a consideração de pares iônicos na solução, mostrando a necessidade da aplicação de esforços nesta área da termodinâmica. Nesta breve revisão bibliográfica de EDEs aplicadas a sistemas eletrolíticos, fica evidente o esforço da academia em transformar este tipo de equação de forma que seja possível sua aplicação a soluções contendo sais dissociados. Seja pela adição do termo de Debye-Hückel que contabiliza a energia livre de Helmholtz das interações eletrostáticas, na EDE SAFT, ou a utilização da EDE MSA para complementar a EDE CPA, as modelagens das EDEs vêm se mostrando capazes de descrever soluções eletrolíticas satisfatoriamente.

3.2 Equações aplicadas em sistemas eletrolíticos contendo sais fracos

Para o estudo de soluções de eletrólitos fracos faz-se necessária a modelagem das EDEs de forma que a presença de um possível par iônico seja contabilizada. Sendo essa a principal diferença entre as modelagens para sais fortes ou fracos, nesta seção serão apresentados alguns estudos realizados para sistemas eletrolíticos considerando a presença de pares iônicos em seus cálculos.

Com o objetivo de estimar a constante ácida de eletrólitos fracos em misturas de água do mar, Dickson e Whitfield (1981) utilizaram o modelo de associação iônica de Garrels e Thompson (1962). Inicialmente a fração de íons livres (θ) foi considerado 1 para então a força iônica ser calculada e, de forma recursiva, novos valores para θ foram encontrados, quando θ chegou a um valor constante foi realizado o cálculo do coeficiente de atividade. Segundo os autores os resultados obtidos não foram satisfatórios, pois esse modelo não reconhece algumas interações específicas nas soluções, afetando o cálculo do coeficiente de atividade. Os autores consideram que para essa modelagem funcionar corretamente para uma solução eletrolítica com a presença de par iônico é necessário adicionar ao modelo as contribuições de interação eletrolítica e de associação.

Alguns autores focam seus trabalhos no estudo do comportamento termodinâmico de solução com a presença de par iônico, como Haghtalab e Nosrati (1998) que utilizaram o modelo NRTL-NRF (*Nonrandom Two Liquid-Nonrandom Factor*) modificado para determinar a energia de Gibbs em excesso para o cálculo do coeficiente osmótico de uma solução de ácido fosfórico. A modelagem foi realizada considerando a energia de Gibbs do sistema a soma de quatro contribuições, cátion, ânion, moléculas não dissociadas e solvente, os parâmetros da EDE foram ordenados conforme as interações envolvidas no sistema, obtendo-se, finalmente, quatro parâmetros, estes foram modelados para o coeficiente de atividade e então ajustados. O desvio obtido foi de 0,016 para o coeficiente osmótico que foi comparado com dados experimentais. A partir do modelo, também foi possível calcular o pH da solução, que resultou em uma ótima correlação dos valores da literatura.

Como mencionado na seção anterior, algumas EDEs mostraram-se capazes de calcular acuradamente propriedades termodinâmicas para soluções eletrolíticas contendo eletrólitos que se dissociam parcialmente, como ePC-SAFT e MSA. Ghotbi, Manesh e Tabhikhani (2007) utilizaram o modelo IP-MGV-MSA (*Ion Pair Modified Ghotbi-Vera Mean Spherical Approximation*), que, como o próprio nome já diz, é uma modificação do modelo MSA. Essa modificação visa a consideração do coeficiente de atividade do par iônico, que somado as contribuições de interações eletrostáticas e de esfera rígida (força de repulsão) resulta no coeficiente de atividade do sistema. Nesse trabalho, o modelo foi utilizado para correlacionar o coeficiente de atividade médio iônico de soluções aquosas de eletrólitos simétricos e assimétricos por meio do ajuste do diâmetro do cátion e ânion, e da constante de associação. Os resultados foram comparados com os valores encontrados na literatura e pelos modelos MGV-MSA e GV-MSA, EDEs que também são modificações da MSA. Os dados foram separados em dois grupos. O primeiro grupo com os sais que apresentaram baixo valor para a constante de associação, ou seja, sais com baixo valor de formação de pares iônicos. Já o segundo grupo, foram incluídos os sais que apresentaram alto valor para a constante de associação. Os desvios relativos encontrados pela EDE IP-MGV-MSA correlacionados aos dados experimentais foram de 0,34% para o primeiro grupo e 0,29% para o segundo grupo. Nesta mesma ordem, em relação as EDEs MGV-MSA e GV-MSA, os desvios encontrados foram de 0,39% e 0,73%, e 1,48% e 1,46%, respectivamente.

No estudo realizado por Held e Sadowski (2009), a ePC-SAFT foi utilizada para modelar a densidade e o MIAC de soluções aquosas contendo par iônico. Neste trabalho os autores realizaram o cálculo da constante de equilíbrio do par iônico, ou constante de associação, K_{ip} , considerando que, inicialmente, o coeficiente de atividade do par iônico é igual a um, ou seja, em solução ideal. Essa constante foi ajustada e comparada a dados experimentais encontrados na literatura para a realização da modelagem das propriedades. Os desvios relativos encontrados foram de 1,09% e 5,11% para a densidade e MIAC, respectivamente. Foi observada uma grande diferença dos valores de desvios relativos do MIAC quando é considerada a presença do par iônico nos cálculos; sem esta consideração foi obtido um desvio de 443,18% mostrando a importância da diferenciação dos sais fracos e fortes para os cálculos de propriedades.

Devido à dificuldade do modelo ePC-SAFT em descrever o comportamento de soluções eletrolíticas com sais fracos e soluções em altas concentrações Held et al. (2014) reformulou o modelo, do trabalho de 2009, e desenvolveu uma nova estratégia de cálculo dos parâmetros. Nesta nova forma, as interações de dispersão entre ânions e cátions são consideradas permitindo a correlação da densidade e do coeficiente osmótico com desvios pequenos, respectivamente, 0,6% e 1,57%, para 100 soluções eletrolíticas em diferentes solventes. Os valores obtidos para o coeficiente osmótico, solubilidade e o equilíbrio líquido-líquido foram comparados com dados experimentais e apresentaram resultados satisfatórios para altas e baixas concentrações, em diferentes temperaturas, contendo mais de um solvente (água, aminoácido, benzeno, tolueno e 1-butanol) e mais de um soluto, para eletrólitos fortes e fracos.

Os trabalhos aqui revisados apresentaram resultados satisfatórios para os cálculos das propriedades estudadas até um limite de concentração, quando esse limite é ultrapassado os valores do desvio tendem a aumentar, demonstrando dificuldades das EDEs utilizadas. Essa questão pode ser explicada pelo fato de que em altas concentrações os íons não são completamente solvatados (HELD et al., 2014).

4 PROCEDIMENTOS METODOLÓGICOS

Este trabalho utilizou a ferramenta desenvolvida por Castier (2008), que consiste em um suplemento para o software Excel[®] denominado de XSEOS (*Excess Gibbs Free Energy Models and Equations of State*). Esse suplemento contém um banco de equações que permitem o cálculo de propriedades em excesso e propriedades residuais, coeficientes de atividade ou fugacidade. Desenvolvido em linguagem VBA (*Visual Basic for Applications*), o programa XSEOS Castier e Amer (2011), baseia-se na criação de funções destinadas especificamente ao Excel[®]. Além disso, utilizou-se também a ferramenta Solver, que resolve problemas de otimização de sistemas lineares e não-lineares. Com a inserção, ou não, de restrições à faixa de busca, a ferramenta determina o valor de uma ou mais células da planilha estudada, minimizando ou maximizando uma função objetivo (ZUBER, 2015).

4.1 Simplificações do Modelo

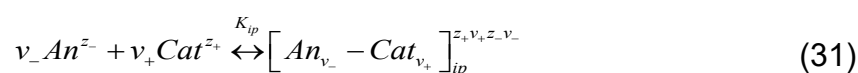
A família de equações electrolattice já foi utilizada nos trabalhos de Santos (2010), Zuber (2013), Zuber et al. (2014) e Zuber (2015). Em todos foram propostas modificações na metodologia de determinação de parâmetros dos sistemas eletrolíticos analisados. Uma dessas alterações foi na estratégia utilizada para a obtenção dos parâmetros do sistema e na forma de considerar o diâmetro da espécie. Santos (2010) utilizou em seu trabalho a estratégia de estimação dos parâmetros de sistemas eletrolíticos com as considerações específicas ao sal, o diâmetro foi estimado também para o sal. Já Zuber (2013) estimou os parâmetros eletrolíticos para os sais e íons, e o diâmetro iônico em seu estudo foi considerado fixo ao íon. Nos trabalhos posteriores (Zuber et al, 2014; Zuber, 2015), foram ajustados dois parâmetros por íon, sendo a interação íon-água e o diâmetro iônico. Essa abordagem também é empregada na presente pesquisa, usando para isso os parâmetros iônicos reportados pelos autores.

Visando desprezar a nulidade do fator de linearidade (ℓ) Santos (2010) e Zuber (2013) utilizaram seis parâmetros referentes aos solventes puros. Nos trabalhos de 2014 e 2015, os autores consideraram sete parâmetros ajustáveis ao solvente e o fator de linearidade diferente de zero. Os valores dos parâmetros para a água apresentados nesses trabalhos são os mesmos aplicados no presente estudo.

Uma das simplificações impostas por Zuber et al. (2014) e Zuber (2015) ao modelo Q-electrolattice negligencia quaisquer interações entre íons em solução. Neste trabalho, propõe-se o ajuste de um parâmetro de interação adicional entre cátion e ânion. Vale destacar que interações do tipo cátion-cátion e ânion-ânion continuam sendo consideradas nulas, e que as interações do tipo cátion-ânion e ânion-cátion são iguais. A obtenção deste parâmetro serve para avaliar a influência deste tipo de interação na modelagem de propriedades termodinâmica, especialmente o coeficiente de atividade, em concentrações maiores que 4,0 molal. Em concentrações maiores que essa, as interações entre as espécies em solução podem se tornar muito significativas. O emprego deste parâmetro visa melhorar a descrição das propriedades calculadas pelo modelo Q-electrolattice nessas condições de concentração, tanto para sais fortes quanto para sais fracos.

4.2 A Abordagem de Pares Iônicos

Held et al. (2008) utilizaram a estratégia específica de interação do íon para soluções eletrolíticas de sais fortes desconsiderando a presença de pares iônicos. Posteriormente, essa mesma estratégia foi aplicada para soluções eletrolíticas com a presença dos pares iônicos (HELD; SADOWSKI, 2009). Esse trabalho serviu como inspiração e referência para o presente estudo, pois apresenta um caminho possível de ser seguido para considerar a presença dos pares iônicos na solução, utilizando o modelo Q-electrolattice. Assim, a abordagem do emprego de pares iônicos pode ser feita considerando-se uma reação de dissociação estequiometricamente equilibrada entre o eletrólito completamente dissociado e o par iônico:



em que \mathcal{V} é o coeficiente estequiométrico dos íons e z sua valência.

O procedimento de cálculo da inclusão de pares iônicos em sistemas eletrolíticos contendo sais fortes e fracos, inédito para o modelo Q-electrolattice, é descrito detalhadamente a seguir:

Para o início do cálculo é necessário determinar a temperatura e pressão em que será realizado o estudo e a obtenção dos dados experimentais da literatura.

Então, é inserido um valor para a molalidade e a constante de associação (K_{ip}^m), igual ao valor experimental encontrado no trabalho de Held e Sadwoski (2009). No primeiro passo da iteração os coeficientes de atividade médio iônico e do par iônico assumem valores unitários, considerando que se trata de uma solução ideal. Então a equação polinomial, Eq. (19), para o valor de α é resolvida pelo método de Bháskara:

$$K_{ip}^m m_s (\gamma_{\pm}^m)^2 \alpha^2 + \gamma_{ip} \alpha - \gamma_{ip} = 0 \quad (32)$$

Posterior a esse cálculo, é feita a determinação das frações molares pela seguinte equação:

$$x_i = \frac{m_{sal} - \alpha m_{sal}}{m_{sal} - \alpha m_{sal} + 2\alpha m_{sal} + \frac{1}{M_{solv}}} \quad (33)$$

em que i é a espécie estudada (cátion, ânion e par iônico), m_{sal} é a molalidade do sal e M_{solv} é a massa molar do solvente. A partir das frações encontradas é possível realizar o cálculo do coeficiente de atividade médio iônico (MIAC):

$$\gamma_{\pm}^m = \left((\gamma_+^m)^{\nu_+} (\gamma_-^m)^{\nu_-} \right)^{1/\nu} \quad (34)$$

em que γ_+^m e γ_-^m são os coeficientes de atividade, calculados pela Eq. (35), do cátion e do ânion, respectivamente.

$$\gamma_i^m(T, P, \mathbf{n}) = x_s \left[\frac{\phi_i(T, P, \mathbf{n})}{\phi_i(T, P, x_s = 1)} \right] \quad (35)$$

em que $\phi_i(T, P, \mathbf{n})$ é o coeficiente osmótico em uma certa temperatura, pressão e número de mols, $\phi_i(T, P, x_s = 1)$ é a pressão osmótica a infinita diluição e x_s é a fração molar do solvente, dada por:

$$x_s = \left(\frac{1}{1 + \nu m M_s} \right) \quad (36)$$

na qual ν é a soma dos coeficientes estequiométricos da reação, m a molalidade da solução e M_s a massa molar do solvente. Então novos valores para γ_{\pm}^m e γ_{ip} são encontrados e o cálculo segue de forma iterativa para todas as molalidades estudadas.

Ressalta-se que mesmo sabendo que o coeficiente de atividade do par iônico (γ_{ip}) é um valor diferente de um, no trabalho de Held e Sadowski (2009) ele foi igualado a esse valor para facilitar os cálculos do coeficiente de atividade médio iônico. Após a estimativa dos parâmetros, o valor de K_{ip} foi ajustado ao valor experimental do MIAC visando minimizar a função objetivo. Finalmente, os resultados obtidos foram comparados com os dados retirados da literatura (HELD; SADOWSKI, 2009). Neste trabalho, optou-se por não fazer a imposição do γ_{ip} igual à unidade, o que torna a descrição deste tipo de solução mais próxima da realidade. Ademais, optou-se por não se fazer o ajuste do valor de K_{ip} ao valor experimental do MIAC por não encontrar o valor da propriedade para todas as soluções analisadas neste trabalho.

Ademais, destaca-se também a necessidade de se considerar o diâmetro do par iônico nesta abordagem. Held e Sadowski (2009) consideraram que esse diâmetro poderia ser calculado a partir dos parâmetros ajustáveis dos diâmetros dos íons separadamente. Os autores utilizaram a soma dos diâmetros iônicos ponderados pelos seus coeficientes estequiométricos como uma forma de reduzir o número de parâmetros ajustáveis aplicados ao modelo. A equação é apresentada a seguir (HELD; SADOWSKI, 2009):

$$\sigma_{ip} = \frac{\nu_+ \sigma_+ + \nu_- \sigma_-}{\nu} \quad (337)$$

O emprego desta equação também foi avaliado neste trabalho. Para isso, os resultados apresentados utilizando-se essa abordagem são identificados nas planilhas de parâmetros com a denominação “média”. Contudo, testaram-se também outras abordagens que não foram avaliadas por Held e Sadowski (2009), como a utilização da soma dos diâmetros, a qual será apresentada como “soma”, e o ajuste de um parâmetro específico para caracterizar o diâmetro do par iônico, cuja

identificação resume-se a “livre”, uma vez que não são impostas restrições para o valor do referido parâmetro.

4.2.1 Função objetivo e desvios

Para a estimação dos parâmetros por meio da ferramenta Solver, com o método GRG (*Generalized Reduced Gradient*) de otimização, é necessário a minimização de uma função objetivo, visando atingir o resultado mais próximo possível do experimental com o menor desvio possível. A função objetivo utilizada neste trabalho é calculada por meio da seguinte equação:

$$FO = \sum_{i=1}^{i=n} \left(\frac{x^{calc} - x^{exp}}{x^{exp}} \right)^2 \quad (38)$$

em que FO corresponde à função objetivo a ser minimizada, a qual é calculada considerando n pontos para uma dada propriedade termodinâmica, cujos valores x^{calc} e x^{exp} representam o valor desta propriedade obtido pelo modelo Q-electrolattice e aquele obtido de forma experimental, respectivamente.

O desvio percentual foi calculado por meio do desvio relativo absoluto (em inglês *absolut relative deviation*, ARD) apresentado a seguir:

$$ARD(\%) = \sum_{i=1}^{i=n} \frac{1 - x^{calc}}{x^{exp}} \cdot 100\% \quad (39)$$

sendo x^{calc} e x^{exp} o valor da propriedade obtido pela EDE Q-electrolattice e aquele obtido de forma experimental, respectivamente, para n pontos desta propriedade termodinâmica.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Nesta seção são apresentados os resultados obtidos para os sete grupos de substâncias analisados neste trabalho, sendo cinco deles para substâncias consideradas fortes, como os sais de cloro (LiCl, NaCl e KCl), sais de bromo (LiBr, NaBr, KBr), sais de iodo (LiI, NaI e KI), ácidos (HCl, HBr e HI) e bases (LiOH, NaOH e KOH), e dois considerados fracos, como os sais de acetato (LiAc, NaAc e KAc) e o ácido acético (AcOH). Para a correlação das propriedades estudadas foram utilizados dados experimentais das referências apresentadas abaixo:

Tabela 1 - Referências dos dados experimentais de coeficiente de atividade médio iônico e densidade das substâncias estudadas.

Substâncias	Coeficiente de atividade médio iônico	Densidade
Cloretos	LOBO, V. M. M.; QUARESMA, J., 1989.	WASHBURN, E. W.; WEST, C. J.; DORSEY, N. E., 2003.
Brometos	LOBO, V. M. M.; QUARESMA, J., 1989.	WASHBURN, E. W.; WEST, C. J.; DORSEY, N. E., 2003.
Iodetos	LOBO, V. M. M.; QUARESMA, J., 1989.	WASHBURN, E. W.; WEST, C. J.; DORSEY, N. E., 2003.
Ácidos	ROBINSON, R. A.; STOKES, R. H., 1949.	WASHBURN, E. W.; WEST, C. J.; DORSEY, N. E., 2003.
Bases	ROBINSON, R. A.; STOKES, R. H., 1949.	WASHBURN, E. W.; WEST, C. J.; DORSEY, N. E., 2003.
Acetatos	ROBINSON, R. A.; STOKES, R. H., 1949.	Internacional Critical Tables of Numerical Data, Physics, Chemistry and Technology; National Research Council (U.S), 1926.; LOBO, V. M. M.; QUARESMA, J., 1989.; KHARAT, S. J., 2007.
Ácido acético	RYSSELGERGHE, P. V., 1935.	KHARAT, S. J., 2007.

Fonte: Autoria própria (2021).

5.1 Sais de Cloro

Os autores Zuber, Checoni e Castier (2014) empregaram em um de seus estudos a EDE Q-electrolattice para descrever propriedades termodinâmicas de sais fortes. Nesse trabalho, estão incluídos alguns sais de cloro como LiCl, NaCl e KCl. Aqui serão apresentados os parâmetros encontrados por esses autores em comparativo aos resultados encontrados por outras metodologias aplicadas a esta mesma EDE e nesse grupo de sais. A obtenção dos parâmetros do íon Cl^- , interação

cloro-água e diâmetro iônico, foram estimados a partir de dados de coeficiente de atividade médio iônico a 298,15 K e densidades a diferentes temperaturas das soluções aquosas compostas pelos sais. Os resultados para interação cloro-água ($\mu_{\text{Cl-H}_2\text{O}}$) e diâmetro iônico (σ_{Cl}) encontrados por Zuber, Checoni e Castier (2014) estão apresentados na Tabela 2.

Tabela 2 – Parâmetros do modelo Q-electrolattice para o ânion cloro, obtidos pela metodologia de Zuber, Checoni e Castier (2014) para sais fortes

$\mu_{\text{Cl-H}_2\text{O}}$ (K)	σ_{Cl} (Å)
-1300,8669	2,3479

Fonte: A autoria própria (2021).

Na Tabela 3, constam os desvios obtidos para o coeficiente de atividade médio iônico (MIAC) e densidade para os três sais estudados. Os desvios resultantes da estimação da densidade são pequenos, sendo o melhor resultado para a solução aquosa de cloreto de lítio, com um valor de 0,21%. Para o coeficiente de atividade médio iônico a solução de NaCl obteve o menor desvio (2,25%). Percebe-se que a solução aquosa de cloreto de potássio obteve os maiores desvios para ambas as propriedades, para a densidade 0,60% e para o coeficiente de atividade médio iônico 2,92%.

Tabela 3 – Valores de ARD (%) considerando-se os parâmetros apresentados na Tabela 2 para o ânion cloro

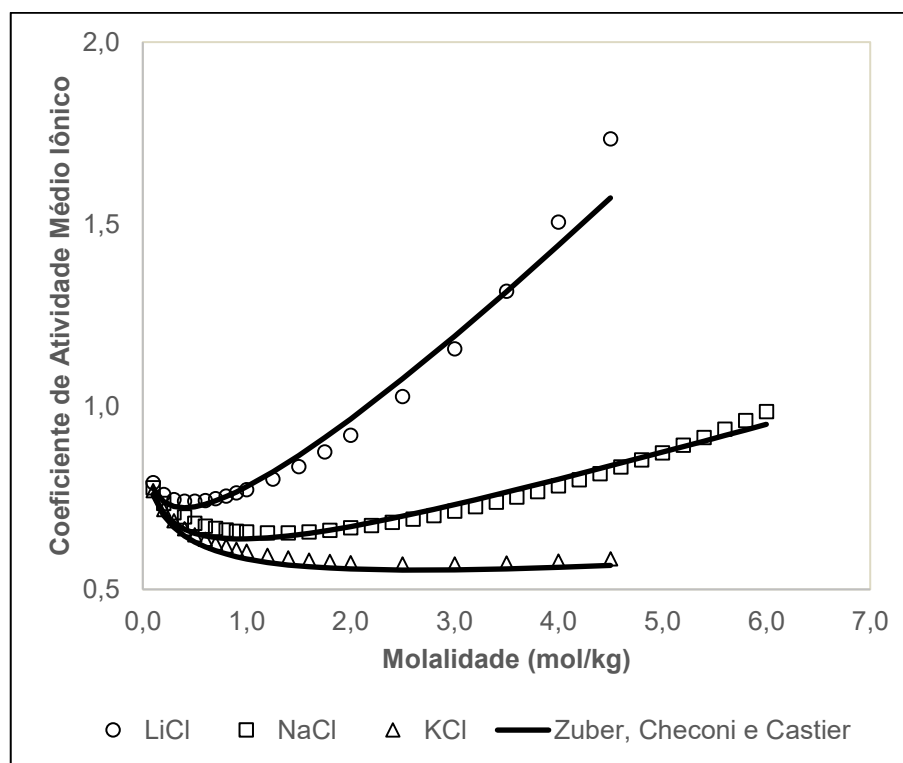
Sal	MIAC	Densidade
LiCl	2,73	0,21
NaCl	2,25	0,33
KCl	2,92	0,60
Média	2,63	0,38

Fonte: A autoria própria (2021).

Abaixo, na Figura 2, são apresentados os resultados gráficos obtidos para o coeficiente de atividade médio para as soluções aquosas de cloro encontrados a partir dos parâmetros apresentados na Tabela 2 para o modelo Q-electrolattice. Para a curva que representa os dados do cloreto de lítio, nota-se que ela é levemente subestimada até 1,0 mol/kg, onde é superestimada até 3,5 mol/kg, e então é subestimada novamente, ficando distante dos pontos experimentais em altas concentrações. A curva da solução de NaCl apresenta o mesmo comportamento, porém é subestimada inicialmente até 1,5 mol/kg, e então subestimada até 5,0 mol/kg, onde é subestimada novamente. Contrariamente das demais, a curva que representa

os dados para a solução de cloreto de potássio é levemente subestimada em todo trajeto, porém fica mais próxima dos pontos experimentais nas concentrações mais altas.

Figura 2 - Correlação do coeficiente de atividade médio iônico, a 298,15 K, de soluções aquosas contendo um sal de LiCl, NaCl e KCl, usando o modelo Q-electrolattice com parâmetros obtidos pela metodologia de Zuber, Checoni e Castier (2014) para sais fortes.

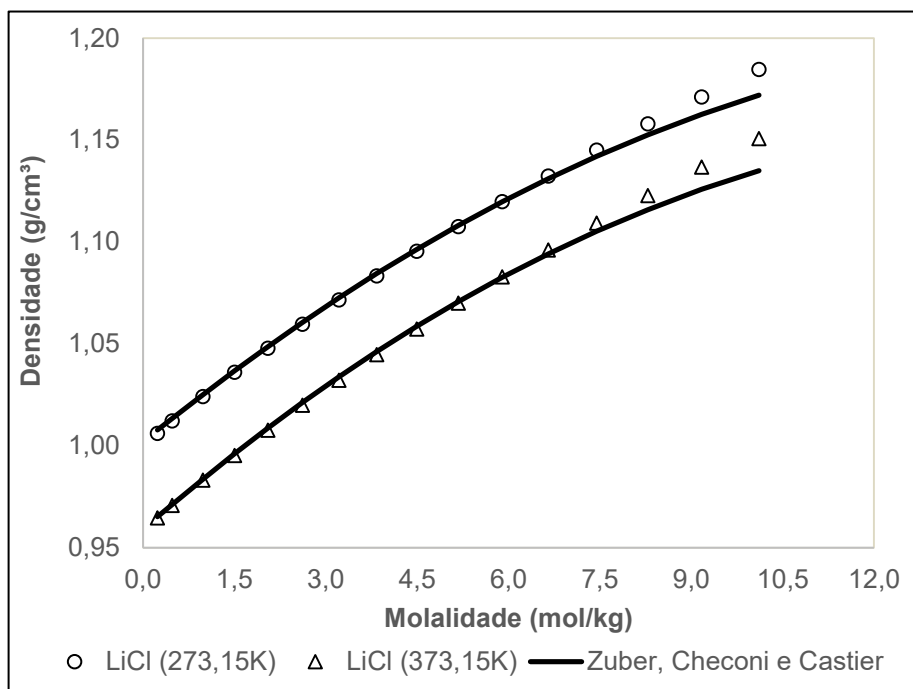


Fonte: Autoria própria (2021).

Na **Figura 3** estão apresentados graficamente os valores de densidade encontrados para a solução aquosa de cloreto de lítio para as temperaturas de 273,15 K e 373,15 K, no gradiente de concentração de 0,24 mol/kg à 10,11 mol/kg para a metodologia utilizada por Zuber, Checoni e Castier (2014). Para ambas as temperaturas, as curvas estão bem ajustadas até 6,0 mol/kg, onde são subestimadas para as concentrações mais altas. Os resultados encontrados para a solução de NaCl a 273,15 K e 373,15 K com a molalidade variando de 0,17 mol/kg para 6,01 mol/kg são apresentados na **Figura 4**. Observa-se que para a menor temperatura a curva começa bem ajustada e a partir de aproximadamente 1,0 mol/kg é subestimada, permanecendo assim é um último ponto de concentração. Para a temperatura de 373,15 K a curva começa está bem ajustada em todas as concentrações. As curvas encontradas para a solução de cloreto de potássio com a concentração variando de

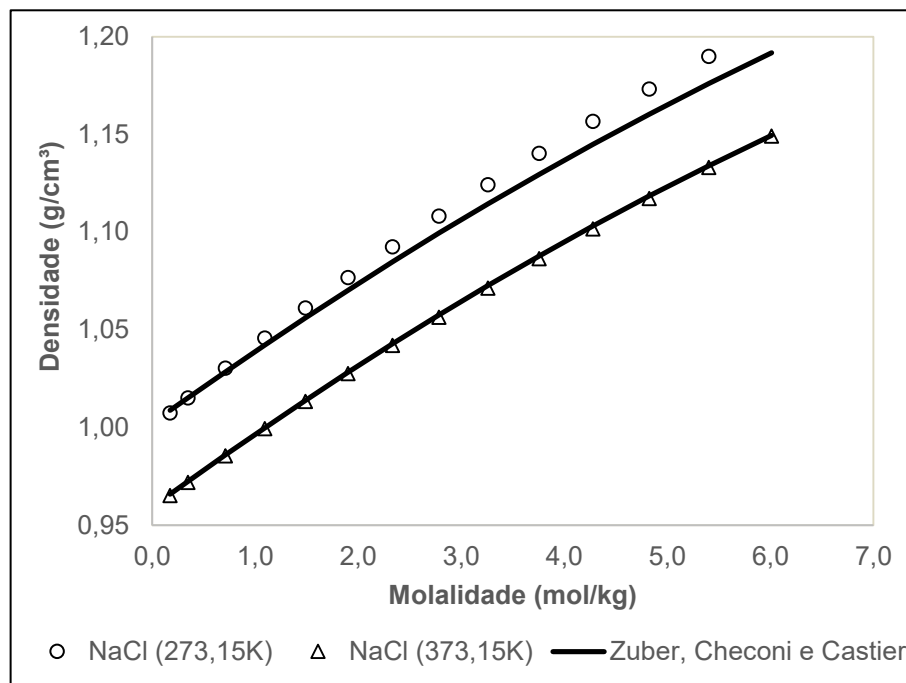
0,14 mol/kg a 3,78 mol/kg estão bem ajustadas até 0,5 mol/kg onde, para ambas as temperaturas, são subestimadas até o final como apresentado na Figura 5.

Figura 3 - Correlação da densidade, a 273,15 K e 373,15 K de soluções aquosas contendo um sal de LiCl usando o modelo Q-electrolattice com parâmetros obtidos pela metodologia de Zuber, Checoni e Castier (2014) para sais fortes.



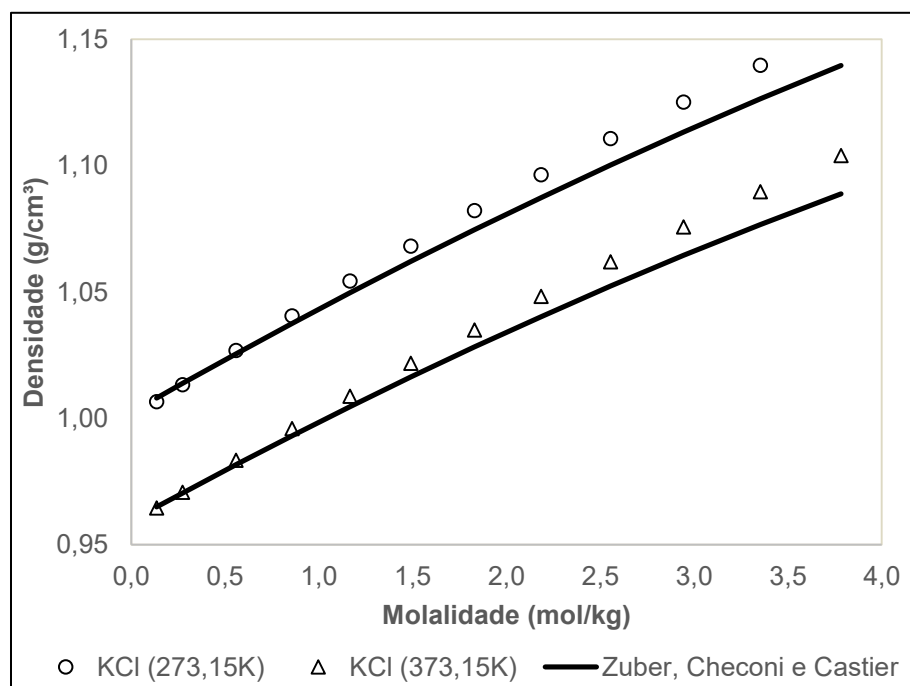
Fonte: Autoria própria (2021).

Figura 4 - Correlação da densidade, a 273,15 K e 373,15 K de soluções aquosas contendo um sal de NaCl usando o modelo Q-electrolattice com parâmetros obtidos pela metodologia de Zuber, Checoni e Castier (2014) para sais fortes.



Fonte: Autoria própria (2021).

Figura 5 - Correlação da densidade, a 273,15 K e 373,15 K de soluções aquosas contendo um sal de KCl usando o modelo Q-electrolattice com parâmetros obtidos pela metodologia de Zuber, Checoni e Castier (2014) para sais fortes.



Fonte: Autoria própria (2021).

A metodologia utilizada por Zuber, Checoni e Castier (2014) para os sais de cloro obteve bons resultados para a densidade, o coeficiente de atividade médio iônico apresentou resultados satisfatórios em baixas concentrações e, quando elas são maiores, um maior desvio é percebido. Porém, são resultados esperados, tendo em vista que se trata de sais fortes testados com uma metodologia que utiliza essa consideração em seus cálculos, corroborando com a premissa de dissociação completa em meio aquoso.

Os resultados encontrados pela metodologia que contabiliza as interações íon-íon com a utilização de cinco parâmetros dos sais de cloro em meio aquoso são apresentados na Tabela 4. O valor encontrado para a interação $\text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$ é próximo do valor obtido pela metodologia anterior (Tabela 2), o diâmetro iônico apresentou um resultado ainda mais próximo quando comparado com a outra propriedade, tendo uma alteração somente a partir da segunda casa decimal. Os resultados encontrados para as interações íon-íon dos sais de Li e K são positivos, sendo que $\text{K}^+ - \text{Cl}$ obteve o maior valor absoluto (3000,0000 K), a interação para o sal de sódio apresentou o único resultado negativo e o menor, 1011,4325 K (valor absoluto), em comparação aos demais.

Tabela 4 – Parâmetros ajustados para o íon cloro, considerando os sais LiCl, NaCl e KCl, considerando a metodologia de interação íon-íon com 5 parâmetros.

$\mu_{\text{Cl-H}_2\text{O}}$ (K)	σ_{Cl} (Å)	$\mu_{\text{Li-Cl}}$ (K)	$\mu_{\text{Na-Cl}}$ (K)	$\mu_{\text{K-Cl}}$ (K)
-1316,7875	2,3519	1843,2642	-1011,4325	3000,0000

Fonte: Autoria própria (2021).

Os desvios encontrados para esta metodologia são apresentados na Tabela 5. Observa-se que para o cloreto de lítio houve um aumento de 0,10 no desvio do coeficiente de atividade médio iônico. Contrariamente, os desvios encontrados para as soluções aquosas de cloreto de sódio e potássio diminuíram em uma escala de 0,02 e 0,16, respectivamente. Os resultados gráficos para essas propriedades são apresentados nas **Figura 6**. Nota-se que a curva para LiCl está subestimada até 1,0 mol/kg, e então é superestimada até 3,5 mol/kg, onde é subestimada novamente até o final. Para a solução de cloreto de sódio a curva obtida com o modelo encontra-se subestimada até 2,0 mol/kg, onde é superestimada até 5,0 mol/kg e então subestimada novamente. Como na Figura 2, a curva que apresenta os dados encontrados para cloreto de potássio está levemente subestimada, porém neste caso encontra-se mais próximo dos dados experimentais em altas concentrações. É

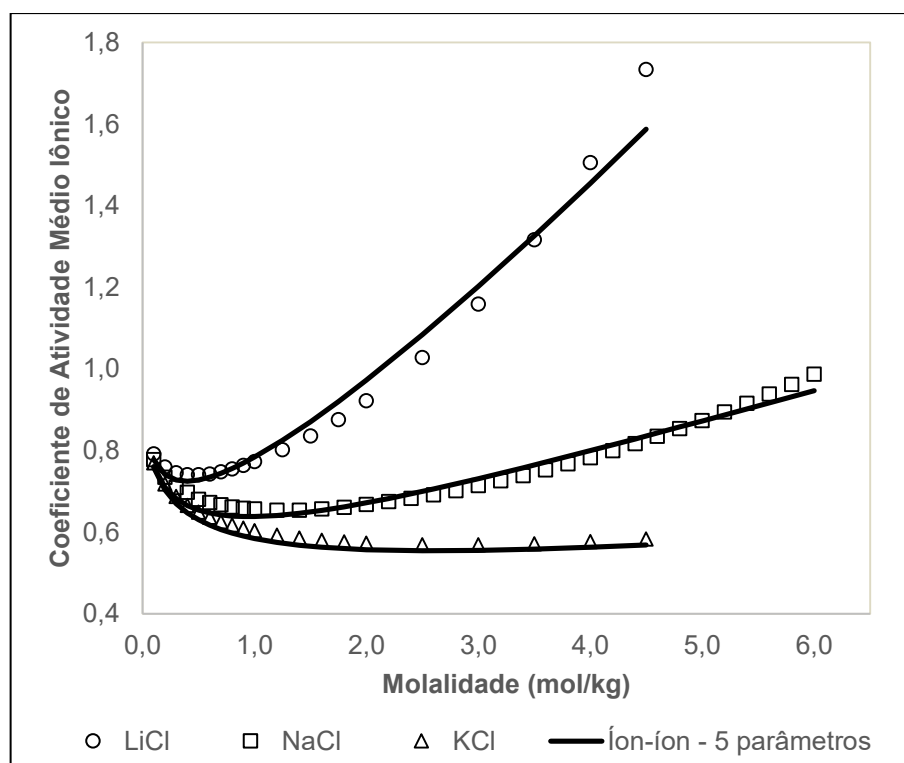
possível observar que as diferenças de desvios encontradas para o MIAC se apresentam graficamente nos pontos de subestimação/superestimação e proximidade das curvas com os pontos finais das altas concentrações. A densidade não apresentou alterações em seus desvios quando as metodologias são comparadas, logo, as curvas que representam seus resultados obedecem ao mesmo comportamento apresentado na **Figura 3**, **Figura 4** e **Figura 5**.

Tabela 5 – Valores de ARD (%) considerando-se os parâmetros apresentados na Tabela 4 para o ânion cloro

Sal	MIAC	Densidade
LiCl	2,83	0,21
NaCl	2,23	0,33
KCl	2,76	0,60
Média	2,61	0,38

Fonte: Autoria própria (2021).

Figura 6 - Correlação do coeficiente de atividade médio iônico, a 298,15 K, de soluções aquosas contendo um sal de LiCl, NaCl e KCl, usando o modelo Q-electrolattice com parâmetros obtidos pela metodologia íon-íon 5 parâmetros.



Fonte: Autoria própria (2021).

A utilização dessa metodologia, que segue desconsiderando a presença de pares iônicos na solução, apresenta um bom ajuste dos dados e poucas alterações

de desvios entre métodos. Sobre a utilização de parâmetros de interação entre íons percebeu-se pouca influência destes nos valores das propriedades, principalmente no diâmetro iônico, o que pode justificar a não alteração dos desvios da densidade, tendo em vista que o parâmetro de diâmetro tem uma grande influência nessa propriedade.

Tabela 6 – Parâmetros ajustados para o íon cloro, considerando os sais LiCl, NaCl e KCl, considerando a metodologia de interação íon-íon com 3 parâmetros

$\mu_{\text{Cl-H}_2\text{O}}$ (K)	σ_{Cl} (Å)	$\mu_{\text{Li-Cl}}$ (K)	$\mu_{\text{Na-Cl}}$ (K)	$\mu_{\text{K-Cl}}$ (K)
-1300,8669	2,3479	1762,9041	-692,0937	11945,1408

Fonte: Autoria própria (2021).

Tabela 7 – Valores de ARD (%) considerando-se os parâmetros apresentados na Tabela 6 para o ânion cloro

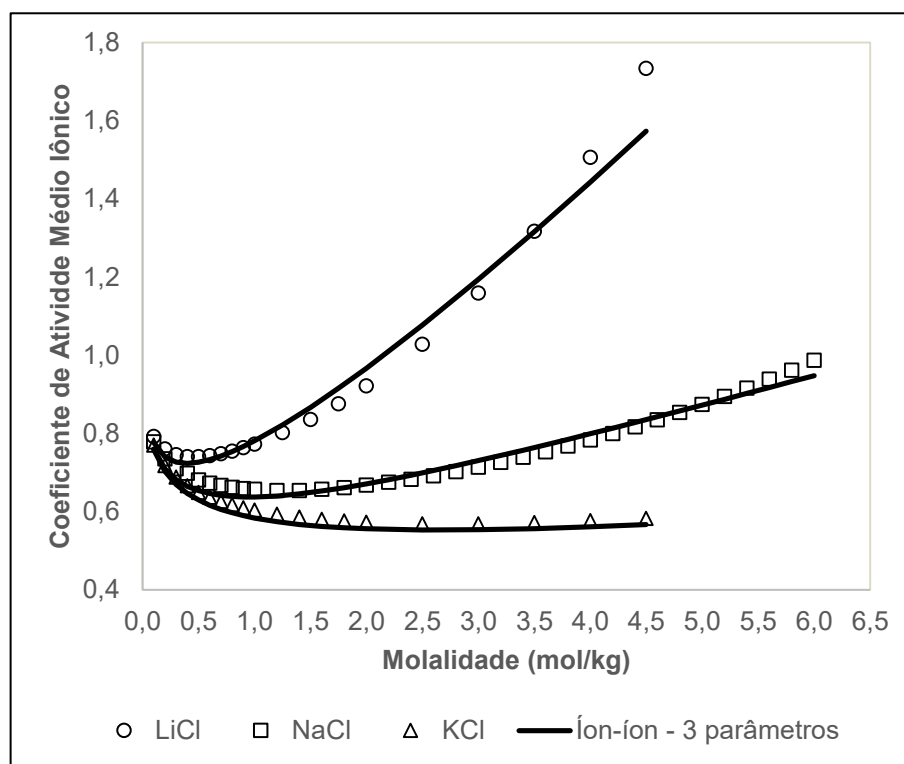
Sal	MIAC	Densidade
LiCl	2,73	0,21
NaCl	2,21	0,33
KCl	2,86	0,60
Média	2,60	0,38

Fonte: Autoria própria (2021).

