



TERMODINÂMICA DA PRECIPITAÇÃO DE SAIS UTILIZANDO O MODELO NRTL-ELETRÓLITOS

Leonardo Tourasse Galdino

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Orientador: Frederico Wanderley Tavares

Orientador: Iuri Soter Viana Segtovich

Rio de Janeiro

Julho de 2021

TERMODINÂMICA DA PRECIPITAÇÃO DE SAIS UTILIZANDO O MODELO
NRTL-ELETRÓLITOS

Leonardo Tourasse Galdino

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO INSTITUTO ALBERTO LUIZ
COIMBRA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA DE ENGENHARIA DA
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS
NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM CIÊNCIAS EM
ENGENHARIA QUÍMICA.

Orientador: Frederico Wanderley Tavares

Orientador: Iuri Soter Viana Segtovich

Aprovada por: Prof. Frederico Wanderley Tavares

Prof. Argimiro Resende Secchi

Prof. Márcio Luis Lyra Paredes

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL

JULHO DE 2021

Galdino, Leonardo Tourasse

Termodinâmica da Precipitação de Sais Utilizando o Modelo NRTL-
Eletrólitos/ Leonardo Tourasse Galdino – Rio de Janeiro:
UFRJ/COPPE, 2021.

V, 122 p.: il.; 29,7 cm.

Orientadores: Frederico Wanderley Tavares
Iuri Soter Viana Segtovich

Dissertação (mestrado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de
Engenharia Química, 2021.

Referências Bibliográficas: p. 87-92.

1. Termodinâmica. 2. Equilíbrio Sólido-Líquido. 3.
Incrustações Inorgânicas. I. Tavares, Frederico Wanderley
et al. II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE,
Programa de Engenharia Química. III. Título.

À minha avó, Yara, e a todos os meus familiares que perderam suas vidas durante a
pandemia do Coronavírus

Agradecimentos

A Deus, por todas as oportunidades;
à minha família, pelo exemplo, estímulo e apoio incondicional;
aos meus orientadores Fred e Iuri, pela inestimável colaboração, dedicação, disponibilidade e estima;
aos meus professores do PEQ/COPPE, por disponibilizarem seu conhecimento;
aos meus colegas do Laboratório ATOMS, pela amizade e momentos de descontração;
aos funcionários do PEQ/COPPE, pelo apoio e presteza;
à CAPES pela concessão da bolsa de Mestrado;
à PETROBRÁS pelo patrocínio à pesquisa.

Resumo da Dissertação apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências (M.Sc.)

TERMODINÂMICA DA PRECIPITAÇÃO DE SAIS UTILIZANDO O MODELO NRTL-ELETRÓLITOS

Leonardo Tourasse Galdino

Julho/2021

Orientador: Frederico Wanderley Tavares

Orientador: Iuri Soter Viana Segtovich

Programa: Engenharia Química

O presente trabalho constitui uma contribuição para a modelagem termodinâmica e a simulação computacional da precipitação de sais a partir de soluções salinas. Uma das aplicações práticas da simulação da precipitação de sais é fornecer subsídios para a predição de formação de incrustações, que podem constituir um problema em diversos setores da indústria. Tais incrustações são formadas pela precipitação de CaCl_2 , CaCO_3 , FeO , entre outros sais, a partir de soluções supersaturadas que surgem por mudanças de temperatura e pressão, bem como por misturas entre soluções aquosas e cossolventes como Etanol, DEG e MEG. Para a modelagem termodinâmica das soluções eletrolíticas, empregou-se o modelo de energia de Gibbs em excesso NRTL-Eletrólitos. Este modelo foi implementado na sua forma mais geral. Os coeficientes de atividade são derivados de maneira mais rigorosa, sendo capaz de descrever sistemas contendo múltiplos sais e múltiplos solventes. No âmbito do trabalho, foram calculados os diagramas de fase de sistemas binários contendo água e CaCl_2 , NaCl ou KCl em uma ampla gama de concentrações e temperaturas. As constantes de equilíbrio para os sólidos presentes nos diagramas de fases foram estimadas com base em dados experimentais publicados na literatura.

Abstract of Dissertation presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M.Sc.)

THERMODYNAMIC OF SALT PRECIPITATION USING THE ELECTROLYTE-NRTL MODEL

Leonardo Tourasse Galdino

July/2021

Advisor: Frederico Wanderley Tavares

Advisor: Iuri Soter Viana Segtovich

Department: Chemical Engineering

This work contributes to the thermodynamic modelling and computational simulation of salt precipitation derived from salt solutions. One of the practical applications for salt precipitation simulation is to provide helpful information for scaling formation prediction, since it is well known that scaling may be harmful to several industrial sectors. Such scaling is basically due to the precipitation of CaCl_2 , CaCO_3 , FeO , among many other salts, from supersaturated solutions that may result from changes in temperature and pressure, and result from mixtures between aqueous solutions and other solvents such as Ethanol, DEG and MEG. For the thermodynamic modelling of electrolytic solutions, the excess Gibbs energy Electrolyte-NRTL model was used, which was implemented in its most general form. Activity coefficients are derived in a very rigorously and are suitable for describing multiple salt or mixed solvent systems. In the scope of the present research, the phase diagrams of the binary systems containing water and CaCl_2 , NaCl or KCl in an extensive range of temperatures and concentrations were calculated. The equilibrium constants for the solids were also estimated, based on experimental data which were published by a large number of references.

Sumário

1 - Introdução	1
1.1 Motivação	1
1.2 Modelagem termodinâmica de sistemas salinos	9
1.3 Objetivos	10
2 - Revisão Bibliográfica	12
2.1 Conceitos Iniciais	12
2.2 Fugacidade, atividade e propriedades em excesso	16
2.3 Equilíbrio Químico	20
2.4 Termodinâmica de sistemas eletrolíticos	25
2.5 Precipitação de sais	28
3 - Modelo NRTL-Eletrólitos	37
3.1 Modelo NRTL para uma mistura binária	37
3.2 Modelo NRTL para uma mistura multicomponente	42
3.3 Modelo NRTL-Eletrólitos para um único sal em solução aquosa	44
3.4 Modelo NRTL-Eletrólitos para sistemas multicomponentes	52
4 - Resultados	59
4.1 Validação	59
4.2 Cálculo de precipitação	68
5 - Conclusões e Sugestões	86
6 - Bibliografia	87
7 - Anexos	93
7.1 Anexo 1	93
7.2 Anexo 2	111

Figuras

Figura 1.1 – Exemplos de tubos com incrustações

Figura 1.2 – Incrustação em uma seção de um aqueduto romano (“Roman aqueducts: Incrustation and Sinter”, 2021)

Figura 1.3 – Estrutura cristalina do CaCl_2 (“Calcium Chloride - an overview | ScienceDirect Topics”, 2021)

Figura 1.4 – Estrutura cristalina da halita – as esferas grandes representam o ânion Cl^- e as pequenas o cátion Na^+

Figura 3.1 – Representação esquemática de uma célula com a molécula 1 no centro (esquerda) e de célula com a molécula 2 no centro (direita) (RENON; PRAUSNITZ, 1968)

Figura 3.2 - Representação esquemática de uma célula com a espécie molecular no centro (esquerda), de célula com a espécie catiônica no centro (centro) e de célula com a espécie aniônica no centro (direita) (CHEN et al., 1982)

Figura 4.1 – Coeficiente de atividade da água em uma solução contendo água e CaCl_2 em diversas concentrações. Concentrações expressas em porcentagem mássica de sal

Figura 4.2 – Coeficiente de atividade da água em uma solução contendo água e KCl em diversas concentrações. Concentrações expressas em porcentagem mássica de sal

Figura 4.3 – Coeficiente de atividade da água em uma solução contendo água e NaCl em diversas concentrações. Concentrações expressas em porcentagem mássica de sal

Figura 4.4 – Coeficiente de atividade do etanol em uma solução contendo água e etanol em diversas concentrações. Concentrações expressas em porcentagem mássica de etanol

Figura 4.5 – Coeficiente de atividade do propanol em uma solução contendo água e propanol em diversas concentrações. Concentrações expressas em porcentagem mássica de propanol

Figura 4.6 – Coeficiente de atividade do MEG em uma solução contendo água e MEG em diversas concentrações. Concentrações expressas em porcentagem mássica de MEG

Figura 4.7 – Coeficiente de atividade do DEG em uma solução contendo água e DEG em diversas concentrações. Concentrações expressas em porcentagem mássica de DEG

Figura 4.8 – Coeficiente de atividade do TEG em uma solução contendo água e TEG em diversas concentrações. Concentrações expressas em porcentagem mássica de TEG

Figura 4.9 – Constante dielétrica da água calculada pela correlação do AspenPlus e pela correlação disponível no CRC Handbook of Chemistry and Physics (LIDE et al., 2003)

Figura 4.10 – Constante dielétrica do etanol calculada pela correlação do AspenPlus e pela correlação disponível no CRC Handbook of Chemistry and Physics (LIDE et al., 2003)

Figura 4.11 – Constante dielétrica do propanol calculada pela correlação do AspenPlus e pela correlação disponível no CRC Handbook of Chemistry and Physics (LIDE et al., 2003)

Figura 4.12 – Constante dielétrica do MEG calculada pela correlação do AspenPlus e pela correlação disponível no CRC Handbook of Chemistry and Physics (LIDE et al., 2003).

Figura 4.13 – Constante dielétrica do DEG calculada pela correlação do AspenPlus e pela correlação disponível no CRC Handbook of Chemistry and Physics (LIDE et al., 2003).

Figura 4.14 – Constante dielétrica do TEG calculada pela correlação do AspenPlus e pela correlação disponível no CRC Handbook of Chemistry and Physics (LIDE et al., 2003).

Figura 4.15 – Coeficientes de atividade médios molais do KCl , $\gamma_{\pm, KCl}^m$, e do $NaCl$, $\gamma_{\pm, NaCl}^m$, para três valores do parâmetro $\tau_{Na^+Cl^-, K^+Cl^-}$, relacionado à interação entre os sais

Figura 4.16 – Diagrama de fases construído para o sistema binário KCl -água, no qual as linhas em cor azul e laranja (*liquidus*) representam as previsões dos cálculos do modelo adotado, observe-se que abaixo das referidas linhas ocorre precipitação (cristalização) de sólidos

Figura 4.17 – Diagrama de fases construído para o sistema binário $NaCl$ -água, no qual as linhas em cor azul, laranja e verde (*liquidus*) representam as previsões dos cálculos do modelo adotado (constante de equilíbrio tipo PHREEQC), onde abaixo das linhas ocorre a precipitação (cristalização) dos sólidos indicados

Figura 4.18 – Diagrama de fases construído para o sistema binário $NaCl$ -água, no qual as linhas em cor azul, laranja e verde (*liquidus*) representam as previsões dos cálculos do modelo adotado (constante de equilíbrio tipo AspenPlus), onde abaixo das linhas ocorre a precipitação dos sólidos indicados

Figura 4.19 – Diagrama de fases construído para o sistema binário $CaCl_2$ -água, no qual as linhas coloridas (*liquidus*) representam as previsões dos cálculos do modelo adotado, observe-se que abaixo das referidas linhas ocorre precipitação (cristalização) de diferentes sólidos

Figura 4.20 – Valores das constantes de equilíbrio obtidas na literatura (LI et al., 2016), e nos simuladores AspenPlus e PHREEQC para o KCl na faixa de temperatura entre 250K e 650K e concentração de 6 molal, somente a curva vermelha depende da concentração

Figura 4.21 – Diagrama de fase do sistema KCl -água empregando-se a constante de equilíbrio do tipo AspenPlus reestimada com dados de equilíbrio solução- KCl de concentração menor que 6 molal.

Figura 4.22 – Diagrama de fase do sistema KCl -água empregando-se a constante de equilíbrio do tipo PHREEQC reestimada com dados de equilíbrio solução- KCl de concentração menor que 6 molal

Tabelas

Tabela 1.1 – Algumas das substâncias mais comuns causadoras de incrustações em poços de petróleo (OLIVEIRA; GONÇALVES; MARQUES, 2018)

Tabela 1.2 - Interpretação do parâmetro RS de predição de incrustação (OLIVEIRA; GONÇALVES; MARQUES, 2018)

Tabela 1.3 – Composição química da água de formação de campos petrolíferos da bacia de Campos, sendo as profundidades dos poços: D > C > B = A > E (OLIVEIRA; GONÇALVES; MARQUES, 2018)

Tabela 1.4 – Classificação de águas em função da sua concentração de NaCl (OLIVEIRA; GONÇALVES; MARQUES, 2018)

Tabela 1.5 – Mecanismos de atuação de inibidores de incrustação (NIKOS ANDRITSOS; PIERRE UNGEMACH; PETROS KOUTSOUKOS, 2010)

Tabela 4.1 – Parâmetros utilizados pelo AspenPlus para a correlação da constante dielétrica

Tabela 4.2 – Parâmetros utilizados pelo CRC Handbook of Chemistry and Physics para a correlação da constante dielétrica

Tabela 4.3 – Parâmetros estimados para a constante de equilíbrio tipo AspenPlus nos sistemas *KCl*-água, *NaCl*-água e *CaCl₂*-água

Tabela 4.4 – Parâmetros estimados para a constante de equilíbrio tipo PHREEQC no sistema *NaCl*-água

Tabela 4.5 – Parâmetros de diversas bases de dados do simulador PHREEQC para a constante de equilíbrio do *KCl*.

Tabela 4.6 – Parâmetros obtidos na literatura (LI et al., 2016) para o cálculo da constante de equilíbrio do *KCl*

Tabela 4.7 – Parâmetros do simulador AspenPlus para a constante de equilíbrio do *KCl*

1 - Introdução

1.1 Motivação

O fenômeno da precipitação de sais é relevante para diversos setores da indústria química, como, por exemplo, a produção de compostos de Lítio (SONG et al., 2017; TALENS PEIRÓ; VILLALBA MÉNDEZ; AYRES, 2013) (utilizados para produção de baterias), ou a produção de Cloreto de Potássio (WANG et al., 2014), um importante fertilizante.

Por outro lado, a presença de incrustações inorgânicas (*scaling*) formadas a partir da precipitação de sais no interior de tubulações e equipamentos representa um significativo impacto econômico na operação de processos que implicam em movimentação e processamento de fluidos, como por exemplo:

- Indústria de óleo e gás;
- Aproveitamento de energia geotérmica;
- Aproveitamento de águas subterrâneas;
- Sistemas de distribuição de água;

Tal impacto econômico é resultado de vários fatores. De forma geral, há um maior consumo de energia na movimentação de fluidos em função da restrição ao seu escoamento, pela redução do diâmetro de tubulações e aumento de sua rugosidade, resultando em aumento da perda de carga hidráulica. Este efeito é intensificado pela diminuição de eficiência das bombas. Observa-se, também, redução na eficiência de trocadores de calor com a presença de incrustações em seu interior, uma vez que as mesmas tem baixa condutividade térmica.

Adicionalmente, verifica-se o aumento das necessidades de manutenção e do número de paradas na produção, além dos riscos à própria segurança dos equipamentos, uma vez que as incrustações podem provocar danos em itens como bombas, sensores, válvulas, separadores, trocadores de calor, entupimento de tubulações etc. Além de levar à ocorrência de obstruções, as incrustações podem causar também processos corrosivos locais, bem como atividade microbiana.



Figura 1.1 – Exemplos de tubos com incrustações



Figura 1.2 – Incrustação em uma seção de um aqueduto romano
("Roman aqueducts: Incrustation and Sinter", 2021)

Entre os compostos inorgânicos que possibilitam formar incrustações, encontram-se carbonatos, sulfatos, cloretos, sílica e silicatos, sulfetos e óxidos, resultando em depósitos que podem apresentar grande dureza. Na indústria petrolífera, os depósitos localizam-se em qualquer ponto do sistema de produção, desde a rocha-reservatório até os elementos/equipamentos de superfície. Estes depósitos chegam a causar entupimento total de um poço de petróleo ou de suas instalações na superfície. Poços produtores de gás natural também podem ter suas linhas afetadas pelas incrustações, dependendo da composição da água gerada (mesmo em quantidades pequenas) e das condições de temperatura e pressão do processo.

A Tabela 1.1 informa algumas das substâncias mais comumente presentes em incrustações.

Tabela 1.1 – Algumas das substâncias mais comuns causadoras de incrustações em unidades de produção de petróleo (OLIVEIRA; GONÇALVES; MARQUES, 2018)

Nome	Fórmula	Nome	Fórmula
Anidrita	CaSO ₄	Celestita	SrSO ₄
Barita	BaSO ₄	Gipsita	CaSO ₄ .2H ₂ O
Calcita	CaCO ₃	Tenardita	Na ₂ SO ₄
Halita	NaCl	Sulfeto de Ferro	FeS
		Siderita	FeCO ₃

O processo de precipitação pode ser separado em três etapas distintas: nucleação, crescimento e aglomeração. Na etapa da nucleação ocorre a formação inicial dos cristais de um precipitado. Princípios termodinâmicos controlam a nucleação, isto é, a força motriz para esta etapa é o grau de supersaturação da solução. Assim, a precipitação inicia-se por mudanças de temperatura e pressão e/ou por misturas entre soluções de diferentes composições químicas.

Na etapa de crescimento, os cristais formados na nucleação aumentam de tamanho. Este processo está relacionado às características da superfície do cristal e à transferência de massa da solução para o cristal em crescimento.

Por fim, na etapa de aglomeração, os cristais já formados podem se aglomerar formando partículas maiores. Em condições favoráveis, conforme apresentado nos próximos parágrafos, estas partículas podem se depositar em superfícies, dando origem às incrustações.

No âmbito da indústria petrolífera, as incrustações são devidas ao conteúdo de sais das águas de formação já presentes nos poços de petróleo, eventualmente misturadas a águas de injeção utilizadas como recurso para aumentar sua produtividade e taxa de recuperação.

O gradiente térmico, juntamente ao gradiente de pressão, constituem, provavelmente, os principais fatores determinantes da formação de incrustações nas linhas de produção de um poço de petróleo. Deve-se observar a existência do gradiente de temperatura numa unidade de produção no mar em grande profundidade. A temperatura da água do mar atinge 4°C a partir de cerca de 700m de profundidade. Em função dos gradientes, ocorrem alterações significativas nas condições de temperatura e pressão, de modo que se altera o equilíbrio químico. Assim, os sais dissolvidos na fase líquida podem encontrar condições propícias à precipitação em seu escoamento. O equilíbrio químico também é alterado por conta da vaporização de componentes leves com a diminuição da pressão. O conjunto de fatores supracitados torna possível a

formação de precipitados com diferentes composições. Havendo condições hidrodinâmicas e cinéticas favoráveis, os mesmos podem depositar-se no interior da tubulação ou de equipamentos, formando as incrustações.

De forma a obter um parâmetro que indique o risco de formação de incrustações, pode-se definir o parâmetro RS (razão de saturação). Este parâmetro relaciona a atividade de um sal existente na solução com sua constante de equilíbrio. Logo:

$$RS = \frac{a_{B^-} a_{A^+}}{K_{AB}}$$

Em que:

a_{A^+} é atividade do cátion A^+ ;
 a_{B^-} é a atividade do ânion B^- ;
 K_{AB} é a constante de equilíbrio do sal AB .

Também é comum definir-se o parâmetro IS (Índice de Saturação) da forma:

$$IS = \log(RS)$$

ou

$$IS = \ln(RS)$$

Quando a solução em questão se encontra subsaturada, a razão de saturação RS assumirá um valor menor que a unidade. Quando a solução estiver em condição de saturação, a razão de solubilidade assumirá um valor igual à unidade. Finalmente, quando a solução estiver em condição de supersaturação, a razão de solubilidade assumirá um valor maior do que a unidade. Neste último caso, ocorrerá a precipitação do sal contido na solução ou, pelo menos, pode-se dizer que existe força motriz para precipitação.

Além dos aspectos termodinâmicos descritos anteriormente, os aspectos cinéticos também são determinantes para a formação das incrustações. Neste contexto, a Tabela 1.2 fornece um panorama de risco para a ocorrência das mesmas em função do valor da razão de saturação.

Tabela 1.2 - Interpretação do parâmetro RS de predição de incrustação (OLIVEIRA; GONÇALVES; MARQUES, 2018)

Razão de Saturação, RS	Indicação
< 1	Meio subsaturado para o tipo de incrustação. Sem chance de incrustação
1 - 3	Ligeiramente supersaturado. Baixa probabilidade de formação de incrustação
3 - 10	Provável incrustação, mas não severa
10 - 100	Provável incrustação severa
> 100	Incrustação muito severa

Há casos de sais em soluções supersaturadas que não se precipitam e podem permanecer indefinidamente até que haja alguma alteração ou perturbação no sistema. A importância do processo cinético dificulta a parametrização simples e a previsão do fenômeno da precipitação, usando apenas informações termodinâmicas.

A tendência à formação de incrustações depende também do tipo de escoamento a que o fluido está submetido dentro das linhas, sendo o regime de escoamento turbulento o que apresenta menor probabilidade de formação de incrustação, quando comparado ao regime laminar.

De forma a mitigar este tipo de problema, no caso da indústria de óleo e gás, vem sendo adotadas técnicas de predição da formação de incrustações. Modelos de previsão de incrustações baseiam-se em simuladores termodinâmicos, capazes de prever a possibilidade de formação de precipitados de sais para soluções em uma grande faixa de temperaturas de operação, pressão e composição. Entre estes *softwares*, são mais conhecidos comercialmente os seguintes: Multiscale, Okscale e Solminek.

Grupos de pesquisas em universidades tem se dedicado a desenvolver e aprimorar tais *softwares*, sendo que a contribuição da presente Dissertação de Mestrado situa-se nesse escopo de simulação e modelagem computacional da termodinâmica de precipitação que poderá servir de base para descrever a formação de incrustações inorgânicas em instalações industriais.

Algumas das etapas do processo de simulação adotado por tais *softwares* para a previsão de incrustações são: a modelagem do equilíbrio sólido-líquido-vapor no sistema, a modelagem do pH da fase aquosa, o cálculo da solubilidade dos sais e gases presentes, o cálculo das atividades iônicas dos principais íons presentes e a predição da influência de cossolventes na solubilidade dos sais.

Sabe-se que nas águas de formação de poços de petróleo, os cátions Sódio (Na^+) e o Cálcio (Ca^+) são os de maior prevalência, em diferentes proporções, enquanto que os ânions presentes variam em função da profundidade do reservatório: em altas profundidades, o cloreto (Cl^-) é geralmente o dominante, em profundidades médias predomina o bicarbonato (HCO_3^-) e em poços de petróleo superficiais prevalece o sulfato (SO_4^{2-}).

Por outro lado, não há uma teoria estabelecida para explicar o constatado aumento da salinidade da água de formação com a profundidade do reservatório, embora vários fatores sejam citados como contribuindo para isso, entre eles:

- evaporação parcial de águas de mares antigos;
- maior solubilidade de minerais na água a maior temperatura e pressão;
- atuação de aquíferos em reservatórios superficiais.

A composição da água de formação decorre de processos de equilíbrio e interações entre a água e os minerais presentes na rocha-reservatório, podendo estar saturada ou não dos diferentes íons presentes. Face a isto, torna-se muito difícil prever a composição da água de formação e, portanto, dos processos de incrustação dela decorrentes. A exemplo, a Tabela 1.3 apresenta dados de composição química das águas de formação de alguns poços da Bacia de Campos. A Tabela 1.4 apresenta a classificação adotada para as águas em função de sua salinidade.

Tabela 1.3 – Composição química da água de formação de campos petrolíferos da bacia de Campos, sendo as profundidades dos poços: D > C > B = A > E (OLIVEIRA; GONÇALVES; MARQUES, 2018)

Íon	Concentração (mg/L)					
	Campo A	Campo B	Campo C	Campo D	Campo E	Água do mar
Cloreto (Cl ⁻)	33700	48700	59100	116982	38400	19836
Sódio (Na ⁺)	20000	25635	33500	65000	29000	11029
Sulfato (SO ₄ ⁻²)	<1	15	-	32	<1	2779
Magnésio (Mg ⁺²)	325	547	374	800	440	1326
Cálcio (Ca ⁺²)	818	2033	2760	7100	2000	423
Potássio (K ⁺)	102	1906	554	410	140	396
Bicarbonato (HCO ₃ ⁻)	390	124	968	20	135	145
Estrôncio (Sr ⁺²)	198	417	415	580	300	8
Bário (Ba ⁺²)	46	80	229	44	68	-
pH (25°C)	7,6	7,0	8,0	6,4	4,8	8,0

Tabela 1.4 – Classificação de águas em função da sua concentração de NaCl (OLIVEIRA; GONÇALVES; MARQUES, 2018)

Classificação	NaCl (ppm)
Doce	ppm < 500
Salobra	500 < ppm < 30.000
Salina	ppm > 30.000

Neste escopo, para conhecimento de sua composição, a coleta direta de amostras da água do fundo do poço é possível, mas apresenta um grau de dificuldade técnica considerável, embora exista disponibilidade comercial de equipamentos amostradores de fundo de poço. É importante ressaltar que a água de formação pode sofrer contaminação por fluidos de perfuração, cimentação, entre outros, alterando assim a composição da amostra.

Na indústria petrolífera, ensaios laboratoriais têm sido usados para análise dos processos de incrustação, porém, uma vez que procedimentos para isso não são ainda padronizados, os resultados obtidos por diferentes laboratórios geralmente não podem ser comparados.

Uma estratégia adotada para mitigar a formação de incrustações é a utilização de inibidores, cuja eficiência é também avaliada por meio dos citados ensaios laboratoriais.

Inúmeras substâncias têm sido usadas como aditivos inibidores. Em alguns casos, tratam-se de substâncias que adsorvem nas superfícies dos cristais formados. Os mecanismos de atuação conhecidos são apresentados na Tabela 1.5, geralmente mais de um deles são usados simultaneamente

Tabela 1.5 – Mecanismos de atuação de inibidores de incrustação (NIKOS ANDRITSOS; PIERRE UNGEMACH; PETROS KOUTSOUKOS, 2010)

Efeito de limiar	- o inibidor retarda a precipitação de sais.
Efeito de distorção do cristal	- o inibidor interfere no crescimento do cristal produzindo uma superfície irregular (geralmente arredondada) com pouco potencial de crescimento.
Dispersão	- o inibidor induz uma carga na superfície do cristal, que repele os íons.
Sequestro ou quelação	- o inibidor “captura” certos cátions (Fe, Mg etc) formando uma substância solúvel, evitando que se agreguem ao cristal.

Os ensaios laboratoriais para avaliar a formação de incrustação incluem ensaios estáticos e dinâmicos. Nos ensaios estáticos, amostras de água nas concentrações de interesse, aditivadas ou não com inibidores de incrustações, são mantidas em repouso a determinada temperatura por um período, ao final do qual é quantificada a incrustação formada, bem como analisada eventual mudança na quantidade e na forma cristalina da incrustação induzida pelos aditivos. Os testes dinâmicos, por outro lado, implicam em escoamento de água e apresentam grau de complexidade muito mais elevado, visando fornecer informações sobre a aderência de incrustações a superfícies metálicas, revestimentos etc. Um tipo de teste dinâmico consiste em manter um fluxo de água em um tubo capilar sob temperatura constante, medindo ao mesmo tempo a perda de carga ao longo de uma parte do tubo, o que evidencia o acúmulo de incrustação.

Conforme já mencionado, a modelagem termodinâmica da precipitação de sais é indispensável nas simulações para avaliação dos riscos de formação de incrustações. Para este fim, são consideradas no trabalho soluções ternárias contendo CaCl_2 , NaCl ou KCl .

O dicloreto de cálcio, CaCl_2 , é um haleto iônico que forma um sólido de cor branca na temperatura ambiente, altamente solúvel em água e com a estrutura cristalina mostrada na Figura 1.3, similar à do MgF_2 (com diferentes parâmetros da estrutura).

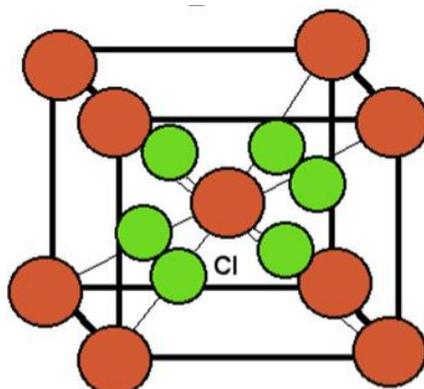


Figura 1.3 – Estrutura cristalina do CaCl_2 (“Calcium Chloride - an overview | ScienceDirect Topics”, 2021)

O CaCl_2 apresenta diversas formas hidratadas, que podem precipitar em solução. Sua forma mineral dihidratada $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ é denominada de sinjarita, denominação devida a ter sido descoberta em uma localidade chamada Sinjar, no Iraque, e tem cor rosa-claro. A forma hexahidratada $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ é denominada antartícita, por ter sido descoberta na Antártica, é incolor e tem estrutura hexagonal. Tratam-se de materiais delinquescentes, ou seja, capazes de absorver grandes quantidades de água do ar. Sabe-se que soluções concentradas de CaCl_2 apresentam tendência ao sub resfriamento (*supercooling*), ou seja, a temperatura da solução pode cair vários graus abaixo da temperatura de cristalização sem que a mudança de fase aconteça, e, quando os cristais efetivamente se formam a temperatura da solução volta à temperatura de mudança de fase.

O cloreto de sódio NaCl também é uma substância iônica e forma o mineral halita, às vezes denominado sal-gema ou sal de rocha, incolor ou branca, e com estrutura cúbica de face centrada (Figura 1.4), na qual os íons tem número de

coordenação seis (cada íon Na^+ é rodeado por seis íons Cl^- e vice-versa). A halita pode formar cristais cúbicos ou apresentar-se em forma granular ou agregados maciços. A halita é bastante comum, ocorrendo em rochas sedimentares como um precipitado da água do mar. Grandes depósitos de halita na superfície, existentes em vários locais do mundo são conhecidos como *evaporitos*. A halita é obviamente o sal mais comum nas águas de formação dos reservatórios de petróleo.

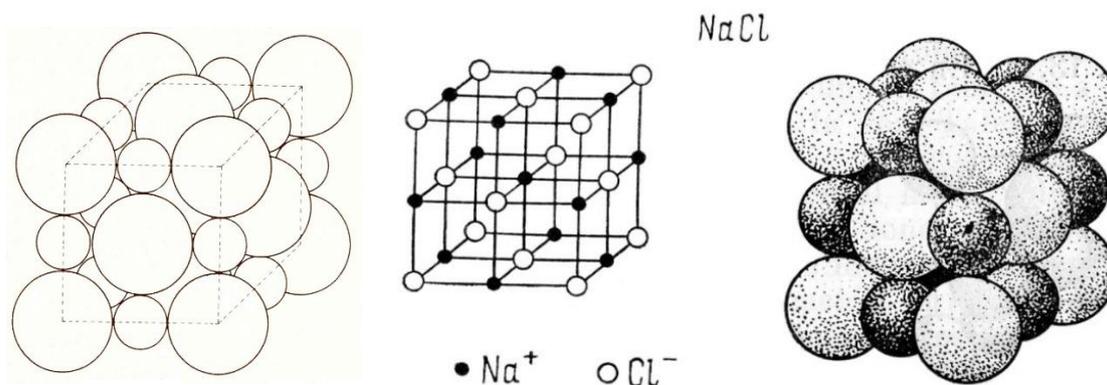


Figura 1.4 – Estrutura cristalina da halita – as esferas grandes representam o ânion Cl^- e as pequenas o cátion Na^+

O cloreto de potássio KCl , por sua vez, constitui o mineral denominado silvita e apresenta a mesma estrutura cristalina da halita - Figura 1.4. Os parâmetros da estrutura são ligeiramente diferentes em função da diferente razão entre os raios iônicos. Esse tipo de estrutura é compartilhado por um grande número de compostos, incluindo não só haletos, mas também óxidos, sulfetos, etc.. O KCl também pode formar cristais cúbicos ou apresentar-se em forma granular ou agregados maciços. Ambos os minerais, NaCl e KCl , ocorrem muitas vezes associados e são altamente solúveis em água.

1.2 Modelagem termodinâmica de sistemas salinos

Como descrito anteriormente, quando sais são dissolvidos em um solvente ocorre um processo de dissociação com a consequente formação de cátions e ânions em solução. Assim, é necessário considerar efeitos, como as interações de longa distância e a restrição de eletroneutralidade do sistema, que não ocorrem em sistemas não iônicos. Além disso, as propriedades de interesse e as faixas de temperatura, pressão, concentração e os tipos de sais dos processos que envolvem soluções eletrolíticas são muito diversas. O sistema de interesse pode conter eletrólitos fortes, como o NaCl , ou eletrólitos fracos, como o ácido fórmico, ou ainda compostos de interesse biológico, como aminoácidos. Eletrólitos fortes se dissociam completamente em solução, facilitando o tratamento matemático da mistura. Já os eletrólitos fracos adicionam uma complexidade extra à modelagem, uma vez que as espécies carregadas estão em equilíbrio com formas não dissociadas. Soma-se a isso o fato de que muitas

vezes o solvente não é constituído somente por água pura, contendo também espécies como álcoois ou glicóis os quais modificam as propriedades do meio como, por exemplo, a constante dielétrica.

A modelagem termodinâmica dos sistemas eletrolíticos foi inicialmente baseada na obtenção de equações para os coeficientes de atividade dos componentes da mistura. Normalmente, esses modelos são derivados de modelos de energia de Gibbs em excesso para sistemas moleculares, com a adição de um termo para contabilizar as interações eletrostáticas entre os íons. Como exemplos, podemos citar o modelo Electrolyte-NRTL (CHEN; EVANS, 1986), Extended-UNIQUAC (THOMSEN, 2005) e Mixed-Solvent Electrolyte (WANG; ANDERKO; YOUNG, 2002). Na maioria das vezes, o termo que contabiliza as interações eletrostáticas entre os íons é obtido a partir de modificações do modelo de Debye-Hückel.

É importante comentar que esses modelos de coeficiente de atividade são muito utilizados, do ponto de vista da engenharia, para descrever sistemas eletrolíticos. Outro aspecto relevante é que a maioria dos modelos para os coeficientes de atividade emprega um número elevado de parâmetros ajustáveis, os quais precisam ser estimados a partir de um conjunto representativo de dados experimentais. Essa característica dificulta a expansão do modelo para novos sais e solventes.

Recentemente, buscou-se empregar equações de estado para descrever sistemas contendo eletrólitos. As equações de estado desenvolvidas para sistemas eletrolíticos podem ser divididas em dois grupos. O primeiro engloba as equações baseadas no modelo primitivo o qual considera que o solvente é um meio contínuo, sendo representado através de sua constante dielétrica. Nesse caso, as interações entre as moléculas do solvente e os íons em solução são tratadas de forma implícita. Como exemplos de modelos primitivos podemos citar uma versão da equação Electrolyte-CPA (LIN; THOMSEN; DE HEMPTINNE, 2007).

Já o modelo não primitivo considera diretamente as interações entre as moléculas do solvente e os íons em solução. Assim, é necessário contabilizar explicitamente as interações entre os dipolos das moléculas do solvente e os íons. Como consequência do tratamento explícito das interações íon-solvente, a complexidade dos modelos não primitivos é consideravelmente maior em comparação com os modelos primitivos. Como exemplos de modelos não primitivos podemos citar modificações da equação SAFT (DAS et al., 2015; HERZOG; GROSS; ARLT, 2010). Até o momento (KONTOGEOORGIS; MARIBO-MOGENSEN; THOMSEN, 2018), não existe um consenso na literatura acerca da melhor abordagem para descrever tais sistemas.

1.3 Objetivos

O objetivo do presente trabalho é efetuar a modelagem termodinâmica e a simulação computacional da precipitação de sais a partir de soluções salinas. Para a modelagem termodinâmica das soluções eletrolíticas, empregou-se o modelo de energia de Gibbs em excesso NRTL-Eletrólitos.

Este modelo foi implementado na sua forma mais geral. Os coeficientes de atividade são derivados de maneira mais rigorosa, sendo capaz de descrever sistemas contendo múltiplos sais e múltiplos solventes.

Para os cálculos de precipitação, são consideradas soluções binárias contendo CaCl_2 , NaCl e KCl em água. Também deverão ser estimadas as constantes de equilíbrio para os sólidos formados pelos sais com diferentes formas de hidratação.

2 - Revisão Bibliográfica

2.1 Conceitos Iniciais

Um sistema fechado é definido como aquele que interage com suas vizinhanças unicamente através da troca energia, não havendo troca de massa. Para um sistema homogêneo e fechado a primeira lei da termodinâmica é definida, em sua forma diferencial, como:

$$dU = \delta Q + \delta W$$

Em que:

U é a energia interna do sistema;

Q é a energia trocada com as vizinhanças do sistema na forma de calor;

W é a energia trocada com as vizinhanças do sistema na forma de trabalho realizado sobre o sistema.

Na primeira lei da termodinâmica, a energia interna, U , é uma função de estado. Isso significa que a energia interna é uma propriedade do sistema e que depende somente da condição ou, equivalentemente, do estado termodinâmico atual do sistema. Para o sistema fechado e homogêneo em questão sua energia interna estará definida se duas propriedades intensivas do sistema forem fixadas, como por exemplo sua temperatura e pressão. Como U é uma função de estado seu valor dependerá somente da referida temperatura e pressão, independentemente do processo utilizado para alcançá-las.

Por outro lado, o calor, Q , e o trabalho, W , trocados com as vizinhanças do sistema não são funções de estado. A quantidade de calor e de trabalho trocados com as vizinhanças do sistema dependem dos processos empregado para tal. De forma a evidenciar essa diferença, empregam-se notações distintas para as derivadas de tais quantidades, d para a derivada de funções de estado e δ para a derivada dos termos que não são funções de estado.

Para o mesmo sistema, é possível definir ainda outras funções de estado. A entropia (S) do sistema, a qual sempre satisfaz a desigualdade de Clausius expressa pela segunda lei da termodinâmica:

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T}$$

Em que:

S é a entropia do sistema;

Q é a energia trocada com as vizinhanças do sistema na forma de calor;

T é a temperatura absoluta do sistema.

Se os processos ocorrerem de forma reversível (sucessão de estados de *quasi*-equilíbrio) temos que:

$$dS = \frac{\delta Q}{T}$$

Se considerarmos ainda que a troca de energia na forma de trabalho se dá unicamente pela variação de volume do sistema (expansão e contração), a primeira lei da termodinâmica pode ser reescrita como:

$$dU = TdS - PdV$$

Em que:

- U é a energia interna;
- S é a entropia;
- T é a temperatura absoluta;
- P é a pressão;
- V é o volume.

Define-se então as funções de estado entalpia, energia de Helmholtz e energia de Gibbs, respectivamente, como:

$$\begin{aligned}H &= U + PV \\A &= U - TS \\G &= H - TS\end{aligned}$$

Em que:

- U é a energia interna;
- S é a entropia;
- T é a temperatura absoluta;
- P é a pressão;
- V é o volume;
- H é a entalpia;
- A energia de Helmholtz;
- G energia de Gibbs.

