



UNIVERSIDADE ESTADUAL DO SUDOESTE DA BAHIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO STRICTO SENSU EM
CIÊNCIAS AMBIENTAIS

Obtenção De Dados De Equilíbrio De Sistemas Aquosos Bifásicos
Visando A Remoção De Fenol

Cláudia Laís Rodrigues Barreto

Itapetinga - Bahia
Março - 2018

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO SUDOESTE DA BAHIA PROGRAMA
DE PÓS-GRADUAÇÃO STRICTO SENSU EM CIÊNCIAS AMBIENTAIS

Obtenção De Dados De Equilíbrio De Sistemas Aquosos Bifásicos
Visando A Remoção De Fenol

Autora: Cláudia Laís Rodrigues Barreto

Orientadora: Renata Cristina Ferreira Bonomo

“Dissertação apresentada, como parte das exigências para obtenção do título de MESTRE EM CIÊNCIAS AMBIENTAIS, no Programa de Pós-Graduação Stricto Sensu em Ciências Ambientais da Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia - Área de concentração: “Tecnologias para Soluções de Problemas Socioambientais”

Itapetinga
Bahia
Março - 2018

543 Barreto, Cláudia Laís Rodrigues
B261o Obtenção de dados de equilíbrio de Sistemas Aquosos Bifásicos visando a remoção de Fenol. / Cláudia Laís Rodrigues Barreto. – Itapetinga, BA: UESB, 2018.

77fl.

Dissertação apresentada ao Curso de Pós-Graduação *Stricto Sensu* em Ciências Ambientais (PPGCA), como requisito final para a obtenção do título de mestre em Ciências Ambientais, pela Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia, *Campus* Universitário de Itapetinga. Área de concentração: Tecnologias para Soluções de Problemas Socioambientais. Sob a orientação da Prof^a. D.Sc. Renata Cristina Ferreira Bonomo e coorientação da Prof^a. D.Sc. Cristiane Martins Veloso e Prof^a. D.Sc. Lizzy Ayra Alcântara Veríssimo.

1. Sistemas Aquosos Bifásicos - Partição do fenol. 2. Modelagem Termodinâmica. 3. Mobilidade urbana - Sustentabilidade. I. Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia - Programa de Pós-Graduação em Ciências Ambientais, *Campus* de Itapetinga. II. Bonomo, Renata Cristina Ferreira. III. Veloso, Cristiane Martins. IV. Veríssimo, Lizzy Ayra Alcântara. V. Título.

CDD(21): 543

Catálogo na Fonte:

Adalice Gustavo da Silva – CRB 535-5ª Região
Bibliotecária – UESB – Campus de Itapetinga-BA

Índice Sistemático para desdobramentos por Assunto:

1. Sistemas Aquosos Bifásicos - Partição do fenol
2. Modelagem Termodinâmica
3. UNIFAC

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar gostaria de agradecer a Deus pelo dom da vida.

À minha mãe Neves e a minha irmã Louise por sempre terem me ensinado que nada é construído sem esforço e fé, a meu namorado Caio, por ter me apoiado e me dado forças nessa caminhada, as minhas eternas CTRLI por sempre incentivar e se alegrar a cada pequeno passo conquistado tornando essa caminhada um pouco mais doce. Obrigada! Sem vocês, nada disso seria possível.

Agradeço aos professores, colegas em especial Romário, Daniel Filho, Bia e Andreas e a toda equipe LEP pelo conhecimento compartilhado, ensinamentos diários, conselhos e brincadeiras, vocês se tornaram grandes amigos.

Um agradecimento especial a Renata Cristina Ferreira Bonomo, minha orientadora, por estar sempre presente, me ajudando e orientando no entendimento dos processos, e por me proporcionar essa oportunidade.

Ao professor Sérgio Castro, por me acompanhar em grande parte do trabalho e sempre disposto a me ajudar.

Às professoras Cristiane Veloso, Lizzy Alcântara e Vanessa Sampaio, pelas sugestões e contribuições durante todo o período, o meu muito obrigado.

À Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia (UESB).

À CAPES pela concessão da bolsa.

Muito Obrigada!

SUMÁRIO

	Página
AGRADECIMENTOS.....	ii
LISTA DE FIGURAS	v
LISTA DE TABELAS	vi
RESUMO	iii
ABSTRACT	iv
INTRODUÇÃO	1
REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
Fenol.....	3
Extração líquido-líquido.....	5
Sistema Aquoso Bifásico (SAB).....	5
Diagrama de fase.....	8
Coeficiente de partição.....	9
Componentes.....	10
Fatores que influenciam a formação e partição do SAB.....	10
Efeito da temperatura	10
Aplicação dos sistemas aquosos bifásicos na separação de poluentes.....	11
Modelagem termodinâmica.....	12
Métodos de contribuição de grupos	12
Modelo UNIFAC (Universal Functional Activity Coefficient model).....	13
Volume de exclusão	17
Energia livre de Gibbs.....	18
Efeito salting-out.....	18
MATERIAL E MÉTODOS	20
Material	20
Métodos.....	20
Dados de equilíbrio	20
Determinação das linhas de amarração	21
Coleta das fases	21
Medida de volume e da massa específica das fases	21
Quantificação do teor de polietilenoglicol	22
Quantificação do teor de água.....	22
Quantificação do teor de sal	23
Modelagem termodinâmica.....	23
Obtenção de dados	23
Cálculo do volume de exclusão.....	24
Cálculo do coeficiente de atividade e efeito salting-out	24
Partição do fenol em SAB's.....	24
Determinação da quantidade de fenol	25
Determinação das propriedades termodinâmicas.....	25

RESULTADOS E DISCUSSÕES	26
Diagrama de fases de equilíbrio: Efeito da temperatura	26
Estudo do Comportamento das Linhas de Amarração	28
Densidade	29
Estimativa de parâmetros de interação	30
Volume de exclusão	31
Coefficiente de atividade e efeito salting-out	32
Partição do Fenol	33
REFERÊNCIAS	36
ANEXO	45
ANEXO I	45

LISTA DE FIGURAS

	Página
Figura 1 Fórmula estrutural do Fenol.....	3
Figura 2 Sistema Aquoso Bifásico para um ponto de mistura do sistema Polietileno glicol 1500+ sulfato de sódio+ água a 20°C.....	6
Figura 3 Diagrama de fases de um sistema aquoso bifásico.	8
Figura 4 Representação esquemática da exclusão entre os volumes ocupados por duas moléculas.....	17
Figura 5 Etapas para obtenção de dados ternodinâmicos.....	23
Figura 6 Curva binodal e linhas de amarração experimentais e simuladas do sistema PEG1500 +sulfato de sódio + água na temperatura de 20°C.	26
Figura 7 Curva binodal e linhas de amarração experimentais e simuladas do sistema PEG1500 +sulfato de sódio + água na temperatura de 30°C.	27
Figura 8 Curva binodal e linhas de amarração experimentais e simuladas do sistema PEG1500 +sulfato de sódio + água na temperatura de 40°C.	27

LISTA DE TABELAS

	Página
Tabela 1 Alguns seguimentos industriais poluentes e concentrações de fenol presentes nos rejeitos	3
Tabela 2 Teores máximos de fenóis totais permitidos em água de acordo com a CETESB.	4
Tabela 3 Parâmetros <i>Qk</i> e <i>Rk</i> utilizados nesse trabalho.....	234
Tabela 5 Densidade das fases (ρ / g.cm ⁻³), CLA e ILA para SAB PEG 1500 (w ₁) + sulfato de sódio (w ₂) + água (w ₃) à temperatura T = 20°C, 30°C e 40°C e $\rho = 0,1$ MPa	28
Tabela 6 Parâmetros de interação estimados pelo UNIFAC	30
Tabela 7 Desvios médios de cada temperatura e desvio global obtidos com o modelo UNIFAC.	31
Tabela 8 Valores dos parâmetros da Eq. (09) para os sistemas PEG (w ₁) + sal (w ₂) + água (w ₃) nas temperaturas 20°C, 30°C e 40°C.....	31
Tabela 9 Coeficiente de atividade e efeito salting out (β e K respectivamente).....	32
Tabela 10 Coeficiente de partição (K_p), a energia livre de transferência (ΔG_p), do fenol nas temperaturas de 20°C, 30°C e 40°C.....	33

RESUMO

O fenol e seus derivados são substâncias que constituem em uma importante classe de contaminantes ambientais, pois estão presentes em diversos efluentes industriais. A busca por alternativas de extração de fenol para combater a poluição ambiental tem motivado pesquisas envolvendo o uso de Sistemas Aquosos Bifásicos (SAB), que alia a capacidade de remoção do fenol com enfoque na “Química verde”. Diante do exposto, o presente trabalho teve como objetivo obter dados de equilíbrio de SAB compostos por Polietilenoglicol 1500 g.mol⁻¹+ sulfato de sódio + água, nas temperaturas de 20°C, 30°C e 40°C e aplicá-los no estudo termodinâmico da partição do fenol. Os dados de equilíbrio dos SAB foram obtidos por meio da técnica de titulação, obtendo-se três diagramas de fases com três linhas de amarração em cada. A partir dos resultados obtidos verificou-se que a temperatura não influenciou no tamanho da região bifásica, porém houve aumento no comprimento e inclinação das linhas de amarração. Analisando os valores de densidade das fases, observou-se que a fase inferior formada por sal e água é mais densa que a fase superior onde o polímero está em maior quantidade. Utilizou-se os dados experimentais das linhas de amarração para estimar novos parâmetros de interação de grupo para o modelo UNIFAC, e foi observado que a temperatura de 30°C apresentou o menor desvio em relação as demais temperaturas. Pode-se observar, também, que com o aumento da temperatura o volume de exclusão teve uma tendência a diminuir, entre os valores de 3459,5339 g.mol⁻¹ a 3182,14040 g.mol⁻¹ e o efeito salting-out aumentou de 5,9949 para 11,8470. Posteriormente, foi realizada a partição do fenol e constatou-se ao observar os resultados que o fenol possuía uma forte tendência em se transferir para a fase rica em polímero com K_p até 31. O processo de transferência do fenol foi governado pela entalpia na temperatura de 20°C. Para as temperaturas de 30°C e 40°C a dissolução do PEG é maior permitindo uma maior mobilidade do fenol na fase superior e conseqüentemente uma maior entropia configuracional nesta fase, tornando o processo de partição de caráter entropicamente dirigido.

Palavras chave: Fenol, Modelagem Termodinâmica, UNIFAC.

ABSTRACT

Phenol and its derivatives are constituents of an important class of environmental contaminants by their presence in many industrial effluents. The search for alternative extraction to combat environmental pollution has motivated research with Systems Aqueous two-phases (SAB), which, among others, a capacity to remove phenol with a focus on "green chemistry". In view of the above or the present work the objective was to obtain equilibrium data of biphasic aqueous systems composed of polyethylene glycol 1500 g.mol⁻¹ + sodium sulphate + water at temperatures of 20°C, 30°C and 40°C and apply them. In the thermodynamic study of the Phenol partition. The SAB equilibrium data were obtained through a turbidimetric technique, obtaining 3 phase diagrams with 3 tie lines in each. From the obtained results it was verified that the temperature did not influence the equilibrium data: biphasic region, length and slope of the mooring lines. By analyzing the density values, it is observed that it is a lower phase formed by salt and water and more that it is an upper phase where the polymer is in greater quantity. The experimental data from the mooring lines were used to estimate new group interaction parameters for the UNIFAC model, and it was observed at 30°C the lowest deviation in relation to other temperatures. It can also be observed that with the increase in temperature the exclusion volume tended to decrease, those values from 3459.5339 g.mol⁻¹ to 3182.14040 g.mol⁻¹ and the salting-out effect increased from 5.9949 to 11.8470. Subsequently a partition of the phenol was carried out and it was observed to observe the results with the phenol endowed with a strong tendency to transfer to a polymer rich phase with K_p at 31. The phenol transfer process was governed by the enthalpy at 20 ° C. For the temperatures of 30 ° C and 40 ° C the dissolution of the PEG is greater allowing a greater mobility of the phenol in the upper phase and consequently a greater configurational entropy at this stage, making the character partitioning process entropically directed.

Keywords: Phenol, ThermodynamicModeling, UNIFAC.

INTRODUÇÃO

Devido ao impacto ambiental negativo gerado pelo crescimento populacional e industrial e, conseqüente contaminação por meio de substâncias orgânicas e inorgânicas, têm se realizado esforços no sentido de minimizar o descarte de resíduos nocivos à saúde humana e ao meio ambiente. Pelo aumento dessa percepção ambiental em relação a conservação dos recursos naturais, principalmente a disponibilidade de água potável, é crescente o número de pesquisas acadêmicas e industriais voltadas para o desenvolvimento de novos métodos menos poluentes, mais seguros e eficientes para remoção de compostos de efluentes industriais.

Na atual sociedade é comum se deparar com problemas ambientais tais como efeito estufa, assoreamento dos rios, chuvas ácidas, inundações entre outros. Neste contexto, encontra-se a poluição das águas, comumente contaminadas por resíduos urbanos e oriundos de processos industriais (AYDIN et al., 2008). Um dos principais grupos de poluentes que chegam ao meio ambiente proveniente de diversas atividades industriais e agrícolas são os compostos fenólicos tóxicos, como o hidroxilbenzeno e dicloro-fenol.

Eles são considerados poluentes prioritários, pois, mesmo em baixas concentrações possuem alta toxicidade, bioacumulação nas diferentes cadeias alimentares, efeito carcinogênico, persistência no meio ambiente e boa solubilidade em água. As principais fontes destes compostos são indústrias de corantes, pesticidas, papel e celulose, siderúrgica e em maior concentração na petroquímica (FERRAZ 2011).

De acordo com a resolução do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), nº 357, publicada em 17 de março de 2005 em nível federal, e o decreto nº 8468, de 8 de setembro de 1976, instituída pela Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB), em nível estadual, que estabelece o padrão de lançamento de efluentes industriais de qualquer fonte poluidora, a concentração de fenóis totais, em efluentes, não deve exceder $0,5 \text{ mg.L}^{-1}$, valor considerado baixo frente às concentrações geradas pelas indústrias.

Existem diferentes técnicas de extração do fenol, tais como: precipitação química, filtração, eletro-deposição, adsorção por troca iônica, filtração por membranas e

biodegradação (CUNHA et al., 2014). Alguns destes métodos são lentos e possuem alto custo para sua implementação em maior escala. Assim sendo, dentre os processos que podem ser utilizados para reduzir a concentração deste poluente em efluentes é o Sistema Aquoso Bifásico.

O Sistema Aquoso Bifásico (SAB) é uma técnica reconhecida pela extração de compostos com resultados satisfatórios, indo ao encontro da necessidade da sociedade de desenvolver métodos que sigam os princípios da química verde, ou seja, sem maiores impactos ambientais que são observados nos métodos de extração atualmente empregados, os quais demandam a utilização de solventes orgânicos (LENARDÃO et al., 2003; RODRIGUES et al., 2010). O sistema é formado sob condições termodinâmicas específicas (temperatura, pressão e concentração), a partir da mistura entre soluções aquosas de duas moléculas físico-quimicamente incompatíveis ou parcialmente incompatíveis acima da concentração crítica (RODRIGUES et al., 2011), o processo de separação de fases resulta em um sistema heterogêneo composto por duas fases imiscíveis ou parcialmente miscíveis.

Estes sistemas são constituídos majoritariamente por água, sendo seus demais componentes não-tóxicos, de baixo custo e em alguns casos biodegradáveis (MARTINS et al., 2008). Trata-se, portanto, de uma técnica aconselhável na separação seletiva e que devido a sua inocuidade é de grande importância em termos ambientais, tecnológicos e econômicos.

Sendo assim, esse trabalho teve como objetivos determinar dados de equilíbrio e parâmetros de interação para a formação de SAB compostos por Sulfato de Sódio, Polietilenoglicol 1500 g.mol⁻¹ (PEG 1500) e água, utilizar os dados experimentais para estimar novos parâmetros de interação de grupo utilizando modelo UNIFAC, extrair o fenol presente em uma solução modelo, bem como avaliar os parâmetros termodinâmicos de partição.

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Fenol

O fenol é um hidrocarboneto aromático monosubstituído (Figura 1) que, em seu estado puro, existe sob a forma de cristais esbranquiçados ou incolores, desprende um odor doce irritante e detectável para a maioria das pessoas em concentrações de 40 ppb no ar e entre 1-8 ppm na água (EPA, 2006). Como uma substância pura, é utilizado industrialmente como um desinfetante, antisséptico e como solvente para produção de lubrificantes e resinas (BUSCA et al., 2008).

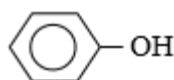


Figura 1 Fórmula estrutural do Fenol.

Fonte: BUSCA et al., 2008

Este tipo de poluente está presente em efluentes provenientes de diversas indústrias como: papel e celulose, corantes, indústria farmacêutica e petroquímica (SANTANA et al., 2009; PERRONE et al., 2014). Dentre os processos que utilizam o fenol estão o branqueamento da celulose, fabricação de tintas, plásticos e no processamento de resinas fenólicas, coqueificação do carvão e craqueamento catalítico (BEKER et al., 2010; SOUZA, F., 2009) (Tabela 1).

Tabela 1 Alguns seguimentos industriais poluentes e concentrações de fenol presentes nos rejeitos

Indústrias	Concentração (mg/L)
Coqueria	4-160
Refinarias de óleo	10-185
Petroquímica	40-2000

Fonte: Adaptado de Aghav (2011)

A Environmental Protection Agency (EPA) que, atualmente, é um dos principais órgãos de controle ambiental do mundo e o Ministério do Meio Ambiente (MMA), em âmbito nacional, representado pelo Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), possuem

uma lista, denominada poluentes prioritários, com as substâncias mais nocivas à saúde humana e ao ambiente que inclui: metais pesados, agrotóxicos, e outras espécies como benzeno e clorofórmio (HARNLY, 2007). Além disso, esta lista inclui uma classe muito importante de poluentes, os compostos fenólicos, situados em sexagésimo quinto dentre os 126 principais poluentes (EPA, 2011).

O fenol é de difícil degradação e tóxico para alguns microorganismos. Quando inalado causa irritações nos olhos e no nariz, afeta o sistema respiratório, provoca convulsões, pode causar cegueira, danos genéticos e levar à morte. Em contato com a pele pode causar irritações severas e queimaduras e quando ingerido pode causar gangrena e ulcerações no sistema digestivo (FAENQUIL, 2006). Além disso, reage com o cloro utilizado no tratamento de águas convertendo-se em compostos ainda mais tóxicos, os clorofenóis, substâncias cancerígenas que causam sabor e odor na água e são resistentes à biodegradação.

Segundo o CONAMA, os efluentes de qualquer fonte poluidora somente poderão ser lançados, direta ou indiretamente, em corpos de água se apresentarem concentrações máximas de fenóis de $0,5 \text{ mg.L}^{-1}$ (Tabela 2).

Tabela 2 Teores máximos de fenóis totais permitidos em água de acordo com a CETESB.

Tipo de água	Descrição	Fenóis Totais
Doce-Classe 1	Abastecimento para consumo humano, proteção de comunidades aquáticas, recreação de contato primário, irrigação de hortaliças	$0,003 \text{ mg.L}^{-1}$
Doce-Classe 3	Abastecimento para consumo humano, irrigação de culturas arbóreas, pesca amadora, dessedentação de animais Recreação de contato primário, proteção de comunidades aquáticas	$0,01 \text{ mg.L}^{-1}$
Salina-Classe 1	abastecimento para consumo humano, irrigação Recreação de contato primário, proteção de comunidades aquáticas	$0,06 \text{ mg.L}^{-1}$
Salobra-Classe 1	abastecimento para consumo humano, irrigação	$0,003 \text{ mg.L}^{-1}$
Efluente	Quaisquer fontes poluidoras que lançam resíduos em corpos de água	$0,5 \text{ mg.L}^{-1}$

Fonte: cetesb.sp.gov.br

Diversas técnicas são aplicadas para a extração do fenol e seus derivados, porém em muitos casos, não atendem as necessidades das legislações vigentes, o que mostra a importância de desenvolver métodos sensíveis e em acordo com os princípios da “química verde tendo como exemplo a extração líquido-líquido convencional. (BO et al., 2008).