A segunda metodologia empregada nesta pesquisa, que estuda as interações entre íons considerando a interação solvente-cloro e o diâmetro iônico como fixas e equivalentes aos valores encontrados por Zuber, Checoni e Castier (2014), sendo os únicos parâmetros livres os de interação íon-íon, apresentou resultados, quando comparados a Tabela 4, distantes dos demais. Os desvios para o coeficiente de atividade médio iônico diminuíram seu valor para as soluções de LiCl e NaCl, para a solução de KCl houve um aumento de 0,10. A densidade, novamente, não apresentou alterações. O valor encontrado para a interação Li⁺-cloro (1762,9041 K) é muito próximo do obtido pela metodologia íon-íon 5 parâmetros (1843,2642 K), porém mesmo com essa pequena alteração o desvio apresentou uma variação de 0,10 para menos. O parâmetro íon-íon da solução de cloreto de sódio diminuiu seu valor, saindo de -1011,4325 K (5 parâmetros) para -692,0937 K (3 parâmetros). Mesmo com essa grande variação observa-se uma pequena diminuição de desvios entre os métodos, uma variação de 0,02. Contrariamente aos demais, a solução de cloreto de potássio apresentou uma grande variação do parâmetro íon-íon, saindo de 3000,000 K (5

parâmetros) para 11945,1408 K (3 parâmetros). Essa alteração resultou em um aumento do desvio do MIAC.

Figura 7 - Correlação do coeficiente de atividade médio iônico, a 298,15 K, de soluções aquosas contendo um sal de LiCl, NaCl e KCl, usando o modelo Q-electrolattice com parâmetros obtidos pela metodologia íon-íon 3 parâmetros.



Fonte: Autoria própria (2021).

A Figura 7 apresenta os resultados gráficos obtidos para a correlação do coeficiente de atividade médio iônico em função da concentração dos três sais estudados com a metodologia de íon-íon 3 parâmetros. Observa-se que as curvas apresentam o mesmo comportamento que as encontradas na Figura 6. As diferenças encontradas nos desvios podem ser vistas graficamente em pequenas alterações nos pontos de subestimação/superestimação das curvas, porém o comportamento das curvas mantém-se o mesmo. Como os desvios de densidade não apresentaram alterações, as representações gráficas para essa metodologia são as mesmas encontradas nas Figura 3, Figura 4 e Figura 5.

Tabela 8 – Parâmetros ajustados, considerando os sais LiCl, NaCl e KCl, levando em consideração a presença de pares iônicos

Componente	Q-electrolattice (média)		Q-electrolattice (livre)			Q-electrolattice (soma)	
	μ_{ip-H_2O} (K)	K_{ip} (kg/mol)	μ_{ip-H_2O} (K)	K_{ip} (kg/mol)	σ_{ip} (Å)	μ_{ip-H_2O} (K)	K_{ip} (kg/mol)
LiCl	-1990,0690	0,6516	-1486,2890	0,7410	4,8240	-1570,7362	0,7217
NaCl	-1683,3497	3,0841	-1390,7658	3,1757	3,5993	-1186,2755	2,9315
KCl	5471,8273	5,2913	63,9807	4,6797	6,1178	101,6852	4,6873

Fonte: Autoria própria (2021).

Na Tabela 8, são apresentados os resultados obtidos para a metodologia que considera a presença de pares iônicos na solução. A solução aquosa de cloreto de lítio apresentou valores de interação ip-solvente negativos para todas as estratégias, sendo que, quando o diâmetro foi fixado como a média dos diâmetros iônicos, seu valor foi o maior (valor absoluto). Quando este diâmetro foi considerado parâmetro livre, o resultado encontrado para a interação foi o menor. Em relação ao K_{ip} , as três metodologias obtiveram valores pequenos (menores que 1,0), sendo que o maior deles foi obtido pelo teste que utiliza o diâmetro livre, encontrado com o primeiro teste. O diâmetro do par iônico, quando livre, apresentou um valor maior em comparação aos demais testes, sendo que para soma o valor é de 4,2005 Å e para média 2,1003 Å.

A solução aquosa de NaCl também apresentou valores negativos para interação ip-solvente, todos valores entre a faixa de -1000 K e -2000 K, sendo que as estratégias que mantêm o diâmetro do par iônico fixo obtiveram o maior e menor valor (números absolutos), sendo, respectivamente, para a média e a soma. O coeficiente de associação iônica apresentou valores próximos entre as estratégias, o maior foi obtido pelo método do diâmetro livre e o menor com o terceiro teste. O diâmetro do par iônico quando foi estimado paralelamente aos demais parâmetros assumiu um valor mediano (3,5993 Å) entre os seus valores fixos de 2,3351 Å para média e 4,6702 Å para a soma.

Contrariamente aos demais sais, os resultados obtidos para a interação do ip-solvente para o KCl tiveram todos os valores positivos e muito distintos, sendo o menor (63,9807 K) obtido pelo método com o diâmetro livre e o maior (5471,8273 K) com o diâmetro fixo na média dos diâmetros iônicos. O K_{ip} apresentou valores próximos para todos os testes, e o maior valor encontrado para o K_{ip} (5,2913 kg/mol) foi obtido pela estratégia que utiliza o valor da soma dos diâmetros iônicos. O diâmetro

do par iônico quando considerado como parâmetro livre apresentou o maior valor quando comparado aos demais testes, média (2,8996 Å) e soma (5,7993 Å) dos diâmetros iônicos.

Os diâmetros dos pares iônicos obtidos na metodologia que o utiliza como parâmetro livre apresentou a seguinte ordem, $KCl > LiCl > NaCl$. Este resultado é incoerente com os diâmetros catiônicos que seguem a ordem $K > Na > Li$.

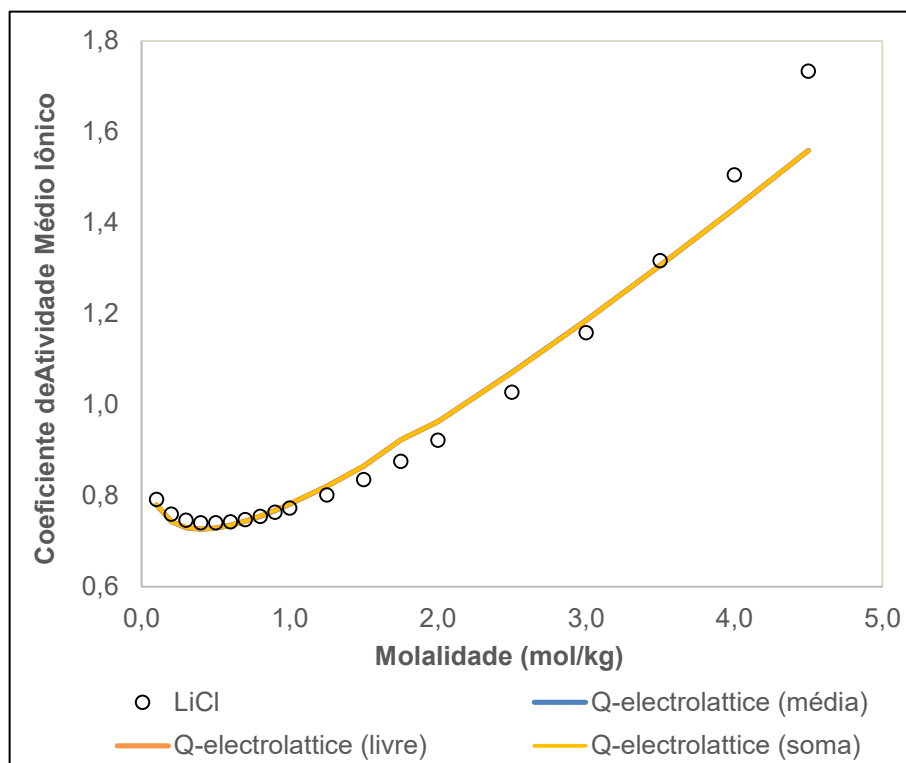
Tabela 9 – Comparação dos valores de grau de ionização usando a estratégia 2 de ajuste de parâmetros

Componente	α_1	α_2	α_3
LiCl	0,9622	0,9574	0,9584
NaCl	0,8615	0,8584	0,8667
KCl	0,7995	0,8155	0,8153

Fonte: Autoria própria (2021).

A Tabela 9 apresenta os valores obtidos para α , fração de íons livres, sendo α_1 , α_2 e α_3 correspondentes às metodologias que consideram o diâmetro do par iônico na forma de média, livre e soma, respectivamente. Quanto mais próximo de 1,0, maior a quantidade de íons livres na solução e pouca probabilidade da presença de pares iônicos. Os valores encontrados são coerentes com os valores obtidos para a constante de associação, sendo que quando o α é muito próximo de 1,0 o K_{ip} deve ser pequeno. Para o cloreto de lítio, os valores encontrados foram próximos, sendo que o maior foi obtido para a estratégia 1, todos os valores são bem próximos de 1,0, o que indica uma alta dissociação iônica em solução. Os resultados obtidos para o cloreto de sódio apresentaram valores medianos e próximos entre si, o que ainda indica uma alta presença de íons em solução, porém não é descartada a presença de pares iônicos. O cloreto de potássio apresentou os menores resultados e a maior probabilidade, de acordo com os valores de α , de haver pares iônicos na solução. Contrariamente, o cloreto de lítio é o que apresenta os maiores valores para α , logo, menor probabilidade de haver pares iônicos na solução.

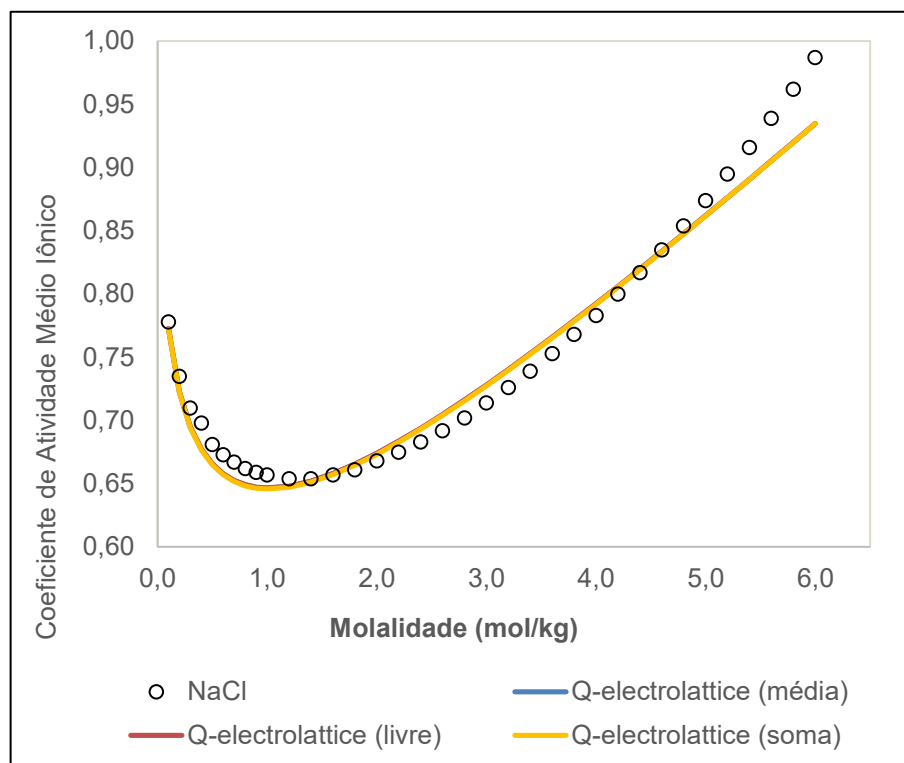
Figura 8 - Correlação do coeficiente de atividade médio iônico, a 298,15 K, da solução aquosa contendo um sal de LiCl, usando o modelo Q-electrolattice com parâmetros obtidos pela metodologia que considera a presença do par iônico.



Fonte: Autoria própria (2021).

A Figura 8 apresenta graficamente os resultados obtidos para a correlação do coeficiente de atividade médio iônico em função da molalidade da solução de cloreto de lítio. Devido à proximidade dos resultados apresentados na Tabela 8 as curvas apresentam-se sobrepostas, com o mesmo comportamento. Para baixas concentrações há uma leve subestimação até próximo a 1,0 mol/kg, as curvas são então superestimadas até 3,0 mol/kg, onde ocorre, novamente, uma subestimação. Para a mais alta concentração o ajuste é ruim e as curvas ficam distantes do ponto experimental.

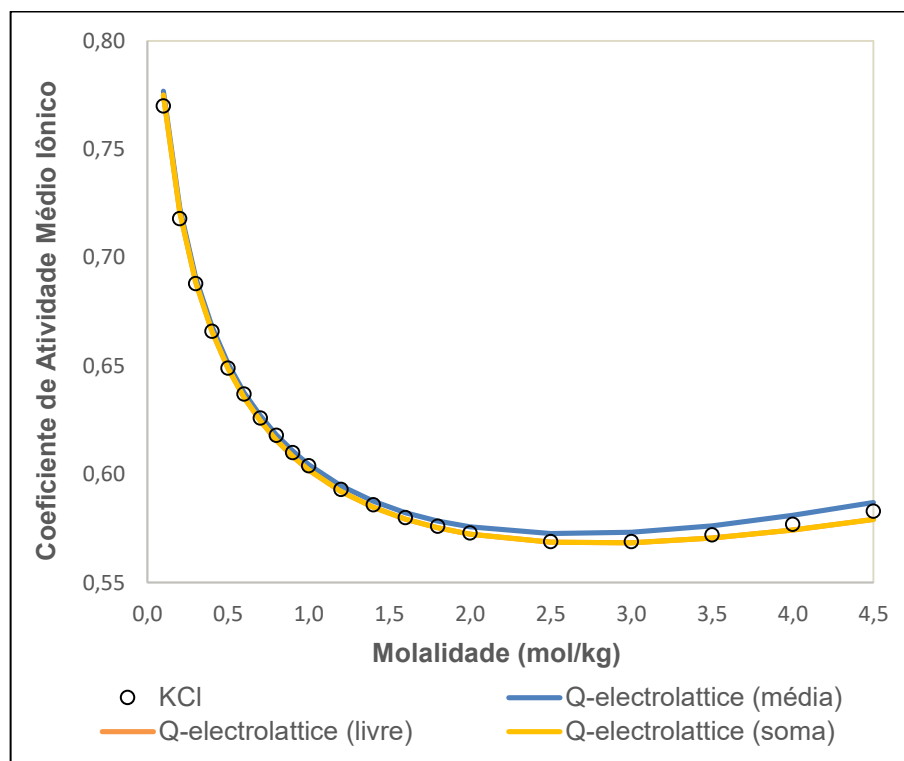
Figura 9 - Correlação do coeficiente de atividade médio iônico, a 298,15 K, da solução aquosa contendo um sal de NaCl, usando o modelo Q-electrolattice com parâmetros obtidos pela metodologia que considera a presença do par iônico.



Fonte: Autoria própria (2021).

Na Figura 9 encontram-se as representações gráficas dos resultados obtidos para a solução aquosa de NaCl. Mais uma vez as curvas apresentam-se sobrepostas. Todas iniciam subestimadas até, 1,8 mol/kg, onde é superestimada até 4,4 mol/kg, e então é subestimada novamente. É possível observar que as curvas ficam distantes dos pontos experimentais em altas concentrações, ou seja, não há um bom ajuste.

Figura 10 - Correlação do coeficiente de atividade médio iônico, a 298,15 K, da solução aquosa contendo um sal de KCl, usando o modelo Q-electrolattice com parâmetros obtidos pela metodologia que considera a presença do par iônico.



Fonte: Autoria própria (2021).

Para a solução aquosa de cloreto de potássio as curvas são apresentadas na Figura 10. Nota-se que ocorre a sobreposição das curvas, até 0,5 mol/kg, das metodologias que consideram o diâmetro do par iônico como valor livre para correlação e como a soma dos diâmetros iônicos. Tais curvas estão com seus comportamentos bem ajustados, sem nenhum grande desvio dos pontos experimentais, sendo subestimada a partir de 3,0 mol/kg, porém permanecendo próximas dos pontos experimentais em altas concentrações. Contrariamente, a curva que representa o estudo que considera o diâmetro do par iônico como a média dos diâmetros iônicos está superestimada a partir de 0,5 mol/kg, mantendo esse comportamento até o final, mas ainda assim ficando próxima dos dados experimentais.

Tabela 10 – Comparação dos ARD (%) obtidos para coeficiente de atividade médio iônico considerando diferentes estratégias no ajuste de parâmetros para sais de cloreto

Componente	Zuber, Checoni e Castier	Interação íon-íon (3 parâmetros)	Interação íon-íon (5 parâmetros)	Teste 1 (Held et al., 2008) (média)	Teste 2 (livre)	Teste 3 (soma)	Held, Cameretti e Sadowski (2008)
LiCl	2,73	2,73	2,83	2,68	2,67	2,67	9,79
NaCl	2,25	2,21	2,23	1,74	1,74	1,74	3,43
KCl	2,92	2,86	2,76	0,51	0,27	0,27	2,38
Média	2,63	2,60	2,61	1,64	1,56	1,56	5,20

Fonte: Autoria própria (2021).

Ao comparar as médias dos desvios obtidos de todas as metodologias aplicadas com o trabalho realizado por Held, Cameretti e Sadowski (2008) para os mesmos sais, pode-se concluir que os resultados obtidos foram satisfatórios para todas as soluções, independente da estratégia aplicada. Para a solução de cloreto de lítio todos os desvios apresentaram uma grande diferença quando comparados com os encontrados pelos autores por meio da EDE ePC-SAFT, sendo o menor encontrado pelas metodologias de Zuber, Checoni e Castier (2014) e a que utilizou 5 parâmetros de estimação íon-íon. Para o método que considera a presença de par iônico na solução, os desvios são muito próximos, o que justifica as curvas sobrepostas na Figura 6, o menor valor foi obtido para os estudos com o parâmetro do diâmetro do par iônico livre e fixo como a soma dos diâmetros iônicos.

A solução aquosa de NaCl também apresentou desvios menores que os obtidos pelos autores, porém não com uma grande distância entre os valores. Para a estratégia que desconsidera a presença de par iônico em solução o menor desvio obtido foi para a o método íon-íon com 3 parâmetros estimados. A metodologia contrária, que considera a presença das entidades, obteve os menores resultados para os desvios, não apresentando diferença entre os valores.

Para a solução aquosa de KCl as primeiras metodologias utilizadas, as que desconsideram a presença do par iônico, obtiveram desvios maiores que o obtido pela EDE ePC-SAFT, demonstra que para esse sal a EDE Q-electrolattice não teve um bom ajuste aos dados. As demais metodologias, que consideram a entidade, obtiveram os menores desvios, sendo o menor para aqueles que tem como o diâmetro dessa entidade um parâmetro livre para a estimação ou fixo como a soma dos diâmetros iônicos.

Como análise geral percebe-se que a menor média foi obtida para o método que considera a presença de par iônico em solução, sendo o diâmetro desse utilizado como parâmetro livre ou como soma, nota-se na Tabela 8 que seus valores são próximos, o que justifica os mesmos desvios. Já a maior média foi obtida para a metodologia estudada por Zuber, Checoni e Castier (2014), porém essa média manteve-se menor que a média obtida por Held, Camaretti e Sadowski (2008).

5.2 Sais de Bromo

Os sais de bromo são considerados sais fortes e foram previamente estudados por Zuber, Checoni e Castier (2014). Os parâmetros encontrados por esses autores são apresentados neste trabalho a fim de comparar os resultados encontrados com as metodologias aqui aplicadas. A obtenção dos parâmetros do íon bromo, interação bromo-água e diâmetro iônico, foi realizada a partir de dados de coeficiente de atividade médio iônico a 298,15 K e densidades a diferentes temperaturas das soluções aquosas compostas por LiBr, NaBr ou KBr. Os resultados para interação bromo-água (-1210,2359 K) e diâmetro iônico (2,9526 Å) encontrados por Zuber, Checoni e Castier (2014) estão apresentados na Tabela 11.

Tabela 11 – Parâmetros do modelo Q-electrolattice para o ânion bromo, obtidos pela metodologia de Zuber, Checoni e Castier (2014) para sais fortes

$\mu_{\text{Br-H}_2\text{O}}$ (K)	σ_{Br} (Å)
-1210,2359	2,9526

Fonte: Autoria própria (2021).

Na Tabela 12 constam os desvios obtidos para cada uma das propriedades dos três sais aquosos utilizados para correlacionar os parâmetros. Os desvios resultantes do cálculo da densidade são pequenos, sendo o melhor resultado para a solução aquosa de brometo de sódio, com um valor de 0,25%. Para o coeficiente de atividade médio iônico, a solução de KBr obteve o desvio de 1,27%, o menor em comparação aos demais sais. Percebe-se que a solução aquosa de brometo de lítio obteve os maiores desvios, sendo 0,36% para a densidade e 4,16% para o coeficiente de atividade médio iônico.

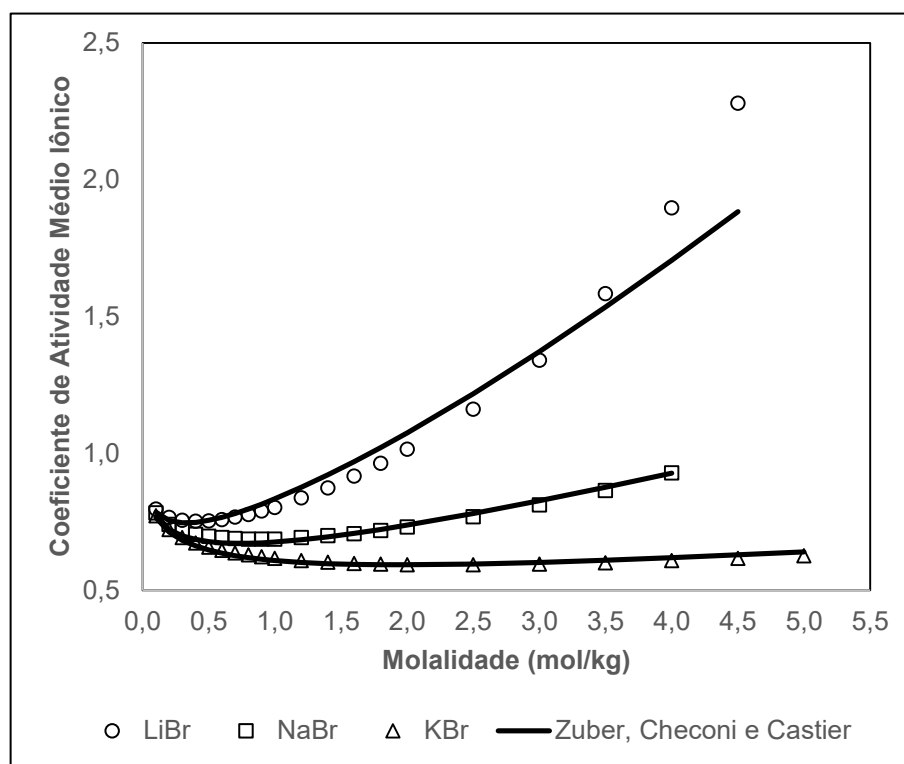
Tabela 12 – Valores de ARD (%) considerando-se os parâmetros apresentados na Tabela 11 para o ânion bromo

Sal	MIAC	Densidade
LiBr	4,16	0,36
NaBr	1,70	0,25
KBr	1,27	0,28
Média	2,38	0,29

Fonte: Autoria própria (2021).

A Figura 11 apresenta os resultados da correlação do coeficiente de atividade médio iônico para as soluções aquosas de bromo obtidos a partir dos parâmetros apresentados na Tabela 11 empregando-se o modelo Q-electrolattice. Observa-se que para NaBr, as curvas estão levemente subestimadas, porém bem ajustadas para os demais pontos. Para KBr, as curvas do modelo estão bem ajustadas com os pontos experimentais. Para ambos os sais, os dados para altas concentrações estão com desvios muito pequenos, o que pode indicar a dissociação completa dos íons. Em contrapartida, para o brometo de lítio, a curva é superestimada a partir de 1,0 mol/kg até 3,0 mol/kg, a partir do qual começa a apresentar valores subestimados. Observa-se o maior desvio em altas concentrações, sugerindo a presença de pares iônicos na solução.

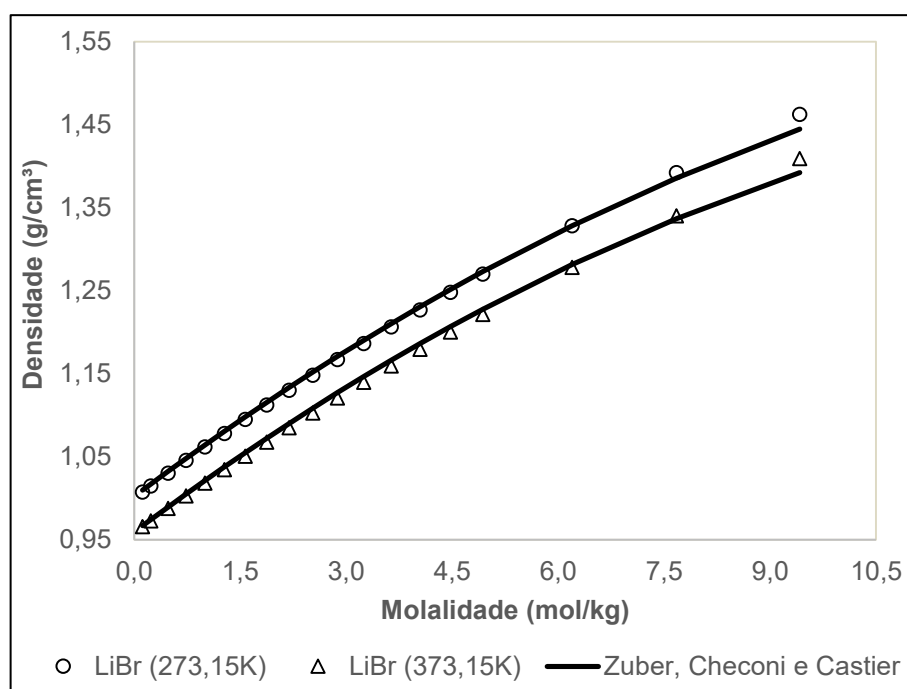
Figura 11 - Correlação do coeficiente de atividade médio iônico, a 298,15 K, de soluções aquosas contendo um sal de LiBr, NaBr e KBr, usando o modelo Q-electrolattice com parâmetros obtidos pela metodologia de Zuber, Checoni e Castier (2014) para sais fortes.



Fonte: Autoria própria (2021).

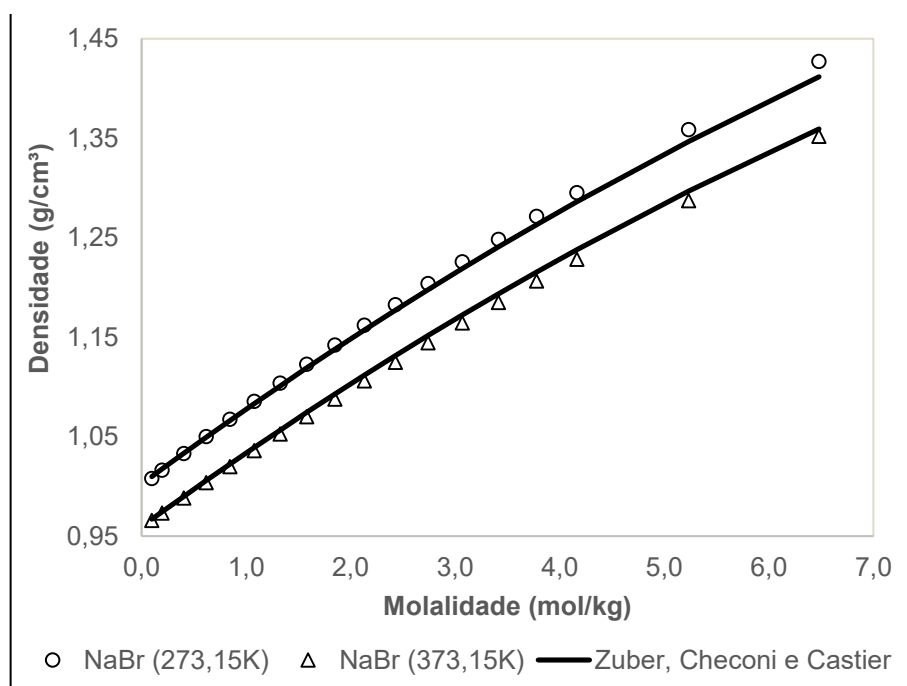
Na Figura 13, são apresentados graficamente os valores de densidade encontrados para a solução aquosa de brometo de lítio para as temperaturas de 273,15 K e 373,15 K, no gradiente de concentração de 0,12 mol/kg a 9,42 mol/kg. Para a metodologia utilizada por Zuber, Checoni e Castier (2014) a curva segue o comportamento dos dados experimentais com um bom ajuste até molalidade 9,0 mol/kg onde é superestimada para a menor temperatura e subestimada para a maior. Os resultados encontrados para a solução de NaBr a 273,15 K e 373,15 K com a molalidade variando de 0,10 mol/kg para 6,48 mol/kg são apresentados na Figura 12. Observa-se um bom ajuste para baixas concentrações, porém a partir de 1,0 mol/kg a curva sofre uma leve subestimação para a menor temperatura e uma superestimação para a maior temperatura. Já as curvas encontradas para a solução de brometo de potássio com a concentração variando de 0,08 mol/kg a 2,95 mol/kg apresentam um bom ajuste até 1,0 mol/kg para 273,15 K e 3,0 mol/kg para 373,15 K onde ambas são subestimadas, como apresentado na Figura 14.

Figura 13 - Correlação da densidade, a 273,15 K e 373,15 K de soluções aquosas contendo um sal de LiBr usando o modelo Q-electrolattice com parâmetros obtidos pela metodologia de Zuber, Checoni e Castier (2014) para sais fortes.



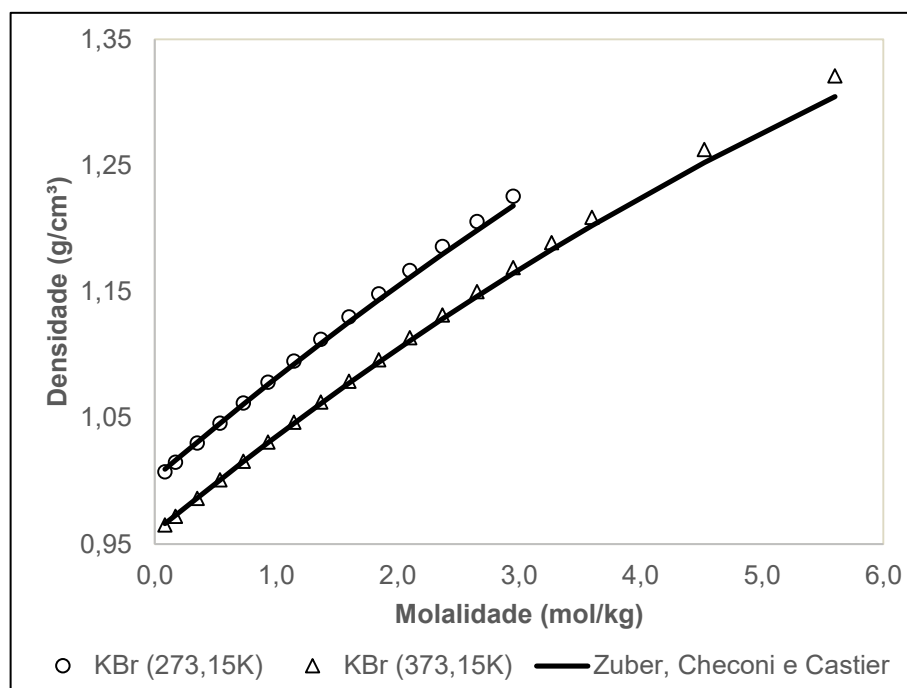
Fonte: Autoria própria (2021).

Figura 12 - Correlação da densidade, a 273,15 K e 373,15 K de soluções aquosas contendo um sal de NaBr usando o modelo Q-electrolattice com parâmetros obtidos pela metodologia de Zuber, Checoni e Castier (2014) para sais fortes.



Fonte: Autoria própria (2021).

Figura 14 - Correlação da densidade, a 273,15 K e 373,15 K de soluções aquosas contendo um sal de KBr usando o modelo Q-electrolattice com parâmetros obtidos pela metodologia de Zuber, Checoni e Castier (2014) para sais fortes.



Fonte: Autoria própria (2021).

Como esperado, os resultados para a metodologia utilizada por Zuber, Checoni e Castier (2014) para sais fortes aplicada para os sais de bromo apresenta resultados satisfatórios, corroborando com a premissa de dissociação completa desses sais em meio aquoso. Em concentrações maiores, os resultados apresentam desvios que podem indicar a presença de pares iônicos na solução, mas por se tratar de desvios pequenos, essa condição é pouco provável.

Os resultados obtidos por meio da metodologia que considera as interações íon-íon com a correlação de cinco parâmetros dos sais de bromo em meio aquoso são apresentados na Tabela 13. Observa-se que os valores de interação com o solvente e diâmetro iônico são muito próximos aos encontrados na Tabela 11, variando somente a partir da segunda casa decimal. Os resultados encontrados para as interações íon-íon são todas positivas, sendo que Li^+ -bromo obteve o maior valor em comparação a Na^+ e K^+ , que tem suas interações com resultados próximos.

Tabela 13 – Parâmetros ajustados para o íon bromo, considerando os sais LiBr, NaBr e KBr, considerando a metodologia de interação íon-íon com 5 parâmetros

$\mu_{\text{Br-H}_2\text{O}}$ (K)	σ_{Br} (Å)	$\mu_{\text{Li-Br}}$ (K)	$\mu_{\text{Na-Br}}$ (K)	$\mu_{\text{K-Br}}$ (K)
-1210,3990	2,9496	2000,0117	999,9961	999,2582

Fonte: Autoria própria (2021).

Os desvios encontrados para esta metodologia são apresentados na Tabela 14. É possível observar que não houve grandes alterações em comparação aos valores contidos na Tabela 12. Para a solução aquosa de brometo de lítio o desvio correspondente ao coeficiente de atividade médio iônico apresentou uma alteração de 4,16% (Zuber, Checoni e Castier, 2014) para 4,15%, a densidade não apresentou alterações. Os desvios da correlação dos parâmetros para a solução de NaBr não apresentaram alterações entre os métodos até aqui estudados. A solução de brometo de potássio apresentou alteração de desvio apenas no coeficiente de atividade médio iônico, sendo seu valor para esta metodologia de 1,30%.

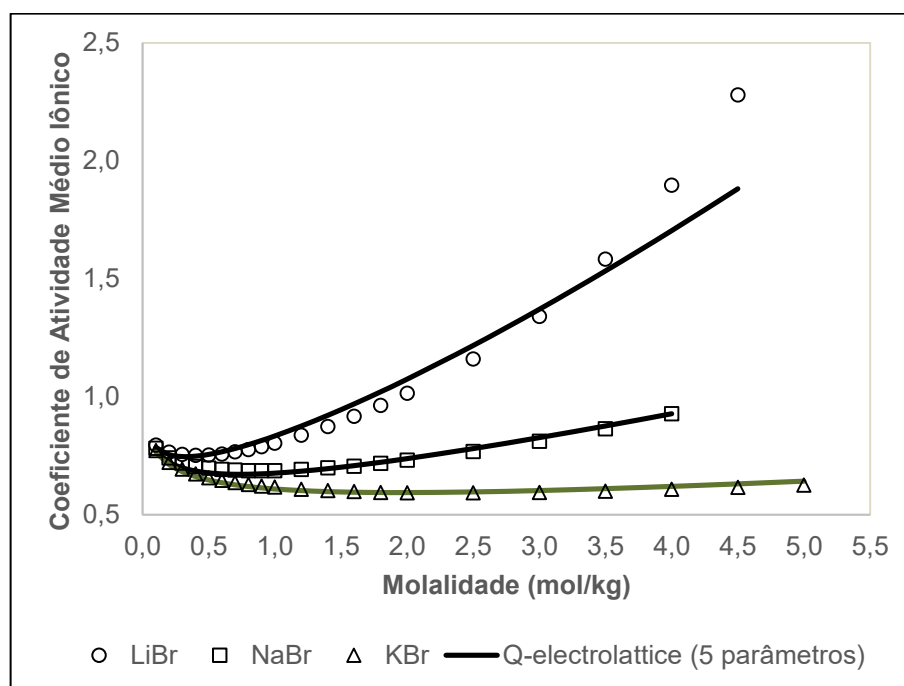
Tabela 14 – Valores de ARD (%) considerando-se os parâmetros apresentados na Tabela 13 para o ânion bromo

Sal	MIAC	Densidade
LiBr	4,15	0,36
NaBr	1,70	0,25
KBr	1,30	0,28
Média	2,38	0,29

Fonte: Aatoria própria (2021).

Na Figura 15 são apresentados os resultados gráficos obtidos para a correlação do coeficiente de atividade médio iônico dos três sistemas eletrolíticos estudados para o ânion bromo. Observa-se que para o brometo de lítio, a curva dos dados obtidos com o modelo é a com o comportamento mais distante dos dados experimentais. Ela é subestimada até 0,5 mol/kg, então é superestimada até 3,0 mol/kg, onde é subestimada novamente, apresentando um ajuste ruim para altas concentrações. A curva para NaBr começa subestimada até 1,5 mol/kg, para as demais concentrações segue o comportamento dos pontos e obtém um ótimo ajuste para as maiores concentrações. Para o brometo de potássio a curva sofre leves desvios de subestimação, entre 0,5 à 2,0 mol/kg, e superestimação, de 2,0 à 5,0 mol/kg, sendo esse o melhor resultado em comparação as demais curvas.

Figura 15 - Correlação do coeficiente de atividade médio iônico, a 298,15 K, de soluções aquosas contendo um sal de LiBr, NaBr e KBr, usando o modelo Q-electrolattice com parâmetros obtidos pela metodologia íon-íon 5 parâmetros.



Fonte: Autoria própria (2021).

Como é possível perceber na Tabela 12 os desvios encontrados para a densidade entre as metodologias de Zuber, Checoni e Castier (2014) e íon-íon 5 parâmetros não apresentaram alterações, logo seus gráficos são similares. Para o método que considera a correlação de cinco parâmetros com a presença do parâmetro íon-íon as representações gráficas seguem o mesmo comportamento na Figura 13, Figura 12 e Figura 14.

Mais uma vez é possível perceber que a utilização dessa metodologia que segue desconsiderando a presença de pares iônicos na solução apresenta um bom ajuste dos dados, reforçando a premissa de tratar-se de sais fortes. O brometo de lítio foi o único sal, dentre os 3 estudados, que apresentou um maior desvio a altas concentrações, podendo indicar a presença de par iônico na solução após a molalidade 3,5 mol/kg. Sobre a utilização de parâmetros de interação entre íons percebeu-se pouca influência destes nos valores das propriedades quando comparado com a metodologia de Zuber, Checoni e Castier (2014). Isto pode ser notado tanto pela comparação dos desvios, que apresentaram poucas alterações, quanto nos valores correlacionados de interação solvente-bromo e diâmetro iônico, que tiveram alterações decimais.

Tabela 15 – Parâmetros ajustados para o íon bromo, considerando os sais LiBr, NaBr e KBr, considerando a metodologia de interação íon-íon com 3 parâmetros

$\mu_{\text{Br-H}_2\text{O}}$ (K)	σ_{Br} (Å)	$\mu_{\text{Li-Br}}$ (K)	$\mu_{\text{Na-Br}}$ (K)	$\mu_{\text{K-Br}}$ (K)
-1210,2381	2,9411	2000	1000	1000

Fonte: Autoria própria (2021).

Tabela 16 – Valores de ARD (%) considerando-se os parâmetros apresentados na Tabela 15 para o ânion bromo

Sal	MIAC	Densidade
LiBr	4,16	0,36
NaBr	1,70	0,25
KBr	1,29	0,26
Média	2,38	0,29

Fonte: Autoria própria (2021).

A outra estratégia utilizada que considera a interação solvente-bromo e o diâmetro iônico como propriedades fixas nos valores encontrados por Zuber, Checoni e Castier (2014) e os parâmetros de interação íon-íon os únicos valores livres durante sua estimação apresentou resultados similares aos encontrados pelos autores, apresentados na Tabela 15. As únicas alterações ocorreram para o brometo de potássio, sendo que o desvio de coeficiente de atividade médio iônico atingiu o valor de 1,29% e a densidade 0,26%. Os desvios para esta estratégia estão apresentados na Tabela 16. É notável a similaridade entre os valores de todas as estratégias, sendo que para a utilização de somente 3 parâmetros livres a indiferença causada pelos parâmetros Li-Br, Na-Br e K-Br é mais evidente.

Devido a essas similaridades, o gráfico encontrado para a correlação do coeficiente de atividade médio iônico em função da concentração apresenta o mesmo comportamento encontrado para a estratégia íon-íon com cinco parâmetros livres Figura 15. A solução de LiBr apresentou o maior desvio para altas concentrações, para as soluções de NaBr e KBr os valores encontrados estão bem ajustados com os dados experimentais.

Tabela 17 – Parâmetros ajustados, considerando os sais LiBr, NaBr e KBr, levando em consideração a presença de pares iônicos

Componente	Q-electrolattice (média)		Q-electrolattice (livre)			Q-electrolattice (soma)	
	μ_{ip-H_2O} (K)	K_{ip} (kg/mol)	μ_{ip-H_2O} (K)	K_{ip} (kg/mol)	σ_{ip} (Å)	μ_{ip-H_2O} (K)	K_{ip} (kg/mol)
LiBr	-1846,1272	0,1000	3044,4475	0,1000	1,0000	-1467,0486	0,1000
NaBr	-1729,4144	4,9384	-819,4858	8,6180	8,8281	-1275,9754	5,0561
KBr	5000,0000	9,4745	1000,0007	3,8909	5,8759	5000,0000	2,9529

Fonte: Autoria própria (2021).