A partir das equações acima é possível derivar as seguintes equações fundamentais:

$$\begin{aligned}dU &= TdS - PdV = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S dV \Rightarrow U = U(S, V) \\dH &= TdS + VdP = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_P dS + \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_S dP \Rightarrow H = H(S, P)\end{aligned}$$

$$dA = -PdV - SdT = \left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_T dV + \left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_V dT \Rightarrow A = A(V, T)$$

$$dG = VdP - SdT = \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T dP + \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P dT \Rightarrow G = G(P, T)$$

As relações fundamentais apresentadas acima evidenciam a dependência funcional dos potenciais termodinâmicos U , H , A e G em um sistema fechado. Destaca-se, também, a dependência com as variáveis usualmente denominadas de variáveis naturais de cada potencial termodinâmico. A denominação variável natural se fundamenta no fato de que a derivada de tais potenciais termodinâmicos apresentará uma forma simples se os potenciais forem escritos em função de suas variáveis naturais. As variáveis naturais da energia de Gibbs são a temperatura e a pressão do sistema. Nesse caso a temperatura e a pressão são as variáveis independentes que definem a energia de Gibbs do sistema e, conseqüentemente, definem seu estado.

Já para um sistema aberto, os potenciais termodinâmicos em questão também dependem dos números de mols das diversas espécies presentes, isto é:

$$U = U(S, V, N_1, N_2, \dots, N_n)$$

$$H = H(S, P, N_1, N_2, \dots, N_n)$$

$$A = A(V, T, N_1, N_2, \dots, N_n)$$

$$G = G(P, T, N_1, N_2, \dots, N_n)$$

Em que:

N_i é o número de mols da espécie i ;

n é o número total de espécies presentes.

Nesse caso, a derivada total da função U será:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V, N_1, N_2, \dots, N_n} dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S, N_1, N_2, \dots, N_n} dV + \sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial U}{\partial N_i}\right)_{S, V, N_{j \neq i}} dN_i$$

As duas primeiras derivadas do termo à direita na equação acima se referem a um sistema fechado uma vez que o número de mols de cada um dos componentes é mantido constante. Essas derivadas são obtidas diretamente da equação fundamental da energia interna para o sistema fechado. Já a terceira derivada à direita pode ser definida como:

$$\mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial N_i}\right)_{S, V, N_{j \neq i}}$$

Sendo:

μ_i o potencial químico da espécie i .

Assim, podemos escrever para a energia interna U e, de forma análoga, obter para H , A e G as seguintes expressões:

$$\begin{aligned}dU &= TdS - PdV + \sum_{i=1}^n \mu_i dN_i \\dH &= TdS + VdP + \sum_{i=1}^n \mu_i dN_i \\dA &= -PdV - SdT + \sum_{i=1}^n \mu_i dN_i \\dG &= VdP - SdT + \sum_{i=1}^n \mu_i dN_i\end{aligned}$$

Sendo:

μ_i o potencial químico da espécie i ;

N_i o número de mols da espécie i .

As expressões anteriores mostram claramente que:

$$\mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial N_i} \right)_{S,V,N_{j \neq i}} = \left(\frac{\partial H}{\partial N_i} \right)_{S,P,N_{j \neq i}} = \left(\frac{\partial A}{\partial N_i} \right)_{V,T,N_{j \neq i}} = \left(\frac{\partial G}{\partial N_i} \right)_{P,T,N_{j \neq i}}$$

Podemos introduzir então o conceito de propriedade parcial molar e definir uma propriedade parcial molar genérica \bar{M}_i como:

$$\bar{M}_i = \left(\frac{\partial M}{\partial N_i} \right)_{P,T,N_{j \neq i}}$$

Em que:

M é uma propriedade termodinâmica extensiva qualquer (U , H , G ...);

\bar{M}_i é a propriedade parcial molar do componente i associada a M .

A definição de propriedade parcial molar exige que as variáveis P , T e $N_{j \neq i}$ sejam mantidas constantes. Assim, o potencial químico μ_i será propriedade parcial molar unicamente de G uma vez que as derivadas de U , H e A apresentadas anteriormente não se enquadram na definição. Da definição de propriedade parcial molar é possível mostrar que, à temperatura e pressão constantes, a seguinte relação é válida:

$$M = \sum_{i=1}^n \bar{M}_i N_i \quad (\text{Teorema de Euler})$$

Para o caso da energia de Gibbs obtemos:

$$G = \sum_{i=1}^n \bar{G}_i N_i = \sum_{i=1}^n N_i \left(\frac{\partial G}{\partial N_i} \right)_{P,T,N_{j \neq i}} = \sum_{i=1}^n \mu_i N_i$$

Derivando a expressão anterior:

$$dG = d \left(\sum_{i=1}^n \mu_i N_i \right) = \sum_{i=1}^n \mu_i dN_i + \sum_{i=1}^n N_i d\mu_i$$

Substituindo então a derivada da energia de Gibbs de um sistema aberto:

$$VdP - SdT + \sum_{i=1}^n \mu_i dN_i = \sum_{i=1}^n \mu_i dN_i + \sum_{i=1}^n N_i d\mu_i$$

Tem-se que:

$$VdP - SdT - \sum_{i=1}^n N_i d\mu_i = 0$$

Essa expressão é conhecida como equação de Gibbs-Duhem. Um sistema homogêneo composto por n espécies e em um estado termodinâmico definido terá as variáveis T , P , μ_1 , $\mu_2 \dots$ e μ_n determinadas.

Como a equação de Gibbs-Duhem correlaciona todas estas variáveis em questão, não é possível alterar todas elas simultaneamente: uma das variáveis será definida pelo valor das outras.

2.2 Fugacidade, atividade e propriedades em excesso

Para um único componente, ou seja, para um composto puro de índice $i = 1$ a equação de Gibbs-Duhem apresentará a forma:

$$VdP - SdT - N_1 d\mu_1 = 0$$

Essa equação pode ser modificada de forma a evidenciar a derivada do potencial químico do sistema, de fato:

$$d\mu_1 = \frac{V}{N_1} dP - \frac{S}{N_1} dT = \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial P}\right)_T dP - \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial T}\right)_P dT$$

Se considerarmos que a temperatura do sistema é constante e explicitarmos a dependência do potencial químico com a pressão, temos que:

$$d\mu_1(T, P) = \frac{V}{N_1} dP$$

Para o comportamento de gás ideal:

$$\frac{V}{N_1} = \frac{RT}{P}$$

Assim, o potencial químico de gás ideal fica:

$$d\mu_1 = \frac{RT}{P} dP$$

Integrando a equação acima entre um estado inicial caracterizado por P^0 e μ^0 e um estado arbitrário caracterizado por P e μ :

$$\mu_1(T, P) - \mu_1^0(T, P^0) = RT \ln \left(\frac{P}{P^0} \right)$$

A expressão acima permite calcular a diferença de potencial químico da espécie 1 pura, admitida como gás ideal. A expressão anterior é válida somente para gases ideais puros. Utilizando como referência a expressão desenvolvida para gases ideais Gilbert Newton Lewis generalizou-a, obtendo:

$$\mu_i(T, P, x_1, x_2, \dots, x_n) = \mu_i^0(T, P^0) + RT \ln \left(\frac{\hat{f}_i(T, P, x_1, x_2, \dots, x_n)}{\hat{f}_i^0(T, P^0)} \right)$$

Em que:

$\mu_i^0(T, P^0)$ é o potencial químico de referência na pressão de referência P^0 e na temperatura do sistema, T

$\hat{f}_i^0(T, P^0)$ é a fugacidade do componente i no estado de referência na pressão de referência P^0 e na temperatura do sistema, T

$\hat{f}_i(T, P, x_1, x_2, \dots, x_n)$ é a fugacidade do componente i na pressão P , na temperatura T e na mistura de composição x_1, x_2, \dots, x_n

$\mu_i(T, P, x_1, x_2, \dots, x_n)$ é o potencial químico do componente i na pressão P , na temperatura T e na mistura de composição x_1, x_2, \dots, x_n

x_i é a fração molar do componente i .

De forma a auxiliar no tratamento de misturas multicomponente líquidas pode-se definir a atividade de um componente i como:

$$a_i(T, P, x_1, x_2, \dots, x_n) = \frac{\hat{f}_i(T, P, x_1, x_2, \dots, x_n)}{\hat{f}_i^0(T, P^0)}$$

Com essa definição, o potencial químico pode ser então reescrito na forma:

$$\mu_i(T, P, x_1, x_2, \dots, x_n) = \mu_i^0(T, P^0) + RT \ln(a_i(T, P, x_1, x_2, \dots, x_n))$$

Em que:

$\mu_i(T, P, x_1, x_2, \dots, x_n)$ é o potencial químico do componente i na pressão P , na temperatura T e na mistura de composição x_1, x_2, \dots, x_n ;

$\mu_i^0(T, P^0)$ é o potencial químico de referência na pressão de referência P^0 e na temperatura do sistema, T .

Se considerarmos que a pressão do estado de referência é igual a pressão do sistema, podemos definir o coeficiente de atividade como:

$$\frac{\hat{f}_i(T, P, x_1, x_2, \dots, x_n)}{\hat{f}_i^0(T, P)} = x_i \gamma_i(T, P, x_1, x_2, \dots, x_n)$$

Sendo:

$\gamma_i(T, P, x_1, x_2, \dots, x_n)$ o coeficiente de atividade do componente i ;

a_i a atividade do componente i ;

x_i a fração molar do componente i ;

O potencial químico pode ser então expresso na forma:

$$\mu_i(T, P, x_1, x_2, \dots, x_n) = \mu_i^0(T, P^0) + RT \ln(x_i \gamma_i(T, P, x_1, x_2, \dots, x_n)) + \int_{P^0}^P \bar{V}_i^0 dP$$

A integral expressa na equação anterior é o chamado fator de Poynting. Esse fator corrige a pressão do estado de referência de P^0 para P , como mostrado abaixo. A vantagem de se utilizar o coeficiente de atividade para se expressar a atividade de um componente se baseia na relação do primeiro com a chamada energia de Gibbs parcial molar em excesso. Para derivar essa relação é necessário introduzir o conceito de solução ou mistura ideal. Em uma mistura ideal, as forças intermoleculares entre todas

as espécies em solução são iguais. Assim, não existe diferença entre as interações de diferentes moléculas em uma solução ideal.

Se considerarmos o estado de referência de um componente i puro, o potencial químico do componente i na solução ideal será dado por:

$$\mu_{i,\text{solução ideal}}(T, P, x_1, x_2, \dots, x_n) = \mu_i^0(T, P^0) + RT \ln(x_i) + \int_{P^0}^P \bar{V}_i^0 dP$$

Donde:

$$\mu_{i,\text{solução ideal}}(T, P, x_1, x_2, \dots, x_n) = \mu_i^0(T, P) + RT \ln(x_i)$$

Em que:

$\mu_{i,\text{solução ideal}}(T, P, x_1, x_2, \dots, x_n)$ é o potencial químico do componente i na pressão P , na temperatura T e em uma solução ideal de composição x_1, x_2, \dots, x_n ;

$\mu_i^0(T, P^0)$ é o potencial químico do componente i puro, na pressão P^0 e na temperatura T .

$\mu_i^0(T, P)$ é o potencial químico do componente i puro, na pressão P e na temperatura T .

\bar{V}_i^0 é o volume parcial molar do componente i em seu estado de referência

Se mantivermos o mesmo estado de referência, o potencial químico do componente i em uma solução real de mesma composição que a referida solução ideal será:

$$\mu_i(T, P, x_1, x_2, \dots, x_n) = \mu_i^0(T, P^0) + RT \ln(x_i \gamma_i(T, P, x_1, x_2, \dots, x_n)) + \int_{P^0}^P \bar{V}_i^0 dP$$

Donde:

$$\mu_i(T, P, x_1, x_2, \dots, x_n) = \mu_i^0(T, P) + RT \ln(x_i \gamma_i(T, P, x_1, x_2, \dots, x_n))$$

Em que:

$\mu_i(T, P, x_1, x_2, \dots, x_n)$ é o potencial químico do componente i na pressão P , na temperatura T e em uma solução real de composição x_1, x_2, \dots, x_n ;

$\mu_i^0(T, P^0)$ é o potencial químico do componente i puro, na pressão P^0 e na temperatura T .

$\mu_i^0(T, P)$ é o potencial químico do componente i puro, na pressão P e na temperatura T .

\bar{V}_i^0 é o volume parcial molar do componente i em seu estado de referência

Uma propriedade termodinâmica em excesso é definida como sendo a diferença entre a propriedade termodinâmica considerando-se uma solução real e a mesma propriedade considerada para uma solução ideal. Para o potencial químico, a propriedade em excesso pode se expressa como:

$$\mu_i(T, P, x_1, x_2, \dots, x_n) - \mu_{i, \text{solução ideal}}(T, P, x_1, x_2, \dots, x_n) = \bar{G}_i - \bar{G}_{i, \text{solução ideal}} = \bar{G}_i^E$$

Em que:

\bar{G}_i^E é a energia de Gibbs parcial molar em excesso;

\bar{G}_i é a energia de Gibbs parcial molar da solução real;

$\bar{G}_{i, \text{solução ideal}}$ é a energia de Gibbs parcial molar da solução ideal.

Desenvolvendo a expressão acima e utilizando a definição de propriedade parcial molar é possível concluir que:

$$\bar{G}_i^E = RT \ln(\gamma_i(T, P, x_1, x_2, \dots, x_n)) = \left(\frac{\partial G^E}{\partial N_i} \right)_{P, T, N_{j \neq i}}$$

A expressão anterior correlaciona o coeficiente de atividade e, conseqüentemente, a atividade do componente i com a energia de Gibbs total em excesso do sistema em questão. A energia de Gibbs total em excesso é fornecida por modelos termodinâmicos. Podemos citar como exemplos os modelos NRTL, UNIQUAC e UNIFAC. Posteriormente, neste trabalho, abordaremos de forma mais detalhada os modelos termodinâmicos de energia de Gibbs em excesso, específicos para sistemas eletrolíticos.

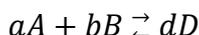
Nas próximas seções, omitiremos a dependência dos potenciais químicos, da atividade e do coeficiente de atividade com a temperatura, pressão e composição. Tais dependências podem ser eventualmente explicitadas novamente visando tornar algumas etapas do desenvolvimento mais compreensíveis.

2.3 Equilíbrio Químico

Este trabalho tratará do fenômeno da precipitação de sais. Os cálculos para prever a precipitação de um sal se baseiam no formalismo termodinâmico do equilíbrio químico. A dissociação e a precipitação de um sal em solução aquosa podem ser tratadas de forma similar ao equilíbrio químico. Assim, antes de abordar a precipitação

de saís propriamente dita, torna-se necessário apresentar aspectos importantes do formalismo termodinâmico do equilíbrio químico.

Considere-se a seguinte reação química em equilíbrio:



Podemos definir então a variável v_i , chamada de coeficiente estequiométrico do componente i . Para os reagentes, o coeficiente estequiométrico tem valor negativo, por exemplo, $-a$ para o composto A na reação acima. Já para os produtos, o coeficiente estequiométrico apresenta valor positivo, $+d$ para o composto D na reação acima. Pode-se escrever a seguinte igualdade:

$$d\chi = \frac{dN_A}{v_A} = \frac{dN_B}{v_B} = \frac{dN_D}{v_D} = \frac{dN_i}{v_i}$$

Em que:

χ - grau de avanço da reação;

N_i - número de mols do componente i (componentes A , B ou D na reação exemplificada acima).

Como expressões para a energia de Gibbs G e do grau de avanço da reação χ , temos:

$$dG = -S dT + V dP + \sum_i \mu_i dN_i$$

$$v_i d\chi = dN_i$$

Substituindo, temos:

$$dG = -S dT + V dP + \sum_i \mu_i v_i d\chi$$

Sendo:

G - energia de Gibbs do sistema;

T - temperatura do sistema;

P - pressão do sistema;

S - entropia do sistema ;

V - volume do sistema;

N_i - número de mols do componente i ;

μ_i - potencial químico do componente i .

Por outro lado, sabe-se que para que determinado sistema termodinâmico esteja em equilíbrio é necessário que sua energia de Gibbs seja mínima, nesse ponto sua derivada é zero, ou seja, pode-se escrever:

$$dG = -S dT + V dP + \sum_i \mu_i v_i d\chi = 0$$

Considerando a condição necessária para o equilíbrio a temperatura e pressão constantes, a equação pode ser simplificada para:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \chi}\right)_{T,P} = 0 = \sum_i \mu_i v_i$$

Donde:

$$\sum_i \mu_i v_i = 0$$

Empregando-se, então, a expressão desenvolvida para o potencial químico:

$$\mu_i = \mu_i^0(T, P^0) + RT \ln(a_i) = \mu_i^0(T, P^0) + RT \ln(x_i \gamma_i) + \int_{P^0}^P \bar{V}_i^0 dP$$

Sendo:

μ_i - potencial químico do componente i ;

$\mu_i^0(T, P^0)$ - potencial químico do componente i no estado de referência na pressão P^0 e na temperatura T

$R \left(8,31 \frac{J}{mol \cdot K}\right)$ - constante universal dos gases perfeitos;

T (K) – temperatura;

a_i - atividade do componente i ;

x_i – fração molar do componente i

γ_i – coeficiente de atividade do componente i

Substituindo a expressão para o potencial químico e desenvolvendo, temos:

$$\sum_i \mu_i v_i = \sum_i v_i \mu_i^0 + R T \sum_i v_i \ln(a_i) = 0$$

$$\sum_i v_i \mu_i^0 + R T \sum_i \ln(a_i^{v_i}) = 0$$

$$\sum_i v_i \mu_i^0 + R T \ln\left(\prod_i (a_i^{v_i})\right) = 0$$

$$\ln\left(\prod_i (a_i^{v_i})\right) = \frac{-\sum_i v_i \mu_i^0}{R T} = \frac{-\Delta \bar{G}^0}{R T}$$

Finalmente obtemos:

$$\prod_i (a_i^{v_i}) = \exp\left(\frac{-\sum_i v_i \mu_i^0}{R T}\right) = K(T)$$

Sendo:

$K(T)$ - constante de equilíbrio da reação, função unicamente de T , dado que os estados referência são de substâncias puras a pressão P^0

Pode-se escrever ainda:

$$\sum_i v_i \mu_i^0 = \Delta \bar{G}^0$$

Logo, substituindo-se, temos:

$$K(T) = \exp\left(\frac{-\Delta \bar{G}^0}{R T}\right) = \prod_i (a_i^{v_i})$$

Em que:

$\Delta \bar{G}^0$ - variação da energia de Gibbs padrão da reação.

O $\Delta \bar{G}^0$ é, portanto, a diferença entre a energia de Gibbs molar dos produtos e dos reagentes de uma reação, ponderados pelos seus coeficientes estequiométricos, quando cada um desses compostos se encontra em seus estados de referência. Normalmente, o estado de referência de cada espécie corresponde ao composto puro, na pressão e na temperatura do sistema. Uma vez que a pressão do estado de referência é fixa, $\Delta \bar{G}^0$ é função somente da temperatura do sistema.

A constante de equilíbrio pode ser obtida da variação da energia de Gibbs da reação. O $\Delta \bar{G}^0$, por sua vez, pode ser obtido através da soma, ponderada pelos coeficientes estequiométricos, das energias de Gibbs de formação, $\Delta \bar{G}_{fi}^0$, dos compostos envolvidos na reação. O $\Delta \bar{G}_f^0$, corresponde à variação da energia de Gibbs que ocorre na reação em que um mol de um único composto, por exemplo, metano, é formado a partir dos elementos que o constituem, por exemplo, carbono e hidrogênio, considerando todos os compostos nos seus estados padrão à mesma temperatura.

A constante de equilíbrio da reação em temperaturas de interesse é calculada a partir da expressão para corrigir o valor do $\Delta \bar{G}^0$ da temperatura tabelada para a temperatura desejada. A expressão adotada é conhecida como equação de Van't Hoff e é dada por:

$$\left(\frac{d \ln K}{dT} \right) = \frac{d \left(\frac{-\Delta \bar{G}^0}{RT} \right)}{dT} = \frac{\Delta \bar{H}^0}{RT^2}$$

Em que:

$\Delta \bar{H}^0$ - variação da entalpia do estado de referência da reação;

R - constante universal dos gases perfeitos;

T - temperatura.

A variação da entalpia de estado de referência de reação, $\Delta \bar{H}^0$, pode ser calculada através das entalpias de formação de cada componente, $\Delta \bar{H}_{fi}^0$. Esse cálculo é feito de forma análoga ao cálculo da variação da energia de Gibbs da reação, $\Delta \bar{G}^0$, a partir das energias de Gibbs de formação de cada componente, $\Delta \bar{G}_{fi}^0$. Também de forma análoga, o $\Delta \bar{H}_{fi}^0$ corresponde à variação da entalpia que ocorre na reação em que um mol de um único composto é formado a partir dos elementos que o constituem, considerando todos os compostos nos seus estados padrão à mesma temperatura. Os valores de $\Delta \bar{H}_{fi}^0$ também são disponibilizados em tabelas para uma determinada temperatura. Dessa forma, é possível calcular $\Delta \bar{H}^0$ para a temperatura tabelada, normalmente 298,15 K.

O cálculo de $\Delta \bar{H}^0$ com a temperatura é feito através da equação de Kirchhoff:

$$\Delta \bar{H}^0(T) = \Delta \bar{H}^0(T_0) + \int_{T_0}^T \Delta C_p dT$$

Em que:

T_0 - temperatura padrão tabelada;

T - temperatura na qual se deseja obter variação da entalpia de referência da reação;

$\Delta \bar{H}^0(T_0)$ - variação da entalpia padrão da reação na temperatura padrão T_0 ;

$\Delta\bar{H}^0(T)$ - variação da entalpia de referência da reação na temperatura T ;

ΔC_p - soma, ponderada pelos coeficientes estequiométricos, da capacidade calorífica de reagentes e produtos nos respectivos estados de referência, expressa em função da temperatura T .

Portanto, para que $\Delta\bar{H}^0$ possa ser calculado, é necessário que se disponham de expressões para a capacidade calorífica em função da temperatura, para todos os compostos envolvidos na reação química de interesse. Uma possível aproximação é considerar que o termo ΔC_p varia pouco com a temperatura, sendo aproximado como uma constante.

2.4 Termodinâmica de sistemas eletrolíticos

A termodinâmica dos sistemas eletrolíticos apresenta algumas especificidades em relação à termodinâmica utilizada para tratar sistemas não eletrolíticos. A concentração de soluções salinas pode ser medida em 3 escalas diferentes. A primeira delas é a usual fração molar, definida como

$$x_i = \frac{\text{Número de mols da espécie } i}{\text{Número de mols total da solução}}$$

Sendo:

x_i a fração molar da espécie i .

A concentração de tais soluções também pode ser expressa em escala de molalidade, isto é:

$$m_i = \frac{\text{Número de mols da espécie } i}{\text{Massa do solvente}}$$

Sendo:

m_i a molalidade da espécie i . A massa do solvente é, normalmente, expressa em kg.

Por fim, a concentração também pode ser expressa em escala de molaridade, ou seja:

$$M_i = \frac{\text{Número de mols da espécie } i}{\text{Volume da solução}}$$

Sendo:

M_i a molaridade da espécie i .

Das escalas em questão, as mais convenientes são as escalas de molalidade e de fração molar. A escala de molaridade não é conveniente uma vez que o volume da solução é função da temperatura e composição do sistema. Essa dependência não existe quando se utiliza a escala de fração molar ou de molalidade. Isso explica, portanto, porque a grande maioria dos cálculos e dados referentes à termodinâmica de sistemas salinos estão expressos nessas duas últimas escalas. Na maioria dos cálculos apresentados neste trabalho, emprega-se a fração molar como unidade de concentração

O potencial químico de um íon i em solução pode ser expresso então como:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln(x_i \gamma_i) + \int_{P^0}^P \bar{V}_i^0 dP$$

Desprezando-se o fator de Poynting:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln(x_i \gamma_i)$$

Em que:

μ_i é o potencial químico do íon i ;

μ_i^0 é o potencial químico do íon i em seu estado de referência na temperatura do sistema e na pressão P^0 ;

x_i é a fração molar do íon i ;

γ_i é o coeficiente de atividade do íon i .

O potencial químico no estado de referência, μ_i^0 , corresponde ao potencial químico do íon i puro, ou seja, $x_i = 1$ e $\gamma_i = 1$. É claro que tal estado de referência não é fisicamente possível, sendo um estado puramente hipotético. Entretanto sua definição é útil pois mantém a consistência com a definição do estado de referência utilizada para compostos moleculares.

É um erro comum considerar que o estado de referência corresponde ao potencial químico do íon i , na temperatura do sistema e na pressão P^0 , a diluição infinita. À diluição infinita, o potencial químico do íon i é igual a $-\infty$. (PRAUSNITZ; LICHTENTHALER; AZEVEDO, 1999)

É possível reescrever a expressão para o potencial químico do íon i utilizando a escala de molalidade ao invés da fração molar. Entretanto, caso isso seja feito, o estado de referência será diferente do estado de referência utilizado quando a concentração é medida em fração molar. Nesse caso, o estado de referência corresponderia à uma solução hipotética ideal de molalidade unitária. Por fim, é importante destacar que caso a molalidade seja utilizada como escala de concentração, o coeficiente de atividade que multiplica a molalidade será diferente do coeficiente de atividade que multiplica a fração molar de i . De forma análoga, também é possível utilizar a escala de molaridade, apesar dessa escala ser pouco conveniente.

Para os íons dissolvidos em solução, é comum utilizar o chamado coeficiente de atividade assimétrico ao invés do coeficiente de atividade convencional, normalmente utilizado na termodinâmica, assim definimos:

$$\gamma_i^* = \frac{\gamma_i}{\gamma_i^\infty}$$

Em que:

γ_i é o coeficiente de atividade do íon i , com normalização simétrica;

γ_i^* é o coeficiente de atividade assimétrico do íon i ;

γ_i^∞ é o coeficiente de atividade do íon i à diluição infinita, com normalização simétrica;

A denominação de coeficiente de atividade assimétrico se baseia no fato de que γ_i^* apresenta valor unitário quando a solução de i encontra-se infinitamente diluída. Historicamente, o uso de γ_i^* no lugar de γ_i está relacionado à possibilidade da determinação experimental dos coeficientes de atividade de sais por meio de células eletroquímicas. Empregando-se γ_i^* , a expressão para o potencial químico do íon i pode ser reescrita então como:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln(x_i \gamma_i)$$

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln\left(x_i \frac{\gamma_i}{\gamma_i^\infty} \gamma_i^\infty\right)$$

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln(\gamma_i^\infty) + RT \ln\left(x_i \frac{\gamma_i}{\gamma_i^\infty}\right)$$

$$\mu_i = \mu_i^* + RT \ln\left(x_i \frac{\gamma_i}{\gamma_i^\infty}\right)$$

$$\mu_i = \mu_i^* + RT \ln(x_i \gamma_i^*) = \mu_i^* + RT \ln(a_i^*)$$

Em que:

μ_i^* é o potencial químico assimétrico do íon i no seu estado de referência;

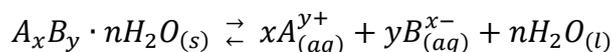
a_i^* é atividade do íon i calculada com o coeficiente de atividade assimétrico;

$$\mu_i^* = \mu_i^0 + RT \ln(\gamma_i^\infty) .$$

Diferentemente de μ_i^0 , o potencial químico μ_i^* não possui uma interpretação física clara, sendo a definição algébrica explicitada acima.

2.5 Precipitação de sais

Uma vez que desejamos tratar do equacionamento para a precipitação de sais, podemos considerar o seguinte equilíbrio químico:



Em que:

$A_x B_y \cdot nH_2O_{(s)}$ corresponde a um sal hipotético $A_x B_y$ hidratado com n moléculas de água, sólido;

n é o número de hidratação;

$A_{(aq)}^{y+}$ corresponde ao cátion de valência y em solução aquosa;

$B_{(aq)}^{x-}$ corresponde ao ânion de valência x em solução aquosa;

$H_2O_{(l)}$ corresponde a água de hidratação do sal.

Utilizando a equação apresentada anteriormente para o potencial químico, podemos escrever o conjunto de equações para o potencial químico de cada uma das espécies envolvidas no equilíbrio:

$$\mu_{A_x B_y \cdot nH_2O} = \mu_{A_x B_y \cdot nH_2O}^0 + RT \ln(a_{A_x B_y \cdot nH_2O})$$

$$\mu_{A^{y+}} = \mu_{A^{y+}}^0 + RT \ln(a_{A^{y+}})$$

$$\mu_{B^{x-}} = \mu_{B^{x-}}^0 + RT \ln(a_{B^{x-}})$$

$$\mu_{H_2O} = \mu_{H_2O}^0 + RT \ln(a_{H_2O})$$

$$a_{A_x B_y \cdot nH_2O} = x_{A_x B_y \cdot nH_2O} \gamma_{A_x B_y \cdot nH_2O}$$

$$a_{A^{y+}} = x_{A^{y+}} \gamma_{A^{y+}}$$

$$a_{B^{x-}} = x_{B^{x-}} \gamma_{B^{x-}}$$

$$a_{H_2O} = x_{H_2O} \gamma_{H_2O}$$

Em que:

$\mu_{A_x B_y \cdot nH_2O}$ - potencial químico do sal hidratado;

μ_{H_2O} - potencial químico da água;

$\mu_{A^{y+}}$ - potencial químico do cátion;

$\mu_{B^{x-}}$ - potencial químico do ânion;
 $\mu_{A_x B_y \cdot n H_2 O}^0$ - potencial químico do sal hidratado em seu estado de referência;
 $\mu_{H_2 O}^0$ - potencial químico da água em seu estado de referência;
 $\mu_{A^{y+}}^0$ - potencial químico do cátion em seu estado de referência;
 $\mu_{B^{x-}}^0$ - potencial químico do ânion em seu estado de referência;
 R - constante universal dos gases perfeitos;
 $a_{A_x B_y \cdot n H_2 O}$ - atividade do sal hidratado (sólido);
 $a_{H_2 O}$ - atividade da água (líquida);
 $a_{A^{y+}}$ - atividade do ânion (em solução);
 $a_{B^{x-}}$ - atividade do cátion (em solução);
 $x_{A_x B_y \cdot n H_2 O}$ - fração molar do sal hidratado;
 $x_{H_2 O}$ - fração molar da água;
 $x_{A^{y+}}$ - fração molar do cátion;
 $x_{B^{x-}}$ - fração molar do ânion;
 $\gamma_{A_x B_y \cdot n H_2 O}$ - coeficiente de atividade do sal hidratado;
 $\gamma_{H_2 O}$ - coeficiente de atividade da água;
 $\gamma_{A^{y+}}$ - coeficiente de atividade do cátion;
 $\gamma_{B^{x-}}$ - coeficiente de atividade do ânion.

O potencial químico da água em seu estado de referência, $\mu_{H_2 O}^0$, corresponde ao potencial químico da água como um líquido puro. Já o potencial químico do sal hidratado em seu estado de referência, $\mu_{A_x B_y \cdot n H_2 O}^0$, corresponde ao potencial químico do sólido puro. O potencial químico do cátion em seu estado de referência, $\mu_{A^{y+}}^0$, corresponde ao potencial químico do cátion A^{y+} puro. Esse último estado é hipotético, uma vez que não é fisicamente realizável, entretanto, seu uso torna a expressão do potencial químico de um íon consistente com as expressões dos potenciais químicos dos sólidos e das outras espécies moleculares. Também é possível considerar o estado de referência do cátion A^{y+} como sendo o cátion A^{y+} formando uma solução ideal com o solvente ($\gamma_{A^{y+}} = 1$), no caso a água, em concentração unitária. Caso a concentração do íon seja dada pela sua fração molar, os dois estados de referência são idênticos uma vez que para $x_{A^{y+}} = 1$ temos o cátion A^{y+} puro. Já se a concentração do íon for expressa na escala de molalidade o estado de referência corresponderá à uma solução ideal ($\gamma_{A^{y+}} = 1$) do cátion A^{y+} em água na concentração de 1 molal (mol/kg). O potencial químico do ânion em seu estado de referência, $\mu_{B^{x-}}^0$, é interpretado de forma análoga ao potencial químico do cátion, $\mu_{A^{y+}}^0$.

Uma vez que o composto é considerado puro no estado de referência, seu respectivo potencial químico dependerá somente da temperatura T e da pressão P^0 . Normalmente a pressão é fixada em 1 bar. Entretanto, nas referências mais antigas é comum que a pressão seja fixada em 1 atm. Em alguns casos a pressão pode ser ainda

considerada como igual à pressão do sistema real em questão. Já a temperatura normalmente é sempre considerada igual à temperatura do sistema real em questão.

Como visto anteriormente, pode-se definir:

$$\gamma_{A^{y+}}^* = \frac{\gamma_{A^{y+}}}{\gamma_{A^{y+}}^\infty}$$

Em que:

$\gamma_{A^{y+}}$ - coeficiente de atividade do cátion A^{y+} ;

$\gamma_{A^{y+}}^*$ - coeficiente de atividade assimétrico do cátion A^{y+} ;

$\gamma_{A^{y+}}^\infty$ - coeficiente de atividade do cátion A^{y+} à diluição infinita.

Assim sendo, utilizando-se o coeficiente de atividade assimétrico, o potencial químico do cátion A^{y+} da reação considerada, pode ser reescrito como:

$$\mu_{A^{y+}} = \mu_{A^{y+}}^0 + R T \ln(x_{A^{y+}} \gamma_{A^{y+}})$$

$$\mu_{A^{y+}} = \mu_{A^{y+}}^0 + R T \ln\left(x_{A^{y+}} \frac{\gamma_{A^{y+}}}{\gamma_{A^{y+}}^\infty} \gamma_{A^{y+}}^\infty\right)$$

$$\mu_{A^{y+}} = \mu_{A^{y+}}^0 + R T \ln(\gamma_{A^{y+}}^\infty) + R T \ln\left(x_{A^{y+}} \frac{\gamma_{A^{y+}}}{\gamma_{A^{y+}}^\infty}\right)$$

$$\mu_{A^{y+}} = \mu_{A^{y+}}^* + R T \ln\left(x_{A^{y+}} \frac{\gamma_{A^{y+}}}{\gamma_{A^{y+}}^\infty}\right)$$

$$\mu_{A^{y+}} = \mu_{A^{y+}}^* + R T \ln(x_{A^{y+}} \gamma_{A^{y+}}^*) = \mu_{A^{y+}}^* + R T \ln(a_{A^{y+}}^*)$$

Em que:

$\mu_{A^{y+}}^*$ - potencial químico assimétrico do cátion A^{y+} no seu estado de referência;

$a_{A^{y+}}^*$ - atividade do cátion A^{y+} calculada com o coeficiente de atividade assimétrico.

De forma análoga, a partir da expressão para o ânion B^{x-} , pode-se obter:

$$\mu_{B^{x-}} = \mu_{B^{x-}}^* + R T \ln(x_{B^{x-}} \gamma_{B^{x-}}^*) = \mu_{B^{x-}}^* + R T \ln(a_{B^{x-}}^*)$$

A partir dos potenciais químicos das espécies envolvidas no equilíbrio descrito acima, podemos escrever (THOMSEN, 2009), tendo como base a estequiometria, a energia de Gibbs total da solução:

$$G_{\text{solução}} = n \mu_{\text{H}_2\text{O}} + x \mu_{\text{A}^{y+}} + y \mu_{\text{B}^{x-}}$$

Em que:

$G_{\text{solução}}$ (J) - energia de Gibbs total da solução.

Também é possível escrever a energia de Gibbs total do sal sólido n -hidratado

$$G_{\text{sólido}} = 1 \mu_{\text{A}_x\text{B}_y \cdot n\text{H}_2\text{O}}$$

Em que:

$G_{\text{sólido}}$ - energia de Gibbs total do sólido $\text{A}_x\text{B}_y \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

A variação de energia de Gibbs entre o sal sólido e dos íons em solução será:

$$\Delta \bar{G} = \mu_{\text{A}_x\text{B}_y \cdot n\text{H}_2\text{O}} - n \mu_{\text{H}_2\text{O}} - x \mu_{\text{A}^{y+}} - y \mu_{\text{B}^{x-}}$$

No equilíbrio, a variação da energia de Gibbs total é igual a zero, portanto:

$$\Delta \bar{G} = 0$$

Assim:

$$\mu_{\text{A}_x\text{B}_y \cdot n\text{H}_2\text{O}} = n \mu_{\text{H}_2\text{O}} + x \mu_{\text{A}^{y+}} + y \mu_{\text{B}^{x-}}$$

Substituindo os potenciais químicos obtidos das equações anteriores:

$$\begin{aligned} \mu_{\text{A}_x\text{B}_y \cdot n\text{H}_2\text{O}}^0 + R T \ln(a_{\text{A}_x\text{B}_y \cdot n\text{H}_2\text{O}}) \\ = n (\mu_{\text{H}_2\text{O}}^0 + R T \ln(a_{\text{H}_2\text{O}})) + x (\mu_{\text{A}^{y+}}^* + R T \ln(a_{\text{A}^{y+}}^*)) \\ + y (\mu_{\text{B}^{x-}}^* + R T \ln(a_{\text{B}^{x-}}^*)) \end{aligned}$$

Desenvolvendo:

$$\begin{aligned} \mu_{\text{A}_x\text{B}_y \cdot n\text{H}_2\text{O}}^0 + R T \ln(a_{\text{A}_x\text{B}_y \cdot n\text{H}_2\text{O}}) \\ = n \mu_{\text{H}_2\text{O}}^0 + n R T \ln(a_{\text{H}_2\text{O}}) + x \mu_{\text{A}^{y+}}^* + x R T \ln(a_{\text{A}^{y+}}^*) + y \mu_{\text{B}^{x-}}^* \\ + y R T \ln(a_{\text{B}^{x-}}^*) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \mu_{\text{A}_x\text{B}_y \cdot n\text{H}_2\text{O}}^0 + R T \ln(a_{\text{A}_x\text{B}_y \cdot n\text{H}_2\text{O}}) \\ = n \mu_{\text{H}_2\text{O}}^0 + R T \ln((a_{\text{H}_2\text{O}})^n) + x \mu_{\text{A}^{y+}}^* + R T \ln((a_{\text{A}^{y+}}^*)^x) + y \mu_{\text{B}^{x-}}^* \\ + R T \ln((a_{\text{B}^{x-}}^*)^y) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& x \mu_{A^{y+}}^* + y \mu_{B^{x-}}^* + n \mu_{H_2O}^0 - \mu_{A_x B_y \cdot n H_2 O}^0 \\
& = R T \ln((a_{H_2O})^n) + R T \ln((a_{A^{y+}}^*)^x) + R T \ln((a_{B^{x-}}^*)^y) \\
& \quad - R T \ln(a_{A_x B_y \cdot n H_2 O})
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& \frac{x \mu_{A^{y+}}^* + y \mu_{B^{x-}}^* + n \mu_{H_2O}^0 - \mu_{A_x B_y \cdot n H_2 O}^0}{R T} \\
& = \ln((a_{H_2O})^n) + \ln((a_{A^{y+}}^*)^x) + \ln((a_{B^{x-}}^*)^y) - \ln(a_{A_x B_y \cdot n H_2 O})
\end{aligned}$$

Como o sólido formado, $A_x B_y \cdot n H_2 O$, é puro, podemos afirmar que:

$$\begin{aligned}
x_{A_x B_y \cdot n H_2 O} &= 1 \\
\gamma_{A_x B_y \cdot n H_2 O} &= 1 \\
a_{A_x B_y \cdot n H_2 O} &= x_{A_x B_y \cdot n H_2 O} \gamma_{A_x B_y \cdot n H_2 O} = 1
\end{aligned}$$

Temos, então, que:

$$\frac{x \mu_{A^{y+}}^* + y \mu_{B^{x-}}^* + n \mu_{H_2O}^0 - \mu_{A_x B_y \cdot n H_2 O}^0}{R T} = \ln((a_{H_2O})^n) + \ln((a_{A^{y+}}^*)^x) + \ln((a_{B^{x-}}^*)^y)$$

Por fim:

$$\frac{x \mu_{A^{y+}}^* + y \mu_{B^{x-}}^* + n \cdot \mu_{H_2O}^0 - \mu_{A_x B_y \cdot n H_2 O}^0}{R T} = \ln((a_{H_2O})^n (a_{A^{y+}}^*)^x (a_{B^{x-}}^*)^y)$$

Comparando a equação deduzida acima com a deduzida para uma reação química, e abaixo transcrita:

$$\ln(K(T)) = \frac{-\Delta \bar{G}^0}{R T} = \ln\left(\prod_i (a_i^{v_i})\right)$$

Depreende-se que a variação da energia de Gibbs padrão para o equilíbrio sólido-líquido é dada por:

$$\Delta \bar{G}^0 = \mu_{A_x B_y \cdot n H_2 O}^0 - x \mu_{A^{y+}}^* - y \mu_{B^{x-}}^* - n \mu_{H_2O}^0$$

Consequentemente, a constante de equilíbrio será:

$$K(T) = \exp\left(\frac{x \mu_{A^{y+}}^* + y \mu_{B^{x-}}^* + n \mu_{H_2O}^0 - \mu_{A_x B_y \cdot n H_2O}^0}{R T}\right)$$

Como constante de equilíbrio é função somente da temperatura, a pressão do estado de referência é fixada em P^0 . Assim, para o equilíbrio sólido-líquido em questão tem-se que:

$$K(T) = (a_{H_2O})^n \cdot (a_{A^+}^*)^x \cdot (a_{B^-}^*)^y$$

Nesta equação, vemos que quanto maior for o valor dos expoentes n , x ou y , maior será a sensibilidade do equilíbrio às variações nos respectivos valores das atividades. Um grande número de sais inorgânicos mais simples, como $NaCl$, $CaCl_2$ ou $MgCl_2$, apresentam x ou y baixos, na faixa de 1, 2 e, às vezes, 3. Entretanto esses mesmos sais apresentam muitas formas hidratadas que podem conter um grande número de moléculas de água, como por exemplo o $MgCl_2 \cdot 8H_2O$. Portanto, é importante que a atividade da água seja descrita com a maior acurácia possível de forma a garantir a modelagem matemática adequada da precipitação dos sais com maiores números de hidratação.

