

Aminoácidos em Solução Aquosa Contendo Electrólitos

Isa Cristiana Moreira Fernandes

Dissertação apresentada à Escola Superior de Tecnologia e de Gestão de Bragança para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Química

Orientado por
Professor Simão Pinho

Esta dissertação não inclui as críticas e sugestões feitas pelo Júri

**Bragança
2008**

Agradecimentos

Durante o desenvolvimento deste trabalho recebi muitas contribuições e apoio sem os quais não me seria possível superar as adversidades e atingir os objectivos propostos, que eu gostaria de retribuir com algumas palavras:

Em primeiro lugar gostaria de agradecer ao Professor Simão Pinho pelo desafio proposto, por todo o seu encorajamento, paciência e amizade sendo um suporte essencial ao desenvolvimento deste trabalho.

A todos os meus colegas pela colaboração, companheirismo e apoio sempre que precisei.

Por último, um especial agradecimento às pessoas que me são mais próximas, família e amigos, por todo o amor, carinho e apoio que me dedicaram.

Para os meus pais e irmã



“ A cada dia que vivo, mais me convenço de que o desperdício da vida está no amor que não damos, nas forças que não usamos, na prudência egoísta que nada arrisca, e que, esquivando-nos dos sofrimentos, perdemos também a felicidade.”

Carlos Drummond De Andrade

“A nossa missão não é julgar o que é justo ou injusto: é apenas ajudar.”

Madre Teresa de Calcutá

Resumo

Recentemente tem aumentado o interesse pelo conhecimento de propriedades termodinâmicas de soluções aquosas contendo aminoácidos e electrólitos.

Neste trabalho mediu-se os valores experimentais da actividade da água em soluções aquosas contendo Glicina, ou DL-Alanina ou L-Serina, com sulfato de amónio a diferentes molalidades, a 298.15 K. Optou-se pelo método higrométrico para determinar a actividade da água usando o aparelho LabMASTER- a_w da Novasina (com uma câmara controlada e uma precisão de $\pm 0,001$).

Os valores de actividade da água foram utilizados para testar três metodologias teóricas diferentes: o modelo de Zdanovskii-Stokes-Robinson (ZSR), e sua extensão, e a aproximação de Clegg-Seinfeld-Brimblecombe (CSB), comparando-as entre elas e com os valores obtidos experimentalmente.

Determinaram-se os erros médios globais para os modelos de Zdanovskii-Stokes-Robinson, e sua extensão, e para o modelo de Clegg-Seinfeld-Brimblecombe, sendo 4.08%, 1.18% e 2.17%, respectivamente os valores obtidos.

Usando apenas dois parâmetros ajustáveis, a extensão do modelo ZSR demonstrou melhores resultados na descrição da actividade da água neste tipo de sistemas.

Palavras-chave: termodinâmica, actividade da água, aminoácidos, sulfato de amónio.

Abstract

Recently the interest in knowledge of thermodynamic properties of aqueous amino acids solutions containing electrolytes has increased dramatically.

In this work water activity (a_w) in Glycine, DL-Alanine and L-Serine aqueous systems with ammonium sulfate, at 298.15 K, was measured. The LabMASTER- a_w water activity instrument (with a controlled chamber and with an accuracy of ± 0.001) was used to perform the measurements.

The new experimental data was used to test three different theoretical approaches, the Zdanovskii-Stokes-Robinson (ZSR) its extension and the Clegg-Seinfeld-Brimblecombe (CSB) method, comparing them among themselves and with the new experimental data.

The global mean deviation was estimated for each approach, the Zdanovskii-Stokes-Robinson (ZSR), its extension, and Clegg-Seinfeld-Brimblecombe (CSB) method, the values are 4.08%, 1.18% and 2.17%, respectively.

Using only two adjustable parameters, the extension of ZSR model has shown better results in the description of water activity in these systems.

Keywords: Thermodynamics, water activity, amino acids, ammonium sulphate.