Todas essas estratégias apresentadas anteriormente desconsideram a presença de pares iônicos em solução. Os resultados para a metodologia que considera esse fator são apresentados na Tabela 17. A solução aquosa de brometo de lítio apresentou valores de interação ip-solvente negativos quando teve o diâmetro do par iônico restrito a soma ou média dos diâmetros iônicos, sendo que para a média apresentou um maior valor de interação (valor absoluto). Quando este diâmetro foi estimado paralelamente aos demais parâmetros a interação obtida teve seu valor positivo e maior que os demais. Em relação ao K_{ip} , as três metodologias obtiveram o mesmo valor, um número pequeno que indica a baixa associação iônica em solução. O diâmetro do par iônico, quando livre, apresentou um valor menor em comparação aos demais testes. O valor da média foi de 2,4026Å, da soma 4,8053Å e quando propriedade livre 1,0000Å.

A solução aquosa de NaBr apresentou valores negativos para interação ip-solvente, e o melhor desvio foi obtido com seu menor valor absoluto. O coeficiente de associação iônica apresentou valores próximos quando o diâmetro do par iônico foi mantido fixo, porém ao ser liberado seu valor aumentou para 8,6180 kg/mol. Assim como o K_{ip} o diâmetro do par iônico teve seu melhor resultado quando livre, sendo ele o maior valor (8,8281Å).

Os resultados obtidos para a interação do ip-solvente para o KBr tiveram todos os seus valores positivos, sendo que quando foi imposta a condição de diâmetro fixo obteve-se números iguais e maiores que quando propriedade livre. O K_{ip} apresentou valores distintos, sendo que para o primeiro estudo (diâmetro do ip utilizado como a média do diâmetro iônico) o valor obtido foi o maior e para o terceiro (soma dos diâmetros iônicos) o menor.

Os diâmetros dos pares iônicos obtidos na metodologia que o utiliza como parâmetro livre apresentou a seguinte ordem, NaBr > KBr > LiBr. Este resultado não condiz com a ordem dos diâmetros catiônicos, que segue a ordem K > Na > Li.

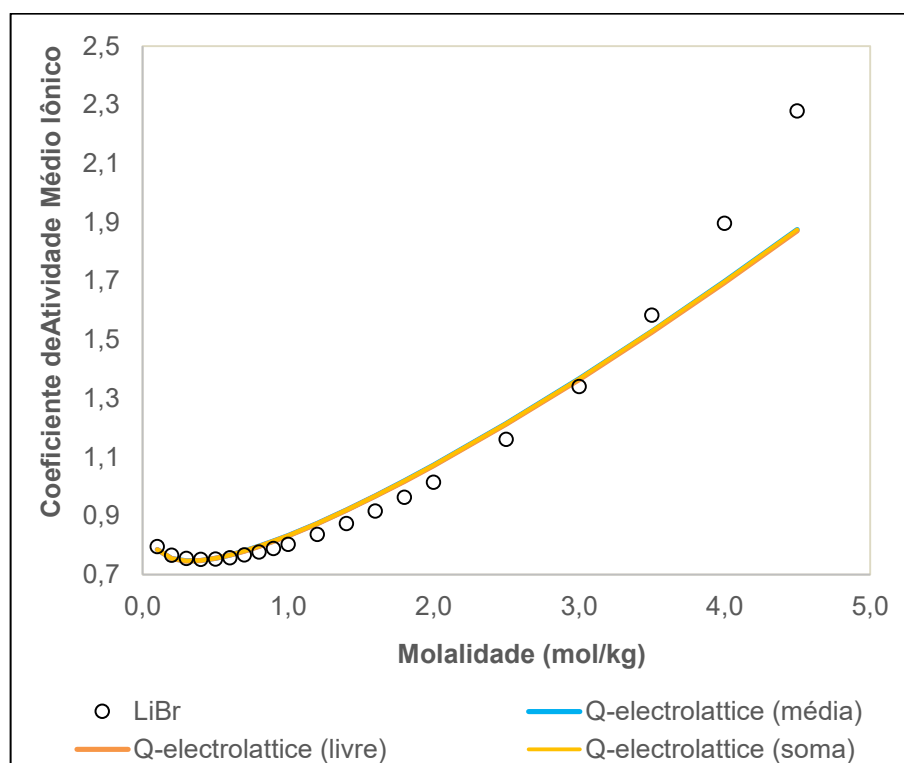
Tabela 18 – Comparação dos valores de grau de ionização usando a estratégia 2 de ajuste de parâmetros

Componente	α_1	α_2	α_3
LiBr	0,9937	0,9937	0,9937
NaBr	0,7130	0,8374	0,8675
KBr	0,7239	0,7239	0,8014

Fonte: Autoria própria (2021).

A Tabela 18 apresenta os valores encontrados para a fração de íons livres em solução, sendo α_1 , α_2 e α_3 correspondentes as metodologias que consideram o diâmetro do par iônico na forma de média, livre e soma, respectivamente. Um valor próximo de 1,0 para esse parâmetro indica uma grande quantidade de íons livres na solução e pouca probabilidade da presença de pares iônicos. Os valores encontrados são coerentes com os valores obtidos para a constante de associação, sendo que quando o α é muito próximo de 1,0 o K_{ip} deve ser pequeno. Nota-se que para o brometo de lítio os valores encontrados foram iguais para todas as metodologias e os mais próximos de 1,0. Já para os demais sais os resultados variaram conforme a metodologia considerada, sendo que para o método que utiliza a soma dos diâmetros iônicos apresentou os maiores valores para α . Pode-se concluir, portanto, que a solução aquosa de LiBr é a que apresenta a menor probabilidade de presença de pares iônicos na solução.

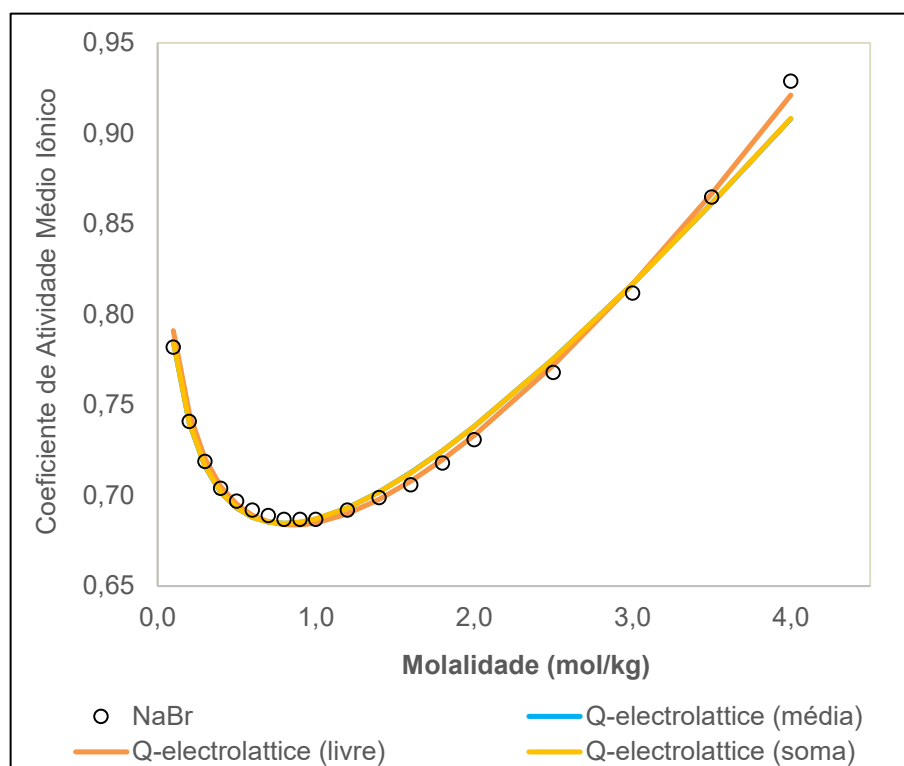
Figura 16 - Correlação do coeficiente de atividade médio iônico, a 298,15 K, da solução aquosa contendo um sal de LiBr, usando o modelo Q-electrolattice com parâmetros obtidos pela metodologia que considera a presença do par iônico.



Fonte: Autoria própria (2021).

A Figura 16 apresenta o resultado gráfico obtido para a correlação do coeficiente de atividade médio iônico em função da molalidade. Como os resultados apresentados na Tabela 17 as curvas apresentam-se quase sobrepostas. Para baixas concentrações há um bom ajuste com os dados experimentais, porém a partir de aproximadamente 0,5 mol/kg as curvas são superestimadas até 3,0 mol/kg, onde ocorre a subestimação. Para altas concentrações o ajuste é ruim e as curvas ficam distantes dos dados experimentais.

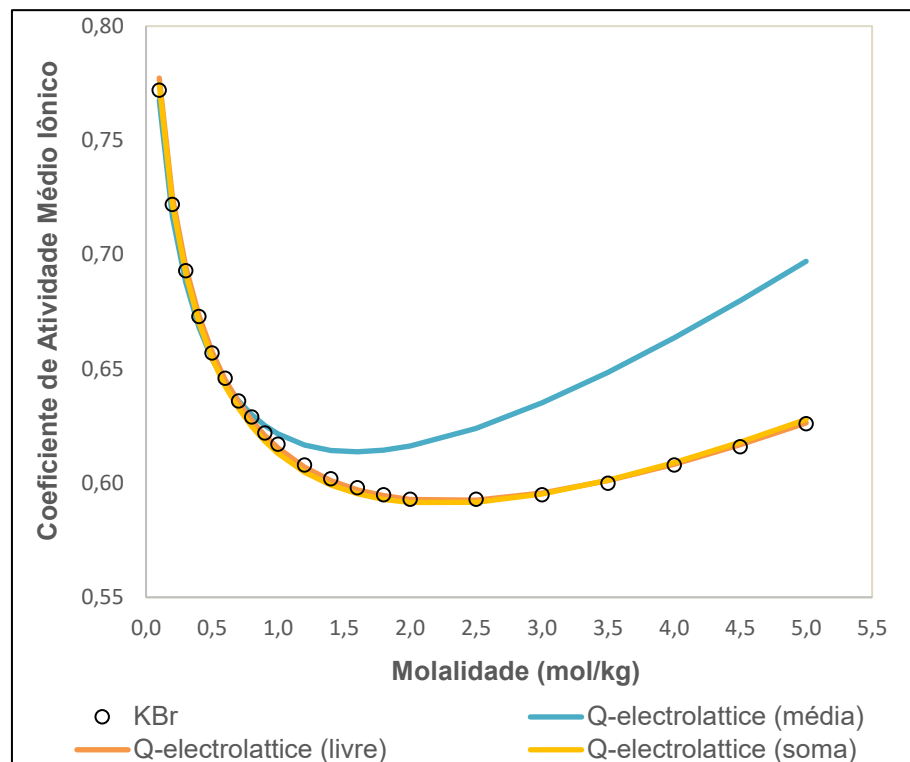
Figura 17 - Correlação do coeficiente de atividade médio iônico, a 298,15 K, da solução aquosa contendo um sal de NaBr, usando o modelo Q-electrolattice com parâmetros obtidos pela metodologia que considera a presença do par iônico.



Fonte: Autoria própria (2021).

Na Figura 17 encontram-se as representações gráficas dos resultados obtidos para a solução aquosa de NaBr. Mais uma vez as curvas apresentam-se praticamente sobrepostas, havendo diferenciação apenas em altas concentrações. Todas iniciam bem ajustadas até em torno de 0,5 mol/kg onde é subestimada até 1,0 mol/kg, a partir de então curvas são levemente superestimadas até 3,5 mol/kg, ponto onde a sobreposição se encerra. A partir desse ponto as curvas correspondentes aos estudos que consideram o diâmetro do par iônico como valor fixo, são subestimadas. A curva que representa a metodologia que mantém o diâmetro do par iônico livre apresenta o melhor ajuste para altas concentrações, se mantendo próxima dos pontos experimentais. Diante desses resultados, mais uma vez, pode-se concluir que se trata de um sal forte com dissociação iônica completa em meio aquoso.

Figura 18 - Correlação do coeficiente de atividade médio iônico, a 298,15 K, da solução aquosa contendo um sal de KBr, usando o modelo Q-electrolattice com parâmetros obtidos pela metodologia que considera a presença do par iônico.



Fonte: Autoria própria (2021).

Para a solução aquosa de brometo de potássio as curvas são apresentadas na Figura 18. Nota-se que ocorre a sobreposição das curvas das metodologias que consideram a o diâmetro do par iônico como valor livre para correlação e como a soma dos diâmetros iônicos. Tais curvas estão com seus comportamentos bem ajustados, sem nenhum grande desvio dos pontos experimentais. Contrariamente, a curva que representa o estudo que considera o diâmetro do par iônico com a média dos diâmetros iônicos está completamente superestimada a partir de 0,5 mol/kg, estando distante do comportamento esperado para as próximas concentrações.

Tabela 19 – Comparação dos ARD (%) obtidos para coeficiente de atividade médio iônico considerando diferentes estratégias no ajuste de parâmetros para sais de bromo

Componente	Zuber, Checoni e Castier	Interação íon-íon (3 parâmetros)	Interação íon-íon (5 parâmetros)	Teste 1 (Held et al., 2008) (média)	Teste 2 (livre)	Teste 3 (soma)	Held, Cameretti e Sadowski (2008)
LiBr	4,16	4,16	4,15	4,11	4,11	4,12	3,52
NaBr	1,70	1,70	1,70	0,59	0,41	0,58	1,75
KBr	1,27	1,29	1,30	2,29	0,17	0,36	1,78
Média	2,37	2,38	2,38	2,33	1,56	1,68	2,35

Fonte: Autoria própria (2021).

Ao comparar os desvios obtidos de todas as metodologias aplicadas com o trabalho realizado por Held, Cameretti e Sadowski (2008) para os mesmos sais, pode-se concluir que os resultados obtidos foram satisfatórios. Para a solução de brometo de lítio os desvios não foram menores que os encontrados pelos autores por meio da EDE ePC-SAFT. Porém, para as soluções de NaBr e KBr os desvios encontrados foram menores em todas as metodologias, sendo a melhor a que considera o diâmetro do par iônico como parâmetro livre para correlação.

5.3 Sais de Iodo

Os sais LiI, NaI e KI são tratados como sais fortes e foram estudados por Zuber, Checoni e Castier (2014). Apresentam-se aqui os parâmetros encontrados por esses autores em comparativo aos resultados encontrados por outras metodologias aplicadas neste trabalho. A obtenção dos parâmetros do íon iodo, interação iodo-água e diâmetro iônico, foi realizada a partir de dados de coeficiente de atividade médio iônico a 298,15 K e densidades a diferentes temperaturas das soluções aquosas compostas pelos sais. Os resultados para interação iodo-água (μ_{I-H_2O}) e diâmetro iônico (σ_I) encontrados por Zuber, Checoni e Castier (2014) estão apresentados na Tabela 20 abaixo.

Tabela 20 – Parâmetros do modelo Q-electrolattice para o ânion iodo, obtidos pela metodologia de Zuber, Checoni e Castier (2014) para sais fortes

μ_{Br-H_2O} (K)	σ_{Br} (Å)
-1147,0524	3,639

Fonte: Autoria própria (2021).

Na Tabela 21 constam os desvios obtidos para o coeficiente de atividade médio iônico (MIAC) e densidade para os três sais estudados. Os desvios resultantes da estimação da densidade são pequenos, sendo o melhor resultado para a solução aquosa de iodeto de potássio, com um valor de 0,18%. Para o coeficiente de atividade médio iônico a solução de NaI obteve o menor desvio (1,19%). Percebe-se que a solução aquosa de iodeto de lítio obteve os maiores desvios para ambas as propriedades, para a densidade 0,67% e para o coeficiente de atividade médio iônico 2,53%.

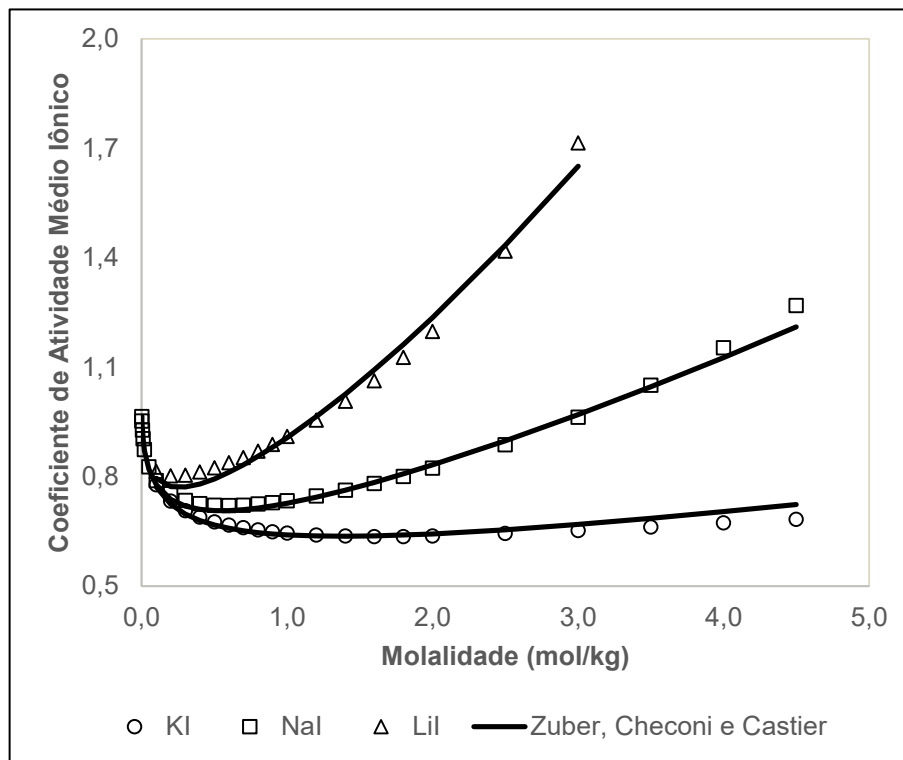
Tabela 21 – Valores de ARD (%) considerando-se os parâmetros apresentados na Tabela 20 para o ânion iodo

Sal	MIAC	Densidade
Lil	2,53	0,67
NaI	1,19	0,42
KI	1,60	0,18
Média	1,77	0,42

Fonte: Autoria própria (2021).

Abaixo, Figura 19, são apresentados os resultados gráficos obtidos para o coeficiente de atividade médio para as soluções aquosas de iodo encontrados a partir dos parâmetros apresentados na Tabela 20 para o modelo Q-electrolattice. Observa-se que todas as curvas são subestimadas nas concentrações iniciais, até 1,0 mol/kg. A partir de então, as curvas das soluções de Lil e KI são superestimadas, porém para a solução de iodeto de potássio os dados são subestimados novamente a partir de 3,0 mol/kg. A solução de NaI apresenta um comportamento distinto dos demais sais, após o período inicial de subestimação os dados permanecem bem ajustados aos dados experimentais até 3,5 mol/kg, então é subestimado novamente em altas concentrações. Em geral, todas as curvas apresentam um comportamento adequado com os dados experimentais e estão bem ajustadas em altas concentrações.

Figura 19 - Correlação do coeficiente de atividade médio iônico, a 298,15 K, de soluções aquosas contendo um sal de LiI, NaI e KI, usando o modelo Q-electrolattice com parâmetros obtidos pela metodologia de Zuber, Checoni e Castier (2014) para sais fortes.

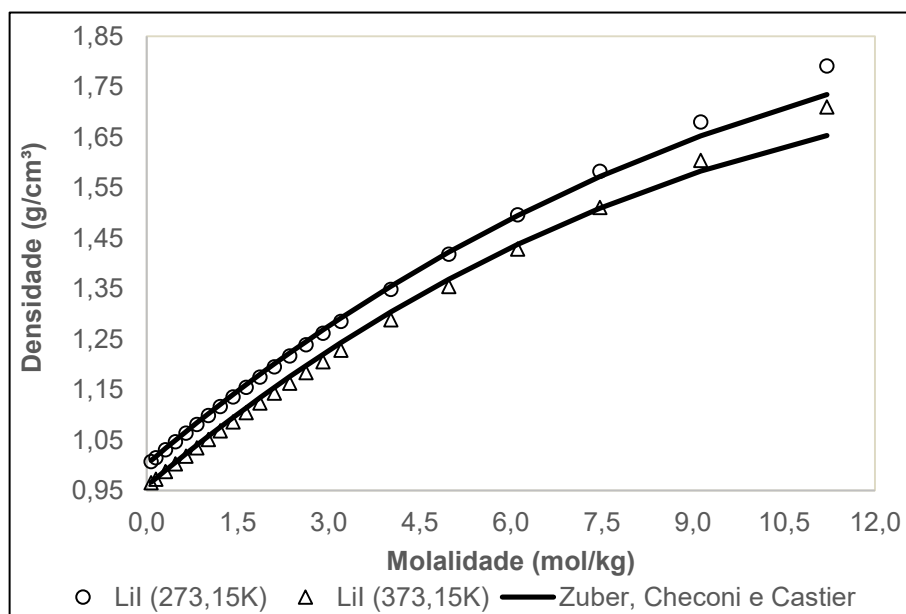


Fonte: Autoria própria (2021).

Na Figura 20 são apresentados graficamente os valores de densidade encontrados para a solução aquosa de iodeto de lítio para as temperaturas de 273,15 K e 373,15 K, na faixa de concentração de 0,08 mol/kg à 11,21 mol/kg para a metodologia utilizada por Zuber, Checoni e Castier (2014). Para ambas as temperaturas as curvas começam levemente superestimadas e assim seguem até 7,5 mol/kg, onde são subestimadas, ficando mais distantes dos dados experimentais em altas concentrações. Os resultados encontrados para a solução de NaI a 273,15 K e 373,15 K com a molalidade variando de 0,07 mol/kg para 10,01 mol/kg são apresentados na Figura 21. Observa-se para a menor temperatura que a curva começa bem ajustada e a partir de 3,0 mol/kg é subestimada, permanecendo assim é um último ponto de concentração. Para a temperatura de 373,15 K a curva começa levemente superestimada e assim segue até a concentração 9,0 mol/kg, e então é subestimada novamente. As curvas encontradas para a solução de iodeto de potássio com a concentração variando de 0,06 mol/kg à 7,36 mol/kg apresentam um bom ajuste até 1,0 mol/kg, para a menor temperatura a partir desse ponto a curva é

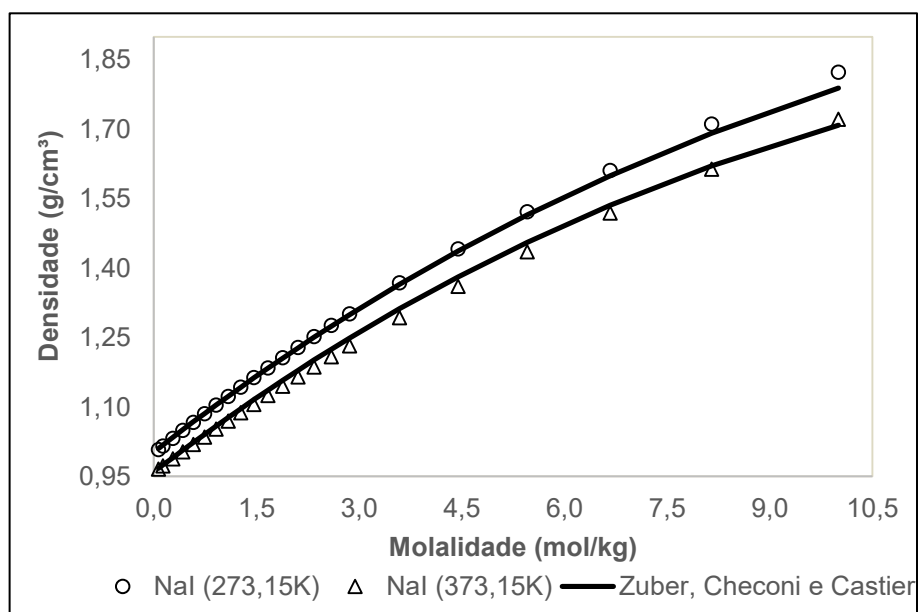
subestimada e assim segue até o final. Para a maior temperatura, a partir de 1,0 mol/kg, a curva é superestimada e então subestimada novamente no último ponto, como apresentado na Figura 22.

Figura 20 - Correlação da densidade, a 273,15 K e 373,15 K de soluções aquosas contendo um sal de Lil usando o modelo Q-electrolattice com parâmetros obtidos pela metodologia de Zuber, Checoni e Castier (2014) para sais fortes.



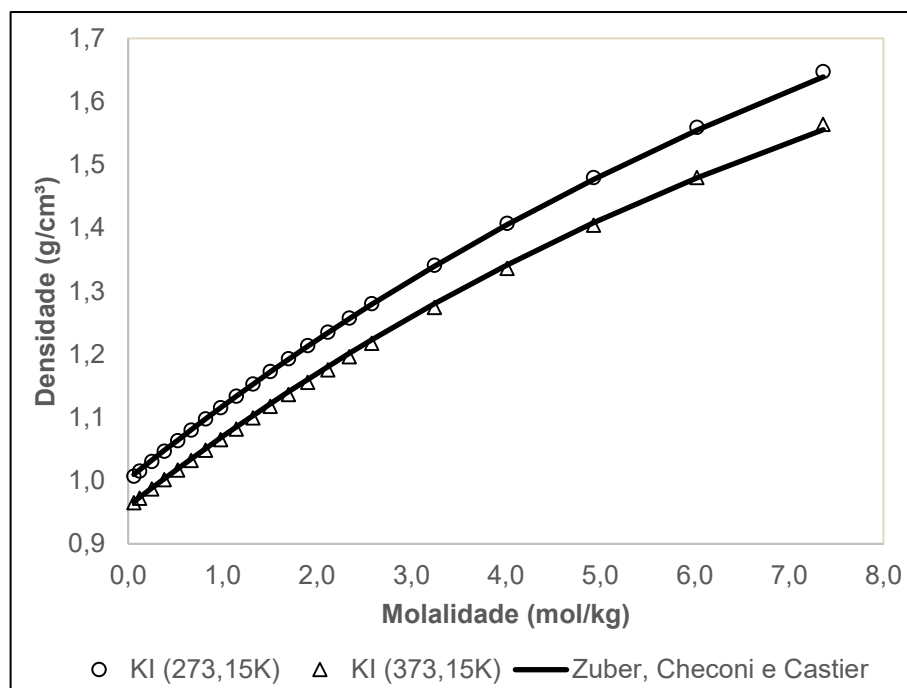
Fonte: Autoria própria (2021).

Figura 21 - Correlação da densidade, a 273,15 K e 373,15 K de soluções aquosas contendo um sal de NaI usando o modelo Q-electrolattice com parâmetros obtidos pela metodologia de Zuber, Checoni e Castier (2014) para sais fortes.



Fonte: Autoria própria (2021).

Figura 22 - Correlação da densidade, a 273,15 K e 373,15 K de soluções aquosas contendo um sal de KI usando o modelo Q-electrolattice com parâmetros obtidos pela metodologia de Zuber, Checoni e Castier (2014) para sais fortes.



Fonte: Autoria própria (2021).

A metodologia utilizada por Zuber, Checoni e Castier (2014) para sais fortes aplicados para os sais de iodo obteve bons resultados, como esperado conforme o tipo de sal utilizado, corroborando com a premissa de dissociação completa em meio aquoso. Em altas concentrações, os desvios encontrados foram pequenos, praticamente anulando a possibilidade da presença de pares iônicos na solução, mais uma vez confirmando tratarem-se de sais fortes.

Os resultados encontrados pela metodologia que contabiliza as interações íon-íon com a correlação de cinco parâmetros dos sais de iodo em meio aquoso são apresentados na Tabela 22. Os valores obtidos para a interação com o solvente e diâmetro iônico são muito próximos aos encontrados na Tabela 20, sendo que para a segunda propriedade a mudança ocorre somente a partir da segunda casa decimal. Os resultados encontrados para as interações íon-íon dos sais de Li e K são negativos, sendo que Li⁺-iodo obteve o maior valor em comparação à K⁺-iodo, a interação para o sal de sódio apresentou o único resultado positivo e o maior (valor absoluto) em comparação aos demais.

Tabela 22 – Parâmetros ajustados para o íon iodo, considerando os sais LiI, NaI e KI, considerando a metodologia de interação íon-íon com 5 parâmetros

$\mu_{\text{I-H}_2\text{O}}$ (K)	σ_{I} (Å)	$\mu_{\text{Li-I}}$ (K)	$\mu_{\text{Na-I}}$ (K)	$\mu_{\text{K-I}}$ (K)
-1165,7369	3,6520	-1050,8648	2000,0000	-672,3080

Fonte: Autoria própria (2021).

Os desvios encontrados para esta metodologia são apresentados na Tabela 23, observa-se que não houve alterações em comparação aos valores contidos na Tabela 21. Devido a esse fator, o comportamento das curvas encontradas para a correlação do coeficiente de atividade médio iônico e densidade das soluções aquosas de LiI, NaI e KI é o mesmo dos resultados gráficos obtidos para Zuber, Checoni e Castier (2014) apresentados na Figura 19, Figura 20, Figura 21 e Figura 22.

Tabela 23 – Valores de ARD (%) considerando-se os parâmetros apresentados na Tabela 22 para o ânion iodo

Sal	MIAC	Densidade
LiI	2,53	0,67
NaI	1,19	0,42
KI	1,60	0,18
Média	1,77	0,42

Fonte: Autoria própria (2021).

Nota-se que a utilização dessa metodologia, que segue desconsiderando a presença de pares iônicos na solução, apresenta um bom ajuste dos dados, reforçando a premissa de tratar-se de sais fortes. Sobre a utilização de parâmetros de interação entre íons, percebeu-se pouca influência destes nos valores das propriedades quando comparado com a outra metodologia estudada até aqui. Isto é notado tanto pela comparação dos desvios que não apresentaram alterações e na proximidade dos valores encontrados na correlação da interação solvente-iodo e diâmetro iônico.

Tabela 24 – Parâmetros ajustados para o íon bromo, considerando os sais LiI, NaI e KI, considerando a metodologia de interação íon-íon com 3 parâmetros

$\mu_{\text{I-H}_2\text{O}}$ (K)	σ_{I} (Å)	$\mu_{\text{Li-I}}$ (K)	$\mu_{\text{Na-I}}$ (K)	$\mu_{\text{K-I}}$ (K)
-1147,0524	3,6390	-548,1996	25580,0948	-611,1193

Fonte: Autoria própria (2021).

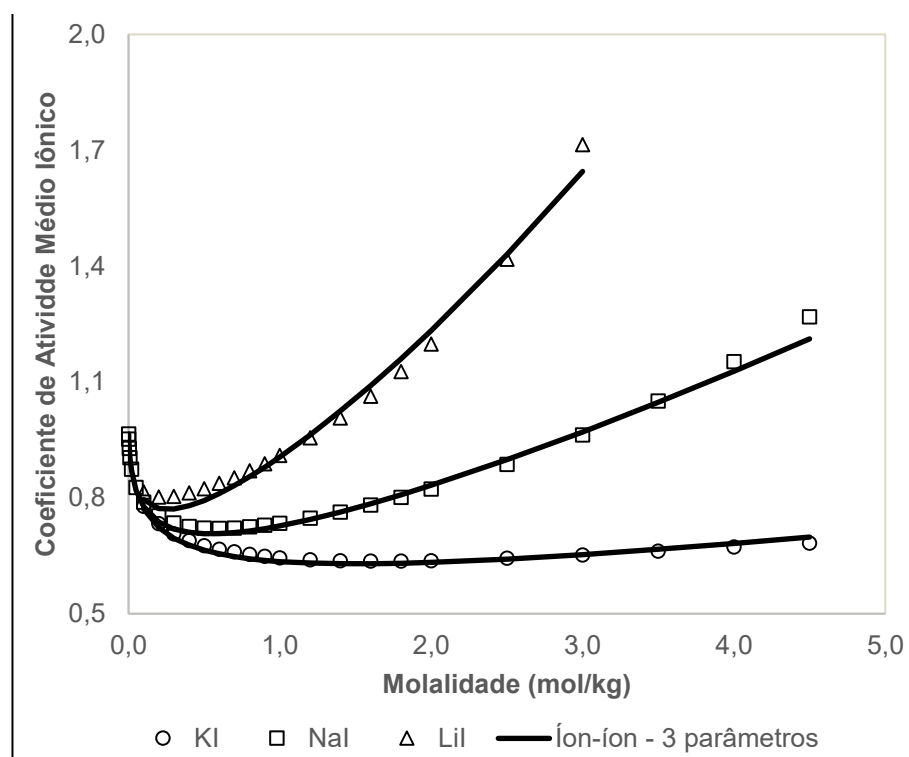
Tabela 25 – Valores de ARD (%) considerando-se os parâmetros apresentados na Tabela 24 para o ânion iodo

Sal	MIAC	Densidade
Lil	2,51	0,67
NaI	1,18	0,42
KI	1,29	0,18
Média	1,66	0,42

Fonte: Autoria própria (2021).

A segunda metodologia estudada que considera a interação solvente-iodo e o diâmetro iônico como propriedades fixas nos valores encontrados por Zuber, Checoni e Castier (2014) e os parâmetros de interação íon-íon os únicos valores livres durante sua estimação apresentou resultados, quando comparados a Tabela 22, distintos dos demais. Os desvios para o coeficiente de atividade médio iônico diminuíram seu valor e para a densidade não houve alteração. O valor encontrado para a interação Li^+ -iodo foi praticamente a metade (-548,1996 K) do obtido pela metodologia íon-íon 5 parâmetros (-1050,8648 K). Para o parâmetro íon-íon da solução de iodeto de sódio o que se encontrou foi um grande aumento do seu valor, saindo de 2000,0000 K (5 parâmetros) para 25580,0948 K (3 parâmetros), essa grande variação resultou em uma pequena diferença de desvios entre os métodos. Contrariamente dos demais, a solução de iodeto de potássio apresentou um valor para o parâmetro íon-íon similar ao encontrado anteriormente, porém com a maior diferença de desvio do MIAC entre as metodologias.

Figura 23 - Correlação do coeficiente de atividade médio iônico, a 298,15 K, de soluções aquosas contendo um sal de LiI, NaI e KI, usando o modelo Q-electrolattice com parâmetros obtidos pela metodologia íon-íon 3 parâmetros.



Fonte: Autoria própria (2021).

A Figura 23 apresenta os resultados gráficos obtidos para a correlação do coeficiente de atividade médio iônico em função da concentração dos três sais estudados. Observa-se que o comportamento das curvas correspondentes as soluções aquosas de iodeto de lítio e potássio seguem o mesmo comportamento encontrado anteriormente, Tabela 20. A curva que representa os resultados da solução aquosa de NaI apresenta similaridades, inicialmente, com os resultados apresentados anteriormente, porém nota-se uma subestimação a partir de 3,0 mol/kg e um desvio um pouco maior para as concentrações mais altas.

Tabela 26 – Parâmetros ajustados, considerando os sais LiI, NaI e KI, levando em consideração a presença de pares iônicos

Componente	Q-electrolattice (média)		Q-electrolattice (livre)			Q-electrolattice (soma)	
	μ_{ip-H_2O} (K)	K_{ip} (kg/mol)	μ_{ip-H_2O} (K)	K_{ip} (kg/mol)	σ_{ip} (Å)	μ_{ip-H_2O} (K)	K_{ip} (kg/mol)
LiI	-1979,9601	6,0681	-1840,8755	6,1122	3,4525	-1579,2327	5,9961
NaI	-1915,0457	106,1060	-1796,7589	106,8887	3,6086	-1538,6678	98,7058
KI	491,1221	13,0416	-125,6790	8,2442	7,3151	-127,9550	9,1223

Fonte: Autoria própria (2021).

Na Tabela 26, são apresentados os resultados obtidos para a metodologia que considera a presença de pares iônicos na solução. A solução aquosa de iodeto de lítio apresentou valores de interação ip-solvente negativos para todas as estratégias, sendo que quando o diâmetro foi fixado como a média dos diâmetros iônicos seu valor foi o maior (valor absoluto). Quando este diâmetro foi fixado como a soma, o resultado encontrado para a interação foi o menor. Em relação ao K_{ip} , as três metodologias obtiveram valores próximos, sendo que para o teste que utiliza o diâmetro livre, seu valor foi maior. O diâmetro do par iônico, quando livre, apresentou um valor menor em comparação aos demais testes.

A solução aquosa de NaI apresentou valores negativos para interação ip-solvente, todos valores entre a faixa de -1000 K e -2000 K, sendo que as estratégias que mantêm o diâmetro do par iônico fixo, como a média e soma dos diâmetros iônicos, obtiveram o maior e menor valor (números absolutos), respectivamente. O coeficiente de associação iônica apresentou valores próximos quando o diâmetro do par iônico foi mantido como a média e quando permaneceu livre para estimação. O diâmetro do par iônico quando foi estimado paralelamente aos demais parâmetros assumiu um valor mediano (3,6086 Å) entre os seus valores fixos de 2,9806 Å para média e 5,9612 Å para a soma.

Contrariamente aos demais sais, os resultados obtidos para a interação do ip-solvente para o KI tiveram dois de seus valores negativos, e quando foi imposta a condição de diâmetro fixo como a média dos diâmetros iônicos obteve um valor positivo. O K_{ip} apresentou valores próximos quando estimado juntamente com o diâmetro do par iônico e quando essa propriedade foi utilizada como a soma dos diâmetros iônicos. O maior valor encontrado para o K_{ip} foi obtido pela estratégia que utiliza o valor de média dos diâmetros iônicos.

Os diâmetros dos pares iônicos obtidos na metodologia que o utiliza como parâmetro livre apresentou a seguinte ordem, $KI > NaI > LiI$. Este resultado é coerente com a ordem dos diâmetros catiônicos que segue a ordem $K > Na > Li$.

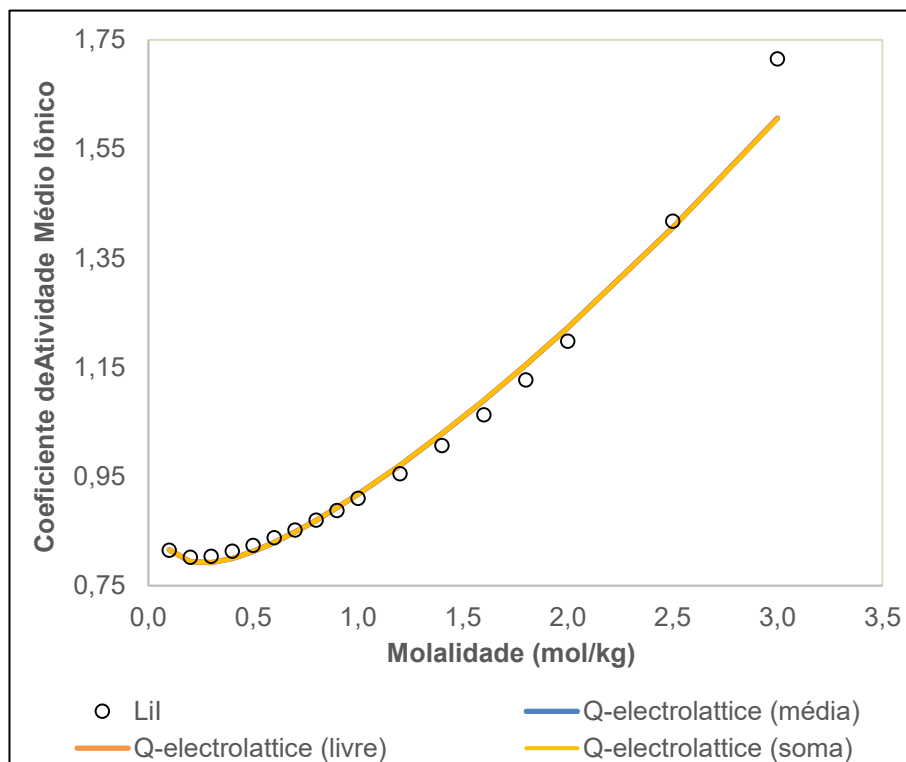
Tabela 27 - Comparação dos valores de grau de ionização usando a estratégia 2 de ajuste de parâmetros

Componente	α_1	α_2	α_3
Lil	0,7645	0,7534	0,7662
Nal	0,9169	0,9164	0,9219
KI	0,6581	0,7324	0,7165

Fonte: Autoria própria (2021).

A Tabela 27 apresenta os valores obtidos para α , fração de íons livres, sendo α_1 , α_2 e α_3 correspondentes às metodologias que consideram o diâmetro do par iônico na forma de média, livre e soma, respectivamente. Quanto mais próximo de 1,0, maior a quantidade de íons livres na solução e pouca probabilidade da presença de pares iônicos. Os valores encontrados são coerentes com os valores obtidos para a constante de associação, sendo que quando o α é muito próximo de 1,0 o K_{ip} deve ser pequeno. Para o iodeto de lítio os valores encontrados foram próximos, sendo que o maior foi obtido para a estratégia 3. A solução aquosa de iodeto de sódio apresentou os resultados mais próximos de 1,0, e mais próximos entre si. O iodeto de potássio apresentou resultados similares aos da solução de Lil, com o seu menor valor obtido pela estratégia 1. Para os três sais aqui estudados, o iodeto de sódio é o que apresenta a menor probabilidade, de acordo com os valores de α , de haver pares iônicos na solução. Contrariamente, o iodeto de potássio é o que apresenta os menores valores pra α , logo, maior probabilidade de haver pares iônicos na solução.