Na termodinâmica de sistemas eletrolíticos é comum a utilização do coeficiente de atividade médio molar $\gamma_{\pm, A_x B_y}$, definido na equação abaixo. De forma análoga também é possível definir um coeficiente de atividade médio molal, utilizando para isso os respectivos coeficientes de atividade molais.

$$\gamma_{\pm, A_x B_y} = (\gamma_{A^{y+}}^x \gamma_{B^{x-}}^y)^{\frac{1}{x+y}}$$

Em que:

$\gamma_{\pm, A_x B_y}$ - coeficiente de atividade médio molar do sal $A_x B_y$, em referências simétricas;

$\gamma_{A^{y+}}$ - coeficiente de atividade simétrico do cátion A^{y+} ;

$\gamma_{B^{x-}}$ - coeficiente de atividade simétrico do ânion B^{x-} ;

x - coeficiente estequiométrico do cátion A^{y+} ;

y - coeficiente estequiométrico do ânion B^{x-} .

De forma análoga, também podemos definir um coeficiente de atividade médio molar em referências assimétricas, assim:

$$\gamma_{\pm, A_x B_y}^* = ((\gamma_{A^{y+}}^*)^x (\gamma_{B^{x-}}^*)^y)^{\frac{1}{x+y}}$$

Em que:

$\gamma_{\pm, A_x B_y}^*$ - coeficiente de atividade médio molar do sal $A_x B_y$, em referências assimétricas;

- $\gamma_{A^{y+}}^*$ - coeficiente de atividade assimétrico do cátion A^{y+} ;
- $\gamma_{B^{x-}}^*$ - coeficiente de atividade assimétrico do ânion B^{x-} ;
- x - coeficiente estequiométrico do cátion A^{y+} ;
- y - coeficiente estequiométrico do ânion B^{x-} .

Como mostrado anteriormente, a constante de equilíbrio $K(T)$ para determinada temperatura pode ser calculada com as equações de Van't Hoff e de Kirchhoff. Para isso é necessário que estejam disponíveis os valores de $\Delta\bar{G}^0(T_0)$, $\Delta\bar{H}^0(T_0)$ e ΔC_p . Os valores de $\Delta\bar{G}^0(T_0)$ e $\Delta\bar{H}^0(T_0)$ podem ser calculados a partir das respectivas propriedades de formação, $\Delta\bar{G}_f^0(T_0)$ e $\Delta\bar{H}_f^0(T_0)$, dos compostos envolvidos na precipitação. As propriedades de formação, por sua vez, são compiladas e disponibilizadas em tabelas. Juntamente com as propriedades de formação, também são listadas as capacidades caloríficas. Existem tabelas que tratam exclusivamente das propriedades de sais inorgânicos (D. D. WAGMAN et al., 1965, 1966, 1968, 1969, 1971, 1981; R. H. SCHUMM et al., 1973; V. B. PARKER; D. D. WAGMAN; W. H. EVANS, 1971). Entretanto, devido ao grande número de sais e de suas inúmeras formas hidratadas, nem sempre as propriedades necessárias estão disponíveis. Não estão disponíveis, por exemplo, os valores de $\Delta\bar{G}_f^0$ de diversas formas hidratadas do $CaCl_2$ (V. B. PARKER; D. D. WAGMAN; W. H. EVANS, 1971) e o $NaCl_2 \cdot 2H_2O$ sequer é listado nos compostos derivados do sódio (D. D. WAGMAN et al., 1981).

Dadas as dificuldades técnicas apresentadas no parágrafo anterior, normalmente emprega-se uma estratégia diferente para se obter a constante de equilíbrio $K(T)$. Nessa estratégia, assume-se que a constante de equilíbrio assume determinada forma funcional com parâmetros que deverão ser estimados. A estimação desses parâmetros pode ser feita concomitantemente à estimação dos parâmetros do modelo termodinâmico utilizado para calcular as atividades. Também é possível estimar os parâmetros da constante de equilíbrio após a estimação dos parâmetros do modelo termodinâmico. Em ambos os casos, naturalmente, o ajuste visa a descrição adequada dos dados de equilíbrio sólido-líquido. Posteriormente este ponto será analisado de forma mais detalhada.

Uma das formas funcionais utilizada para a $K(T)$, adotada pelo simulador de processos AspenPlus, é:

$$K_1(T) = \exp \left[A_1 + \left(\frac{B_1}{T} \right) + (C_1 \ln(T)) + (D_1 T) \right]$$

Sendo:

A_1, B_1, C_1 e D_1 - parâmetros a serem ajustados;

T (K) – temperatura.

Outra possível forma funcional para $K(T)$, esta utilizada pelo simulador geoquímico PHREEQC, é:

$$K_2(T) = 10 \left[A_2 + (B_2 \cdot T) + \left(\frac{C_2}{T} \right) + (D_2 \cdot \log(T)) + \left(\frac{E_2}{T^2} \right) + (F_2 \cdot T^2) \right]$$

Sendo

A_2, B_2, C_2, D_2, E_2 e F_2 - parâmetros a serem ajustados;

T (K) – temperatura.

São ainda propostas na literatura outras formas, funcionais ligeiramente diferentes, para representar a constante de equilíbrio $K(T)$. Uma delas (LI et al., 2016) considera que a energia de Gibbs do estado de referência de qualquer espécie i é dada por :

$$\bar{G}_i^0(t) = A_{3i} \cdot (t - t \cdot \ln(t)) - B_{3i} \cdot \frac{t^2}{2} - C_{3i} \cdot \frac{t^3}{6} - D_{3i} \cdot \frac{t^4}{12} - \frac{E_{3i}}{2 \cdot t} + F_{3i} - I_{3i} \cdot t$$

$$t = \frac{T}{1000}$$

Sendo:

$A_{3i}, B_{3i}, C_{3i}, D_{3i}, E_{3i}, F_{3i}$, e I_{3i} - parâmetros a serem ajustados para cada espécie i ;

T – temperatura.

A partir da energia de Gibbs do estado de referência da espécie i , em função da temperatura, é simples calcular a variação da energia de Gibbs de reação, $\Delta \bar{G}^0(t)$, para o equilíbrio sólido-líquido. Conforme já mostrado anteriormente, a constante de equilíbrio será então:

$$K_3(T) = \exp\left(\frac{-\Delta G^0(t)}{RT}\right)$$

No caso da equação para a energia de Gibbs do estado de referência da espécie i , o ajuste dos parâmetros é feito de forma diferente do procedimento para $K_1(T)$ e $K_2(T)$. A partir de $G_i^0(t)$ é possível derivar expressões para $\bar{H}_i^0(t)$, $\bar{S}_i^0(t)$ e $Cp_i^0(t)$, como:

$$\bar{H}_i^0(t) = A_{3i} \cdot t + B_{3i} \cdot \frac{t^2}{2} + C_{3i} \cdot \frac{t^3}{3} + D_{3i} \cdot \frac{t^4}{4} - \frac{E_{3i}}{t} + F_{3i}$$

$$\bar{S}_i^0(t) = A_{3i} \cdot \ln(t) + B_{3i} \cdot t + C_{3i} \cdot \frac{t^2}{2} + D_{3i} \cdot \frac{t^3}{3} - \frac{E_{3i}}{2 \cdot t^2} + I_{3i}$$

$$Cp_i^0(t) = A_{3i} + B_{3i} \cdot t + C_{3i} \cdot t^2 + D_{3i} \cdot t^3 + \frac{E_{3i}}{t^2}$$

Para o caso de um íon em solução aquosa, os parâmetros $A_{3i}, B_{3i}, C_{3i}, D_{3i}$ e E_{3i} são determinados através do ajuste da capacidade calorífica. A capacidade calorífica, por sua vez, é calculada com base na equação de Helgeson–Kirkham–Flowers (HELGESON; KIRKHAM; FLOWERS, 1981; LI et al., 2016; SHOCK; HELGESON, 1988) em uma faixa de temperatura entre 273,15 K a 523,15 K. Os parâmetros F_{3i} e I_{3i} são

calculados de forma que $\bar{H}_i^0(t)$ e $\bar{S}_i^0(t)$ forneçam os valores tabelados padrão $\bar{H}_i^0(T = 298,15 K)$ e $\bar{S}_i^0(T = 298,15 K)$.

Já para um sal sólido, em que se conhece sua capacidade calorífica em função da temperatura, os parâmetros A_{3i} , B_{3i} , C_{3i} , D_{3i} e E_{3i} podem ser obtidos a partir de dados experimentais ou calorimetria. Para sais anidros, a capacidade calorífica normalmente está disponível em tabelas, o que não ocorre com sais hidratados. Para o caso de sais hidratados, a capacidade calorífica é estimada com a seguinte equação:

$$Cp_{A_xB_y \cdot nH_2O}^0(t) = Cp_{A_xB_y}^0(t) + n Cp_{H_2O}^0$$

Sendo:

$Cp_{A_xB_y}^0(t)$ - capacidade calorífica do sal A_xB_y (anidro), para a temperatura $t = (T/1000)$;

$Cp_{A_xB_y \cdot nH_2O}^0(t)$ - capacidade calorífica do sal $A_xB_y \cdot nH_2O$ (hidratado), para a temperatura t ;

$Cp_{H_2O}^0$ - contribuição de uma molécula de água da estrutura cristalina para a capacidade calorífica do sal hidratado.

O valor de $Cp_{H_2O}^0$ é fixado em $43,5 J/mol K$ (ARCHER, 1992; LI et al., 2016) sendo, portanto, considerado independente da temperatura. Por fim, os parâmetros F_{3i} e I_{3i} são ajustados para que o modelo descreva adequadamente o equilíbrio sólido-líquido do sal em questão.

3 - Modelo NRTL-Eletrólitos

Para melhor compreender o modelo NRTL para eletrólitos, chamado aqui de NRTL-Eletrólitos (eNRTL) é interessante analisar primeiro o modelo NRTL (Non-Randon-Two-Liquid), modelo usado normalmente para descrever soluções líquidas não ideais.

O modelo NRTL para uma mistura binária, contendo as moléculas 1 e 2 será descrito e, depois, generalizado para misturas multicomponentes. O modelo eNRTL será apresentado para um sistema simples composto por um único sal em solução aquosa. Por fim, ele será generalizado para sistemas multicomponente que contêm solvente, co-solventes e múltiplos sais.

3.1 Modelo NRTL para uma mistura binária

O modelo NRTL é fundamentado na seguinte equação de composição local, tendo-se o componente 1 como fluido central:

$$\frac{x_{21}}{x_{11}} = \frac{x_2 e^{\left(\frac{-\alpha_{12}g_{21}}{RT}\right)}}{x_1 e^{\left(\frac{-\alpha_{12}g_{11}}{RT}\right)}}$$

Em que:

x_{21} é a fração molar da molécula 2 nas proximidades da molécula 1;

x_{11} é a fração molar da molécula 1 nas proximidades da molécula 1;

x_2 é a fração molar da molécula 2 na mistura;

x_1 é a fração molar da molécula 1 na mistura;

α_{12} é uma constante característica da não aleatoriedade da mistura, sendo um parâmetro simétrico, ou seja, $\alpha_{12} = \alpha_{21} = \alpha$;

g_{21} é a energia de interação entre as moléculas 1 e 2;

g_{11} é a energia de interação entre as moléculas 1 e 1.

Essencialmente, essa equação dá a relação entre as frações molares locais x_{21} e x_{11} do fluido central tipo 1. O significado das frações molares locais, da constante de não aleatoriedade e das energias de interação entre moléculas ficarão mais claros no decorrer do texto. A forma dessa equação é assumida a priori no modelo NRTL, baseando-se em uma equação similar utilizada no modelo de Wilson. Para o fluido central tipo 2, trocando-se os índices:

$$\frac{x_{12}}{x_{22}} = \frac{x_1 e^{\left(\frac{-\alpha_{12}g_{12}}{RT}\right)}}{x_2 e^{\left(\frac{-\alpha_{12}g_{22}}{RT}\right)}}$$

Em que:

x_{12} é a fração molar da molécula 1 nas proximidades da molécula 2;

x_{22} é a fração molar da molécula 2 nas proximidades da molécula 2;

- x_2 é a fração molar da molécula 2 na mistura;
- x_1 é a fração molar da molécula 1 na mistura;
- α_{12} é uma constante característica da não aleatoriedade da mistura;
- g_{12} é a energia de interação entre as moléculas 2 e 1;
- g_{22} é a energia de interação entre as moléculas 2 e 2.

Utiliza-se agora a teoria de dois líquidos (*two liquid*) de Scott (SCOTT, 1956). Nessa teoria, assume-se que a mistura binária apresenta dois tipos distintos de células, uma com a molécula 1 no centro e outra com a molécula 2 no centro, como indicado na Figura 3.1. Os componentes ao redor dessa molécula central correspondem ao ambiente médio que existe nas proximidades de cada tipo de molécula em solução. Fica claro assim que a distribuição de componentes na solução não é aleatória, dependendo, conseqüentemente, dos compostos que constituem a mistura. Considerando os fluidos centrais como independentes, as frações molares locais são relacionadas através das seguintes equações:

$$x_{21} + x_{11} = 1 \quad (\text{Fluido central 1})$$

$$x_{12} + x_{22} = 1 \quad (\text{Fluido central 2})$$

Assim, para o fluido central tipo 1:

$$x_{21} + x_{11} = 1$$

$$x_{11} = 1 - x_{21}$$

Substituindo:

$$\frac{x_{21}}{1 - x_{21}} = \frac{x_2 e^{\left(\frac{-\alpha_{12}g_{21}}{RT}\right)}}{x_1 e^{\left(\frac{-\alpha_{12}g_{11}}{RT}\right)}}$$

$$x_{21}x_1 e^{\left(\frac{-\alpha_{12}g_{11}}{RT}\right)} = (1 - x_{21})x_2 e^{\left(\frac{-\alpha_{12}g_{21}}{RT}\right)}$$

$$x_{21}x_1 e^{\left(\frac{-\alpha_{12}g_{11}}{RT}\right)} = x_2 e^{\left(\frac{-\alpha_{12}g_{21}}{RT}\right)} - x_{21}x_2 e^{\left(\frac{-\alpha_{12}g_{21}}{RT}\right)}$$

$$x_{21}x_1 e^{\left(\frac{-\alpha_{12}g_{11}}{RT}\right)} + x_{21}x_2 e^{\left(\frac{-\alpha_{12}g_{21}}{RT}\right)} = x_2 e^{\left(\frac{-\alpha_{12}g_{21}}{RT}\right)}$$

$$x_{21} \left(x_1 e^{\left(\frac{-\alpha_{12}g_{11}}{RT}\right)} + x_2 e^{\left(\frac{-\alpha_{12}g_{21}}{RT}\right)} \right) = x_2 e^{\left(\frac{-\alpha_{12}g_{21}}{RT}\right)}$$

$$x_{21} = \frac{x_2 e^{\left(\frac{-\alpha_{12}g_{21}}{RT}\right)}}{x_1 e^{\left(\frac{-\alpha_{12}g_{11}}{RT}\right)} + x_2 e^{\left(\frac{-\alpha_{12}g_{21}}{RT}\right)}}$$

Dividindo por $e^{\left(\frac{-\alpha_{12}g_{11}}{RT}\right)}$

$$x_{21} = \frac{x_2 e^{\left(\frac{-\alpha_{12}(g_{21}-g_{11})}{RT}\right)}}{x_1 + x_2 e^{\left(\frac{-\alpha_{12}(g_{21}-g_{11})}{RT}\right)}}$$

Analogamente, para o fluido central tipo 2:

$$x_{12} = \frac{x_1 e^{\left(\frac{-\alpha_{12}(g_{12}-g_{22})}{RT}\right)}}{x_2 + x_1 e^{\left(\frac{-\alpha_{12}(g_{12}-g_{22})}{RT}\right)}}$$

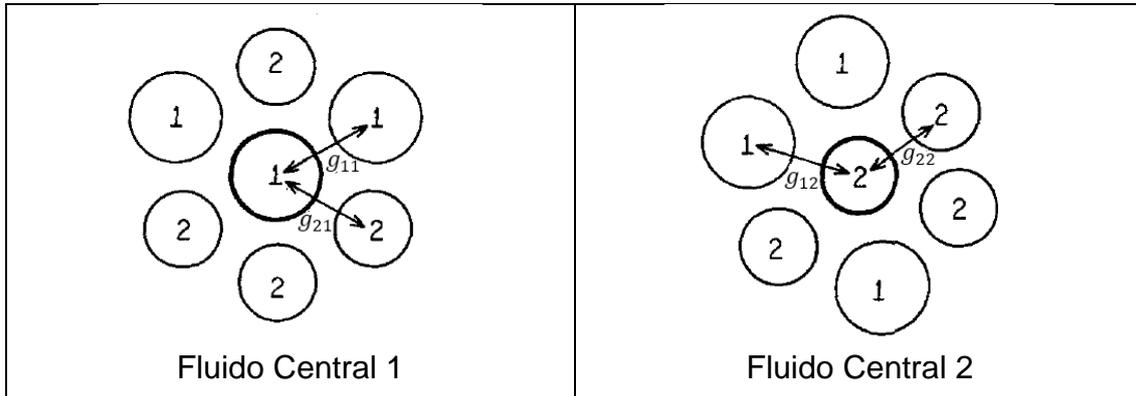


Figura 3.1 – Representação esquemática de uma célula com a molécula 1 no centro (esquerda) e de célula com a molécula 2 no centro (direita) (RENON; PRAUSNITZ, 1968)

Nesse contexto, pode-se compreender melhor as frações molares locais, as quais correspondem a fração molar de determinado tipo de molécula nas proximidades de uma molécula central. Na notação utilizada, como por exemplo, x_{21} , o segundo índice se refere a molécula central da célula, sendo nesse caso uma molécula do tipo 1. Já o primeiro índice corresponde ao tipo de molécula que se encontra nas proximidades da molécula central, sendo, nesse último exemplo, uma molécula do tipo 2. Assim é evidente que a seguinte relação é válida para uma molécula central do tipo 1:

$$x_{21} + x_{11} = 1.$$

Ainda é importante comentar que os parâmetros de energia de interação correspondem a interação binária entre duas moléculas, como mostrado no esquema da Figura 3.1. Assim fica claro que do ponto de vista energético, a interação entre as moléculas do tipo 1 e as moléculas do tipo 2 são equivalentes as interações entre as moléculas do tipo 2 e as moléculas do tipo 1, ou seja, $g_{21} = g_{12}$.

Para células contendo moléculas do tipo 1 no centro, a energia de Gibbs residual será a soma de todas as energias de Gibbs residuais provenientes das interações binárias entre a molécula central e as moléculas nas suas proximidades, ponderadas pelas suas respectivas frações molares locais. Logo:

$$g^{(1)} = x_{11}g_{11} + x_{21}g_{21}$$

Em que:

$g^{(1)}$ é a energia de Gibbs residual para uma célula com uma molécula central do tipo 1;

x_{21} é a fração molar da molécula 2 nas proximidades da molécula 1;

x_{11} é a fração molar da molécula 1 nas proximidades da molécula 1;

g_{11} é a energia de Gibbs residual resultante da interação binária entre duas moléculas do tipo 1;

g_{21} é a energia de Gibbs residual resultante da interação binária entre uma molécula do tipo 1 e uma molécula do tipo 2.

De forma similar para uma célula contendo moléculas do tipo 2 no centro temos:

$$g^{(2)} = x_{12}g_{12} + x_{22}g_{22}$$

Em que:

$g^{(2)}$ é a energia de Gibbs residual para uma célula com uma molécula central do tipo 2;

x_{12} é a fração molar da molécula 1 nas proximidades da molécula 2;

x_{22} é a fração molar da molécula 2 nas proximidades da molécula 2;

g_{22} é a energia de Gibbs residual resultante da interação binária entre duas moléculas do tipo 2;

g_{12} é a energia de Gibbs residual resultante da interação binária entre uma molécula do tipo 2 e uma molécula do tipo 1 (lembrando que: $g_{21} = g_{12}$).

Para uma solução binária, composta por moléculas dos tipos 1 e 2, a energia de Gibbs em excesso será a soma de duas variações da energia de Gibbs residual. A energia de Gibbs molar em excesso será dada por:

$$g^E = x_1(g^{(1)} - g_{puro}^{(1)}) + x_2(g^{(2)} - g_{puro}^{(2)})$$

Em que:

x_2 é a fração molar da molécula 2 na mistura;

x_1 é a fração molar da molécula 1 na mistura;

$g^{(1)}$ é a energia de Gibbs residual para uma célula com uma molécula central do tipo 1;

$g^{(2)}$ é a energia de Gibbs residual para uma célula com uma molécula central do tipo 2;

$g_{puro}^{(1)}$ é a energia de Gibbs residual para uma célula com uma molécula central do tipo 1 em um meio líquido puro composto por moléculas tipo 1 ($x_{11} = 1$);

$g_{puro}^{(2)}$ é a energia de Gibbs residual para uma célula com uma molécula central do tipo 2 em um meio líquido puro composto por moléculas tipo 2 ($x_{22} = 1$).

g^E é a energia de Gibbs molar em excesso

O termo $x_1(g^{(1)} - g_{puro}^{(1)})$ corresponde à variação da energia de Gibbs da transferência de x_1 moléculas do tipo 1 de uma célula do fluido 1 puro para uma célula da solução binária, em que a espécie central é do tipo 1. Analogamente, o termo $x_2(g^{(2)} - g_{puro}^{(2)})$ corresponde à variação da energia de Gibbs da transferência de x_2 moléculas do tipo 2 de uma célula do fluido 2 puro para uma célula da solução binária, em que a espécie central é do tipo 2. A partir da expressão apresentada para a energia de Gibbs em excesso podemos escrever:

$$g^E = x_1(g^{(1)} - g_{puro}^{(1)}) + x_2(g^{(2)} - g_{puro}^{(2)})$$

$$g^E = x_1(x_{11}g_{11} + x_{21}g_{21} - g_{puro}^{(1)}) + x_2(x_{12}g_{12} + x_{22}g_{22} - g_{puro}^{(2)})$$

Fazendo $x_{11} = 1$ (meio líquido puro composto por moléculas tipo 1) e $x_{22} = 1$ (meio líquido puro composto por moléculas tipo 2), respectivamente em $g^{(1)}$ e $g^{(2)}$ obtemos:

$$g_{puro}^{(1)} = g_{11}$$

$$g_{puro}^{(2)} = g_{22}$$

Logo:

$$g^E = x_1(x_{11}g_{11} + x_{21}g_{21} - g_{11}) + x_2(x_{12}g_{12} + x_{22}g_{22} - g_{22})$$

Temos ainda que:

$$x_{11} = 1 - x_{21}$$

$$x_{22} = 1 - x_{12}$$

Assim:

$$g^E = x_1((1 - x_{21})g_{11} + x_{21}g_{21} - g_{11}) + x_2(x_{12}g_{12} + (1 - x_{12})g_{22} - g_{22})$$

$$g^E = x_1(g_{11} - g_{11}x_{21} + x_{21}g_{21} - g_{11}) + x_2(x_{12}g_{12} + g_{22} - g_{22}x_{12} - g_{22})$$

$$g^E = x_1x_{21}(g_{21} - g_{11}) + x_2x_{12}(g_{12} - g_{22})$$

Onde:

$$x_{21} = \frac{x_2 e^{\left(\frac{-\alpha_{12}(g_{21}-g_{11})}{RT}\right)}}{x_1 + x_2 e^{\left(\frac{-\alpha_{12}(g_{21}-g_{11})}{RT}\right)}}$$

$$x_{12} = \frac{x_1 e^{\left(\frac{-\alpha_{12}(g_{12}-g_{22})}{RT}\right)}}{x_2 + x_1 e^{\left(\frac{-\alpha_{12}(g_{12}-g_{22})}{RT}\right)}}$$

Donde:

$$g^E = \frac{x_1 x_2 e^{\left(\frac{-\alpha_{12}(g_{21}-g_{11})}{RT}\right)} (g_{21} - g_{11})}{x_1 + x_2 e^{\left(\frac{-\alpha_{12}(g_{21}-g_{11})}{RT}\right)}} + \frac{x_2 x_1 e^{\left(\frac{-\alpha_{12}(g_{12}-g_{22})}{RT}\right)} (g_{12} - g_{22})}{x_2 + x_1 e^{\left(\frac{-\alpha_{12}(g_{12}-g_{22})}{RT}\right)}}$$

A expressão acima para a energia de Gibbs em excesso é conhecida como Equação NRTL (*nonrandom, two-liquid*) para um sistema binário. Com as derivadas apropriadas pode-se então obter as expressões para os coeficientes de atividade (γ) dos componentes em solução, de fato:

$$\ln(\gamma_1) = x_2^2 \left(\tau_{21} \frac{e^{(-2\alpha_{12}\tau_{21})}}{[x_1 + x_2 e^{(-\alpha_{12}\tau_{21})}]^2} + \tau_{12} \frac{e^{(-\alpha_{12}\tau_{12})}}{[x_2 + x_1 e^{(-\alpha_{12}\tau_{12})}]^2} \right)$$

$$\ln(\gamma_2) = x_1^2 \left(\tau_{12} \frac{e^{(-2\alpha_{12}\tau_{12})}}{[x_2 + x_1 e^{(-\alpha_{12}\tau_{12})}]^2} + \tau_{21} \frac{e^{(-\alpha_{12}\tau_{21})}}{[x_1 + x_2 e^{(-\alpha_{12}\tau_{21})}]^2} \right)$$

Onde:

$$\tau_{12} = \frac{(g_{12} - g_{22})}{RT}$$

$$\tau_{21} = \frac{(g_{21} - g_{11})}{RT}$$

$$g_{21} = g_{12}$$

O parâmetro τ , juntamente com α , são os parâmetros do modelo. Ele também é conhecido como parâmetro de energia ou como parâmetro assimétrico, uma vez que $\tau_{12} \neq \tau_{21}$.

3.2 Modelo NRTL para uma mistura multicomponente

É possível generalizar as equações anteriormente apresentadas para sistemas contendo vários componentes. Para tal não é necessário fazer nenhuma outra consideração já que em todas as equações consideram-se somente as interações binárias. Assim, para um sistema multicomponente temos, para um fluido central tipo i :

$$\frac{x_{ji}}{x_{ki}} = \frac{x_j e^{\left(\frac{-\alpha_{ji}g_{ji}}{RT}\right)}}{x_k e^{\left(\frac{-\alpha_{ik}g_{ki}}{RT}\right)}}$$

Em que:

x_{ji} é a fração molar da molécula j nas proximidades da molécula i ;

x_{ki} é a fração molar da molécula k nas proximidades da molécula i ;

x_j é a fração molar da molécula j na mistura;

x_k é a fração molar da molécula k na mistura;

α_{ij} é a constante característica da não aleatoriedade da mistura para o par ij ;

α_{ik} é a constante característica da não aleatoriedade da mistura para o par ik ;

g_{ji} é a energia de interação entre as moléculas j e i ;

g_{ki} é a energia de interação entre as moléculas k e i .

De forma análoga aos sistemas binários, para o caso multicomponente é válida a seguinte relação para as frações molares locais:

$$\sum_j x_{ji} = 1$$

Pode-se deduzir, assim, a seguinte equação para a energia de Gibbs em excesso em um sistema composto por NM moléculas:

$$\frac{g^E}{RT} = \sum_{i=1}^{NM} x_i \frac{\sum_{j=1}^{NM} \tau_{ji} G_{ji} x_j}{\sum_{k=1}^{NM} G_{ki} x_k}$$

Onde:

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

$$G_{ji} = e^{(-\alpha_{ij}\tau_{ji})}$$

$$\alpha_{ij} = \alpha_{ji}$$

O coeficiente de atividade pode ser então obtido através das derivadas apropriadas:

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

Para o caso $NM = 2$ a expressão acima será igual a expressão da seção anterior para sistemas binários. Nesse ponto é importante comentar que $\tau_{ii} = 0$. Entretanto o modelo NRTL só consegue descrever sistemas que não contenham eletrólitos. Visando

abrange sistemas eletrolíticos o modelo NRTL foi expandido para o modelo NRTL-Eletrólitos.

3.3 Modelo NRTL-Eletrólitos para um único sal em solução aquosa

A energia de Gibbs em excesso de um sistema contendo eletrólitos pode ser considerada como uma soma de dois termos. Um termo está relacionado às interações de curta distância entre todas as espécies presentes. O outro está relacionado às interações de longa distância entre íons. Interações entre íons são dominadas por forças eletrostáticas, as quais são inversamente proporcionais ao quadrado da distância entre os mesmos. Outros tipos de interação intermolecular dependem de potências maiores do inverso da distância entre as espécies. Assim, tais forças, decaem bem mais rapidamente que as interações eletrostáticas a medida que a distância entre duas espécies aumenta. Com isso, em maiores distâncias as forças predominantes são a de caráter eletrostático. Esse tipo de efeito não apresenta qualquer equivalente em sistemas que não contenham eletrólitos, dificultando assim a aplicação a esses sistemas de modelos termodinâmicos desenvolvidos unicamente para sistemas moleculares. Assim, podemos escrever a energia de Gibbs em excesso como (CHEN et al., 1982):

$$\frac{g^{*E}}{RT} = \frac{g^{*LD}}{RT} + \frac{g^{*CD}}{RT}$$

Em que:

g^{*E} é a energia de Gibbs em excesso em referências não simétricas;

g^{*LD} é a parcela da energia de Gibbs em excesso em referências não simétricas devido às interações de longa distância;

g^{*CD} é a parcela da energia de Gibbs em excesso em referências não simétricas devido às interações de curta distância.

Consequentemente, temos que:

$$\ln(\gamma_i^*) = \ln(\gamma_i^{*LD}) + \ln(\gamma_i^{*CD})$$

Em que:

γ_i^* é o coeficiente de atividade do componente i no sistema;

γ_i^{*LD} é o coeficiente de atividade do componente i devido às interações de longa distância;

γ_i^{*CD} é o coeficiente de atividade do componente i devido às interações de curta distância.

O termo “referências não simétricas” indica que o g^{*E} vai a zero quando a fração molar de solvente, nesse caso a água, se aproxima de um. A condição limite de $x_{\text{água}} \rightarrow 1$ é equivalente a condição $\sum_{j \neq \text{água}} x_j \rightarrow 0$, ou seja quando o solvente se aproxima do estado de referência de componente puro as outras espécies do soluto se aproximam do estado de referência de diluição infinita, explicando assim o termo referências não simétricas. Por outro lado, o termo referências simétricas indica que g^E vai a zero quando a fração molar do sal ou do solvente se aproximam de um. Nesse caso, temos a condição limite $x_j \rightarrow 1$ onde j indica um sal ou um componente molecular. Equivalentemente nessa última condição limite o solvente (ou outra espécie molecular, para o caso multicomponente) se aproxima do estado de referência de componente puro ou então o sal se aproxima do estado de referência de líquido puro completamente dissociado

É importante comentar que o termo que contabiliza as interações de longa distância encontra-se em um *framework* diferente do termo que contabiliza as interações de curta distância. No termo de longa distância, as variáveis independentes que definem o estado do sistema são a temperatura, volume, número de mols do soluto e potencial químico do solvente. Este é o *framework* de McMillan-Mayer. Já no termo de curta distância, as variáveis independentes que definem o estado do sistema são a temperatura, pressão e número de mols de todos os componentes. Por sua vez, trata-se do *framework* de Lewis-Randall. A soma de dois termos expressos em diferentes *frameworks* exigiria um termo de correção para compatibiliza-los. Entretanto, dadas as dificuldades de realizar a referida compatibilização, a grande maioria dos modelos termodinâmicos para eletrólitos não o faz. Assim, sempre existirá um erro intrínseco em tais modelos.

As interações de longa distância são descritas pela fórmula de Pitzer-Debye-Hückel (CHEN et al., 1982; PITZER, 1980, [s.d.]), também conhecida como modelo de Debye-Hückel estendido. Para o caso de um único sal em uma solução aquosa temos (BOLLAS; CHEN; BARTON, 2008):

$$\frac{\bar{g}^{*LD}}{RT} = \frac{\bar{g}^{*PDH}}{RT} = - \left(\sum_j x_j \right) \left(\frac{4A_\phi I_x}{\rho} \right) \ln(1 + \rho(I_x^{1/2}))$$

Em que:

\bar{g}^{*LD} é a parcela molar da energia de Gibbs em excesso em referências não simétricas devido as interações de longa distância;

ρ é o parâmetro de máxima aproximação (*closest approach*), fixado em 14,9;

x_j é a fração molar da espécie j , tendo como base moléculas e íons presentes.

O somatório em j engloba todas as espécies presentes, sejam elas íons ou moléculas.

$$I_x = \sum_j \frac{1}{2} x_j z_j^2$$

I_x é a força iônica da solução;

x_j é a fração molar da espécie j , tendo como base moléculas e íons presentes.

O somatório em j engloba todas as espécies presentes, sejam elas íons ou moléculas.

z_j é o valor absoluto da carga da espécie j , para moléculas $z_j = 0$

$$A_\phi = \frac{1}{3} (2\pi N_A d_s)^{1/2} \left(\frac{Q_e^2}{\epsilon_s kT} \right)^{3/2}$$

A_ϕ é o parâmetro de Debye-Hückel;

N_A é o número de Avogadro ($6,02214076 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$);

d_s é a densidade molar do solvente, nesse caso a água, em $\text{mol} \times \text{cm}^{-3}$;

k é a constante de Boltzmann ($1,38054 \times 10^{-16} \text{ erg K}^{-1}$);

T é a temperatura da solução em K ;

ϵ_s é a constante dielétrica do solvente, nesse caso a água;

Q_e é a carga do elétron ($4,80298 \text{ esu}$).

Através das derivadas adequadas podemos então obter a expressão para o coeficiente de atividade do componente j devido as interações de longa distância, assim:

$$\ln(\gamma_j^{*LD}) = -A_\phi \left[\frac{2z_j^2}{\rho} \ln \left(1 + \rho I_x^{1/2} \right) + \frac{z_j^2 I_x^{1/2} - 2I_x^{3/2}}{1 + \rho I_x^{1/2}} \right]$$

Por sua vez, as interações de curta distância são descritas pelo modelo NRTL ligeiramente modificado para o tratamento sistemas contendo moléculas, cátions e ânions. Nesse caso empregam-se novas variáveis denominadas frações molares locais efetivas (CHEN; EVANS, 1986). De forma similar ao modelo NRTL original a razão entre essas variáveis é dada por:

$$\frac{X_{ji}}{X_{ii}} = \left(\frac{X_j}{X_i} \right) G_{ji}$$

Em que:

$$G_{ji} = e^{(-\alpha_{ji}\tau_{ji})}$$

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

α_{ji} é a constante característica da não aleatoriedade da mistura para o par ji , sendo um parâmetro do modelo ($\alpha_{ji} = \alpha_{ij}$);

τ_{ji} é conhecido como parâmetro assimétrico, sendo também um parâmetro do modelo;

g_{ji} é a energia de interação entre o par ji ($g_{ji} = g_{ij}$);

g_{ii} é a energia de interação entre o par ii ;

X_{ji} é a fração molar local efetiva da espécie j nas proximidades da espécie i ;

X_{ii} é a fração molar local efetiva da espécie i nas proximidades da espécie i ;

X_j é a fração molar efetiva da espécie j , sendo dada por:

$$X_j = x_j C_j \begin{cases} C_j = |Z_j|, \text{ para espécies iônicas} \\ C_j = 1, \text{ para espécies moleculares} \end{cases}$$

Em que:

x_j é a fração molar da espécie j , contabilizando-se moléculas, cátions e ânions;

Z_j é a carga da espécie j ;

X_i é a fração molar efetiva da espécie i , sendo calculada da mesma forma que X_j .

Por conveniência, introduz-se aqui uma nova notação para se representar as outras razões de frações molares efetivas locais:

$$\frac{X_{ji}}{X_{ki}} = \left(\frac{X_j}{X_k} \right) G_{ji,ki}$$

Em que:

$$G_{ji,ki} = e^{(-\alpha_{ji,ki} \tau_{ji,ki})}$$

$$\tau_{ji,ki} = \frac{(g_{ji} - g_{ki})}{RT}$$

$\alpha_{ji,ki}$ é a constante característica da não aleatoriedade da mistura para o par ji , sendo um parâmetro do modelo ($\alpha_{ji} = \alpha_{ij}$);

$\tau_{ji,ki}$ é conhecido como parâmetro assimétrico, sendo também um parâmetro do modelo;

g_{ji} é a energia de interação entre o par ji ($g_{ji} = g_{ij}$);

g_{ki} é a energia de interação entre o par ki ($g_{ki} = g_{ik}$);

X_{ji} é a fração molar local efetiva da espécie j nas proximidades da espécie i ;

X_{ki} é a fração molar local efetiva da espécie k nas proximidades da espécie i ;

X_j é a fração molar efetiva da espécie j , sendo dada por:

$$X_j = x_j C_j \begin{cases} C_j = |Z_j|, \text{ para espécies iônicas} \\ C_j = 1, \text{ para espécies moleculares} \end{cases}$$

Em que:

x_j é a fração molar da espécie j , contabilizando-se moléculas, cátions e ânions;

Z_j é a carga da espécie j ;

X_k é a fração molar efetiva da espécie k , sendo calculada da mesma forma que X_j .