Extração líquido-líquido

Muitos pares de espécies químicas, quando misturados numa certa faixa de composições para formar uma única fase líquida, podem não satisfazer o critério de espontaneidade e, conseqüentemente, se dividirem em duas fases líquidas com composições diferentes. Se as fases estão em equilíbrio termodinâmico, o fenômeno é um exemplo de equilíbrio líquido-líquido, que é importante em muitas operações industriais, como a extração com solventes (SMITH, 2000).

A extração líquido-líquido tradicional (ELT) usando solventes inorgânicos é uma das técnicas largamente aplicadas à separação e/ou ao tratamento de resíduos em indústrias (ZHU, 2009). Entretanto, a ELT é um método bastante prejudicial ao meio ambiente, tanto pela quantidade e os tipos de reagentes utilizados no processo que normalmente são tóxicos, cancerígenos e/ou inflamáveis, quanto a quantidade de energia para remoção do solvente e água necessárias para realização desse processo, o que desencadeia um grande impacto ambiental (RODRIGUES, 2008).

Uma variante da extração líquido-líquido tradicional, compatível com os processos de separação, é a partição em Sistema Aquoso Bifásico (SAB), a qual vem sendo usada com êxito na extração de corantes, íons e de outros poluentes. Uma das principais vantagens do SAB é o ambiente aquoso, que oferece condições adequadas à distribuição dos compostos, nas fases, sem que ocorram mudanças na sua conformação (COIMBRA e TEIXEIRA, 2009).

Sistema Aquoso Bifásico (SAB)

O Sistema Aquoso Bifásico foi descoberto, por Beijerinck (1986), que, ao misturar soluções aquosas de amido e gelatina ou ágar-ágar e gelatina, percebeu que o sistema resultante apresentava uma turbidez característica e que, ao permanecer em repouso, separava-se em duas fases espontaneamente. Além disso, constatou que a fase superior era rica em gelatina, e a fase inferior, em ágar (ou amido).

Posteriormente, estudos realizados por Ostwald e Hertel (1929) verificaram que amidos de diferentes fontes geravam diagramas de fases distintas. Esta descoberta permitiu

concluir que pequenas variações nas interações moleculares têm influência sobre as composições das fases em equilíbrio.

Em 1947, Dobry e Boyer-Kawenoki concluíram que o processo de separação de fases poderia ser obtido pela combinação de vários tipos de polímeros. No entanto, apenas em 1956, Albertsson descreveu o SAB com profundidade, investigando suas propriedades (PATRÍCIO *et al.*, 2011).

Desde então, as pesquisas nesta área têm-se aprofundado, tornando a utilização dos SABs uma ferramenta na partição e concentração de diversos tipos de solutos, como organelas celulares (BANIK *et al.*, 2003; SANTESSON *et al.*, 2004), proteínas (HAGHTALAB *et al.*, 2003), DNA (EVERBERG *et al.*, 2006), nanopartículas (NEGRETE *et al.*, 2007), íons (DA SILVA *et al.*, 2006; RODRIGUES *et al.*, 2008), corantes (AKAMA *et al.*, 1999; MAGESTE *et al.*, 2009) e fenóis (YU *et al.*, 2012; XAVIER *et al.*, 2017).

De acordo com Rodrigues (2013), os SABs são formados sob condições termodinâmicas específicas (temperatura, pressão e concentração), a partir da mistura em concentrações adequadas entre soluções aquosas de dois polímeros, um polímero e um eletrólito, ou dois tipos de sais quimicamente incompatíveis. Para os sistemas formados por polímero e sal estes têm uma fase superior (FS), em geral, rica em polímero e uma fase inferior (FI), em geral, rica em sal. Além disso, o componente majoritário dos SAB é a água (Figura 2), o que elimina o uso de solventes orgânicos no processo de extração e torna a técnica de acordo com os princípios da química verde (Princípio 5 da QV).

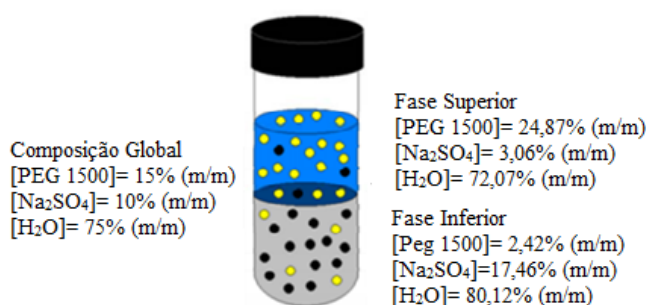


Figura 2 Sistema Aquoso Bifásico para um ponto de mistura do sistema Polietileno glicol 1500+ sulfato de sódio+ água a 20°C.

Fonte: Adaptado de Nagaraj, 1993

Essas fases são separadas por uma interface, que é a região onde as propriedades termodinâmicas intensivas de cada fase transitam para valores diferentes, sempre tendendo ao valor daquela propriedade no seio da outra fase em equilíbrio (CARVALHO *et al.*, 2007).

Uma das vantagens na utilização do SAB na partição de compostos é a baixa tensão interfacial, quando comparada àquela existente entre uma fase aquosa e outra não aquosa. Isto ocorre por ser a água o componente majoritário do sistema aquoso bifásico. A água se encontra presente em maior quantidade nas três regiões do SAB (fase superior, fase inferior, interface). Sendo assim, a composição das fases é muito parecida, há uma pequena diferença da energia livre de Gibbs entre as mesmas e, portanto, um pequeno valor de tensão interfacial possibilitando a transferência das partículas pela interface com um risco mínimo de ocorrerem alterações estruturais (SILVA, 2006).

A formação de duas fases em sistemas constituídos por polímeros, sal e água, se deve à agregação dos íons do sal de forma a liberar as moléculas de água das camadas de solvatação e aumentar a entropia do sistema (MACHADO, 1999). Este aumento entrópico leva à redução da energia de Gibbs do sistema, tornando a separação de fases termodinamicamente favorável.

De acordo com Martins (2008), essa natureza bifásica oferece várias vantagens na utilização dos SAB como técnica de separação, como: ambiente adequado para preservação do soluto, baixa tensão interfacial, o que beneficia o processo de migração pela interface; e a possibilidade de aplicação em larga escala.

Os sistemas PEG/sais apresentam vantagens em relação aos sistemas compostos por polímeros-polímeros-água pelo custo reduzido, menor tempo de separação de fases e propriedades físicas favoráveis à operação em larga escala, como elevada seletividade e diferenças de densidade, viscosidade entre as fases adequadas para o trabalho com equipamentos de extrações disponíveis no mercado (DA SILVA, 2011).

Assim, os sistemas PEG e sal têm sido usados para a extração, uma vez que podem ser formados à temperatura ambiente, sendo a fase superior rica em PEG, e a fase inferior, rica em sal. A separação das fases é atingida mais rapidamente em virtude da maior densidade da fase salina em relação à fase polimérica, o que facilita o uso de sistemas polímeros-sal em aplicações industriais (SALABAT, 2001; HUSTED et al., 1985).

A separação de fases certamente depende do tipo de sal e da respectiva concentração destes, do tamanho da molécula, propriedades de superfície, peso molecular, temperatura, pH, massa molar, carga líquida, entre outros (LIMA et al., 2002), tendo como princípio básico de estudo os diagramas de fases. Esses diagramas representam graficamente a composição na qual se formam duas fases líquidas em equilíbrio termodinâmico.

Diagrama de fase

O diagrama de fases para sistemas polímero + sal relaciona a concentração do eletrólito, representado no eixo das abscissas, e a concentração do polímero, representado no eixo das ordenadas. Ambas são, geralmente, expressas em porcentagem em massa, % (m/m). Nele estão contidas informações importantes do SAB, tais como composições globais (CG), composição da fase superior (CFS) e a inferior (CFI), cujos dados de equilíbrio termodinâmico estão à temperatura e pressão fixas. (ZAFARANI-MOATTAR E NIKJOO, 2009). Essa expressão gráfica é a ferramenta básica de ponto de partida para o desenvolvimento de um processo de extração de poluentes.

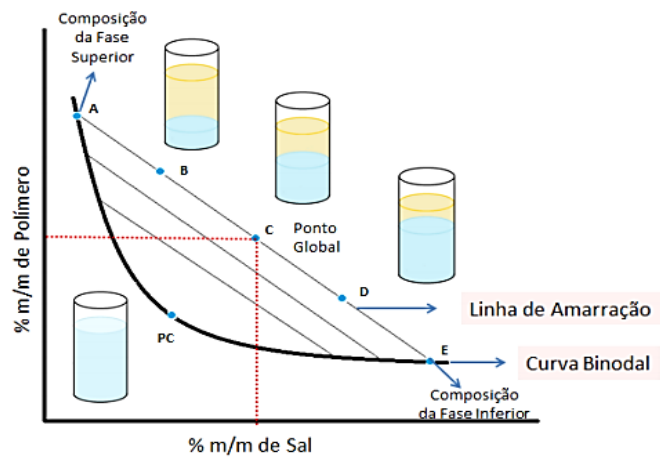


Figura 3 Diagrama de fases de um sistema aquoso bifásico.
Fonte: Junqueira, 2014

Conforme a Figura 3 a composição inicial do sistema é dada pelo ponto C e a composição final de cada fase após atingir o equilíbrio é dada pelos pontos A (fase superior ou de topo) e E (fase inferior ou de fundo). O segmento ACE é chamado de linha de amarração, e todos os sistemas cuja composição inicial está contida nessa linha possuem a mesma composição de fases após o equilíbrio, porém com diferentes razões de volumes entre as fases, superior e inferior (FERREIRA, 2009).

A formação de duas fases durante o processo de mistura de soluções aquosas, dependerá das interações intermoleculares - expressas em termos da energia livre - entre os constituintes formadores do sistema. Estas interações serão dependentes da composição, temperatura e pressão do sistema (DA SILVA, 2006).

O Comprimento da Linha de Amarração (CLA) é um parâmetro termodinâmico geralmente utilizado para medir as propriedades intensivas entre as fases. Quanto maior o valor do CLA, maior será a diferença entre essas e maior será a eficiência na extração e/ou

partição de soluto de interesse no SAB (SANTOS, 2012). O valor do CLA pode ser calculado em função das diferenças de concentrações dos componentes nas fases, conforme Equação 1.

$$CLA = [(C_{ps} - C_{pi})^2 + (C_{ss} - C_{si})^2]^{0,5} \quad (1)$$

em que C_{ps} e C_{pi} são as concentrações de polímeros na fase superior e inferior, respectivamente, enquanto C_{ss} e C_{si} são as concentrações do sal na fase superior e inferior, respectivamente.

A Inclinação da Linha de Amarração (ILA) é um parâmetro importante em um diagrama de equilíbrio, pois é uma medida de como a composição das fases pode variar com a alteração de uma propriedade físico-química, como a temperatura e a massa molar, por exemplo. O valor da inclinação pode ser calculado pela Equação 2.

$$ILA = (C_{ps} - C_{pi}) / (C_{ss} - C_{si}) \quad (2)$$

Onde C_{ps} e C_{pi} são as concentrações de polímeros na fase superior e inferior, respectivamente, enquanto C_{ss} e C_{si} são as concentrações do sal na fase superior e inferior, respectivamente. Este parâmetro apresenta-se como uma característica importante dos diagramas de fases, uma vez que o seu valor é geralmente constante quando está presente um SAB de polímeros (ALBERTSSON, 1986).

Coeficiente de partição

Quando os compostos são adicionados aos SAB's, estes distribuem-se seletivamente entre as duas fases, sendo este processo caracterizado pelo coeficiente de partição (K_p). O coeficiente de partição é definido pela relação entre a concentração do soluto em estudo na fase superior e inferior, sendo obtido pela Equação 3 (SOUZA JR. *et al.*, 2014).

$$K_p = \frac{[C]_{sup}}{[C]_{inf}} \quad (3)$$

Onde $[C]_{sup}$ e $[C]_{inf}$ são as concentrações de equilíbrio do soluto na fase superior e inferior, respectivamente.

De acordo com Junqueira (2014), a distribuição desigual de uma dada molécula entre duas fases é resultante de um criterioso balanço de interações entre esta e as outras espécies (exemplo: polímeros, água e sais inorgânicos) presentes nas fases que coexistem em equilíbrio. As propriedades físico-químicas do sistema, como a natureza química dos componentes, massa molar do polímero, presença de ligantes ao longo da cadeia polimérica, composição de mistura, pH e temperatura, como tamanho, distribuição de carga do soluto, hidrofobicidade, entre outros fatores influenciarão a transferência entre as fases.

Componentes

O polietilenoglicol (PEG) é um polímero sintético, hidrofílico, não iônico, que constitui a base para as indústrias de plásticos, embalagens, fibras, adesivos, tintas e esmaltes (MURRELL e JENKINS, 1994). De acordo com Cheng et al. (2008), o polímero foi aprovado pelo Food and Drug Administration (FDA), sendo considerado não antigênico nem imunogênico, estas características têm permitido a larga utilização de PEG e seus derivados em cosméticos, sabões e medicamentos. É importante destacar que a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) regulamentou na indústria de alimentos a utilização como veículo em adoçantes de mesa e em suplementos vitamínicos ou minerais. Pode ser empregado na separação de macromoléculas biológicas por meio da extração líquido-líquido e da precipitação.

Esse polímero tem baixo custo em relação aos outros polímeros, sendo biodegradável e atóxico, mantendo-se dentro dos princípios da química verde (MARTINS et al., 2008).

O sulfato de sódio (Na_2SO_4) é um sal branco e cristalino. Apresenta pH entre 5,2 e 9,2 a 20 °C quando em solução de 50 g/L de sulfato de sódio em água (MERCK, 2004). Tem larga aplicação industrial, em particular nas indústrias têxtil, de papel, detergente e vidro e o composto não tem tendência a ser tóxico à vida aquática e não tem características de ser bioacumulável.

Fatores que influenciam a formação e partição do SAB

No processo de separação de fases, a região bifásica pode ser afetada por diversas variáveis, como temperatura, massa molar do polímero, pH, tipo de eletrólito, entre outros. Nessa seção será abordado o efeito da temperatura, pois foi a propriedade variada no presente estudo.

Efeito da temperatura

De acordo com Graber et al. (2004), estudando o efeito das temperaturas de 5°C, 25°C e 45°C em sistemas PEG 4000 + sulfato de sódio + água, o aumento da temperatura provoca o deslocamento da curva binodal, aumentando a região bifásica, o que implica numa menor concentração do sal e do polímero necessários para a formação do sistema aquoso bifásico, resultado semelhante foi obtido por Regupathi et al. (2011).

É também observado que o aumento da temperatura favorece o aumento da concentração de PEG na fase superior do sistema e conseqüentemente ocorre uma redução da

concentração de polímero na fase inferior. Isso ocorre, pois, o aumento da temperatura faz com que a transferência de água da fase superior para a fase inferior seja maior e, dessa forma, o volume das fases se altera. O aumento da temperatura causa o aumento da hidrofobicidade da fase superior e, assim, há exclusão de moléculas de água de solvatação do polímero, de modo a transportá-las para fase mais hidrofílica, a salina.

A temperatura também afeta a inclinação da linha de amarração. Este fato é consequência da transferência de moléculas de água (MARTINS et al., 2008). Contudo, diversos artigos mostram que a temperatura pode ter um resultado tão pequeno que não há diferença entre as curvas binodais (BARRETO et al., 2014; NASCIMENTO et al., 2014; MARTINS et al., 2008).

Aplicação dos sistemas aquosos bifásicos na separação de poluentes

A disponibilidade restrita de fontes de água própria para o consumo e os elevados custos para a obtenção de água potável tem causado um aumento da percepção ambiental sobre sua utilização e monitoramento. Assim, existe uma grande procura por “métodos limpos” de extração de efluentes, isto é, procedimentos que estejam de acordo com os princípios da Química Verde.

Com o objetivo de substituir o procedimento utilizado no método padrão, algumas novas propostas foram desenvolvidas, uma delas foi a técnica denominada sistemas aquosos bifásicos (SAB). Outras vantagens apresentadas pelos SAB são: simplicidade; baixo custo; rápido processo de separação de fase; e possibilidade de reciclagem dos componentes do sistema (Princípio 7 da QV) (LENARDÃO, 2003).

Os SAB vem sendo empregados com muito sucesso na separação de diversos contaminantes, devido a eficiência do processo. Alguns trabalhos envolvendo a separação de poluentes em Sistemas Aquosos Bifásicos estão apresentados na Tabela 1.

Quadro 1 SAB's utilizados na separação de compostos

Poluente	SAB	Referência
Cádmio e Níquel	L35/Sulfato de Lítio	Lacerda et al., 2009
Corante amarelo remazol ouro	PEG/sulfato de amônio	Alvarenga et al., 2015
Mercúrio	PEG/Citrato de Sódio	Cunha, 2016
Cobalto, Ferro e Níquel	L64/KSCN	Rodrigues et al., 2013
Fenol	PEG/fosfato	Xavier et al., 2017

Modelagem termodinâmica

A representação dos resultados experimentais por meio de um modelo matemático torna-se fundamental na medida em que se deseja otimizar determinado processo usando simulação computacional. Segundo Bôscaró (2013), no caso do equilíbrio de fases, o modelo serve para descrever o comportamento ao longo de toda uma faixa de composição para o sistema de interesse, sendo que os dados medidos auxiliam no ajuste do modelo matemático. Ou seja, o levantamento de um determinado número de experimentos possibilita descrever, com apenas alguns resultados, todo o comportamento de um sistema.

De acordo com Cabezas (1996), existem basicamente quatro abordagens em relação aos modelos utilizados para descrição da formação de fases em sistemas contendo polímeros. A primeira abordagem é composta por modelos baseados em expansões dos coeficientes de virial, os quais remetem ao trabalho original de Edmond e Ogston (1968). A segunda abordagem é composta por modelos baseados em extensões das teorias de retículo, denominada como a teoria de Flory Huggins. A terceira é composta por modelos que incorporam teorias baseadas em equações integrais como elemento principal e por fim, a quarta abordagem é composta por todos os modelos que não se encaixam nas três categorias já citadas, como esquemas de contribuições de grupos funcionais e aproximações pelo volume de exclusão, sendo este utilizado para modelagem do equilíbrio de fases em sistemas aquosos bifásicos contendo polímeros e sais.

Vê-se, portanto, que uma das metas finais do modelo matemático é a de possibilitar previsões sobre o comportamento do sistema em estudo, como as composições de fase em equilíbrio. Apesar da clara vantagem apresentada pelos modelos matemáticos, é de suma importância salientar que eles não caracterizam a verdade sobre a realidade, mas simplesmente uma aproximação coerente segundo critérios arbitrários sobre o que é e como deve se comportar determinado sistema (JORDÃO, 2007).

Métodos de contribuição de grupos

A modelagem termodinâmica por contribuição de grupo pode ser entendida como a criação ou modificação de um modelo utilizando o raio e volume de cada grupo funcional presente no sistema, cujo principal objetivo é estabelecer uma relação quantitativa para caracterizar qual a influência da contribuição de um grupo funcional com os demais (PERUMALSAMY E MURUGESAN, 2009).

A definição mais geral, ou suposição básica, do método de contribuição de grupo é que, com grupos convenientemente definidos, a energia configuracional é determinada pela soma das energias de interação de grupo. Com o uso dos métodos de contribuição de grupo é possível estender as teorias de fluidos relativamente simples a misturas mais complexas, incluindo moléculas poli segmentadas. Além disso, acredita-se que este método seja uma boa aproximação pela qual sistemas relativamente complexos tornam-se tratáveis (KEHIAIAN, 1983).