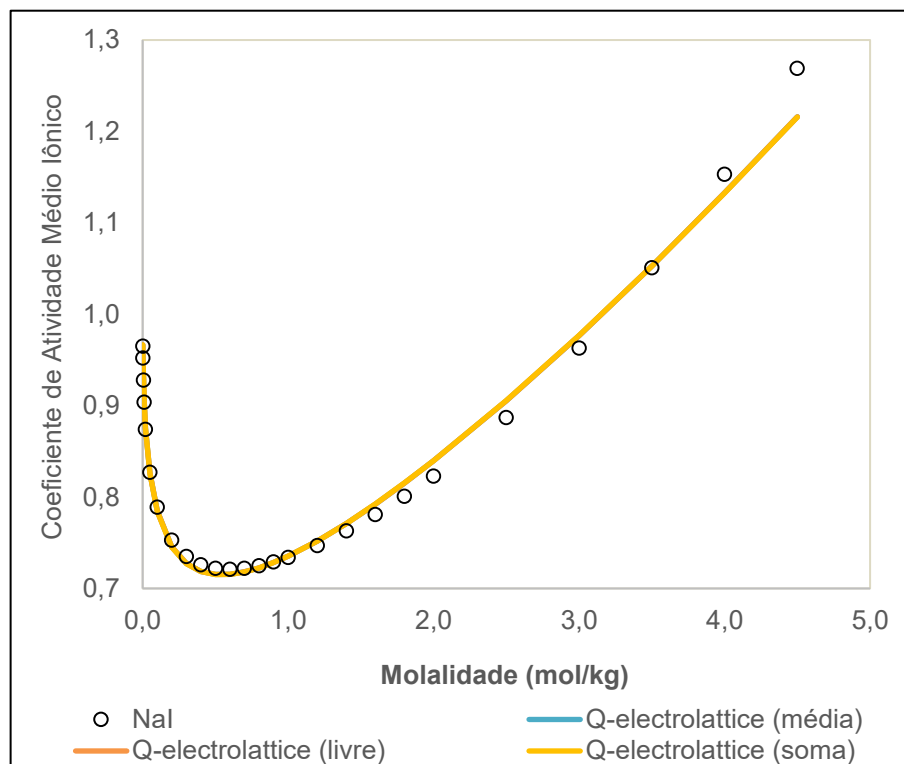
Figura 24 - Correlação do coeficiente de atividade médio iônico, a 298,15 K, da solução aquosa contendo um sal de LiI, usando o modelo Q-electrolattice com parâmetros obtidos pela metodologia que considera a presença do par iônico.



Fonte: Autoria própria (2021).

A Figura 24 apresenta graficamente os resultados obtidos para a correlação do coeficiente de atividade médio iônico em função da molalidade. Devido à proximidade dos resultados apresentados na Tabela 27 as curvas apresentam-se sobrepostas, com o mesmo comportamento. Para baixas concentrações há uma leve subestimação até próximo a 1,0 mol/kg, a partir deste ponto as curvas são superestimadas até próximo a 3,0 mol/kg, onde ocorre, novamente, uma subestimação. Para a mais alta concentração o ajuste é ruim e as curvas ficam distantes do dado experimental.

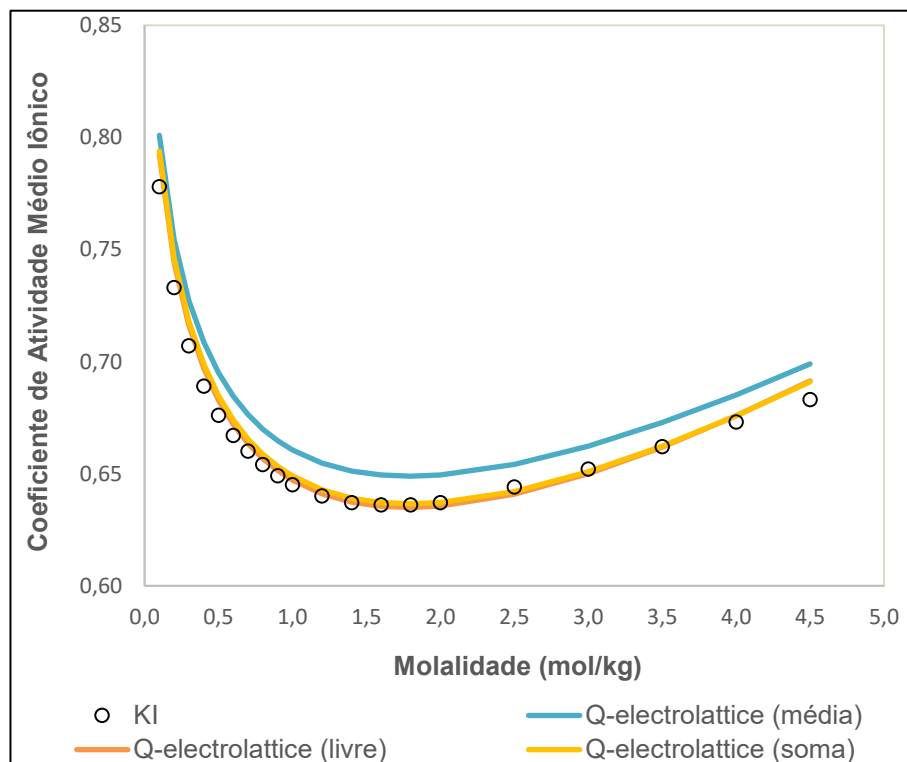
Figura 25 - Correlação do coeficiente de atividade médio iônico, a 298,15 K, da solução aquosa contendo um sal de NaI, usando o modelo Q-electrolattice com parâmetros obtidos pela metodologia que considera a presença do par iônico.



Fonte: Autoria própria (2021).

Na Figura 25 encontram-se as representações gráficas dos resultados obtidos para a solução aquosa de NaI. Mais uma vez as curvas apresentam-se sobrepostas. Todas iniciam bem ajustadas até 0,5 mol/kg onde é subestimada até 1,0 mol/kg, a partir de então curvas são levemente superestimadas até 3,5 mol/kg. As curvas são subestimadas novamente, se mantendo distante dos pontos experimentais.

Figura 26 - Correlação do coeficiente de atividade médio iônico, a 298,15 K, da solução aquosa contendo um sal de KI, usando o modelo Q-electrolattice com parâmetros obtidos pela metodologia que considera a presença do par iônico



Fonte: Autoria própria (2021).

Para a solução aquosa de iodeto de potássio as curvas são apresentadas na Figura 26. Nota-se que ocorre a sobreposição das curvas, a partir de 3,5 mol/kg, das metodologias que consideram o diâmetro do par iônico como valor livre para correlação e como a soma dos diâmetros iônicos. Tais curvas estão com seus comportamentos bem ajustados, sem nenhum grande desvio dos pontos experimentais, sendo superestimada até 1,5 mol/kg, onde é subestimada até 3,5 mol/kg, e então é superestimada novamente. Contrariamente, a curva que representa o estudo que considera o diâmetro do par iônico como a média dos diâmetros iônicos está completamente superestimada a partir de 0,5 mol/kg, estando distante do comportamento esperado para as próximas concentrações.

Tabela 28 – Comparação dos ARD (%) obtidos para coeficiente de atividade médio iônico considerando diferentes estratégias no ajuste de parâmetros para sais de iodo

Componente	Zuber,Checoni e Castier	Interação íon-íon (3 parâmetros)	Interação íon-íon (5 parâmetros)	Teste 1 (Held et al.) (média)	Teste 2 (livre)	Teste 3 (soma)	Held, Cameretti e Sadowski (2008)
Lil	1,60	1,29	1,27	1,55	1,55	1,56	4,49
Nal	1,19	1,18	2,49	0,92	0,92	0,94	1,37
KI	2,53	2,51	2,49	2,95	0,70	0,81	1,44
Média	1,77	1,66	2,08	1,81	1,06	1,10	2,43

Fonte: Autoria própria (2021).

Ao comparar os desvios obtidos de todas as metodologias aplicadas com o trabalho realizado por Held, Camaretti e Sadowski (2008) para os mesmos sais, pode-se concluir que os resultados obtidos foram satisfatórios para as soluções de Lil e Nal, para o iodeto de potássio alguns desvios obtidos foram maiores que os apresentados pelos autores, principalmente para a metodologia que desconsidera a presença de par iônico em solução. Para a solução de iodeto de lítio todos os desvios foram menores que os encontrados pelos autores por meio da EDE ePC-SAFT, sendo o menor encontrado pela metodologia que utilizou 5 parâmetros de estimação íon-íon. Para o método que considera a presença de par iônico na solução, os desvios são muito próximos, o que justifica as curvas sobrepostas na Figura 24.

A solução aquosa de Nal apresentou desvios menores que os obtidos pelos autores, exceto para a metodologia íon-íon 5 parâmetros. Mais uma vez observa-se a proximidade dos desvios obtidos para o método do par iônico, bem como a sobreposição das curvas na Figura 25. O menor resultado obtido nesse caso foi justamente para a metodologia que apresenta os desvios muito próximos, o método que considera a presença de par iônico, sendo tanto para seu diâmetro livre como para seu diâmetro estabelecido como a média dos diâmetros iônicos.

Para a solução aquosa de KI as primeiras metodologias utilizadas, as que desconsideram a presença de uma entidade iônica neutra, obteve desvios maiores que os obtidos pela EDE ePC-SAFT, bem como a estratégia que utiliza a EDE Q-electrolattice com o diâmetro do par iônico fixado como a soma dos diâmetros iônicos. As demais metodologias que consideram a entidade aqui estudada obtiveram

menores desvios, sendo o menor para aquele que tem como o diâmetro dessa entidade um parâmetro livre para a estimação.

Como análise geral percebe-se que a menor média foi obtida para o método que considera a presença de par iônico em solução, sendo o diâmetro desse utilizado como parâmetro livre. Já a maior média foi obtida para a metodologia que estima as propriedades íon-íon dos sais utilizando para isso 5 parâmetros, porém essa média manteve-se menor que a média obtida por Held, Camaretti e Sadowski (2008).

5.4 Ácidos

Os autores Zuber, Checoni e Castier (2014) também estudaram a EDE Q-electrolattice aplicada à ácidos fortes, como os ácidos de cloro, bromo e iodo. Apresentam-se aqui os parâmetros determinados por esses autores em comparativo aos resultados encontrados por outras metodologias aplicadas a esta mesma EDE e grupo de sais. A obtenção dos parâmetros do íon H^+ , interação hidrogênio-água e diâmetro iônico, foram estimados a partir de dados de coeficiente de atividade médio iônico a 298,15 K e densidades a diferentes temperaturas das soluções aquosas compostas pelos sais. Devido a restrições computacionais foi necessário restringir a quantidade de dados de densidade para possibilitar a realização dos cálculos, logo, a faixa de concentração dos dados de densidade utilizada neste trabalho ficou menor que a apresentada por Zuber, Checoni e Castier (2014), porém as comparações entre os resultados são realizadas para a mesma faixa de concentração. Os resultados para interação hidrogênio-água (μ_{H-H_2O}) e diâmetro iônico (σ_H) encontrados por meio da mesma metodologia aplicada pelos autores são apresentados na Tabela 29.

Tabela 29 – Parâmetros do modelo Q-electrolattice para o cátion hidrogênio, obtidos pela metodologia de Zuber, Checoni e Castier (2014) para sais fortes

μ_{H-H_2O} (K)	σ_H (Å)
-2379,6080	1,6704

Fonte: A autoria própria (2021).

Na Tabela 30 constam os desvios obtidos para o coeficiente de atividade médio iônico (MIAC) e densidade para os três ácidos estudados. Os desvios resultantes da estimação da densidade são bem distintos, sendo o pior para o ácido iodídrico (6,70%) e o melhor para o ácido bromídrico (0,23%), o ácido clorídrico apresentou um bom

desvio para a densidade, mantendo-se próximo do melhor resultado (0,33%). O coeficiente de atividade médio iônico também apresentou resultados bem distintos entre os ácidos estudados. A solução de HBr manteve o comportamento visto na densidade e teve o menor desvio (1,57%), porém o pior resultado (5,58%) foi encontrado para o ácido clorídrico, logo, a solução aquosa de HI teve o resultado mediano de 2,34%. Nota-se que para ambas as propriedades o ácido bromídrico teve bons resultados em comparação aos demais ácidos que oscilaram seus resultados entre as características estudadas.

Tabela 30 – Valores de ARD (%) considerando-se os parâmetros apresentados na Tabela 29 para o cátion hidrogênio

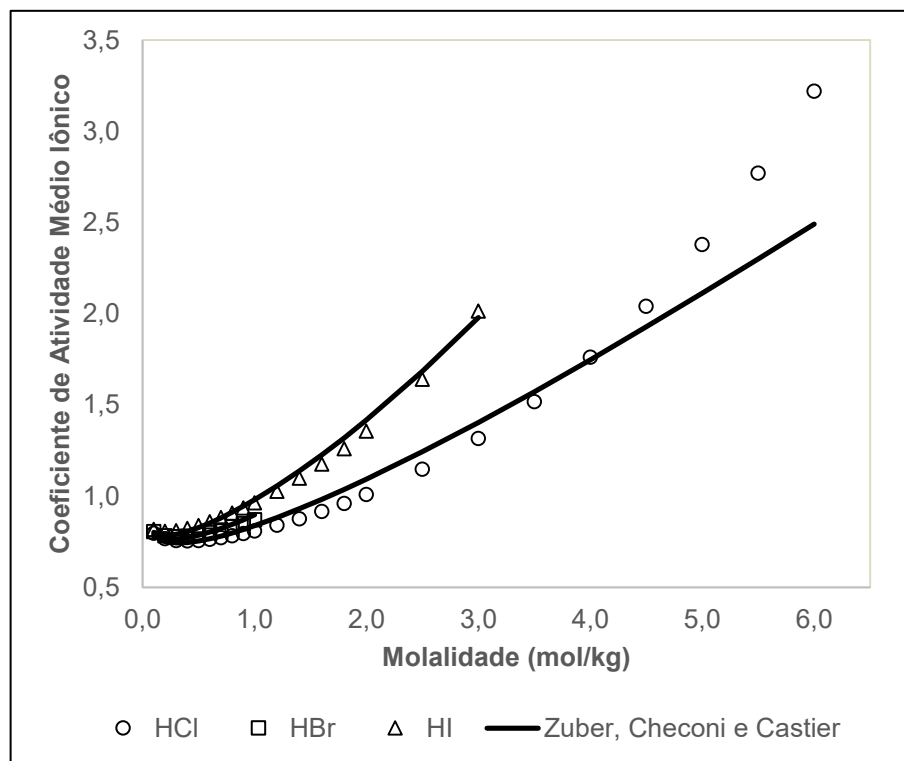
Sal	MIAC	Densidade
HCl	5,58	0,33
HBr	1,57	0,23
HI	2,34	6,71
Média	3,16	2,42

Fonte: A autoria própria (2021).

Na Figura 27, são apresentados os resultados gráficos obtidos para o coeficiente de atividade médio para as soluções aquosas dos ácidos fortes encontrados a partir dos parâmetros contidos na Tabela 29 para o modelo Q-electrolattice. A curva que representa os dados encontrados para a solução aquosa de HCl, que obteve o maior desvio para esta propriedade, começa bem ajustada até aproximadamente 0,5 mol/kg, onde é superestimada pelo modelo até 4,0 mol/kg, sendo então subestimada novamente. Observa-se que para as concentrações mais altas a curva do modelo está distante dos pontos experimentais.

Para a solução do ácido bromídrico, que apresentou o menor desvio, a curva, com poucos dados, apresenta-se completamente bem ajustada, sem grandes desvios aparentes. Por fim, a curva que representa os resultados obtidos para a solução aquosa de HI inicia bem ajustada até 1,0 mol/kg, onde a partir de então é levemente subestimada até aproximadamente 2,5 mol/kg, finalizando seu comportamento com a curva bem ajustada no último ponto de análise.

Figura 27 - Correlação do coeficiente de atividade médio iônico, a 298,15 K, de soluções aquosas contendo um ácido de HCl, HBr e HI, usando o modelo Q-electrolattice com parâmetros obtidos pela metodologia de Zuber, Checoni e Castier (2014) para sais fortes.

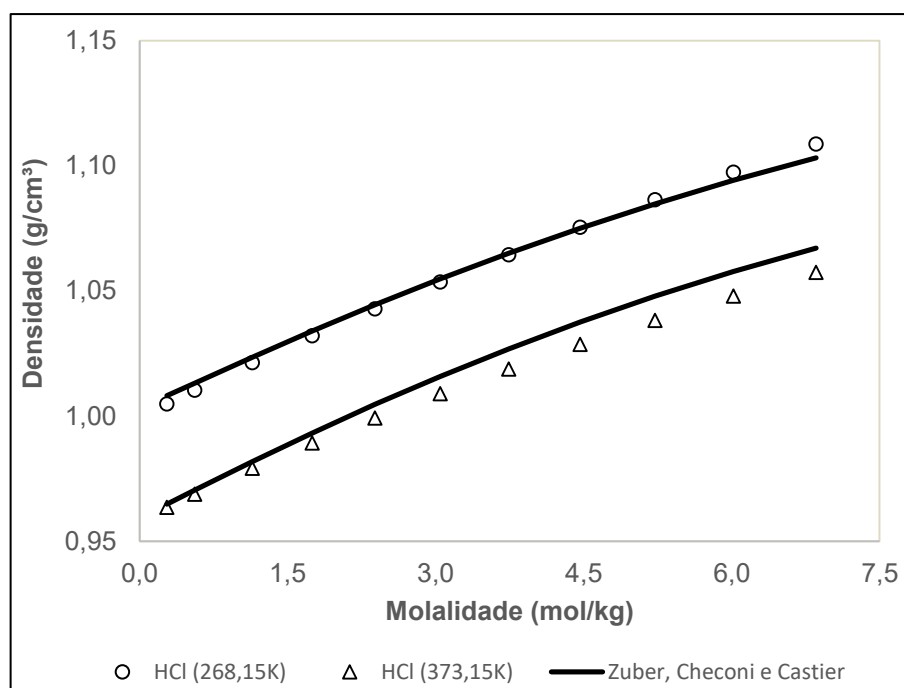


Fonte: Autoria própria (2021).

Na Figura 28 estão apresentados graficamente os valores de densidade encontrados para a solução aquosa de ácido clorídrico para as temperaturas de 268,15 K e 373,15 K, na faixa de concentração de 0,28 mol/kg à 6,86 mol/kg para a metodologia utilizada por Zuber, Checoni e Castier (2014). Para a menor temperatura, a curva apresenta-se bem ajustada até aproximadamente 4,0 mol/kg, sendo subestimada até o último ponto de análise, para a maior temperatura a curva está completamente superestimada. Os resultados encontrados para a solução de HBr, que apresentou o menor desvio para a densidade, à 277,15 K e 298,15 K com a molalidade variando de 0,12 mol/kg para 6,65 mol/kg são apresentados na Figura 29. Esse ácido por ter um pequeno gradiente de concentração apresentou curvas quase sobrepostas e com comportamentos semelhantes: a partir de 1,5 mol/kg ambas tiveram leves desvios, sendo subestimada para a menor temperatura e superestimada para a maior, porém para qualquer temperatura o ajuste foi bom. As curvas encontradas para a solução de ácido iodídrico, também sobrepostas devido a pequena diferença de temperatura, com a concentração variando de 0,08 mol/kg à 6,40 mol/kg na temperatura de 273,15K à 298,15K é a mais distante e com um

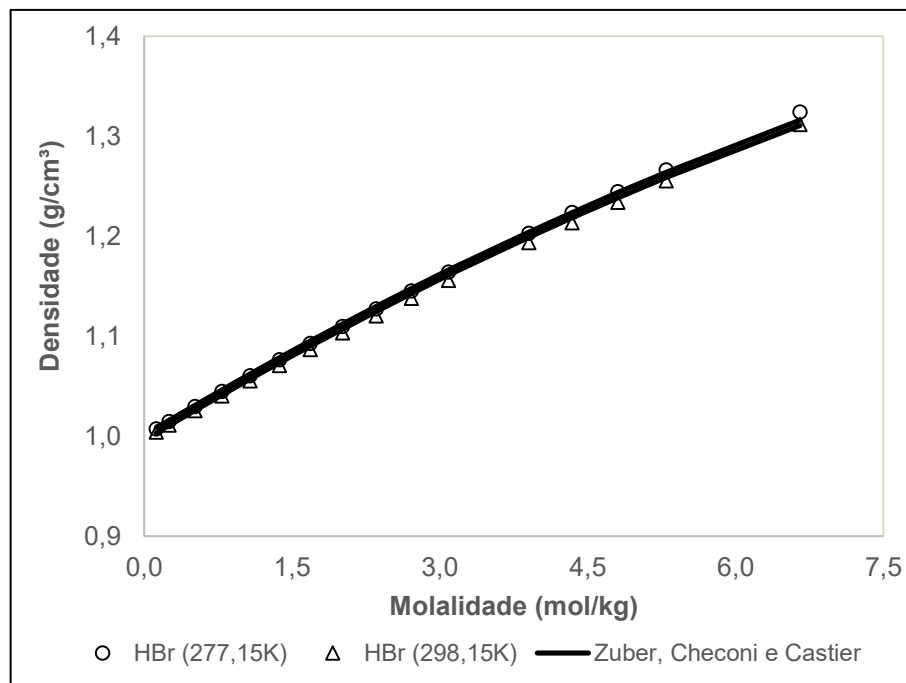
comportamento distinto dos pontos experimentais, elas apresentam-se completamente subestimadas em todo gradiente de concentração, como apresentado na Figura 30. Observa-se neste caso também ouve a sobreposição das curvas devido a pequena diferença de temperatura.

Figura 28 - Correlação da densidade, a 268,15 K e 373,15 K de soluções aquosas contendo um ácido de HCl usando o modelo Q-electrolattice com parâmetros obtidos pela metodologia de Zuber, Checoni e Castier (2014) para sais fortes.



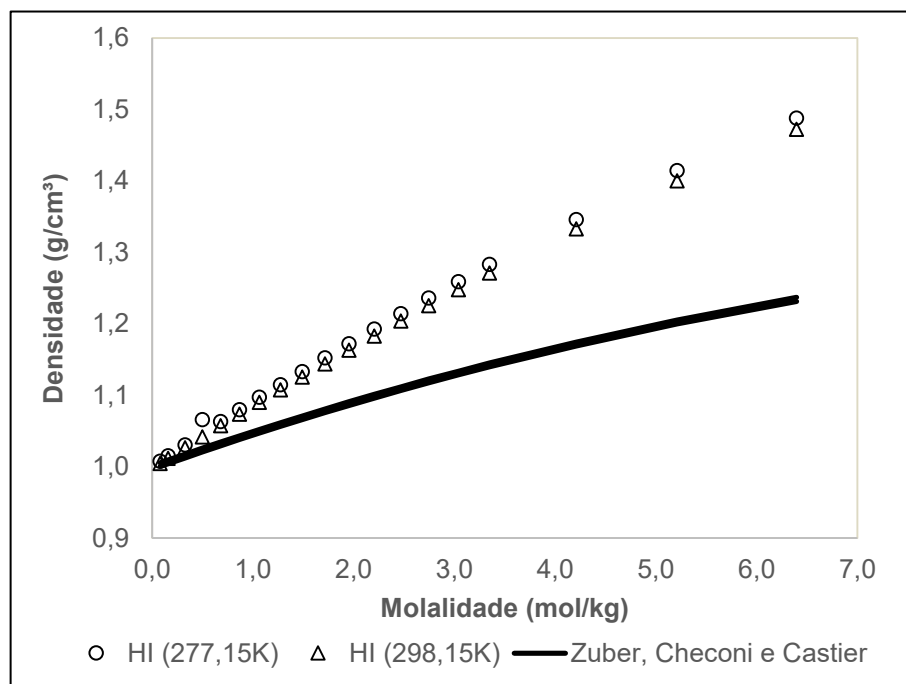
Fonte: Autoria própria (2021).

Figura 29 - Correlação da densidade, a 277,15 K e 298,15 K de soluções aquosas contendo um ácido de HBr usando o modelo Q-electrolattice com parâmetros obtidos pela metodologia de Zuber, Checoni e Castier (2014) para sais fortes.



Fonte: Autoria própria (2021).

Figura 30 - Correlação da densidade, a 277,15 K e 298,15 K de soluções aquosas contendo um ácido de HI usando o modelo Q-electrolattice com parâmetros obtidos pela metodologia de Zuber, Checoni e Castier (2014) para sais fortes.



Fonte: Autoria própria (2021).

A utilização da EDE Q-electrolattice por meio da metodologia utilizada por Zuber, Checoni e Castier (2014) para ácidos fortes forneceu resultados bem distintos para as substâncias estudadas. Tendo uma grande diferença entre os desvios encontrados para o coeficiente de atividade médio iônico e densidade, sendo que a primeira propriedade apresentou os piores resultados para dois dos três ácidos aqui estudados (HCl e HBr), porém estas mesmas substâncias apresentaram os melhores resultados para a densidade. A solução aquosa de HI apresentou resultados ruins para ambas as propriedades.

Os parâmetros estimados pela metodologia que contabiliza as interações íon-íon com a correlação de cinco parâmetros dos ácidos fortes em meio aquoso são apresentados na Tabela 31. O valor encontrado para a interação H^+H_2O é próximo do valor obtido pela metodologia anterior (Tabela 29), o diâmetro iônico apresentou uma redução de aproximadamente $0,20\text{\AA}$. Essa pequena diferença entre metodologias do valor da interação solvente-cátion indica uma pequena influência dos parâmetros íon-íon nesta correlação. Os resultados encontrados para as interações íon-íon dos ácidos de Br e I são negativos, sendo que $H-I$ obteve o menor valor absoluto ($1630,6731\text{ K}$), a interação para a solução de HCl apresentou o maior resultado ($2631,7806\text{ K}$) e o único positivo.

Tabela 31 – Parâmetros ajustados para o íon hidróxido, considerando os ácidos HCl, HBr e HI, considerando a metodologia de interação íon-íon com 5 parâmetros

μ_{H-H_2O} (K)	σ_H (Å)	μ_{Li-H} (K)	μ_{Na-H} (K)	μ_{K-H} (K)
-2489,1904	1,4060	2634,7806	-1746,6068	-1630,6731

Fonte: Autoria própria (2021).

Os desvios encontrados para esta metodologia são apresentados na Tabela 32, observa-se que houve diferenças de uma metodologia para outra, mas o padrão dos resultados foi mantido o mesmo, HBr com os melhores resultados para ambas as propriedades analisadas, HCl com o pior resultado para o coeficiente de atividade médio iônico e HI com o maior desvio para a densidade. O ácido clorídrico não apresentou uma variação do desvio do MIAC e da densidade. A solução aquosa de HBr teve uma queda no desvio do coeficiente de atividade médio iônico de $0,26\%$, a densidade não apresentou alteração do seu desvio. Para HI, houve uma melhora do resultado para o MIAC, $0,45\%$, a maior redução entre os ácidos aqui estudados. A densidade também apresentou uma queda, de $-0,01\%$, no seu desvio.

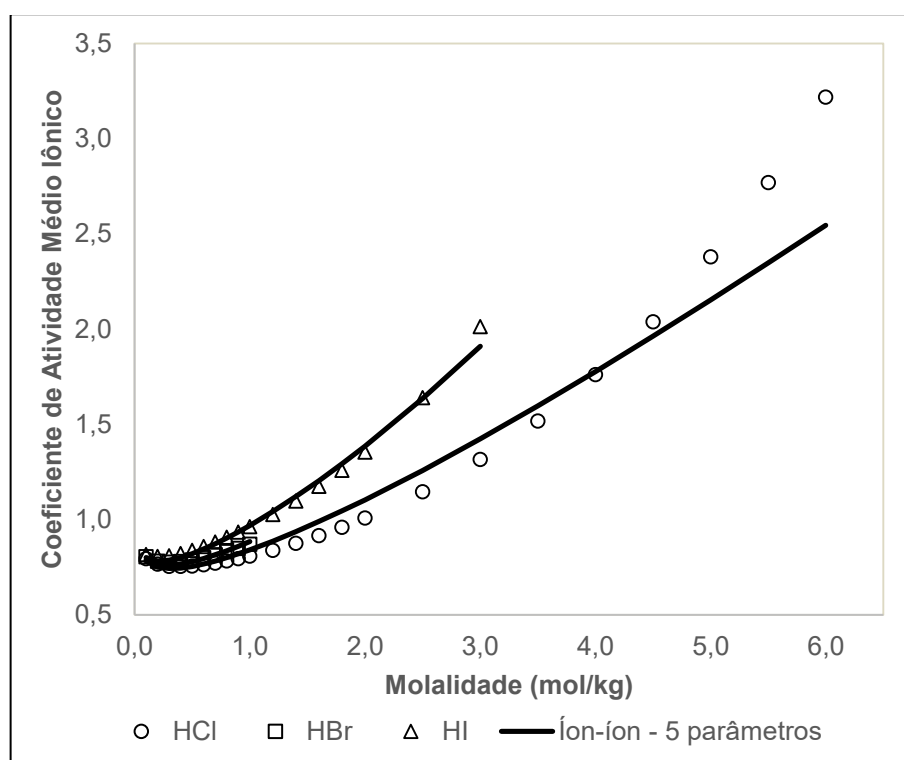
Tabela 32 – Valores de ARD (%) considerando-se os parâmetros apresentados na Tabela 31 para o cátion hidrogênio

Ácido	MIAC	Densidade
HCl	5,58	0,33
HBr	1,31	0,23
HI	1,89	6,70
Média	2,93	2,42

Fonte: Autoria própria (2021).

Os resultados gráficos para essas propriedades são apresentados na **Figura 31**. Devido às poucas diferenças encontradas para os parâmetros, entre esta metodologia e a de Zuber, Checoni e Castier (2014), as curvas apresentam o mesmo comportamento encontrado na Figura 27. É possível notar uma pequena diferença somente na curva que representa os dados de HI, que em sua maior concentração está um pouco mais distante do último dado experimental.

Figura 31 - Correlação do coeficiente de atividade médio iônico, a 298,15 K, de soluções aquosas contendo um ácido de HCl, HBr e HI, usando o modelo Q-electrolattice com parâmetros obtidos pela metodologia íon-íon 5 parâmetros.



Fonte: Autoria própria (2021).

Devido a não variação dos desvios das densidades das substâncias estudadas, suas representações gráficas apresentam o mesmo comportamento da Figura 28, Figura 29 e Figura 30. Os resultados obtidos para a solução de ácido

clorídrico foram encontrados para um gradiente de concentração de 0,28 mol/kg à 6,86 mol/kg para as temperaturas de 268,15K e 373,15K. A solução aquosa de HBr teve sua densidade estudada de 0,12 mol/kg até 6,65 mol/kg para 277,15K e 298,15K. A curva que representa os dados de densidade para HI foi estimada de 0,08 mol/kg à 6,40 mol/kg na temperatura de 277,15 K à 298,15K.

A utilização dessa metodologia, que segue desconsiderando a presença de pares iônicos na solução, apresentou uma melhora no ajuste dos dados, do coeficiente de atividade médio iônico principalmente. Sobre a utilização de parâmetros de interação entre íons percebeu-se uma pequena influência nas propriedades dos ácidos HBr e HI, e nenhuma influência sobre as mesmas propriedades de HCl.

A segunda metodologia estudada dentro dessa que utiliza as interações entre íons considera a interação solvente-H e o diâmetro iônico como propriedades fixas nos valores encontrados por Zuber, Checoni e Castier (2014) e os únicos parâmetros livres os parâmetros de interação íon-íon, estes valores são apresentados na Tabela 33. Os valores das interações íon-íon mantiveram o mesmo comportamento da metodologia que estima os 5 parâmetros, sendo este parâmetro para HCl positivo e para HBr e HI negativos. O primeiro, obtido para a solução aquosa de ácido clorídrico, manteve-se muito próximo do valor encontrado para a metodologia anterior, tendo alterações somente a partir da quarta casa. Os valores encontrados para as interações íon-íon das soluções de HBr e HI diminuíram (valores absolutos). Comparando todas as interações aqui encontradas, a maior, em valor absoluto, foi encontrada para HCl e a menor para HI.

Tabela 33 – Parâmetros ajustados para o íon bromo, considerando os ácidos HCl, HBr e HI, considerando a metodologia de interação íon-íon com 3 parâmetros

$\mu_{\text{H}_2\text{O}-\text{H}}$ (K)	σ_{H} (Å)	$\mu_{\text{H}-\text{Cl}}$ (K)	$\mu_{\text{H}-\text{Br}}$ (K)	$\mu_{\text{H}-\text{I}}$ (K)
-2379,6080	1,6704	2635,4239	-1528,9905	-1268,6383

Fonte: Autoria própria (2021).

Tanto para o coeficiente de atividade médio iônico quanto para a densidade os desvios não apresentaram alterações nos valores obtidos para a metodologia que estima 5 parâmetros, conforme apresentado na Tabela 34. Isto pode indicar uma irrelevância desses dos parâmetros íon-íon nas características estudadas dessas substâncias, interação H-solvente e diâmetro iônico. Por este motivo as

representações gráficas das propriedades têm o mesmo comportamento da Figura 31, Figura 28, Figura 29 e Figura 30.

Tabela 34 – Valores de ARD (%) considerando-se os parâmetros apresentados na Tabela 33 para o cátion hidrogênio

Sal	MIAC	Densidade
HCl	5,58	0,33
HBr	1,31	0,23
HI	1,89	6,70
Média	2,93	2,42

Fonte: Autoria própria (2021).

Na Tabela 35 são apresentados os resultados obtidos para a metodologia que considera a presença de pares iônicos na solução. A solução aquosa de HCl apresentou valores de interação ip-solvente negativos, tendo que seu maior valor absoluto o encontrado quando o diâmetro do par iônico foi mantido fixo como a média dos diâmetros iônicos. Quando este diâmetro foi utilizado como parâmetro livre para estimação foi obtido o menor valor para a interação. Em relação ao K_{ip} , as três metodologias obtiveram valores pequenos ($<0,05$) e próximos, indicando uma pouca probabilidade de associação iônica. O diâmetro do par iônico, quando livre, apresentou um valor maior (6,8526 Å) em comparação aos demais testes, sendo que para a soma o valor é de 4,5017 Å e para média 2,2508 Å para o HCl.

A solução aquosa do ácido bromídrico também apresentou valores negativos para interação ip-solvente, com a estratégia que mantém o diâmetro do par iônico fixo como a soma, obteve-se o menor valor do parâmetro, e mais próximo do valor encontrado com a consideração do diâmetro fixo como a média. Quando o diâmetro do par iônico foi mantido livre para estimação, foi encontrado o maior valor e mais distante dos demais para a interação ip-solvente. O coeficiente de associação iônica apresentou valores próximos entre as estratégias e os maiores obtidos quando comparados com os demais ácidos estudados, indicando uma maior probabilidade de formação de par iônico do HBr. O diâmetro do par iônico quando foi estimado paralelamente aos demais parâmetros assumiu um valor menor (0,6071 Å) comparado com seus valores fixos de 2,5532 Å para média e 5,1064 Å para a soma.

Os resultados obtidos para a interação do ip-solvente para o HI também apresentaram todos os valores negativos e próximos, sendo o menor (1747,6708 K)

obtido pelo método com o diâmetro fixo como a soma e o maior (2136,1890 K) com o diâmetro fixo na média dos diâmetros iônicos. O K_{ip} apresentou valores próximos e pequenos em todas as estratégias, o maior valor encontrado para o K_{ip} (1,2889 kg/mol) foi obtido pela estratégia que utiliza mantém o diâmetro do par iônico como parâmetro livre, já o menor (1,1051 kg/mol) foi encontrado pelo terceiro teste, com o diâmetro da entidade fixo como a soma dos diâmetros iônicos. O diâmetro do par iônico quando considerado como parâmetro livre apresentou um valor mediano quando comparado ao demais testes, média (2,8964 Å) e soma (5,7928 Å) dos diâmetros iônicos.

Os diâmetros dos pares iônicos obtidos na metodologia que o utiliza como parâmetro livre apresentou a seguinte ordem, HCl > HI > HBr. Resultado incoerente com os diâmetros aniônicos que seguem a ordem I > Br > Cl.

Tabela 35 – Parâmetros ajustados, considerando os ácidos HCl, HBr e HI, levando em consideração a presença de pares iônicos

Componente	Q-electrolattice (média)		Q-electrolattice (livre)			Q-electrolattice (soma)	
	μ_{ip-H_2O} (K)	K_{ip} (kg/mol)	μ_{ip-H_2O} (K)	K_{ip} (kg/mo)	σ_{ip} (Å)	μ_{ip-H_2O} (K)	K_{ip} (kg/mol)
HCl	-3136,9802	0,0300	-2589,1267	0,0200	6,8526	-2723,3062	0,0300
HBr	-1852,6093	5,8036	-2720,6573	5,7801	0,6071	-1425,1742	5,8546
HI	-2136,1890	1,2717	-2011,3507	1,2889	3,5548	-1747,6708	1,1051

Fonte: Autoria própria (2021).

A Tabela 36 apresenta os valores obtidos para α , fração de íons livres, sendo α_1 , α_2 e α_3 correspondentes as metodologias que consideram o diâmetro do par iônico na forma de média, livre e soma, respectivamente. Quanto mais próximo de 1,0, maior a quantidade de íons livres na solução e pouca probabilidade da presença de pares iônicos. Os valores encontrados são coerentes com os valores obtidos para a constante de associação, sendo que quando o α é muito próximo de 1,0 o K_{ip} deve ser pequeno. Para o ácido clorídrico os valores encontrados foram os mais próximos de 1,0, o que indica uma alta fração de íons livres em solução, diminuindo a probabilidade da presença de pares iônicos. Os resultados obtidos para o HBr apresentaram os menores valores, o que é coerente com seus valores de K_{ip} , que foram os maiores encontrados. Esses resultados indicam uma maior probabilidade de presença de pares iônicos na solução que os demais ácidos. O ácido iodídrico também apresentou resultados próximos de 1,0, porém não tão próximos quanto HCl.

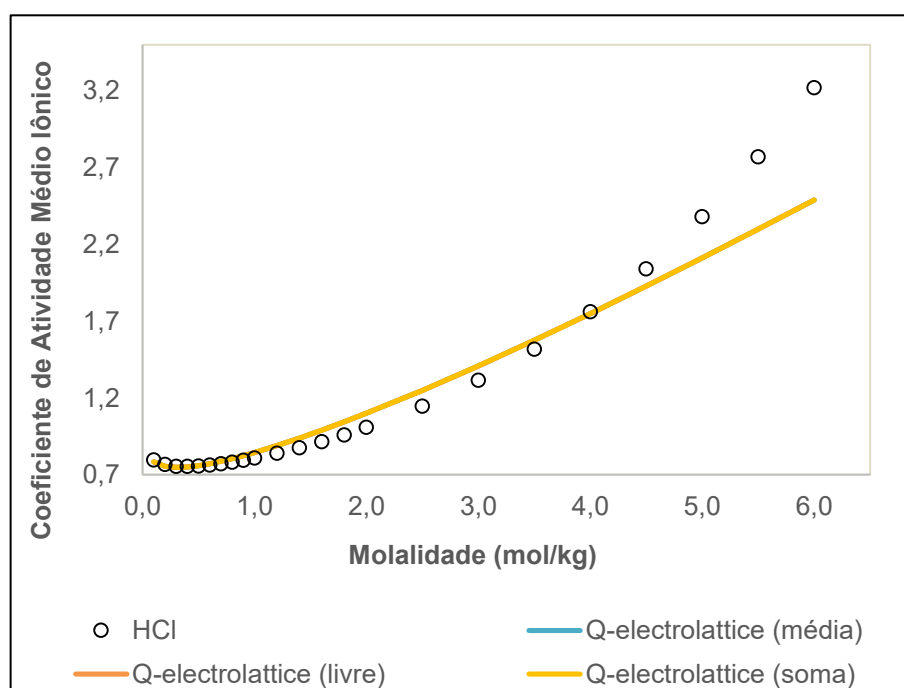
Tabela 36 - Comparação dos valores de grau de ionização usando a estratégia 2 de ajuste de parâmetros

Componente	α_1	α_2	α_3
HCl	0,9981	0,9987	0,9981
HBr	0,7744	0,7750	0,7732
HI	0,9269	0,9260	0,9353

Fonte: Autoria própria (2021).

A Figura 32 apresenta graficamente os resultados obtidos para a correlação do coeficiente de atividade médio iônico em função da molalidade da solução de ácido clorídrico. Devido à proximidade de seus desvios todas as curvas apresentam-se sobrepostas e com o mesmo comportamento. Elas começam bem ajustadas, onde próximo de 1,0 mol/kg até 4,0 mol/kg são superestimadas. A partir deste ponto, as curvas são subestimadas e com maior desvio nas concentrações altas.

Figura 32 - Correlação do coeficiente de atividade médio iônico, a 298,15 K, da solução aquosa contendo um ácido de HCl, usando o modelo Q-electrolattice com parâmetros obtidos pela metodologia que considera a presença do par iônico.