Como indicado anteriormente, nesse momento estamos desenvolvendo o modelo NRTL-Eletrólitos para um sistema constituído por um único solvente (m), a água, e um único sal (ca). Ao ser solubilizado o sal se dissociará completamente, dando origem aos cátions (c), e aos ânions (a). Esse tipo de sistema apresentará três tipos distintos de célula, uma com a espécie molecular no centro, a outra com a espécie catiônica no centro e a última com a espécie aniônica no centro. Essas células estão representadas na Figura 3.2.

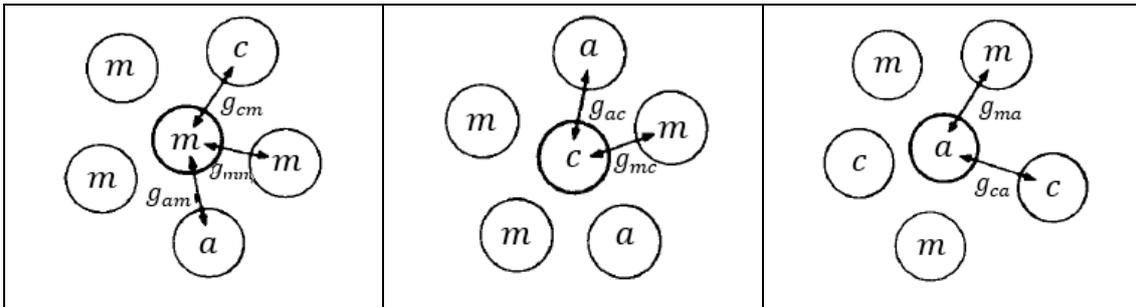


Figura 3.2 - Representação esquemática de uma célula com a espécie molecular no centro (esquerda), de célula com a espécie catiônica no centro (centro) e de célula com a espécie aniônica no centro (direita) (CHEN et al., 1982)

As células acima representadas se baseiam em duas considerações fundamentais para o modelo. A primeira supõe que não existem cátions nas proximidades de uma célula cujo átomo central é um cátion e assim, $x_{cc} = 0$. O equivalente vale para ânions ($x_{aa} = 0$). Com isso, faz-se a hipótese de que a força repulsiva entre íons de mesma carga é muito grande, ou seja, g_{cc} e g_{aa} são muito maiores que quaisquer outras energias de interação. Essa suposição é chamada de consideração do íon homólogo. A segunda consideração supõe que a distribuição de cátions e ânions ao redor de uma espécie molecular central se da de tal forma que a carga líquida da célula é zero. Essa última suposição é chamada de consideração da eletroneutralidade local. Baseando-se nisso podemos escrever as seguintes relações entre as frações molares efetivas locais:

Para células com a espécie molecular (m) no centro

$$X_{cm} + X_{am} + X_{mm} = 1$$

Para células com a espécie catiônica (c) no centro

$$X_{mc} + X_{ac} = 1$$

Para células com a espécie aniônica (a) no centro

$$X_{ma} + X_{ca} = 1$$

Baseando-se nas razões e nas relações entre as frações molares efetivas locais é possível escreve-las em função das frações molares efetivas. Assim temos:

$$X_{im} = \frac{X_i G_{im}}{(X_a G_{am} + X_c G_{cm} + X_m G_{mm})} \quad i = c, a \text{ ou } m$$

$$X_{ac} = \frac{X_a}{(X_a + X_m G_{mc,ac})}$$

$$X_{ca} = \frac{X_c}{(X_c + X_m G_{ma,ca})}$$

Definimos então as energias de Gibbs residuais molares em função das frações molares locais efetivas:

$$g^{(c)} = |Z_c|(X_{mc}g_{mc} + X_{ac}g_{ac})$$

$$g^{(a)} = |Z_a|(X_{ma}g_{ma} + X_{ca}g_{ca})$$

$$g^{(m)} = (X_{am}g_{am} + X_{cm}g_{cm} + X_{mm}g_{mm})$$

Em que:

$g^{(c)}$ é a energia de Gibbs residual por mol de células com um cátion como átomo central;

$g^{(a)}$ é a energia de Gibbs residual por mol de células com um ânion como átomo central;

$g^{(m)}$ é a energia de Gibbs residual por mol de células com uma molécula como átomo central;

Z_c é a carga do cátion em unidades atômicas;

Z_a é a carga do ânion em unidades atômicas.

Nesse ponto é importante definirmos as energias de Gibbs para os estados de referência. Para o solvente o estado de referência é o solvente puro. Já para o eletrólito o estado de referência é uma condição, em que o eletrólito é um líquido puro completamente dissociado. O estado de referência para o eletrólito pode ser hipotético ou então pode realmente existir como um sal puro fundido. Assim, as energias de Gibbs molares para os estados de referência serão:

$$g_{ref}^{(c)} = |Z_c|g_{ac}$$

$$g_{ref}^{(a)} = |Z_a|g_{ca}$$

$$g_{ref}^{(m)} = g_{mm}$$

Podemos obter então a energia de Gibbs molar em excesso através da soma das variações das energias de Gibbs residuais quando x_m mols de solvente são transferidos do estado de referência para suas células na mistura, e quando x_c mols de cátions e x_a mols de ânions são transferidos do estado de referência do eletrólito para as suas respectivas células na mistura. Temos assim:

$$g^{CD} = x_m(g^{(m)} - g_{ref}^{(m)}) + x_c(g^{(c)} - g_{ref}^{(c)}) + x_a(g^{(a)} - g_{ref}^{(a)})$$

Substituindo as energias de Gibbs residuais molares e as energias de Gibbs para os estados de referência finalmente obtemos:

$$\frac{g^{CD}}{RT} = X_m X_{cm} \tau_{cm} + X_m X_{am} \tau_{am} + X_c X_{mc} \tau_{mc,ac} + X_a X_{ma} \tau_{ma,ca}$$

Em que:

$$X_{im} = \frac{X_i G_{im}}{(X_a G_{am} + X_c G_{cm} + X_m G_{mm})} \quad i = c, a \text{ ou } m$$

$$X_{ac} = \frac{X_a}{(X_a + X_m G_{mc,ac})}$$

$$X_{ca} = \frac{X_c}{(X_c + X_m G_{ma,ca})}$$

g^{CD} é a parcela da energia de Gibbs em excesso em referências simétricas devido as interações de curta distância

A consideração de eletroneutralidade local pode ser equacionada como a igualdade das frações molares locais efetivas dos cátions e dos ânions nas proximidades de uma espécie central molecular, logo:

$$X_{am} = X_{cm}$$

Podemos, então, escrever:

$$\frac{X_{am}}{X_{mm}} = \left(\frac{X_a}{X_m}\right) G_{am}$$

$$\frac{X_{cm}}{X_{mm}} = \left(\frac{X_c}{X_m}\right) G_{cm}$$

$$X_{mm} \left(\frac{X_a}{X_m}\right) G_{am} = X_{mm} \left(\frac{X_c}{X_m}\right) G_{cm}$$

$$X_a G_{am} = X_c G_{cm}$$

$$G_{am} = G_{cm}$$

Assume-se também as seguintes relações para as constantes de não aleatoriedade:

$$\alpha_{am} = \alpha_{cm} = \alpha_{ca,m}$$

$$\alpha_{mc,ac} = \alpha_{ma,ca} = \alpha_{m,ca}$$

$$\alpha_{ca,m} = \alpha_{m,ca}$$

A partir das relações assumidas para as constantes de não aleatoriedade e da relação obtida para o para o parâmetro G é possível obter as seguintes relações entre os parâmetros assimétricos τ :

$$\tau_{am} = \tau_{cm} = \tau_{ca,m}$$

$$\tau_{mc,ac} = \tau_{ma,ca} = \tau_{m,ca}$$

Assim, vemos que a constante de não aleatoriedade $\alpha_{ca,m}$ e os parâmetros assimétricos $\tau_{ca,m}$ e $\tau_{m,ca}$ são os parâmetros ajustáveis de interação binária para um sistema composto por um único sal e um único solvente.

Por fim, para podermos somar a contribuição de curta distância à contribuição de longa distância na expressão para a energia de Gibbs em excesso é necessário alterar o estado de referência dos íons. A expressão apresentada acima para a contribuição de curta distância à energia de Gibbs em excesso deve ser normalizada para o estado de referência a diluição infinita dos íons presentes (referências não simétricas), logo:

$$\frac{g^{*CD}}{RT} = \frac{g^{CD}}{RT} - x_c \ln(\gamma_c^\infty) - x_a \ln(\gamma_a^\infty)$$

Em que:

g^{*CD} é a parcela da energia de Gibbs em excesso em referências não simétricas devido as interações de curta distância;

g^{CD} é a parcela da energia de Gibbs em excesso em referências simétricas devido as interações de curta distância;

γ_c^∞ é o coeficiente de atividade a diluição infinita para a espécie catiônica;

γ_a^∞ é o coeficiente de atividade a diluição infinita para a espécie aniônica.

Substituindo as expressões apropriadas:

$$\frac{g^{*CD}}{RT} = X_m(X_{cm} + X_{am})\tau_{ca,m} + X_c X_{mc}\tau_{m,ca} + X_a X_{ma}\tau_{m,ca} - X_c(\tau_{m,ca} + G_{cm}\tau_{ca,m}) - X_a(\tau_{m,ca} + G_{am}\tau_{ca,m})$$

Podemos, agora, através das derivadas adequadas, obter os coeficientes de atividade para o cátion, ânion e espécie molecular, de fato:

$$\ln(\gamma_c^{*CD}) = \frac{X_m^2 \tau_{ca,m} G_{ca,m}}{(X_c G_{ca,m} + X_a G_{ca,m} + X_m)^2} - \frac{Z_a X_a \tau_{m,ca} X_m G_{m,ca}}{(X_c + X_m G_{m,ca})^2} + \frac{Z_c X_m \tau_{m,ca} G_{m,ca}}{(X_a + X_m G_{m,ca})} - Z_c \tau_{m,ca} - G_{ca,m} \tau_{ca,m}$$

$$\ln(\gamma_a^{*CD}) = \frac{X_m^2 \tau_{ca,m} G_{ca,m}}{(X_c G_{ca,m} + X_a G_{ca,m} + X_m)^2} - \frac{Z_c X_c \tau_{m,ca} X_m G_{m,ca}}{(X_a + X_m G_{m,ca})^2} + \frac{Z_a X_m \tau_{m,ca} G_{m,ca}}{(X_c + X_m G_{m,ca})} - Z_a \tau_{m,ca} - G_{ca,m} \tau_{ca,m}$$

$$\ln(\gamma_m^{*CD}) = X_{cm} \tau_{ca,m} + X_{am} \tau_{ca,m} + \frac{Z_c X_c G_{m,ca} \tau_{m,ca} X_a}{(X_a + X_m G_{m,ca})^2} + \frac{Z_a X_a G_{m,ca} \tau_{m,ca} X_c}{(X_c + X_m G_{m,ca})^2} - \frac{X_c X_m \tau_{ca,m} G_{ca,m}}{(X_c G_{ca,m} + X_a G_{ca,m} + X_m)^2} - \frac{X_a X_m \tau_{ca,m} G_{ca,m}}{(X_c G_{ca,m} + X_a G_{ca,m} + X_m)^2}$$

Em que:

$$G_{ca,m} = e^{(-\alpha_{ca,m} \tau_{ca,m})}$$

$$G_{m,ca} = e^{(-\alpha_{m,ca} \tau_{m,ca})}$$

3.4 Modelo NRTL-Eletrólitos para sistemas multicomponentes

A versão multicomponente do modelo NRTL-Eletrólitos deve tratar adequadamente de sistemas contendo múltiplos sais e múltiplas espécies moleculares, uma delas sendo considerada o solvente e as outras, solutos moleculares. Nesse contexto o equacionamento apresentado até agora considera somente interações entre dois corpos o que permite que a generalização do modelo seja feita sem a necessidade de novas considerações. Assim, podemos escrever a energia de Gibbs em excesso como (BOLLAS; CHEN; BARTON, 2008):

$$\frac{g^{*E}}{RT} = \frac{g^{*LD}}{RT} + \frac{g^{*CD}}{RT} + \frac{g^{*Born}}{RT}$$

Em que:

g^{*E} é a energia de Gibbs em excesso em referências não simétricas;

g^{*LD} é a parcela da energia de Gibbs em excesso em referências não simétricas devido as interações de longa distância;

g^{*CD} é a parcela da energia de Gibbs em excesso em referências não simétricas devido as interações de curta distância;

g^{*Born} é dado pela equação de Born e contabiliza a energia de Gibbs para a transferência das espécies iônicas do estado de diluição infinita, em um meio composto pelas espécies moleculares existentes na solução (solução molecular multicomponente), para o estado de diluição infinita em um meio de água pura.

De forma similar à expressão anteriormente apresentada para a parcela molar da energia de Gibbs em excesso devido as interações de longa distância, temos aqui:

$$\frac{\bar{g}^{*LD}}{RT} = \frac{\bar{g}^{*PDH}}{RT} = - \left(\sum_j x_j \right) \left(\frac{4A_\phi I_x}{\rho} \right) \ln(1 + \rho(I_x^{1/2}))$$

Em que:

\bar{g}^{*LD} é a parcela molar da energia de Gibbs em excesso em referências não simétricas devido as interações de longa distância;

ρ é o parâmetro de máxima aproximação (*closest approach*), fixado em 14,9;

x_j é a fração molar da espécie j , tendo como base moléculas e íons presentes. O somatório em j engloba todas as espécies presentes, sejam elas íons ou moléculas.

$$I_x = \sum_j \frac{1}{2} x_j z_j^2$$

I_x é a força iônica da solução;

x_j é a fração molar da espécie j , tendo como base moléculas e íons presentes. O somatório em j engloba todas as espécies presentes, sejam elas íons ou moléculas;

z_j é o valor absoluto da carga da espécie j , para moléculas $z_j = 0$;

$$A_\phi = \frac{1}{3} (2\pi N_A d_s)^{1/2} \left(\frac{Q_e^2}{\epsilon_s kT} \right)^{3/2}$$

A_ϕ é o parâmetro de Debye-Hückel;

N_A é o número de Avogadro ($6,002251 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$);

k é a constante de Boltzmann ($1,38054 \times 10^{-16} \text{ erg K}^{-1}$);

T é a temperatura da solução em K ;

Q_e é a carga do elétron ($4,80298 \text{ esu}$);

$$\frac{1}{d_s} = \sum_m \frac{x_m^N}{(\sum_{m' \in S_m} x_{m'}^N)} \frac{1}{d_m}$$

d_s é a densidade média do solvente molecular;

d_m é a densidade do componente molecular m que compõe o solvente molecular (solução molecular multicomponente) em $\text{mol} \times \text{cm}^{-3}$;

x_m^N é a fração molar da espécie molecular m normalizada para uma solução molecular multicomponente livre de espécies iônicas. Os somatórios em m e m' incluem todas as espécies moleculares presentes;

$$\epsilon_s = \sum_{m \in S_m} \frac{x_m^N M_m}{(\sum_{m' \in S_m} x_{m'}^N M_{m'})} \epsilon_m$$

ϵ_s é a constante dielétrica média do solvente molecular;

ϵ_m é a constante dielétrica do componente molecular m que compõe o solvente molecular (solução molecular multicomponente);

x_m^N é a fração molar da espécie molecular m normalizada para uma solução molecular multicomponente livre de espécies iônicas. Os somatórios em m e m' incluem todas as espécies moleculares presentes;

M_m é a massa molar do componente molecular m que compõe o solvente molecular.

Através das derivadas adequadas podemos, então, obter a expressão para o coeficiente de atividade do componente j devido as interações de longa distância. Por questões de consistência os parâmetros ϵ_s e d_s são considerados independentes da composição (BOLLAS; CHEN; BARTON, 2008). Assim:

$$\ln(\gamma_j^{*LD}) = -A_\phi \left[\frac{2z_j^2}{\rho} \ln \left(1 + \rho I_x^{1/2} \right) + \frac{z_j^2 I_x^{1/2} - 2I_x^{3/2}}{1 + \rho I_x^{1/2}} \right]$$

Por sua vez, o termo de correção de Born será dado por:

$$\frac{g^{*Born}}{RT} = \frac{Q_e^2}{2kT} \left(\frac{1}{\epsilon_s} - \frac{1}{\epsilon_w} \right) \sum_j \frac{x_j z_j^2}{r_j} 10^{-2}$$

Em que:

Q_e é a carga do elétron;

k é a constante de Boltzmann;

T é a temperatura da solução em K ;

ϵ_s é a constante dielétrica média do solvente molecular;

ϵ_w é a constante dielétrica da água;

x_j é a fração molar da espécie j , tendo como base moléculas e íons presentes. O somatório em j engloba todas as espécies presentes, sejam elas íons ou moléculas.;

z_j é o valor absoluto da carga da espécie j , para moléculas $z_j = 0$;

r_j é o raio de Born da espécie j (Å).

Mais uma vez, através das derivadas adequadas podemos obter:

$$\ln(\gamma_j^{*Born}) = \frac{Q_e^2}{2kT} \left(\frac{1}{\epsilon_s} - \frac{1}{\epsilon_w} \right) \frac{z_j^2}{r_j} 10^{-2}$$

O termo de correção de Born é necessário para o caso de sistemas com múltiplas espécies moleculares. O estado de referência dos íons na parcela de interações de curta distância é o estado de diluição infinita em um meio de água pura (referências não simétricas). Já o estado de referência dos íons para as interações de longa distância é o estado de diluição infinita no meio multicomponente molecular, o qual é contabilizado na expressão de Pitzer-Debye-Hückel através das expressões para d_s e ϵ_s . A correção de Born equivale a energia necessária para a transferência das espécies iônicas, em diluição infinita, do meio multicomponente molecular para o meio de água pura e, portanto, corrige a parcela da energia de Gibbs correspondente às interações de longa distância.

Precisamos agora da equação multicomponente para parcela relativa as contribuições de curta distância. Aqui é importante ressaltarmos as novas referências utilizadas na obtenção do g^{CD} . Para as espécies moleculares o líquido puro é adotado como estado de referência. Já para as espécies iônicas o estado de referência é o estado hipotético da mistura dos sais presentes, completamente dissociados, em estado líquido e homoganeamente misturados, assim podemos escrever:

$$g_{ref}^{(c)} = |Z_c| \frac{\sum_a X_a g_{ac}}{\sum_{a'} X_{a'}}$$

$$g_{ref}^{(a)} = |Z_a| \frac{\sum_c X_c g_{ac}}{\sum_{c'} X_{c'}}$$

$$g_{ref}^{(m)} = g_{mm}$$

Os somatórios em a e a' são sobre todos os ânions e os somatórios em c e c' são sobre todos os cátions. A contribuição das interações de curta distância para a energia de Gibbs em excesso pode ser obtida de forma muito similar ao procedimento previamente apresentado e assim será logo apresentada:

$$\begin{aligned} \frac{g^{CD}}{RT} = & \sum_m X_m \frac{\sum_j X_j G_{jm} \tau_{jm}}{\sum_j X_j G_{jm}} + \sum_c X_c \sum_a \left(\frac{X_a}{\sum_{a'} X_{a'}} \right) \frac{\sum_{j'} X_{j'} G_{j'c,ac} \tau_{j'c,ac}}{\sum_{j'} X_{j'} G_{j'c,ac}} \\ & + \sum_a X_a \sum_c \left(\frac{X_c}{\sum_{c'} X_{c'}} \right) \frac{\sum_{j''} X_{j''} G_{j''a,ca} \tau_{j''a,ca}}{\sum_{j''} X_{j''} G_{j''a,ca}} \end{aligned}$$

Os somatórios em m são sobre todas as moléculas, em j sobre todas as espécies (moléculas, ânions e cátions), em j' sobre todas moléculas e ânions, em j'' sobre todas as moléculas e cátions, em a e a' sobre todos os ânions e em c e c' sobre todos os cátions.

Os parâmetros G_{jm} são dados por:

$$\begin{aligned} G_{m'm} &= e^{(-\alpha_{m'm} \tau_{m'm})} \\ G_{cm} &= \sum_a \left(\frac{X_a}{\sum_{a'} X_{a'}} \right) G_{ca,m} \\ G_{am} &= \sum_c \left(\frac{X_c}{\sum_{c'} X_{c'}} \right) G_{ca,m} \end{aligned}$$

$G_{ca,m}$ por sua vez é calculado por:

$$G_{ca,m} = e^{(-\alpha_{ca,m} \tau_{ca,m})}$$

$\alpha_{ca,m}$, $\tau_{ca,m}$, $\alpha_{m'm}$, e $\tau_{m'm}$ são parâmetros básicos do modelo

Os parâmetros τ_{jm} são dados por:

$$\tau_{jm} = -\frac{\ln(G_{jm})}{\alpha_{jm}}$$

Em que:

$$\begin{aligned} \alpha_{cm} &= \sum_a \left(\frac{X_a}{\sum_{a'} X_{a'}} \right) \alpha_{ca,m} \\ \alpha_{am} &= \sum_c \left(\frac{X_c}{\sum_{c'} X_{c'}} \right) \alpha_{ca,m} \end{aligned}$$

$\alpha_{ca,m} = \alpha_{m,ca}$ são parâmetros básicos do modelo

Já os parâmetros $G_{j_c,ac}$ e $G_{j_a,ca}$ são dados por:

$$G_{j'_c,ac} = e^{(-\alpha_{j'_c,ac}\tau_{j'_c,ac})}$$

$$G_{j''_a,ca} = e^{(-\alpha_{j''_a,ca}\tau_{j''_a,ca})}$$

Onde:

$$\tau_{mc,ac} = \tau_{cm} - \frac{\alpha_{ca,m}}{\alpha_{mc,ac}} (\tau_{ca,m} - \tau_{m,ca})$$

$$\tau_{ma,ca} = \tau_{am} - \frac{\alpha_{ca,m}}{\alpha_{ma,ca}} (\tau_{ca,m} - \tau_{m,ca})$$

$\tau_{ca,m}$ e $\tau_{m,ca}$ são parâmetros básicos do modelo

Definimos, ainda, que:

$$\alpha_{mc,ac} = \alpha_{cm}$$

$$\alpha_{ma,ca} = \alpha_{am}$$

Podemos assim calcular os parâmetros $G_{mc,ac}$ e $G_{ma,ca}$

$$G_{mc,ac} = e^{(-\alpha_{mc,ac}\tau_{mc,ac})} = e^{(-\alpha_{cm}\tau_{mc,ac})}$$

$$G_{ma,ca} = e^{(-\alpha_{ma,ca}\tau_{ma,ca})} = e^{(-\alpha_{am}\tau_{ma,ca})}$$

Por fim, temos ainda os parâmetros $\tau_{ac,ac}$, $\tau_{ca,ca}$, $G_{ac,ac}$ e $G_{ca,ca}$:

$$G_{ac,ac} = e^{(-\alpha_{ac,ac}\tau_{ac,ac})}$$

$$G_{ca,ca} = e^{(-\alpha_{ca,ca}\tau_{ca,ca})}$$

Normalmente pode-se fixar os parâmetros $\tau_{ac,ac}$ e $\tau_{ca,ca}$ em zero e mesmo assim obter-se bons resultados, procedimento que foi feito nesse trabalho.

Através das derivadas adequadas podemos então obter a expressão para o coeficiente de atividade dos componentes moleculares, cátions e ânions:

$$\ln(\gamma_m^{CD}) = \frac{\sum_j X_j G_{jm} \tau_{jm}}{\sum_j X_j G_{jm}}$$

$$+ \sum_{m'} \frac{X_{m'} G_{mm'}}{\sum_j X_j G_{jm'}} \left(\tau_{mm'} - \frac{\sum_j X_j G_{jm'} \tau_{jm'}}{\sum_j X_j G_{jm'}} \right)$$

$$+ \sum_c \sum_a \frac{\left(\frac{X_a}{\sum_{a'} X_{a'}} \right) \left(\frac{X_c}{\sum_{c'} X_{c'}} \right) G_{mc,ac}}{\sum_{j'} X_{j'} G_{j'_c,ac}} \left(\tau_{mc,ac} - \frac{\sum_{j'} X_{j'} G_{j'_c,ac} \tau_{j'_c,ac}}{\sum_{j'} X_{j'} G_{j'_c,ac}} \right)$$

$$+ \sum_a \sum_c \frac{\left(\frac{X_a}{\sum_{a'} X_{a'}} \right) \left(\frac{X_c}{\sum_{c'} X_{c'}} \right) G_{ma,ca}}{\sum_{j''} X_{j''} G_{j''_a,ca}} \left(\tau_{ma,ca} - \frac{\sum_{j''} X_{j''} G_{j''_a,ca} \tau_{j''_a,ca}}{\sum_{j''} X_{j''} G_{j''_a,ca}} \right)$$

$$\begin{aligned}
& \frac{\ln(\gamma_c^{CD})}{Z_c} \\
&= \sum_a \left(\frac{X_a}{\sum_{a'} X_{a'}} \right) \frac{\sum_{j''} X_{j''} G_{j''c,ac} \tau_{j''c,ac}}{\sum_{j''} X_{j''} G_{j''c,ac}} \\
&+ \sum_{m'} \frac{X_{m'}}{\sum_j X_j G_{jm'}} \left[G_{cm'} \left(\tau_{cm'} - \frac{\sum_j X_j G_{jm'} \tau_{jm'}}{\sum_j X_j G_{jm'}} \right) \right. \\
&+ \sum_a \frac{X_a}{(\sum_c X_c)} \frac{(\alpha_{am'} G_{ca,m'} - \alpha_{ca,m'} G_{am'}) \tau_{am'} - (G_{ca,m'} - G_{am'})}{\alpha_{am'}} \\
&\left. - \frac{\sum_j X_j G_{jm'} \tau_{jm'}}{\sum_j X_j G_{jm'}} \sum_a \frac{X_a}{(\sum_c X_c)} (G_{ca,m'} - G_{am'}) \right] \\
&+ \sum_a X_a \left[\sum_{c''} \frac{X_{c''}}{\sum_{c'} X_{c'}} \left(G_{ca,c''a} \left(\tau_{ca,c''a} - \frac{\sum_{j'} X_{j'} G_{j'a,c''a} \tau_{j'a,c''a}}{\sum_{j'} X_{j'} G_{j'a,c''a}} \right) \right. \right. \\
&+ \sum_{m'} \frac{X_{m'} G_{m'a,c''a}}{\sum_{c'} X_{c'}} \frac{(\alpha_{am'} G_{ca,m'} - \alpha_{ca,m'} G_{am'}) \tau_{m'a,c''a} - (G_{ca,m'} - G_{am'})}{\alpha_{am'} G_{am'}} \\
&\left. - \frac{\sum_{j'} X_{j'} G_{j'a,c''a} \tau_{j'a,c''a}}{\sum_{j'} X_{j'} G_{j'a,c''a}} \sum_{m''} \frac{X_{m''} G_{m''a,c''a} G_{ca,m''} - G_{am''}}{G_{am''}} \right) \\
&\left. + \frac{1}{\sum_{c'} X_{c'}} \left(\frac{\sum_{j'} X_{j'} G_{j'a,ca} \tau_{j'a,ca}}{\sum_{j'} X_{j'} G_{j'a,ca}} - \sum_{c''} \left(\frac{X_{c''}}{\sum_{c'} X_{c'}} \right) \frac{\sum_{j'} X_{j'} G_{j'a,c''a} \tau_{j'a,c''a}}{\sum_{j'} X_{j'} G_{j'a,c''a}} \right) \right]
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& \frac{\ln(\gamma_a^{CD})}{|Z_a|} \\
&= \sum_c \left(\frac{X_c}{\sum_{c'} X_{c'}} \right) \frac{\sum_{j'} X_{j'} G_{j'a,ca} \tau_{j'a,ca}}{\sum_{j'} X_{j'} G_{j'a,ca}} \\
&+ \sum_{m'} \frac{X_{m'}}{\sum_j X_j G_{jm'}} \left[G_{am'} \left(\tau_{am'} - \frac{\sum_j X_j G_{jm'} \tau_{jm'}}{\sum_j X_j G_{jm'}} \right) \right. \\
&+ \sum_c \frac{X_c}{\sum_{a'} X_{a'}} \frac{(\alpha_{cm'} G_{ca,m'} - \alpha_{ca,m'} G_{cm'}) \tau_{cm'} - (G_{ca,m'} - G_{cm'})}{\alpha_{cm'}} \\
&- \left. \frac{\sum_j X_j G_{jm'} \tau_{jm'}}{\sum_j X_j G_{jm'}} \sum_c \frac{X_c}{\sum_{a'} X_{a'}} (G_{ca,m'} - G_{cm'}) \right] \\
&+ \sum_c X_c \left[\sum_{a''} \frac{X_{a''}}{\sum_{a'} X_{a'}} \left(G_{ac,a''c} \left(\tau_{ac,a''c} - \frac{\sum_{j''} X_{j''} G_{j''c,a''c} \tau_{j''c,a''c}}{\sum_{j''} X_{j''} G_{j''c,a''c}} \right) \right. \right. \\
&+ \sum_{m'} \frac{X_{m'} G_{m'c,a''c} (\alpha_{cm'} G_{ca,m'} - \alpha_{ca,m'} G_{cm'}) \tau_{m'c,a''c} - (G_{ca,m'} - G_{cm'})}{\alpha_{cm'} G_{cm'}} \\
&- \left. \frac{\sum_{j''} X_{j''} G_{j''c,a''c} \tau_{j''c,a''c}}{\sum_{j''} X_{j''} G_{j''c,a''c}} \sum_{m''} \frac{X_{m''} G_{m''c,a''c} (G_{ca,m''} - G_{cm''})}{\sum_{a'} X_{a'}} \right) \\
&+ \left. \frac{1}{\sum_{a'} X_{a'}} \left(\frac{\sum_{j''} X_{j''} G_{j''c,ac} \tau_{j''c,ac}}{\sum_{j''} X_{j''} G_{j''c,ac}} - \sum_{a''} \left(\frac{X_{a''}}{\sum_{a'} X_{a'}} \right) \frac{\sum_{j''} X_{j''} G_{j''c,a''c} \tau_{j''c,a''c}}{\sum_{j''} X_{j''} G_{j''c,a''c}} \right) \right]
\end{aligned}$$

Os somatórios em m e m' são sobre todas as moléculas, em j sobre todas as espécies (moléculas, ânions e cátions), em j' sobre todas moléculas e cátions, em j'' sobre todas as moléculas e ânions, em a , a' e a'' sobre todos os ânions e em c , c' , c'' sobre todos os cátions.

Por fim, para obter o coeficiente de atividade em referências não simétricas é necessário calcularmos o coeficiente de atividade a diluição infinita para as espécies moleculares, assim:

$$\ln(\gamma_m^{\infty CD}) = \tau_{wm} + G_{mw} \tau_{mw}$$

Onde o índice w indica a água. O modelo NRTL-Eletrólitos para sistemas multicomponentes acima apresentado foi implementado na linguagem FORTRAN.

4 - Resultados

4.1 Validação

Dada a complexidade das expressões apresentadas é necessário validar a implementação do modelo. Uma vez que o modelo eNRTL está disponível no simulador AspenPlus foi possível comparar os resultados obtidos na implementação com os resultados fornecidos pelo AspenPlus. Inicialmente, comparou-se o coeficiente de atividade da água na presença de um sal, $CaCl_2$, KCl e $NaCl$. Esses resultados são apresentados nas Figuras 4.1, 4.2 e 4.3

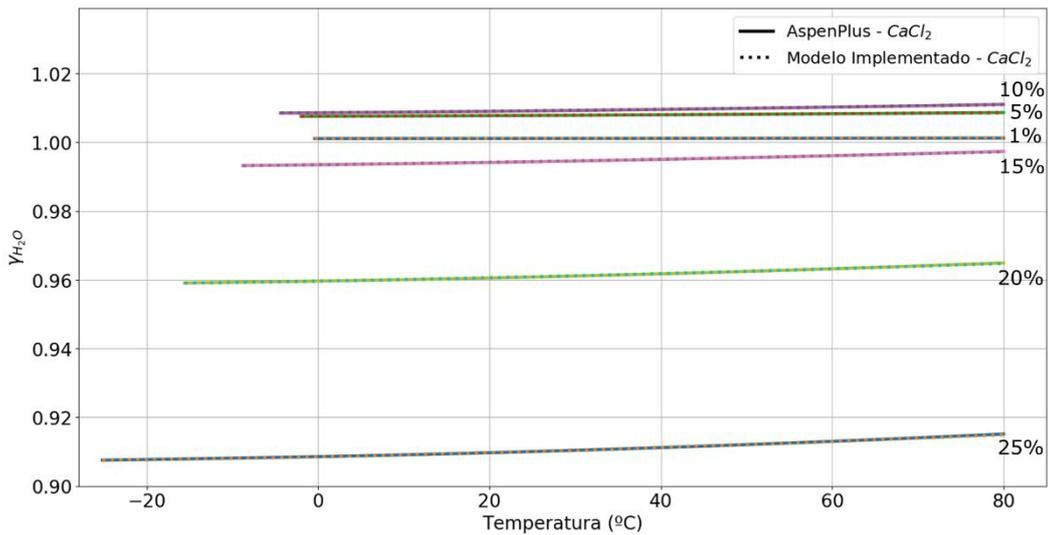


Figura 4.1 – Coeficiente de atividade da água em uma solução contendo água e $CaCl_2$ em diversas concentrações. Concentrações expressas em porcentagem mássica de sal

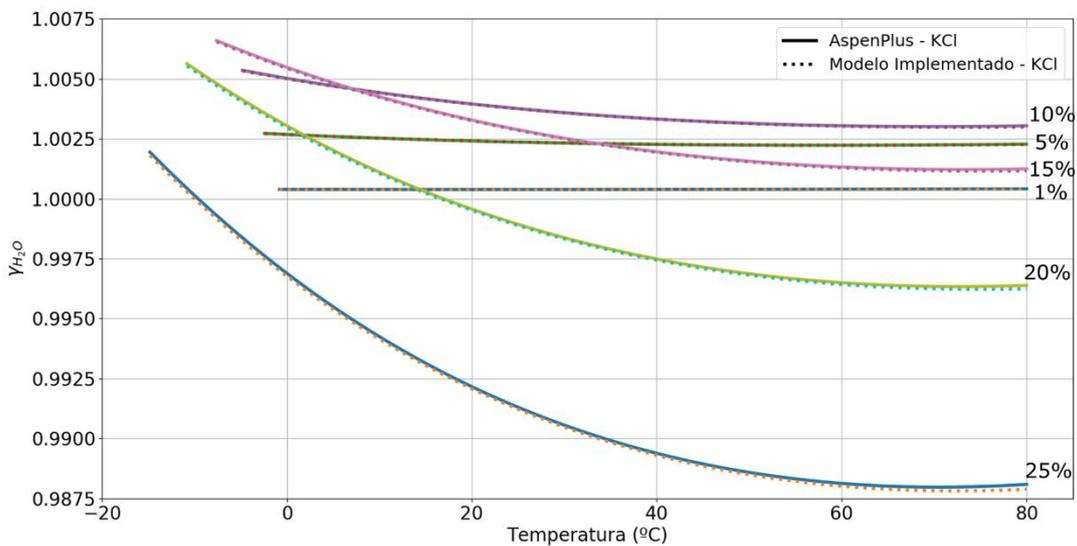


Figura 4.2 – Coeficiente de atividade da água em uma solução contendo água e KCl em diversas concentrações. Concentrações expressas em porcentagem mássica de sal

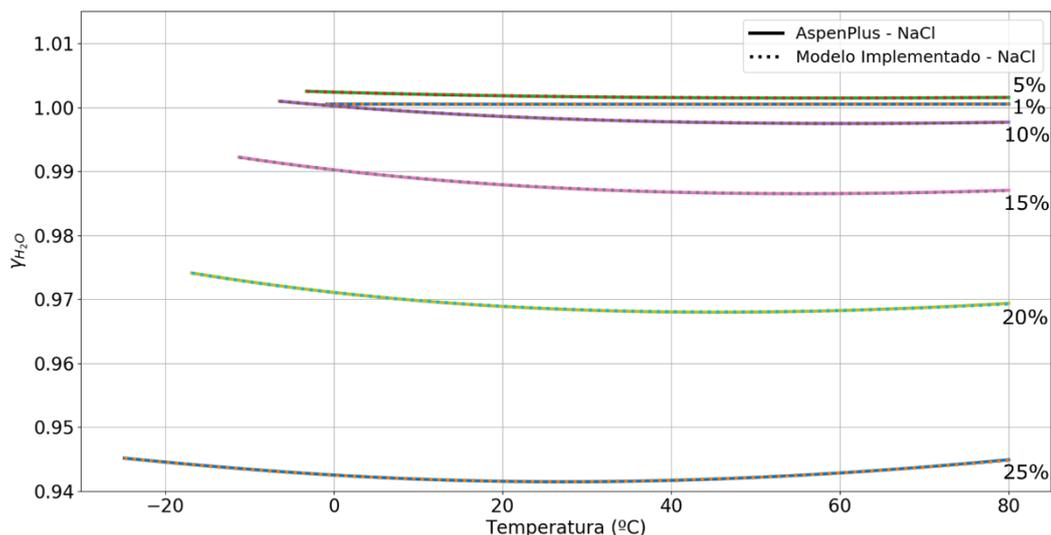


Figura 4.3 – Coeficiente de atividade da água em uma solução contendo água e $NaCl$ em diversas concentrações. Concentrações expressas em porcentagem mássica de sal

Como pode ser visto nas Figuras 4.1, 4.2 e 4.3, a implementação do modelo eNRTL e o modelo disponível no AspenPlus forneceram resultados praticamente idênticos para o coeficiente de atividade da água. Posteriormente, buscou-se comparar os resultados que os modelos forneceriam ao tratar soluções compostas unicamente por espécies moleculares.

Na ausência de espécies iônicas em solução, o modelo eNRTL se reduz ao modelo NRTL, ambos fornecendo resultados idênticos caso empregue-se o mesmo conjunto de parâmetros. Foram testadas, então, soluções binárias compostas por água e etanol, propanol, monoetilenoglicol (MEG), dietilenoglicol (DEG) e trietilenoglicol (TEG). Os coeficientes de atividade das espécies moleculares que não são a água foram comparados para cada solução binária. Os resultados obtidos são apresentados nas Figuras 4.4, 4.5, 4.6, 4.7, e 4.8.