A análise dos dados experimentais permite avaliar relações qualitativas não casuais, porém não expressa como uma variável afeta a outra. Para estudos relacionados à engenharia, em certas ocasiões é necessário fazer estimativas da contribuição que cada molécula fornece ao sistema. No entanto, estes modelos não admitem que uma mistura consista de moléculas, mas sim de grupos funcionais (CUNHA, 2008). Por exemplo, no presente estudo, a molécula de PEG não pode ser estudada apenas como uma molécula de PEG e sim pelos grupos funcionais que formam a mesma, os quais são CH_2 , CH_2O e OH . Outra referência deve ser feita à quantidade desses grupos funcionais presentes dentro de uma molécula. No caso do PEG de massa molar 1500 possui 35 grupos de CH_2 , 33 de CH_2O e 2 de OH . Então a análise da contribuição de grupos, será feita por cada grupo funcional desta molécula.

O cálculo da contribuição de grupos foi proposto por Langmuir (1925) que introduziu a proposta de calcular propriedades termodinâmicas a partir da contribuição de grupos estruturais, considerando que as forças intermoleculares que atuam em torno de um grupo ou radical estrutural são características deste grupo de moléculas e independem da natureza do resto da molécula. Assim, o número de parâmetros é reduzido, uma vez que o número de grupos funcionais que constituem os compostos químicos de interesse é muito menor que o número de átomos (AGUIAR, 2009). Neste trabalho, o modelo UNIFAC foi utilizado para estimar coeficientes de atividade, efeito salting-out e volume de exclusão.

Modelo UNIFAC (Universal Functional Activity Coefficient model)

O modelo UNIFAC originalmente foi desenvolvido para a predição do equilíbrio líquido-vapor; porém, devido à sua flexibilidade e confiabilidade, foi aplicado aos mais variados casos (AGUIAR, 2009). Por este motivo, ele é também o método mais usado dentre os métodos de contribuição de grupos, além disso, uma outra vantagem deste modelo é que ele permite representar uma quantidade muito grande de misturas partindo de uma pequena quantidade de grupos.

O modelo UNIFAC desenvolvido por Prausnitz e colaboradores (FREDENSLUND et al., 1975) utiliza o conceito de contribuição de grupos para o cálculo dos coeficientes de atividade. Sendo assim, o coeficiente de atividade de cada componente é a soma de todas as interações binárias entre os grupos funcionais desse componente com todos os outros grupos dos componentes que compreendem a mistura (TESTER e MODELL, 1996).

Para que o modelo UNIFAC possa ser implementado, é necessário que seja efetuada correlações satisfatórias de dados de atividade obtidos experimentalmente para obter parâmetros que caracterizam interações entre pares de grupos estruturais nos sistemas. Posteriormente, estes parâmetros podem ser utilizados para prever atividades em outros sistemas que não foram estudados experimentalmente, mas que contêm os mesmos grupos funcionais (OISHI e PRAUSNITZ, 1978).

O modelo apresenta o coeficiente de atividade como a soma de uma parte combinatorial e uma residual. Conforme pode ser observado na Equação 4.

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^{com} + \ln \gamma_i^{res} \quad (4)$$

A parte combinatorial do método UNIFAC é dada pela Equação 5 (GUGGENHEIM, 1952).

$$\ln \gamma_i^{com} = \ln \frac{\varphi_i}{X_i} + \frac{z}{2} q_i \ln \frac{\theta_i}{\varphi_i} + l_i - \frac{\varphi_i}{X_i} \sum_j X_j l_j \quad (5)$$

Onde:

$$\varphi_i = \frac{r_i x_i}{\sum_j r_j x_j} \quad (5.1)$$

$$\theta_i = \frac{q_i x_i}{\sum_j q_j x_j} \quad (5.2)$$

$$l_i = \frac{z}{2} (r_i - q_i) - r_i + 1 \quad (5.3)$$

Onde,

- Z é o número de coordenação, adotado igual a 10;
- φ_i é a fração de volume da molécula i;

- θ_i é a fração de superfície da molécula i ;

Os parâmetros r_i e q_i é calculado como a soma dos parâmetros de área e volume dos grupos:

$$r_i = \sum_k V_k^{(i)} R_k \quad (5.4)$$

$$q_i = \sum_k V_k^{(i)} Q_k \quad (5.5)$$

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

$$R_k = \frac{V_{wk}}{15,17} \quad (5.6)$$

$$Q_k = \frac{A_{wk}}{2,5 \times 10^9} \quad (5.7)$$

Os fatores de normalização 15,17 e $2,5 \times 10^9$ foram determinados por Abrams e Prausnitz (1975), correspondendo ao volume e a área superficial externa de uma unidade CH_2 em polietileno.

A parte residual é composta pelas contribuições individuais de cada grupo presente na solução, menos a soma das contribuições individuais dos mesmos grupos no componente puro. Por exemplo, em um sistema formado por PEG + sulfato de sódio + água, terá os seguintes grupos funcionais, CH_2 , CH_2O , OH^- , Na^+ , SO_4^{2-} e H_2O . O CH_2 , faz parte da estrutura do PEG, então a parte residual deste componente será a contribuição que ele tem com todas as moléculas menos a contribuição que ele tem com as moléculas do PEG (CH_2O , OH^-). Este termo constitui a chamada "solução por grupos", onde as contribuições individuais de cada grupo são funções da concentração e da temperatura (WILSON e DEAL, 1962), como apresentado na Equação 6.

$$\ln \gamma_i^{res} = \sum_K^{grupos} v_k^{(i)} (\ln \Gamma_k - \ln \Gamma_k^{(i)}) \quad (6)$$

Os coeficientes de atividade residual dos grupos são dados pela equação 7.

$$\ln \Gamma_k = Q_k [1 - \ln(\sum_m \theta_m \Psi_{mk}) - \sum_m \frac{\theta_m \Psi_{km}}{\sum_n \theta_n \Psi_{nm}}] \quad (7)$$

Onde θ_m é a fração de área do grupo m , calculada por:

$$\theta_m = \frac{Q_m X_m}{\sum_n Q_n X_n} \quad (7.1)$$

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

$$X_m = \frac{\sum_i^M V_m^{(i)} X_i}{\sum_i^M \sum_j^N V_j^{(i)} X_i} \quad (7.2)$$

O coeficiente de atividade residual é definido como função da fração de grupo X_m e onde Ψ_{mn} são os parâmetros de interação energética entre os grupos m e n , dados pela equação 7.3:

$$\Psi_{mn} = \exp \left[-\frac{a_{ij} - a_{ji}}{RT} \right] = \exp \left(-\frac{a_{ij}}{T} \right) \quad (7.3)$$

Parâmetros de interação de grupos, a_{ij} , podem ser avaliados a partir de dados experimentais de equilíbrio de fases. Nota-se que a_{ij} tem unidade de Kelvin e $a_{ij} \neq a_{ji}$. Os parâmetros a_{ij} e a_{ji} são obtidos a partir de um banco de dados utilizando uma grande quantidade de resultados experimentais.

Parâmetros de interação de grupo a_{ij} para uma grande quantidade de grupos têm sido sistematicamente reportados por vários autores, como Zarkarian et al. (1979), Herskowitz e Gottlieb (1981), Gmehling et al. (1982), Macedo et al. (1983), Tiegs et al. (1987) Hansen et al. (1991). A aplicação do modelo UNIFAC a sistemas contendo sais foi feita por Kikic et al. (1991) e Dahl e Macedo (1992). A diferença entre as duas abordagens é que Kikic e colaboradores consideraram um sal como composto de dois grupos, cátion e ânion, enquanto Dahl e Macedo consideraram um sal como sendo um grupo funcional diferenciado. Nesse trabalho, a abordagem de Kikic e colaboradores é utilizada pois a mesma considera o sal como um grupo de cátion e ânion e não como um único grupo diferenciado.

Em suma, a contribuição combinatorial é devido às diferenças entre a forma e o tamanho das moléculas na mistura, e pode ser identificada como uma contribuição entrópica; enquanto que a contribuição residual leva em consideração as interações energéticas entre os grupos estruturais que compõem as moléculas da mistura e pode ser identificada como uma

contribuição entálpica (SOARES, 2011). Vale lembrar que a modelagem termodinâmica de sistemas aquosos bifásicos constituídos por polímeros também apresenta inúmeras dificuldades relacionadas ao comportamento das soluções poliméricas no que se refere à caracterização das fases, tamanho da cadeia e interação entre as moléculas do polímero e do solvente (HUANG et al., 2001).

Volume de exclusão

Em geral, uma molécula em solução tende a excluir todas as outras do volume que ela ocupa. Esquemáticamente, isso pode ser visto como representado na Figura 4.

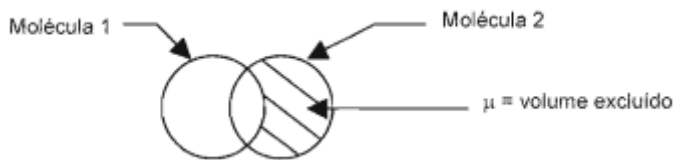


Figura 4 Representação esquemática da exclusão entre os volumes ocupados por duas moléculas. Fonte: CANEVAROLO, 2002.

A incompatibilidade termodinâmica de mistura e a separação de fases se devem principalmente ao efeito do volume de exclusão. O tamanho das moléculas 1 e 2 representam seu raio de rotação. Essas moléculas podem aproximar-se uma da outra até uma distância mínima equivalente à soma dos seus raios. Como as moléculas não são interpenetráveis e os seguimentos dos dois compostos não podem ocupar o mesmo espaço simultaneamente, elas promovem a exclusão mútua do seu respectivo espaço como mostra a área sombreada da Figura 5. Esse espaço inclui a camada de hidratação que envolve cada molécula, dessa forma, o volume de exclusão ao redor de cada molécula só é acessível às moléculas do solvente e não ao outro composto (DAMODARAN, 2009).

Quando a concentração da molécula 1 aumenta, o espaço disponível para a 2 na solução diminui em decorrência do aumento do volume total de exclusão. Em consequência disso as moléculas 2 são forçadas a se agregar, separando-se em uma fase carregando consigo uma porção do solvente.

O Volume de exclusão pode ser calculado usando modelos desenvolvido por Guan et al. (1996) (Eq. 8). Uma das considerações dos modelos é que se o valor de f_{213} for muito pequeno, esse pode ser desconsiderado (Eq. 9).

$$\ln\left(V_{213}^* \frac{w_2}{m_2} + f_{213}\right) + \left(V_{213}^* \frac{w_1}{m_1}\right) = 0 \quad (8)$$

$$\ln\left(V_{213}^* \frac{w_2}{m_2}\right) + \left(V_{213}^* \frac{w_1}{m_1}\right) = 0 \quad (9)$$

Onde o V_{213}^* ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$) e f_{213} indicam o volume de exclusão do PEG e a fração volumétrica efetiva do sal na fase polimérica, M e w representam a massa molecular e a fração de massa, os índices "1" e "2" mostram referência à quantidade de sal e PEG nas fases, respectivamente.

Energia livre de Gibbs

É possível prever que a energia de Gibbs é composta de uma parcela entrópica e uma parcela entálpica. A parcela entrópica é responsável pelas interações dos grupos funcionais e consequentemente pela contribuição configuracional (número de interações), sendo diretamente relacionada com o tamanho de partícula do soluto, já que quanto maior o seu tamanho, maior será a variação correspondente a essa propriedade, uma vez que a inserção desta molécula no meio perturba a ordem já estabelecida de seus constituintes. A parcela entálpica está relacionada com dois efeitos: a formação de uma cavidade no meio composto por solvente (Melander e Horvath, 1977) e a variação da energia quando há a inserção de uma molécula nesta cavidade formada. Os parâmetros de interação no primeiro somatório dizem respeito à inserção, ao passo que os parâmetros de interação do segundo somatório representam as interações entre todos os componentes do sistema que devem ser rompidas para que a cavidade seja formada.

A partição destes entre as fases do SAB pode ser melhor compreendida em termos de interações intermoleculares na mistura, descritas pelo parâmetro termodinâmico chamado de energia livre de Gibbs, ΔG e calculada pela relação da termodinâmica:

$$\Delta G = -RT \ln K_p \quad (10)$$

Que relaciona diretamente o coeficiente de partição K_p , com a variação da energia. Este parâmetro informa a energia total envolvida no processo de transferência do soluto de uma fase para a outra do SAB (BRITO, 2007).

O processo de partição é dito espontâneo, quando o valor do parâmetro termodinâmico ΔG for negativo, ou seja, a partição do composto ocorrerá com o objetivo de minimizar a energia livre de Gibbs do sistema em temperatura e pressão constantes. Portanto, um SAB será formado se a sua configuração possuir a menor energia de Gibbs (DA SILVA, 2001).

Efeito salting-out

De acordo com Sosa (2017), a separação de fase causada pelo efeito de salting-out refere-se à capacidade do sal em induzir a segregação da outra substância para a fase oposta.

Segundo Prausnitz (1999), a adição de um eletrólito forte em um sistema pode alterar a partição dos componentes nas fases em equilíbrio. As complexas interações entre os íons do eletrólito e as moléculas de um solvente polar, como a água, pode alterar a solubilidade de um determinado componente. Então, o efeito “salting out” ocorre quando o eletrólito diminui a solubilidade do solute, enquanto que o efeito “salting in” é descrito pelo aumento da solubilidade do mesmo.

Para obter o coeficiente salting-out (k), utiliza-se Eq.11.

$$\ln\left(\frac{w_1^t}{w_1^b}\right) = \beta + k(w_2^b - w_2^t) \quad (11)$$

Em que w é a fração mássica para os dois componentes que formam os sistemas, os subscritos “1” e “2” referem-se ao polietilenoglicol e ao sal, respectivamente, e os subscritos “t” e “b” caracterizam as fases superior e as inferior. β caracteriza-se como a constante relacionada com o coeficiente de atividade da fase.

MATERIAL E MÉTODOS

O presente trabalho foi desenvolvido no Laboratório de Engenharia de Processos (LEP), Laboratório de Ensaio de Materiais e Projetos Agroindustriais, no Centro de Desenvolvimento e Difusão de Novas Tecnologias (CEDETEC) da Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia (UESB), campus de Itapetinga, na Bahia.

Material

Os reagentes utilizados na condução deste trabalho foram: polietilenoglicol (massa molar de $1500\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$), sulfato de sódio e Fenol todos em grau analítico da Synth, Brasil. Foi utilizada água milli-Q em todo o experimento.

Métodos

Dados de equilíbrio

Os dados de equilíbrio foram determinados para sistemas formados por PEG 1500 + sulfato de sódio + água e analisados em temperaturas de 20°C , 30°C e 40°C . As soluções aquosas estoque de PEG (50% em massa), do sal (25% em massa) foram preparadas usando balança analítica M254A (Bel Engineering, Piracicaba, Brasil) com uma precisão de $\pm 0,0001\text{g}$.

As curvas binodais foram determinadas pelo método turbidimétrico (ALBERTSSON, 1986). O procedimento consistiu em pesar 1 g da solução estoque do polímero em tubos de vidro, para melhor visualização da turvação. O tubo contendo a solução do polímero foi levado a um banho termostático, onde foi deixado por 5 minutos para atingir o equilíbrio térmico. Foram adicionadas alíquotas de $10\ \mu\text{L}$ da solução de sal com uma pipeta automática, mantendo-se a agitação manual do tubo dentro do banho, até ocorrer a turvação do sistema e que a solução dentro do tubo tenha um aspecto esbranquiçado. Nesse momento a quantidade de sal que provocou a turvação foi anotada. Em seguida, foi titulada água destilada no sistema até se tornar límpido e, depois, anotada a quantidade de água que foi necessária para o que o sistema ficasse límpido. Novamente, foi adicionado mais sal até promover uma nova turvação

e, após atingir esse ponto, novamente adicionou-se água ao sistema. A titulação foi realizada repetidamente até não haver mais turvação.

Determinação das linhas de amarração

As linhas de amarração, que também são usadas na construção dos diagramas, foram obtidas por quantificação, de forma que os pontos globais estejam acima da curva onde se encontra a região bifásica. Foram utilizados três pontos globais para o sistema PEG/Sal. Os sistemas foram formados com a adição de quantidades adequadas de soluções estoque PEG, sal e água para uma massa total do sistema de 40 g, em tubos de centrífuga graduados com fundo cônico. A mistura resultante foi agitada em agitador vortex (PHOENIX, modelo AP-56) por aproximadamente 3 minutos e centrifugada (SP LABOR, modelo Sp-701) a uma força centrífuga de 3500 g por 20 minutos, para acelerar a separação de fases. Em seguida, mantidas em repouso durante 24 horas em estufa B.O.D. (LONGEN SCIENTIFC, modelo LG340 FT220) nas temperaturas estudadas. O equilíbrio termodinâmico foi considerado atingido quando as fases estavam totalmente límpidas.

Coleta das fases

Depois de ter atingido o equilíbrio e as duas fases límpidas terem sido observadas, uma alíquota da fase superior foi coletada com o auxílio de uma seringa até que restasse uma camada dessa fase de, aproximadamente, 5 mm acima da interface. Esse procedimento visou garantir que a interface não fosse perturbada. Depois da coleta da fase superior, foi inserida, cuidadosamente, uma seringa com agulha longa na célula de equilíbrio, perturbando a interface o mínimo possível. Depois de uma hora em repouso, o equilíbrio foi restabelecido, e o êmbolo da seringa foi puxado vagarosamente até que permanecesse na célula uma camada de 5 mm da fase inferior. As fases foram coletadas em recipientes com tampa e armazenadas em refrigeração até que todas as análises fossem realizadas. Os componentes do sistema foram quantificados em cada fase, e os diagramas de equilíbrio foram construídos.

O comprimento da linha de amarração foi obtido utilizando-se Equação 1 e a inclinação da linha de amarração foi determinada pela Equação 2, ambas descritas na revisão bibliográfica.

Medida de volume e da massa específica das fases

Para todos os tubos (ou célula de equilíbrio), foi obtida uma relação entre o volume e a altura da coluna atingida por esse volume. A partir da densidade nas temperaturas estudadas a

curva analítica foi construída em função do volume e da altura da coluna. Dessa forma, antes da retirada das alíquotas das fases, a altura de cada fase foi medida com régua, e o volume, calculado. A altura da fase inferior foi lida a partir do fundo do tubo até a interface, e a altura da fase superior foi calculada subtraindo a medida da altura total (medida do fundo do tubo até a superfície da fase superior) com a medida da altura da fase inferior.

As massas específicas das fases foram determinadas nas temperaturas de 20°C, 30°C e 40°C. Para determinação da massa específica, utilizou-se um Densímetro Digital de Bancada DMA 5000M (ANTON PAAR) com uma precisão de $\pm 5 \times 10^{-6} \text{ g.cm}^{-3}$ e repetibilidade de $+ 1 \times 10^{-6} \text{ g.cm}^{-3}$ na faixa de operação 0 a 3 g.cm^{-3} . A faixa de temperatura do equipamento é de 0°C a 90°C com uma precisão de $+ 0,01 \text{ }^\circ\text{C}$ e repetibilidade de $+ 0,001 \text{ }^\circ\text{C}$.

Quantificação do teor de polietilenoglicol

A concentração de PEG foi determinada por meio da extração líquido-líquido, utilizando clorofórmio como solvente. Inicialmente, foram pesados aproximadamente 2 g de cada fase em tubos de 15 mL. Foram adicionados 3 mL de clorofórmio, em seguida, foram agitados em vortex e centrifugados a 4000g (BIOSYSTEMS, modelo MPW-350) por 5 min. A fase inferior, contendo PEG, foi coletada e armazenada em tubos, previamente secos e pesados.

A fase superior foi submetida a mais duas extrações para que todo o PEG existente fosse extraído. Por fim, os tubos contendo PEG + Clorofórmio foram levados para a estufa a 105 °C por 12 horas para evaporação do clorofórmio, e a massa de PEG foi obtida com a diferença de peso dos tubos secos.

Quantificação do teor de água

A determinação de água foi feita por liofilização, utilizando o equipamento (LV2000 TERRONI®). Esse método consiste basicamente na pesagem da amostra antes e depois da secagem, em condições controladas e padronizadas. Foram utilizados tubos de plástico de 3 cm de diâmetro e 4 cm de altura previamente pesados sem tampa. Aproximadamente um grama de cada fase foi pesado, anotando-se a massa obtida.