Índice

1. Motivação	1
2. Métodos de Medição da Actividade da Água	1
2.1 Método das soluções de sais saturados	1
2.2 Método da pressão controlada	2
2.3 Método higrométrico	3
2.4 Método isopiéstico	4
3. Modelos Aplicados na Correlação e Previsão da Actividade da Água	4
3.1 Relação de Zdanovskii-Stokes-Robinson (ZSR)	4
3.2 Extensão do modelo ZSR	7
3.3 Método Clegg -Seinfeld-Brimblecombe (CSB).....	8
4. Determinação Experimental da Actividade da Água.....	13
4.1 Produtos químicos	13
4.2 Procedimento	13
4.3 Resultados experimentais	14
5. Desenvolvimento Teórico	18
6. Conclusões e Propostas de Trabalho Futuro.....	26
7. Nomenclatura	27
Símbolos gregos	28
Índices superiores	28
Índices inferiores	29
8. Referências	30
Anexos.....	31
Anexo A – Valores dos parâmetros utilizados nos modelos teóricos	32
Anexo B – Registo dos valores de molalidade obtidos com o modelo de ZSR	33
Anexo C – Valores da molalidade calculada com a extensão do modelo de ZSR	42
Anexo D – Valor do coeficiente osmótico e da actividade da água calculado com a relação de CSB. .	43

Índice de Figuras

Figura 1 – Diagrama esquemático do método de pressão controlada.....	2
Figura 2 – Diagrama do aparelho “Novasina a_w Sprint-equipment” utilizado no método HIM.....	3
Figura 3 – Aparelho utilizado para a medição de a_w , LabMASTER-aw da Novasina ^[12]	14
Figura 4 – Actividade da água em solução aquosa com $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ a 0.5 molal, para a Glicina, DL-Alanina e L-Serina, a 298.15K.....	16
Figura 5 – Actividade da água em solução aquosa com $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ a 2.0 molal, para a Glicina, DL-Alanina e L-Serina, a 298.15K.....	16
Figura 6 – Actividade da água em solução aquosa com $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ a 2.0 molal, para a Glicina, DL-Alanina e L-Serina, a 298.15K.....	17
Figura 7 – Actividade da água em solução aquosa com $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ a 0.5 molal, contendo Glicina, a 298.15K: curvas calculadas e valores experimentais.	19
Figura 8 – Actividade da água em solução aquosa com $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ a 2.0 molal, contendo Glicina, a 298.15K: curvas calculadas e valores experimentais.	20
Figura 9 – Actividade da água em solução aquosa com $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ a 5.0 molal, contendo Glicina, a 298.15K: curvas calculadas e valores experimentais.	20
Figura 10 – Actividade da água em solução aquosa com $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ a 0.5 molal, contendo DL-Alanina, a 298.15K: curvas calculadas e valores experimentais.	21
Figura 11 – Actividade da água em solução aquosa com $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ a 2.0 molal, contendo DL-Alanina, a 298.15K: curvas calculadas e valores experimentais.	22
Figura 12 – Actividade da água em solução aquosa com $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ a 5.0 molal, contendo DL-Alanina, a 298.15K: curvas calculadas e valores experimentais.	22
Figura 13 – Actividade da água em solução aquosa com $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ a 0.5 molal, contendo L-Serina, a 298.15K: curvas calculadas e valores experimentais.	23
Figura 14 – Actividade da água em solução aquosa com $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ a 2.0 molal, contendo L-Serina, a 298.15K: curvas calculadas e valores experimentais.	24
Figura 15 – Actividade da água em solução aquosa com $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ a 5.0 molal, contendo L-Serina, a 298.15K: curvas calculadas e valores experimentais.	24

Índice de Tabelas

Tabela 1 – Valores da actividade da água e molalidade obtidos experimentalmente.	15
Tabela 2 – Valores dos parâmetros estimados para a extensão de ZSR e para o modelo de CSB.....	25
Tabela 3 – Erros relativos (%).....	25
Tabela A.1 – Parâmetros da interacção água – aminoácido.	32
Tabela A.2 – Parâmetros das expressões de Pitzer.....	32
Tabela B.1 – Valores de x_n , $\ln f_1$, $\ln x_1$ e da molalidade da Glicina na mistura binária.	33
Tabela B.2 – Valores de x_n , $\ln f_1$, $\ln x_1$ e da molalidade da DL-Alanina na mistura binária.....	34
Tabela B.3 – Valores de x_n , $\ln f_1$, $\ln x_1$ e da molalidade da L-Serina na mistura binária.	35
Tabela B.4 – Valores da força iónica (I), dos parâmetros B^ϕ e $C^{T\phi}$, de ϕ e de m_{sal}° à mesma actividade da Glicina.....	36
Tabela B.5 – Valores da força iónica (I), dos parâmetros B^ϕ e $C^{T\phi}$, de ϕ e de m_{sal}° à mesma actividade da DL-Alanina.	37
Tabela B.6 – Valores da força iónica (I), dos parâmetros B^ϕ e $C^{T\phi}$, de ϕ e de m_{sal}° à mesma actividade da L-Serina.....	38
Tabela B.7 – Valores das fracções molares do sal e da Glicina, de m (ZSR) e de m_{exp}	39
Tabela B.8 – Valores das fracções molares do sal e da DL-Alanina, de m (ZSR) e de m_{exp}	40
Tabela B.9 – Valores das fracções molares do sal e da L – Serina, de m (ZSR) e de m_{exp}	41
Tabela C.1 – Valores da molalidade calculados com o modelo de ZSR (extensão)	42
Tabela D.1 – Valores de ϕ' , ϕ'' , ϕ''' , ϕ CSB, ϕ_{exp} e a_w CSB em soluções contendo Glicina.	43
Tabela D.2 – Valores de ϕ' , ϕ'' , ϕ''' , ϕ CSB, ϕ_{exp} e a_w CSB em soluções contendo DL–Alanina.	44
Tabela D.3 – Valores de ϕ' , ϕ'' , ϕ''' , ϕ CSB, ϕ_{exp} e a_w CSB em soluções contendo L–Serina.	45