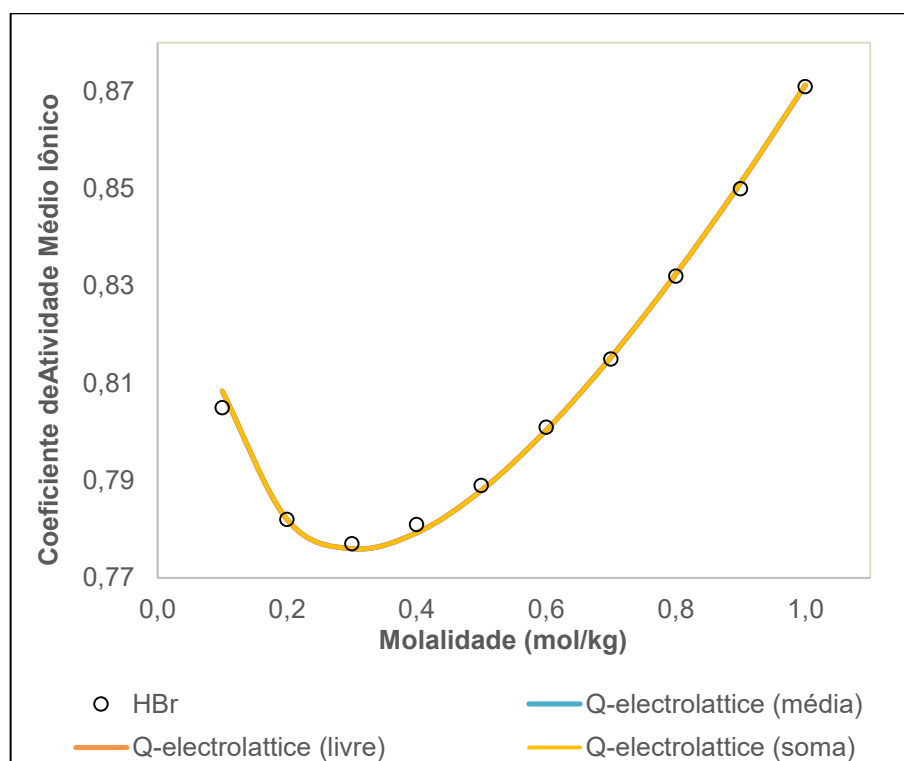


Fonte: Autoria própria (2021).

Na Figura 33 encontram-se as representações gráficas dos resultados obtidos para a solução aquosa de HBr. Novamente as curvas apresentam-se sobrepostas devido à proximidade dos desvios apresentados na Tabela 37. Observa-se que a

curva está bem ajustada em toda sua trajetória, apresentando somente um pequeno desvio, subestimação, entre 0,2 mol/kg e 0,6 mol/kg. Apresentou um excelente ajuste em altas concentrações.

Figura 33 - Correlação do coeficiente de atividade médio iônico, a 298,15 K, da solução aquosa contendo um ácido de HBr, usando o modelo Q-electrolattice com parâmetros obtidos pela metodologia que considera a presença do par iônico.



Fonte: Autoria própria (2021).

Para a solução aquosa de ácido iodídrico as curvas são apresentadas na Figura 34. Assim como nas demais figuras, aqui, as curvas também estão sobrepostas. Elas são subestimadas até 1,0 mol/kg, onde são superestimadas até 2,0

HCl	5,58	5,58	5,58	5,87	5,87	5,87	9,80
HBr	1,57	1,31	1,31	0,13	0,12	0,13	9,28
HI	2,34	1,89	1,89	1,62	1,62	1,64	2,56
Média	3,16	2,93	2,93	2,54	2,54	2,54	7,21

Fonte: Autoria própria (2021).

Ao comparar as médias dos desvios obtidos de todas as metodologias aplicadas com o trabalho realizado por Held, Camaretti e Sadowski (2008) para os mesmos ácidos, pode-se concluir que os resultados obtidos foram satisfatórios. Em todas as soluções os desvios foram menores que os apresentados pelos autores, independente da estratégia aplicada. O ácido que apresentou resultados próximos dos encontrados pelos autores, porém ainda menores, foi o ácido iodídrico. Os demais obtiveram uma grande diferença entre os desvios.

Como análise geral observa-se que a EDE Q-electrolattice teve maior capacidade de estimar os parâmetros dos ácidos estudados que a EDE ePC-SAFT utilizada pelos autores. A maior média encontrada por este estudo como a EDE Q-electrolattice foi com a metodologia estudada por Zuber, Checoni e Castier (2014) e a menor pela metodologia que considera a presença de pares iônicos em solução. Estes resultados podem indicar que mesmo para ácidos considerados fortes, que dissociam completamente em meio aquoso, não se pode dizer, com 100% de certeza, que não há a possibilidade de presença de pares iônicos na solução, principalmente para altas concentrações.

5.5 Bases

Os autores Zuber, Checoni e Castier (2014) também estudaram a EDE Q-electrolattice aplicada à hidróxidos fortes, como os hidróxidos de sódio, lítio e potássio, aqui serão apresentados os parâmetros encontrados por esses autores em comparativo aos resultados encontrados por outras metodologias aplicadas a esta mesma EDE e grupo de sais. A obtenção dos parâmetros do íon OH^- , interação hidróxido-água e diâmetro iônico, foram estimados a partir de dados de coeficiente de atividade médio iônico a 298,15 K e densidades a diferentes temperaturas das soluções aquosas compostas pelos sais. Devido a restrições computacionais foi necessário restringir a quantidade de dados de densidade para possibilitar a realização dos cálculos, logo, a faixa de concentração dos dados de densidade

utilizada neste trabalho ficou menor que a apresentada por Zuber, Checoni e Castier (2014), porém as comparações entre os resultados são realizadas para a mesma faixa de concentração. Os resultados para interação hidróxido-água ($\mu_{\text{OH-H}_2\text{O}}$) e diâmetro iônico (σ_{OH}) encontrados por meio da mesma metodologia aplicada pelos autores são apresentados na Tabela 38 abaixo.

Tabela 38 – Parâmetros do modelo Q-electrolattice para o ânion hidróxido, obtidos pela metodologia de Zuber, Checoni e Castier (2014) para sais fortes

$\mu_{\text{OH-H}_2\text{O}}$ (K)	σ_{OH} (Å)
-642,8733	0,2816

Fonte: Autoria própria (2021).

Na Tabela 39 apresentam-se os desvios obtidos para o coeficiente de atividade médio iônico (MIAC) e densidade para as três soluções aquosas básicas estudadas. Os desvios para estimação da densidade são os maiores encontrados até aqui, sendo o melhor resultado para a solução aquosa de hidróxido de lítio, com um valor de 3,37%, e o pior para a solução de hidróxido de potássio (8,36%). Para o coeficiente de atividade médio iônico, os desvios obtidos também apresentaram valores consideráveis. As soluções de KOH e LiOH obtiveram o menor (4,07%) e maior (28,20%) desvio, respectivamente. A solução aquosa de hidróxido de sódio apresentou valores medianos nos desvios de ambas as propriedades.

Tabela 39 – Valores de ARD (%) considerando-se os parâmetros apresentados na Tabela 38 para o ânion hidróxido

Sal	MIAC	Densidade
LiOH	28,20	3,37
NaOH	16,94	4,40
KOH	4,07	8,36
Média	16,40	5,38

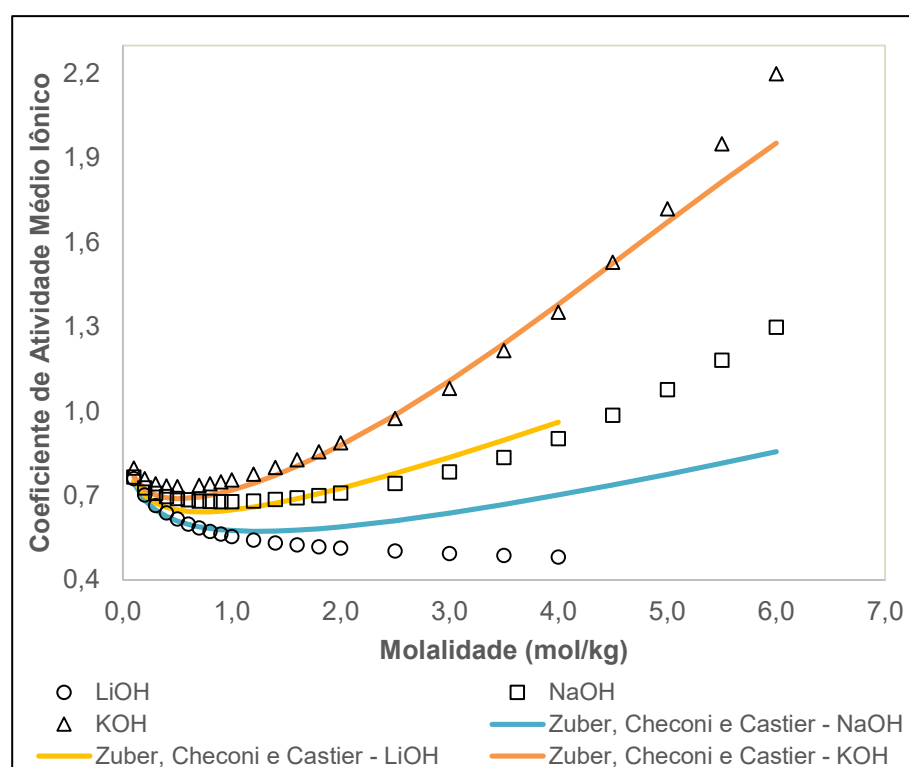
Fonte: Autoria própria (2021).

Na Figura 35 são apresentados os resultados gráficos obtidos para o coeficiente de atividade médio para as soluções aquosas de bases compostos pelo ânion OH⁻ encontrados a partir dos parâmetros contidos na Tabela 38 para o modelo Q-electrolattice. É possível observar que as curvas das soluções de NaOH e KOH apresentaram comportamentos completamente diferentes dos demais sais estudados até aqui. Os resultados obtidos pelo modelo não obedecem a mesma tendência encontrada nos pontos experimentais. Isso é justificado pelos seus valores distintos

dos desvios, por exemplo, os dados experimentais da solução de LiOH encontram-se na parte mais inferior do quadro, porém devido ao seu alto desvio a sua curva está no meio, entre as demais e distante dos seus pontos correspondentes. Então, pode-se observar que a curva para esta base está completamente superestimada e com um grande desvio.

A curva correspondente à solução aquosa de hidróxido de sódio, que apresentou o segundo maior desvio, apresenta-se completamente subestimada e longe de seus pontos experimentais. Por fim, a base com o menor desvio, a solução de KOH apresentou uma curva mais próxima dos seus dados experimentais. É subestimada até 2,0 mol/kg, onde é superestimada até 4,5 mol/kg e então é subestimada novamente, tendo um maior desvio em altas concentrações.

Figura 35 - Correlação do coeficiente de atividade médio iônico, a 298,15 K, de soluções aquosas contendo uma base de LiOH, NaOH e KOH, usando o modelo Q-electrolattice com parâmetros obtidos pela metodologia de Zuber, Checoni e Castier (2014) para sais fortes.

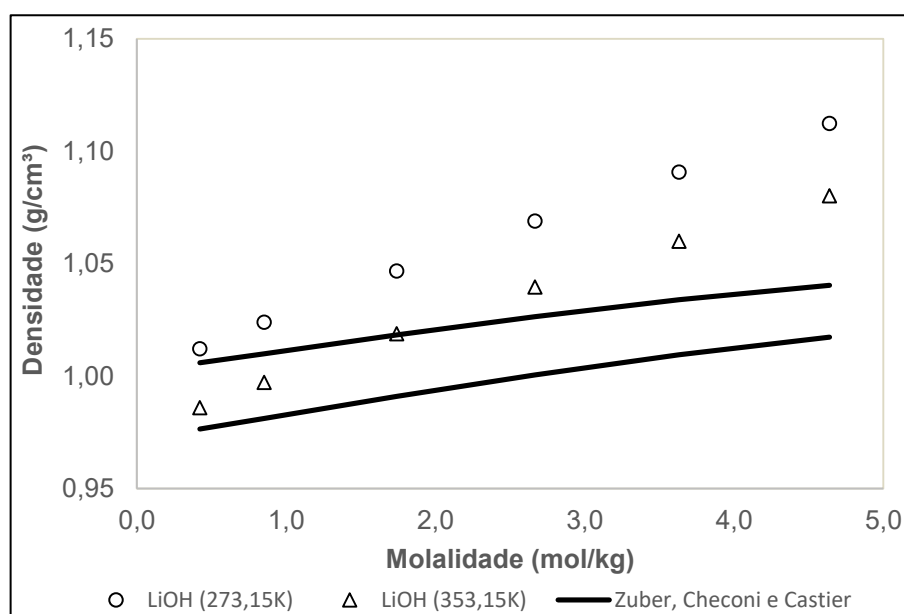


Fonte: Autoria própria (2021).

Na Figura 36 estão apresentados graficamente os valores de densidade encontrados para a solução aquosa de hidróxido de lítio para as temperaturas de 273,15 K e 353,15 K, no gradiente de concentração de 0,42 mol/kg à 4,64 mol/kg para a metodologia utilizada por Zuber, Checoni e Castier (2014). Para ambas as

temperaturas as curvas estão completamente subestimadas e longe dos pontos experimentais. Os resultados encontrados para a solução de NaOH a 273,15 K e 373,15 K com a molalidade variando de 0,25 mol/kg para 6,25 mol/kg são apresentados na Figura 37. Essa base também apresentou suas curvas subestimadas e distantes dos dados experimentais para ambas as temperaturas. A curva encontrada para a solução de hidróxido de potássio com a concentração variando de 0,18 mol/kg à 6,25 mol/kg na temperatura de 288,15K é a mais distante e com um comportamento distinto dos pontos experimentais, com o maior desvio, ela apresenta-se completamente subestimada em todo gradiente de concentração, como apresentado na Figura 38.

Figura 36 - Correlação da densidade, a 273,15 K e 353,15 K de soluções aquosas contendo uma base de LiOH usando o modelo Q-electrolattice com parâmetros obtidos pela metodologia de Zuber, Checoni e Castier (2014) para sais fortes.



Fonte: Autoria própria (2021).

Figura 37 - Correlação da densidade, a 273,15 K e 373,15 K de soluções aquosas contendo uma base de NaOH usando o modelo Q-electrolattice com parâmetros obtidos pela metodologia de Zuber, Checoni e Castier (2014) para sais fortes.

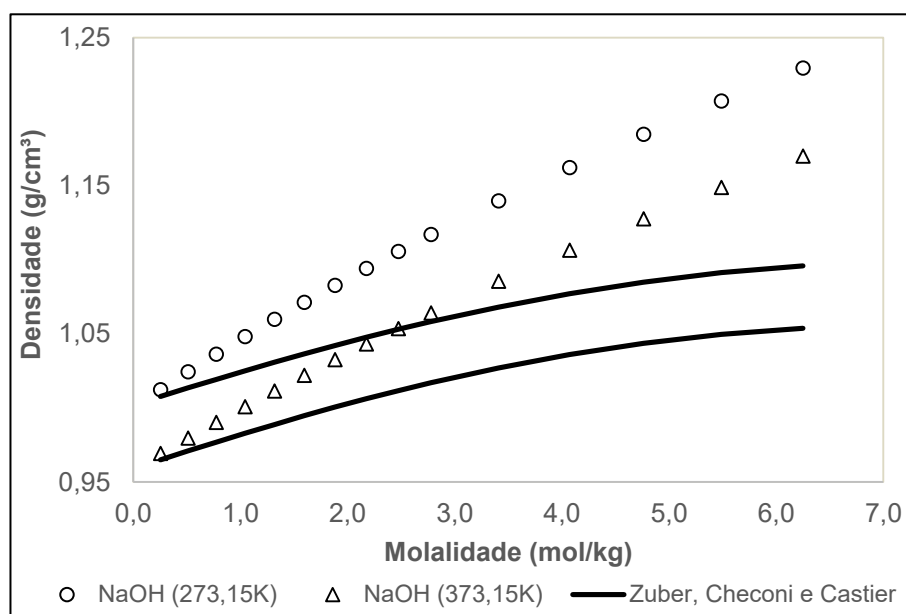
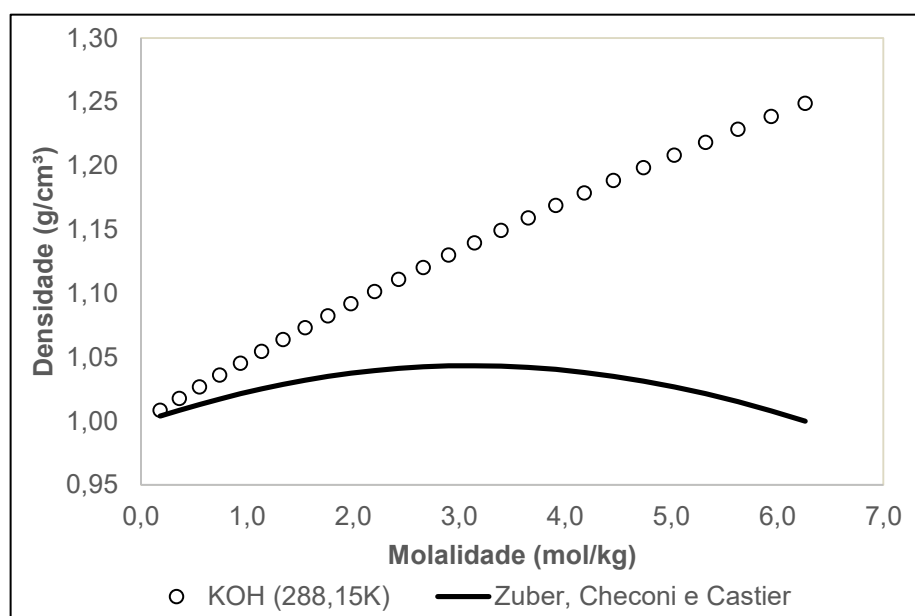


Figura 38 - Correlação da densidade, a 273,15 K e 373,15 K de soluções aquosas contendo uma base de KOH usando o modelo Q-electrolattice com parâmetros obtidos pela metodologia de Zuber, Checoni e Castier (2014) para sais fortes.



A utilização da EDE Q-electrolattice por meio da metodologia utilizada por Zuber, Checoni e Castier (2014) para bases fortes de hidróxido obtiveram resultados

não tão satisfatórios, com altos desvios tanto para o coeficiente de atividade médio iônico quanto para a densidade. Em comparação às demais substâncias estudadas até aqui, estes foram os maiores desvios encontrados. Os resultados mais próximos para o MIAC foram encontrados para a solução de hidróxido de potássio, porém, para a densidade esse foi o pior. A EDE, por meio desta metodologia, estimou o diâmetro iônico que apresentou sempre um valor na mesma faixa em todos os estudos, entre 0,28 Å e 0,30 Å. Contrariamente, a estimativa da interação hidróxido-água apresentou um valor quase cinco vezes menor nesta estratégia quando comparada às demais. Logo, pode-se concluir que a EDE Q-electrolattice apresentou dificuldades em estimar este parâmetro por meio da metodologia de Zuber, Checoni e Castier (2014).

Os resultados encontrados pela metodologia que contabiliza as interações íon-íon com a correlação de cinco parâmetros das bases fortes em meio aquoso são apresentados na Tabela 40. O valor encontrado para a interação $\text{OH}^{-}\text{H}_2\text{O}$ é distante do valor obtido pela metodologia anterior (Tabela 38), o diâmetro iônico apresentou um resultado próximo ao da metodologia anterior. Os resultados encontrados para as interações íon-íon dos sais de Na e K são positivos, sendo que $\text{K}^{+}\text{-OH}$ obteve o maior valor absoluto (1410,4548 K), a interação para a base de lítio apresentou o único resultado negativo e o maior, 5060,5338 K (valor absoluto), em comparação aos demais.

Tabela 40 – Parâmetros ajustados para o íon hidróxido, considerando as bases LiOH, NaOH e KOH, considerando a metodologia de interação íon-íon com 5 parâmetros

$\mu_{\text{OH-H}_2\text{O}}$ (K)	σ_{OH} (Å)	$\mu_{\text{Li-OH}}$ (K)	$\mu_{\text{Na-OH}}$ (K)	$\mu_{\text{K-OH}}$ (K)
-2838,4954	0,3006	-5060,5338	1134,8323	1410,4548

Fonte: Autoria própria (2021).

Os desvios encontrados para esta metodologia são apresentados na Tabela 41. Observa-se que para todas as bases houve uma diminuição dos valores de desvio, tanto para o coeficiente de atividade médio iônico, quanto para as densidades. O hidróxido de lítio apresentou a maior diferença entre os valores, para o MIAC foi obtida uma diminuição de 16,64% do seu valor quando comparado a metodologia de Zuber, Checoni e Castier (2014), a densidade também apresentou diminuição, de 0,07%, porém a menor diferença quando essa propriedade é comparada entre as bases. Para NaOH os desvios também obtiveram uma boa diferença entre os desvios do MIAC, menos 12,03%, a densidade diminuiu 0,13%. A solução aquosa de KOH

apresentou a menor diferença do desvio do coeficiente de atividade médio iônico entre metodologias em comparação às demais bases, 0,24%. Contrariamente, a densidade apresentou a maior diminuição de seu desvio, 0,33%.

Tabela 41 – Valores de ARD (%) considerando-se os parâmetros apresentados na Tabela 40 para o ânion hidróxido

Sal	MIAC	Densidade
LiOH	11,56	3,30
NaOH	4,91	4,27
KOH	3,83	8,03
Média	6,77	5,20

Fonte: Autoria própria (2021).

Os resultados gráficos para essas propriedades são apresentados nas **Figura 39**. Nota-se que a curva para LiOH está completamente mal ajustada, sendo subestimada até 2,0 mol/kg, e então superestimada até o final. Para a solução de hidróxido de sódio a curva encontra-se subestimada até 2,5 mol/kg, onde tem um bom ajuste até 3,5 mol/kg e é subestimada novamente. O comportamento da curva para a solução aquosa de KOH é semelhante aos demais, sendo subestimada até 2,0 mol/kg, e então superestimada até 5,0 mol/kg, onde é subestimada novamente.

É possível observar uma melhora nos resultados em comparação aos obtidos por meio do método de Zuber, Checoni e Castier (2014). Aqui as curvas estão próximas dos seus

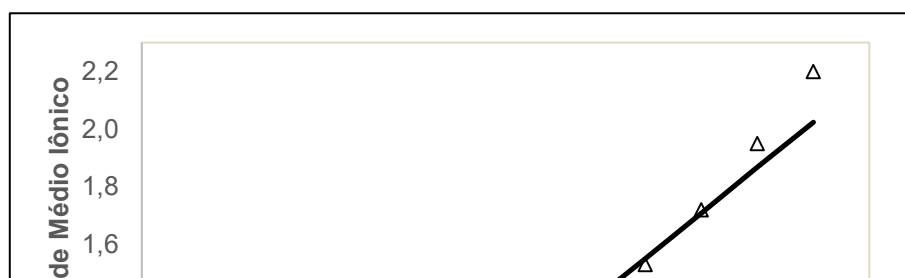
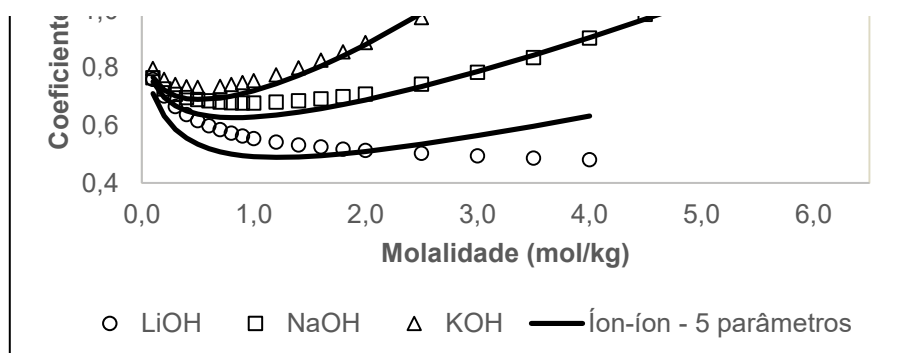


Figura 39 - Correlação do coeficiente de atividade médio iônico, a 298,15 K, de soluções aquosas contendo uma base de LiOH, NaOH e KOH, usando o modelo Q-electrolattice com parâmetros obtidos pela metodologia íon-íon 5 parâmetros.

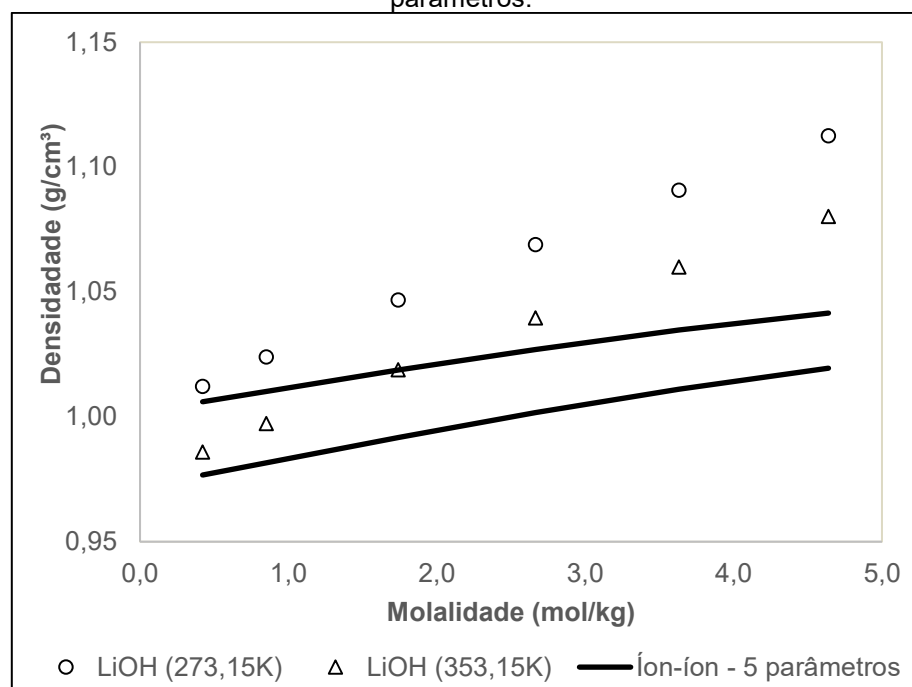


pontos experimentais e seguem a mesma ordem apresentada por eles, sendo, de baixo para cima, LiOH - NaOH - KOH. O problema que a EDE apresentou anteriormente na estimação do parâmetro de interação hidróxido-água não foi visto nesta metodologia. Seu valor foi maior e a adição dos valores de interação íon-íon mostraram-se importantes na correlação dos resultados.

Fonte: Autoria própria (2021).

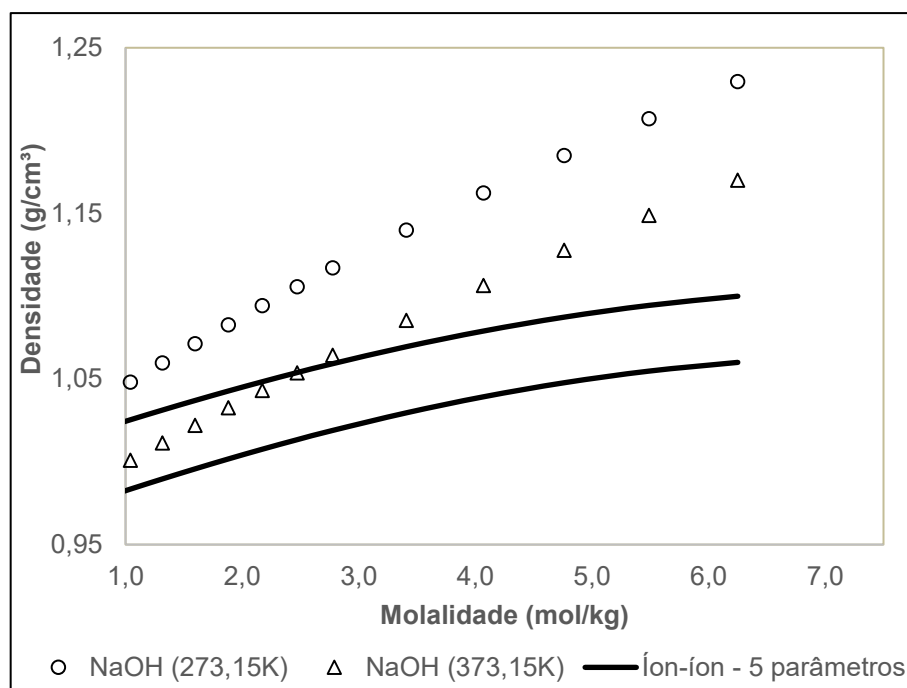
Na Figura 40, Figura 42 e Figura 41 são encontrados os resultados gráficos para as densidades das soluções aquosas de LiOH, NaOH e KOH, respectivamente. Observa-se que, devido a pequena diferença nos desvios, os gráficos apresentam resultados similares aos encontrados para a metodologia que desconsidera as interações íon-íon. A curva obtida para a solução de hidróxido de lítio foi estimada para um gradiente de concentração de 0,42 mol/kg à 4,64 mol/kg para as temperaturas de 273,15K e 353,15K, ela apresenta-se completamente subestimada e com um ajuste ruim em ambas as temperaturas. Este mesmo comportamento é visto para a solução aquosa de NaOH que teve sua densidade estudada de 0,25 mol/kg até 6,25 mol/kg para 273,15K e 373,15K. A curva que representa os dados de densidade para KOH, de 0,18 mol/kg à 6,26 mol/kg na temperatura de 288,15 K, apresentou o comportamento mais distante do esperado, os pontos experimentais estão representados quase como uma reta, e o que foi encontrado por meio da EDE Q-electrolattice foi uma parábola, estando subestimada e mais distante de todos os pontos.

Figura 40 - Correlação da densidade, a 273,15 K e 353,15 K de soluções aquosas contendo uma base de LiOH usando o modelo Q-electrolattice com parâmetros obtidos pela metodologia íon-íon 5 parâmetros.



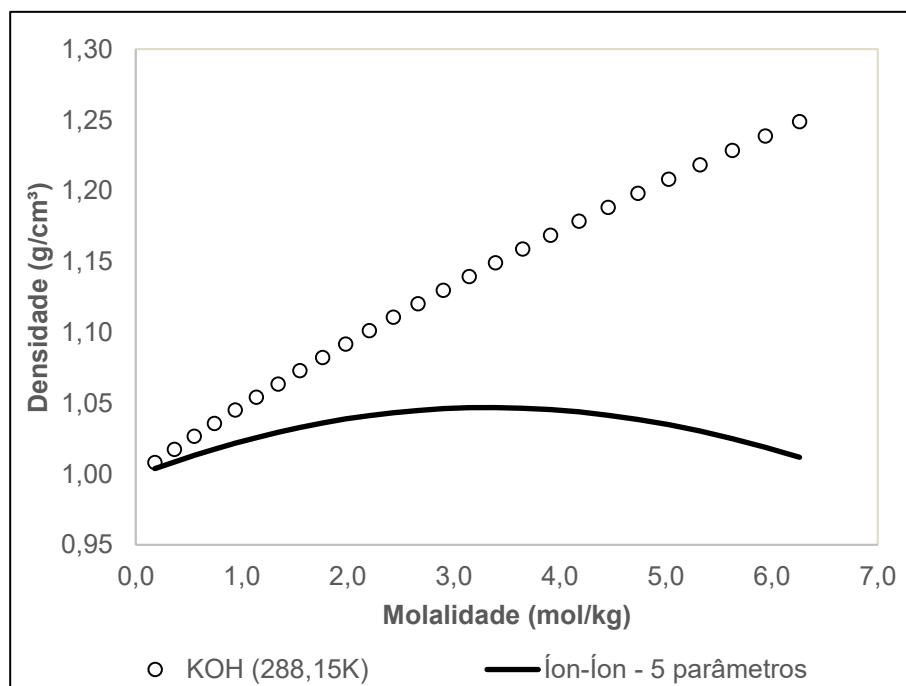
Fonte: Autoria própria (2021).

Figura 42 - Correlação da densidade, a 273,15 K e 373,15 K de soluções aquosas contendo uma base de NaOH usando o modelo Q-electrolattice com parâmetros obtidos pela metodologia íon-íon 5 parâmetros.



Fonte: Autoria própria (2021).

Figura 41 - Correlação da densidade, a 288,15 K de soluções aquosas contendo uma base de KOH usando o modelo Q-electrolattice com parâmetros obtidos pela metodologia íon-íon 5 parâmetros.



Fonte: Autoria própria (2021).

A utilização dessa metodologia, que segue desconsiderando a presença de pares iônicos na solução, apresentou uma melhora no ajuste dos dados, porém ainda com resultados não tão satisfatórios. Sobre a utilização de parâmetros de interação entre íons percebeu-se uma grande influência destes nos valores das propriedades das bases, principalmente na interação solvente-OH, o que justifica a significativa alteração dos desvios do coeficiente de atividade médio iônico.

A segunda metodologia estudada dentro dessa que utiliza as interações entre íons considera a interação solvente-OH e o diâmetro iônico como propriedades fixas nos valores encontrados por Zuber, Checoni e Castier (2014) e os únicos parâmetros livres os parâmetros de interação íon-íon, estes valores são apresentados na Tabela 42. Os valores das interações íon-íon mantiveram o mesmo comportamento da metodologia que estima os 5 parâmetros, sendo este parâmetro para LiOH negativo e para NaOH e KOH positivos. O primeiro, obtido para a solução aquosa de hidróxido de lítio diminuiu seu valor absoluto, porém se manteve próximo do encontrado pela metodologia anterior. Os valores encontrados para as interações íon-íon das soluções de NaOH e KOH aumentaram. Comparando todas as interações aqui encontradas, a maior, em valor absoluto, foi encontrada para LiOH e a menor para KOH.

Tabela 42 – Parâmetros ajustados para o íon bromo, considerando as bases LiOH, NaOH e KOH, considerando a metodologia de interação íon-íon com 3 parâmetros

$\mu_{\text{OH-H}_2\text{O}}$ (K)	σ_{OH} (Å)	$\mu_{\text{Li-OH}}$ (K)	$\mu_{\text{Na-OH}}$ (K)	$\mu_{\text{K-OH}}$ (K)
-642,8733	0,2816	-4767,2702	2201,4321	2047,9003

Fonte: Autoria própria (2021).

Para o coeficiente de atividade médio iônico, o desvio para a base LiOH diminuiu 3,24%, já para as demais bases ocorreu um aumento dos desvios para os mesmos valores encontrados por Zuber, Checoni e Castier (2014). A densidade também apresentou um aumento dos seus desvios, para todas as bases, sendo estas também mantidas nos valores encontrados pelos autores. Todos esses dados de desvios são apresentados na Tabela 43.

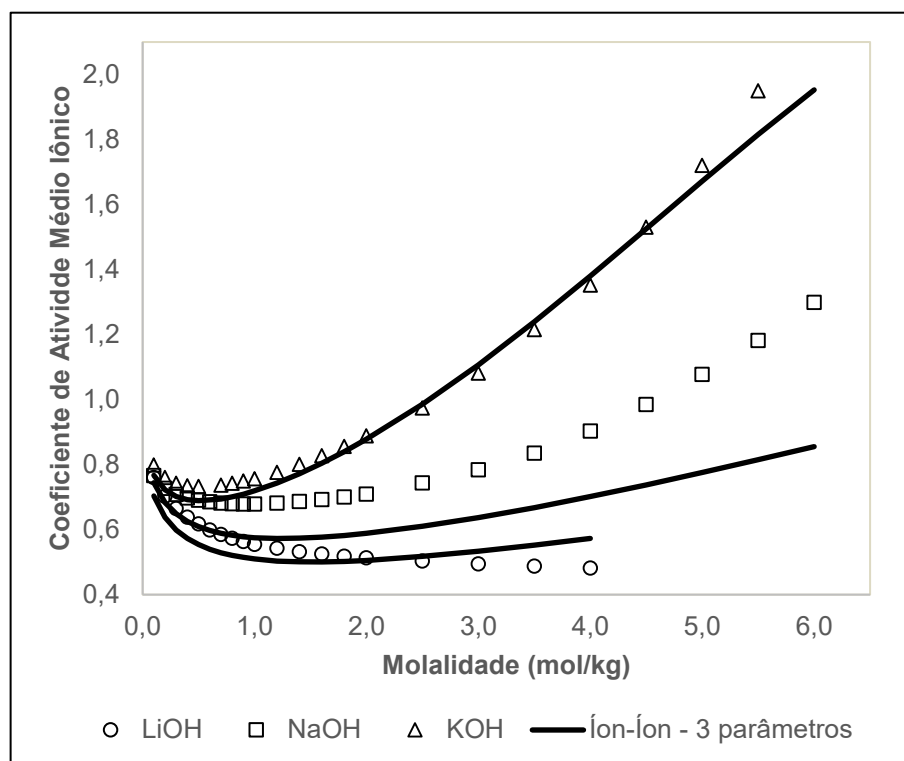
Tabela 43 – Valores de ARD (%) considerando-se os parâmetros apresentados na Tabela 42 para o ânion hidróxido

Sal	MIAC	Densidade
LiOH	8,32	3,36
NaOH	16,94	4,40
KOH	4,07	8,36
Média	9,78	5,37

Fonte: A autoria própria (2021).

A Figura 43 apresenta os resultados gráficos obtidos para a correlação do coeficiente de atividade médio iônico em função da concentração das três bases estudados com a metodologia de íon-íon 3 parâmetros. A curva que representa o resultado encontra para a solução de LiOH é subestimada até 2,0 mol/kg, e então é superestimada até seu último ponto. O pior resultado gráfico foi encontrado para a bases NaOH, sua curva está longe dos pontos experimentais e completamente subestimada. Já a melhor, ou seja, mais próxima do esperado, foi a obtida para a solução aquosa de hidróxido de potássio, ela começa subestimada até 2,0 mol/kg, onde é superestimada até 4,5 mol/kg e então é subestimada novamente. Como os desvios de densidade não apresentaram alterações as representações gráficas para essa metodologia são as mesmas encontradas na Figura 40, Figura 42 e Figura 41.

Figura 43 - Correlação do coeficiente de atividade médio iônico, a 298,15 K, de soluções aquosas contendo uma base de LiOH, NaOH e KOH, usando o modelo Q-electrolattice com parâmetros obtidos pela metodologia íon-íon 3 parâmetros.



Fonte: Autoria própria (2021).

No geral, esta estratégia que foi apresentada até aqui, que desconsidera a presença de pares iônicos, apresentou resultados interessantes. Os desvios foram altos e as curvas distantes dos pontos experimentais em altas concentrações, o que pode sugerir que a consideração da presença dessa entidade iônica em substâncias que são consideradas completamente dissociadas em meio aquoso pode ter uma importância significativa nos resultados.

Na Tabela 44 são apresentados os resultados obtidos para a metodologia que considera a presença de pares iônicos na solução. A solução aquosa de hidróxido de lítio apresentou valores de interação i_p -solvente positivos e próximos para todas as estratégias, sendo que seu maior valor absoluto foi encontrado quando o diâmetro do par iônico foi mantido como parâmetro livre para estimação. Quando este diâmetro foi fixado como a média dos diâmetros iônicos, o resultado encontrado para a interação foi o menor. Em relação ao K_{ip} , as três metodologias obtiveram valores grandes. Quando os diâmetros foram mantidos fixos os valores para o coeficiente de associação ficaram próximos um dos outros, porém com quando o parâmetro foi

estimado juntamente com os demais, o K_{ip} apresentou um valor muito maior que os demais. O diâmetro do par iônico, quando livre, apresentou um valor maior em comparação aos demais testes, sendo que para soma o valor é de 2,7705 Å e para média 1,3852 Å.

A solução aquosa de NaOH apresentou valores negativos para interação ip-solvente, todos valores entre a faixa de -2300 K e -2800 K, sendo que as estratégias que mantêm o diâmetro do par iônico fixo obtiveram o maior e menor valor (números absolutos), sendo, respectivamente, para a média e a soma. O coeficiente de associação iônica apresentou valores próximos entre as estratégias e pequenos, todos variando entre 4,8 e 4,95, indicando uma baixa associação iônica. O diâmetro do par iônico quando foi estimado paralelamente aos demais parâmetros assumiu um valor menor (3,2232 Å) comparado com seus valores fixos de 1,6201Å para média e 3,2401Å para a soma.

Os resultados obtidos para a interação do ip-solvente para o KOH também apresentaram todos os valores negativos e próximos, sendo o menor (1856,3124 K) obtido pelo método com o diâmetro livre e o maior (2606,6208) com o diâmetro fixo na média dos diâmetros iônicos. O K_{ip} apresentou valores distintos e altos em todas as estratégias, o maior valor encontrado para o K_{ip} (453,4502 kg/mol) foi obtido pela estratégia que utiliza o valor da soma dos diâmetros iônicos, já o menor (138,5524 kg/mol) foi encontrado pelo segundo teste, com o diâmetro livre. O diâmetro do par iônico quando considerado como parâmetro livre apresentou o maior valor quando comparado aos demais testes, média (2,1846 Å) e soma (4,3693 Å) dos diâmetros iônicos.

Os diâmetros dos pares iônicos obtidos na metodologia que o utiliza como parâmetro livre apresentaram a seguinte ordem, LiOH > KOH > NaOH. Resultado incoerente com os diâmetros catiônicos que seguem a ordem K > Na > Li.

Tabela 44 – Parâmetros ajustados, considerando as bases LiOH, NaOH e KOH, levando em consideração a presença de pares iônicos

Componente	Q-electrolattice (média)		Q-electrolattice (livre)			Q-electrolattice (soma)	
	μ_{ip-H_2O} (K)	K_{ip} (kg/mol)	μ_{ip-H_2O} (K)	K_{ip} (kg/mol)	σ_{ip} (Å)	μ_{ip-H_2O} (K)	K_{ip} (kg/mol)
LiOH	4171,2525	43,4574	5147,5479	113,0685	8,8829	5147,5105	53,3800
NaOH	-2772,1842	4,8639	-2358,1336	4,9286	3,2232	-2354,9587	4,9297
KOH	-2606,6208	414,2160	-1856,3124	138,5524	8,0107	-2150,4192	453,4502

Fonte: Autoria própria (2021).