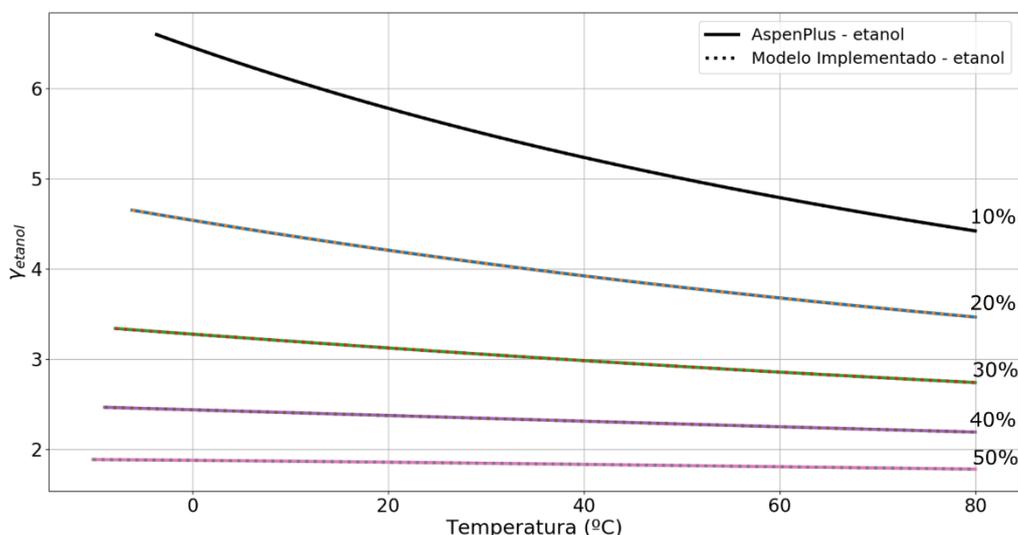


Figura 4.4 – Coeficiente de atividade do etanol em uma solução contendo água e etanol em diversas concentrações. Concentrações expressas em porcentagem mássica de etanol

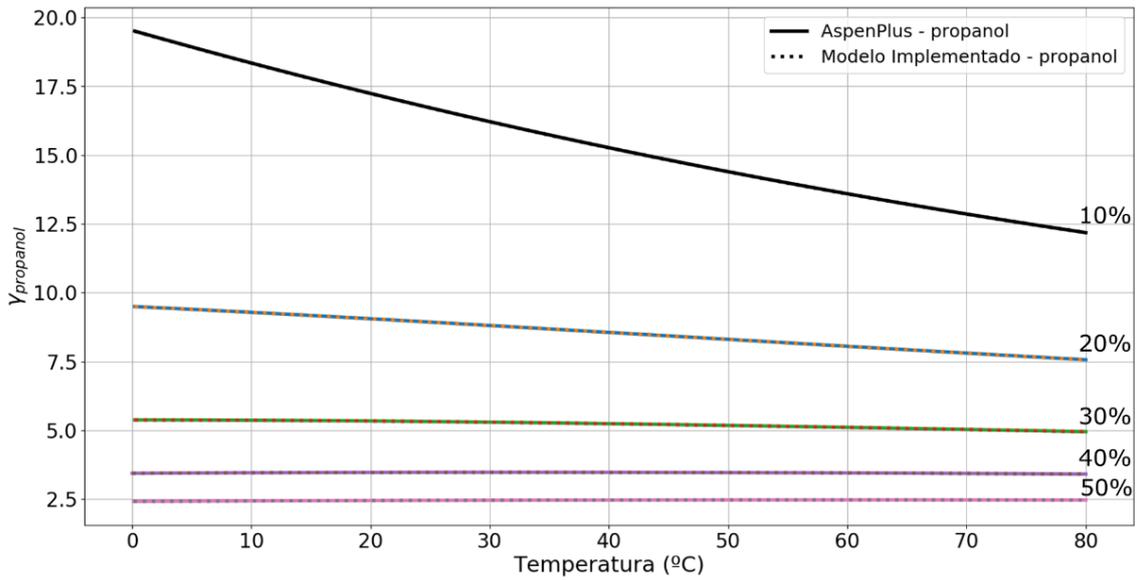


Figura 4.5 – Coeficiente de atividade do propanol em uma solução contendo água e propanol em diversas concentrações. Concentrações expressas em porcentagem mássica de propanol

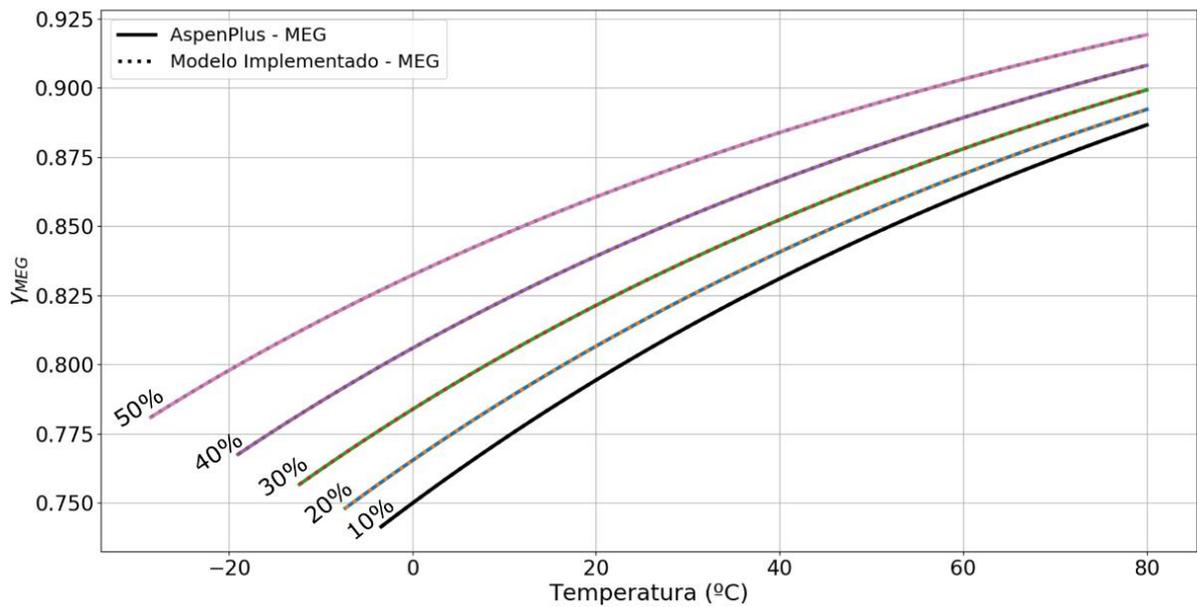


Figura 4.6 – Coeficiente de atividade do MEG em uma solução contendo água e MEG em diversas concentrações. Concentrações expressas em porcentagem mássica de MEG

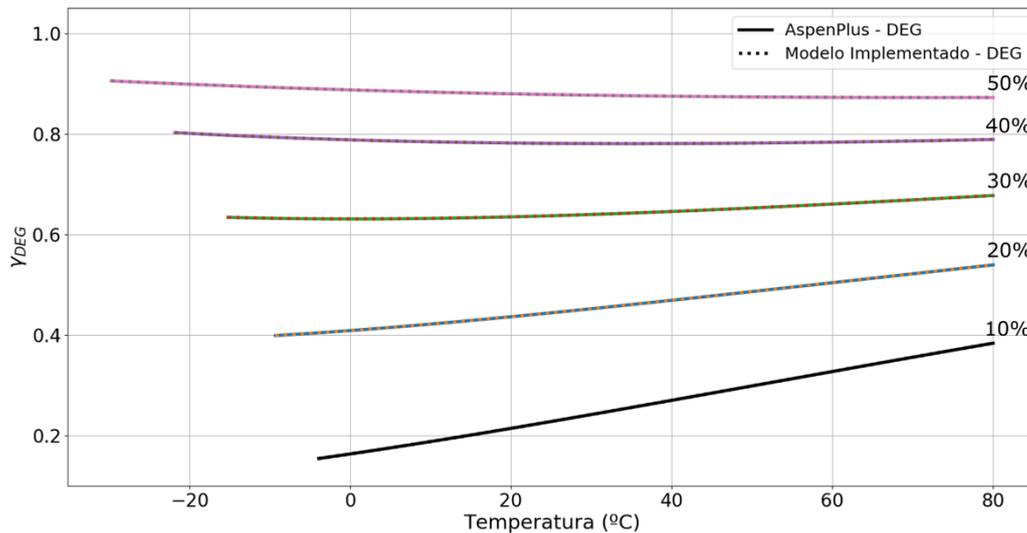


Figura 4.7 – Coeficiente de atividade do DEG em uma solução contendo água e DEG em diversas concentrações. Concentrações expressas em porcentagem mássica de DEG

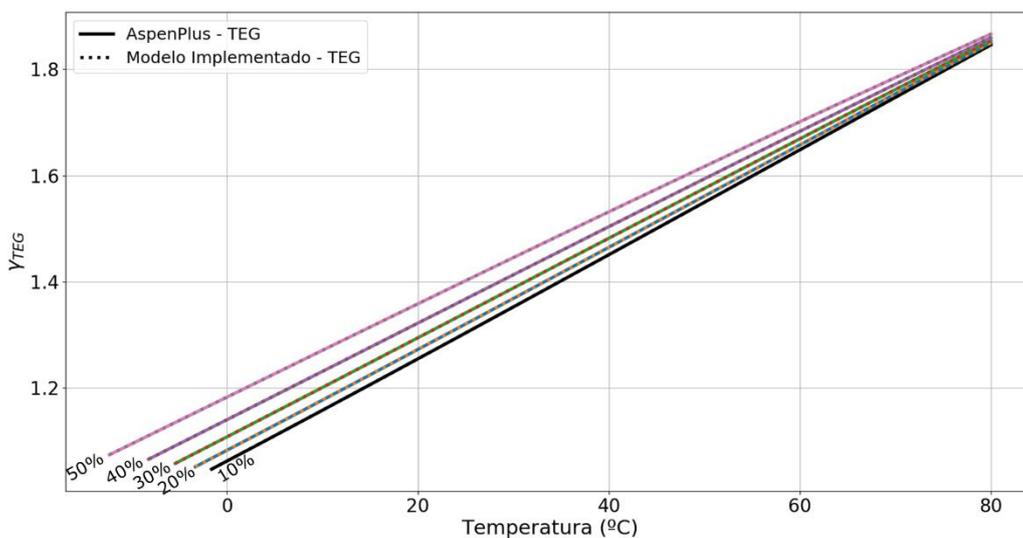


Figura 4.8 – Coeficiente de atividade do TEG em uma solução contendo água e TEG em diversas concentrações. Concentrações expressas em porcentagem mássica de TEG

Como pode ser visto nos gráficos apresentados nas Figuras 4.4, 4.5, 4.6, 4.7 e 4.8 os resultados fornecidos pelo modelo implementado e pelo AspenPlus também são praticamente idênticos.

De forma a garantir a compatibilidade entre os modelos foi necessário analisar os valores das constantes dielétricas dos compostos moleculares em questão. O AspenPlus utiliza a seguinte correlação para expressar a constante dielétrica em função da temperatura:

$$\varepsilon_{r,i,AP} = AAA_i + \left[BBA_i \left(\left(\frac{1}{T} \right) - \left(\frac{1}{CCA_i} \right) \right) \right]$$

Em que:

$\varepsilon_{r,i,AP}$ é a constante dielétrica ou permissividade relativa do componente i puro calculada utilizando a correlação empregada pelo AspenPlus.

T é a temperatura em Kelvin

AAA_i , BBA_i e CCA_i são os parâmetros do componente i

A correlação acima foi utilizada no modelo implementado para obter a constante dielétrica em função da temperatura. Os parâmetros utilizados no modelo implementado foram obtidos diretamente do AspenPlus e são apresentados na Tabela 4.1

Tabela 4.1 – Parâmetros utilizados pelo AspenPlus para a correlação da constante dielétrica

Componente	AAA_i	BBA_i	CCA_i
Água	78,54	31989,4	298,15
Etanol	24,111	12601,63	298,15
Propanol	20,1	9991,859	298,15
MEG	41,2	0	293,15
DEG	3,182	0	293,15
TEG	23,69	0	293,15

Além da correlação utilizada pelo AspenPlus, implementou-se outra expressão para a constante dielétrica em função da temperatura. Essa expressão é utilizada pelo CRC Handbook of Chemistry and Physics (LIDE et al., 2003). Nesse caso, a forma funcional é:

$$\varepsilon_{r,i,CRC} = AAC_i + BBC_iT + CCC_iT^2 + DDC_iT^3$$

Em que:

$\varepsilon_{r,i,CRC}$ é a constante dielétrica ou permissividade relativa do componente i puro calculada utilizando a correlação empregada pelo CRC Handbook of Chemistry and Physics;

T é a temperatura em Kelvin;

AAC_i , BBC_i e CCC_i DDC_i são os parâmetros do componente i .

Os parâmetros para cada componente de interesse são apresentados na Tabela 4.2

Tabela 4.2 – Parâmetros utilizados pelo CRC Handbook of Chemistry and Physics para a correlação da constante dielétrica

Composto	AAC_i	BBC_i	CCC_i	DDC_i
Água	249,21	-0,79069	$0,72997 \cdot 10^{-3}$	0
Etanol	151,45	-0,87020	$0,19570 \cdot 10^{-2}$	$-0,15512 \cdot 10^{-5}$
Propanol	98,045	-0,36860	$0,36422 \cdot 10^{-3}$	0
MEG	143,55	-0,48573	$0,46703 \cdot 10^{-3}$	0
DEG	139,73	-0,54725	$0,61149 \cdot 10^{-3}$	0
TEG	91,845	-0,33827	$0,36062 \cdot 10^{-3}$	0

As duas correlações para a constante dielétrica foram comparadas para cada um dos compostos de interesse. Os resultados são apresentados nos gráficos das Figuras 4.9, 4.10, 4.11, 4.12, 4.13 e 4.14. Na parte inferior de cada gráfico uma barra horizontal preta indica a faixa de temperaturas em que a correlação do CRC Handbook of Chemistry and Physics é válida. Os limites de validade da correlação obtida do AspenPlus não são informados no programa.

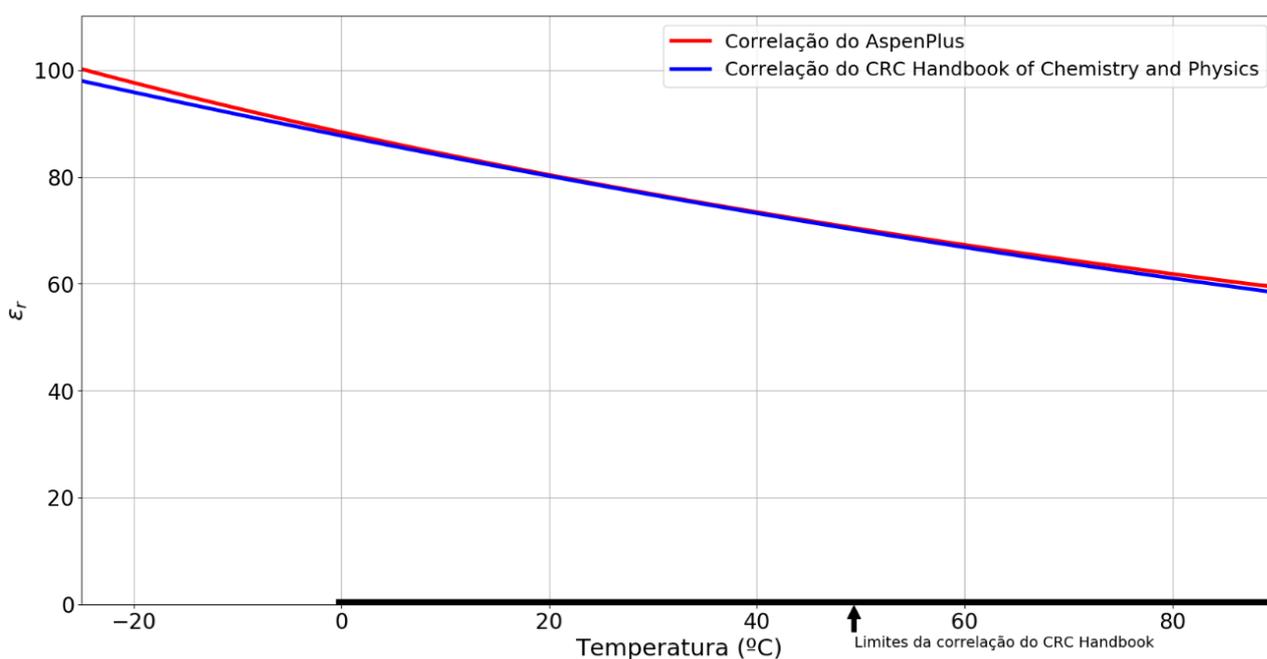


Figura 4.9 – Constante dielétrica da água calculada pela correlação do AspenPlus e pela correlação disponível no CRC Handbook of Chemistry and Physics (LIDE et al., 2003)

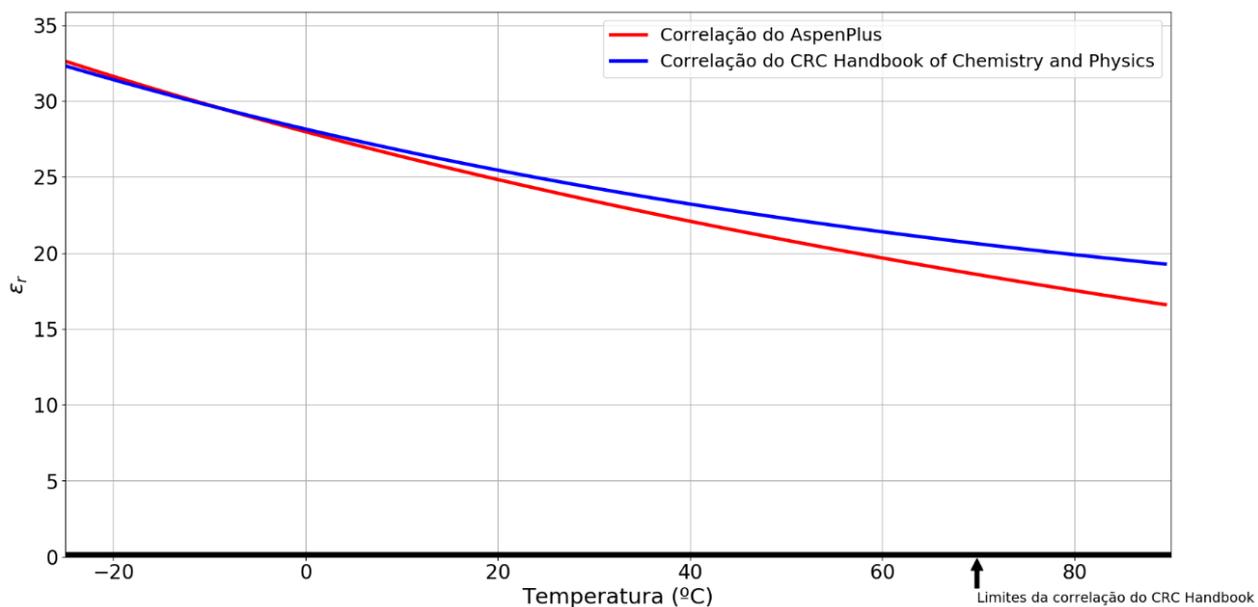


Figura 4.10 – Constante dielétrica do etanol calculada pela correlação do AspenPlus e pela correlação disponível no CRC Handbook of Chemistry and Physics (LIDE et al., 2003)

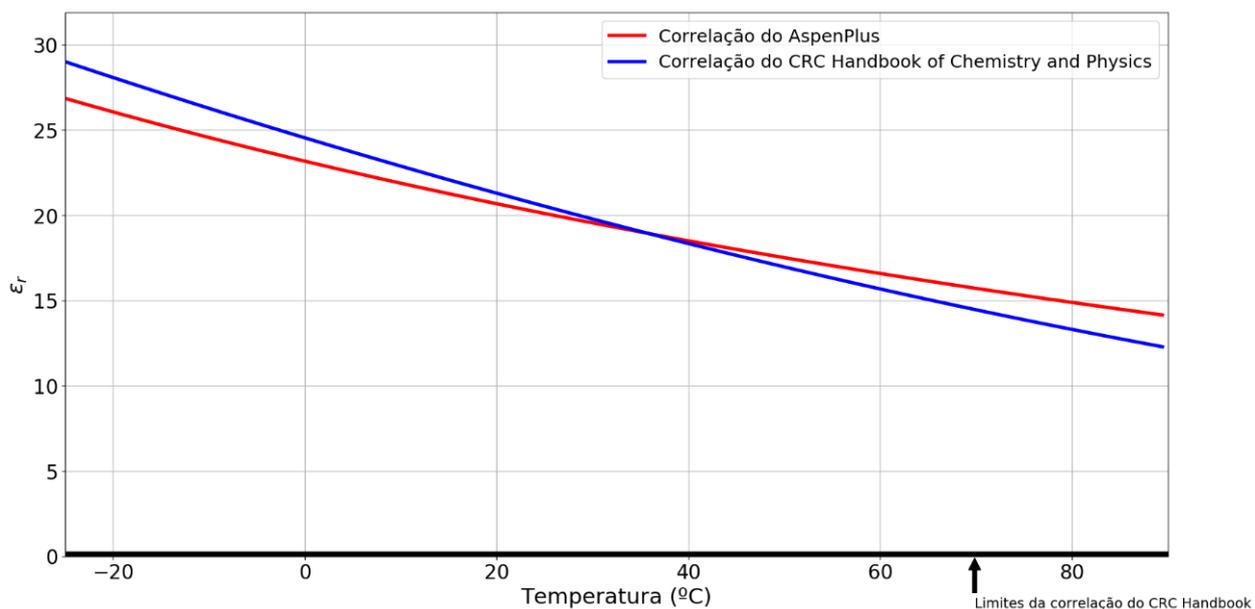


Figura 4.11 – Constante dielétrica do propanol calculada pela correlação do AspenPlus e pela correlação disponível no CRC Handbook of Chemistry and Physics (LIDE et al., 2003)

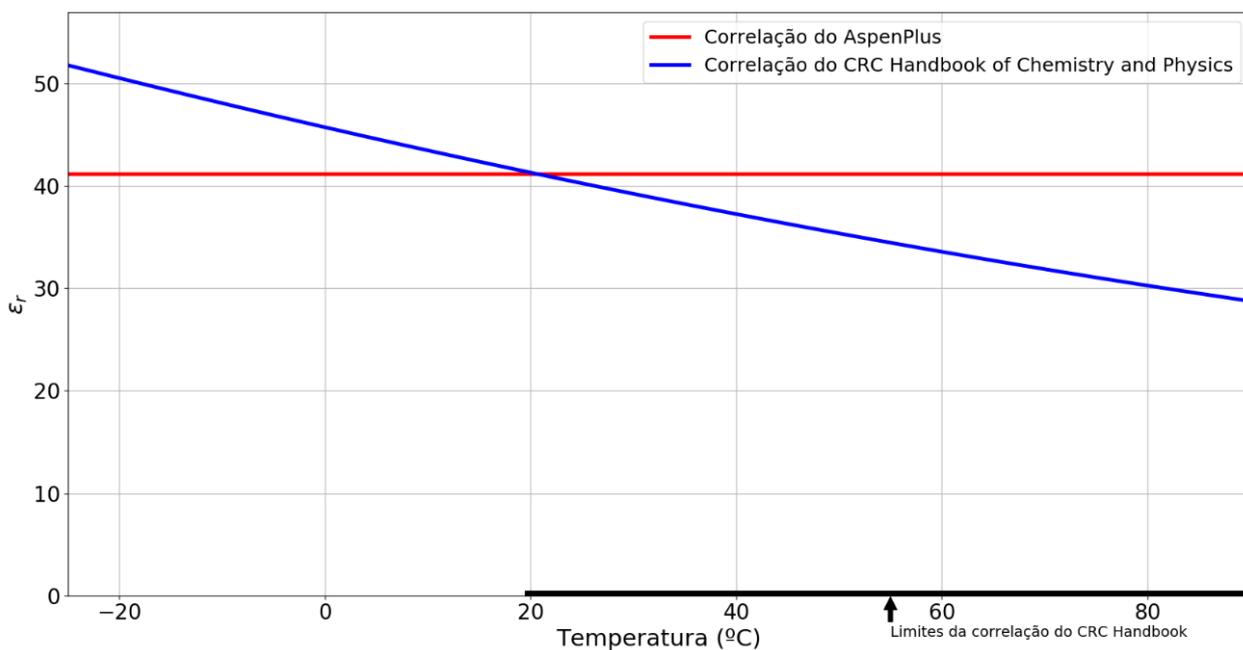


Figura 4.12 – Constante dielétrica do MEG calculada pela correlação do AspenPlus e pela correlação disponível no CRC Handbook of Chemistry and Physics (LIDE et al., 2003).

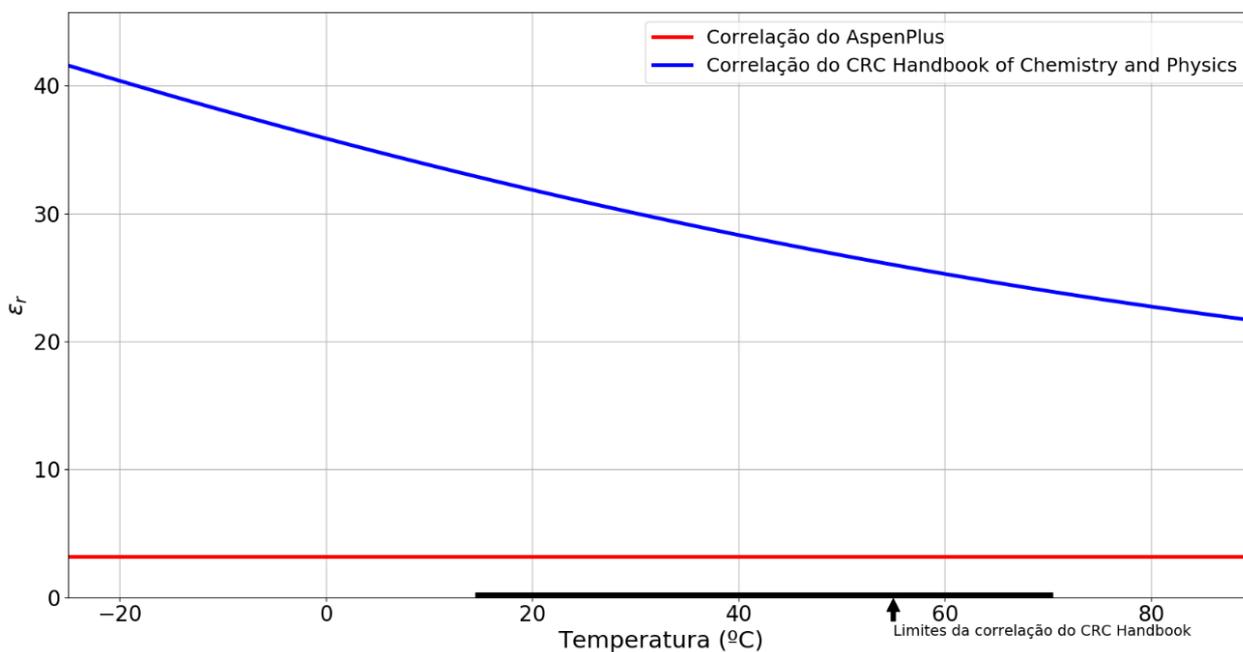


Figura 4.13 – Constante dielétrica do DEG calculada pela correlação do AspenPlus e pela correlação disponível no CRC Handbook of Chemistry and Physics (LIDE et al., 2003).

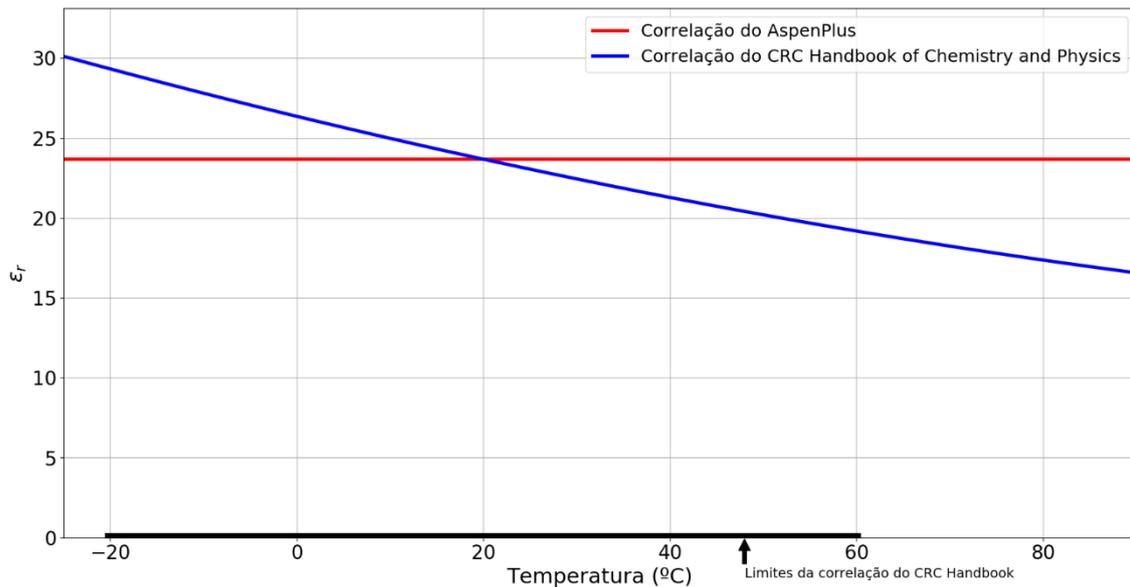


Figura 4.14 – Constante dielétrica do TEG calculada pela correlação do AspenPlus e pela correlação disponível no CRC Handbook of Chemistry and Physics (LIDE et al., 2003).

As Figuras 4.9, 4.10 e 4.11 mostram que ambas as correlações utilizadas fornecem constantes dielétricas relativamente concordantes para a água, etanol e propanol. A melhor concordância foi claramente obtida para a água, principal componente dos sistemas que serão posteriormente analisados neste trabalho.

A Figura 4.13 mostra que para o DEG o valor calculado pela correlação do AspenPlus é bastante diferente do valor obtido através da correlação do Handbook of Chemistry and Physics. Esta última a qual fornece o valor fisicamente correto para a constante dielétrica. As Figuras 4.12 e 4.14 mostram que o AspenPlus considera as constantes dielétricas do MEG e do TEG como constantes e iguais aos valores de 20°C. Portanto, fica claro, assim, que houve um erro de digitação no AspenPlus. Onde existe o valor de 3,182, deveria existir o valor de 31,82 para que a correlação fornecesse o valor correto para a constante dielétrica do DEG a 20°C.

Nas próximas etapas deste trabalho, sempre utilizaremos a correlação e parâmetros da constante dielétrica do AspenPlus. Estes devem ser compatíveis com o conjunto de parâmetros do modelos eNRTL, também obtidos do AspenPlus. Ressalta-se aqui que a constante dielétrica mais importante nas próximas etapas deste trabalho é para a água. Esta apresenta excelente concordância com a referência da literatura (LIDE et al., 2003).

A próxima etapa na validação do modelo é analisar se os coeficientes de atividade dos íons estão sendo calculados corretamente. Nesta validação utilizam-se, excepcionalmente, os coeficientes de atividade molais, indicados aqui pelo sobrescrito *m*.

Calculam-se os coeficientes de atividade médios molais de um sistema composto por água, *KCl* e *NaCl*. Cada sal possui seu respectivo coeficiente de atividade médio molal. Os resultados obtidos são comparados com resultados disponíveis na

literatura (BOLLAS; CHEN; BARTON, 2008; KWATERSKI; HERRI, 2014) e apresentados na Figura 4.15.

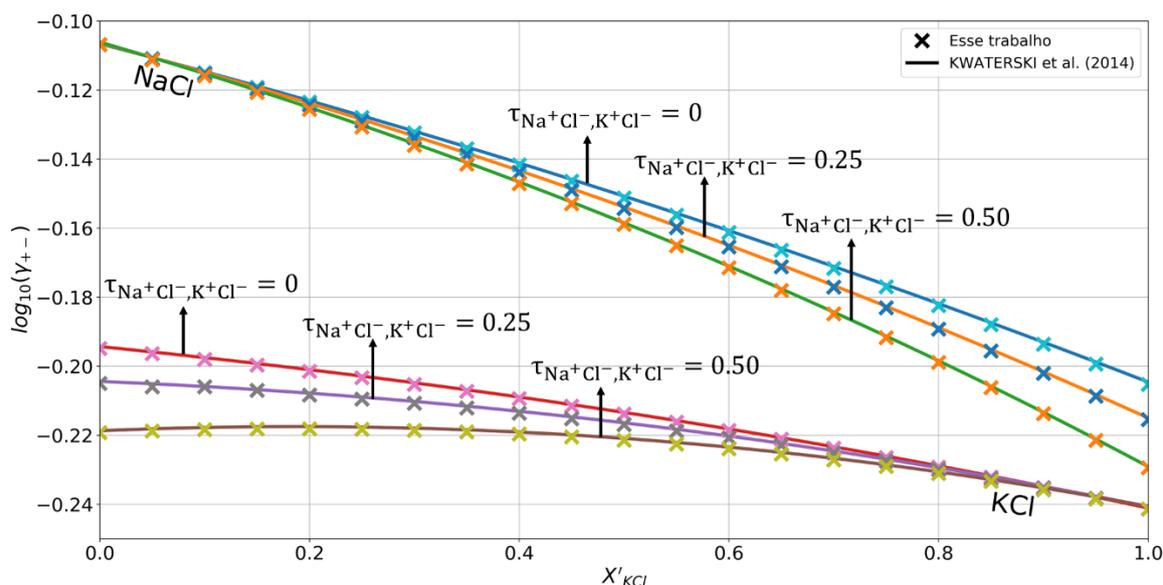


Figura 4.15 – Coeficientes de atividade médios molais do KCl , $\gamma_{\pm,KCl}^m$, e do $NaCl$, $\gamma_{\pm,NaCl}^m$, para três valores do parâmetro $\tau_{Na^+Cl^-,K^+Cl^-}$, relacionado à interação entre os sais

As três curvas na parte superior da Figura 4.15 mostram que, para os três valores do parâmetro de interação $\tau_{Na^+Cl^-,K^+Cl^-}$, o modelo implementado fornece valores de $\gamma_{\pm,NaCl}^m$ praticamente idênticos aos valores reportados na literatura (KWATERSKI; HERRI, 2014). Observa-se o mesmo para os valores de $\gamma_{\pm,KCl}^m$ nas três curvas da parte inferior do gráfico. A notação de fração molar x'_{KCl} corresponde a fração molar de KCl , mantendo-se a solução à molalidade constante de 4 molal. Assim, quando se varia a fração molar de KCl , x'_{KCl} , é necessário variar a fração molar de $NaCl$, de forma a manter a molalidade da solução constante.

4.2 Cálculo de precipitação

Uma vez que o modelo termodinâmico foi validado pode-se utiliza-lo nos cálculos de precipitação. Como mostrado anteriormente, na condição de equilíbrio sólido-líquido vale a igualdade:

$$K(T) = \left(a_{H_2O}(T, \bar{x}) \right)^n \left(a_{A^+}^*(T, \bar{x}) \right)^x \left(a_{B^-}^*(T, \bar{x}) \right)^y$$

Em que:

$K(T)$ é a constante de equilíbrio;

T é a temperatura;

$\bar{x} = [x_1, x_2, \dots, x_n]$ é o vetor que contém as frações molares de todos os componentes presentes na solução;

x_i é a fração molar do componente i .

Para uma concentração fixa, a expressão acima depende somente da temperatura. Portanto para o cálculo do diagrama de fases de um sal em solução aquosa o método numérico do algoritmo de equilíbrio de fases precisa convergir somente a variável temperatura. Uma vez obtida a temperatura para determinada concentração o algoritmo realiza um incremento na concentração da solução para poder assim calcular o próximo ponto do diagrama. Ao invés de se procurar a raiz da última expressão apresentada utiliza-se a seguinte formulação equivalente:

$$f(T, \bar{x}) = \frac{(a_{H_2O}(T, \bar{x}))^n (a_{A^+}^*(T, \bar{x}))^x (a_{B^-}^*(T, \bar{x}))^y}{K(T)} - 1 = 0$$

É possível definir uma função $f(T, \bar{x})$ para cada sólido capaz de ser formado, já que cada um tem uma constante de equilíbrio e um produto de atividades único. A razão entre o produto das atividades e a constante de equilíbrio é conhecida como razão de saturação (Rs).

Caso a solução eletrolítica esteja em condição de subsaturação, a razão de saturação é menor que 1. Caso a solução eletrolítica esteja saturada, a razão de saturação é igual a 1. Por fim, caso a solução eletrolítica esteja supersaturada, a razão de saturação será maior que 1. O emprego da razão de saturação visa facilitar a convergência do método numérico, uma vez que, no equilíbrio, seu valor será sempre próximo à unidade, caso se use uma boa estimativa inicial.

Inicialmente, empregou-se o método de Newton na busca da raiz (temperatura de equilíbrio) da função anterior. Entretanto, em determinados casos o método apresentava dificuldade para a convergência. Assim, optou-se por utilizar uma modificação do método de Newton (TIRUNEH; NDLELA; NKAMBULE, 2013) dado pela seguinte fórmula:

$$T_{k+1} = T_{k-1} - \frac{(T_{k-1} - T_k)}{1 - \left(\left(\frac{f(T_k, \bar{x})}{f(T_{k-1}, \bar{x})} \right) \left(\frac{\left(\frac{f(T_k, \bar{x}) - f(T_{k-1}, \bar{x})}{T_k - T_{k-1}} \right)}{f'(T_k, \bar{x})} \right) \right)}$$

Em que:

k é o índice que indica o número da iteração do método numérico;

$f(T_k, \bar{x})$ é a função definida acima;

$f'(T_k, \bar{x})$ é a derivada de função $f(T_k, \bar{x})$.

Como a concentração é conhecida, $f(T, \bar{x}) = f(T)$. Portanto, o método numérico buscará a raiz da função $f(T)$, temperatura na qual a razão de saturação é 1. Nesta, a temperatura da solução saturada, o sistema estará na condição de equilíbrio sólido-líquido. A derivada da função $f(T_k, \bar{x})$, $f'(T_k, \bar{x})$, é calculada numericamente.

Uma vez que determinado sal pode apresentar múltiplas espécies sólidas o algoritmo de cálculo é realizado para cada sólido. Esse algoritmo foi desenvolvido de forma iterativa ao longo do trabalho e sofreu diversas alterações.

De forma geral, os diagramas de fases de sistemas compostos por um único sal em solução aquosa seguem um mesmo padrão. A baixas concentrações de sal, o sólido que se forma a partir da solução salina é o gelo puro.

Quando a concentração de sal na solução aumenta, inicia-se, a partir da solução, a precipitação da forma sólida do sal com o maior número de hidratação. À medida que a concentração de sal continua aumentando, vão precipitando sucessivamente sólidos cujo número de hidratação é cada vez menor até que, em concentrações elevadas, forma-se o sal não hidratado (anidro), número de hidratação igual a zero.

É claro que as formas hidratadas possíveis de serem formadas dependem do sal em questão. O KCl , por exemplo, não apresenta nenhuma forma hidratada, precipitando-se unicamente como $KCl(s)$. Já o $NaCl$ apresenta uma única forma hidratada, o $NaCl \cdot 2H_2O$.

Os diagramas de fases de sistemas salinos podem apresentar tanto pontos de eutético quanto pontos de peritético. O ponto de eutético corresponde a um ponto de mínimo da temperatura de fusão que ocorre na interseção entre duas curvas de fusão, também conhecidas como *liquidus*.

Normalmente, nos pontos de eutético de sistemas salinos, ocorre o equilíbrio trifásico entre a solução aquosa, o gelo e um sólido formado pelo sal, podendo esse último ser hidratado ou não. A simples existência de um ponto de eutético não é resultado de não idealidade em um determinado sistema. O ponto eutético é resultado da imiscibilidade dos sólidos. Pontos de eutético ocorrem mesmo quando a mistura líquida em equilíbrio é ideal (MARTINS; PINHO; COUTINHO, 2019).