Os tubos foram mantidos congelados a -80 °C durante 24 horas e, assim, levados ao liofilizador, na temperatura -33 °C e à pressão de 12 Pa, para a secagem das amostras durante 24 horas. Os tubos foram novamente pesados para o cálculo da diferença da massa correspondente à água evaporada.

Quantificação do teor de sal

A concentração salina nas fases foi determinada com a utilização de medições de condutividade (tecnal, Tec-4MC) com uma precisão de $\pm 0,01$ escala completa. Foi preparada uma curva de calibração com solução salina de sulfato de sódio 0,01% a 1%; a partir da faixa da curva, as fases foram diluídas de modo que a concentração estivesse dentro da faixa de calibração.

Modelagem termodinâmica

Obtenção de dados

Para a obtenção dos dados das linhas de amarração modelados pelo modelo UNIFAC, foram utilizados os dados experimentais e podem ser separados em três partes, como visto a seguir.

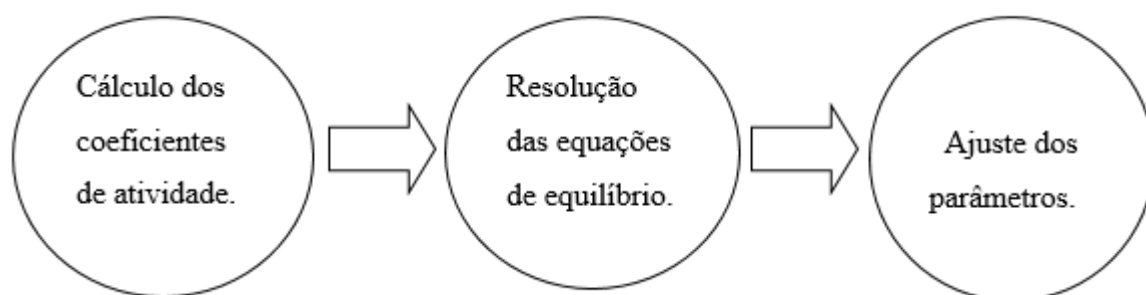


Figura 5 Etapas para obtenção de dados termodinâmicos

A primeira parte diz respeito ao cálculo dos coeficientes de atividade a partir do modelo termodinâmico, tais parâmetros foram obtidos em referências bibliográficas apresentadas na Tabela 3.

Tabela 3 Parâmetros Q_k (volume) e R_k (raio) utilizados nesse trabalho

Grupo Funcional	R_k	Q_k	Referências
CH ₂	0,6744	0,5400	Magnussen, 1981
CH ₂ O	1,5927	1,3200	Ninni, 1999
OH	1,0	1,2	Magnussen, 1981
SO ₄	2,8560	2,0150	Weast, 1973
NA	3,0	3,0	Bondi, 1968
H ₂ O	0,92	1,4	Magnussen, 1981

A segunda parte diz respeito à conversão dos coeficientes de atividade em valores físicos de fração mássica dos componentes das duas fases do sistema em equilíbrio. Tal cálculo é realizado a partir das condições de equilíbrio e conservação de massa e energia do sistema. A última etapa corresponde ao ajuste dos parâmetros de cada modelo termodinâmico. Nessa fase utiliza-se um algoritmo computacional de minimização de uma função objetivo definida para realizar o acerto dos parâmetros.

Cálculo do volume de exclusão

O volume de exclusão foi determinado utilizando-se as massas e concentrações experimentais obtidos na composição das curvas binodais. Esses dados foram inseridos no programa Origin 6 que utiliza o método numérico Levenberg-Marquadt para que o ajuste acontecesse e se descobrisse o volume de exclusão a partir do uso da Equação 11 citada na revisão bibliográfica.

Cálculo do coeficiente de atividade e efeito salting-out

Para o cálculo do coeficiente de atividade e o efeito salting-out foi utilizada a Equação 13 citada.

Partição do fenol em SAB's

As linhas de amarração foram utilizadas para construção do sistema aquoso bifásico utilizado para partição do fenol. Foram utilizados PEG 1500 e sulfato de sódio nas temperaturas de 20°C, 30°C e 40°C, onde foi utilizado a composição global descrita na Tabela 4.

Tabela 4 Pontos globais de sulfato de sódio e PEG 1500 nas temperaturas de 20°C, 30°C e 40°C

Temperatura (°C)	Pontos Globais	Sal (%)	PEG (%)
20°C	1	10	15
	2	11	19
	3	12	22
30°C	1	10	14
	2	11	18
	3	12	20
40°C	1	9	10
	2	12	17
	3	13	19

Os sistemas foram formados com adição de quantidades adequadas da solução estoque de PEG + sulfato de sódio + água, para uma massa total de 5 g, durante a montagem dos sistemas foi adicionado 100 μL de solução de fenol na concentração de $2000\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ diretamente na fase salina, em tubos de centrífuga cônico, os quais foram centrifugados a 2000 g, por 10 minutos, e mantidos a temperatura de estudo, por 24 horas, para que fosse estabelecido o equilíbrio. Após o equilíbrio de fases dos sistemas, as fases foram coletadas com seringas e diluídas em 5 vezes, para posterior quantificação e determinação do coeficiente de partição do fenol (K_p) descrito na Equação 3.

Determinação da quantidade de fenol

Para quantificação do fenol nas fases dos sistemas, foi desenvolvido um método por cromatografia líquida de alta resolução (CLAE), com as seguintes condições cromatográficas: temperatura do forno de 25°C , fluxo de $0,9\text{ mL}/\text{min}$, com comprimento de onda fixado em 209 nm e volume da amostra $100\text{ }\mu\text{L}$. As fases móveis selecionadas empregadas na determinação analítica do fenol foi Metanol e água Milli-Q (50 v/v) no modelo isocrático. Cabe mencionar que esta metodologia apresentou boa eficiência na formação dos picos, assim como um tempo de análise relativamente curto, igual a 15 minutos. As curvas de calibração foram construídas utilizando como padrão o fenol em diferentes concentrações.

Determinação das propriedades termodinâmicas

Para a partição do Fenol, a variação de energia livre de Gibbs (ΔG), foi calculada conforme a Equação 8 citada na revisão bibliográfica.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Diagrama de fases de equilíbrio: Efeito da temperatura

Os dados experimentais das curvas binodais apresentadas nas Figuras 6, 7 e 8 são referentes aos sistemas PEG 1500 + sulfato de sódio + água nas temperaturas de 20°C, 30°C e 40°C, respectivamente. Estes diagramas representam o comportamento dos sistemas aquosos bifásicos e são únicos para cada sistema em condições de temperatura, concentração de sal e concentração de polímero, sendo que a formação das duas fases aquosas depende da concentração do sistema de cada componente.

Abaixo das concentrações críticas do polímero e de sal, a mistura desses componentes são completamente miscíveis formando uma fase homogênea e, acima das concentrações críticas de sal e PEG, ocorre um sistema com duas fases. Sendo assim, o diagrama de fases separa a região monofásica (abaixo da curva) da bifásica (acima da curva) de acordo com a concentração de cada componente expressa em % m/m; essa curva é chamada curva binodal ou curva de equilíbrio.

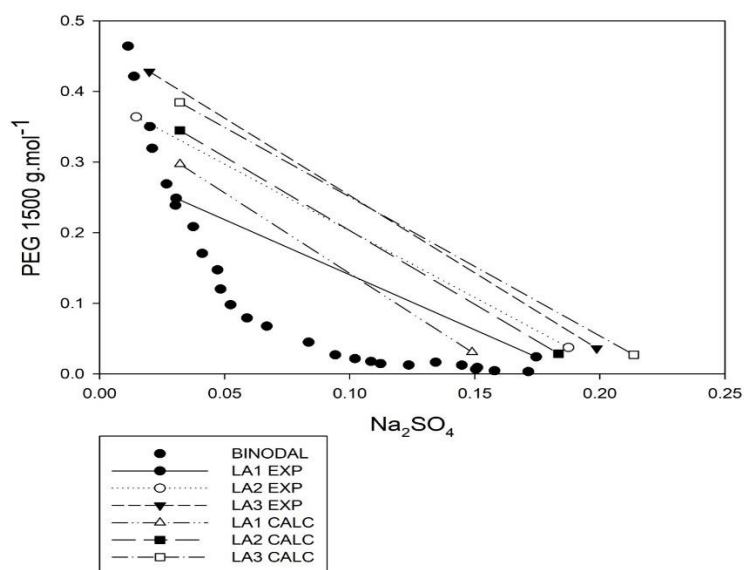


Figura 6 Curva binodal e linhas de amarração experimentais e simuladas do sistema PEG1500 +sulfato de sódio + água na temperatura de 20°C.

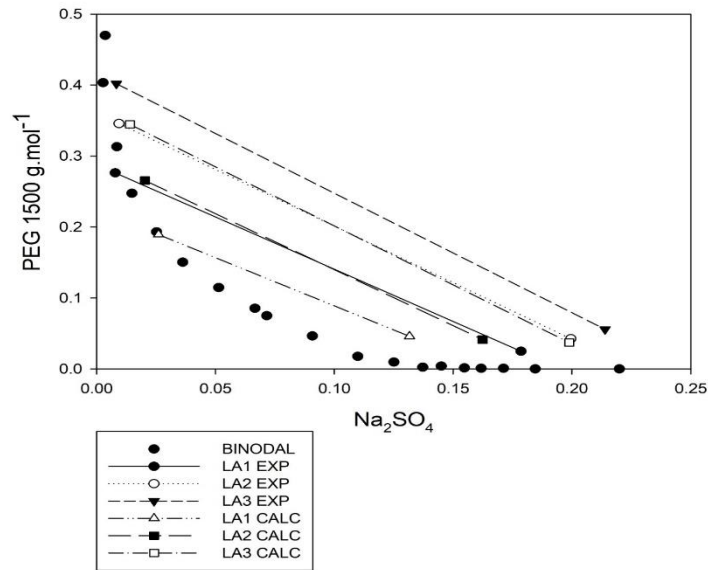


Figura 7 Curva binodal e linhas de amarração experimentais e simuladas do sistema PEG1500 +sulfato de sódio + água na temperatura de 30°C.

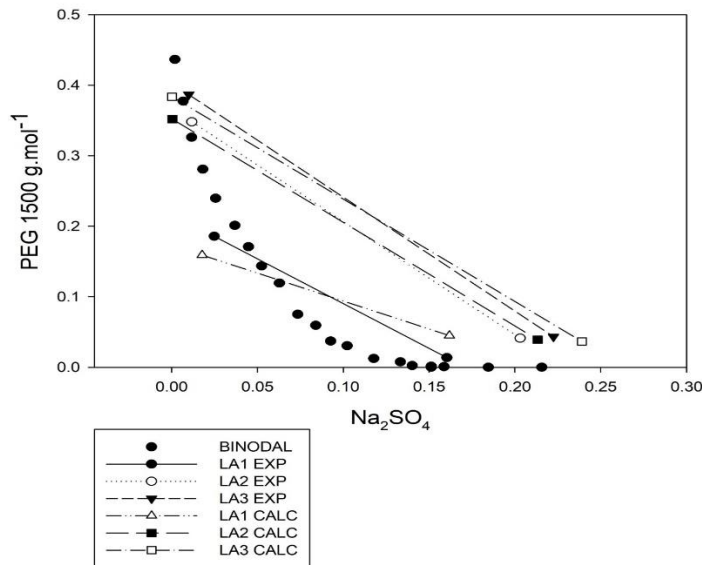


Figura 8 Curva binodal e linhas de amarração experimentais e simuladas do sistema PEG1500 +sulfato de sódio + água na temperatura de 40°C.

Nas composições de equilíbrio dos SABs compostos por PEG 1500 + sulfato de sódio + água, em diferentes temperaturas, foi observado que com o aumento da temperatura provocou um deslocamento da binodal no sentido de menor concentração dos constituintes das fases, ou seja, à redução da quantidade de sal, necessária para a formação de fase e consequente aumento da região bifásica do diagrama de equilíbrio na maior temperatura. Notou-se que a temperatura promoveu uma ligeira expansão da região bifásica.

Estudo do Comportamento das Linhas de Amarração

A quantidade de PEG e sal da fase superior e inferior nos sistemas apresentam características distintas em relação à composição e temperatura. Essas informações são necessárias para a concepção e aumento de escala de produção de processos de extrações. Portanto, na Tabela 5 estão apresentados os valores experimentais das linhas de amarração (LA) correspondentes aos sistemas contendo PEG 1500 (w_1) + Na₂SO₄ (w_2) + H₂O (w_3), em termos de fração de massa w_1 , w_2 e w_3 nas temperaturas 20°C, 30°C e 40°C, tais resultados foram obtidos de acordo com a metodologia da quantificação do PEG, sal e água. Para cada diagrama de fases, foram determinadas três linhas de amarração.

Tabela 5 Densidade das composições das fases (ρ / g.cm⁻³), diferença de densidade, CLA e ILA para SAB PEG 1500 (w_1) + sulfato de sódio (w_2) + água (w_3) à temperatura T = 20°C, 30°C e 40°C e P = 0,1 MPa

LA	Composição Global		Fase superior			Fase inferior			ρ_{fi} - ρ_{fs}	CLA	ILA
	100w ₁	100w ₂	100w ₁	100w ₂	ρ	100w ₁	100w ₂	ρ			
20°C											
1	15,00	10,00	24,87	3,06	1,053	2,42	17,46	1,221	0,168	26,67	-0,6413
2	19,00	11,00	36,39	1,47	1,071	3,75	18,75	1,227	0,156	36,93	-0,5295
3	22,00	12,00	42,81	1,99	1,086	3,64	19,88	1,217	0,131	43,07	-0,4566
30°C											
1	14,00	10,00	27,63	0,78	1,067	2,49	17,86	1,139	0,072	30,39	-0,6792
2	18,00	11,00	34,57	0,94	1,064	4,25	19,96	1,232	0,168	35,79	-0,6271
3	20,00	12,00	40,19	0,83	1,079	5,59	21,40	1,240	0,161	40,26	-0,5943
40°C											
1	10,00	9,00	18,58	2,49	1,071	1,38	16,04	1,120	0,049	21,89	-0,7879
2	17,00	12,00	34,80	1,18	1,063	4,13	20,31	1,221	0,158	36,15	-0,6238
3	19,00	13,00	38,67	1,00	1,074	4,35	22,25	1,235	0,161	40,37	-0,6191

Conforme observado na Tabela 5, pode-se supor que, independentemente da temperatura, existe uma relação de exclusão entre os constituintes dos sistemas bifásicos, PEG e sal, pois verifica-se que as fases superiores são compostas majoritariamente pelo polietilenoglicol, enquanto que nas fases inferiores há a prevalência do sal, sendo a água o componente majoritário para ambas as fases.

Em relação ao comprimento da linha de amarração (CLA), de acordo com Da Silva e Loh (2006) com o aumento do CLA o poluente de interesse tende a migrar preferencialmente para uma das fases, isto é, o valor do coeficiente de partição torna-se mais distante de 1. Esse comportamento é resultado do aumento da diferença de composição entre as fases, que

aumenta as contribuições entálpicas e entrópicas na transferência do composto para uma das fases.

A partir da Tabela 5 verifica-se que com o aumento da composição global dos sistemas o CLA também aumentou, isso significa que o CLA é dependente da diferença da concentração do sal e do polímero na fase superior e na inferior. Sendo assim, à medida que o valor do CLA cresce, torna-se maior a diferença da composição entre as fases, elevando, conseqüentemente, a eficiência na extração do contaminante.

Outra característica importante no estudo da linha de amarração é a sua inclinação (ILA), no qual é dada pela razão entre a diferença das concentrações do PEG na fase superior e inferior e pela diferença das concentrações do sal nessas mesmas fases. Assim, quanto maior a diferença das concentrações de PEG nas fases superior e inferior e menor a diferença de sal nessas fases, maior será essa inclinação da linha de amarração.

Os valores da ILA deste sistema tenderam a aumentar de acordo com o aumento da temperatura. Uma vez que a variação da inclinação é causada por uma maior diferença de hidrofobicidade entre as fases, essa é intensificada pelo aumento de temperatura, resultando na migração das moléculas de água de solvatação do polímero da fase superior para a fase inferior.

A redução das moléculas de água na fase superior leva a um aumento da concentração de polímero nessa fase e diluição da fase inferior, e conseqüentemente, há um aumento na inclinação da linha de amarração. Efeito similar foi observado por Sampaio et al. (2016) e Martins et al. (2008) para SAB de PEG e sulfato de sódio.

Densidade

A densidade das soluções aquosas do PEG e do sulfato de sódio foram medidas em diferentes temperaturas 20°C, 30°C e 40°C para o PEG 1500. As interações do PEG com a água e do sal com a água desempenham um papel crucial na separação de fases (BEGUM et al., 2015). Dados das propriedades físicas de soluções aquosas podem ser úteis para o aumento da escala para processos de produção e extração.

Na Tabela 5, é possível observar que a densidade das fases superior e inferior do sistema composto por PEG 1500 g.mol⁻¹ + sulfato de sódio + água nas temperaturas de estudo variaram de 1,053 g.cm⁻³ a 1,086 g.cm⁻³ e 1,120 g.cm⁻³ a 1,239 g.cm⁻³, respectivamente. Fazendo uma análise geral dos dados, verificou-se que a densidade aumenta com a elevação das concentrações dos constituintes dos sistemas, tanto na fase superior, quanto na fase inferior.

Foram encontrados comportamentos semelhantes para outros sistemas que contêm polímeros e sais, como em Barbosa et al. (2016), que usa sais de PEG (1500 e 4000) e sulfato para temperaturas variáveis, Shahrokhi et al. (2017) que estudaram o SAB PEG 1500 e o sulfato de zinco em 20°C e em vários valores de pH (2,54, 3,57 e 4,70), Pirdashti et al. (2015) que avaliam as fases em sistemas PEG 3000 e citrato trissódico a 20°C e diferentes valores de pH (6,1, 7,5 e 9,0) e Taboada et al. (2001) que determinaram uma densidade das fases em sistemas PEG 4000 e sulfato de sódio a 20°C.

Observando-se os valores de densidade encontrados, verifica-se que as fases inferiores do sistema, compostas majoritariamente por sal e água, possuem maior densidade que as fases superiores, ricas em PEG e água, fazendo com que a separação das fases seja mais rápida em razão dessa diferença de densidade dos constituintes das fases.

Estimativa de parâmetros de interação

Nesse trabalho os dados experimentais do equilíbrio líquido-líquido foram utilizados para estimar novos parâmetros de interação de grupo com o modelo UNIFAC original.

Os parâmetros de interação, a_{ij} e a_{ji} , usados da literatura e os obtidos por meio da simulação molecular (negrito) se encontram na Tabela 6.

Tabela 6 Parâmetros de interação estimados pelo UNIFAC

Grupo i	Grupo j	a_{ij} (K)	a_{ji} (K)	Referências
CH₂	CH₂O	-1837,9	-328,19	Parâmetro estimado
CH ₂	OH ⁻	644,6	328,2	Magnussen, 1981
CH₂	(SO₄)²⁻	722,74	-2105,8	Parâmetro estimado
CH ₂	Na ⁺	1257,7	1681,1	Yan et al., 1999
CH ₂	H ₂ O	1300	342,5	Magnussen, 1981
CH₂O	OH⁻	94,786	-1785,6	Parâmetro estimado
CH₂O	(SO₄)²⁻	-531,31	-1625,3	Parâmetro estimado
CH₂O	Na⁺	1622,9	102,51	Parâmetro estimado
CH₂O	H₂O	1008,1	-1153,5	Parâmetro estimado
OH ⁻	(SO ₄) ²⁻	-2292,6	-1107,8	Cunha, 2008
OH ⁻	Na ⁺	1610,4	783,6	Yan et al., 1999
OH ⁻	H ₂ O	28,73	-122,4	Magnussen, 1981
(SO ₄) ²⁻	Na ⁺	-1106,6	-2049,5	Cunha, 2008
(SO ₄) ²⁻	H ₂ O	-416,13	-1903,9	Cunha, 2008
Na ⁺	H ₂ O	-165	22,38	Yan et al., 1999

Observando-se os valores dos parâmetros obtidos, foi observado que a interação CH₂/sulfato é maior que a interação CH₂/sódio e a interação dos íons com a água e por isso

eles tendem a se ligar ao grupo CH_2 , aumentando assim a fração volumétrica e consequentemente diminuindo o volume de exclusão.