A Tabela 45 apresenta os valores obtidos para α , fração de íons livres, sendo α_1 , α_2 e α_3 correspondentes as metodologias que consideram o diâmetro do par iônico na forma de média, livre e soma, respectivamente. Quanto mais próximo de 1,0, maior a quantidade de íons livres na solução e pouca probabilidade da presença de pares iônicos. Os valores encontrados são coerentes com os valores obtidos para a constante de associação, sendo que quando o α é muito próximo de 1,0 o K_{ip} deve ser pequeno. Para o hidróxido de lítio os valores encontrados foram menores que 0,5, o que indica uma pequena fração de íons livres em solução, aumentando a probabilidade da presença de pares iônicos. Os resultados obtidos para o NaOH apresentaram valores grandes e muito próximos entre si, o que ainda indica uma alta presença de íons em solução, porém não é descartada a presença de pares iônicos. Esse resultado corrobora com a afirmativa de esta base se tratar de uma base forte. O hidróxido de potássio apresentou os resultados mais próximos de 0,00, resultando em uma maior probabilidade, de acordo com os valores de α , de haver pares iônicos na solução. Contrariamente, o hidróxido de sódio é o que apresenta os maiores valores pra α , logo, menor probabilidade de haver pares iônicos na solução.

Tabela 45 – Comparação dos valores de grau de ionização usando a estratégia 2 de ajuste de parâmetros

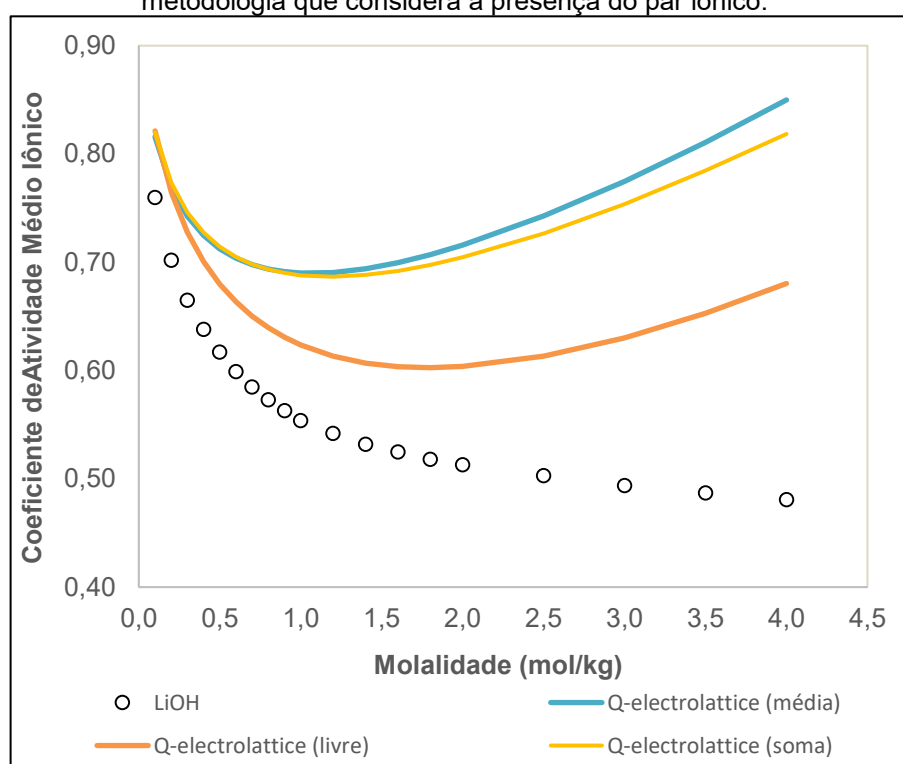
Componente	α_1	α_2	α_3
LiOH	0,4627	0,3222	0,4300
NaOH	0,8119	0,8102	0,8101
KOH	0,1767	0,2847	0,1696

Fonte: Autoria própria (2021).

A Figura 44 apresenta graficamente os resultados obtidos para a correlação do coeficiente de atividade médio iônico em função da molalidade da solução de

hidróxido de lítio. Coerentemente com seus desvios, todas as curvas apresentam-se subestimadas e distante dos pontos experimentais. Os estudos realizados, que tem o diâmetro do par iônico fixo na soma e média dos diâmetros iônicos apresentaram os maiores desvios, sendo a soma o pior resultado. Quando o parâmetro em questão foi estimado livremente o resultado para o coeficiente de atividade médio iônico foi o melhor, porém ainda longe do esperado.

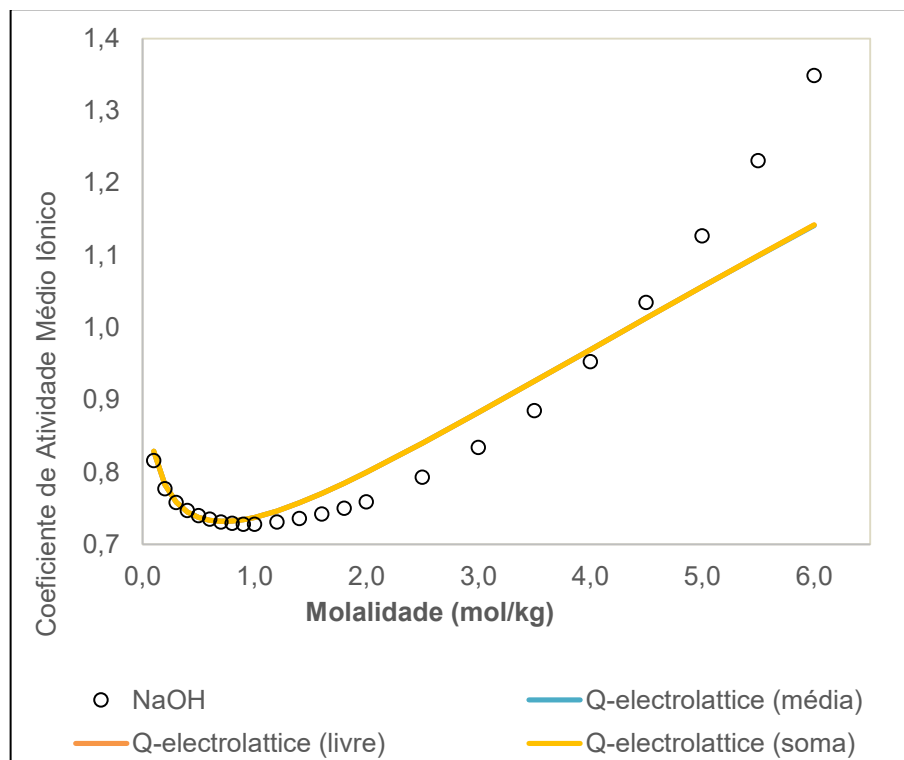
Figura 44 - Correlação do coeficiente de atividade médio iônico, a 298,15 K, da solução aquosa contendo uma base de LiOH, usando o modelo Q-electrolattice com parâmetros obtidos pela metodologia que considera a presença do par iônico.



Fonte: Autoria própria (2021).

Na Figura 45 encontram-se as representações gráficas dos resultados obtidos para a solução aquosa de NaOH. Devido à proximidade dos desvios apresentados na Tabela 46 as curvas estão sobrepostas. Observa-se um bom ajuste até próximo de 1,0 mol/kg, onde é superestimada até 4,0 mol/kg, sendo subestimada novamente. Todas as curvas tiveram um desvio alto quando relacionado as maiores concentrações.

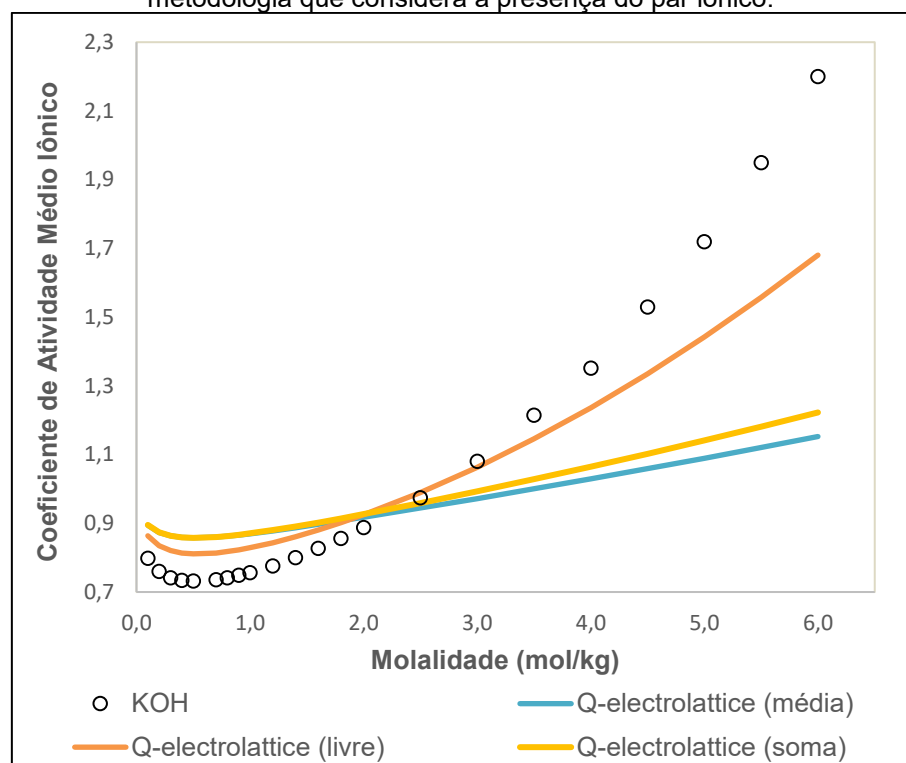
Figura 45 - Correlação do coeficiente de atividade médio iônico, a 298,15 K, da solução aquosa contendo uma base de NaOH, usando o modelo Q-electrolattice com parâmetros obtidos pela metodologia que considera a presença do par iônico.



Fonte: Autoria própria (2021).

Para a solução aquosa de hidróxido de potássio as curvas são apresentadas na Figura 46. O estudo que mantém o parâmetro de diâmetro fixo na média e soma dos diâmetros iônicos apresentaram curva com o mesmo comportamento, sendo inicialmente superestimada, porém a partir de 2,0 mol/kg é subestimada, permanecendo distante dos pontos experimentais, sendo a segunda (soma) com um melhor resultado. A curva que representa os dados do teste com o diâmetro do par iônico como parâmetro livre para estimação foi a única que obedeceu ao comportamento determinado pelos pontos de dados experimentais, porém ainda estando distante do esperado. Ela começa superestimada e a partir de 3,0 mol/kg é subestimada, tendo um desvio maior em altas concentrações.

Figura 46 - Correlação do coeficiente de atividade médio iônico, a 298,15 K, da solução aquosa contendo uma base de KOH, usando o modelo Q-electrolattice com parâmetros obtidos pela metodologia que considera a presença do par iônico.



Fonte: Autoria própria (2021).

Tabela 46 – Comparação dos ARD (%) obtidos para coeficiente de atividade médio iônico considerando diferentes estratégias no ajuste de parâmetros para bases de hidróxido

Componente	Zuber, Checoni e Castier	Interação íon-íon (3 parâmetros)	Interação íon-íon (5 parâmetros)	Teste 1 (Held et al., 2008) (média)	Teste 2 (livre)	Teste 3 (soma)	Held, Cameretti e Sadowski (2008)
LiOH	28,20	8,32	11,56	30,39	16,09	29,11	3,01
NaOH	16,94	16,94	4,91	3,55	3,54	3,54	6,78
KOH	4,07	4,07	3,83	17,97	9,68	17,20	3,03
Média	16,40	9,78	6,77	17,30	9,77	16,62	4,27

Fonte: Autoria própria (2021).

Ao comparar as médias dos desvios obtidos de todas as metodologias aplicadas com o trabalho realizado por Held, Cameretti e Sadowski (2008) para os mesmos sais, pode-se concluir que os resultados obtidos não foram satisfatórios, na maioria das soluções os desvios foram maiores que os apresentados pelos autores, independente da estratégia aplicada. O estudo que destoou desta análise foi o estudo com a utilização de 3 parâmetros íon-íon e a consideração da presença de par iônico

na solução de NaOH, sendo o melhor estudo este último, tendo o diâmetro do par iônico como parâmetro livre ou fixo como a soma dos diâmetros iônicos.

Como análise geral percebe-se que a menor média foi obtida por Held, Camaretti e Sadowski (2008), ou seja, a EDE ePC-SAFT foi capaz de estimar e ajustar melhor dos dados dessas bases fortes. Já a maior média foi obtida para a metodologia que considera a presença do par iônico e utiliza seu diâmetro fixo como a média dos diâmetros iônicos.

5.6 Sais de Acetato

Os sais de acetato não foram estudados por Zuber, Checoni e Castier (2014), pois são classificados como sais fracos. Desta maneira, neste trabalho houve a necessidade de obtenção dos parâmetros do íon acetato (diâmetro iônico e interação acetato-água), considerando para isso dados de coeficiente de atividade médio iônico a 298,15 K e densidades a diferentes temperaturas das soluções aquosas contendo LiAc, NaAc e KAc. Na Tabela 47, apresentam-se os parâmetros de diâmetro do íon (2,6501 Å) e interação com a molécula de água (-99,6462 K) para o íon acetato, seguindo a mesma metodologia proposta pelos autores para obtenção de parâmetros de sais fortes.

Tabela 47 – Parâmetros do modelo Q-electrolattice para o ânion acetato, obtidos pela metodologia de Zuber, Checoni e Castier (2014) para sais fortes

μ_{Ac-H_2O} (K)	σ_{Ac} (Å)
-99,6414	2,6507

Fonte: Autoria própria (2021).

Na Tabela 48, são apresentados os desvios obtidos para cada uma das propriedades usadas na correlação dos parâmetros do modelo. Observa-se que os desvios para o coeficiente de atividade médio iônico são muito maiores que os desvios da densidade. A solução aquosa de acetato de potássio apresentou o maior desvio entre os resultados, com um valor de 28,25% para o coeficiente de atividade médio iônico. Em contrapartida, o desvio da densidade para a solução aquosa de acetato de sódio apresentou o desvio de 0,12%, sendo este o menor dentre todos os resultados.

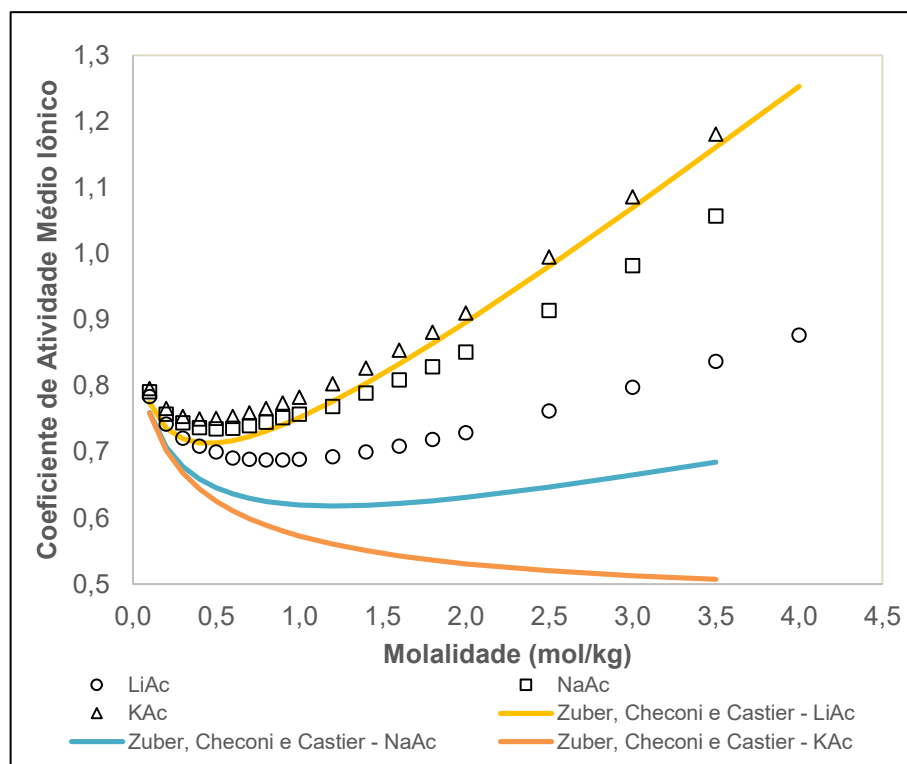
Tabela 48 – Valores de ARD (%) considerando-se os parâmetros apresentados na Tabela 47 para o ânion acetato

Sal	MIAC	Densidade
LiAc	14,15	2,13
NaAc	13,59	0,12
KAc	28,25	1,44
Média	18,66	1,23

Fonte: Autoria própria (2021).

A Figura 47 apresenta os resultados da correlação do coeficiente de atividade médio iônico para os sais de acetato em água, considerando os parâmetros apresentados na Tabela 47 para o modelo Q-electrolattice. Observa-se que o modelo superestima os valores da propriedade para a solução de LiAc e subestima os valores para as soluções de NaAc e KAc. Além disso, nota-se que os desvios são maiores em concentrações elevadas, o que pode indicar a presença de pares iônicos. Ademais, percebe-se que o modelo é incapaz de seguir a mesma tendência dos dados experimentais em relação ao tamanho do cátion. Assim, a uma mesma concentração, o coeficiente de atividade experimental aumenta em relação ao aumento do cátion, ou seja, $\text{LiAc} < \text{NaAc} < \text{KAc}$. Contudo, a representação do modelo Q-electrolattice, seguindo a proposta de Zuber, Checoni e Castier (2014), inverte esta ordem, ou seja, $\text{KAc} < \text{NaAc} < \text{LiAc}$.

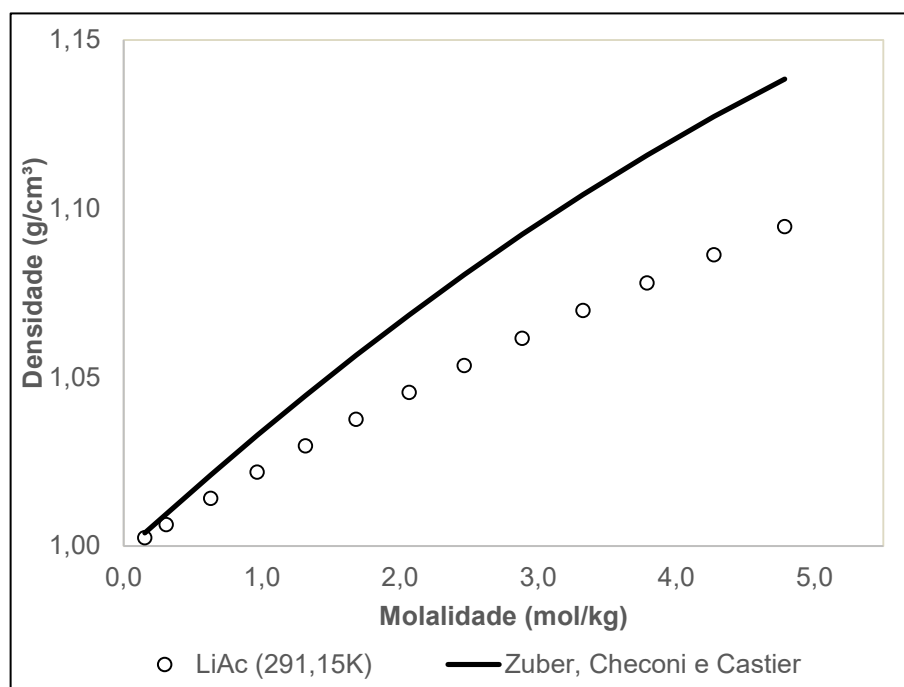
Figura 47 - Correlação do coeficiente de atividade médio iônico, a 298,15 K, de soluções aquosas contendo um sal de LiAc, NaAc e KAc, usando o modelo Q-electrolattice com parâmetros obtidos pela metodologia de Zuber, Checoni e Castier (2014) para sais fortes.



Fonte: Autoria própria (2021).

Na Figura 48 são apresentados graficamente os valores de densidade encontrados para a solução aquosa de acetato de lítio para a temperatura de 291,15 K, em concentração entre 0,15 mol/kg a 4,79 mol/kg para a metodologia utilizada por Zuber, Checoni e Castier (2014). Nota-se que a curva está bem ajustada aos dados experimentais na menor concentração, e então é superestimada, apresentando um desvio significativo em maiores molalidades. Este comportamento já era esperado, pois este sal apresenta o maior desvio para a densidade calculada com esta metodologia, como apresentado na Tabela 48.

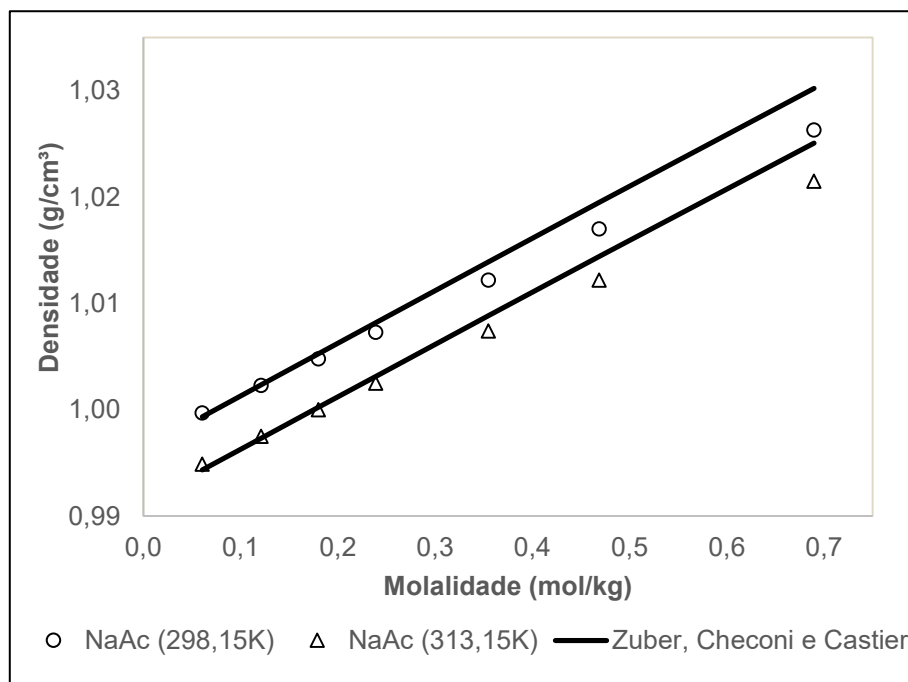
Figura 48 - Correlação da densidade, a 291,15 K de soluções aquosas contendo um sal de LiAc usando o modelo Q-electrolattice com parâmetros obtidos pela metodologia de Zuber, Checoni e Castier (2014) para sais fortes.



Fonte: Autoria própria (2021).

Os resultados gráficos obtidos com a metodologia utilizada por Zuber, Checoni e Castier (2014) para a correlação da densidade da solução aquosa de NaAc são apresentados na Figura 49. Foi utilizada a faixa de temperatura de 298,15 K e 313,15 K, no gradiente de concentração de 0,06 mol/kg à 0,69 mol/kg. Observa-se que ambas as curvas estão bem ajustadas até 0,2 mol/kg, onde ambas são superestimadas, porém não apresentando grandes desvios em altas concentrações.

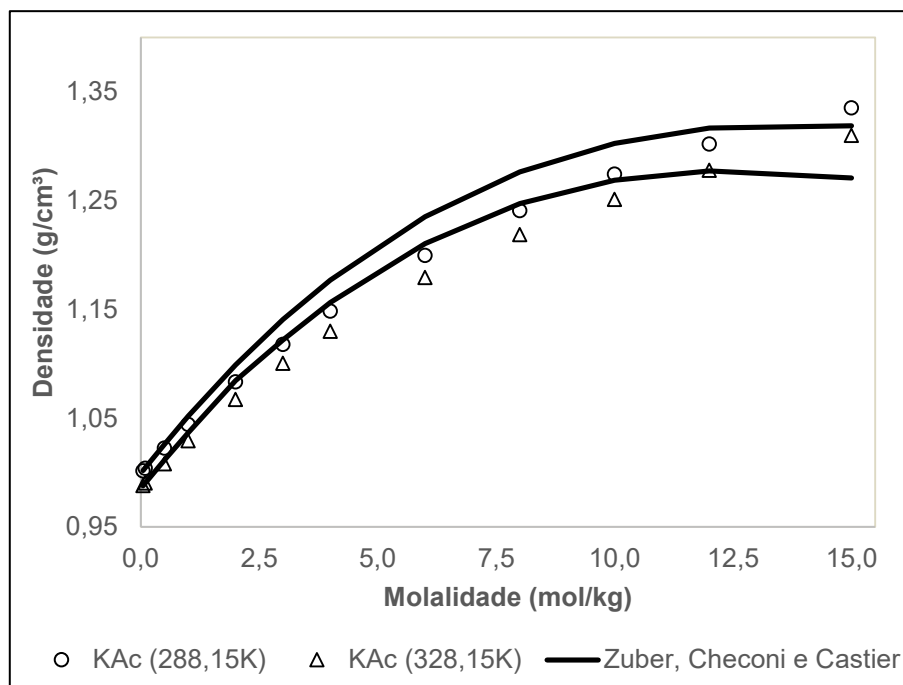
Figura 49 - Correlação da densidade, a 298,15 K e 313,15 K de soluções aquosas contendo um sal de NaAc usando o modelo Q-electrolattice com parâmetros obtidos pela metodologia de Zuber, Checoni e Castier (2014) para sais fortes.



Fonte: Autoria própria (2021).

Na **Figura 50** está apresentado graficamente os valores de densidade encontrados para a solução aquosa de acetato de potássio para a temperatura de 288,15 K a 328,15 K, no gradiente de concentração de 0,55 mol/kg à 15,0 mol/kg para a metodologia utilizada por Zuber, Checoni e Castier (2014). Ambas as curvas apresentaram o mesmo comportamento. Há um bom ajuste até próximo de 2,5 mol/kg, onde ambas são superestimadas até 12,5 mol/kg, apresentando uma subestimação nas concentrações mais altas.

Figura 50 - Correlação da densidade, a 288,15 K e 328,15 K de soluções aquosas contendo um sal de KAc usando o modelo Q-electrolattice com parâmetros obtidos pela metodologia de Zuber, Checoni e Castier (2014) para sais fortes.



Fonte: Autoria própria (2021).

Considerando-se a estratégia íon-íon, os dados experimentais de coeficiente de atividade médio iônico e densidade, para os sistemas contendo um sal de LiAc, NaAc e KAc em água, foram correlacionados por meio da determinação de cinco parâmetros ajustáveis, os quais são apresentados na Tabela 49. Observa-se que, em comparação com os parâmetros apresentados na Tabela 47, o diâmetro iônico e a interação do íon acetato com o solvente são maiores (em valores absolutos). Além disso, percebe-se que os valores dos parâmetros de interação íon-íon são bastante diferentes entre si, haja vista que o parâmetro de interação Li^+ -acetato é negativo, enquanto os parâmetros de interações do acetato com o Na^+ e K^+ são positivos. Observa-se também que não há uma relação entre o valor do parâmetro íon-íon com a sequência dos diâmetros dos cátions.

É importante ressaltar que, nesse procedimento a presença de par iônico na solução continua sendo desconsiderada, porém interações entre os cátions (Li^+ , Na^+ e K^+) e o ânion de acetato são ajustados a fim de se buscar uma melhor representação dos dados a concentrações elevadas.

Tabela 49 – Parâmetros ajustados para o íon acetato, considerando os sais LiAc, NaAc e KAc, considerando a metodologia de interação íon-íon com 5 parâmetros

μ_{Ac-H_2O} (K)	σ_{Ac} (Å)	μ_{Li-Ac} (K)	μ_{Na-Ac} (K)	μ_{K-Ac} (K)
-1186,3343	4,0335	-2213,9625	9959,6759	3526,6591

Fonte: Autoria própria (2021).

Os desvios encontrados para esta metodologia são apresentados na Tabela 50. Observa-se que houve uma alteração positiva nos valores dos desvios. Para a solução aquosa de LiAc o coeficiente de atividade médio iônico teve uma diminuição de 13,23% em seu valor, da mesma forma, a densidade também apresentou uma redução significativa no seu valor de desvio, de -1,94%. O desvio do MIAC da solução aquosa de acetato de sódio também apresentou uma redução expressiva do seu valor, de -12,34%, contrariamente, a densidade obteve um aumento de seu desvio de +0,03%. A solução de KAc apresentou a menor redução do desvio do coeficiente de atividade médio iônico, -11,27%, além de uma diminuição de -0,94% do desvio da densidade. Devido as estas expressivas reduções nos desvios nota-se a relevância dos parâmetros íon-íon na estimação das propriedades da substância.

Tabela 50 – Valores de ARD (%) considerando-se os parâmetros apresentados na Tabela 49 para o ânion acetato

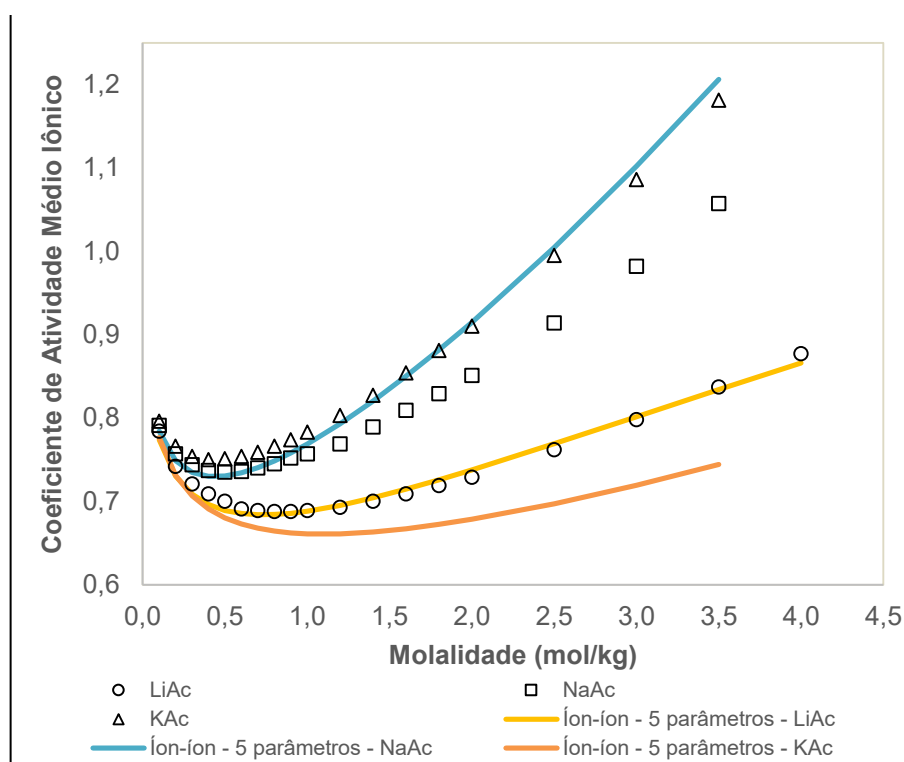
Ácido	MIAC	Densidade
LiAc	0,92	0,19
NaAc	1,25	0,15
KAc	16,98	0,50
Média	6,38	0,28

Fonte: Autoria própria (2021).

O resultado gráfico para o coeficiente de atividade médio iônico obtido por meio desta metodologia é apresentado na Figura 51. Observa-se que a curva que representa os dados da solução aquosa de KAc segue distante do comportamento esperado, estando completamente subestimada, porém com uma redução do desvio em altas concentrações. Para a solução de acetato de sódio a curva apresenta um bom ajuste até 1,0 mol/kg, sendo então superestimada. O melhor resultado encontrado foi para a LiAc, isto já era esperado de acordo com a redução do seu desvio entre as metodologias apresentadas, sua curva está muito bem ajustada, apresentando somente um leve desvio do seu primeiro ponto até 0,5 mol/kg. Em altas

concentrações a curva apresenta um ótimo ajuste. Nota-se nos resultados gráficos a importância dos parâmetros íon-íon, que trouxeram uma melhora nos ajustes dos dados.

Figura 51 - Correlação do coeficiente de atividade médio iônico, a 298,15 K, de soluções aquosas contendo um sal de LiAc, NaAc e KAc, usando o modelo Q-electrolattice com parâmetros obtidos pela metodologia íon-íon 5 parâmetros.



Fonte: Autoria própria (2021).

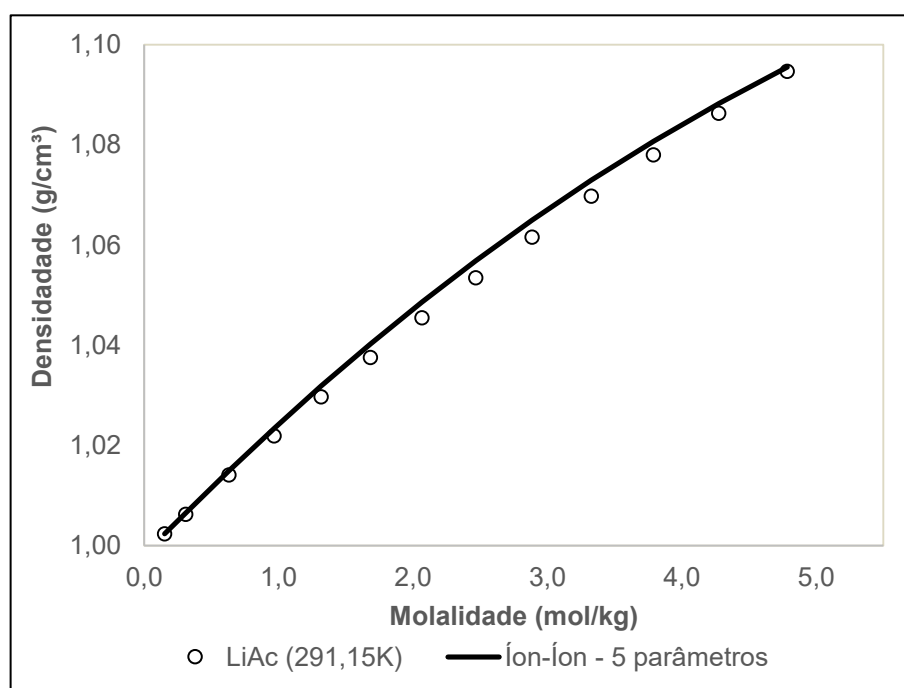
Conforme esperado, de acordo com seu desvio, a representação gráfica da densidade obtida para a solução aquosa de LiAc (Figura 52), nas mesmas condições de temperatura e concentrações utilizadas na metodologia anterior, obteve um excelente ajuste, apresentando somente uma leve superestimação entre 1,0 mol/kg e 4,0 mol/kg, estando bem ajustada novamente na concentração mais alta.

Na Figura 54 são apresentados os resultados de densidade obtidos para a solução de acetato de sódio, a única que apresentou um acréscimo em seu desvio. Mesmo sendo um pequeno aumento (+0,03%), este apresentou uma diferença relevante nas curvas para os mesmos gradientes de temperatura e concentração. Na metodologia anterior elas apresentavam-se bem ajustadas nas menores concentrações e então eram superestimadas, em ambas as temperaturas, com a

inserção dos parâmetros íon-íon as curvas apresentam-se subestimadas em toda sua trajetória, para baixas e altas concentrações, em ambas as temperaturas.

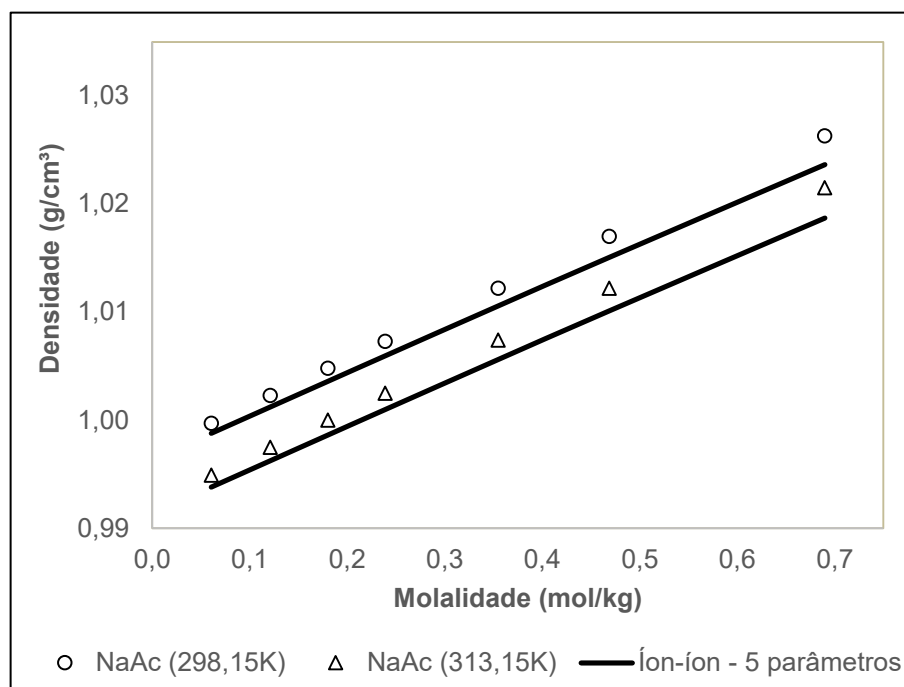
Os resultados encontrados para a solução de KAc são apresentados na Figura 53, nas mesmas condições utilizadas na metodologia anterior. Com a redução de seu desvio, esperava-se um melhor ajuste dos dados e isto é notado nas curvas. Elas estão bem ajustadas até 5,0 mol/kg, onde são subestimadas em ambas as temperaturas. Na representação gráfica apresentada para a metodologia de Zuber, Checoni e Castier (2014), Figura 50, observa-se um desvio desde o início de sua trajetória, porém uma maior proximidade em altas concentrações. Com a inserção dos parâmetros íon-íon, nota-se um melhor ajuste da curva com os dados experimentais, porém um desvio maior na concentração mais alta.

Figura 52 - Correlação da densidade, a 291,15 K de soluções aquosas contendo um ácido de LiAc usando o modelo Q-electrolattice com parâmetros obtidos pela metodologia íon-íon 5 parâmetros.



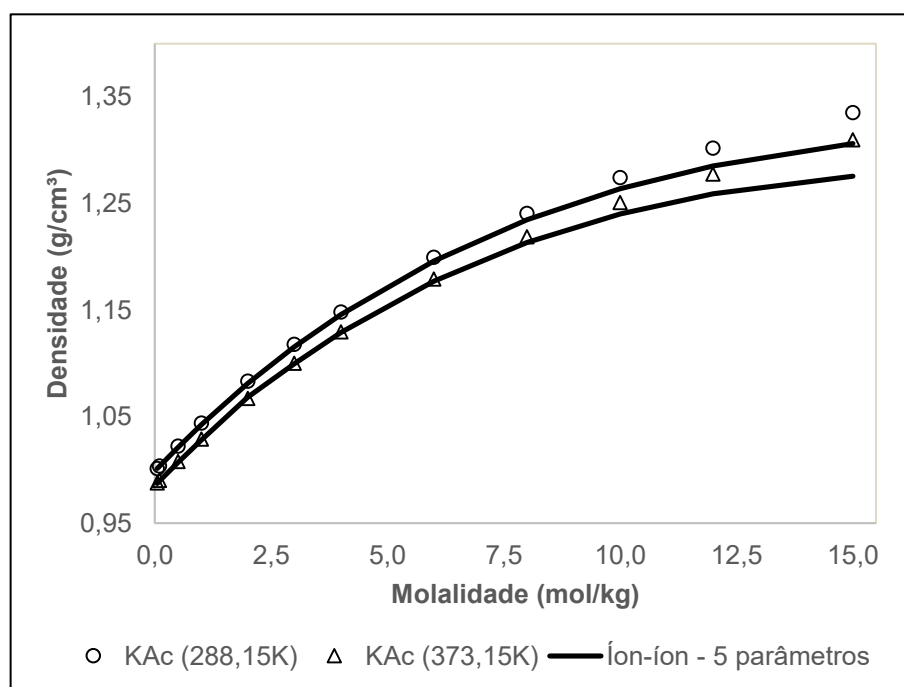
Fonte: Autoria própria (2021).

Figura 54 - Correlação da densidade, a 298,15 K e 313,15 K de soluções aquosas contendo um ácido de NaAc usando o modelo Q-electrolattice com parâmetros obtidos pela metodologia íon-íon 5 parâmetros.



Fonte: Autoria própria (2021).

Figura 53 - Correlação da densidade, a 288,15 K e 373,15 K de soluções aquosas contendo um ácido de KAc usando o modelo Q-electrolattice com parâmetros obtidos pela metodologia íon-íon 5 parâmetros.



Fonte: Autoria própria (2021).

A segunda metodologia estudada dentro dessa que utiliza as interações entre íons considera a interação Ac-solvente e o diâmetro do acetato como propriedades fixas nos valores encontrados por Zuber, Checoni e Castier (2014) e o único parâmetro livre para estimação é a interação íon-íon dos cátions Li^+ , Na^+ e K^+ com o ânion Ac, estes valores são apresentados na Tabela 51. O valor deste parâmetro manteve-se coerente com a metodologia anterior, sendo um valor positivo para a solução de acetato de lítio e positivo para os demais. O resultado negativo e o valor referente a interação íon-íon da solução de NaAc tiveram um decréscimo, em valor absoluto, contrariamente, este mesmo parâmetro da solução KAc aumentou. Observou-se uma irrelevância destes valores nos desvios, apresentando somente alterações nas casas decimais quando foram testados valores diferentes destes aqui apresentados.

Tabela 51 – Parâmetros ajustados para o íon acetato, considerando os sais LiAc, NaAc e KAc, considerando a metodologia de interação íon-íon com 3 parâmetro

$\mu_{\text{Ac-H}_2\text{O}}$ (K)	σ_{Ac} (Å)	$\mu_{\text{Li-Ac}}$ (K)	$\mu_{\text{Na-Ac}}$ (K)	$\mu_{\text{K-Ac}}$ (K)
-99,6414	2,6507	-1170,2802	6001,4345	4999,9999

Fonte: Autoria própria (2021).