Já o ponto de peritético pode ser definido como o ponto em que ocorre uma reação entre a fase líquida e um sólido previamente existente dando origem à um novo sólido (GAMSJÄGER et al., 2008). Usualmente, nos diagramas de fase de sistemas eletrolíticos, os pontos de peritético correspondem aos pontos de interseção das curvas de equilíbrio sólido-líquido de sólidos com diferentes números de hidratação. A referida reação corresponde, portanto, à hidratação ou desidratação de determinado sólido.

Cada sólido possível de ser formado em um determinado sistema tem uma constante de equilíbrio correspondente, inclusive o gelo. No cálculo do diagrama de fases, sempre se parte de uma concentração de sal muito baixa e, progressivamente, vai-se aumentando a concentração até a concentração máxima desejada. Assim, sabe-se, *a priori*, que o primeiro sólido formado será o gelo.

Isso facilita a seleção da estimativa inicial da temperatura para o método numérico. A estimativa inicial da temperatura normalmente é escolhida como a temperatura de fusão da água pura. Como, a baixas concentrações de sal, o abaixamento da temperatura de congelamento será pequeno, isso garante que a função $f(T)$, utilizando a constante de equilíbrio do gelo, sempre irá convergir, fornecendo assim a temperatura correta para o equilíbrio gelo-solução.

A cada nova iteração ($i+1$) do algoritmo, incrementa-se a concentração do sal de um Δm ($m_{i+1} = m_i + \Delta m$) e utiliza-se como estimativa inicial para o próximo ponto do diagrama de fases a temperatura de equilíbrio T_i obtida no passo anterior.

Inicialmente, para a obtenção do diagrama de fases, o algoritmo calcula a temperatura de equilíbrio de todos os possíveis sólidos presentes utilizando como estimativa inicial a temperatura de congelamento da água pura. Nesse primeiro passo, a concentração de sal é muito baixa. Assim, sabe-se *a priori* que o sólido mais estável será o gelo.

Como a concentração de sal é baixa e a estimativa inicial da temperatura é a temperatura de fusão da água, é possível que o método numérico não consiga convergir todas as temperaturas dos possíveis sólidos existentes. Isso, normalmente, ocorre para sólidos cuja existência se dê em condições (concentração e temperatura) muito diferentes das condições iniciais em questão.

Já para os sólidos que existem em equilíbrio, em condições próximas às condições iniciais utilizadas, o método numérico usualmente consegue convergir para a temperatura de equilíbrio. A temperatura de equilíbrio do gelo é então comparada com a temperatura de equilíbrio do sólido com o maior número de hidratação. O sólido que apresentar a maior temperatura de equilíbrio é considerado o mais estável e sua temperatura selecionada como o primeiro ponto do diagrama de fases. Nesses casos, o gelo sempre será o primeiro sólido mais estável não sendo, naturalmente, necessário impor essa condição.

Após o referido passo inicial, a concentração do sal em questão é aumentada para que se possa calcular o próximo ponto do diagrama de fases. Com essa nova concentração de sal e utilizando, como estimativa inicial, a temperatura de equilíbrio do sólido mais estável obtida no passo anterior, calculam-se novamente as temperaturas de equilíbrio dos possíveis sólidos existentes.

A nova temperatura de equilíbrio, calculada para essa nova concentração, do sólido mais estável no passo anterior é comparada com a temperatura de equilíbrio do próximo sólido da sequência de precipitação. Se considerarmos que o sólido mais estável do passo anterior é o gelo, a temperatura de equilíbrio do gelo, calculada utilizando a concentração do passo atual, será comparada com a temperatura de equilíbrio do sal mais hidratado calculada na concentração do passo atual.

Caso a temperatura de equilíbrio do sólido mais hidratado seja maior que a temperatura de equilíbrio do gelo, então, considera-se que o sólido mais hidratado será mais estável que o gelo e, portanto, será o sólido formado nessas novas condições. Assim, a temperatura de equilíbrio do sólido mais hidratado será a temperatura selecionada para compor o diagrama de fases nessa concentração.

Caso contrário, o gelo permanece sendo considerado como o sólido mais estável e a concentração é, mais uma vez, aumentada, visando o cálculo do próximo passo. As iterações subsequentes do algoritmo para o cálculo do diagrama de fase são análogas a esta.

Existem, entretanto, alguns critérios adicionais para que as referidas temperaturas de equilíbrio sejam comparadas. Primeiramente, somente são comparadas temperaturas de equilíbrio de sólidos adjacentes da sequência de precipitação. Geralmente, o gelo é o primeiro sólido formado e, à medida que a concentração de sal é aumentada, formam-se sucessivamente sólidos com números de hidratação cada vez menores.

Assim sendo, a temperatura de equilíbrio de um determinado sólido $A_xB_y \cdot jH_2O$ será comparada com a temperatura de equilíbrio do sólido $A_xB_y \cdot kH_2O$, que será o

sólido com o subsequente número de hidratação ($k < j$) após o $A_xB_y \cdot jH_2O$, na série de sólidos possíveis de serem formados no sistema, ordenados de forma decrescente em número de hidratação.

Além disso, uma segunda restrição existente no procedimento de seleção do sólido mais estável refere-se aos limites de validade da constante de equilíbrio dos sólidos. As constantes de equilíbrio dos sólidos são ajustadas de forma que o modelo termodinâmico descreva adequadamente as curvas experimentais de equilíbrio sólido-líquido para determinado sólido.

Como será mostrado posteriormente, a constante de equilíbrio depende do conjunto de dados experimentais utilizados. Assim, a comparação das temperaturas somente ocorre caso a temperatura de equilíbrio do sólido $A_xB_y \cdot jH_2O$ se encontre arbitrariamente próxima do limite inferior do intervalo de temperaturas em que a constante de equilíbrio do próximo sólido mais hidratado, $A_xB_y \cdot kH_2O$, é válida. Normalmente, a comparação de temperaturas pode ser feita se a temperatura de equilíbrio do sólido $A_xB_y \cdot jH_2O$ for maior que 90% do limite inferior de temperatura da constante de equilíbrio de $A_xB_y \cdot kH_2O$.

Visando tornar mais suave a mudança entre as curvas de solubilidade dos diferentes sólidos, utiliza-se, ainda, uma terceira restrição à comparação de temperaturas. A comparação de temperaturas ocorre somente se o módulo da diferença entre a temperatura de equilíbrio do passo anterior e a temperatura no passo atual que se deseja comparar for menor que determinada fração da temperatura de equilíbrio do passo anterior. Usualmente, a referida fração é de 1% a 5% da temperatura do passo anterior.

Como consequência do emprego de tais frações, é necessário que os passos de concentração utilizados sejam pequenos, de forma a garantir que a variação da temperatura de equilíbrio será pequena entre passos consecutivos.

As constantes de equilíbrio necessárias para o cálculo dos diagramas de fase foram ajustadas de forma que os cálculos de equilíbrio reproduzissem dados experimentais de equilíbrio sólido-líquido para os sólidos estudados. Posteriormente, tanto as constantes de equilíbrio, quanto o método utilizado para ajusta-las serão analisados de forma mais detalhada.

Com o uso deste algoritmo para o cálculo do diagrama de fases, foi possível obter os diagramas para o KCl e para o $NaCl$, apresentados nas Figuras 4.16, 4.17 e 4.18, respectivamente, bem como a Figura 4.19, para o $CaCl_2$. Os parâmetros do modelo eNRTL foram obtidos do AspenPlus.

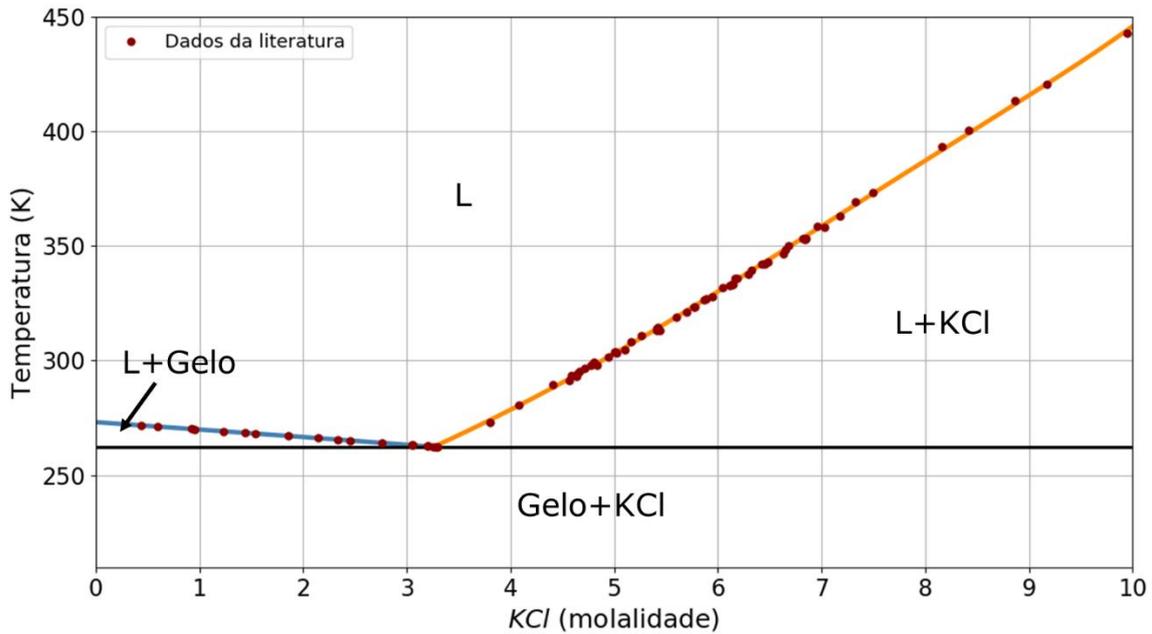


Figura 4.16 – Diagrama de fases construído para o sistema binário KCl -água, no qual as linhas em cor azul e laranja (*liquidus*) representam as previsões dos cálculos do modelo adotado, observe-se que abaixo das referidas linhas ocorre precipitação (cristalização) de sólidos

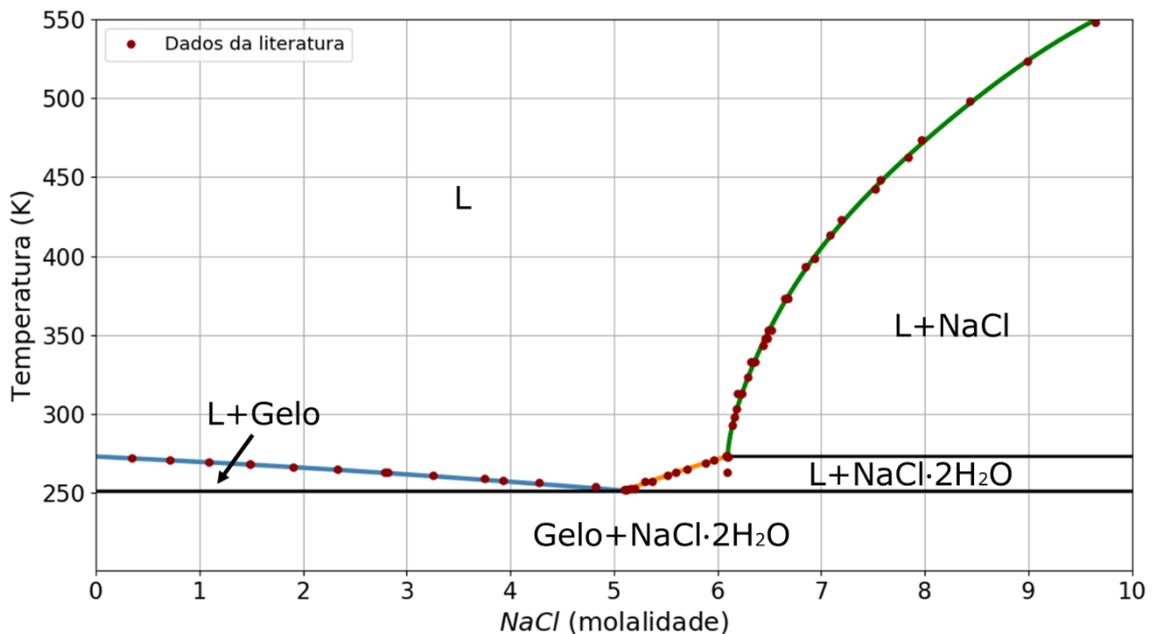


Figura 4.17 – Diagrama de fases construído para o sistema binário $NaCl$ -água, no qual as linhas em cor azul, laranja e verde (*liquidus*) representam as previsões dos cálculos do modelo adotado (constante de equilíbrio tipo PHREEQC), onde abaixo das linhas ocorre a precipitação (cristalização) dos sólidos indicados

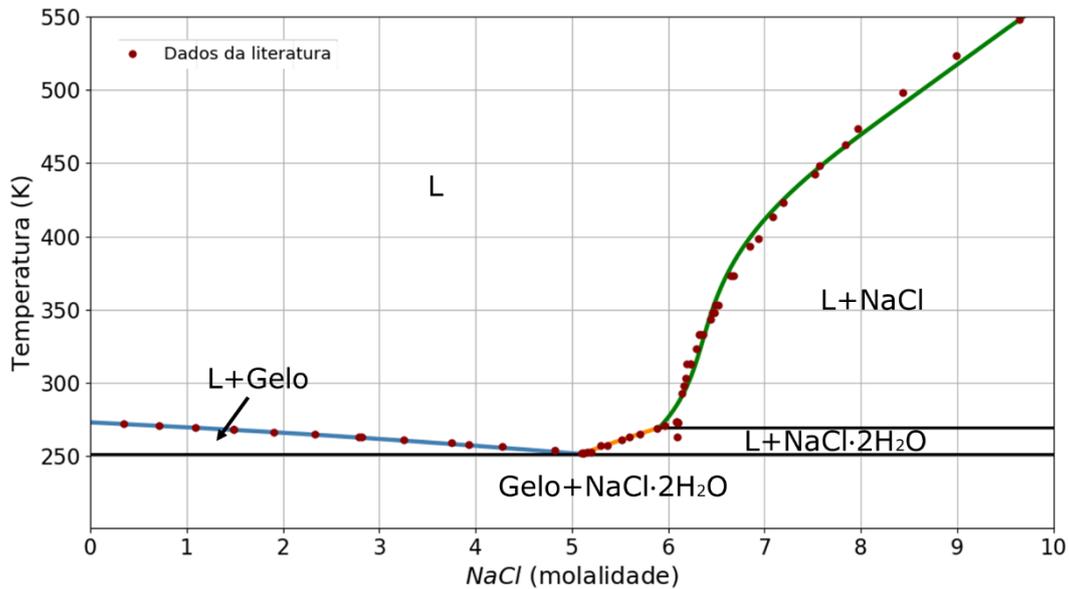


Figura 4.18 – Diagrama de fases construído para o sistema binário $NaCl$ -água, no qual as linhas em cor azul, laranja e verde (*liquidus*) representam as previsões dos cálculos do modelo adotado (constante de equilíbrio tipo AspenPlus), onde abaixo das linhas ocorre a precipitação dos sólidos indicados

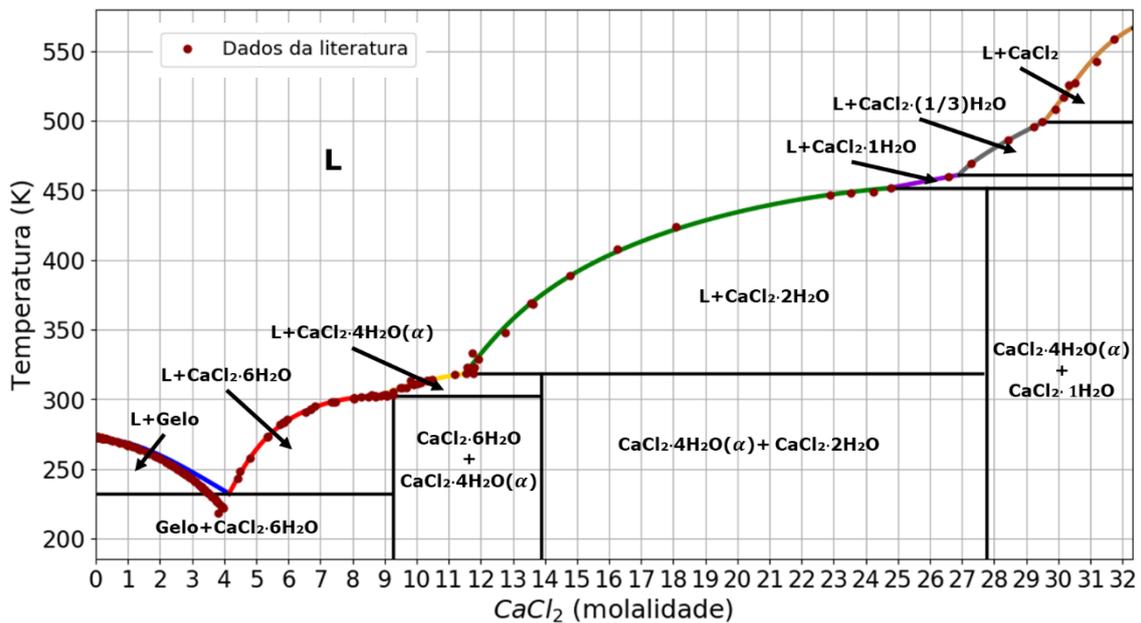


Figura 4.19 – Diagrama de fases construído para o sistema binário $CaCl_2$ -água, no qual as linhas coloridas (*liquidus*) representam as previsões dos cálculos do modelo adotado, observe-se que abaixo das referidas linhas ocorre precipitação (cristalização) de diferentes sólidos

Os diagramas de fase do KCl , Figura 4.16 , $NaCl$, Figura 4.17 , e do $CaCl_2$, Figura 4.18 , calculados empregando-se o modelo termodinâmico eNRTL descrevem adequadamente os dados experimentais. Entretanto, no diagrama de fase do $NaCl$ apresentado na Figura 4.18 , a curva de equilíbrio solução- $NaCl$ claramente não conseguiu se ajustar adequadamente aos dados experimentais.

Em especial, o ponto de peritético, onde existe equilíbrio solução- $NaCl$ - $NaCl \cdot 2H_2O$, não é previsto de forma adequada. Neste caso, empregou-se a constante de equilíbrio do tipo AspenPlus. Esta, por sua vez possui somente 4 parâmetros ajustáveis. Assim, para uma descrição adequada dos pontos experimentais, foi necessário utilizar a constante de equilíbrio do tipo PHREEQC.

Esta constante de equilíbrio possui 6 parâmetros ajustáveis, o que, naturalmente, torna-a mais flexível, facilitando o ajuste. O diagrama de fase do $NaCl$ que emprega a constante de equilíbrio do tipo PHREEQC para a curva de equilíbrio solução- $NaCl$ é apresentado na Figura 4.17 .

De todas as curvas de equilíbrio sólido-líquido dos sistemas estudados, a única que não conseguiu se ajustar adequadamente aos dados experimentais empregando-se a constante de equilíbrio do tipo AspenPlus foi a curva de equilíbrio solução- $NaCl$. Isto poderia ser um indicativo do número de parâmetros mínimo para que as constantes de equilíbrio apresentem a flexibilidade necessária com o menor número de parâmetros.

Nota-se que a curva de equilíbrio solução- $NaCl$ é a curva que compreende a maior variação de temperatura, aproximadamente 250K, em um pequeno intervalo de concentração, pouco menos de 4 molal. De todos os outros sólidos estudados, o único cuja curva de equilíbrio abrange um intervalo de temperatura comparável é o $CaCl_2 \cdot 2H_2O$, que existe em um intervalo de temperatura de, aproximadamente, 125K, em um intervalo de concentração de 13 molal.

Isso indica que a limitação no emprego da constante de equilíbrio está associada ao intervalo de temperaturas e concentrações ou, equivalentemente, ao gradiente de temperatura, do equilíbrio sólido-líquido que ela deve descrever. Quanto maior o gradiente da curva de equilíbrio sólido-líquido, maior o número de parâmetros necessários na constante de equilíbrio.

Nesse ponto, torna-se importante comentar as estratégias empregadas para o ajuste dos parâmetros das constantes de equilíbrio. Na literatura encontram-se, usualmente, duas estratégias distintas para o ajuste das constantes de equilíbrio.

Na primeira, as constantes de equilíbrio são ajustadas juntamente com os parâmetros do modelo termodinâmico para sistemas eletrolíticos. Nesse caso, o conjunto de parâmetros do modelo termodinâmico e da constante de equilíbrio são ajustados de forma que se reproduzam os dados experimentais de equilíbrio sólido-líquido, atividade do sal, atividade do solvente, capacidade calorífica, dentre outros (LI et al., 2015, 2016). Essa estratégia é geralmente utilizada quando se desenvolvem modelos termodinâmicos para sistemas eletrolíticos ou quando se empregam esforços para que esses sejam reparametrizados.

Na segunda estratégia, as constantes de equilíbrio são ajustadas após o ajuste dos parâmetros do modelo termodinâmico para sistemas eletrolíticos. Já nesse caso, os parâmetros da constante de equilíbrio são ajustados de forma que se reproduzam, unicamente, os dados experimentais de equilíbrio sólido-líquido.

O ajuste anterior dos parâmetros do modelo termodinâmico pode ou não ter incluído dados de equilíbrio sólido-líquido. No caso de ter incluído tais dados, o ajuste posterior de novas constantes de equilíbrio visa permitir que o modelo termodinâmico preveja curvas de equilíbrio de sólidos não englobados originalmente no ajuste do modelo. O ajuste posterior também pode ter como objetivo aumentar os limites de

validade das constantes de equilíbrio ao expandir o conjunto de dados de equilíbrio sólido-líquido utilizados na estimação.

A segunda estratégia é bastante utilizada, uma vez que ela não exige que o modelo termodinâmico seja completamente reparametrizado, para que ele possa ser utilizado para calcular curvas de equilíbrio sólido-líquido de novos sólidos. Isso reduz consideravelmente o volume de dados experimentais e o esforço computacional necessário para se expandirem os cálculos de precipitação a novos sólidos.

Neste trabalho, a segunda estratégia foi adotada. Utilizou-se o modelo eNRTL com parâmetros provenientes do simulador AspenPlus. As constantes de equilíbrio foram então ajustadas de forma a reproduzir os dados experimentais de equilíbrio sólido-líquido. Os dados experimentais utilizados e suas respectivas referências são apresentados nas tabelas do Anexo 1.

Especial atenção foi dada aos dados do $CaCl_2$, uma vez que existem problemas de consistência entre as diversas fontes consultadas. Os dados de equilíbrio gelo-solução apresentam considerável variação, podendo apresentar uma diferença de temperatura de mais de 20K em uma determinada concentração fixa.

Inconsistências menores também foram encontradas para os equilíbrios envolvendo $CaCl_2 \cdot 6H_2O$ e $CaCl_2 \cdot 4H_2O$. Na literatura (ZENG; ZHOU; VOIGT, 2007), foram encontradas algumas análises de dados de equilíbrio sólido-líquido envolvendo o $CaCl_2$ que auxiliaram na busca por dados consistentes.

Outra análise, dos pontos invariantes de eutético e peritético (PÁTEK; KLOMFAR; SOUČKOVÁ, 2008), também foi importante para a compatibilização dos dados a serem utilizados nas estimativas. A consistência dos dados utilizados com as melhores estimativas dos pontos invariantes busca garantir que tais pontos sejam previstos adequadamente pelas interseções das curvas de equilíbrio sólido-líquido calculadas pelo modelo. Os gráficos comparativos e detalhamento da análise entre todos os dados pesquisados podem ser vistos no Anexo 2.

Uma vez que, na literatura de eletrólitos, é comum o uso de dados provenientes de referências antigas (ARRHENIUS, 1888; BASSETT; GORDON; HENSHALL, 1937; PICKERING, 1892; ROOZEBOOM, 1889), alguns cuidados extras devem ser tomados em alguns aspectos dos pontos experimentais do diagrama de fases.

Como a descoberta do sólido com número de hidratação $n = 1/3$ é relativamente recente, algumas fontes (ASSARSSON; BALDER, 1953; ROOZEBOOM, 1889) podem reportar curvas de equilíbrio equivocadas para o sólido com $n = 1$. Uma análise desse problema é apresentada no artigo que relata a descoberta do sólido com $n = 1/3$ (SINKE; MOSSNER; CURNUTT, 1985).

Além disso, é importante mencionar a existência de 3 estruturas diferentes para o sólido com $n = 4$, denominadas $CaCl_2 \cdot 4H_2O(\alpha)$, $CaCl_2 \cdot 4H_2O(\beta)$ e $CaCl_2 \cdot 4H_2O(\gamma)$. Desses sólidos o $CaCl_2 \cdot 4H_2O(\beta)$ e o $CaCl_2 \cdot 4H_2O(\gamma)$ são metaestáveis e seus pontos experimentais não são apresentados no diagrama de fases. Somente a estrutura termodinamicamente estável $CaCl_2 \cdot 4H_2O(\alpha)$ é exibida no diagrama de Figura 4.19.

Para estimar as constantes de equilíbrio, utilizou-se um procedimento diferente do procedimento empregado no cálculo do digrama de fases. De forma a facilitar a convergência dos parâmetros, as concentrações e as temperaturas experimentais de equilíbrio são fornecidas diretamente. Com isso, não é mais necessário utilizar o método

de Newton modificado (TIRUNEH; NDLELA; NKAMBULE, 2013) para se obter a temperatura de equilíbrio.

No caso da estimação dos parâmetros da constante de equilíbrio na forma utilizada pelo AspenPlus, temos que:

$$f(T, \bar{x}, A_1, B_1, C_1, D_1) = \frac{(a_{H_2O}(T, \bar{x}))^n (a_{A^+}^*(T, \bar{x}))^x (a_{B^-}^*(T, \bar{x}))^y}{K(T, A_1, B_1, C_1, D_1)} - 1$$

Caso se utilizasse o método de Newton modificado (TIRUNEH; NDLELA; NKAMBULE, 2013) para o cálculo da temperatura, seria necessário convergir a temperatura de equilíbrio T para cada conjunto de parâmetros A_1, B_1, C_1, D_1 . Nem sempre essa convergência é rápida e muitas vezes ela nem ocorre, aumentando, assim, o tempo computacional e a dificuldade para a obtenção dos parâmetros.

Já no caso em que a temperatura é fornecida juntamente com as concentrações experimentais, não existe procedimento iterativo envolvido e $f(T, \bar{x}, A_1, B_1, C_1, D_1)$ pode ser calculada diretamente. Desta forma, o procedimento é equivalente a se buscarmos parâmetros que igualem o potencial químico do sal sólido e da solução, tornando assim a razão de saturação igual a 1.

A estimação dos parâmetros das constantes de equilíbrio foi feita empregando-se o código ESTIMATION (SEGTOVICH et al., 2019). Os parâmetros estimados são apresentados na Tabela 4.3 e 4.4

Tabela 4.3 – Parâmetros estimados para a constante de equilíbrio tipo AspenPlus nos sistemas KCl -água, $NaCl$ -água e $CaCl_2$ -água

Sólido	A_1	B_1	C_1	D_1
KCl	221,478	-9962,71	-35,6266	0,0300749
$NaCl \cdot 2H_2O$	-93,5048	-616,420	18,5698	-0,0498932
$NaCl$	481,444	-15548,9	-81,5959	0,104311
$CaCl_2 \cdot 6H_2O$	936,885	-22013,1	-171,176	0,350728
$CaCl_2 \cdot 4H_2O$	581,204	-18876,1	-99,1300	0,138365
$CaCl_2 \cdot 2H_2O$	622,298	-19097,6	-105,871	0,141388
$CaCl_2 \cdot H_2O$	-0,529840	-1292,09	0,290580	0,000848769
$CaCl_2 \cdot \frac{1}{3}H_2O$	776,009	-10067,3	-142,618	0,262148
$CaCl_2$	746,417	-7914,78	-138,185	0,259143

Tabela 4.4 – Parâmetros estimados para a constante de equilíbrio tipo PHREEQC no sistema *NaCl*-água

Sólido	<i>NaCl</i>
A_2	-256,580
B_2	-0.171481
C_2	3984.86
D_2	114.800
E_2	31759.4
F_2	0.0000894919

Além das constantes estimadas, existem, na literatura, constantes de equilíbrio para diversos sais. Elas estão disponíveis nos simuladores AspenPlus, PHREEQC e em artigos (LI et al., 2016). Entretanto é necessário cuidado ao utilizá-las. Nem sempre os autores deixam claro os estados de referência usados. Como exemplo, uma comparação entre diversas constantes para o KCl é apresentada na Figura 4.17 . Os parâmetros para as constantes de cada uma das curvas são apresentados na Tabelas 4.5, 4.6 e 4.7

Tabela 4.5 – Parâmetros de diversas bases de dados do simulador PHREEQC para a constante de equilíbrio do *KCl*.

Base de dados PHREEQC	pitzer.dat	core10.dat	phreeqc.dat	frezchem.dat
A_2	-50,571	1,3650E2	3,984	-114,933
B_2	9,8815E-2	3,8405E-2	0	-0,16124
C_2	1,3135E4	-4,4014E3	-919,55	-3569,594
D_2	0	-54,421	0	66,157
E_2	-1,3754E6	-6,8721E1	0	307041,4
F_2	-7,393E-5	0	0	9,8143E-5

Tabela 4.6 – Parâmetros obtidos na literatura (LI et al., 2016) para o cálculo da constante de equilíbrio do *KCl*

Espécie	K^+	Cl^-	<i>KCl</i>
A_3	5097,33	29421,3	35,4160
B_3	-25943,2	-157725	70,0347
C_3	49804,1	316626	-91,3823
D_3	-34187,3	-227316	52,5243
E_3	-77,8793	-412,404	0,1535
F_3	-1252,516	-5660,068	-447,9278
I_3	11654,894	68302,467	112,3270

Tabela 4.7 – Parâmetros do simulador AspenPlus para a constante de equilíbrio do *KCl*

Sólido	A_1	B_1	C_1	D_1
<i>KCl</i>	-226,338	2268,98	42,2051	-0,092909

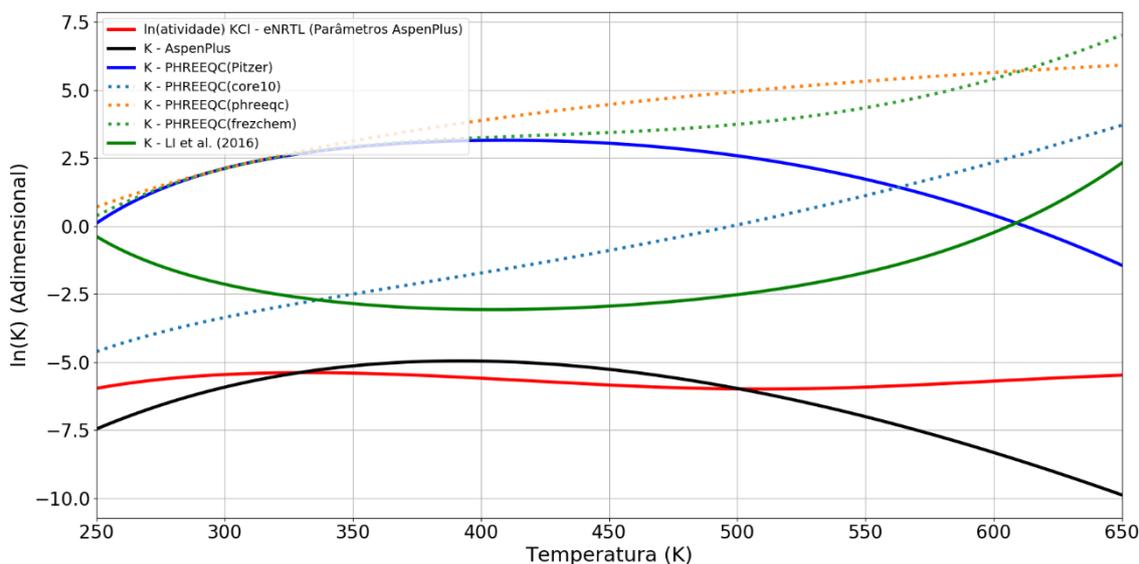


Figura 4.20 – Valores das constantes de equilíbrio obtidas na literatura (LI et al., 2016), e nos simuladores AspenPlus e PHREEQC para o *KCl* na faixa de temperatura entre 250K e 650K e concentração de 6 molal, somente a curva vermelha depende da concentração

A Figura 4.20 mostra diversas curvas com diferentes valores, inclinações e concavidades. Com exceção da curva vermelha, todas as outras curvas representam constantes de equilíbrio para o KCl . A curva preta é a constante de equilíbrio disponível no AspenPlus para o KCl , seguindo a forma funcional de $K_1(T)$.

Já a curva azul, a curva azul pontilhada, a curva laranja pontilhada e a curva verde pontilhada são as constantes de equilíbrio disponíveis nas diferentes bases de dados do PHREEQC para o KCl , seguindo a forma funcional de $K_2(T)$. Os nomes entre parênteses nas legendas indicam o nome do arquivo que contém a base de dados de onde se obtiveram os parâmetros do $K_2(T)$. A curva verde corresponde à constante de equilíbrio calculada segundo a metodologia apresentada anteriormente para o $K_3(T)$ (LI et al., 2016).

Como apresentado anteriormente, as expressões utilizadas para a constante de equilíbrio têm formas funcionais diversas, cada uma com um número diferente de parâmetros. Como visto no caso da curva de equilíbrio sólido-líquido do $NaCl$, elas possuem capacidades diferentes de se ajustarem a um conjunto de dados experimentais.

Apesar disso, duas formas funcionais diferentes podem se ajustar igualmente bem a um conjunto de dados experimentais. O uso das expressões fornecerá, então, resultados igualmente bons dentro da faixa de validade dos parâmetros. A faixa de validade dos parâmetros é consequência das faixas dos dados experimentais de equilíbrio sólido-líquido utilizados no ajuste das constantes de equilíbrio. Soma-se a isto a necessidade de haver consistência termodinâmica entre constante de equilíbrio e o modelo termodinâmico. Tal consistência está relacionada ao estado de referência utilizado para definir a escala de atividades. No final do capítulo esse aspecto será analisado de forma mais detalhada.

De forma a analisar a influência do conjunto de pontos experimentais utilizados para estimar a constante de equilíbrio conduziu-se um teste utilizando a constante de equilíbrio do KCl (curva de equilíbrio solução- KCl). Os parâmetros das constantes de equilíbrio, tanto da forma funcional utilizada pelo AspenPlus quanto da forma utilizada pelo PHREEQC, foram reestimados. Neste procedimento, entretanto, empregaram-se somente os dados de equilíbrio solução- KCl cuja concentração fosse menor que 6 molal. Foram então traçados diagramas de fase do sistema KCl -água utilizando as referidas constantes reestimadas. A Figura 4.21 apresenta o digrama de fase para a constante do tipo AspenPlus e a Figura 4.22 para a constante do tipo PHREEQC. Em ambos os diagramas, a linha preta vertical serve somente como indicador do limite de concentração dos pontos experimentais utilizados no ajuste da constante de equilíbrio da curva de equilíbrio laranja.

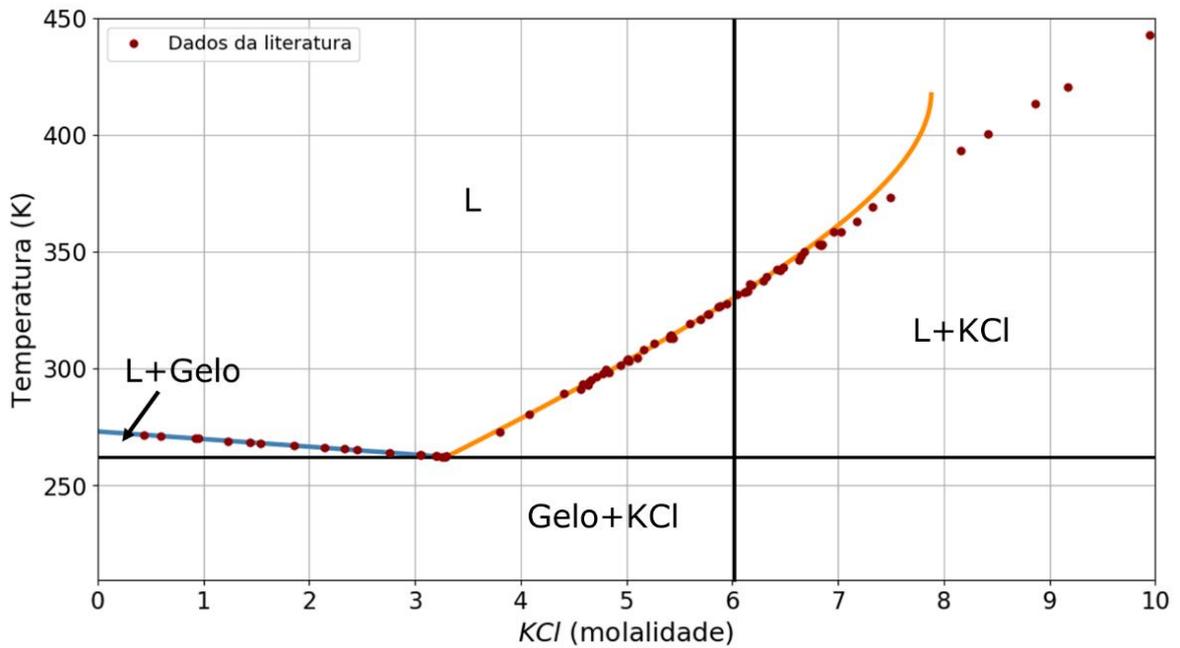


Figura 4.21 –Diagrama de fase do sistema *KCl*-água empregando-se a constante de equilíbrio do tipo AspenPlus reestimada com dados de equilíbrio solução-*KCl* de concentração menor que 6 molal.

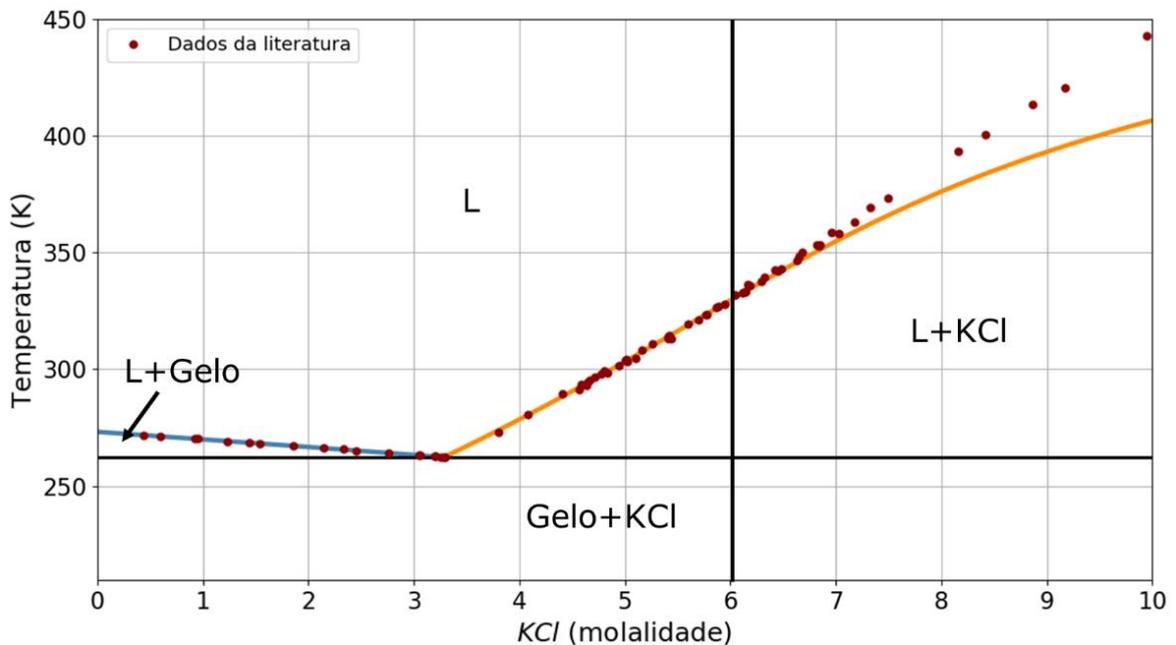


Figura 4.22 –Diagrama de fase do sistema *KCl*-água empregando-se a constante de equilíbrio do tipo PHREEQC reestimada com dados de equilíbrio solução-*KCl* de concentração menor que 6 molal

A Figura 4.21 mostra que para concentrações acima de 6 molal a curva de equilíbrio solução-*KCl* calculada pelo modelo começa a se desviar dos dados experimentais. Nesse caso, a temperatura de equilíbrio prevista pelo modelo é maior

que os valores obtidos experimentalmente. Nota-se também que a curva de equilíbrio é interrompida antes de alcançar a concentração de 10 molal. A razão para tal interrupção ficará clara posteriormente. Nesse ponto, ressalta-se unicamente, que ela está associada à forma funcional da constante de equilíbrio do tipo AspenPlus. A Figura 4.22 também mostra, acima da concentração de 6 molal, um desvio entre a curva de equilíbrio calculada pelo modelo e os pontos experimentais. Entretanto, dessa vez a temperatura de equilíbrio prevista pelo modelo é menor que os valores experimentais.