A Tabela 7 apresenta os desvios médios de cada sistema e o desvio global utilizando os valores dos parâmetros de interação estimados da Tabela 6, observa-se que houve bons ajustes das composições das fases inferior e superior com as composições apresentadas na Tabela 5.

Tabela 7 Desvios médio de cada temperatura e desvio global obtidos com o modelo UNIFAC

Temperaturas T (°C)	Desvio Δw (%)
20	2,378
30	1,002
40	1,665
Desvio médio Global: 1,712 %	

Volume de exclusão

O Volume de exclusão foi calculado usando modelos desenvolvido por Guan e colaboradores descritos na metodologia. Uma das considerações dos modelos é que se o valor de f_{213} for muito pequeno, esse pode ser desconsiderado.

Através da comparação do coeficiente de determinação e do desvio padrão obtidos na utilização das duas equações do volume de exclusão verificou-se que, em todos os sistemas o parâmetro f_{213} não pode ser desconsiderado, ou seja, a Eq. (10) foi aplicada na correlação de todos os dados das curvas binodais.

Para os sistemas estudados, os valores de volume de exclusão (V_{213}^*) e fração volumétrica (f_{213}), juntamente com os coeficientes de determinação correspondentes (R^2 , sd) são mostrados na Tabela 8.

Tabela 8 Valores dos parâmetros da Eq. (9) para os sistemas PEG 1500 + sal + água nas temperaturas 20°C, 30°C e 40°C

Temperatura (°C)	sd	R^2	Volume de exclusão (V_{213}^*) g.mol ⁻¹	Fração volumétrica (f_{213})
20	0,0323	0,96464	3459,53391	0,00946
30	0,0204	0,97241	3403,64969	0,01715
40	0,0196	0,97827	3182,14040	0,02558

Com base nos valores de volume de exclusão obtidos na Tabela 6 pode-se observar que com o aumento da temperatura o volume de exclusão teve uma tendência a decrescer. Era esperado que este efeito aumentasse de acordo com a temperatura, pois de acordo com Nucci

(2001), quando a temperatura aumenta, a estrutura de PEG se torna mais aberta e, como resultado leva o aumento do volume de exclusão. Porém, também pode ser observado que a fração volumétrica aumenta com a diminuição do volume de exclusão, isso significa que houve o acréscimo de “espaços vazios”, mas um componente presente na fase inferior tendeu a interagir com o grupo CH_2 com o aumento de temperatura contribuindo com o crescimento da fração volumétrica e diminuição do volume de exclusão.

Ao analisar a tabela de interações simuladas e da literatura (Tabela 6) pode-se afirmar que a energia de interação $(\text{SO}_4)^{2-}$ com o grupo CH_2 é maior quando comparada as demais interações. Portanto, é o sulfato que contribui com o aumento do valor de f .

Coeficiente de atividade e efeito salting-out

Os parâmetros ajustados β e k , estão apresentados na Tabela 9. Com base nos valores de R^2 e sd pode ser concluído que a Eq. (13) apresenta precisão satisfatória para a correlação dos dados das linhas de amarração para os sistemas investigados.

Em relação ao efeito salting-out do sulfato de sódio no SABs mostrado na Tabela 9 pode ser observado que para o sistema estudado, o aumento de temperatura resultou em um incremento no valor do coeficiente de salting-out. O efeito pode estar ligado ao acréscimo da concentração de sal para formação de fases diante do aumento da temperatura. Esse mesmo comportamento foi descrito por Zafarani-Moattar e Sadeghi (2005) e Pimentel et al. (2017).

Mesmo com um menor volume de exclusão disponível em temperaturas mais altas, o sal tenderá a expulsar outros componentes para a fase superior e interface.

Tabela 9 Coeficiente de atividade e efeito salting out (β e k respectivamente)

Temperatura (°C)	β	K	R^2	sd
20	1,5679	5,9949	0,9982	0.0128
30	0,4236	9,7165	0,9908	0.0086
40	0,4169	11,8470	0,9809	0.0203

Partição do Fenol

Foram realizados os estudos de partição do fenol utilizando sistemas formados por PEG 1500g.mol⁻¹+ sulfato de sódio + água. Na Tabela 10 estão apresentados os valores para o coeficiente de partição (K_p) e a transferência da energia livre ΔG_p do fenol nas temperaturas de 20°C, 30°C e 40°C.

Tabela 10 Coeficiente de partição (K_p), a energia livre de transferência (ΔG_p) do fenol nas temperaturas de 20°C, 30°C e 40°C

Temperatura (°C)	CLA	Ponto Global PEG-Sal	K_p	ΔG_p (kJ mol ⁻¹)
20	26,67	15-10	±6,049	-4387,099
	36,93	19-11	±7,826	-5014,848
	43,07	22-12	±15,316	-6651,366
30	30,39	14-10	±2,991	-2761,575
	35,79	18-11	±7,713	-5149,259
	40,26	20-12	±9,683	-5722,767
40	21,89	10-9	±1,177	-424,089
	36,15	17-12	±9,470	-5853,489
	40,37	19-13	±31,150	-8953,563

Todos os valores do coeficiente de partição foram maiores que 1, isto significa que o fenol tem uma migração desigual no sistema, tendo mais afinidade para fase superior. Verificou-se um melhor resultado na temperatura de 40°C, porém a Ficha de Informação de Segurança para Produtos Químicos (FISPQ) recomenda que não se utilize temperaturas acima de 40,1°C pois o fenol volatiliza no ar prejudiciais à saúde.

Por consequência da necessidade do rigoroso monitoramento e manutenção periódica a 40°C e avaliando que apesar da diferença de temperatura, os pontos globais que são de valores próximos possuem valores de coeficiente de partição também próximos, pode-se afirmar que a temperatura não exerce influência relevante na partição, sendo a diferença de composição de fases a maior contribuinte para a migração do composto.

Com base nestas informações, a alternativa mais viável para utilização do SAB para partição do fenol é na temperatura de 20°C com concentrações de 12% de sulfato de sódio e 22% de PEG 1500g.mol⁻¹.

A energia livre de Gibbs de transferência (ΔG_p) é o parâmetro termodinâmico utilizado para relacionar as contribuições entálpicas e entrópicas da partição das moléculas alvo. Para a partição do poluente, esta variável termodinâmica é a variação na energia livre molar associada com o processo de transferência do fenol da fase salina para a fase polimérica e é calculada pela equação da termodinâmica (Eq. 8), a partir do valor do coeficiente de partição (K_p).

Observa-se uma redução da energia livre (ΔG_p) do sistema com o aumento do CLA e K_p para as temperaturas estudadas. Segundo Da Silva (2006) todas as vezes que $\Delta G_p < 0$, a mistura dos três componentes produzirá um sistema homogêneo e, caso contrário, o sistema procurará uma nova configuração (a produção de duas fases em equilíbrio), que terá uma menor energia livre. A partição do composto para a fase polimérica ocorreu para minimizar a energia livre de Gibbs do sistema, quanto maior ΔG_p em sua forma negativa o sistema tenderá ser mais espontâneo. Vale analisar também, que a dependência que o K_p possui em relação à diferença entre a energia total das fases superior e inferior surge porque a transferência do fenol entre essas fases implica necessariamente na quebra e formação de novas interações. Assim a inserção do composto na fase superior implica no rompimento de interações entre PEG e água para que ocorra a formação de uma cavidade na qual o poluente particionado possa se alojar. Em adição, a saída do fenol da fase inferior possibilitará a formação de novas interações entre os componentes, sal e água, que se concentram na fase inferior (DA SILVA e LOH, 2006).

CONCLUSÃO

Foi possível verificar que nos sistemas formados por PEG, sulfato de sódio e água, a temperatura afeta na formação da região bifásica. Em relação as linhas de amarração, para sistemas formados por PEG 1500 foi observado um comportamento relevante ao avaliar o efeito da temperatura. Analisando os valores da densidade, notou-se que a fase inferior é muito mais densa que a fase superior, conseqüentemente, a formação de fase será mais rápida em razão da diferença de densidade entre as fases.

O modelo UNIFAC apresentou resultado satisfatório por apresentar baixos desvios entre as composições experimentais e calculadas onde na temperatura de 30°C notou-se o menor desvio. Pode-se observar também, que com o aumento da temperatura o volume de exclusão, isto é, os espaços vazios disponíveis para interações moleculares, teve uma tendência a diminuir e o efeito salting-out aumentar se ajustando bem aos valores obtidos no coeficiente de partição do fenol.

Com relação ao coeficiente de partição, constatou-se que a concentração de fenol aumentou para a fase rica em polímero tanto com ao aumento da temperatura quanto das linhas de amarração, tendo como maior partição na temperatura de 40°C, porém a temperatura não é o maior contribuinte para a migração, sendo a diferença de composição a maior influência.

Com base nos resultados experimentais, pode-se afirmar um comportamento entrópico na formação do sistema aquoso, ratificando assim, o desempenho dos dados modelados tanto o volume de exclusão quanto o efeito salting-out.

Portanto, pode-se concluir que os SAB's em estudo pode ser uma alternativa promissora para a extração do fenol, uma vez que estes proporcionaram a separação da mesma e possui baixo impacto ao meio ambiente sendo aconselhável utilizar a temperatura de 20°C por ser menos nocivo à saúde humana e economicamente viável visto que, esse sistema teve a segunda maior porcentagem de fenol na fase superior.

REFERÊNCIAS

- ABRAMS, D. S., PRAUSNITZ, J. M. Statistical Thermodynamics of Liquid Mixtures: A New Expression for the Excess Gibbs Energy of Partly or Completely Miscible Systems. **AIChE Journal**, v.21, p.116-128, 1975.
- AGHAV, R. M.; KUMAR, Sunil; MUKHERJEE, S. N. Artificial neural network modeling in competitive adsorption of phenol and resorcinol from water environment using some carbonaceous adsorbents. **Journal of hazardous materials**, v. 188, n. 1, p. 67-77, 2011.
- AGUIAR, R. S. D. S. Modelagem termodinâmica de equilíbrio líquido-líquido em sistemas envolvendo líquidos iônicos com modelos de composição local/contribuição de grupo e estruturas moleculares determinadas via química quântica. Tese de doutorado. Faculdade de Engenharia Química da UNICAMP. 2009.
- AKAMA, Y.; TONG, A.; ITO, M.; TANKA, S. The study of the partitioning mechanism of methyl orange in an aqueous two-phase system. **Talanta**, v. 48, n. 5, p. 1133-1137, 1999.
- ALBERTSSON, P.A. Partition of cell and macromolecules. **New York: John Wiley**, p. 346, 1986.
- ALVARENGA, J. M. et al. Partition study of textile dye Remazol Yellow Gold RNL in aqueous two-phase systems. **Fluid Phase Equilibria**, v. 391, p. 1-8, 2015.
- AYDIN, H.; BULUT, Y.; YERLIKAYA, Ç. Removal of copper (II) from aqueous solution by adsorption onto low-cost adsorbents. **Journal of Environmental Management**, 87, 37–45, 2008.
- BANIK, R. M. et al. Technological aspects of extractive fermentation using aqueous two-phase systems. **World Journal of Microbiology and Biotechnology**, v. 19, n. 4, p. 337-348, 2003.
- BARBOSA, A. A.; BONOMO, R. C. F. ; MARTINS, C. V. ; FONTAN, R. C. I. ; JÚNIOR, E. C. S. ; MINIM, L. A. ; PIGNATA, M. C. Equilibrium Data and Physical Properties of Aqueous Two Phase Systems Formed by PEG (1500 and 4000) g·mol⁻¹ + Sodium Sulfate + Water at Different Temperatures and pH 2. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v. 61, p. 3-11, 2016.
- BARRETO, C. L. R.; NASCIMENTO, M. B.; SOUZA JR., E. C. ; SAMPAIO, V. S. ; BONOMO, R. C. F. ; ARAUJO, B. S. **Estudo do equilíbrio de fases para sistemas compostos por polietilenoglicol 4000 g/mol, sulfato de zinco e água em diferentes temperaturas**. In: 54° Congresso Brasileiro de Química, 2014, Natal. 54° Congresso Brasileiro de Química, 2014.

BEGUM, S. K.; RATNA, S. A.; CLARKE, R. J.; AHMED, M. S. Excess molar volumes, refractive indices and transport properties of aqueous solutions of poly(ethylene glycol)s at (303.15–323.15) K. **Journal of Molecular Liquids**, v.202, p.176–188, 2015.

BEIJERINCK, M. W. Über eine Eigentümlichkeit der löslichen Stärke. **Centralblatt für Bakteriologie**, v. 2, p. 697-699, 1896.

BEKER, Ulker. et al. Adsorption of phenol by activated carbon: Influence of activation methods and solution pH. **Energy Conversion and Management**, Amsterdam, v. 51, n. 2, p. 235-240, 2010.

BONDI, A. Physical Properties of Molecular Crystals, Liquids and Glasses. **Wiley, New York**, 1968.

BRASIL. **Aprova o Regulamento Técnico que aprova o uso dos aditivos alimentares, coadjuvantes de tecnologia, estabelecendo suas funções e limites, e veículos para suplementos vitamínicos e ou minerais. Resolução RDC no 24, de 15 de fevereiro de 2005.** ANVISA - Agencia Nacional de Vigilância Sanitária. Diário Oficial da União. Brasília, 16 de fevereiro de 2005. Acesso em: 14 maio 2017.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. **Resolução CONAMA n° 357, de 2005. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências.** Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil, Poder Executivo, Brasília, DF, 17 mar. 2005. Disponível em: <<http://www.unesp.br/pgr/pdf/resolucao35705conama.pdf>>. Acesso em: 14 março 2017.

BRITO, G. M.; Desenvolvimento de novos sistemas aquosos bifásicos compostos por acetonitrila para a extração de vanilina. Dissertação de mestrado, Universidade Federal de Viçosa, Brasil, 2007.

BUSCA, G. et al. Technologies for the removal of phenol from fluid streams: a short review of recent developments. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 160, n. 2-3, p. 265-288, 2008

CABEZAS, H. Theory of phase formation in aqueous two-phase systems. **Journal of Chromatography B.**, v. 680, p.3-30, 1996.

CANEVAROLO J. R, SEBASTIÃO V. Ciência dos polímeros. **Artiliber editora, São Paulo**, 2002.

CARVALHO, C. C.; COIMBRA, J. S. R.; COSTA, I. A. F.; MINIM, L. H.; MAFFIA, M. C. Equilibrium Data for PEG 4000 + Salt + Water Systems from (278.15 to 318.15). **Journal Chemical & Engineering Data**, v.52, p.351-356, 2007.

CHENG, G.; CAI, Z.; WANG, L. Biocompatibility and biodegradation of poly(hydroxybutyrate)/poly(ethylene glycol) blend films. **Journal of Material Science: Materials in Medicine**, London, v. 14, p. 1073-1078, 2003.

COIMBRA, J.S. R.; TEIXEIRA, J. **Engineering Aspects of Milk and Dairy Products**. Boca-Raton, CRC Press, 2009

CUNHA, E. V. C.; Equilíbrio líquido-líquido em sistemas aquosos bifásicos água + PEG 8000 + sal: determinação experimental e modelagem termodinâmica. Dissertação de Mestrado -Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química. Campinas, SP: [s.n.], 2008.

CUNHA, F. S.; DE AGUIAR, A. P. Métodos para remoção de derivados fenólicos de efluentes aquosos. **Revista Virtual de Química**, v. 6, n. 4, p. 844-865, 2014.

CUNHA, R. C.; PATRICIO, P. R. ; VARGAS, S. J. R. ; DA SILVA, L. H. M. ; da Silva, M.C.H. . Green recovery of mercury from domestic and industrial waste. **Journal of Hazardous Materials**, v. 304, p. 417-424, 2016.

DAHL, S.; MACEDO, E. A. The MHV2 Model: A UNIFAC-Based Equation of State Model for Vapor-Liquid and Liquid-Liquid Equilibria of mixtures with Strong Electrolytes. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v.31, p.1195-1201, 1992.

DAMODARAN, S.; PARKIN, K. L.; FENNEMA, O. R. **Química de alimentos de Fennema**. Artmed Editora, 2009.

DA SILVA, L. H. M; LOH, W. Sistemas Aquosos Bifásicos: Fundamentos e aplicações para partição/purificação de proteínas. **Quim. Nova**, V. 29, 1345-1351, 2006.

DA SILVA, M. D. C. H.; DA SILVA, L. H. M.; PAGGIOLI, F. J.; COIMBRA, J. S. R.; MINIM, L. A. Sistema aquoso bifásico: uma alternativa eficiente para extração de íons. **Quim. Nova**, v. 29, n. 6, p. 1332-1339, 2006.

DOBRY, A.; BOYER-KAWENOKI, F. Phase separation in polymer solution. **Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry**, v. 2, n. 1, p. 90-100, 1947.

EDMOND, E.; OGSTON, A.G. An approach to the study of phase separation in ternary aqueous systems. **Biochemical Journal**, v.109, p.569, 1968.

EVERBERG, H.; CLOUGH, J.; HENDERSON, P.; JERGIL, B.; TJERNELD, F.; RAMIREZ, I. B. R. Isolation of Escherichia coli inner membranes by metal affinity two-phase partitioning. **Journal of Chromatography A**, v. 1118, n. 2, p. 244-252, 2006.

FAENQUIL. **Mini-folhetos de Informações de segurança (mini-fis)** <http://www.faenquil.br/gsmc-cipa/3normalizacao/mini_fis/mini_pdf/fenol076.pdf>. Acesso em 05 de maio de 2017

FERRAZ, D.L.L. Remoção de fenóis por adsorção de efluente de refinaria de petróleo. Dissertação de Mestrado -Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química. Campinas, SP. 2011.

FERREIRA, J. F.; PADILHA, G. D. S.; TAMBOURGI, E. G. Efeitos da massa molar e do PH sobre o equilíbrio termodinâmico do sistema bifásico termodinâmico do sistema bifásico aquoso PEG/fosfatos, **Exata**, v. 1, p. 49-56, 2009.

FREDENSLUND, A.; JONES, R. L.; PRAUSNITZ J. M. Group-contribution estimation of activity coefficients in non-ideal liquid mixtures. **AIChE Journal**, v. 21, n. 6, p 1086-1099, 1975.

GMEHLING, J., RASMUSSEN, P. e FREDENSLUND, AA. Vapor-Liquid Equilibria by UNIFAC Group Contribution. Revision and Extension. **Ind. Eng. Chem. Process.** v.21, p.118-127, 1982.

GRABER, T. A. G.; HECTOR, R. C.; CAROL, C.; MARIA, E. T. Density, refractive index, viscosity, and electrical conductivity in the Na₂CO₃+ POly(ethylene glycol)+ H₂O system from (293,15 to 308,15 K) **J. Chem. Eng. Data**, v. 49, p. 1254-1257, 2004.

GUAN, Y., LILLEY, T. H., TREFFRY, T. E., ZHOU, C. L., WILKINSON P. B. Use of aqueous two-phase systems in the purification of human interferon- α 1 from recombinant Escherichia Coli. **Enzyme Microb. Technol.**, Woburn, v.19, p.446-455, 1996.

GUGGENHEIM, E., *Mixtures*, **Clarendon Press**, Oxford, 1952.

HAGHTALAB, A.; MOKHTARANI, B.; MAURER, G. Experimental results and thermodynamic modeling of the partitioning of lysozyme, bovine serum albumin, and α -amylase in aqueous two-phase systems of PEG and (K₂HPO₄ or Na₂SO₄). **J. Chem. Eng. Data**, 48, 1170-1177, 2003.

HANSEN, H.K., RASMUSSEN, P., FREDENSLUND, AA., SCHILLER, M., GMEHLING, J., Vapor-Liquid Equilibria by UNIFAC Group Contribution. Revision and Extension. 5. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v.30, p.2355-2358, 1991.

HARNLY, J. M.; BHAGWAT, S.; LIN, L.; **Anal. Bioanal. Chem.**, 389, 47. 2007.