Os desvios obtidos por meio desta metodologia são apresentados na Tabela 52. Novamente, no geral, há uma melhora de seus valores a partir da inserção dos parâmetros íon-íon, porém não tão significativa quanto a metodologia anterior apresentou. Para o coeficiente de atividade médio iônico o acetato de lítio obteve uma redução de -11,89%, para o NaAc a alteração foi de 0,21% e para o KAc, +0,63%. Os desvios relativos à estimação da densidade apresentaram pequenas alterações nos resultados. A solução aquosa de acetato de lítio obteve um aumento de seu desvio de +0,54%, o oposto ocorreu para o KAc que teve uma redução de -0,04%. A solução de NaAc não apresentou alteração no desvio relativo à estimação de sua densidade, mantendo-se em 0,12%.

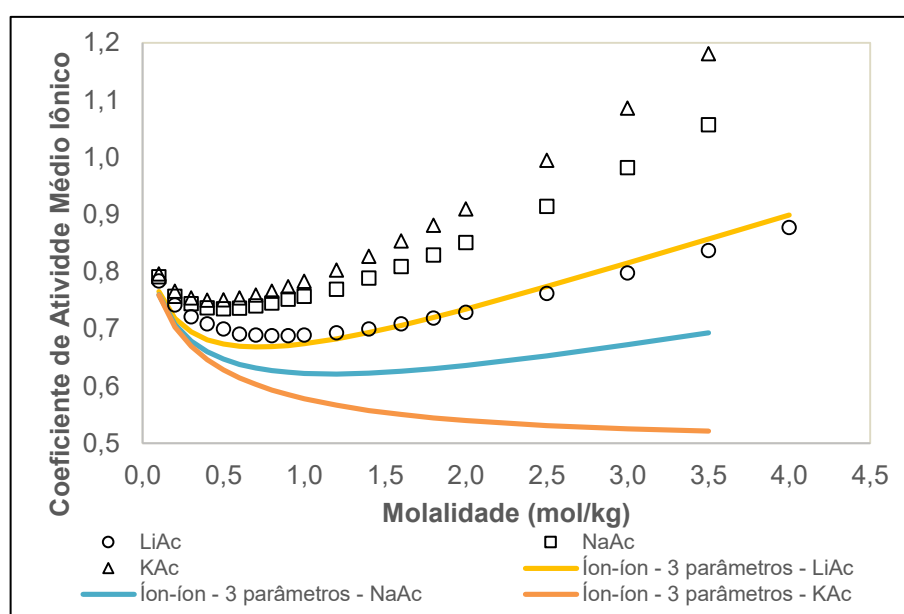
Tabela 52 – Valores de ARD (%) considerando-se os parâmetros apresentados na Tabela 51 para o ânion acetato

Ácido	MIAC	Densidade
LiAc	2,26	2,67
NaAc	13,18	0,12
KAc	27,62	1,40
Média	14,35	1,40

Fonte: Autoria própria (2021).

Na Figura 55 estão apresentados os resultados gráficos obtidos para o coeficiente de atividade médio iônico por meio da metodologia de estimação de três parâmetros íon-íon. É possível observar que as curvas se apresentaram na ordem esperada, de acordo com os dados experimentais, seguindo a ordem, de cima para baixo, LiAc – NaAc – KAc. A curva obtida para a solução de LiAc está subestimada até 2,0 mol/kg, sendo então superestimada, mantendo-se próxima dos dados experimentais em altas concentrações. As curvas encontradas para NaAc e KAc estão completamente subestimadas e longe dos seus pontos de dados experimentais, principalmente em altas concentrações. Estes comportamentos já eram esperados de acordo com seus desvios, a curva de LiAc está melhor ajustada e tem menor desvio, e, contrariamente, KAc tem maior desvio e pior ajuste.

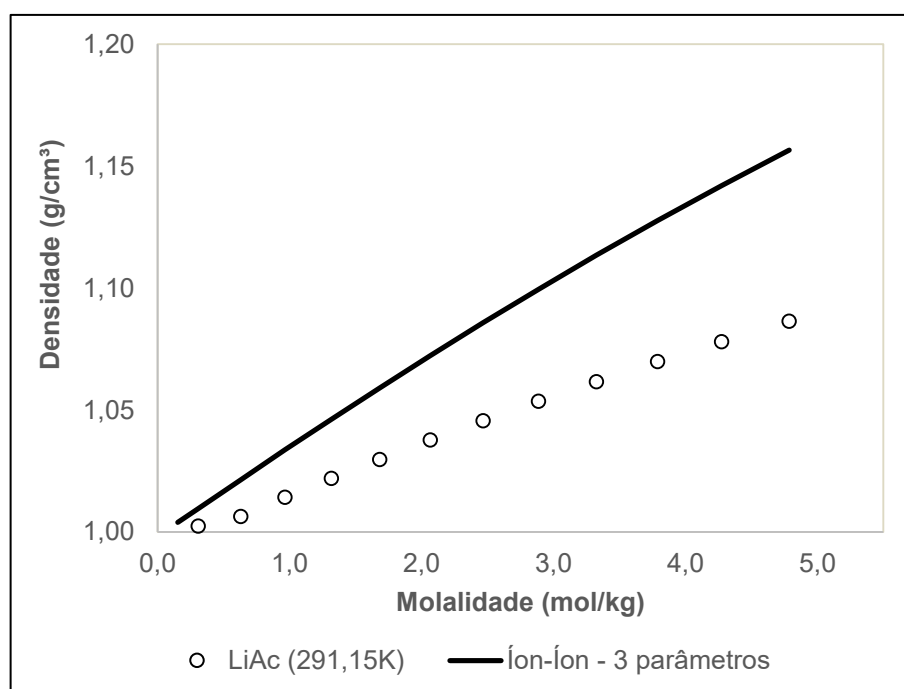
Figura 55 - Correlação do coeficiente de atividade médio iônico, a 298,15 K, de soluções aquosas contendo um sal de LiAc, NaAc e KAc, usando o modelo Q-electrolattice com parâmetros obtidos pela metodologia íon-íon 3 parâmetros.



Fonte: Autoria própria (2021).

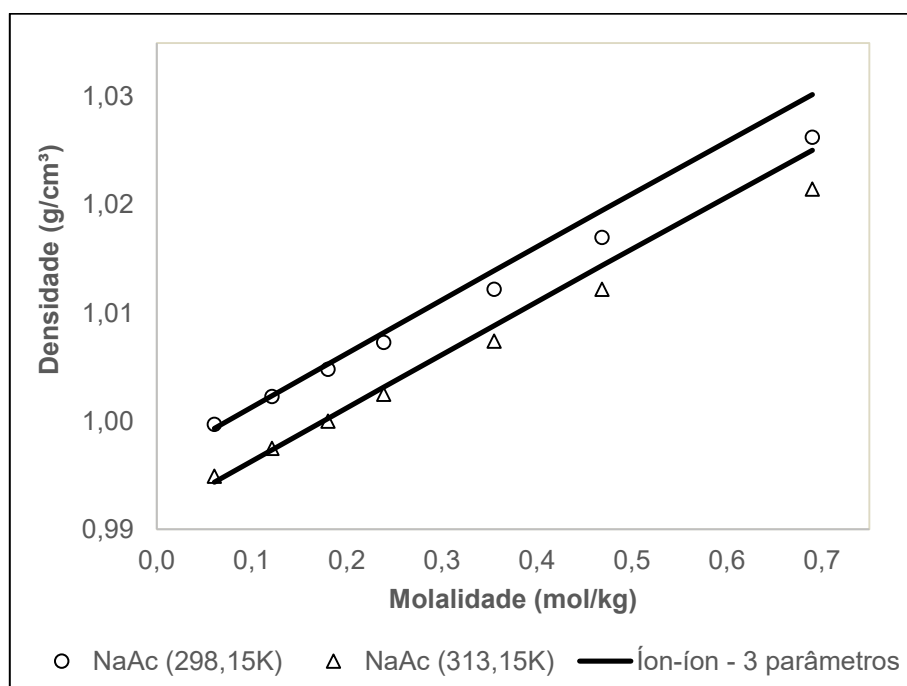
O comportamento gráfico da densidade para LiAc é apresentado na Figura 56 e, conforme esperado de acordo com o seu desvio, apresenta-se completamente subestimado e distante dos pontos experimentais, principalmente em altas concentrações. Para NaAc as curvas apresentam o mesmo comportamento obtido por meio da metodologia de Zuber, Checoni e Castier (2014), isto é justificado pelos mesmos valores de desvios. O mesmo ocorre com as curvas que representam os dados de KAc, devido à proximidade dos desvios, o comportamento é similar, apresentando diferenças somente no ajuste em altas concentrações, sendo para esta metodologia a mais distante. Vale ressaltar que as condições de temperatura e concentração são mantidas as mesmas das metodologias anteriores.

Figura 56 - Correlação da densidade, a 291,15 K de soluções aquosas contendo um sal de LiAc usando o modelo Q-electrolattice com parâmetros obtidos pela metodologia íon-íon 3 parâmetros.



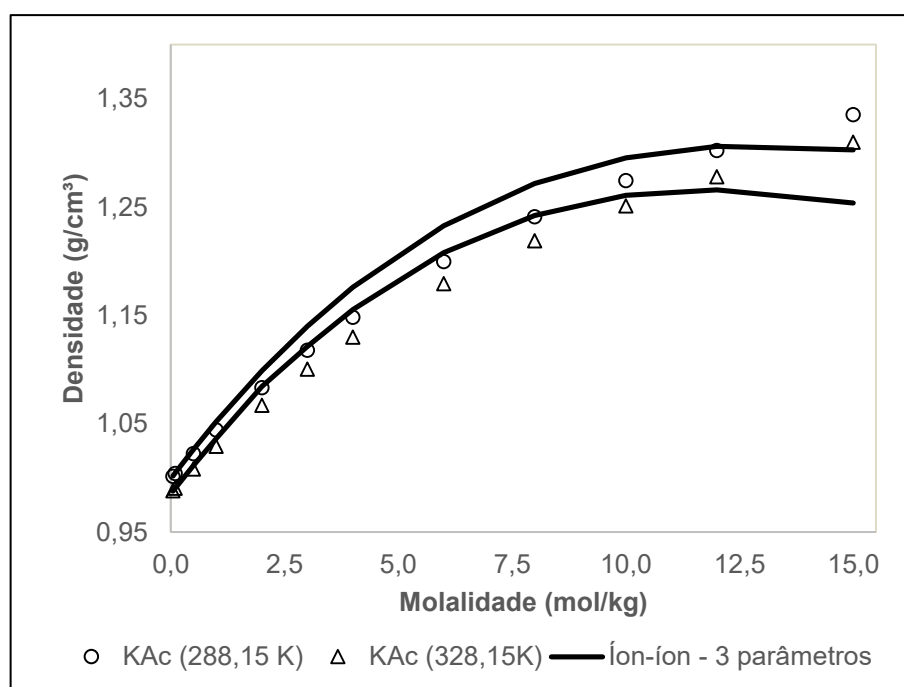
Fonte: Autoria própria (2021).

Figura 57 - Correlação da densidade, a 298,15 K e 313,15 K de soluções aquosas contendo um sal de NaAc usando o modelo Q-electrolattice com parâmetros obtidos pela metodologia íon-íon 3 parâmetros.



Fonte: Autoria própria (2021).

Figura 58 - Correlação da densidade, a 288,15 K e 328,15 K de soluções aquosas contendo um sal de KAc usando o modelo Q-electrolattice com parâmetros obtidos pela metodologia íon-íon 3 parâmetros.



Fonte: Autoria própria (2021).

Na Tabela 53 são apresentados os resultados obtidos para a metodologia que considera a presença de pares iônicos na solução. A solução aquosa de LiAc

apresentou valores de interação ip-solvente positivos, tendo que seu menor valor absoluto o encontrado quando o diâmetro do par iônico é utilizado como parâmetro livre para estimação. Quando este diâmetro foi utilizado como parâmetro fixo na soma dos diâmetros iônicos, foi obtido o maior valor para a interação. Em relação ao K_{ip} , as três metodologias obtiveram valores bem distintos, porém coerentes com seus valores de fração de íons livres (Tabela 54). O diâmetro do par iônico, quando livre, apresentou um valor maior (6,1504 Å) em comparação aos demais testes, sendo que para a soma o valor é de 4,5033 Å e para média 2,2516 Å.

A interação entre o acetato-solvente atingiu valores negativos para as três estratégias aplicadas para as soluções de NaAc e KAc. Para o estudo de acetato de sódio, foi obtido um valor maior deste parâmetro quando foi utilizada a média para descrever o diâmetro do par iônico, e o menor valor quando foi utilizado esse parâmetro de forma livre. A mesma análise pode ser feita para a solução de acetato de potássio. Em relação ao coeficiente de associação, o NaAc apresentou valores pequenos deste parâmetro, entre 5,0 e 9,0. Contrariamente, o KAc apresentou valores bem distintos e maiores, tendo seu maior valor para o terceiro estudo, com o diâmetro do par iônico fixo como a soma. O diâmetro obtido para o par iônico de NaAc apresentou valor maior que os demais (8,4119 Å), sendo que para a média o valor é de 2,4865 Å e para a soma de 4,9729 Å. O mesmo comportamento é observado para a o diâmetro do par iônico para KAc, quando este parâmetro é estimado paralelamente aos demais seu valor é de 11,5645 Å, enquanto a soma dos diâmetros iônicos tem o valor de 6,1020 Å e a média dos mesmos 3,0510 Å. É possível observar que os diâmetros dos pares iônicos obedeceram ao comportamento esperado de acordo com seus diâmetros catiônicos: $KAc > NaAc > LiAc$.

Tabela 53 – Parâmetros ajustados, considerando os sais LiAc, NaAc e KAc, levando em consideração a presença de pares iônicos

Componente	Q-electrolattice (média)		Q-electrolattice (livre)			Q-electrolattice (soma)	
	μ_{ip-H_2O} (K)	K_{ip} (kg/mol)	μ_{ip-H_2O} (K)	K_{ip} (kg/mol)	σ_{ip} (Å)	μ_{ip-H_2O} (K)	K_{ip} (kg/mol)
LiAc	2502,0736	39,3503	2126,1453	10,4087	6,1504	5004,9374	18,4971
NaAc	-2522,2503	5,0962	-1668,6755	8,9626	8,4119	-2096,9019	5,3524
KAc	-2866,6227	19,8991	-2129,3007	7,1018	11,5645	-2135,8716	85,4318

Fonte: Autoria própria (2021).

A Tabela 54 apresenta os valores obtidos para α , fração de íons livres, sendo α_1 , α_2 e α_3 correspondentes as metodologias que consideram o diâmetro do par iônico

na forma de média, livre e soma, respectivamente. Quanto mais próximo de 1,0, maior a quantidade de íons livres na solução e pouca probabilidade da presença de pares iônicos. Os valores encontrados são coerentes com os valores obtidos para a constante de associação, sendo que quando o α é muito próximo de 1,0 o K_{ip} deve ser pequeno. Nota-se que para o acetato de lítio e potássio foram encontrados valores pequenos de α , e todos coerentes com os valores encontrados para as constantes de associação. É possível observar que o LiAc apresenta a maior probabilidade de presença de pares iônicos pois independente da estratégia utilizada as frações de íons livres encontradas são valores pequeno. Essa mesma probabilidade é menor para o NaAc que obteve os maiores valores para α . Esta análise é mais complexa de ser feita para o KAc pois, como é possível observar na Tabela 54, o valor de α depende da estratégia utilizada, sendo que quando o diâmetro do par iônico é um parâmetro livre para estimação seu α é maior. Já quando este parâmetro é mantido como fixo na soma dos diâmetros iônicos o menor α é obtido e a maior probabilidade de presença de par iônico é encontrada.

Tabela 54 – Comparação dos valores de grau de ionização usando a estratégia 2 de ajuste de parâmetros

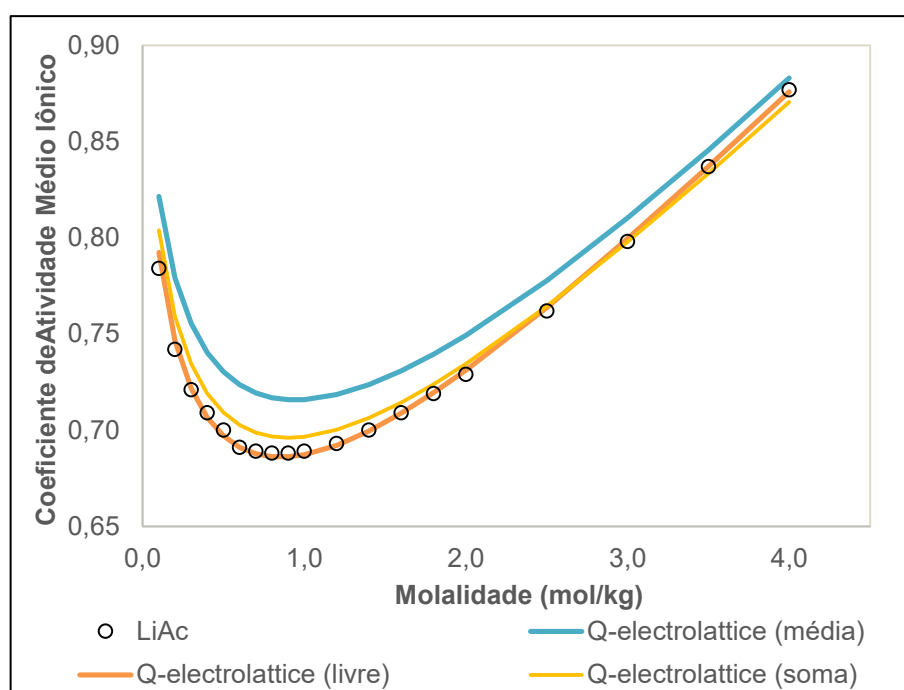
Componente	α_1	α_2	α_3
LiAc	0,4687	0,6929	0,5961
NaAc	0,7973	0,7141	0,7906
KAc	0,5783	0,7481	0,3473

Fonte: Autoria própria (2021).

A **Figura 59** apresenta graficamente os resultados obtidos para a correlação do coeficiente de atividade médio iônico em função da molalidade da solução de acetato de lítio por meio da metodologia que considera a presença de par iônico na solução. A primeira estratégia testada foi a que manteve o diâmetro do par iônico fixo como a média dos diâmetros iônicos, é possível observar que a curva obteve o comportamento correto, porém com todos os seus valores superestimados, mas apresentando uma proximidade dos pontos experimentais em altas temperaturas. As curvas obtidas para os demais testes apresentaram resultados semelhantes, tendo como principal diferença uma leve superestimação da curva que representa os resultados para a estratégia que manteve o diâmetro do par iônico fixo como a soma. Isto ocorreu entre 0,1 mol/kg até 2,5 mol/kg, porém posteriormente os dados voltam a ficar bem ajustados. O melhor resultado gráfico foi o obtido por meio da estimação

do diâmetro do par iônico paralelamente aos demais parâmetros, em toda sua trajetória a curva se apresenta bem ajustada, inclusive em altas concentrações. É possível concluir, portanto, que a presença de pares iônicos na solução aquosa de acetato de lítio é bem provável, corroborando com a premissa de sal fraco.

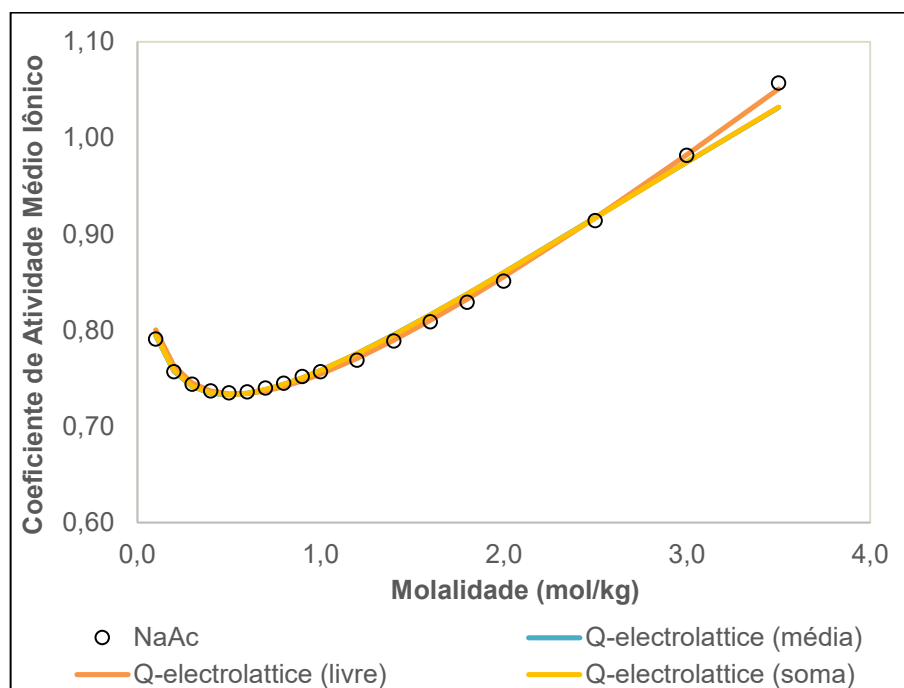
Figura 59 - Correlação do coeficiente de atividade médio iônico, a 298,15 K, da solução aquosa contendo um ácido de LiAc, usando o modelo Q-electrolattice com parâmetros obtidos pela metodologia que considera a presença do par iônico.



Fonte: Autoria própria (2021).

As curvas obtidas para NaAc, Figura 60, se apresentaram sobrepostas deste o início do seu trajeto até 2,5 mol/kg, onde a curva que representa os dados encontrados por meio da utilização do diâmetro do par iônico como parâmetro livre está mais próxima dos pontos experimentais que as demais, que se apresentaram subestimadas.

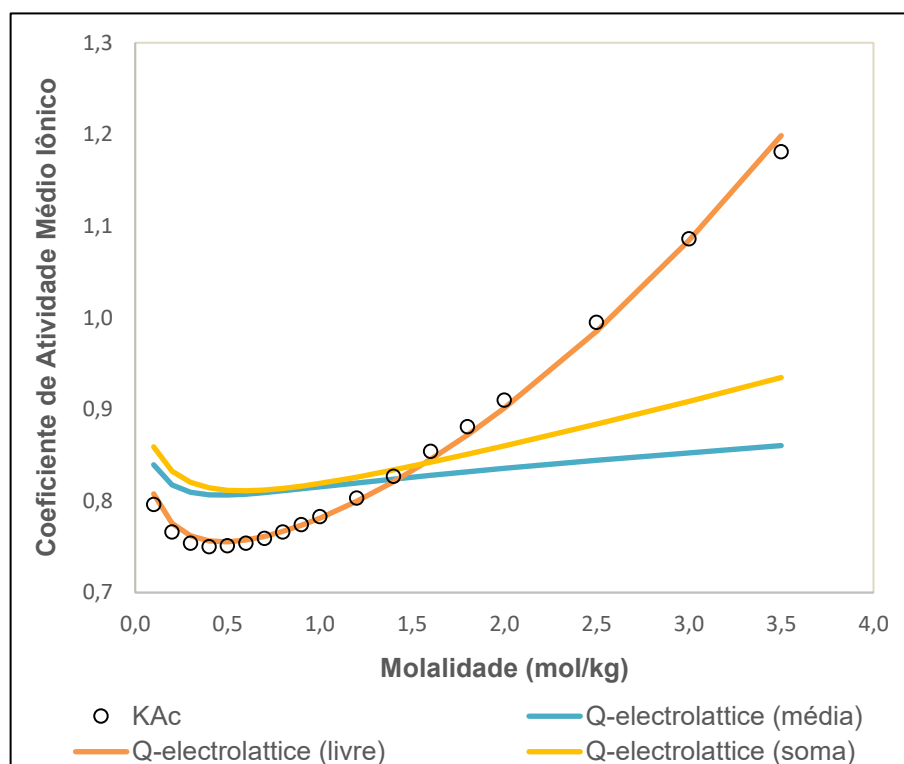
Figura 60 - Correlação do coeficiente de atividade médio iônico, a 298,15 K, da solução aquosa contendo um ácido de NaAc, usando o modelo Q-electrolattice com parâmetros obtidos pela metodologia que considera a presença do par iônico.



Fonte: Autoria própria (2021).

Os resultados gráficos obtidos para a solução aquosa de KAc apresentaram trajetórias completamente diferentes. A primeira estratégia utilizada foi a que considera o diâmetro do par iônico como a média do diâmetro iônico que apresentou uma curva superestimada até 1,5 mol/kg, sendo então subestimada. O teste que utiliza a soma dos diâmetros iônicos apresentou um resultado similar, porém a curva se apresenta acima da anterior. O melhor resultado foi encontrado para a estratégia que utiliza o diâmetro do par iônico como parâmetro livre, estando bem ajustado em toda sua trajetória, apresentando uma leve superestimação no último ponto de concentração. Este resultado pode ser visto na Figura 61.

Figura 61 - Correlação do coeficiente de atividade médio iônico, a 298,15 K, da solução aquosa contendo um ácido de KAc, usando o modelo Q-electrolattice com parâmetros obtidos pela metodologia que considera a presença do par iônico.



Fonte: Autoria própria (2021).

Tabela 55 – Comparação dos ARD (%) obtidos para coeficiente de atividade médio iônico considerando diferentes estratégias no ajuste de parâmetros para o LiAc, NaAc e KAc.

Componente	Zuber, Checoni e Castier	Interação íon-íon (3 parâmetros)	Interação íon-íon (5 parâmetros)	Teste 1 (Held et al., 2008) (média)	Teste 2 (livre)	Teste 3 (soma)	Held, Cameretti e Sadowski (2009)
LiAc	14,15	2,26	0,92	3,46	0,25	1,14	3,78
NaAc	13,59	13,38	1,25	0,65	0,43	0,63	1,31
KAc	28,25	27,62	16,98	8,13	0,72	7,50	2,17
Média	18,66	14,42	6,38	4,08	0,47	3,09	2,42

Fonte: Autoria própria (2021).

Como análise geral, observa-se que a EDE Q-electrolattice quando utilizada tratando os sais estudados como sais fortes teve menor capacidade de ajuste dos parâmetros quando comparado a outra estratégia utilizada com a mesma EDE ou com o trabalho de Held, Cameretti e Sadowski (2009), que utilizou a EDE ePC-SAFT. Dentro da análise desta metodologia é possível estabelecer a seguinte ordem de

qualidade de ajuste, do melhor para o pior: 5 parâmetros - 3 parâmetros - Zuber, Checoni e Castier. A utilização da EDE estudada neste trabalho apresentou excelentes resultados para a metodologia que estima o diâmetro do par iônico paralelamente aos demais parâmetros, sendo o melhor ajuste quando comparado a qualquer metodologia aqui apresentada.

Analisando as médias dos desvios das estratégias gerais, que têm como diferença a consideração ou não do par iônico na solução, pode-se observar que esta alteração tem uma grande relevância nos valores dos desvios. Quando a consideração é feita, são obtidos os melhores resultados, e dentro deles as diferenças ocorrem de acordo com a forma com que o diâmetro do par iônico é encontrado. O melhor ajuste é obtido quando este parâmetro é considerado livre para estimação, seguido pela soma dos diâmetros iônicos, e então a média.

Com todos os resultados sendo comparados aos obtidos por meio da ePC-SAFT, é possível notar que o único resultado melhor é o obtido por meio da consideração do par iônico com seu diâmetro livre. Pode-se, então, concluir que a presença da entidade deve ser considerada para os sais de LiAc, NaAc e KAc, concordando com a premissa de sais fracos.

5.7 Ácido Acético

O ácido acético é considerado um ácido fraco e não foi estudado por Zuber, Checoni e Castier (2014), nem por Held, Camaretti e Sadowski (2008) ou Held e Sadowski (2009). Este é um estudo completamente novo, que utiliza os parâmetros do cátion hidrogênio obtidos neste trabalho e estima os mesmos para o ânion acetato. Devido à dificuldade encontrada no levantamento dos dados experimentais desta substância, contrariamente das demais, a estimação da interação acetato-água (μ_{Ac-H_2O}) e diâmetro iônico (σ_{Ac}) foi realizada para a temperatura de congelamento, 273,15K e baixas concentrações (de 0,002 mol/kg à 0,5 mol/kg). Os resultados encontrados por meio da metodologia aplicada por Zuber, Checoni e Castier (2014) são apresentados na Tabela 56 abaixo.

Tabela 56 – Parâmetros do modelo Q-electrolattice para o ânion acetato, obtidos pela metodologia de Zuber, Checoni e Castier (2014) para sais fortes

μ_{Ac-H_2O} (K)	σ_{Ac} (Å)
-99,6414	2,6507

Fonte: Autoria própria (2021).

Na Tabela 57 constam os desvios obtidos para o coeficiente de atividade médio iônico (MIAC) e densidade para o ácido estudado. Nota-se que para ambas as propriedades os resultados obtidos apresentaram grandes desvios quando comparados às demais substâncias aqui estudadas. Isso corrobora com o conceito de “ácido fraco”, tendo em vista que esta metodologia considera a substância estudada como uma capaz de se dissociar completamente em meio aquoso.

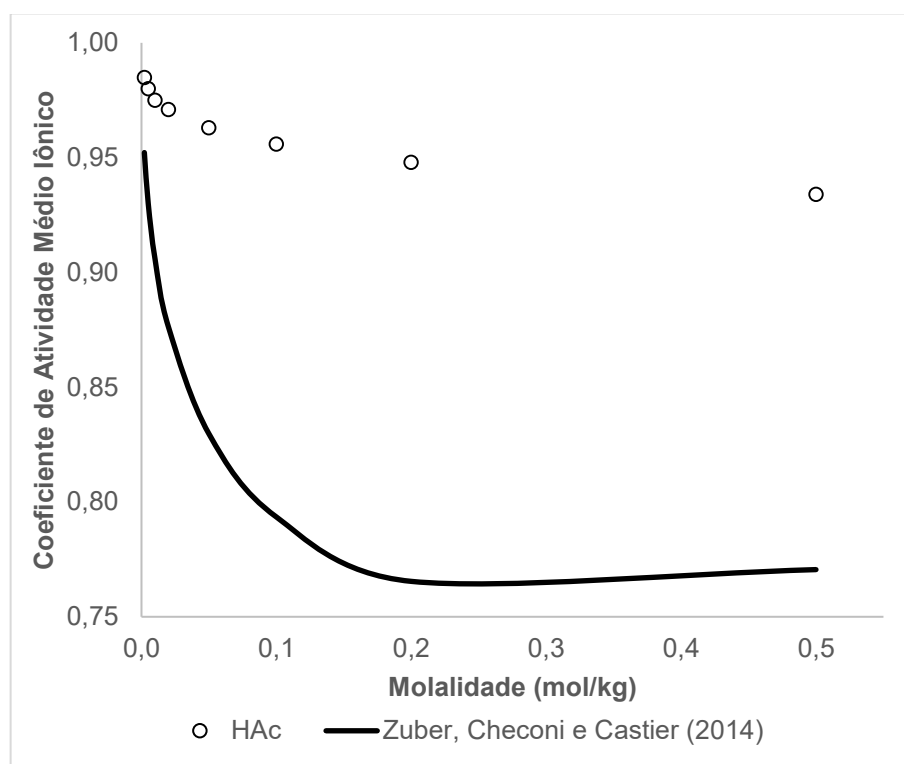
Tabela 57 – Valores de ARD (%) considerando-se os parâmetros apresentados na Tabela 56 para o ânion acetato

Sal	MIAC	Densidade
HAc	11,58	3,66

Fonte: Autoria própria (2021).

A representação gráfica deste resultado está apresentada na Figura 62. Observa-se que, de acordo com seu desvio, a curva está completamente subestimada em toda sua trajetória. Nota-se um grande desvio diante dos dados experimentais em todo gradiente de concentração, tendo uma maior distância nas mais altas.

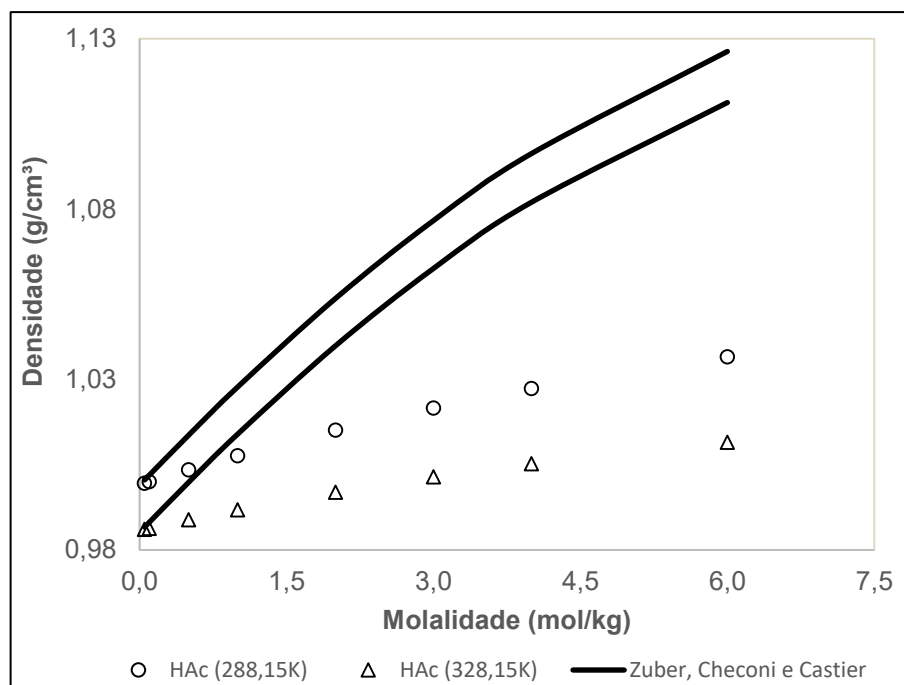
Figura 62 - Correlação do coeficiente de atividade médio iônico, a 273,15 K, de soluções aquosas contendo um ácido de HAc, usando o modelo Q-electrolattice com parâmetros obtidos pela metodologia de Zuber, Checoni e Castier (2014) para sais fortes.



Fonte: Autoria própria (2021).

Na Figura 63 estão apresentados graficamente os valores de densidade encontrados para a solução aquosa de ácido acético para as temperaturas de 288,15 K e 328,15 K, no gradiente de concentração de 0,05 mol/kg à 6,00 mol/kg para a metodologia utilizada por Zuber, Checoni e Castier (2014). Em ambas as temperaturas as curvas estão bem ajustadas somente no primeiro ponto de concentração, a partir de então ambas são superestimadas e fogem completamente do comportamento dos pontos experimentais. Esta distância entre os dados calculados e os experimentais era esperada, conforme o resultado do desvio da densidade apresentado na Tabela 57.

Figura 63 - Correlação da densidade, a 288,15 K e 328,15 K de soluções aquosas contendo um ácido de HAC usando o modelo Q-electrolattice com parâmetros obtidos pela metodologia de Zuber, Checoni e Castier (2014) para sais fortes.



Fonte: Autoria própria (2021).

Os parâmetros estimados pela metodologia que contabiliza as interações íon-íon com a correlação dos três parâmetros (interação acetato-solvente, diâmetro do acetato e interação acetato-hidrogênio) do ácido acético em meio aquoso são apresentados na Tabela 58. O valor encontrado para a interação $\text{Ac}^- + \text{H}_2\text{O}$ é maior, em valor absoluto, do valor obtido pela metodologia anterior (Tabela 56), o diâmetro iônico também apresentou um aumento, de aproximadamente 1,90 Å. A interação íon-íon entre o acetato e o hidrogênio obteve um valor positivo. Vale ressaltar que a análise inversa, interação hidrogênio-acetato, também foi realizada e não apresentou relevância nos resultados dos desvios, independentemente do valor encontrado, os desvios mantiveram-se os mesmos.

Tabela 58 – Parâmetros ajustados para o íon acetato, considerando as bases HCl, HBr e HI, considerando a metodologia de interação íon-íon com 5 parâmetros

$\mu_{\text{Ac-H}_2\text{O}}$ (K)	σ_{Ac} (Å)	$\mu_{\text{H-Ac}}$ (K)
-1442,6945	4,5633	1319,9470

Fonte: Autoria própria (2021).

Os desvios encontrados para esta metodologia são apresentados na Tabela 59. Observa-se que houve uma alteração positiva nos valores dos desvios, para o coeficiente de atividade médio iônico houve uma diminuição de 3,95% em seu valor. Da mesma forma, a densidade também apresentou uma redução significativa no seu valor de desvio, de 3,48%. Nota-se, portanto, a relevância deste parâmetro na estimação das propriedades da substância.

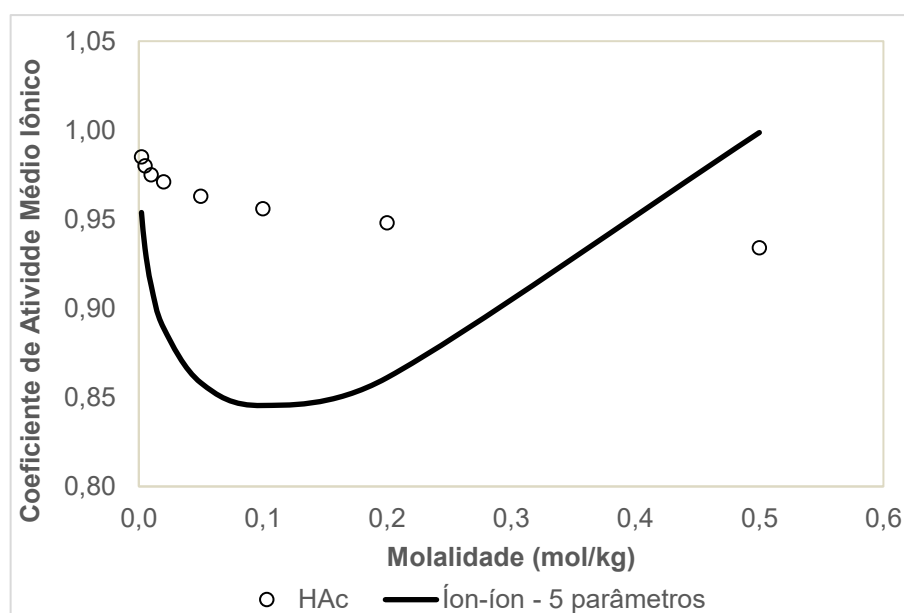
Tabela 59 – Valores de ARD (%) considerando-se os parâmetros apresentados na Tabela 58 para o ânion acetato

Ácido	MIAC	Densidade
HAc	7,66	0,21

Fonte: Autoria própria (2021).

O resultado gráfico para o coeficiente de atividade médio iônico obtido por meio desta metodologia é apresentado na **Figura 64**. Observa-se que a curva segue distante do comportamento esperado, estando subestimado até 0,4 mol/kg, sendo então superestimado. Pode-se concluir que a redução do desvio se apresenta no ponto de superestimação da curva, sendo o ponto mais próximo dos pontos experimentais.

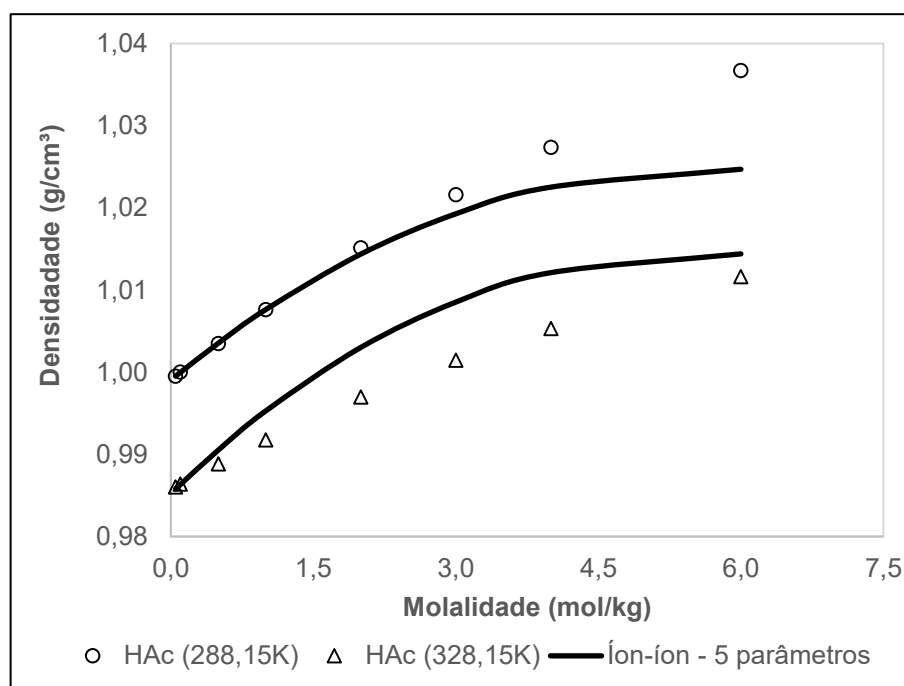
Figura 64 - Correlação do coeficiente de atividade médio iônico, a 273,15 K, de soluções aquosas contendo um ácido de HAc, usando o modelo Q-electrolattice com parâmetros obtidos pela metodologia íon-íon 5 parâmetros.



Fonte: Autoria própria (2021).

Conforme esperado, de acordo com seu desvio, a representação da correlação gráfica da densidade do ácido acético apresentou um resultado mais coerente com seus dados experimentais, como visto na Figura 65. Esta correlação foi realizada para um gradiente de concentração de 0,05 mol/kg à 6,0 mol/kg para as temperaturas de 288,15K a 328,15K. Para a menor, a curva está bem ajustada até 2,0 mol/kg, onde é subestimada até o final da sua trajetória, tendo um maior desvio em altas concentrações. Contrariamente, para a maior temperatura, a curva está bem ajustada somente no primeiro ponto de concentração, sendo então superestimada até a molalidade mais alta, onde apresenta-se mais próxima deste ponto.