Os cálculos dos diagramas de fase apresentados nas Figuras 4.21 e 4.22 correspondem a uma análise de extrapolação da constante de equilíbrio para concentrações fora dos limites das concentrações dos dados utilizados para estimá-la. Assim, fica claro que, mesmo para o caso simples do *KCl*, o comportamento da constante de equilíbrio e, conseqüentemente, da curva de equilíbrio, serão fortemente dependentes da forma funcional utilizada para a mesma, assim como dos dados utilizados para estimá-la.

Recomenda-se, portanto, que sempre se informem os limites de validade das constantes de equilíbrio, isto é, a temperatura máxima e mínima dos dados experimentais utilizados para estimá-la. As curvas de equilíbrio das Figuras 4.21 e 4.22 mostram também que o desvio dos dados experimentais começa a ocorrer de forma significativa após se ultrapassar, aproximadamente, 10% do limite de validade da constante de equilíbrio. Este valor pode servir de referência caso seja necessário extrapolar a constante de equilíbrio. Entretanto, deve-se evitar ao máximo utilizar a constante de equilíbrio fora do seu intervalo de validade. É impossível garantir que em outros casos, não explorados neste trabalho, o desvio entre a curva calculada e os dados experimentais não ocorra mais rapidamente do que o constatado.

Vemos assim que, fora dos limites de validade, formas funcionais diferentes para a constante de equilíbrio podem apresentar comportamentos discrepantes, fornecendo resultados bastante diversos e possivelmente não físicos. Dadas essas conclusões, optou-se por utilizar a informação do limite de validade da constante de equilíbrio no algoritmo para o cálculo dos diagramas de fases. Essa informação evita que as constantes de equilíbrio sejam utilizadas em temperaturas muito distantes dos seus respectivos limites de validade.

Já para uma mesma forma funcional, a estimação dos parâmetros também pode resultar em constantes de equilíbrio bastante diferentes para um determinado sistema. Isso pode ser facilmente constatado pelas curvas azul, azul pontilhada, laranja pontilhada e verde pontilhada do gráfico da Figura 4.20. Todas elas apresentam a mesma forma funcional e referem-se ao sólido *KCl*. Entretanto, seus valores numéricos diferem substancialmente.

Ainda não é clara a forma como cada uma dessas constantes foi ajustada. Porém, o manual do simulador PHREEQC esclarece a origem das constantes de equilíbrio acima referidas, conforme traduzido e transcrito a seguir:

“Uma limitação do modelo para eletrólitos é a falta de consistência dos dados presentes nas bases de dado... Não foram determinados quais modelos termodinâmicos foram utilizados para se obter tais constantes de equilíbrio, nem se os modelos termodinâmicos utilizados pelo simulador e as constantes de equilíbrio presentes em tais bases de dados fornecem resultados consistentes com os dados experimentais originais.”

De fato, tudo indica que a relatada falta de rigor na seleção das constantes de equilíbrio presentes nas bases de dados é a responsável pelas discrepâncias observadas na Figura 4.20

A metodologia utilizada para ajustar os parâmetros da constante com a forma funcional $K_3(T)$ se fundamenta parcialmente em relações termodinâmicas exatas, de forma a tentar reduzir o grau de arbitrariedade ao se definir uma forma funcional para a constante de equilíbrio.

Mesmo nesse caso, a curva da constante de equilíbrio apresenta valores e concavidade diferentes das outras constantes estudadas. Ainda não existe um consenso na literatura acerca da forma funcional mais adequada para a constante de equilíbrio, assim como de um embasamento teórico mais estruturado que auxilie na determinação dessas formas funcionais. Também não existe um consenso acerca da melhor maneira de estimar os parâmetros das referidas constantes.

Outro aspecto interessante dos resultados apresentados na Figura 4.20 é o fato de a curva vermelha, correspondendo ao produtório das atividades para a precipitação do KCl , intersectar somente a curva da constante de equilíbrio do AspenPlus. A interseção da curva que representa o produtório das atividades com a curva da constante de equilíbrio marca a temperatura do equilíbrio sólido-líquido.

Mesmo a concentrações mais elevadas, quando a curva vermelha se desloca verticalmente, ela não intersecta nenhuma outra constante de equilíbrio. Este comportamento está relacionado ao estado de referência da constante de equilíbrio e do modelo termodinâmico.

Como apresentado anteriormente, a atividade de um componente i em solução é dada pela seguinte expressão:

$$a_i(T, P, x_1, x_2, \dots, x_n) = \frac{\hat{f}_i(T, P, x_1, x_2, \dots, x_n)}{\hat{f}_i^0(T, P^0)}$$

Portanto a atividade é definida como a razão entre a fugacidade do componente i em solução e a fugacidade do componente i no estado de referência. Este último encontra-se à mesma temperatura do sistema, mas em uma pressão fixa P^0 . Além disso, a composição e o nível de descrição deste estado são fixos, podendo corresponder ao componente puro como gás ideal, puro como líquido ou em uma solução diluída ideal na concentração de 1 molal.

Em misturas líquidas contendo somente espécies moleculares o estado de referência escolhido é a substância i pura na temperatura, T , e pressão, P^0 , do sistema. Nesse caso, o potencial químico será:

$$\mu_i(T, P, x_1, x_2, \dots, x_n) = \mu_i^0(T, P^0) + RT \ln(a_i(T, P, x_1, x_2, \dots, x_n))$$

Sendo:

$\mu_i^0(T, P^0)$ o potencial químico do componente i puro a T e P^0

Baseado na atividade a_i com o estado de referência supracitado, pode-se definir o coeficiente de atividade como a razão entre a atividade e a fração molar do componente i e obter assim:

$$\mu_i(T, P, x_1, x_2, \dots, x_n) = \mu_i^0(T, P^0) + RT \ln(x_i \gamma_i(T, P, x_1, x_2, \dots, x_n)) + \int_{P^0}^P \bar{V}_i^0 dP$$

No caso limite de uma substância pura, $x_i = 1$, $\mu_i = \mu_i^0$ e $\gamma_i = 1$. Como apresentado anteriormente, o potencial químico assim escrito é aplicável a sistemas eletrolíticos. Nesse caso, o potencial químico do estado de referência, μ_i^0 , corresponde ao potencial químico do íon i puro, ou seja $x_i = 1$ e $\gamma_i = 1$. Essa é a chamada convenção simétrica para o coeficiente de atividade de i . Neste trabalho, o fator de Poynting foi sempre desprezado, como é usual, pois foram feitas apenas aplicações em pressões baixas ou moderadas.

Na termodinâmica de sistemas eletrolíticos também é comum o uso do coeficiente de atividade assimétrico, definido como:

$$\gamma_i^* = \frac{\gamma_i}{\gamma_i^\infty}$$

É necessário especificar uma definição clara para γ_i^∞ . Assim, ele será o coeficiente de atividade na convenção simétrica, γ_i , no caso limite em que a fração molar da espécie i tende a zero ($x_i \rightarrow 0$) em um meio especificado, como por exemplo, água pura. Assim, a definição de γ_i^* depende da especificação do referido meio solvente. Nesse caso o potencial químico será:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln(\gamma_i^\infty) + RT \ln(x_i \gamma_i^*)$$

$$\mu_i = \mu_i^* + RT \ln(x_i \gamma_i^*) = \mu_i^* + RT \ln(a_i^*)$$

No caso do γ_i^* o estado de referência será:

$$\mu_i^* = \mu_i^0 + RT \ln(\gamma_i^\infty)$$

A princípio, o estado de referência pode ser definido por essa relação matemática, sem correspondência física. Mas, por comparação, o potencial μ_i^* será equivalente ao potencial químico μ_i de um sistema que tenha: $x_i = 1$ e $\gamma_i^* = 1$. Consequentemente, $\gamma_i = \gamma_i^\infty$. Assim, o estado de referência de μ_i^* é uma extrapolação à fração molar de $x_i = 1$, em que o soluto obedece ao comportamento de solução diluída ideal. Uma solução diluída ideal (MCGLASHAN, 1969) é aquela que, para uma concentração finita da espécie i , apresenta $\gamma_i^* = 1$. Nesse caso, é um comportamento hipotético em que γ_i de um soluto sempre será igual ao γ_i^∞ desse soluto em um dado solvente.

Conforme já descrito, também é possível utilizar a escala de molalidade para se medir a concentração do sistema. Nesse caso o potencial químico será:

$$\mu_i(T, P, m_1, \dots, m_n) = \mu_i^m(T, P^0) + RT \ln \left(\frac{m_i \gamma_i^m(T, P, m_1, \dots, m_n)}{m_0} \right) + \int_{P^0}^P \bar{V}_i^m dP$$

Em que:

m_i é a molalidade do componente i

$\mu_i^m(T, P)$ é o potencial químico assimétrico em base molal do íon i no seu estado de referência

$\mu_i(T, P, m_1, m_2, \dots, m_n)$ é o potencial químico do componente i na pressão P , na temperatura T e na mistura de composição m_1, m_2, \dots, m_n

$\gamma_i^m(T, P, m_1, m_2, \dots, m_n)$ é o coeficiente de atividade assimétrico em base molal do íon i ;

m_0 é o termo de adimensionalização, sendo igual à 1 mol/kg

É possível mostrar (KONTOGEOORGIS; FOLAS, 2010) que o estado de referência μ_i^m se relaciona com os estados de referência definidos anteriormente por:

$$\mu_i^m = \mu_i^* + RT \ln(MM_a m_0) = \mu_i^0 + RT \ln(\gamma_i^\infty MM_a m_0)$$

Sendo:

MM_a a massa molar do solvente

Como as constantes de equilíbrio são estimadas utilizando um determinado modelo termodinâmico para o coeficiente de atividade, seu estado de referência dependerá do estado de referência do modelo utilizado. No caso do modelo eNRTL utilizado, emprega-se o estado de referência assimétrico. Entretanto, também é comum o uso de modelos cujos estados de referência sejam simétricos e assimétrico em base molal.

O emprego das constantes de equilíbrio provenientes da literatura exige, assim, que se compatibilizem os estados de referência entre o modelo e a constante de equilíbrio. Atribui-se o aparente deslocamento entre as curvas preta e azul da Figura 4.20 à diferença de estados de referência das constantes.

5 - Conclusões e Sugestões

No presente trabalho, implementou-se com sucesso um modelo termodinâmico capaz de tratar sistemas salinos. Nesse caso, utilizou-se o modelo de energia de Gibbs em excesso NRTL-Eletrólitos. Tal modelo é derivado do modelo NRTL e contém termos que contabilizam as interações eletrostáticas entre espécies carregadas.

Desenvolveu-se, também, um algoritmo para o cálculo dos diagramas de fase de sistemas binários contendo água e um sal. Empregando-se o modelo termodinâmico e constantes de equilíbrio para os sólidos, foi possível obter os referidos diagramas de fase com grande concordância aos dados experimentais disponíveis. Para tal, foi necessário ajustar as constantes de equilíbrio a dados de equilíbrio sólido-líquido. O ajuste das constantes de equilíbrio exigiu uma análise cuidadosa dos dados utilizados.

Além disso, buscou-se analisar a influência, no cálculo dos diagramas de fase, das diversas formas funcionais apresentadas na literatura para a constante de equilíbrio. A partir desta etapa, foi possível obter um conjunto de recomendações para o uso de constantes de equilíbrio ajustadas a dados de equilíbrio sólido-líquido. Dadas as diversas formas funcionais empregadas em tais constantes, é impossível prever seu comportamento fora da faixa de validade na qual elas foram ajustadas.

Por fim, é essencial garantir a consistência termodinâmica entre a constante de equilíbrio e o modelo termodinâmico. O emprego de diversos estados de referência é muito comum na termodinâmica de eletrólitos. Os modelos termodinâmicos e, conseqüentemente, as constantes de equilíbrio desenvolvidos na literatura muitas vezes encontram-se em diferentes estados de referência e assim devem ser utilizados de forma coerente.

Entre as sugestões para próximos trabalhos estão o cálculo das constantes de equilíbrio para outros sais como o Na_2SO_4 e $MgNO_3$. Tais sistemas apresentam características interessantes como solubilização retrógrada ou múltiplos pontos de eutético. Também sugere-se aplicar o modelo implementado para sistemas contendo múltiplos solventes e múltiplos sais e fazer uma análise mais abrangente dos estados de referência utilizados na termodinâmica de sistemas eletrolíticos. Outra possibilidade a se considerar é utilizar o modelo em cálculos de equilíbrio de hidratos de gás com soluções contendo sais dissolvidos.

6 - Bibliografia

ARCHER, D. G. "Thermodynamic Properties of the NaCl+H₂O System. II. Thermodynamic Properties of NaCl(aq), NaCl·2H₂ (cr), and Phase Equilibria". **Journal of Physical and Chemical Reference Data**, v. 21, n. 4, pp. 793–829, jul. 1992.

ARRHENIUS, S. "Über den Gefrierpunkt verdünnter wässriger Lösungen." pp. 15, 1888.

ASSARSSON, G. O. "Equilibria in Aqueous Systems Containing K⁺, Na⁺, Ca²⁺, Mg²⁺ and Cl⁻. I. The Ternary System CaCl₂-KCl-H₂O". **American Chemical Journal**, pp. 1433–1536, abr. 1950.

ASSARSSON, G. O.; BALDER, A. "Equilibria between 18 and 114° in the Aqueous Ternary System Containing Ca⁺⁺, Sr⁺⁺ and Cl⁻". **The Journal of Physical Chemistry**, v. 57, n. 7, pp. 717–722, jul. 1953.

BARTONA, E.; FOSTERA, L. "The Ternary Systems constituted by Mercuric Chloride, etc. 15". pp. 14, [s.d.].

BASSETT, H.; GORDON, H. ACE F.; HENSHALL, J. H. "201. The three-component systems composed of cobalt chloride and water with either calcium, strontium, or thorium chloride". **Journal of the Chemical Society (Resumed)**, pp. 971, 1937.

BOLLAS, G. M.; CHEN, C. C.; BARTON, P. I. "Refined electrolyte-NRTL model: Activity coefficient expressions for application to multi-electrolyte systems". **AIChE Journal**, v. 54, n. 6, pp. 1608–1624, jun. 2008.

C. F. PRUTTON; O. F. TOWER. "The system Calcium-Chloride-Magnesium Chloride-Water at 0, -15 and -30°". **American Chemical Journal**, v. 54, pp. 3040–3047, 5 ago. 1932.

Calcium Chloride - an overview | ScienceDirect Topics. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/topics/chemical-engineering/calcium-chloride>>. Acesso em: 4 jul. 2021.

CHARLES S. OAKES; ROBERT J. BODNAR, R.; JOHN M. SIMONSON. "The system NaCl-CaCl₂-H₂O: I. The ice liquidus at 1 atm total pressure". **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 54, pp. 603–610, 1990.

CHEN, C.-C. et al. "Local composition model for excess Gibbs energy of electrolyte systems. Part I: Single solvent, single completely dissociated electrolyte systems". **AIChE Journal**, v. 28, n. 4, pp. 588–596, jul. 1982.

CHEN, C.-C.; EVANS, L. B. "A local composition model for the excess Gibbs energy of aqueous electrolyte systems". **AIChE Journal**, v. 32, n. 3, pp. 444–454, mar. 1986.

D. D. WAGMAN et al. **Selected values of chemical thermodynamic properties. Part 1. Tables for the first 23 elements in the standard order of arrangement**. Gaithersburg, MD: National Bureau of Standards, 1965. Disponível em: <<https://nvlpubs.nist.gov/nistpubs/Legacy/TN/nbstechnicalnote270-1.pdf>>.

D. D. WAGMAN et al. **Selected values of chemical thermodynamic properties. Part 2. Tables for the elements 23-32 in the standard order of arrangement.** Gaithersburg, MD: National Bureau of Standards, 1966. Disponível em: <<https://nvlpubs.nist.gov/nistpubs/Legacy/TN/nbstechnicalnote270-2.pdf>>.

D. D. WAGMAN et al. **Selected values of chemical thermodynamic properties. Tables for the first 34 elements in the standard order of arrangement.** Gaithersburg, MD: National Bureau of Standards, 1968. Disponível em: <<https://nvlpubs.nist.gov/nistpubs/Legacy/TN/nbstechnicalnote270-3.pdf>>.

D. D. WAGMAN et al. **Selected values of chemical thermodynamic properties. Tables for the elements 35 through 53 in the standard order of arrangement.** Gaithersburg, MD: National Bureau of Standards, 1969. Disponível em: <<https://nvlpubs.nist.gov/nistpubs/Legacy/TN/nbstechnicalnote270-4.pdf>>.

D. D. WAGMAN et al. **Selected values of chemical thermodynamic properties. Tables for the elements 54 through 61 in the standard order of arrangement.** Gaithersburg, MD: National Bureau of Standards, 1971. Disponível em: <<https://nvlpubs.nist.gov/nistpubs/Legacy/TN/nbstechnicalnote270-5.pdf>>.

D. D. WAGMAN et al. **Selected values of chemical thermodynamic properties. Compounds of Uranium, Protactinium, Thorium, Actinium, and the Alkali Metals.** Gaithersburg, MD: National Bureau of Standards, 1981. Disponível em: <<https://nvlpubs.nist.gov/nistpubs/Legacy/TN/nbstechnicalnote270-8.pdf>>.

DAS, G. et al. "Predicting the thermodynamic properties and dielectric behavior of electrolyte solutions using the SAFT-VR+DE equation of state". **AIChE Journal**, v. 61, n. 9, pp. 3053–3072, set. 2015.

FARELO, F.; VON BRACHEL, G.; OFFERMANN, H. "Solid-liquid equilibria in the ternary system NaCl-KCl-H₂O". **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 71, n. 1, pp. 141–146, fev. 1993.

GAMSJÄGER, H. et al. "Glossary of terms related to solubility (IUPAC Recommendations 2008)". **Pure and Applied Chemistry**, v. 80, n. 2, pp. 233–276, 1 jan. 2008.

HALL, D.; MICHAELSTERNERA, S.; BODNAR, N. R. "Freezing Point Depression of NaCl-KCl-H₂O Solutions". **Economic Geology**, v. 83, pp. 197–202, 1988.

HARRY C. JONES; J. NEWTON PEARCE. "Dissociation as measured by freezing point lowering and by conductivity". **American Chemical Journal**, v. 38, pp. 683–743, dez. 1907.

HELGESON, H. C.; KIRKHAM, D. H.; FLOWERS, G. C. "Theoretical prediction of the thermodynamic behavior of aqueous electrolytes by high pressures and temperatures; IV, Calculation of activity coefficients, osmotic coefficients, and apparent molal and standard and relative partial molal properties to 600 degrees C and 5kb". **American Journal of Science**, v. 281, n. 10, pp. 1249–1516, 1 dez. 1981.

HERZOG, S.; GROSS, J.; ARLT, W. "Equation of state for aqueous electrolyte systems based on the semirestricted non-primitive mean spherical approximation". **Fluid Phase Equilibria**, v. 297, n. 1, pp. 23–33, out. 2010.

HOLMBERG, K. E. et al. "Phase Diagrams of Some Sodium and Potassium Salts in Light and Heavy Water." **Acta Chemica Scandinavica**, v. 23, pp. 467–477, 1969.

International Critical Tables of Numerical Data, Physics, Chemistry and Technology. [s.l.] National Research Council of the United States of America, 2003.

KONTOGEORGIS, G. M.; FOLAS, G. K. **Thermodynamic Models for Industrial Applications**. Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd, 2010.

KONTOGEORGIS, G. M.; MARIBO-MOGENSEN, B.; THOMSEN, K. "The Debye-Hückel theory and its importance in modeling electrolyte solutions". **Fluid Phase Equilibria**, v. 462, pp. 130–152, abr. 2018.

KWATERSKI, M.; HERRI, J.-M. "Modelling of gas clathrate hydrate equilibria using the electrolyte non-random two-liquid (eNRTL) model". **Fluid Phase Equilibria**, v. 371, pp. 22–40, jun. 2014.

LEE, W. B.; EGERTON, A. C. "LXXXIII.—Heterogeneous equilibria between the chlorides of calcium, magnesium, potassium, and their aqueous solutions. Part I". **J. Chem. Soc., Trans.**, v. 123, n. 0, pp. 706–716, 1923.

LI, D. et al. "Phase diagrams and thermochemical modeling of salt lake brine systems. I. LiCl+H₂O system". **Calphad**, v. 51, pp. 1–12, dez. 2015.

LI, D. et al. "Phase diagrams and thermochemical modeling of salt lake brine systems. II. NaCl+H₂O, KCl+H₂O, MgCl₂+H₂O and CaCl₂+H₂O systems". **Calphad**, v. 53, pp. 78–89, jun. 2016.

LIDE, D. R. et al. **CRC Handbook of Chemistry and Physics**. 85. ed. [s.l: s.n.].

LIGHTFOOT, W. J.; PRUTTON, C. F. "Equilibria in Saturated Salt Solutions. I. The Ternary Systems CaCl₂-MgCl₂- H₂O, CaCl₂-KCl-H₂O and MgCl₂-KCl-H₂O at 75°". **American Chemical Journal**, v. 69, pp. 1001–1002, jun. 1946.

LIGHTFOOT, W. J.; PRUTTON, C. F. "Equilibria in Saturated Salt Solutions. II. The Ternary Systems CaCl₂-MgCl₂- H₂O, CaCl₂-KCl-H₂O and MgCl₂-KCl-H₂O at 75°". **American Chemical Journal**, v. 69, pp. 2098–2100, set. 1947.

LIN, Y.; THOMSEN, K.; DE HEMPTINNE, J. "Multicomponent equations of state for electrolytes". **AIChE Journal**, v. 53, n. 4, pp. 989–1005, abr. 2007.

LIU, C.; LINDSAY, W. T. "Thermodynamics of sodium chloride solutions at high temperatures". **Journal of Solution Chemistry**, v. 1, n. 1, pp. 45–69, jul. 1972.

LOOMIS, E. H. "Der Gefrierpunkt verdünnter wässeriger Lösungen III". **Annalen der Physik und Chemie**, v. 296, n. 3, pp. 523–546, 1897.

M. G. URBAIN. "Équilibres entre l'eau, le chlorure de potassium et le chlorure de sodium depuis -23° jusqu'à +190°". **Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'Académie des sciences / publiés... par MM. les secrétaires perpétuels**, pp. 714–716, 1932.

MARTINS, M. A. R.; PINHO, S. P.; COUTINHO, J. A. P. "Insights into the Nature of Eutectic and Deep Eutectic Mixtures". **Journal of Solution Chemistry**, v. 48, n. 7, pp. 962–982, jul. 2019.

MASOUDI, R. et al. "Measurement and prediction of gas hydrate and hydrated salt equilibria in aqueous ethylene glycol and electrolyte solutions". **Chemical Engineering Science**, v. 60, n. 15, pp. 4213–4224, ago. 2005.

MCGLASHAN, L. "Manual of Symbols and Terminology for Physicochemical Quantities and Units Adopted by the IUPAC Council at Cortina d'Ampezzo, Italy, on 7 July 1969". pp. 42, 1969.

NIKOS ANDRITSOS; PIERRE UNGEMACH; PETROS KOUTSOUKOS. **Geothermal Energy. Chapter 9 - Corrosion and Scaling**. Skopje: [s.n.].

NITSCHKE, F. et al. "THC simulation of halite scaling in deep geothermal single well production". **Geothermics**, v. 65, pp. 234–243, jan. 2017.

OLIVEIRA, M. C. K. DE; GONÇALVES, M. DE A. L.; MARQUES, L. CARLOS DO C. **Fundamentos de garantia de Escoamento**. 1. ed. Rio de Janeiro: Interciência, 2018.

PÁTEK, J.; KLOMFAR, J.; SOUČKOVÁ, M. "Solid–Liquid Equilibrium in the System of CaCl₂–H₂O with Special Regard to the Transition Points". **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 53, n. 10, pp. 2260–2271, 9 out. 2008.

PICKERING, S. U. "Das kryoskopische Verhalten schwacher Lösungen". **Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft**, v. 25, n. 1, pp. 1590–1599, jan. 1892.

PINHO, S. P.; MACEDO, E. A. "Solubility of NaCl, NaBr, and KCl in Water, Methanol, Ethanol, and Their Mixed Solvents". **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 50, n. 1, pp. 29–32, jan. 2005.

PITZER, K. S. "Electrolytes. From Dilute Solutions to Fused Salts". **Journal of the American Chemical Society**, pp. 5, 1980.

PITZER, K. S. "Thermodynamics of electrolytes. I. Theoretical basis and general equations". pp. 10, [s.d.].

PITZER, K. S.; SHI, Y. "Thermodynamics of calcium chloride in highly concentrated aqueous solution and in hydrated crystals". **Journal of Solution Chemistry**, v. 22, n. 2, pp. 99–105, fev. 1993.

POTTER, R. W.; CLYNNE, M. A. "Solubility of highly soluble salts in aqueous media – Part I, NaCl, KCl, CaCl₂, Na₂SO₄ and K₂SO₄ solubilities to 100°C". **Journal of Research of the U.S. Geological Survey**, v. 6, pp. 701–705, dez. 1978.

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

R. H. SCHUMM et al. **Selected values of chemical thermodynamic properties. Tables for the Lanthanide (Rare Earth) Elements. (Tables for the elements 62 through 76 in the standard order of arrangement)**. Gaithersburg, MD: National Bureau of Standards, 1973. Disponível em: <<https://nvlpubs.nist.gov/nistpubs/Legacy/TN/nbstechnicalnote270-7.pdf>>.

R. J. MAYER. **Natrium; Ergänzungsband, Lieferung 7. Halogenide Systeme. Lösungen**. Weinheim: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1972.

RENON, H.; PRAUSNITZ, J. M. "Local compositions in thermodynamic excess functions for liquid mixtures". **AIChE Journal**, v. 14, n. 1, pp. 135–144, jan. 1968.

RODEBUSH, W. H. "The Freezing Points of Concentrated Solutions and the Free Energy of Solution of Salts". **Journal of the American Chemical Society**, v. 40, n. 8, pp. 1204–1213, ago. 1918.

Roman aqueducts: Incrustation and Sinter. Disponível em: <<http://www.romanaqueducts.info/technicalintro/sinter.htm>>. Acesso em: 1 jul. 2021.

ROOZEBOOM, M. H. W. B. "Etude expérimentale et théorique sur les conditions de l'équilibre entre les combinaisons solides et liquides de l'eau avec des sels, particulièrement avec le chlorure de calcium:" **Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas**, v. 8, n. 1–4, pp. 1–3, 1889.

SCOTT, R. L. "Corresponding States Treatment of Nonelectrolyte Solutions". **The Journal of Chemical Physics**, v. 25, n. 2, pp. 193–205, ago. 1956.

SEGTOVICH, I. S. V. et al. **Parameter Estimation for non linear models, código computacional hospedado no github.** <https://iurisegtovich.github.io/estimation/>: DOI: 10.5281/zenodo.2653205, 2019.

SHEARMAN, R. W.; MENZIES, A. W. C. "The Solubilities of Potassium Chloride in Deuterium Water and in Ordinary Water from 0 to 180°". **Journal of the American Chemical Society**, v. 59, n. 1, pp. 185–186, jan. 1937.

SHOCK, E. L.; HELGESON, H. C. "Calculation of the thermodynamic and transport properties of aqueous species at high pressures and temperatures: Correlation algorithms for ionic species and equation of state predictions to 5 kb and 1000°C". **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 52, n. 8, pp. 2009–2036, ago. 1988.

SINKE, G. C.; MOSSNER, E. H.; CURNUTT, J. L. "Enthalpies of solution and solubilities of calcium chloride and its lower hydrates". **The Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 17, n. 9, pp. 893–899, set. 1985.

SONG, W. et al. "Migration Behavior of Lithium during Brine Evaporation and KCl Production Plants in Qarhan Salt Lake". **Minerals**, v. 7, n. 4, pp. 57, 11 abr. 2017.

STEPHEN, H.; STEPHEN, T. (EDS.). **Solubilities of inorganic and organic compounds Vol. 1 Pt. 1: Binary systems / ed. by H. Stephen.** Repr ed. Oxford: Pergamon Press, 1979. v. 1

SUNIER, A. A.; BAUMBACH, J. "The solubility of potassium chloride in ordinary and heavy water". **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 21, n. 3, pp. 335–336, jul. 1976.

TALENS PEIRÓ, L.; VILLALBA MÉNDEZ, G.; AYRES, R. U. "Lithium: Sources, Production, Uses, and Recovery Outlook". **JOM**, v. 65, n. 8, pp. 986–996, ago. 2013.

THOMSEN, K. "Modeling electrolyte solutions with the extended universal quasichemical (UNIQUAC) model". **Pure and Applied Chemistry**, v. 77, n. 3, pp. 531–542, 1 jan. 2005.

THOMSEN, K. "Electrolyte Solutions: Thermodynamics, Crystallization, Separation Methods". 2009.

TIRUNEH, A. T.; NDLELA, W. N.; NKAMBULE, S. J. "A Two-Point Newton Method Suitable for Nonconvergent Cases and with Super-Quadratic Convergence". **Advances in Numerical Analysis**, v. 2013, pp. 1–7, 19 mar. 2013.

V. B. PARKER; D. D. WAGMAN; W. H. EVANS. **Selected values of chemical thermodynamic properties. Tables for the Alkaline Earth Elements (Tables for the elements 92 through 97 in the standard order of arrangement)**. Gaithersburg, MD: National Bureau of Standards, 1971. Disponível em: <<https://nvlpubs.nist.gov/nistpubs/Legacy/TN/nbstechnicalnote270-6.pdf>>.

WANG, P.; ANDERKO, A.; YOUNG, R. D. "A speciation-based model for mixed-solvent electrolyte systems". **Fluid Phase Equilibria**, v. 203, n. 1–2, pp. 141–176, dez. 2002.

WANG, X. et al. "Potash flotation practice for carnallite resources in the Qinghai Province, PRC". **Minerals Engineering**, v. 66–68, pp. 33–39, nov. 2014.

WANNER, C. et al. "Causes of abundant calcite scaling in geothermal wells in the Bavarian Molasse Basin, Southern Germany". **Geothermics**, v. 70, pp. 324–338, nov. 2017.

WILLIAM F. EHRET. "Ternary Systems CaCl₂-Ca(NO₃)₂-H₂O (25°), CaCl₂-Ca(ClO₃)₂-H₂O (25°), SrCl₂-Sr(NO₃)₂-H₂O (25°), KNO₃-Pb(NO₃)₂-H₂O (0°)". v. 54, pp. 3126–3134, 5 ago. 1932.

ZENG, D.; ZHOU, H.; VOIGT, W. "Thermodynamic consistency of solubility and vapor pressure of a binary saturated salt + water system II. CaCl₂ + H₂O". **Fluid Phase Equilibria**, pp. 11, 2007.

7 - Anexos

7.1 Anexo 1

Tabela I.I – Dados experimentais da curva de equilíbrio gelo-solução de $CaCl_2$

Sólido:		GELO
Concentração (mol/kg)	Temperatura (K)	Fonte
0,047756	272,902	(ARRHENIUS, 1888)
0,110290	272,556	
0,198775	272,157	
0,331321	271,444	
0,000892	273,146	(PICKERING, 1892)
0,001793	273,142	
0,002703	273,136	
0,003613	273,132	
0,005388	273,123	
0,007190	273,117	
0,009038	273,103	
0,013381	273,080	
0,018003	273,057	
0,022536	273,038	
0,026960	273,011	
0,035790	272,972	
0,045206	272,925	
0,054154	272,883	
0,072031	272,792	
0,090079	272,711	
0,108119	272,620	
0,126491	272,530	
0,143476	272,443	
0,161380	272,353	
0,180384	272,257	
0,198045	272,168	
0,216255	272,070	
0,252154	271,877	
0,270355	271,776	
0,288088	271,678	
0,307479	271,571	
0,010000	273,099	(LOOMIS, 1897)
0,020100	273,049	
0,050200	272,906	

0,100400	272,668	(HARRY C. JONES; J. NEWTON PEARCE, 1907)
0,200800	272,178	
0,502100	270,545	
0,010000	273,091	
0,025000	273,018	
0,050000	272,899	
0,075000	272,785	
0,100000	272,665	
0,250000	271,917	
0,500000	270,523	
0,750000	268,955	
1,000000	267,046	
0,000000	273,150	
0,291146	271,730	
0,416688	271,070	
0,687605	269,470	
0,745358	269,090	
0,908602	267,940	
1,017896	267,130	
1,023479	267,120	
1,153646	266,090	
1,274304	265,070	
1,303736	264,730	
1,387051	264,070	
1,568952	262,170	
1,647793	261,530	
1,680673	261,120	
1,815551	259,650	
1,886250	258,940	
1,983307	257,850	
2,034516	257,130	
2,177141	255,350	
2,279472	253,830	
2,309258	253,510	
2,390902	252,370	
2,418379	252,030	
2,476660	251,180	
2,547388	250,070	
2,602504	249,130	
2,693008	247,920	
2,683894	247,900	
2,747990	247,070	
2,803492	246,090	
2,803492	246,070	
2,811242	245,940	
2,817449	245,930	
2,870476	245,070	
2,914503	244,170	
		(CHARLES S. OAKES; ROBERT J. BODNAR; JOHN M. SIMONSON, 1990)

2,985949	242,990	
3,087424	241,060	
3,093925	241,020	
3,193935	239,080	
3,280504	237,430	
3,295612	237,120	
3,346241	236,080	
3,398998	235,070	
3,445315	234,120	
3,483312	233,320	
3,528517	232,350	
3,591651	230,990	
3,623457	230,260	
3,628773	230,000	
3,675039	229,150	
3,709063	228,380	
3,746882	227,510	
3,784926	226,600	
3,790380	226,490	
3,850676	224,870	
3,904134	223,780	
3,933819	223,010	
3,946849	222,640	
3,971117	221,950	

Tabela I.II – Dados experimentais da curva de equilíbrio $CaCl_2 \cdot 6H_2O$ - solução de $CaCl_2$

Sólido:	$CaCl_2 \cdot 6H_2O$
---------	----------------------

Concentração (mol/kg)	Temperatura (K)	Fonte
3,825026	218,15	(STEPHEN; STEPHEN, 1979)
4,498562	248,15	
5,360392	273,15	
5,858398	283,15	
6,714730	293,15	
9,266513	303,35	
5,360392	273,15	(STEPHEN; STEPHEN, 1979)
5,833902	283,15	
6,714730	293,15	
7,462187	298,15	
8,054959	300,65	
8,485741	302,15	
8,691985	302,65	
9,046747	303,35	
5,751216	282,28	(POTTER; CLYNNE, 1978)
5,974620	285,90	
6,830845	295,43	
8,038814	301,31	
7,348541	298,15	(WILLIAM F. EHRET, 1932)
7,390228	298,15	(LEE; EGERTON, 1923)
6,538345	291,15	(ASSARSSON; BALDER, 1953)
8,054959	301,15	
8,284248	301,65	
8,726833	302,15	
8,867607	302,45	
9,083007	302,85	
5,364978	273,15	(C. F. PRUTTON; O. F. TOWER, 1932)

4,805118	258,15	
4,422034	243,15	

Tabela I.III – Dados experimentais da curva de equilíbrio $CaCl_2 \cdot 4H_2O(\alpha)$ - solução de $CaCl_2$

Sólido:	$CaCl_2 \cdot 4H_2O(\alpha)$
---------	------------------------------

Concentração (mol/kg)	Temperatura (K)	Fonte
9,503098	308,15	(LIGHTFOOT; PRUTTON, 1946)
9,046747	302,95	(STEPHEN; STEPHEN, 1979)
10,325489	313,15	
9,266513	305,65	(STEPHEN; STEPHEN, 1979)
9,567991	308,15	
9,919268	310,65	
10,039331	311,65	
10,325489	313,15	
10,492901	314,15	
11,751194	318,25	
9,083007	302,85	(ASSARSSON; BALDER, 1953)
8,602019	303,15	(MASOUDI et al., 2005)
9,816431	313,15	
11,178999	318,15	
8,730000	302,85	(PITZER; SHI, 1993)
10,100000	313,15	

11,540000	318,55	
10,120222	312,15	18_leo (BARTONA; FOSTERA, [s.d.]) ruim
8,963899	303,25	
9,668409	308,15	(International Critical Tables of Numerical Data, Physics, Chemistry and Technology, 2003)
10,389259	313,15	

Tabela I.IV – Dados experimentais da curva de equilíbrio $CaCl_2 \cdot 2H_2O$ - solução de $CaCl_2$

Sólido:	$CaCl_2 \cdot 2H_2O$
---------	----------------------

Concentração (mol/kg)	Temperatura (K)	Fonte
11,924852	329,10	(SINKE; MOSSNER; CURNUTT, 1985)
13,572406	368,70	
14,782957	388,90	
16,264634	407,70	
18,089014	423,70	
22,885412	446,30	
23,518727	447,70	
24,238934	449,00	
11,741630	323,15	(ASSARSSON, 1950)
13,629148	368,15	
11,799142	323,15	(BASSETT; GORDON; HENSHALL, 1937)
12,743671	348,15	(LIGHTFOOT; PRUTTON, 1947)
11,561588	323,15	(MASOUDI et al., 2005)
11,741630	333,15	

Tabela I.V – Dados experimentais da curva de equilíbrio $CaCl_2 \cdot H_2O$ - solução de $CaCl_2$

Sólido:	$CaCl_2 \cdot H_2O$
---------	---------------------

Concentração (mol/kg)	Temperatura (K)	Fonte
24,787689	451,8	(SINKE; MOSSNER; CURNUTT, 1985)
26,590444	459,6	

Tabela I.IVI– Dados experimentais da curva de equilíbrio $CaCl_2 \cdot \frac{1}{3} H_2O$ - solução de $CaCl_2$