HERSKOWITZ, M. e GOTTLIEB, M. UNIFAC Group Contribution Method for Silicone Compounds. **Ind. Eng. Chem. Process. Des. Dev.**, v.20, p.407-409, 1981.

HUANG, Y.; WHITTAKER, A.D.; LACEY, R.E. Automation for food engineering: Food quality quantization and process control. **CRC Press**, 2001.

HUSTED, H., CORNER K.H., KULA, M.R. Partition in aqueous two-phase systems, **Trends Biotech**, v. 3, p. 139-144, 1985.

JORDÃO, C. E. K. M. A. Estudo do equilíbrio de fases em sistemas aquosos contendo albumina de soro bovino e polietileno glicol. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo. 2007.

JUNQUEIRA, C. M. Partição da Lipase de *Geotrichum candidum* em sistemas aquosos bifásicos. 2014.

KEHIAIAN. H. V. Group contribution methods for liquid mixtures: A critical review. **Fluid Phase Equilibria**, v. 13, p243-252, 198

KIKIC, I., FERMEGLIA, M. UNIFAC prediction of vapor-liquid equilibria in mixed solvent-salt systems. **Chemical Engineering Science**, v. 2, n. 11, p. 2775-2780, 1991.

LENARDÃO, E. J.; FREITAG, R. A.; DABDOUB, M. J.; BATISTA, A. C. F.; SILVEIRA, C. C. "Green Chemistry" - Os 12 princípios da química verde e sua inserção nas atividades de ensino e pesquisa. **Quim. Nova**, 26, 123-12, 2003.

LIMA, A.S.; ALEGRE, R.M.; MEIRELLES, A.J.A. Partitioning of pectinolytic enzymes in polyethylene glycol/potassium phosphate aqueous two-phase systems. **Carbohydrate Polymers**, v.50, n.1, p. 63-68, 2002.

LACERDA, V. G. et al. Separation of Cd and Ni from Ni–Cd batteries by an environmentally safe methodology employing aqueous two-phase systems. **Journal of Power Sources**, v. 193, n. 2, p. 908-913, 2009.

LANGMUIR, I. The Distribution and Orientation of Molecules. 3rd Colloid Symposium Monograph. **The Chemical Catalog Co. Inc.** New York, 1925.

MACEDO, E.A., WEIDLICH, U., GMEHLING, J., RASMUSSEN, P., Vapor-Liquid Equilibria by UNIFAC Group Contribution. Revision and Extension. 3, **Ind. Eng. Chem. Process. Des. Dev.**, v.22, p.676-678, 1983.

MACHADO, F. L. C. Equilíbrio de fases para sistemas aquosos bifásicos (SAB) compostos por polietileno glicol maltodextrina-água. Tese de mestrado. Departamento de Ciência e Tecnologia de Alimentos da Universidade Federal de Viçosa, Minas Gerais. 1999

MAGESTE, A. B.; DE LEMOS, L. R.; FERREIRA, G. M. D.; DA SILVA, M. C. H.; DA SILVA, MARTINS, J. P.; DE OLIVEIRA, F. C.; COIMBRA, J. S. R.; DA SILVA, L. H. M.; DA SILVA, M. C. H.; DO NASCIMENTO, I. S. B. Equilibrium phase behavior for ternary mixtures of poly(ethylene) glycol 6000+ water+ sulfate salts at different temperatures. **J. Chem. Eng. Data**, 53, p. 2441-2443. 2008

MAGNUSSEN, T.; RASMUSSEN, P.; FREDENSLUND, A.. UNIFAC parameter table for prediction of liquid-liquid equilibria. **Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development**, v. 20, n. 2, p. 331-339, 1981.

MARTINS, J. P.; CARVALHO, C. D.; DA SILVA, L. H. M.; Coimbra, J. S. D.; DA SILVA, M. D. H.; RODRIGUES, G. D.; MINIM, L. A. Liquid-liquid equilibria of aqueous two-phase system containing poly(ethylene) glycol 1500 and sulfate salts at different temperatures. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v. 53, p. 238-241, 2008.

MELANDER, H.; HORVATH, C. Salt effect on hydrophobic interactions in precipitation and chromatography of proteins: An interpretation of the lyotropic series. **Arch. Biochem. Biophys.**, n.183, p.200-215, 1977.

MURRELL, J. N.; JENKINS, A. D. Properties of Liquids and Solutions, **Second Edition.** New York: **J. Wiley**, 303 p. 1994

NASCIMENTO, M. B.; BARRETO, C. L. R. ; SOUZA JR., E. C. ; BONOMO, R. C. F ; SANTOS, M. P. F. ; SAMPAIO, V. S. ; FONTAN, R. C. I. . **Estudo de sistemas aquosos**

bifásicos formados com peg 1500 e sais de sulfato de sódio em diferentes temperaturas. In: 54° Congresso Brasileiro de Química, 2014, Natal. 54° Congresso Brasileiro de Química, 2014.

NEGRETE, A.; LING, T. C.; LYDDIATT, A. Aqueous two-phase recovery of bio-nanoparticles: A miniaturization study for the recovery of bacteriophage T4. **Journal of Chromatography B**, v. 854, n. 1, p. 13-19, 2007.

NINNI, L., CAMARGO, M.S., MEIRELLES, A.J.A., Water Activity in Poly(Ethylene Glicol) Aqueous Solutions. **Thermochimica Acta**, v.1-2, p.169-176, 1999.

NUCCI H.D., NERLI B., PICO G., Comparison between the thermodynamic features of a 1-antitrypsin and human albumin partitioning in aqueous two-phase systems of polyethyleneglycol–dextran. **Biophy Chem**, v. 89, p. 219–29, 2001.

OSTWALD, W.; HERTEL, R. H.; **KOLLOID Z. Z. Polym.**, 47, 258, 1929.

PATRÍCIO, P. R.; MAGESTE, A. B.; LEMOS, L. R.; CARVALHO, R. M. M.; SILVA, L. H. M.; SILVA, M. C. H. Phase diagram and thermodynamic modeling of PEO + organic salts + H₂O and PPO + organic salts + H₂O aqueous two-phase systems. **Fluid Phase Equilib.** v. 305, p. 1–8, 2011.

PERRONE, M.G.; CARBONE, C.; FAEDO, D.; FERRERO, L.; MAGGIONI, A.; SANGIORGI, G.; BOLZACCHINI, E. Exhaust emissions of polycyclic aromatic hydrocarbons, n-alkanes and phenols from vehicles coming within different European classes. **Atmospheric Environment**. 82, 391, 2014.

PERUMALSAMY, M.; MURUGESAN, T.. Phase compositions, molar mass, and temperature effect on densities, viscosities, and liquid– liquid equilibrium of polyethylene glycol and salt-based aqueous two-phase systems. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 54, n. 4, p. 1359-1366, 2009.

PIMENTEL, J. G.; BICALHO, S. F.; GANDOLFI, O. R. R.; VERISSIMO, L. A. A.; CASTRO, S. D. S.; SOUZA, E. A.; VELOSO, C. M.; FONTAN, R. D. C. I.; SAMPAIO, V. S.; BONOMO, R. C. F., Evaluation of salting-out effect in the liquid–liquid equilibrium of aqueous two-phase systems composed of 2-propanol and Na₂SO₄/MgSO₄ at different temperatures. **Fluid Phase Equilibria**, 450, 184-193, 2017.

PIRDASHTI, M., MOVAGHARNEJAD, K., ROSTAMI, A. A., AKBARPOUR, P., & KETABI, M. Liquid–liquid equilibrium data, viscosities, densities, conductivities, and refractive indexes of aqueous mixtures of poly (ethylene glycol) with trisodium citrate at different pH. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 60, n. 11, p. 3423-3429, 2015.

REGUPATHI, I.; SRIKANTH, C. K.; SINDHU, N. Liquid-liquido equilibrium of poly(ethylene glycol) 2000+ diammonium hydrogen citrate+ water system at different temperatures. **J. chem.. eng. Data**. V. 56, p. 3643-3650, 2011.

RODRIGUES, G. D.; DA SILVA, M. D. H.; DA SILVA, L. H. M.; PAGGIOLLI, F. J.; MINIM, L.A.; COIMBRA, J. S. R. Liquid-liquid extraction of metal ions without use of organic solvent. **Sep. Purif. Technol.**, 62, 687-693, 2008.

RODRIGUES, G. D.; DA SILVA L.H.M.; DA SILVA M.C.H. "Alternativas verdes para o preparo de amostra e determinação de poluentes fenólicos em água.". **Química Nova**, v. 33, p. 1370-1378, 2010.

RODRIGUES, G.D.; DE LEMOS, L.R.; PATRÍCIO, P.R.; DA SILVA, L.H.M.; DA SILVA, M.C.H.J. Aqueous two-phase systems: A new approach for the determination of p-aminophenol. **Hazard. Mater.**, 192, 292, 2011.

RODRIGUES, G. D. et al. Application of hydrophobic extractant in aqueous two-phase systems for selective extraction of cobalt, nickel and cadmium. **Journal of Chromatography A**, v. 1279, p. 13-19, 2013.

SALABAT, A. The influence of salts on the phase composition in aqueous two-phase systems: experiments and predictions. **Fluid Phase Equilibria**, v. 187-188, p. 489, 2001

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

SANTANA, C.M.; FERRERA, Z.S.; PADRÓN, M.E.T.; RODRÍGUEZ, J.J.S. **Methodologies for the extraction of phenolic compounds from environmental samples: New approaches**. **Molecules**, 14, 298, 2009.

SANTOS, I. J. B; de CARVALHO, R. M. M; da SILVA, M. C. H; da SILVA, L. H. M. Phase Diagram, Densities, and the Refractive Index of New Aqueous Two-Phase System Formed by PEO1500 + Thiosulfate + H₂O at Different Temperatures. **J. Chem. Eng. Data**, 57, 274-279, 2012.

SÃO PAULO. (Estado). Decreto nº 8468, de 8 de setembro de 1976. Dispõe sobre a prevenção e o controle da poluição do meio ambiente. Lex: Coletânea de legislação e jurisprudência, São Paulo, SP, 8 set. 1976.

SHAHROKHI, B.; PIRDASHTI, M.; MOBALEGHOLESLAM, P.; ROSTAMI, A. A., Liquid–Liquid Equilibrium and Physical Properties of Aqueous Mixtures of Poly(ethylene glycol) with Zinc Sulfate at Different pH Values: Experiment, Correlation, and Thermodynamic Modeling. **Journal of Chemical & Engineering Data**, 62, (3), 1106-1118, 2017.

SILVA, L. H. M. D.; LOH, W. Sistemas aquosos bifásicos: fundamentos e aplicações para partição/purificação de proteínas. **Química Nova**, 2006.

SMITH, J.M.; VAN NESS, H.C.; ABBOTT, M.M. **Introdução à Termodinâmica da Engenharia Química**. 5ª ed. Rio de Janeiro: LTC, 2000.

SOARES, R. DE P. The Combinatorial Term for COSMO-Based Activity Coefficient Models. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 50, n. 5, p. 3060–3063, 2 mar. 2011.

SOSA, F. H. B. Equilíbrio líquido-líquido de sistemas de duas fases aquosas (SDFA) formados por polímero (PEG ou PVP) e sal inorgânico (CuSO₄ ou MnSO₄): determinação experimental e modelagem termodinâmica. 2017.135 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química)- Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2017.

SOUZA JR, E. C.; COIMBRA, J. S. R.; OLIVEIRA, E. B.; BONOMO, R. C. F. Recovery of casein-derived peptides with in vitro inhibitory activity of angiotensin converting enzyme (ACE) using aqueous two-phase systems. **Journal of Chromatography B**, v. 973, p. 84–88, 2014.

SOUZA, F. B. Remoção de compostos fenólicos de efluentes petroquímicos com tratamentos sequenciais e simultâneos de ozonização e adsorção. 2009. 132f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Centro Tecnológico, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2009

TABOADA, M. E., ROCHA, O. A., GRABER, T. A., ANDREWS, B. A. Liquid– liquid and solid– liquid equilibria of the poly (ethylene glycol)+ sodium sulfate+ water system at 298.15 K. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 46, n. 2, p. 308-311, 2001.

TESTER J. W.; MODELL M. **Thermodynamics and Its Applications**. 3 ed. Upper SaddleRiver: Prentice Hall editor, p. 557, 1996.

TIEGS, D, GMEHLING, J., RASMUSSEN, P., E FREDENSLUND, AA., VaporLiquid Equilibria by UNIFAC Group Contribution. Revision and Extension. 4. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v.26, p.159-161, 1987.

U. S. Environmental Protection Agency; <http://www.epa.gov/greenchemistry>, acessada em Janeiro de 2017 e Junho 2017.

W. GUO, J. MA, Y. WANG, J. HAN, Y. LI, S. SONG, **Thermochimica Acta** , 546, 8-15, 2012.

WEAST, R. C., Handbook of Chemistry and Physics, 53 rd. **The chemical Rubber company**, Cleveland , 1973.

XAVIER, L., FREIRE, M. S., VIDAL-TATO, I., & GONZÁLEZ-ÁLVAREZ, J. Recovery of Phenolic Compounds from Eucalyptus globulus Wood Wastes using PEG/phosphate Aqueous Two-Phase Systems. **Waste and Biomass Valorization**, v. 8, n. 2, p. 443-452, 2017.

YU, P.; HUANG, K.; LIU, H.. Two and three-phase separation of phenol and o-nitrophenol: Correlation between phase behavior and partitioning behavior. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 403, p. 15-24, 2012.

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

ZAFARANI-MOATTAR, M.T.; NIKJOO, D. Phase diagrams for liquid-liquid and liquidliquid equilibrium of the ternary poly(ethylene glycol) dumethyl ether 2000 + sodium carbonate + water system. **J. Chem. Eng. Data**, 54, 2918, 2009.

ZARKARIAN, J.A., ANDERSON, F.E., BOYD, J.A., PRAUSNITZ, J.M. UNIFAC Parameters from Gas-Liquid Chromatographic Data. **Ind. Eng. Chem. Process. Des. Dev.**, v.18,p.657-661, 1979.

ZHU, L.; DING, L.; ZHANG, Q.; WANG, L.; TANG, F.; LIUA, Q.; YAO, S. **Green Chem.**, 11, 132, 2009.

ANEXO

ANEXO I

Artigo para ser submetido a Revista “Journal of Chemical & Engineering Data”

Experimental Determination and Correlation of Liquid–Liquid Equilibrium Data for Ternary Systems PEG 1500 + sodium sulfate + water at different temperatures

Cláudia L. R. Barreto¹, Sérgio S. Castro², Evaldo C. S. Júnior¹, Cristiane M. Veloso¹, Lizzy A. A. Veríssimo³, Vanessa S. Sampaio¹, Olga R. R. Gandolfi¹, Rafael C. I. Fontan¹, Renata C. F. Bonomo^{1*}

¹ *Processes Engineering Laboratory. State University of Bahia Southwest, Itapetinga, Bahia, Brazil.*

² *Department of Exact and Natural Sciences, State University of Southwest of Bahia, 45700-000 Itapetinga, BA, Brazil*

³ *Department of Food Science, Federal University of Lavras, 37200-000, Lavras, MG, Brazil.*

* Corresponding author: Renata Cristina Ferreira Bonomo, Department of Animal and Rural Technology, State University of Southwest of Bahia, 45700-000 Itapetinga, Bahia, Brazil

E-mail addresses: bonomorf@yahoo.com.br

Tel.: +55-77-3261-8659

Abstract

In this work we investigated liquid-liquid equilibrium data of aqueous two phase systems (ATPS) composed of polyethylene glycol (PEG) 1500 g·mol⁻¹ + sodium sulfate + water at T = (293.15, 303.15 and 313.15) K and $p=0.1$ Mpa. The density of the top and bottom phases of tie-lines (*TL*) were determined. The UNiversal Functional Activity Coefficient (UNIFAC) model was correlated to the experimental tie-line data, and the root-mean-square deviations (RMSD) between experimental and calculated data were considered in the calculation. The salting-out effect was evaluated using the model of the effective volume (*EEV*). The temperature had no influence on the binodal curves and *TL*. Increases in the ATPS constituents concentrations resulted in an increase in the density of the phases. The salt-rich lower phases had higher density than the PEG richer phases. The increase in temperature resulted in an increase in the salting-out effect. The highest estimated value of *EEV* was obtained for system at 293.15 K. Calculated *RMSD* between the experimental and predicted *LLE* compositions for the PEG 1500 + sodium sulfate systems was 1.71%. The results of the UNIFAC model agree with the experimental tie-line values. The use of this thermodynamic model allowed obtaining reliable data for the system, being able to reduce the number of experiments performed.

Introduction

The liquid-liquid extraction (*LLE*) using aqueous two phase system (ATPS) is a versatile and effective technique for biomolecules extraction and purification such as proteins,^{1,2} enzymes,³ metals,^{4,5} phenolic compound⁶ and others.^{7,8}

Several works were found to determine the liquid-liquid experimental data for polymer-salt systems.⁹⁻¹³ The data for the ATPS composed of polyethylene glycol (PEG) 1500, lithium, sodium or magnesium sulfate at different temperatures were determined by Martins et al.¹⁴ Barbosa et al.¹⁵ reported *LLE* data for ATPS made with PEG 1500 and sodium sulfate at pH 2.0 and temperature of 293.15 K, 303.15 K, and 313.15 K. Their study substantiated that as the temperature increases, the tie-line slope increased, but temperature had no significant effect on the biphasic region, indicating a small enthalpic contribution in the phase separation process. However, in these studies thermodynamic modeling was not performed, nor were the exclusion volumes and the salting out coefficients determined as a function of the temperature. Murugesan and Perumalsamy¹⁶ studied the effect of temperature on the liquid-liquid equilibrium for the aqueous two-phase system containing PEG 2000 + sodium citrate + water at 298.15 K to 318.15 K. Their study reported that the two-phase region was expanded with increasing temperature. In addition, the authors used the osmotic virial equation ($\Pi^V = RT\rho + BRT\rho^2$) for correlation of *LLE* data of aqueous two-phase systems. Hammer et al.¹⁷ determined the experimental data for the systems containing sodium sulfate and PEG (1550-6000 g·mol⁻¹) at temperatures of 293.15 K to 313.15 K and pH values of 5.2 and 8.1 and described the *LLE* data using the osmotic virial equation.

Castro and Aznar¹⁸ determined liquid-liquid equilibrium data for ATPS polyethylene glycol 8000 and magnesium sulfate or PEG 8000 and sodium sulfate at 308.15 K. These researchers correlated the experimental data of *LLE* with a mass-fraction-based NRTL activity coefficient model with, estimating new interaction parameters.

Although there are many papers on the equilibrium data for ATPS PEG-salt reported in the literature, the number of studies on determination of the molar exclusion volume using the effective excluded volume model (*EEV*) and thermodynamic modeling of PEG 1500 and sulfate systems are not yet enough an alternative to optimize the time of determination of these parameters. is the use of the UNIFAC (UNIversal Functional Activity Coefficient) model.

The UNIFAC model was originally developed for liquid-vapor equilibrium prediction; however, due to its flexibility and reliability, it was applied to a wide variety of cases^{19, 20}. For this reason, this model is one of the most used among the contributing models of groups in ATPS formed by PEG and salt.^{7, 21, 22} Another advantage of this model is that it allows to represent a very large quantity of mixtures starting from a small amount of groups.^{20, 23, 24}

In the present study, liquid-liquid equilibrium data and phase densities for PEG 1500 + sodium sulfate + water ternary systems at temperatures 293.1 K, 303.15 K and 313.15 K were determined experimentally. The UNIFAC model was applied to correlate the experimental tie-lines data, and the salting-out effect, as a function of temperature, was evaluated using the model of the effective excluded volume (*EEV*).

Experimental section

Materials

The names, CAS numbers, purities, in mass fraction, of the chemicals used and analysis methods are listed in Table 1. Double distilled water was used to prepare the solutions. All the chemicals were used without further purification.