Figura 65 - Correlação da densidade, a 288,15 K e 328,15 K de soluções aquosas contendo um ácido de HAc usando o modelo Q-electrolattice com parâmetros obtidos pela metodologia íon-íon 5 parâmetros.



Fonte: Autoria própria (2021).

A segunda metodologia estudada dentro dessa que utiliza as interações entre íons considera a interação Ac-solvente e o diâmetro iônico como propriedades fixas nos valores encontrados por Zuber, Checoni e Castier (2014) e o único parâmetro livre para estimação é a interação íon-íon, estes valores são apresentados na Tabela 60. O valor deste parâmetro manteve-se coerente com a metodologia anterior, sendo um valor positivo, porém apresentou um aumento de quase 4000 em seu valor. Da mesma forma que na metodologia anterior, nesta também foi estimada a interação

contrária, acetato-hidrogênio, e, mais uma vez, apresentou-se irrelevante para os desvios das propriedades.

Tabela 60 – Parâmetros ajustados para o íon acetato, considerando o ácido HAc, considerando a metodologia de interação íon-íon com 3 parâmetro.

μ_{Ac-H_2O} (K)	σ_{Ac} (Å)	μ_{H-Ac} (K)
-99,6414	2,6507	5000,0000

Fonte: Autoria própria (2021).

Tanto para o coeficiente de atividade médio iônico quanto para a densidade os desvios obtiveram pequenas reduções quando comparado aos resultados obtidos pelo método de Zuber, Checoni e Castier (2014), conforme apresentado na Tabela 61. Tanto para o coeficiente de atividade médio iônico quanto para a densidade houve uma redução de 0,03% nos desvios. Essas pequenas reduções podem indicar uma irrelevância da interação íon-íon quando os parâmetros obtidos pela metodologia dos autores são utilizados.

Tabela 61 – Valores de ARD (%) considerando-se os parâmetros apresentados na Tabela 60 para o cátion hidrogênio

Ácido	MIAC	Densidade
HAc	11,58	3,66

Fonte: Autoria própria (2021).

Devido a essa proximidade dos desvios encontrados por meio desta estratégia, os gráficos que representam a correlação do coeficiente de atividade médio iônico e densidade apresentam o mesmo comportamento da Figura 62 e Figura 63. Para esta metodologia nota-se uma grande diferença gráfica entre as Figuras 62 e Figura 64. No primeiro gráfico a curva obedece a um comportamento descendente, enquanto quando é feita a utilização do parâmetro íon-íon este comportamento é alterado para uma curva ascendente.

Na Tabela 62 são apresentados os resultados obtidos para a metodologia que considera a presença de pares iônicos na solução. A solução aquosa de HAc apresentou valores de interação íon-solvente negativos, tendo que seu menor valor absoluto o encontrado quando o diâmetro do par iônico foi mantido fixo como a soma dos diâmetros iônicos. Quando este diâmetro foi utilizado como parâmetro livre para

estimação foi obtido o maior valor para a interação. Em relação ao K_{ip} , as três metodologias obtiveram valores extremamente grandes, porém coerentes com seus valores de fração de íons livres (Tabela 63). O diâmetro do par iônico, quando livre, apresentou um valor menor (1,3238 Å) em comparação aos demais testes, sendo que para soma o valor é de 4,8044 Å e para média 2,4022 Å.

Tabela 62 – Parâmetros ajustados, considerando o ácido HAc, levando em consideração a presença de pares iônicos

Q-electrolattice (média)		Q-electrolattice (livre)			Q-electrolattice (soma)	
μ_{ip-H_2O} (K)	K_{ip} (kg/mol)	μ_{ip-H_2O} (K)	K_{ip} (kg/mol)	σ_{ip} (Å)	μ_{ip-H_2O} (K)	K_{ip} (mol.kg)
-1631,4965	513243,1903	-1994,0556	512726,7509	1,3238	-1226,5940	521916,6266

Fonte: Aatoria própria (2021).

A Tabela 63 apresenta os valores obtidos para α , fração de íons livres, sendo α_1 , α_2 e α_3 correspondentes às metodologias que consideram o diâmetro do par iônico na forma de média, livre e soma, respectivamente. Quanto mais próximo de 1,0, maior a quantidade de íons livres na solução e pouca probabilidade da presença de pares iônicos. Os valores encontrados são coerentes com os valores obtidos para a constante de associação, sendo que quando o α é muito próximo de 1,0 o K_{ip} deve ser pequeno. Observa-se que foram obtidos valores muito pequenos, diante de constantes de associação muito grandes, indicando uma forte probabilidade da presença de pares iônicos na solução, corroborando com o conceito de ácido fraco.

Tabela 63 – Comparação dos valores de grau de ionização usando a estratégia 2 de ajuste de parâmetros

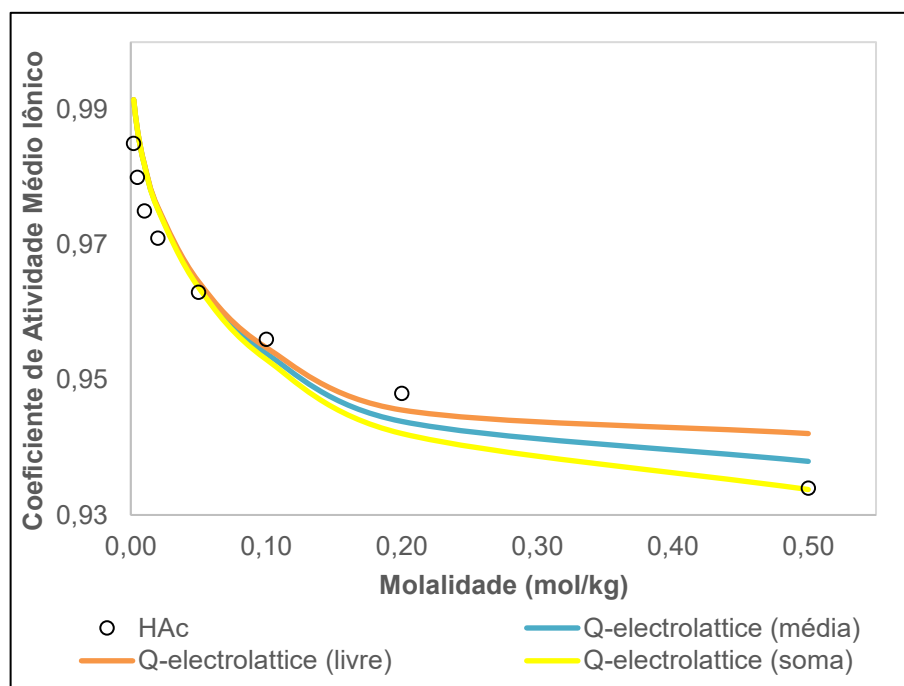
Componente	α_1	α_2	α_3
HAc	0,0312	0,0312	0,0312

Fonte: Aatoria própria (2021).

A Figura 66 apresenta graficamente os resultados obtidos para a correlação do coeficiente de atividade médio iônico em função da molalidade da solução de ácido acético por meio da metodologia que considera a presença de par iônico na solução. Observa-se que inicialmente as curvas estão sobrepostas, onde a partir de 0,05 mol/kg apresentam comportamentos diferentes. A estratégia que utiliza o diâmetro do par iônico como um parâmetro fixo na média dos diâmetros iônicos apresenta um comportamento distinto a partir de 0,1 mol/kg, onde é subestimada até próximo de 0,3

mol/kg, sendo superestimada a partir deste ponto. Da mesma forma, para o método que fixa o diâmetro do par iônico como a soma dos diâmetros iônicos, a curva apresenta comportamento distinto das demais a partir de 0,1 mol/kg, sendo subestimada, e no final da sua trajetória, apresenta um bom ajuste com sua maior molalidade. A estratégia que mantém o diâmetro do par iônico como parâmetro livre é o que apresenta o comportamento mais distinto perante dos demais. A partir de 0,02 mol/kg a curva é levemente superestimada até 0,1 mol/kg, onde é subestimada, até próximo de 0,3 mol/kg, sendo superestimada novamente, apresentando a maior distância dos pontos experimentais nas molalidades mais altas.

Figura 66 - Correlação do coeficiente de atividade médio iônico, a 298,15 K, da solução aquosa contendo um ácido de HAc, usando o modelo Q-electrolattice com parâmetros obtidos pela metodologia que considera a presença do par iônico.



Fonte: Autoria própria (2021).

Tabela 64 – Comparação dos ARD (%) obtidos para coeficiente de atividade médio iônico considerando diferentes estratégias no ajuste de parâmetros para o HAc

Componente	Zuber, Checoni e Castier	Interação íon-íon (3 parâmetros)	Interação íon-íon (1 parâmetro)	Teste 1 (Held et al., 2008) (média)	Teste 2 (livre)	Teste 3 (soma)
HAc	11,61	7,66	11,58	0,46	0,49	0,44

Fonte: Autoria própria (2021).

Como análise geral observa-se que a EDE Q-electrolattice teve maior capacidade de estimar os parâmetros do ácido acético quando utilizada com a

consideração da presença do par iônico, tendo seu diâmetro fixo como a soma dos diâmetros iônicos. Contrariamente, quando a consideração não é feita e a substância é estimada sendo vista com uma capaz de dissociar completamente em meio aquoso, os piores resultados são vistos, tendo como pior o obtido por meio da metodologia de Zuber, Checoni e Castier (2014). Observa-se, neste caso, a relevância da nova estimação dos parâmetros em conjunto com a interação íon-íon, resultando em uma significativa redução dos desvios, principalmente da densidade. Por fim, pode-se concluir que a afirmação de que o ácido acético é um ácido fraco e é capaz de manter pares iônicos quando dissolvido em meio aquoso é correta conforme os resultados obtidos neste trabalho.

6 CONCLUSÃO

Atualmente, é cada vez mais evidente a necessidade de conhecimento de propriedades de soluções eletrolíticas. Estes sistemas são de amplas aplicações na indústria química, principalmente no setor farmacêutico e biotecnológico. Destas propriedades estudadas, as principais são o coeficiente de atividade médio iônico, densidade, coeficiente osmótico, entre outros. Porém por muitas vezes é deixada de lado a análise da existência de possíveis pares iônicos em solução, sejam elas compostas de eletrólitos fortes ou fracos.

Segundo levantamento realizado por Held (2020), apenas 9% de 23 trabalhos que utilizaram diferentes EDEs realizaram este tipo de pesquisa e análise. No presente trabalho, este estudo foi realizado com a EDE Q-electrolattice por meio de duas estratégias distintas: considerando ou não a presença de pares de iônicos na solução. Esta análise foi realizada para eletrólitos de diferentes grupos, sendo eles sais, ácidos ou bases, para ambas as forças de dissociação, forte ou fraca.

A estratégia para sais fortes foi proposta por Zuber, Checoni e Castier (2014) à EDE Q-electrolattice, desconsiderando a presença de pares iônicos, fazendo-se a determinação dos parâmetros de interação íon-solvente e diâmetro iônico. Essa mesma metodologia foi aplicada neste trabalho para sistemas aquosos contendo sais de acetato e ácido acético, que não haviam sido estudados pelos autores anteriormente. Percebeu-se que os desvios, especialmente do coeficiente de atividade médio iônico, em concentrações mais elevadas se tornam evidentes, o que pode estar atrelado ao fato da natureza de dissociação incompleta dessas substâncias em meio aquoso. Isso reforçou a necessidade de se desenvolver uma estratégia para estimação de parâmetros diferente para esse tipo de substâncias.

O trabalho analisou duas estratégias para melhorar a representação das propriedades termodinâmicas das soluções eletrolíticas em condições de concentração significativa. A primeira delas, baseou-se na metodologia de sais fortes proposta por Zuber, Checoni e Castier (2014), modificando-se algumas restrições colocadas pelos autores. A segunda considerou a inclusão de uma abordagem de dissociação parcial das espécies em solução, na qual diferentes quantidades de parâmetros ajustáveis foram analisadas, conforme Held e Sadowski (2009).

Com base na primeira estratégia, a adição de um parâmetro de interação íon-íon para cada sal analisado, somada ao ajuste dos parâmetros de interação íon-solvente e diâmetro iônico (5 parâmetros ajustados simultaneamente), resultados melhores que os obtidos por Zuber, Checoni e Castier (2014) foram observados para os sais de cloro e acetato, ácidos e bases. Especialmente no caso das bases, percebeu-se que a EDE Q-electrolattice apresentou um parâmetro de interação do OH^- - H_2O muito inferior àquele obtido por Zuber, Checoni e Castier (2014), no qual as interações íon-íon eram negligenciadas. Com a utilização destes novos parâmetros observou-se um aumento do valor absoluto da interação com o solvente e uma diminuição dos desvios para os sistemas básicos aquosos.

Seguindo a mesma estratégia de Zuber, Checoni e Castier (2014) e incluindo as interações íon-íon no modelo Q-electrolattice, fez-se a análise da inclusão destes parâmetros, considerando como fixos aqueles obtidos pelos autores. Nesta abordagem, visava-se analisar a possibilidade de usar os parâmetros obtidos pelos autores, somando-se a eles os parâmetros determinados neste trabalho. Percebeu-se que esta estratégia apresentou resultados inferiores quando comparada às estratégias que consideram pares iônicos em solução. O que pode justificar esse resultado desfavorável é o fato de que esta metodologia estima somente os parâmetros íon-íon e mantém os demais fixos nos valores encontrados pelo método dos autores. Quando comparada às metodologias baseadas nas estratégias dos sais fortes, o emprego de parâmetros do tipo íon-íon aos obtidos pelos autores mostra-se satisfatório para os sais de iodo, ácidos e ácido acético.

No que se refere à estratégia desenvolvida neste trabalho para incluir a presença de pares iônicos, esta foi dividida em três testes para a estimação da constante de associação do par iônico e a interação desta entidade com o solvente. O primeiro teste utilizou o diâmetro da entidade como a média dos diâmetros iônicos, segundo o trabalho de Held e Sadowski (2009); o segundo considerou o parâmetro livre para ajuste e o terceiro considerou a soma dos diâmetros iônicos.

De modo geral, a abordagem desenvolvida para sistemas com dissociação incompleta obteve bom ajuste do coeficiente de atividade médio iônico para a grande maioria dos sais, tendo como resultado negativo somente o estudo realizado com o íon hidróxido. É possível observar que ao se ajustar o diâmetro do par iônico em conjunto com os demais parâmetros, para a maioria dos eletrólitos estudados, o desvio das propriedades termodinâmicas tornou-se menor. As soluções aquosas que

apresentaram um bom ajuste de dados com essa metodologia foram com os sais de: cloro, bromo, iodo, acetatos e ácidos. Os sais de cloro tiveram desvios similares tanto para o método que considerava todos os parâmetros ajustáveis quanto para aquele que utilizava apenas a soma dos diâmetros iônicos. Da mesma forma, os ácidos apresentaram ajustes similares entre todas as estratégias, tendo desvios muito próximos. O ácido acético apresentou um bom resultado para a utilização da soma dos diâmetros iônicos.

De maneira geral, concluiu-se que ao se considerar a estratégia de pares iônicos em solução, o cálculo das propriedades usando o modelo Q-electrolattice foi mais acurado. Isso mostra que o modelo associado a uma estratégia de consideração de dissociação parcial apresenta resultados mais próximos daqueles encontrados na literatura para a maioria das substâncias analisadas neste trabalho. Isso evidencia que a abordagem pode ser aplicada tanto para substâncias consideradas fortes, como ácidos e sais, quanto para aquelas consideradas fracas, como sais de acetato. Com isso, percebeu-se a necessidade da consideração de pares iônico na solução, pois houve uma melhora significativa dos resultados. E os eletrólitos ditos completamente dissociados em meio aquoso, os fortes, também apresentaram melhoras por meio desta consideração. A EDE Q-electrolattice apresentou uma ótima capacidade de predição dos parâmetros estudados em altas concentrações com a utilização do par iônico, que é um problema visto em outros trabalhos. Quando comparada com a ePC-SAFT estudada por Held (2008, 2009), a EDE Q-electrolattice obteve maior capacidade de representação das propriedades termodinâmicas estudadas e apresentou melhores ajustes para os eletrólitos estudados (exceto as bases).

REFERÊNCIAS

CAMERETTI, L. F.; SADOWSKI, G. Modeling of Aqueous Electrolyte Solutions with Perturbed-Chain Statistical Associated Fluid Theory. p. 3355–3362, 2005.

CAMERETTI, L. F.; SADOWSKI, G.; MOLLERUP, J. M. Modeling of Aqueous Electrolyte Solutions with Perturbed-Chain Statistical Associated Fluid Theory. p. 3355–3362, 2005.

CAUDLE, B. et al. Thermodynamic modeling of aqueous and mixed solvent electrolyte systems. 2019.

CHAPMAN, W. G. et al. SAFT: Equation-of-state solution model for associating fluids. **Fluid Phase Equilibria**, v. 52, n. C, p. 31–38, 1989.

HELD, C. et al. ePC-SAFT revised. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 92, n. 12, p. 2884–2897, 2014.

HELD, C. Thermodynamic gEModels and Equations of State for Electrolytes in a Water-Poor Medium: A Review. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v. 65, n. 11, p. 5073–5082, 2020.

HELD, C.; CAMERETTI, L. F.; SADOWSKI, G. Modeling aqueous electrolyte solutions. Part 1. Fully dissociated electrolytes. **Fluid Phase Equilibria**, v. 270, n. 1–2, p. 87–96, 2008.

HELD, C.; SADOWSKI, G. Modeling aqueous electrolyte solutions. Part 2. Weak electrolytes. **Journal of Chemical Information and Modeling**, v. 640, n. 9, p. 634–640, 2009.

JONKMAN, J. H. G.; HUNT, C. A. Ion pair absorption of ionized drugs -fact or fiction ? **Pharmaceutisch Weekblad Scientific Edition**, v. 5, n. 2, p. 41–48, 1983.

LIM, E.; YAO, J. Multicomponent equations of state for electrolytes. **IFAC Proceedings Volumes (IFAC-PapersOnline)**, v. 7, n. 4, p. 405–410, 2009.

LIN, Y.; THOMSEN, K.; HEMPTINNE, J.-C. DE. Multicomponent equations of state for electrolytes. **Wiley InterScience**, 2007.

MARCUS, Y. **Ions in Solution and their Solvation**. 2015.

MARCUS, Y.; HEFTER, G. Ion pairing. **Chemical Reviews**, v. 106, n. 11, p. 4585–4621, 2006.

MARIBO-MOGENSEN, B. **Development of an Electrolyte CPA Equation of state for Applications in the Petroleum and Chemical Industries**. [s.l: s.n.].

OLIVEIRA, A. L. DE; CABRAL, F. A. Uso da Equação de Estado de Peng-Robinson com Regra de Mistura Dependente da Composição na Predição do Equilíbrio de Fases do Sistema Ternário CO₂-LIMONENO-CITRAL. **SciELO**, 1997.

RAHMAN, F.-B.-A. Modeling of Pressure Retarded Osmosis Using the Q-electrolattice Equation of State. v. 53, n. 9, p. 1689–1699, 2017.

ROSS, M. Theory of the Equation of State at High Pressure. **Annual Review of Physical Chemistry**, v. 44, n. 1, p. 61–87, 1993.

RUSSELL, J. B.; GUIMARÃES, D. Química Geral. 2nd. ed. Brasil: Makron Books; **Química Geral**, v. I, p. 163–167, 1994.

SANTOS, J. DA P. L. DOS. Equilíbrio de Fases de Misturas Polares e Iônicas via Equação de Estado Baseada em Modelo de Rede. p. 162, 2010.

SHAHRIARI, R.; DEHGHANI, M. R. Prediction of thermodynamic properties of aqueous electrolyte solutions using equation of state. **AIChE Journal**, 2006.

STAHL, P. H.; WERMUTH, C. G. **Handbook of Pharmaceutical Salts: Properties, Selection, and Use** *Chemistry International -- Newsmagazine for IUPAC*, 2002.

STOCKAR, U. VON. **Biothermodynamics The Role of Thermodynamics in Biochemical Engineering**. [s.l: s.n.].

SURESH, P.; PAUL, S. Ion-paired Drug Delivery: An Avenue for Bioavailability Improvement. **Sierra Leone Journal of Biomedical Research**, v. 3, n. 2, p. 70–76, 2011.

TRIBBETT, S. **Ion Association**. Disponível em:
<<https://slideplayer.com/slide/3453377/>>.

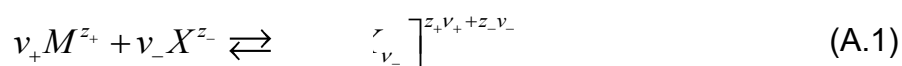
WRIGHT, M. R. **An Introduction to Aqueous Electrolyte Solutions**. v. 9, 2008.

ZUBER, A. Modelagem de Propriedades Termodinâmicas de Sistemas Eletrolíticos Aquosos e Não Aquosos Usando o Modelo Q-electrolattice. 2015.

ZUBER, A.; CHECONI, R. F.; CASTIER, M. Thermodynamic properties of aqueous solutions of single and multiple salts using the Q-electrolattice equation of state. **Fluid Phase Equilibria**, v. 59, n. 2, p. 87–96, 2014.

APÊNDICE A – DEDUÇÃO DA CONSTANTE DE ASSOCIAÇÃO

A dedução apresentada a seguir é baseada nos trabalhos de Tikanen e Fawcett (1996) e Held et al. (2008). Inicialmente, considera-se uma entidade iônica, $[M_{v_+} X_{v_-}]^{z_+v_+ + z_-v_-}$, em que: M e X representam os elementos químicos do cátion e do ânion, respectivamente; v_+ e v_- representam o fator estequiométrico do cátion e do ânion, respectivamente; e z_+ e z_- representam a carga do cátion e do ânion, respectivamente. A entidade iônica pode ser eletricamente neutra (par iônico) ou apresentar carga (íons complexos). Quando colocada em um solvente, a seguinte reação química de dissociação deve ser respeitada em virtude do equilíbrio químico:



Desta maneira, quando um mol do sal é colocado em solução, uma fração, α , dos cátions está presente na forma de M^{z_+} . Assim, o número de mols dos cátions em solução é dado por:

$$n_M = v_+ \alpha \quad (\text{A.2})$$

A fração restante dos cátions, ou seja, $(1-\alpha)$ está presente na entidade iônica $[M_{v_+} X_{v_-}]^{z_+v_+ + z_-v_-}$. Com isso, o número de mols do par iônico em solução é dado por:

$$n_{MX} = (1-\alpha) \quad (\text{A.3})$$

Na ausência do par iônico, o número de mols referente ao ânion seria igual ao fator estequiométrico v_- . Contudo, na presença de um par iônico, deve-se reduzir a fração $(1-\alpha)$ de v_- . Conseqüentemente, o número de mols de ânions livres na solução é dado por:

$$n_X = \nu_- - (1 - \alpha)\nu_- = \nu_- \alpha \quad (\text{A.4})$$

As equações das molalidades do cátion, do ânion e do par iônico são definidas da seguinte maneira:

$$m_M = \nu_+ \alpha m \quad (\text{A.5})$$

$$m_X = \nu_- \alpha m \quad (\text{A.6})$$

$$m_{MX} = (1 - \alpha)m \quad (\text{A.7})$$

em que, m corresponde a molalidade do sal, dada em mol/kg de solvente.

A atividade de uma espécie, em base molal, é definida como:

$$a_i^{(m)} = \gamma_i^{(m)} m_i \quad (\text{A.8})$$

em que γ_i é o coeficiente de atividade e m_i é a molalidade da espécie i . O sobrescrito (m) , que corresponde à base de molalidade, será omitido nas próximas equações:

Substituindo-se as Eqs. (A.5), (A.6) e (A.7) em (A.8), obtêm-se as equações de atividade do cátion, do ânion e do par iônico, respectivamente:

$$a_M = \gamma_M \nu_+ \alpha m \quad (\text{A.9})$$

$$a_X = \gamma_X \nu_- \alpha m \quad (\text{A.10})$$

$$a_{MX} = \gamma_{MX} (1 - \alpha)m \quad (\text{A.11})$$

A constante de associação do par iônico é definida por:

$$K_{ip} = \prod_j (a_j)^{\nu_j} = \frac{a_{MX}}{a_M^{\nu_+} \cdot a_X^{\nu_-}} \quad (\text{A.12})$$

em que, a_j corresponde à atividade de íons e do par iônico relacionados ao estado de referência de infinita diluição.

Substituindo as Eqs. (A.9-11) em Eq. (A.12), obtém-se:

$$K_{ip} = \frac{\gamma_{MX} (1-\alpha) m}{[\gamma_M v_+ \alpha m]^{v_+} [\gamma_X v_- \alpha m]^{v_-}} \quad (\text{A.13})$$

Rearranjando os termos da Eq. (A.13), obtém-se:

$$K_{ip} = \frac{\gamma_{MX} (1-\alpha) m}{[\gamma_M^{v_+} \gamma_X^{v_-}] [v_+ m]^{v_+} [v_- m]^{v_-} \alpha^{v_+} \alpha^{v_-}} \quad (\text{A.14})$$

Da definição, sabe-se que o coeficiente de atividade médio iônico e a molalidade média iônica são definidos pelas seguintes equações, respectivamente:

$$\gamma_{\pm}^v = \gamma_M^{v_+} \gamma_X^{v_-} \quad (\text{A.15})$$

$$m_{\pm}^v = m^v = (v_+ m)^{v_+} (v_- m)^{v_-} \quad (\text{A.16})$$

A molalidade média iônica é a própria molalidade do sal. Desta maneira, identificando as variáveis das Eqs. (A.15) e (A.16) em (A.14), tem-se:

$$K_{ip} = \frac{\gamma_{MX} (1-\alpha) m}{\gamma_{\pm}^v m^v \alpha^{v_+} \alpha^{v_-}} \quad (\text{A.17})$$

Para o caso de um sal (1:1), como o caso do NaCl, os fatores estequiométricos são $v_+ = v_- = 1$. Assim, $v = 2$ e a Eq. (A.17) reduz-se a:

$$K_{ip} = \frac{\gamma_{MX} (1-\alpha)}{\gamma_{\pm}^2 m \alpha^2} \quad (\text{A.18})$$

Já para o caso de sais (1:2) ou (2:1), como o caso do Na₂SO₄ ou do ZnCl₂, o fator estequiométrico global é $v = 3$ e a Eq. (A.17) reduz-se a:

$$K_{ip} = \frac{\gamma_{MX} (1 - \alpha)}{\gamma_{\pm}^3 m^2 \alpha^3} \quad (\text{A.19})$$

ANEXO A – DEDUÇÃO DA EDE Q-ELECTROLATTICE

Retirado do trabalho de Zuber (2015, p.71), a seguir será apresentado a dedução de todos os termos da EDE Q-electrolattice:

Dessa maneira, tem-se que:

$$A(T, V, \mathbf{n}) = A^{MTC}(T, V, \mathbf{n}) + \Delta A^{Born}(T, V, \mathbf{n}) + \Delta A^{MSA}(T, V, \mathbf{n}) \quad (\text{A.1})$$

na qual

$$A^{MTC}(T, V, \mathbf{n}) = A^{IGM}(T, V, \mathbf{n}) + \Delta A^{MTC}(T, V, \mathbf{n}) \quad (\text{A.2})$$

$$\Delta A^{Born}(T, V, \mathbf{n}) = \Delta A_{disc}^{Born}(T, V, \mathbf{n}) + \Delta A_{chg}^{Born}(T, V, \mathbf{n}) \quad (\text{A.3})$$

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. (A.2) em (A.1) e rearranjando, obtém-se a energia de Helmholtz residual (A^R):

$$A(T, V, \mathbf{n}) - A^{IGM}(T, V, \mathbf{n}) = A^R(T, V, \mathbf{n}) = \Delta A^{MTC} + \Delta A^{Born} + \Delta A^{MSA} \quad (\text{A.4})$$

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

Para obter-se a equação Q-electrolattice em termos da pressão (P), é necessário diferenciar a Eq. (A.1) em relação ao volume mantendo-se a temperatura e o número de mols constantes. Assim:

$$P = \left(\frac{\partial A}{\partial V} \right)_{T, \mathbf{n}} \quad (\text{A.5})$$

em que

$$\left(\frac{\partial A}{\partial V} \right)_{T, \mathbf{n}} = \left(\frac{\partial A^{MTC}}{\partial V} \right)_{T, \mathbf{n}} + \left(\frac{\partial \Delta A^{Born}}{\partial V} \right)_{T, \mathbf{n}} + \left(\frac{\partial \Delta A^{MSA}}{\partial V} \right)_{T, \mathbf{n}} \quad (\text{A.6})$$

Logo,

$$\frac{P}{RT} = \frac{P^{MTC}}{RT} + \frac{\Delta P^{Born}}{RT} + \frac{\Delta P^{MSA}}{RT} \quad (\text{A.7})$$

O potencial químico residual da espécie i é obtido diferenciando-se a Eq. (A.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:

$$\frac{\mu_i^R}{RT} = \frac{1}{RT} \left(\frac{\partial A^R(T, V, \mathbf{n})}{\partial n_i} \right)_{T, V, n_{j \neq i}} = \frac{\Delta \mu_i^{MTC}}{RT} + \frac{\Delta \mu_i^{Born}}{RT} + \frac{\Delta \mu_i^{MSA}}{RT} \quad (\text{A.8})$$

na qual $\mu_i^R = \mu_i(T, P, \mathbf{n}) - \mu_i^{IGM}(T, P, \mathbf{n})$ 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 ideais 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:

$$\phi_i(T, P, \mathbf{n}) = \exp \left[\frac{\mu_i(T, P, \mathbf{n}) - \mu_i^{IGM}(T, P, \mathbf{n})}{RT} \right] \quad (\text{A.9})$$

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. (A.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 Q-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:

$$\mu_i(T, P, \mathbf{n}) = \mu_i^{IGM}(T, V, \mathbf{n}) \quad (\text{A.10})$$

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:

$$\mu_i(T, P, \mathbf{n}) \neq \mu_i^{IGM}(T, P, \mathbf{n}) \quad (\text{A.11})$$

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:

$$\mu_i^{IGM}(T, P, \mathbf{n}) = \mu_i^{IGM}(T, V, \mathbf{n}) + RT \ln Z \quad (\text{A.12})$$

Assim, substituindo as Eqs. (A.10) e (A.12) em (A.9) obtém-se:

$$\phi_i(T, P, \mathbf{n}) = \exp \left[\frac{\mu_i(T, V, \mathbf{n}) - \mu_i^{IGM}(T, V, \mathbf{n}) - RT \ln Z}{RT} \right] \quad (\text{A.13})$$

$$\phi_i(T, P, \mathbf{n}) = \frac{nRT}{PV} \exp \left[\frac{\mu_i(T, V, \mathbf{n}) - \mu_i^{IGM}(T, V, \mathbf{n})}{RT} \right] \quad (\text{A.14})$$

em que,

$$\frac{\mu_i^R}{RT} = \frac{\mu_i(T, V, \mathbf{n}) - \mu_i^{IGM}(T, V, \mathbf{n})}{RT} = \frac{\Delta\mu_i^{MTC}}{RT} + \frac{\Delta\mu_i^{Born}}{RT} + \frac{\Delta\mu_i^{MSA}}{RT} \quad (\text{A.15})$$

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

$$\phi_i(T, P, \mathbf{n}) = \frac{1}{Z} \exp\left[\frac{\Delta\mu_i^{MTC}}{RT}\right] \exp\left[\frac{\Delta\mu_i^{Born}}{RT}\right] \exp\left[\frac{\Delta\mu_i^{MSA}}{RT}\right] \quad (\text{A.16})$$

A contribuição de longo alcance é encontrada na p.75 de Zuber (2015) e é apresentada a seguir.

As equações que constituem o termo MTC são:

$$A^{MTC}(T, V, \mathbf{n}) = A_{at}^{MTC}(T, V, \mathbf{n}) + A_{resi}^{MTC}(T, V, \mathbf{n}) \quad (\text{A.17})$$

em que

$$A_{at}^{MTC}(T, V, \mathbf{n}) = -RT \sum_{i=1}^{nc} n_i \ln(f_i(T)) + RT \sum_{i=1}^{nc} \ln n_i! + RT \ln(M - r.n)! + \quad (\text{A.18})$$

$$+ RT \left(\frac{z}{2} - 1 \right) \ln M! - RT \sum_{i=1}^{nc} \ell_i - RT \frac{z}{2} [\ln(M - n.r + q.n)!]$$

$$A_{resi}^{MTC}(T, V, \mathbf{n}) = RT \Psi \sum_{i=1}^{nc} \sum_{a=1}^{ng} n_i v_i^a Q^a \ln \left(\frac{v_i^a}{v^*} \frac{Q^a}{\Xi^a} \right) \quad (\text{A.19})$$

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:

$$\frac{P^{MTC}}{RT} = \frac{1}{v^*} \ln \left[\frac{\tilde{v}}{(\tilde{v}^{nc} \tilde{v}^{ng})} \left(\frac{\tilde{v}}{\tilde{v}^{nc} \tilde{v}^{ng}} \right)^{\ell} \right] \quad (A.20)$$

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:

$$Zq_i = \sum_{a=1}^{ng} v_i^a z Q^a \quad (A.21)$$

$$\ell = (r_i - q_i) - (r_i - 1) \quad (A.22)$$

$$\tilde{v} = \dots \quad (A.23)$$

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

$$\frac{\mu_i^{MTC}}{RT} = \frac{\mu_i^{IGM}}{RT} + \frac{\Delta\mu_i^{MTC}}{RT} = -\ln f_i(T) = r_i \ln \left[\frac{\tilde{v}}{\tilde{v}^{nc} \tilde{v}^{ng}} \right]$$

$$\frac{P}{RT} = \frac{(q/r)(q_i - r_i)}{\tilde{v}} \left[\frac{\tilde{v}}{\tilde{v}^{nc} \tilde{v}^{ng}} \right]^{\ell} - \left(\frac{\Psi}{r} \right) \frac{\sum_{i=1}^{nc} \sum_{a=1}^{ng} x_i v_i^a Q^a \left[\frac{\sum_{m=1}^{ng} v_i^m \Theta^{ma} Q^a - r_i}{(r) \Xi^a} \right]}{\tilde{v}} \quad (A.24)$$

na qual

$$\delta_i = \frac{r_i(v_i^* - v_i^*)}{r \cdot v^*} \quad (\text{A.25})$$

$$v^* = \sum_{i=1}^{nc} \varphi_i v_i^* \quad (\text{A.26})$$

$$\varphi_i = \frac{r_i x_i}{\sum_{j=1}^{nc} r_j x_j} \quad (\text{A.27})$$

$$\Xi^a = \sum_{m=1}^{nc} \frac{\sum_{i=1}^{nc} v_i^m x_i Q^m}{q} \Theta^{ma} \quad (\text{A.28})$$

$$q = \sum_{i=1}^{nc} x_i \sum_{a=1}^{ng} v_i^a Q^a \quad (\text{A.29})$$

$$\Theta^{ma} = \exp\left[-\frac{u^{ma}}{RT}\right] \quad (\text{A.30})$$

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

$$\frac{u^{ma}}{R} = \frac{u_0^{ma}}{R} \left(1 + \frac{B^{ma}}{T}\right) \quad (\text{A.31})$$

Os parâmetros r e Zq médios são definidos como:

$$r = \sum_{i=1}^{nc} r_i x_i \quad (\text{A.32})$$

$$Zq = \sum_{i=1}^{nc} Zq_i x_i \quad (\text{A.33})$$

Na Eq. (A.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):

$$\frac{\mu_i^{IGM}(T, V, \mathbf{x})}{RT} = -\ln f_i(T) - \ln \frac{RT}{v^*} - \frac{\delta_i}{r} \quad (\text{A.34})$$

Para a determinação dos parâmetros geométricos de área (q_i) e volume (r_i) dos íons, Santos (2010) considerou o fator de não-linearidade igual a zero, a partir da Eq. (A.22), estabelecendo a seguinte relação entre os parâmetros:

$$r_i = \frac{\frac{Z_c q_i}{2} - 1}{\frac{Z_c}{2} - 1} \quad (\text{A.35})$$

Entretanto, neste trabalho considera-se que o fator de não-linearidade para os solventes pode assumir valores diferentes de zero, caso r_i seja considerado como um parâmetro ajustável. Já para os íons, uma nova abordagem é proposta, 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 esféricos, tem-se:

$$r_i = \frac{V_i}{V^*} = \frac{\frac{4\pi}{3} R_i^3}{\frac{4\pi}{3} R^{*3}} = \left(\frac{R_i}{R^*} \right)^3 \quad (\text{A.36})$$

$$q_i = \frac{A_i}{A^*} = \frac{4\pi R_i^2}{4\pi R^{*2}} = \left(\frac{R_i}{R^*} \right)^2 \quad (\text{A.37})$$

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 das Eqs. (A.36) e (A.37) correspondem às mesmas propriedades para uma célula do retículo, cuja forma também é esférica. Conseqüentemente, a partir das equações anteriores obtém-se a seguinte relação, para um íon esférico:

$$q_i = r_i^{2/3} \quad (\text{A.38})$$

Substituindo-se a Eq. (A.38) na equação do fator de não-linearidade Eq. (A.22) obtém-se:

$$\ell \left(r_i - r_i^{2/3} \right) - (r_i - 1) \quad (\text{A.39})$$

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:

$$r_i = N_A \frac{V_i}{v^*} \quad (\text{A.40})$$

na qual N_A é o número de Avogadro (6,0231x10²³). Substituindo-se o volume de uma espécie iônica na Eq. (A.40), obtém-se:

$$r_i = \frac{\pi}{6} \frac{N_A}{v^*} \sigma_i^3 \quad (\text{A.41})$$

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 assume valores diferentes de zero.

O detalhamento da contribuição de solvatação e dada a seguir também retirada de Zuber (2015).

A variação da energia de Helmholtz necessária para descarregar um mol de íons no vácuo (gás ideal) e posteriormente carregá-los em um solvente dielétrico é dada pela equação de Born:

$$\Delta A^{Born}(T, V, \mathbf{n}) = -\frac{N_A e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(1 - \frac{1}{D} \right) \sum_i \frac{n_i Z_i^2}{\sigma_i} \quad (\text{A.42})$$

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 dedução completa da equação de Born é apresentada no Anexo A de Zuber (2015).

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

$$\frac{\Delta P^{Born}}{RT} = -\frac{1}{4\pi D} \frac{N_a e^2}{\varepsilon_0 D R T} \left(\frac{\partial D}{\partial V} \right)_{T, \mathbf{n}} \sum_i \frac{n_i Z_i^2}{\sigma_i} \quad (\text{A.43})$$

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

$$\frac{\Delta \mu_i^{Born}(T, V, \mathbf{n})}{RT} = \frac{e^2 N_a}{4\pi \varepsilon_0 R T} \frac{Z_i^2}{\sigma_i} \left(\frac{1}{D} - 1 \right) - \left(\frac{\partial D}{\partial n_i} \right)_{T, V, n_{i \neq j}} \frac{\alpha^2}{4\pi D} \sum_j \frac{n_j Z_j^2}{\sigma_j} \quad (\text{A.44})$$

em que

$$\alpha^2 = \frac{e^2 N_a}{\varepsilon_0 D R T} \quad (\text{A.45})$$

Uma vez que o termo de Born depende da constante dielétrica da solução (D), utiliza-se neste trabalho o modelo de Pottel (Giese *et al.*, 1970), cuja equação é apresentada por Zuo e Furst (1997), como:

$$D = 1 + (D_s - 1) \left[\frac{1 - \xi_3''}{1 + (\xi_3''/2)} \right] \quad (\text{A.46})$$

na qual

$$\xi_3'' = \frac{N_A \pi}{6} \sum_i^{ions} \frac{n_i (\sigma_i)^3}{V} \quad (\text{A.47})$$

D_s é a constante dielétrica do solvente é dada pela seguinte relação reportada por Zuo e Furst (1997):

$$D_s = d_1 + \frac{d_2}{T} + d_3T + d_4T^2 + d_5T^3 \quad (\text{A.48})$$

na qual, T é a temperatura em K e $d_1 - d_5$ são os parâmetros da equação, referentes ao solvente utilizado.

A seguir serão apresentadas as equações que representam as contribuições de longo alcance encontradas no trabalho de Zuber (2015).

Neste trabalho, o termo usado anteriormente é substituído por uma versão mais completa do modelo MSA de Blum (1988). As equações do termo explícito MSA são apresentadas a seguir:

$$\Delta A^{MSA}(T, V, \mathbf{n}) = -\frac{N_A e^2}{4\pi\epsilon_0 D} \sum_i \frac{n_i Z_i^2 \Gamma}{1 + \Gamma \sigma_i} + \frac{VRT\Gamma^3}{3\pi N_A} \quad (\text{A.49})$$

em que

$$\Gamma = \frac{\alpha}{2} \left[\sum_{i=\text{ions}} \frac{n_i N_a}{V} \left(\frac{Z_i}{1 + \sigma_i \Gamma_0} \right)^2 \right]^{1/2} \quad (\text{A.50})$$

$$\Gamma_0 = \frac{1}{2\sigma_{mix}} \left[\left(1 + 2\alpha\sigma_{mix} \left(\sum_{i=\text{ions}} \frac{n_i N_a}{V} Z_i^2 \right)^{1/2} \right)^{1/2} - 1 \right] \quad (\text{A.51})$$

$$\sigma_{mix} = \frac{\sum_{i=\text{ions}} n_i \sigma_i Z_i^2}{\sum_{i=\text{ions}} n_i Z_i^2} \quad (\text{A.52})$$

$$\alpha = \left(\frac{e^2 N_a}{\epsilon_0 D R T} \right)^{1/2} \quad (\text{A.53})$$

na qual D é a constante dielétrica definida pela Eq. (A.46).