Sólido:	$CaCl_2 \cdot \frac{1}{3} H_2O$	
Concentração (mol/kg)	Temperatura (K)	Fonte
27,278665	469,6	(SINKE; MOSSNER; CURNUTT, 1985)
28,440043	486,2	
29,234837	495,7	
29,479895	499,2	

Tabela I.VII – Dados experimentais da curva de equilíbrio $CaCl_2$ - solução de $CaCl_2$

Sólido:	$CaCl_2$
---------	----------

Concentração (mol/kg)	Temperatura (K)	Fonte
30,166031	516,70	(SINKE; MOSSNER; CURNUTT, 1985)
30,337108	525,20	
30,509686	527,10	
31,179522	542,70	
31,724596	558,70	
29,915300	508,15	(ROOZEBOOM, 1889)

Tabela I.VIII – Dados experimentais da curva de equilíbrio gelo - solução de *NaCl*

Sólido:	Gelo
---------	------

Concentração (mol/kg)	Temperatura (K)	Fonte
0,349216	271,95	(R. J. MAYER, 1972)
0,712982	270,75	
1,092228	269,45	
1,487962	268,05	
1,901285	266,55	
2,333396	264,85	
2,785604	263,05	
3,259346	261,15	
3,756198	259,05	
4,277892	256,55	
4,826340	253,85	
1,492129	268,15	(HOLMBERG et al., 1969)
2,818275	263,15	
3,928816	258,15	

Tabela I.IX – Dados experimentais da curva de equilíbrio $NaCl \cdot 2H_2O$ - solução de $NaCl$

Sólido:	$NaCl \cdot 2H_2O$
---------	--------------------

Concentração (mol/kg)	Temperatura (K)	Fonte
5,198168	253,15	(R. J. MAYER, 1972)
5,374067	257,15	
5,522781	261,15	
5,703856	265,15	
5,887851	269,15	
6,106299	273,15	
6,096852	273,25	
5,968515	271,15	(HOLMBERG et al., 1969)
5,595483	263,15	
5,297741	257,15	
5,157426	253,15	
5,106092	252,15	
5,121116	252,05	(M. G. URBAIN, 1932)
6,086123	273,25	

Tabela I.X – Dados experimentais da curva de equilíbrio *NaCl* -solução de *NaCl*

Sólido:	<i>NaCl</i>
---------	-------------

Concentração (mol/kg)	Temperatura (K)	Fonte
6,46	348,15	(LIU; LINDSAY, 1972)
6,68	373,15	
6,935	398,15	
7,198	423,15	
7,573	448,15	
7,973	473,15	
8,435	498,15	
8,989	523,15	
9,649	548,15	
10,413	573,15	
6,1945243	313,15	(M. G. URBAIN, 1932)
6,3353867	333,15	
6,4871150	353,15	
6,6497091	373,15	
6,8448494	393,15	
7,0833162	413,15	
7,5281485	442,65	
7,8426591	462,75	(PINHO; MACEDO, 2005)
6,1640932	298,15	
6,1853249	303,15	
6,2333178	313,15	
6,2933476	323,15	
6,3630223	333,15	
6,4379735	343,15	
6,4834347	348,15	
6,5238471	353,15	(HOLMBERG et al., 1969)
6,3261465	333,15	

6,2303217	313,15	
6,1413415	293,15	

Tabela I.XI – Dados experimentais da curva de equilíbrio gelo-solução de *KCl*

Sólido:	GELO
---------	------

Concentração (mol/kg)	Temperatura (K)	Fonte
0,951023	270,08	(RODEBUSH, 1918)
1,444643	268,49	
2,331281	265,64	
3,043542	263,31	
3,192433	262,81	
3,299741	262,49	
0,440562	271,69	(HALL; MICHAELSTERNERA; BODNAR, 1988)
0,599772	271,15	
0,921763	270,15	
1,226870	269,15	
1,540244	268,15	
1,853413	267,15	
2,149223	266,15	
2,456723	265,15	
2,759051	264,15	
3,062996	263,15	
3,205898	262,65	
3,259609	262,46	

Tabela I.XII – Dados experimentais da curva de equilíbrio *KCl* -solução de *KCl*

Sólido:	<i>KCl</i>
---------	------------

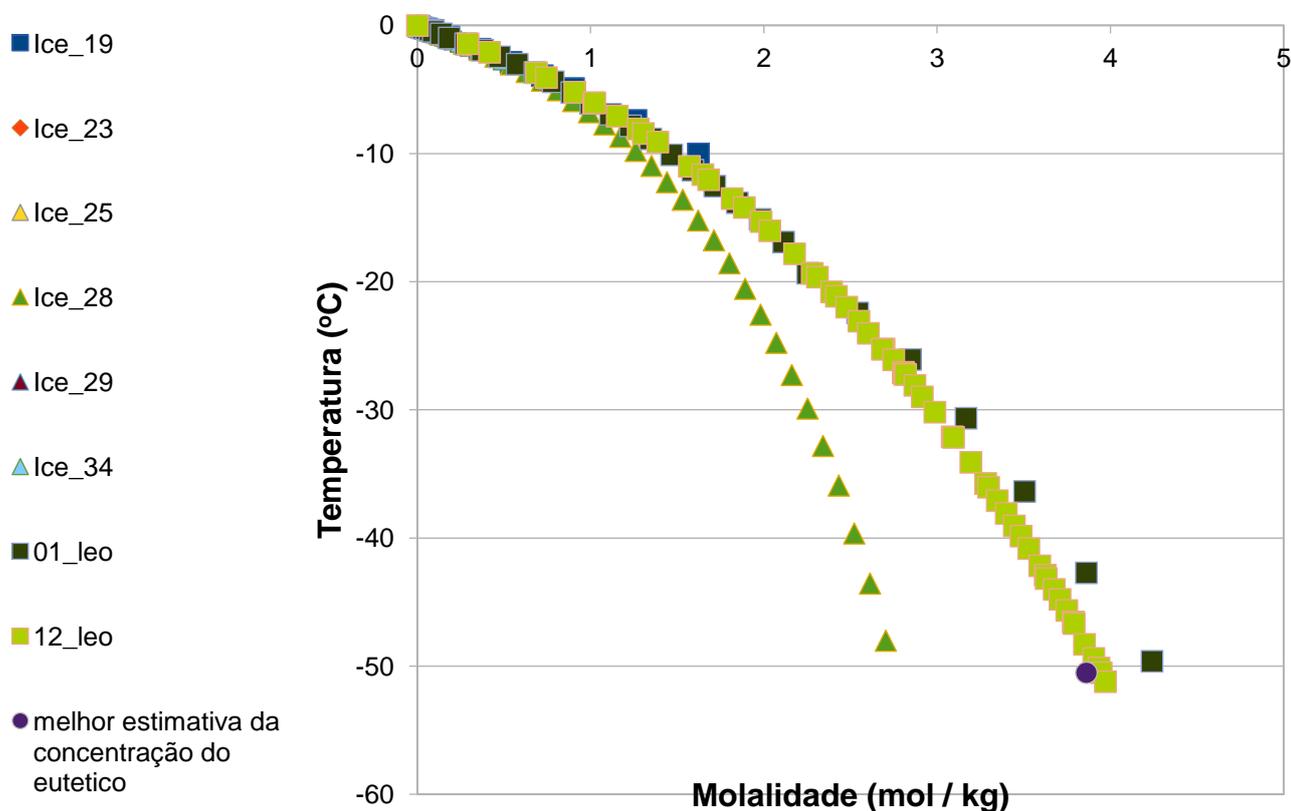
Concentração (mol/kg)	Temperatura (K)	Fonte
3,285174	262,45	(M. G. URBAIN, 1932)
3,803891	273,15	
4,635989	293,15	
5,435680	313,15	
6,148907	333,15	
6,851323	353,15	
7,499722	373,15	
8,158919	393,15	
8,861334	413,15	
9,941986	442,65	
10,741677	462,75	
4,589860	293,50	(FARELO; VON BRACHEL; OFFERMANN, 1993)
4,775101	298,10	
5,002998	303,80	
5,165034	308,00	
5,417209	314,30	
5,598427	319,10	
5,767840	323,50	
5,941949	327,90	
6,116996	332,50	
6,289763	337,40	
6,452336	341,90	
6,627249	346,50	
6,839317	352,70	
7,026839	358,30	
7,175998	362,90	
4,830232	298,15	(PINHO; MACEDO, 2005)
5,026106	303,15	
5,406687	313,15	
5,774445	323,15	
6,130058	333,15	
6,482562	343,15	
6,650411	348,15	

6,820812	353,15	
4,407471	289,28	(SUNIER; BAUMBACH, 1976)
4,663771	295,12	
4,717329	296,65	
4,802472	299,47	
5,018218	303,95	
5,106962	304,74	
5,260496	310,77	
5,406988	314,15	
5,698322	321,27	
5,864971	326,42	
5,891485	326,97	
6,164698	336,03	
6,322610	339,38	
6,418451	342,27	
6,684547	350,22	
6,955266	358,41	
4,083348	280,65	
4,563742	291,35	
4,643808	294,35	
4,944054	301,65	
6,044957	331,75	
6,185072	335,85	
7,326007	369,15	
8,416902	400,25	
9,167517	420,35	
10,128305	448,75	

7.2 Anexo 2

Estudo dos Dados Experimentais de Equilíbrio Sólido - Líquido

Solução Gelo:



Sólido:		GELO	
concentrao (mol/kg)		temperatura	Fonte
0,090106325	-0,4	272,75	Ice_19
0,180212651	-0,9	272,25	Ice_19
0,360425302	-1,85	271,3	Ice_19
0,540637953	-2,85	270,3	Ice_19
0,720850604	-3,9	269,25	Ice_19
0,901063255	-4,9	268,25	Ice_19
1,261488556	-7,4	265,75	Ice_19
1,621913858	-10	263,15	Ice_19
0,047756352	-0,248	272,902	Ice_23
0,110290142	-0,594	272,556	Ice_23
0,198774554	-0,993	272,157	Ice_23
0,331320959	-1,706	271,444	Ice_23
0,000892053	-0,004	273,146	Ice_25
0,001793116	-0,0081	273,1419	Ice_25
0,00270319	-0,0138	273,1362	Ice_25
0,003613264	-0,0178	273,1322	Ice_25

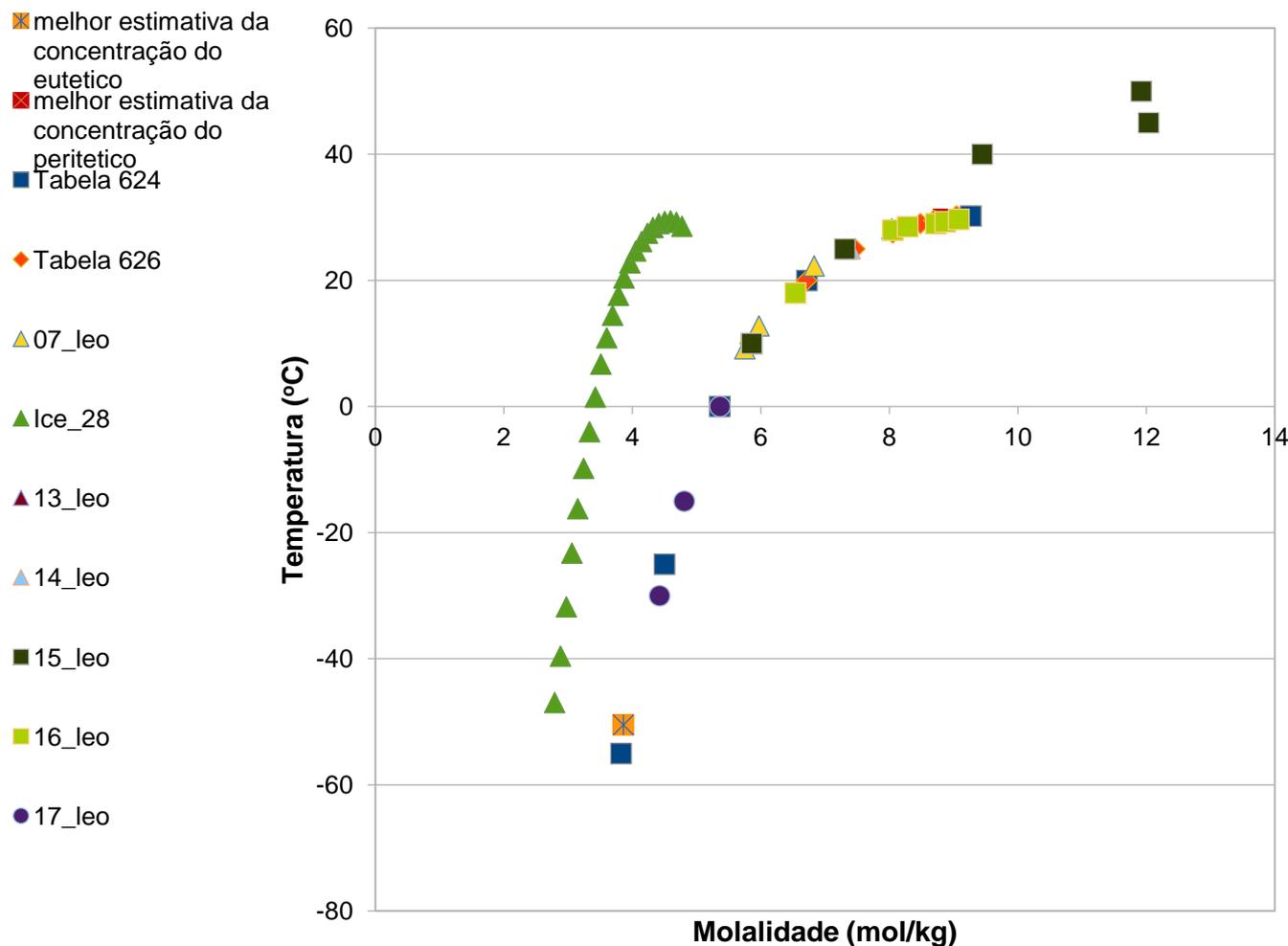
0,005388358	-0,027	273,123	lce_25
0,007190485	-0,0335	273,1165	lce_25
0,009037664	-0,0467	273,1033	lce_25
0,013380789	-0,0703	273,0797	lce_25
0,018003244	-0,0929	273,0571	lce_25
0,022535592	-0,1123	273,0377	lce_25
0,026959813	-0,1387	273,0113	lce_25
0,035790232	-0,1777	272,9723	lce_25
0,045206343	-0,2252	272,9248	lce_25
0,054153902	-0,2668	272,8832	lce_25
0,072030997	-0,3578	272,7922	lce_25
0,090079294	-0,4395	272,7105	lce_25
0,10811858	-0,5302	272,6198	lce_25
0,12649126	-0,6203	272,5297	lce_25
0,143476302	-0,7066	272,4434	lce_25
0,161380429	-0,7974	272,3526	lce_25
0,180383853	-0,8934	272,2566	lce_25
0,198044693	-0,9825	272,1675	lce_25
0,216255181	-1,0804	272,0696	lce_25
0,252153541	-1,2731	271,8769	lce_25
0,270355019	-1,3737	271,7763	lce_25
0,288087944	-1,4718	271,6782	lce_25
0,307478825	-1,5789	271,5711	lce_25
0,090106325	-0,46	272,69	lce_28
0,135159488	-0,71	272,44	lce_28
0,180212651	-0,95	272,2	lce_28
0,270318976	-1,43	271,72	lce_28
0,360425302	-1,91	271,24	lce_28
0,450531627	-2,44	270,71	lce_28
0,540637953	-3,03	270,12	lce_28
0,630744278	-3,64	269,51	lce_28
0,720850604	-4,31	268,84	lce_28
0,810956929	-5,06	268,09	lce_28
0,901063255	-5,89	267,26	lce_28
0,99116958	-6,78	266,37	lce_28
1,081275906	-7,72	265,43	lce_28
1,171382231	-8,7	264,45	lce_28
1,261488556	-9,78	263,37	lce_28
1,351594882	-10,96	262,19	lce_28
1,441701207	-12,22	260,93	lce_28
1,531807533	-13,6	259,55	lce_28
1,621913858	-15,22	257,93	lce_28
1,712020184	-16,77	256,38	lce_28
1,802126509	-18,57	254,58	lce_28
1,892232835	-20,55	252,6	lce_28
1,98233916	-22,57	250,58	lce_28
2,072445486	-24,77	248,38	lce_28
2,162551811	-27,27	245,88	lce_28
2,252658137	-29,9	243,25	lce_28
2,342764462	-32,8	240,35	lce_28

2,432870788	-35,9	237,25	lce_28
2,522977113	-39,65	233,5	lce_28
2,613083438	-43,55	229,6	lce_28
2,703189764	-48	225,15	lce_28
0,01	-0,0513	273,0987	lce_29
0,0201	-0,1013	273,0487	lce_29
0,0502	-0,2437	272,9063	lce_29
0,1004	-0,4823	272,6677	lce_29
0,2008	-0,9718	272,1782	lce_29
0,5021	-2,605	270,545	lce_29
0,01	-0,05945	273,09055	lce_34
0,025	-0,1318	273,0182	lce_34
0,05	-0,2511	272,8989	lce_34
0,075	-0,3651	272,7849	lce_34
0,1	-0,48515	272,66485	lce_34
0,25	-1,2335	271,9165	lce_34
0,5	-2,627	270,523	lce_34
0,75	-4,1955	268,9545	lce_34
1	-6,104	267,046	lce_34
0,009019652	-0,041	273,109	01_leo
0,01805738	-0,111	273,039	01_leo
0,036187279	-0,185	272,965	01_leo
0,054390136	-0,252	272,898	01_leo
0,072666392	-0,34	272,81	01_leo
0,09101649	-0,444	272,706	01_leo
0,137217755	-0,643	272,507	01_leo
0,18389046	-0,955	272,195	01_leo
0,278679357	-1,406	271,744	01_leo
0,375443023	-1,906	271,244	01_leo
0,474243818	-2,445	270,705	01_leo
0,575146758	-3,013	270,137	01_leo
0,678219654	-3,655	269,495	01_leo
0,783533265	-4,389	268,761	01_leo
0,891161461	-5,218	267,932	01_leo
1,001181394	-6,076	267,074	01_leo
1,113673686	-6,916	266,234	01_leo
1,22872262	-7,81	265,34	01_leo
1,346416358	-8,835	264,315	01_leo
1,466847159	-10,099	263,051	01_leo
1,590111626	-11,295	261,855	01_leo
1,716310961	-12,533	260,617	01_leo
1,845551244	-13,834	259,316	01_leo
1,97794373	-15,129	258,021	01_leo
2,113605165	-16,894	256,256	01_leo
2,252658137	-19,324	253,826	01_leo
2,541460462	-22,422	250,728	01_leo
2,845462909	-26,056	247,094	01_leo
3,165897922	-30,632	242,518	01_leo
3,504134879	-36,352	236,798	01_leo
3,861699663	-42,702	230,448	01_leo
4,240297669	-49,616	223,534	01_leo

0	0	273,15	12_leo
0,291145658	-1,42	271,73	12_leo
0,416687548	-2,08	271,07	12_leo
0,687605045	-3,68	269,47	12_leo
0,745357651	-4,06	269,09	12_leo
0,908601873	-5,21	267,94	12_leo
1,017895608	-6,02	267,13	12_leo
1,023479421	-6,03	267,12	12_leo
1,153645566	-7,06	266,09	12_leo
1,274303587	-8,08	265,07	12_leo
1,303736211	-8,42	264,73	12_leo
1,387050983	-9,08	264,07	12_leo
1,568952456	-10,98	262,17	12_leo
1,647792514	-11,62	261,53	12_leo
1,680673275	-12,03	261,12	12_leo
1,815550977	-13,5	259,65	12_leo
1,886250446	-14,21	258,94	12_leo
1,983306627	-15,3	257,85	12_leo
2,034516444	-16,02	257,13	12_leo
2,177140667	-17,8	255,35	12_leo
2,279472135	-19,32	253,83	12_leo
2,309257587	-19,64	253,51	12_leo
2,39090174	-20,78	252,37	12_leo
2,418378801	-21,12	252,03	12_leo
2,476660348	-21,97	251,18	12_leo
2,547387652	-23,08	250,07	12_leo
2,602503871	-24,02	249,13	12_leo
2,693007597	-25,23	247,92	12_leo
2,683893795	-25,25	247,9	12_leo
2,747990116	-26,08	247,07	12_leo
2,803491679	-27,06	246,09	12_leo
2,803491679	-27,08	246,07	12_leo
2,811241694	-27,21	245,94	12_leo
2,817449032	-27,22	245,93	12_leo
2,870475769	-28,08	245,07	12_leo
2,914503169	-28,98	244,17	12_leo
2,985949196	-30,16	242,99	12_leo
3,087424041	-32,09	241,06	12_leo
3,093924878	-32,13	241,02	12_leo
3,193935443	-34,07	239,08	12_leo
3,28050447	-35,72	237,43	12_leo
3,295612395	-36,03	237,12	12_leo
3,346241489	-37,07	236,08	12_leo
3,398997734	-38,08	235,07	12_leo
3,445315126	-39,03	234,12	12_leo
3,483311639	-39,83	233,32	12_leo
3,528516558	-40,8	232,35	12_leo
3,591650735	-42,16	230,99	12_leo
3,623456834	-42,89	230,26	12_leo
3,628773466	-43,15	230	12_leo
3,675039066	-44	229,15	12_leo

3,709063312	-44,77	228,38	12_leo
3,746882032	-45,64	227,51	12_leo
3,78492631	-46,55	226,6	12_leo
3,790379737	-46,66	226,49	12_leo
3,850675684	-48,28	224,87	12_leo
3,904133895	-49,37	223,78	12_leo
3,933818749	-50,14	223,01	12_leo
3,946848826	-50,51	222,64	12_leo
3,971117268	-51,2	221,95	12_leo

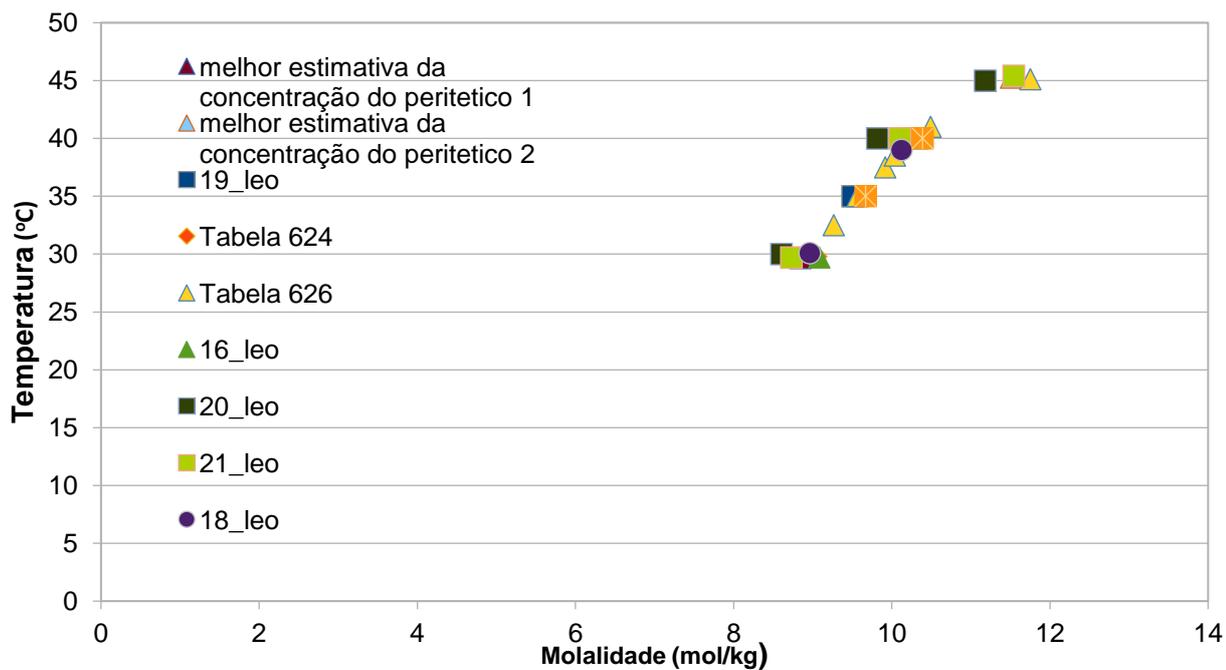
Solução CaCl₂.6H₂O:



Sólido:		cacl2.6h2o	
concentracao (mol/kg)		temperatura	Fonte
3,825026352	-55	218,15	Tabela 624
4,498561676	-25	248,15	Tabela 624
5,360392248	0	273,15	Tabela 624
5,858398058	10	283,15	Tabela 624
6,714729664	20	293,15	Tabela 624
9,266512578	30,2	303,35	Tabela 624
5,360392248	0	273,15	Tabela 626
5,833902126	10	283,15	Tabela 626
6,714729664	20	293,15	Tabela 626
7,462187465	25	298,15	Tabela 626
8,054959398	27,5	300,65	Tabela 626
8,48574133	29	302,15	Tabela 626
8,691985423	29,5	302,65	Tabela 626
9,046747306	30,2	303,35	Tabela 626
5,751216317	9,13	282,28	07_leo

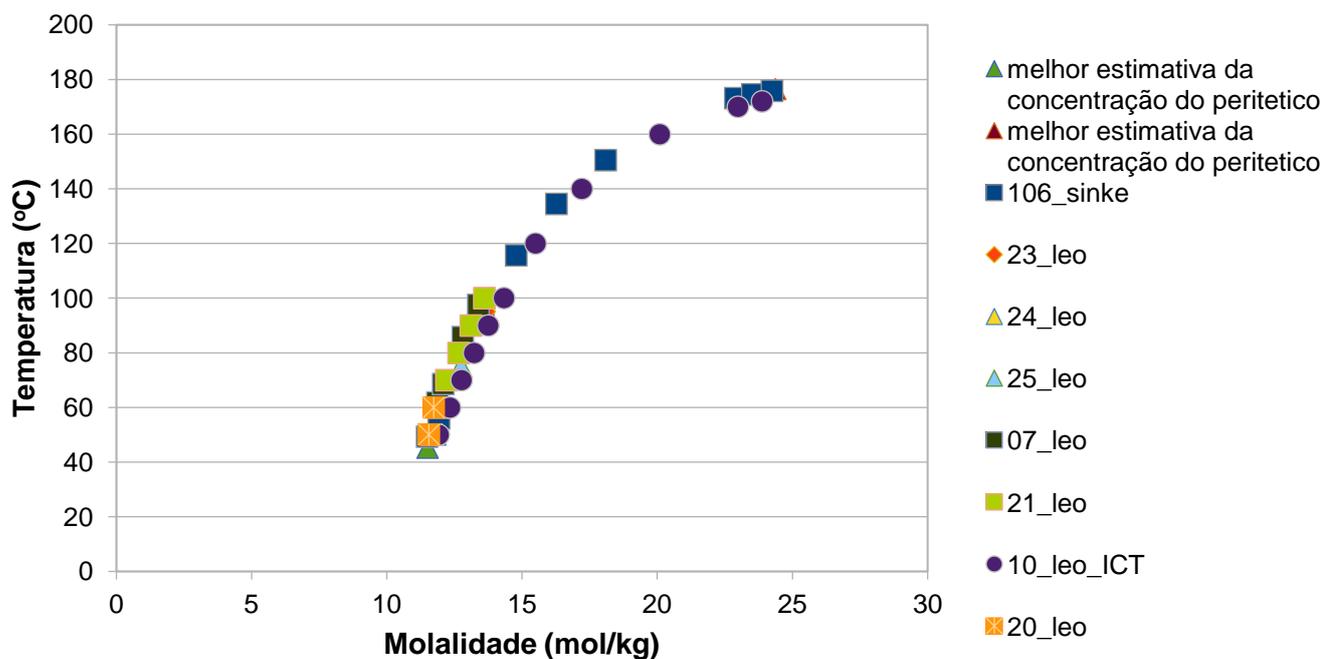
5,974620316	12,75	285,9	07_leo
6,830845207	22,28	295,43	07_leo
8,038814088	28,16	301,31	07_leo
2,793296089	-46,95	226,2	lce_28
2,883402415	-39,6	233,55	lce_28
2,97350874	-31,77	241,38	lce_28
3,063615066	-23,25	249,9	lce_28
3,153721391	-16,25	256,9	lce_28
3,243827717	-9,85	263,3	lce_28
3,333934042	-4	269,15	lce_28
3,424040368	1,45	274,6	lce_28
3,514146693	6,72	279,87	lce_28
3,604253019	10,88	284,03	lce_28
3,694359344	14,47	287,62	lce_28
3,784465669	17,6	290,75	lce_28
3,874571995	20,4	293,55	lce_28
3,96467832	22,76	295,91	lce_28
4,054784646	24,62	297,77	lce_28
4,144890971	26,16	299,31	lce_28
4,234997297	27,46	300,61	lce_28
4,325103622	28,38	301,53	lce_28
4,415209948	29,02	302,17	lce_28
4,505316273	29,34	302,49	lce_28
4,595422599	29,43	302,58	lce_28
4,685528924	29,2	302,35	lce_28
4,77563525	28,55	301,7	lce_28
7,348540559	25	298,15	13_leo
7,390227567	25	298,15	14_leo
5,858398058	10	283,15	15_leo
7,304110431	25	298,15	15_leo
9,446214128	40	313,15	15_leo
12,03732949	45	318,15	15_leo
11,91998893	50	323,15	15_leo
6,538345101	18	291,15	16_leo
8,054959398	28	301,15	16_leo
8,284247581	28,5	301,65	16_leo
8,726833096	29	302,15	16_leo
8,867606633	29,3	302,45	16_leo
9,083007105	29,7	302,85	16_leo
5,36497777	0	273,15	17_leo
4,805118061	-15	258,15	17_leo
4,422033742	-30	243,15	17_leo

Solução CaCl₂.4H₂O:



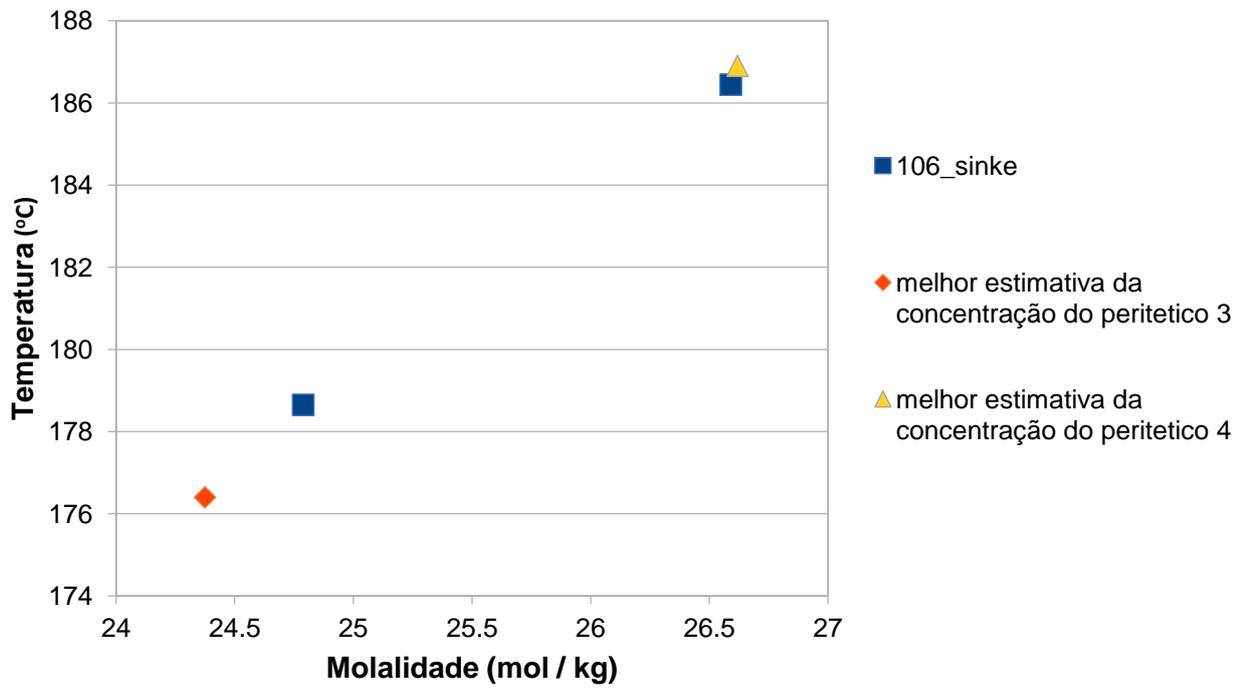
Sólido:		cacl2.4h2o	
concentracao (mol/kg)		temperatura	Fonte
9,503097773	35	308,15	19_leo
9,046747306	29,8	302,95	Tabela 624
10,3254888	40	313,15	Tabela 624
9,266512578	32,5	305,65	Tabela 626
9,567991261	35	308,15	Tabela 626
9,919267761	37,5	310,65	Tabela 626
10,03933055	38,5	311,65	Tabela 626
10,3254888	40	313,15	Tabela 626
10,4929011	41	314,15	Tabela 626
11,7511936	45,1	318,25	Tabela 626

Solução CaCl₂.2H₂O:



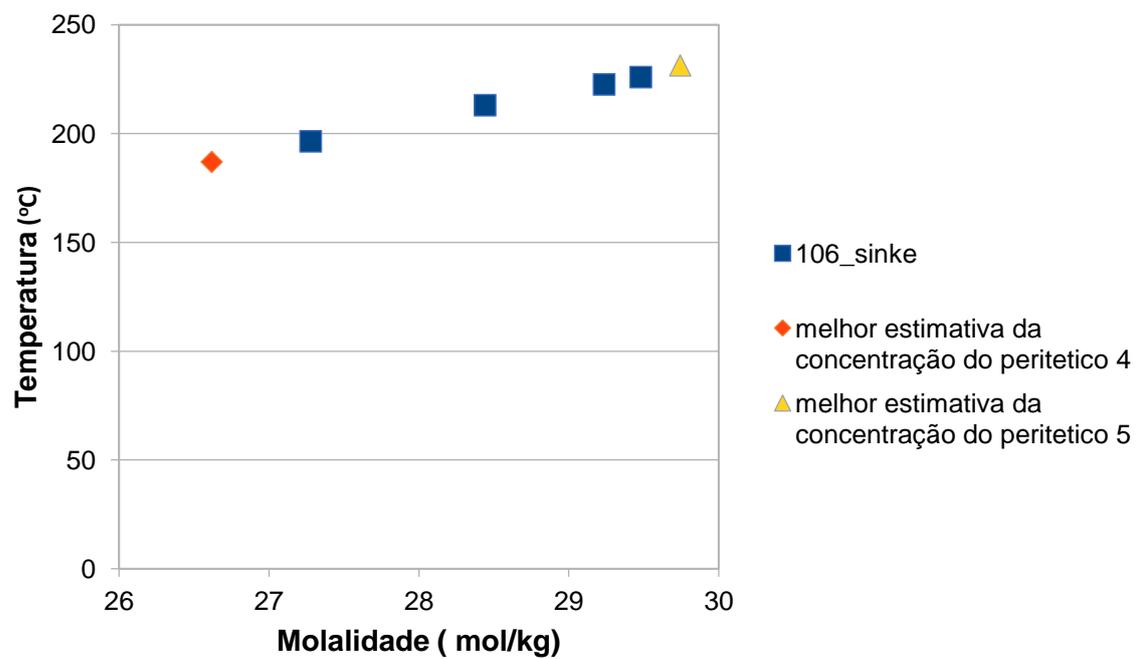
Sólido:		cacl2.2h2o	
concentracao (mol/kg)		temperatura	Fonte
11,92485199	55,95	329,1	106_sinke
13,57240642	95,55	368,7	106_sinke
14,78295749	115,75	388,9	106_sinke
16,26463406	134,55	407,7	106_sinke
18,08901421	150,55	423,7	106_sinke
22,88541187	173,15	446,3	106_sinke
23,51872683	174,55	447,7	106_sinke
24,23893405	175,85	449	106_sinke
11,74163034	50	323,15	23_leo
13,62914772	95	368,15	23_leo
11,79914239	50	323,15	24_leo
12,74367104	75	348,15	25_leo

Solução CaCl₂.1H₂O:



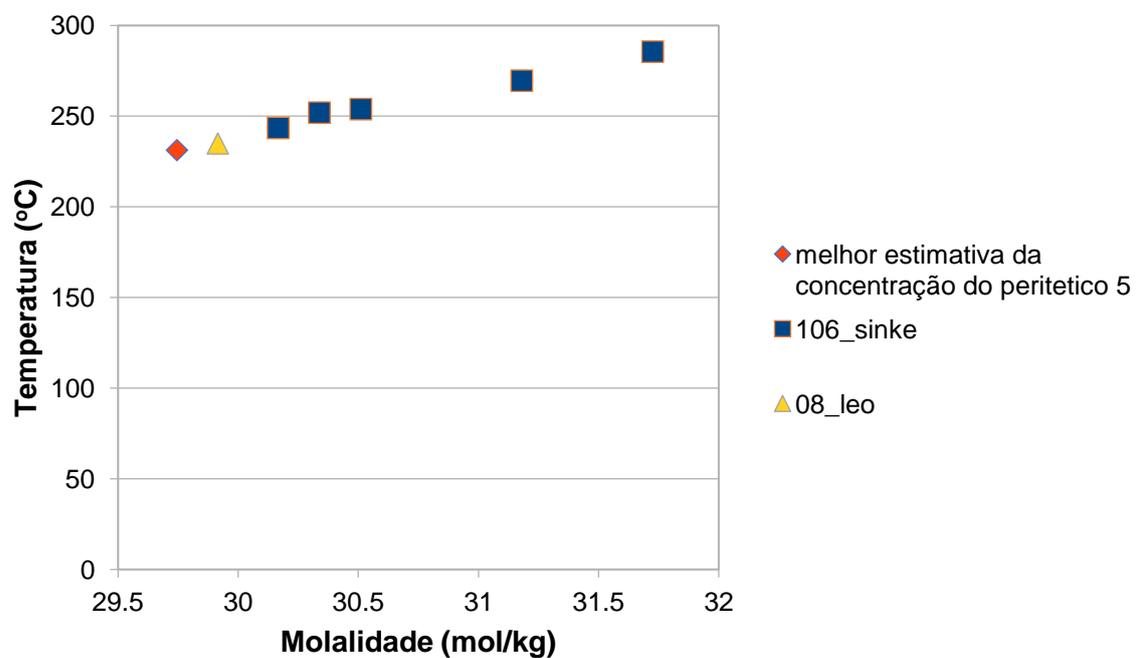
Sólido:		cacl2.1h2o	
concentracao (mol/kg)		temperatura	Fonte
24,78768908	178,65	451,8	106_sinke
26,59044429	186,45	459,6	106_sinke

Solução CaCl₂.1/3H₂O:



Sólido:		cacl2.1_3h2o	
concentracao (mol/kg)		temperatura	Fonte
27,27866486	196,45	469,6	106_sinke
28,44004304	213,05	486,2	106_sinke
29,23483667	222,55	495,7	106_sinke
29,4798952	226,05	499,2	106_sinke

Solução CaCl₂.0H₂O:



Sólido:	cacl2.0h2o		
concentracao (mol/kg)		temperatura	Fonte
30,1660307	243,55	516,7	106_sinke
30,33710783	252,05	525,2	106_sinke
30,50968564	253,95	527,1	106_sinke
31,17952154	269,55	542,7	106_sinke
31,72459596	285,55	558,7	106_sinke
29,91530005	235	508,15	08_leo