Table 1

Construction of Binodal Curve

The binodal curves were elaborated using PEG (50 wt %) and sodium sulfate (25 wt %) stock solution via the well-known turbidimetric method²⁵. All the experiments were carried out in a thermostatic water bath at pre-defined temperature 293.15 K, 303.15 K and 313.15 K with an uncertainty of ± 0.1 K. The procedure consists of weighing 1.5 g of the stock polymer solution in glass tubes, using an analytical balance (model M254A, Bel Engineering, Piracicaba, Brazil) with uncertainty of ± 0.0001 g. The tube containing the polymer solution was left into a thermostatic bath (Tecnal, Te-184, Brazil), for 10 min to reach thermal equilibrium. 10 μ L aliquots of the salt solution were added dropwise to the PEG solution until the visualization of a turbid solution (two-phase) until the solution became turbid, indicating the formation of a two-phase system. A known quantity of distilled water was then added to the tube until a clear and limpid solution was obtained (monophasic region). Additional titration with the salt stock solution resulted in a new turbid system and this new composition was determined. This procedure was repeated several times to obtain the binodal curve.

Determination of Tie-Line

The tie-lines were obtained from the global points selected above the binodal curves. The systems were prepared by weighing an adequate quantity of PEG stock solution, salt, and water for a final mass of 40 g in 50 mL centrifuge tubes. All system components were thoroughly mixed with a vortex mixer (Phoenix, model AP-56) for 2 min and centrifuged at $3000 \times g$ for 20 min (SP Labor, model Sp-701, Brazil). Then, the systems were left in a BOD incubator (Longen Scientific, model LG340 FT220, Brazil) for 24 h at determined temperatures to reach complete phase separation and equilibration. The volumes of the top and bottom phases were measured and the phases were separated and characterized in terms of PEG 1500, sodium sulfate and water concentrations.

The tie-line lengths (*TLL*) of the different ATPS were determined according to eq 1:

$$TLL = \left[(w_{PEG}^t - w_{PEG}^b)^2 + (w_{salt}^t - w_{salt}^b)^2 \right]^{0.5} \quad (1)$$

where w_{peg} and w_{salt} are the mass fractions of PEG 1500 and sodium sulfate in the top “*t*” and bottom “*b*” phases, respectively.

The tie-line slope (*STL*) was calculated by eq 2:

$$STL = \frac{w_{PEG}^t - w_{PEG}^b}{w_{salt}^t - w_{salt}^b} \quad (2)$$

Components Quantification

The concentration of PEG in both phases was determined by liquid-liquid extraction using chloroform.²⁶ The standard deviation of the PEG mass percent was on the order of $\pm 0.0067\%$. The sodium sulfate concentration in the phases was measured using a conductivity meter (TECNAL, Tec-4MC) with full scale accuracy of ± 0.01 , as described by Regupathi et al.²⁷ The standard deviation of the sodium sulfate quantification was $\pm 0.0031\%$ of mass. Water concentration in each phase was determined by freeze-drying (LV2000 Terroni, País) at 253.15 K and 0.00012 bar for 24 h. The weight loss in the samples was equivalent to the mass of the water in the phase. The standard deviation of the water quantification was $\pm 0.0037\%$ of mass.

Density Measurements

The density of phases were determined using a digital densimeter DMA 5000 M (Anton Paar), with accuracy of $\pm 5 \times 10^{-6} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ and repeatability of $\pm 1 \times 10^{-6} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ in an operating range from 0 to 3 $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$. The equipment temperature ranges were from 273.15 K to 363.15 K with an accuracy of ± 0.01 K and repeatability of ± 0.001 K.

Thermodynamic modeling

In order for the UNIFAC model to be implemented, it is necessary to perform satisfactory correlations of experimentally obtained activity data to obtain parameters that characterize interactions between pairs of structural groups in the systems. Subsequently, these parameters can be used to predict activities in other systems that have not been studied experimentally, but which contain the same functional groups.²⁸

The model shows the activity coefficient as the sum of a combinatorial and residual part. This can be observed in eq 3.

$$\ln\gamma_i = \ln\gamma_i^{com} + \ln\gamma_i^{res} \quad (3)$$

The combinatorial part of the UNIFAC method is given by eq 4.²⁹

$$\ln\gamma_i^{com} = \ln \frac{\varphi_i}{X_i} + \frac{z}{2} q_i \ln \frac{\theta_i}{\varphi_i} + l_i - \frac{\varphi_i}{X_i} \sum_j X_j l_j \quad (4)$$

Where:

$$\varphi_i = \frac{r_i X_i}{\sum_j r_j X_j} \quad (4.1)$$

$$\theta_i = \frac{q_i X_i}{\sum_j q_j X_j} \quad (4.2)$$

$$l_i = \frac{z}{2} (r_i - q_i) - r_i + 1 \quad (4.3)$$

Where,

- Z is the coordinate number, adopted equal to 10;
- φ_i is the volume fraction of molecule i ;
- θ_i is the surface fraction of molecule i ;

The parameters r_i and q_i are calculated as the sum of the area and volume parameters of the groups:

$$r_i = \sum_k V_k^{(i)} R_k \quad (4.4)$$

$$q_i = \sum_k V_k^{(i)} Q_k \quad (4.5)$$

Which in turn are calculated from the surface area and volume of the van der Waals groups, given by Bondi: ³⁰

$$R_k = \frac{V_{wk}}{15.17} \quad (4.6)$$

$$Q_k = \frac{A_{wk}}{2.5 \times 10^9} \quad (4.7)$$

Standardization factors 15.17 and 2.5×10^9 were determined by Abrams and Prausnitz³¹, corresponding to the volume and external surface area of a CH₂ unit in polyethylene.

The residual part is composed of the individual contributions of each group present in the solution, minus the sum of the individual contributions of the same groups in the pure component. For example, in a system consisting of PEG + sodium sulfate + water, it will have the following functional groups, CH₂, CH₂O, OH⁻, Na⁺, SO₄⁻² and H₂O. CH₂, is part of the structure of PEG, so the residual part of this component will be the contribution it makes to all molecules minus the contribution it makes to the molecules of PEG (CH₂O, OH⁻).

This term constitutes the so-called "solution by groups", where the individual contributions of each group are functions of concentration and temperature³², as presented in eq 5.

$$\ln \gamma_i^{res} = \sum_K^{grupos} v_k^{(i)} (\ln \Gamma_k - \ln \Gamma_k^{(i)}) \quad (5)$$

The residual activity coefficients of the groups are given by eq 6.

$$\ln \Gamma_k = Q_k \left[1 - \ln \left(\sum_m \theta_m \Psi_{mk} \right) - \sum_m \frac{\theta_m \Psi_{km}}{\sum_n \theta_n \Psi_{nm}} \right] \quad (6)$$

Where θ_m is the fraction of area of group m, calculated by:

$$\theta_m = \frac{Q_m X_m}{\sum_n Q_n X_n} \quad (6.1)$$

With X_m being the mole fraction of the group m in the mixture:

$$X_m = \frac{\sum_i^M V_m^{(i)} X_i}{\sum_i^M \sum_i^N V_j^{(i)} X_i} \quad (6.2)$$

The residual activity coefficient is defined as a function of the fraction of group X_m and where Ψ_{mn} are the energy interaction parameters between groups m and n , given by eq 6.3:

$$\Psi_{mn} = \exp \left[-\frac{a_{ij} - a_{ji}}{RT} \right] = \exp \left(-\frac{a_{ij}}{T} \right) \quad (6.3)$$

Group interaction parameters, a_{ij} , can be evaluated from experimental phase equilibrium data. It is emphasized that a_{ij} has unity of Kelvin and $a_{ij} \neq a_{ji}$. The parameters a_{ij} and a_{ji} are obtained from a database using a large amount of experimental results.

Results and discussion

Binodal Curves

The binodal curves obtained for ATPS PEG 1500 g·mol⁻¹ + sodium sulfate + water at temperatures $T = (293.1, 303.15 \text{ and } 313.15) \text{ K}$ are given in Figure 1 (A, B and C), in which all concentrations are expressed in mass fraction.

Figures 1

As can be seen in Figures 1 (A, B and C), the temperature promoted a slight displacement of the binodal curves, but this effect was not as pronounced. A similar trend was observed by other authors^{15,33} who reported a non-significant effect of temperature on the binodal curves of PEG/sodium sulfate systems. According to Martins et al.¹⁴, the slight expansion of the biphasic region may be indicative of a small enthalpic contribution (ΔH) to the phase separation process. This occurs because the PEG-salt interaction in the ATPS formation is endothermic, i.e. the increase in temperature favors the formation of ATPS.³⁴

Equilibrium Data

The equilibrium compositions of the ATPS formed by PEG 1500 (w_1) + sodium sulfate (w_2) + water (w_3) at different temperatures 293.1 K, 303.15 K and 313.15 K are shown in Table 2, where the data for the phase components are expressed in terms of mass fraction.

Table 2

As presented in Table 2, for all systems, regardless of temperature, the PEG is almost excluded from the bottom phase while the opposite behavior was observed in the top phase, where the polymer is at high concentration. This exclusion is common in all polymer-salt ATPS. Similar PEG and sulfate salts at different temperatures.^{9, 10, 14, 15, 35}

As expected, increases in the overall composition of the systems resulted in increased *TLL* (Table 2). As the value of the *TLL* increases, the composition difference between the upper and lower phases becomes larger, which will result in a greater selectivity of the system for the partition of biomolecules.³⁶ The same trend was reported in other polymer-salt ATPS.^{13, 15} *STL* absolute values tend to increase with increasing temperature (Table 2). Since the *STL* variation is caused by a greater hydrophobicity between the phases, this is intensified by the increase in temperature, resulting in the migration of the solvating water molecules from the upper phase polymer to the lower phase. The reduction of the water molecules in the upper phase leads to an increase of the polymer concentration in that phase and dilution of the lower phase, and consequently, there is an increase in the inclination of the tie-line. A similar effect was observed by Sampaio et al.⁴² and Martins et al.¹⁰ for PEG ATPS and sodium sulfate.

Density

The measured values for the density (ρ) of the ATPS phases are shown in Table 2. There was an increase in density with increases in the concentrations of the PEG and sodium

sulfate systems constituents, in both the upper and the bottom phase. In addition, the lower phases of the system, composed mainly of salt and water, have a higher density than the upper PEG and water-rich phases, which results in a greater density difference between the phases and contributes to reaching phase separation more quickly.²³

The increase in temperature resulted in a reduction in the density of the phases (Table 2). Trivedi, Bhanot and Pandey³⁸ also found similar behavior when studying the effect of temperature on the density of aqueous PEG solutions. The density reduction with increasing temperature can be attributed to the greater vibration and agitation of the molecules of the liquid, which cause a possible increase of the volume and, consequently, fewer molecular interactions.³⁹

Similar behavior was also found for other systems containing polymers and salts, as in Barbosa et al.¹⁵ who used PEG (1500 and 4000) and sulfate salts at varying temperatures, Shahrokhi et al.⁴⁰ which studied the ATPS PEG 1500 and zinc sulfate at 298.15 K and in various pH values (2.54, 3.57, and 4.70), Pirdashti et al.⁴¹ which evaluated the density of the phases in PEG 3000 and trisodium citrate at 298.15 K and different pH values (6.1, 7.5, and 9.0) and Taboada et al.⁴² that determined the density of the phases in PEG 4000 and sodium sulfate at 298.15 K.

Thermodynamic Modeling

The liquid-liquid equilibrium experimental data (Table 2) were used to estimate the interaction parameters of the contributing groups using the UNIFAC model.

The volume values (R_k) and the surface area (Q_k) of each contributing group used the input parameters for molecular simulation using the UNIFAC model and were obtained from the literature^{23, 24, 30, 43} and shown in Table 3.

Table 3

Table 4 presents the parameters, aij and aji , of interaction between the molecular groups obtained through molecular simulation. From the values of the estimated parameters, the CH₂-sulfate interaction is greater than the CH₂-sodium interaction and the interaction of the ions with the water.

Table 4

From the values of the interaction parameters estimated by the UNIFAC model (Table 4), the compositions of the phases were estimated and compared with the tie-lines obtained experimentally (Table 2). The mean deviations of each system, as well as the global, are presented in Table 5. The UNIFAC model can be satisfactorily used to predict the phase compositions of PEG 1500 + sodium sulfate + water systems, since the maximum deviation obtained was 2.3776%.

Table 5

The exclusion volume for PEG was calculated using models developed by Guan et al.⁴⁴ One of the considerations of the models is that if the value of f is too small, it can be disregarded.

$$\ln\left(V^* \frac{W_{salt}}{m_{salt}} + f\right) + \left(V^* \frac{W_{PEG}}{m_{PEG}}\right) = 0 \quad (7)$$

$$\ln\left(V^* \frac{W_{salt}}{m_{salt}}\right) + \left(V^* \frac{W_{PEG}}{m_{PEG}}\right) = 0 \quad (8)$$

Where V^* represents the effective excluded volume (*EEV*) of the salt into the PEG aqueous solution, f corresponds to the volume fraction of unfilled effective available volume after tight packing of the salt into the network of the polymer aqueous solution, m and w are the molecular mass and mass fraction.

The estimated values of V^* and f , together with the coefficients of determination (R^2) and standard deviation (sd), are shown in Table 6. In all systems the parameter f cannot be disregarded (Table 6), thus, eq 8 was applied in the correlation of all binodal curve data.

According to Table 6, ATPS at 293.15 K presented the lowest f value while ATPS at 313.15 K provided the highest one. The significance of an f value was reported by Silvério et al.¹¹ for PEG 600, salt and water at 296.15 K and Xie et al.⁴⁵ for ATPS composed of and poly(propylene glycol) 400 (PPG 400), salt and water at different temperatures.

Table 6

The effective exclusion volume was calculated for all systems. Temperature increases resulted in a slight reduction in the volume of exclusion. This behavior is related to the increase of the volumetric fraction, since the increase in temperature has a direct effect on the increase of the salt concentration in the lower phase and, as the sulphate functional group has a higher interaction with the PEG CH₂ group (Table 4), it can be affirmed that it has the greatest contribution in relation to the growth of the volumetric fraction and decrease of the excluded volume. Thus, increments in the temperature resulted in the increase in the concentration of salt required to form a two-phase system. Similar results were related by Sheng et al.⁴⁶ and Pimentel et al.⁴⁷ for liquid ionic and salt systems.

In order to evaluate the salt-out effect of the salt as a function of temperature, the salt-out coefficient (k) was obtained by eq 9.

$$\ln\left(\frac{w_{PEG}^t}{w_{PEG}^b}\right) = \beta + k(w_{Salt}^b - w_{Salt}^t) \quad (9)$$

Where w is the mass fraction for the two components that form the systems, the subscripts " t " and " b " characterize the upper and lower phases. β is characterized as the constant related to the activity coefficient.

The adjusted parameters β and k are presented in Table 6. Based on the values of R^2 and sd eq 9 fitted satisfactorily to data of tie-lines for the ATPS investigated.

As can be seen in Table 6, the salting-out coefficient increased with the increasing temperature. This effect may be related to changes in salt conformation, with temperature

elevation³⁶ Although salt presents a lower exclusion volume at higher temperatures (Table 6), this will tend to exclude the other components of the system to the upper phase and interface. A similar effect was reported by Xie et al.⁴⁵ for PPG400, potassium citrate and water systems and Gonzalez-Amado et al.⁴⁸ for ATPS PEG 4000 and PEG 8000, sodium sulfate and water.

Conclusion

Experimental *LLE* data for the ATPS PEG 1500, sodium sulfate and water at 293.1 K, 303.15 K and 313.15 K were determined. The salt phase had higher density values than the polymer phase. The temperature increase did not promote large variations of the biphasic region. Regarding the tie lines, increases in the overall composition of the systems resulted in the increase of the *TLL*, whereas the *STL* was affected by the increase in temperature.

From the experimental data of the tie-lines, new parameters of group interaction were estimated using the UNIFAC model. The UNIFAC model was adequate to predict the behavior of the systems, with deviations varying from 1.00 to 2.38% between experimental and predicted compositions. The UNIFAC model can be used satisfactorily to correlate the *LLE* data of ATPS PEG 1500, sodium sulfate and water.

The effective exclusion volume was determined for all ATPS studied. We noted that the increase in temperature resulted in a reduction in the volume of exclusion, i.e., by raising the temperature of the systems from 293.1 K to 313.15 K a larger amount of salt would be required for a two-phase system. The elevation of temperature promoted the increase of the salting-out effect.

Acknowledgments

The authors acknowledge the financial support provided for this work by the CNPq (National Counsel of Technological and Scientific Development), FAPESB (Foundation for Research Support of the State of Bahia).

References

- (1) Alcântara, L. A. P.; Minim, L. A.; Minim, V. P. R.; Bonomo, R. C. F.; da Silva, L. H. M.; da Silva, M. d. C. H. Application of the response surface methodology for optimization of whey protein partitioning in PEG/phosphate aqueous two-phase system. *J. Chromatogr. B* **2011**, 879, 1881-1885.
- (2) Alcântara, L. A. P.; Amaral, I. V.; Bonomo, R. C. F.; da Silva, L. H. M.; da Silva, M. d. C. H.; Minim, V. P. R.; Minim, L. A. Partitioning of α -lactalbumin and β -lactoglobulin from cheese whey in aqueous two-phase systems containing poly (ethylene glycol) and sodium polyacrylate. *Food Bioprod. Process.* **2014**, 92, 409-415.
- (3) Alcântara, L. A. P.; do Nascimento, K. S.; Mourão, C. A.; Minim, V. P. R.; Minim, L. A. Aqueous two-phase poly (ethylene glycol)–sodium polyacrylate system for amyloglucosidase purification: Equilibrium diagrams and partitioning studies. *Sep. Purif. Technol.* **2013**, 118, 888-894.
- (4) Rodrigues, G. D.; de Lemos, L. R.; da Silva, L. H. M.; da Silva, M. C. H. Application of hydrophobic extractant in aqueous two-phase systems for selective extraction of cobalt, nickel and cadmium. *J. Chromatogr. A* **2013**, 1279, 13-19.
- (5) da Cunha, R. C.; Patrício, P. R.; Vargas, S. J. R.; da Silva, L. H. M.; da Silva, M. C. H. Green recovery of mercury from domestic and industrial waste. *J. Hazard. Mater.* **2016**, 304, 417-424.

- (6) Rodrigues, G. D.; de Lemos, L. R.; da Silva, L. H. M.; da Silva, M. d. C. H.; Minim, L. A.; Coimbra, J. S. d. R. A green and sensitive method to determine phenols in water and wastewater samples using an aqueous two-phase system. *Talanta* **2010**, 80, 1139-1144.
- (7) Nazer, B.; Dehghani, M.; Goliaei, B.; Morad, E. Partitioning of pyrimidine single stranded oligonucleotide using polyethylene glycol – sodium sulfate aqueous two-phase systems; experimental and modeling. *Fluid Phase Equilibr.* **2017**, 432, 45-53.
- (8) de Souza, E. C.; Coimbra, J. S. d. R.; de Oliveira, E. B.; Bonomo, R. C. F. Recovery of casein-derived peptides with in vitro inhibitory activity of angiotensin converting enzyme (ACE) using aqueous two-phase systems. *J. Chromatogr. B* **2014**, 973, 84-88.
- (9) Martins, J. P.; Coimbra, J. S. R.; Oliveira, F. C.; Sanaiotti, G.; da Silva, C. A. S.; Silva, L. H. M.; Silva, M. C. Liquid–liquid equilibrium of aqueous two-phase system composed of poly(ethylene glycol) 400 and sulfate salts. *J. Chem. Eng. Data* **2010**, 55, 1247.
- (10) Martins, J. P.; de Oliveira, F. C.; dos Reis Coimbra, J. S.; da Silva, L. H. M.; da Silva, M. d. C. H.; do Nascimento, I. S. B. Equilibrium Phase Behavior for Ternary Mixtures of Poly(ethylene) Glycol 6000 + Water + Sulfate Salts at Different Temperatures. *J. Chem. Eng. Data* **2008**, 53, 2441-2443.
- (11) Silvério, S. C.; Rodríguez, O.; Teixeira, J. A.; Macedo, E. A. The Effect of Salts on the Liquid–Liquid Phase Equilibria of PEG600 + Salt Aqueous Two-Phase Systems. *J. Chem. Eng. Data* **2013**, 58, 3528-3535.
- (12) Silvério, S. C.; Wegrzyn, A.; Lladosa, E.; Rodríguez, O.; Macedo, E. A. Effect of aqueous two-phase systems constituents in different poly(ethylene glycol)- salt phase diagrams. *J. Chem. Eng. Data* **2012**, 57, 1203.
- (13) Baskaran, D.; Chinnappan, K.; Manivasagan, R.; Selvaraj, R. Liquid–Liquid Equilibrium of Polymer–Inorganic Salt Aqueous Two-Phase Systems: Experimental Determination and Correlation. *J. Chem. Eng. Data* **2017**, 62, 738-743.

- (14) Martins, J. P.; Carvalho, C. d. P.; Silva, L. H. M. d.; Coimbra, J. S. d. R.; Silva, M. d. C. H. d.; Rodrigues, G. D.; Minim, L. A. Liquid–Liquid Equilibria of an Aqueous Two-Phase System Containing Poly(ethylene) Glycol 1500 and Sulfate Salts at Different Temperatures. *J. Chem. Eng. Data* **2008**, 53, 238-241.
- (15) Barbosa, A. A.; Bonomo, R. C. F.; Martins, C. V.; Fontan, R. C. I.; Júnior, E. C. S.; Minim, L. A.; Pignata, M. C. Equilibrium Data and Physical Properties of Aqueous Two Phase Systems Formed by PEG (1500 and 4000) g·mol⁻¹ + Sodium Sulfate + Water at Different Temperatures and pH 2. *J. Chem. Eng. Data* **2016**, 61, 3-11.
- (16) Murugesan, T.; Perumalsamy, M. Liquid–Liquid Equilibria of Poly(ethylene glycol) 2000 + Sodium Citrate + Water at (25, 30, 35, 40, and 45) °C. *J. Chem. Eng. Data* **2005**, 50, 1392-1395.
- (17) Hammer, S.; Pfennig, A.; Stumpf, M. Liquid-liquid and vapor-liquid equilibria in water + poly(ethylene glycol) + sodium sulfate. *J. Chem. Eng. Data* **1994**, 39, 409-413.
- (18) Castro, B. D.; Aznar, M. Liquid-liquid equilibrium of water + PEG 8000 + magnesium sulfate or sodium sulfate aqueous two-phase systems at 35°C: experimental determination and thermodynamic modeling. *Braz. J. Chem. Eng.* **2005**, 22, 463-470.
- (19) Perumalsamy, M.; Murugesan, T. Prediction of liquid–liquid equilibria for polyethylene glycol based aqueous two-phase system by ASOG and UNIFAC method. *Braz. J. Chem. Eng. Data* **2009**, 26, 171.
- (20) Domańska, U.; Zawadzki, M.; Królikowski, M.; González, J. A. Phase equilibria and excess molar enthalpies study of the binary systems (pyrrole + hydrocarbon, or an alcohol) and modeling. *Fluid Phase Equilib.* **2014**, 361, 116-129.
- (21) Hamta, A.; Dehghani, M. R.; Gholami, M. Novel experimental data on aqueous two–phase system containing PEG–6000 and Na₂CO₃ at T = (293.15, 303.15 and 313.15) K. *J. Mol. Liq.* **2017**, 241, 144-149.

- (22) Bakhshi, H.; Mobalegholeslam, P. Phase equilibria calculations of electrolyte solutions containing water- polymer- salt using a new thermodynamic model, applicable in aqueous two phase systems. *Fluid Phase Equilib.* **2017**, 434, 222-232.
- (23) Magnussen, T.; Rasmussen, P.; Fredenslund, A. UNIFAC parameter table for prediction of liquid-liquid equilibriums. *Ind. Eng. Chem. Proc. D.D.* **1981**, 20, 331-339.
- (24) Hansen, H. K.; Rasmussen, P.; Fredenslund, A.; Schiller, M.; Gmehling, J. Vapor-liquid equilibria by UNIFAC group contribution. 5. Revision and extension. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1991**, 30, 2352-2355.
- (25) Albertsson, P. Å. Partition of cell particles and macromolecules: Separation and purification of biomolecules, cell organelles, membranes, and cells in aqueous polymer two-phase systems and their use in biochemical analysis and biotechnology. Wiley: New York [etc.], 1986.
- (26) Tomaszewski, K.; Szymanski, A.; Lukaszewski, Z. Separation of poly(ethylene glycols) into fractions by sequential liquid-liquid extraction. *Talanta* **1999**, 50, 299-306.
- (27) Regupathi, I.; Srikanth, C. K.; Sindhu, N. Liquid-Liquid Equilibrium of Poly(ethylene glycol) 2000 + Diammonium Hydrogen Citrate + Water System at Different Temperatures. *J. Chem. Eng. Data* **2011**, 56, (9), 3643-3650.
- (28) Oishi, T.; Prausnitz, J. M. Estimation of Solvent Activities in Polymer Solutions Using a Group-Contribution Method. *Ind. Eng. Chem. Proc. D.D.* **1978**, 17, 333-339.
- (29) Guggenheim, E. A., *Mixtures*. Clarendon Press: Oxford, **1952**.
- (30) Bondi, A. A., *Physical properties of molecular crystals, liquids, and glasses*. John Wiley & Sons, Inc.: New York, **1968**; vol. 7, p 502
- (31) Abrams, D. S.; Prausnitz, J. M., Statistical thermodynamics of liquid mixtures: A new expression for the excess Gibbs energy of partly or completely miscible systems. *AIChE J.* **1975**, 21, 116-128.

- (32) Wilson, G. M.; Deal, C. H. Activity Coefficients and Molecular Structure. Activity Coefficients in Changing Environments-Solutions of Groups. *Ind. Eng. Chem. Fund.* **1962**, 1, 20-23.
- (33) Costa, A. R. d.; Coimbra, J. S. d. R.; Ferreira, L. A.; Marcos, J. C.; Santos, I. J. B.; Saldaña, M. D. A.; Teixeira, J. A. C. Partitioning of bovine lactoferrin in aqueous two-phase system containing poly(ethylene glycol) and sodium citrate. *Food Bioprod. Process.* **2015**, 95, 118-124.
- (34) da Silva, L. H. M.; Loh, W. Calorimetric Investigation of the Formation of Aqueous Two-Phase Systems in Ternary Mixtures of Water, Poly(ethylene oxide) and Electrolytes (Or Dextran). *J. Phys. Chem. B* **2000**, 104, 10069-10073.
- (35) Oliveira, R. M.; Coimbra, J. S. R.; Francisco, K. R.; Minim, L. A.; da Silva, L. H. M.; Pereira, J. A. M. Liquid-liquid equilibrium of aqueous two-phase systems containing poly(ethylene) glycol 4000 and zinc sulfate at different temperatures. *J. Chem. Eng. Data* **2008**, 53, 919.
- (36) de Sousa, R. d. C. S.; dos Reis Coimbra, J. S.; da Silva, L. H. M.; da Silva, M. d. C. H.; Rojas, E. E. G.; Vicente, A. A. A., Thermodynamic studies of partitioning behavior of lysozyme and conalbumin in aqueous two-phase systems. *Journal of Chromatography B* 2009, 877, (24), 2579-2584.
- (37) Sampaio, D. d. A.; Mafra, L. I.; Yamamoto, C. I.; de Andrade, E. F.; de Souza, M. O.; Mafra, M. R.; de Castilhos, F. Aqueous two-phase (polyethylene glycol+sodium sulfate) system for caffeine extraction: Equilibrium diagrams and partitioning study. *J. Chem. Thermodynamics* **2016**, 98, 86-94.
- (38) Trivedi, S.; Bhanot, C.; Pandey, S. Densities of {poly(ethylene glycol)+water} over the temperature range (283.15 to 363.15)K. *J. Chem. Thermodynamics* **2010**, 42, 1367-1371.

- (39) Siongco, K. R.; Leron, R. B.; Li, M.-H. Densities, refractive indices, and viscosities of N,N-diethylethanol ammonium chloride–glycerol or –ethylene glycol deep eutectic solvents and their aqueous solutions. *J. Chem. Thermodynamics* **2013**, *65*, 65-72.
- (40) Shahrokhi, B.; Pirdashti, M.; Mobalegholeslam, P.; Rostami, A. A., Liquid–Liquid Equilibrium and Physical Properties of Aqueous Mixtures of Poly(ethylene glycol) with Zinc Sulfate at Different pH Values: Experiment, Correlation, and Thermodynamic Modeling. *J. Chem. Eng. Data* **2017**, *62*, 1106-1118.
- (41) Pirdashti, M.; Movagharnejad, K.; Rostami, A. A.; Akbarpour, P.; Ketabi, M. Liquid–Liquid Equilibrium Data, Viscosities, Densities, Conductivities, and Refractive Indexes of Aqueous Mixtures of Poly(ethylene glycol) with Trisodium Citrate at Different pH. *J. Chem. Eng. Data* **2015**, *60*, 3423-3429.
- (42) Taboada, M. E.; Rocha, O. A.; Graber, T. A.; Andrews, B. A. Liquid–Liquid and Solid–Liquid Equilibria of the Poly(ethylene glycol) + Sodium Sulfate + Water System at 298.15 K. *J. Chem. Eng. Data* **2001**, *46*, 308-311.
- (43) Weast, R. C. Handbook of Chemistry and Physics. 53rd ed.; Chemical Rubber Co.: 1972.
- (44) Guan, Y.; Lilley, T. H.; Treffry, T. E. A new excluded volume theory and its application to the coexistence curves of aqueous polymer two-phase systems. *Macromolecules* **1993**, *26*, 3971.
- (45) Xie, X.; Yan, Y.; Han, J.; Wang, Y.; Yin, G.; Guan, W. Liquid–Liquid Equilibrium of Aqueous Two-Phase Systems of PPG400 and Biodegradable Salts at Temperatures of (298.15, 308.15, and 318.15) K. *J. Chem. Eng. Data* **2010**, *55*, 2857-2861.
- (46) Sheng, C. Z.; Han, J.; Wang, Y. Liquid-liquid equilibria of ionic liquid 1-(2-methoxyethyl)-3-methylimidazolium bromide+potassium carbonate, potassium phosphate, dipotassium phosphate+water aqueous two-phase systems. *Fluid Phase Equilib.* **2014**, *364*, 55.

(47) Pimentel, J. G.; Bicalho, S. F.; Gandolfi, O. R. R.; Verissimo, L. A. A.; Castro, S. d. S.; Souza, E. A.; Veloso, C. M.; Fontan, R. d. C. I.; Sampaio, V. S.; Bonomo, R. C. F. Evaluation of salting-out effect in the liquid–liquid equilibrium of aqueous two-phase systems composed of 2-propanol and $\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{MgSO}_4$ at different temperatures. *Fluid Phase Equilib.* **2017**, 450, 184-193.

(48) González-Amado, M.; Rodil, E.; Arce, A.; Soto, A.; Rodríguez, O. The effect of temperature on polyethylene glycol (4000 or 8000)–(sodium or ammonium) sulfate Aqueous Two Phase Systems. *Fluid Phase Equilib.* **2016**, 428, 95-101.

List of Figure

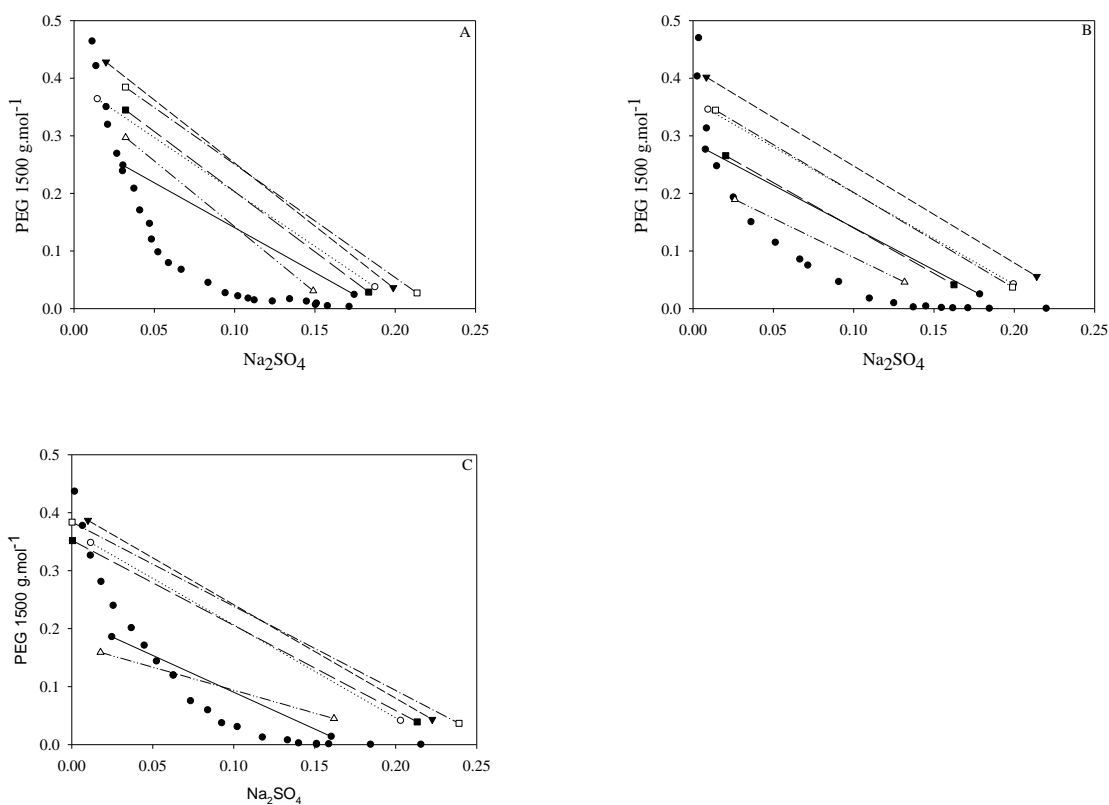


Figure 1. Phase diagram in unit of mass fraction for PEG 1500 + Na_2SO_4 at different temperatures 293.15 K (A), 303.15 K (B) and 313.15 K (C) • Binodal; —●— LA 1 Exp.;○..... LA2 Exp.; - - - ▼ - - - LA 3 Exp.; - - - Δ - - - LA 1 Calc.; —■— LA 2 Calc.; - - - □ - - - LA 3 Calc.

Table 1.Samples provenance and purities ^a

<u>Chemical name</u>	<u>Source</u>	<u>CAS number</u>	<u>Purification method</u>	<u>Purity (mass fraction)</u>	<u>Analysis method</u>
<u>Sodium sulfate</u>	<u>Synth</u>	7757-82-6	<u>None</u>	≥0.99	<u>Titration</u>
<u>Polyethylene glycol 1500 g·mol⁻¹</u>	<u>Synth</u>	25322-68-3	<u>None</u>	≥0.99	<u>Titration</u>
<u>Chloroform</u>	<u>Anidrol</u>	67-66-3	<u>None</u>	≥0.99	CG

^aDistilled water was used in all the experiments.**Table 2.**Phase densities (kg·m⁻³), TLL, STL and mass fraction compositions for Polyethylene Glycol System 1500 g·mol⁻¹ (w₁) + Sodium Sulfate (w₂) + Water (w₃) at 293.15, 303.15 and 313.15 K and p = 0.1 MPa^a.

<i>TL</i>	<i>TLL</i>	<i>ILA</i>	Global composition			Top phase				Lower phase			
			100w ₁	100w ₂	100w ₃	100w ₁	100w ₂	100w ₃	$\rho/\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$	100w ₁	100w ₂	100w ₃	$\rho/\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$
T= 293.15 K													
1	26.670	-0.641	15.000	10.000	75.000	24.870	3.060	72.070	1053.547	2.420	17.460	80.120	1221.233
2	36.930	-0.530	19.000	11.000	70.000	36.390	1.470	62.150	1071.473	3.750	18.750	77.500	1226.988
3	43.070	-0.457	22.000	12.000	66.000	42.810	1.990	55.200	1085.832	3.640	19.880	76.490	1217.081
T= 303.14 K													
1	30.390	-0.679	14.000	10.000	71.580	27.630	0.780	71.580	1066.708	2.490	17.860	76.000	1139.451
2	35.790	-0.627	18.000	11.000	64.480	34.570	0.940	79.650	1064.073	4.250	19.960	64.480	1232.295
3	40.260	-0.594	20.000	12.000	75.790	40.190	0.830	71.000	1079.279	5.590	21.400	58.980	1239.835
T= 313.15 K													
1	21.890	-0.788	10.000	9.000	81.000	18.580	2.490	78.940	1070.608	1.380	16.040	82.580	1120.381
2	36.150	-0.624	17.000	12.000	71.000	34.800	1.180	64.020	1063.083	4.130	20.310	75.550	1220.723
3	40.370	-0.619	19.000	13.000	68.000	38.670	1.000	60.330	1073.986	4.350	22.250	73.400	1234.844

^aFor densities the standard uncertainties are $u(T) = 0.01$ K, $u(\rho) = 0.005$ kg·m⁻³ and for TLL the standard uncertainties are $u(T) = 0.1$ K, $u(w) = 0.0001$, $u(T) = 0.05$ and $u(p) = 5$ kPa.

Table 3.Parameters of volume (R_k) and groups surface (Q_k).

Group	R_k	Q_k
CH ₂	0.6744 ^a	0.5400 ^a
CH ₂ O	0.9183 ^b	0.7800 ^b
OH ⁻	1.0000 ^a	1.2000 ^a
SO ⁻⁴	2.8560 ^c	2.0150 ^c
Na ⁺	3.0000 ^d	3.0000 ^d
H ₂ O	0.9200 ^a	1.4000 ^a

^aParameters obtained from Hansen et al.²⁴; ^bParameters obtained from Magnussen et al.²⁵; ^cParameters obtained from Weast et al.⁴³ and ^dParameters obtained from Bondi et al.³⁰.

Table 4.

Interaction parameters estimated by the UNIFAC model.

Component <i>i</i>	Component <i>j</i>	a_{ij}	a_{ji}
CH ₂	ETIL	-1837.900	-328.190
ETIL	OH ⁻	94.786	-1785.600
ETIL	SO ⁻⁴	-531.310	-1625.300
ETIL	Na ⁺	1622.900	102.510
ETIL	H ₂ O	1008.100	-1153.500

Table 5.Deviations (Δdev , %) in PEG 1500 compositions predicted by UNIFAC model.

ATPS	Δdev (%)
PEG + sodium sulfate + water, T=293.15 K	2.3776
PEG + sodium sulfate + water, T=303.15 K	1.0024
PEG + sodium sulfate + water, T=313.15 K	1.6646
Overall mean deviation	1.7115

Table 6.

Calculated exclusion volume values and adjusted parameter values of eq. (9) of ATPS PEG 1500 + sodium sulfate + water, at temperature $T = (293.15, 303.15 \text{ and } 313.15) \text{ K}$ and $p = 0.1 \text{ MPa}$ ^a

T (K)	$10^2 V^*_{213} (\text{g}\cdot\text{mol}^{-1})$	$10^{-2} f_{213}$	R^2	Sd^b	k	β	R^2	sd^b
293.15	3459.5339	0.0095	0.9646	0.0323	5.9949	1.5679	0.9982	0.0128
303.15	3403.6497	0.0171	0.9724	0.0204	9.7165	0.4236	0.9908	0.0086
323.15	3182.1404	0.0256	0.9783	0.0196	11.8740	0.4169	0.9809	0.0203

^aStandard uncertainties u are $u(w) = 0.0001$, $u(T) = 0.05 \text{ K}$, and $u(p) = 5 \text{ kPa}$.

^b $sd = \left(\sum_{i=1}^n (w_1^{cal} - w_1^{exp})^2 / n \right)^{0.5}$, where w_1 represent the mass fraction of PEG 1500 and n and the number of binodal data, respectively. w_1^{exp} is the experimental mass fraction of PEG 1500 listed in Table 2, w_1^{cal} is the corresponding data calculated using eq. (7) or eq. (8).