1. Motivação

Recentemente tem aumentado o interesse pelo conhecimento de propriedades termodinâmicas de soluções aquosas contendo aminoácidos e electrólitos. Grande parte deste interesse deve-se aos crescentes avanços na indústria biotecnológica; por exemplo estudos da estabilidade de proteínas e no suporte para o desenvolvimento de separações eficientes como precipitação ou secagem.^[1,2] Na verdade, o desenvolvimento de equipamento e processos obriga ao conhecimento de algumas propriedades termodinâmicas,^[3] sendo de elevada importância o estudo da actividade da água e do coeficiente osmótico.

2. Métodos de Medição da Actividade da Água

A actividade da água em soluções contendo outras espécies pode ser determinada através de vários métodos entre os quais se destacam: método das soluções de sais saturados (SSM), método de pressão controlada (PCM), método higrométrico (HIM) e o método isopiéstico. De seguida apresentam-se descrições, muito sucintas, desses métodos.

2.1 Método das soluções de sais saturados

No método das soluções saturadas de sais, a isotérmica de absorção é determinada gravimetricamente^[4] através do equilíbrio de amostras das soluções de sais seleccionadas. As amostras da solução são divididas, realizando-se cinco repetições (cinco amostras por solução de sal). Para aumentar o contacto de interface com o ar envolvente são expostas ao ar, posteriormente são tratadas com luz ultra violeta (UV) média para eliminar possíveis organismos presentes na amostra, em seguida é colocada no excicador, que é mantido numa câmara a 25 °C. Após quatro semanas, cada porção da amostra é cuidadosamente pesada, a cada duas semanas, numa balança analítica, até que não seja observado uma mudança significativa entre as duas medidas. Através deste método obtém-se valores de actividade numa gama de 0.016 a 1. A temperatura pode variar entre 0 e 100 °C. No entanto, apesar dos bons resultados, é um método muito lento.

2.2 Método da pressão controlada

No método de pressão controlada para obter rapidamente as isotérmicas utiliza-se uma elevada gama de humidade. As porções de amostras estudadas são inicialmente submetidas a um elevado fluxo de ar (mais de 10 m/s) a temperatura constante, em menos de quarenta e oito horas. A humidade relativa do ar diminui sobre as pilhas consecutivas e é controlada pela redução de pressão do fluxo de ar saturado inicial. Para manter a temperatura, contra o efeito de arrefecimento induzido pela diminuição de pressão, as pilhas são feitas de metal, conectadas por canos suficientemente longos e colocadas num banho de água. A pressão parcial de vapor é medida no final da linha das células para controlar a diminuição da humidade relativa (RH). A humidade relativa de ar pode ser encontrada pela medição precisa da pressão total (equação 1):

$$RH = \frac{P_{VAP}}{P_{SAT}} \times 100 = \frac{x_w P_{TOT}}{P_{SAT}} \times 100 \quad (1)$$

Onde P_{VAP} é a pressão de vapor, P_{TOT} é a pressão total, x_w é a fracção molar da água e P_{SAT} a pressão de vapor de água saturada à temperatura de interesse.

A aplicação da equação 1 numa mistura de ar cuja pressão total muda de P_{TOT1} para P_{TOT2} , com x_w constante, demonstra que a humidade relativa do ar e a pressão total variam de forma proporcional:

$$\frac{RH_1}{RH_2} = \frac{P_{TOT1}}{P_{TOT2}} \quad (2)$$

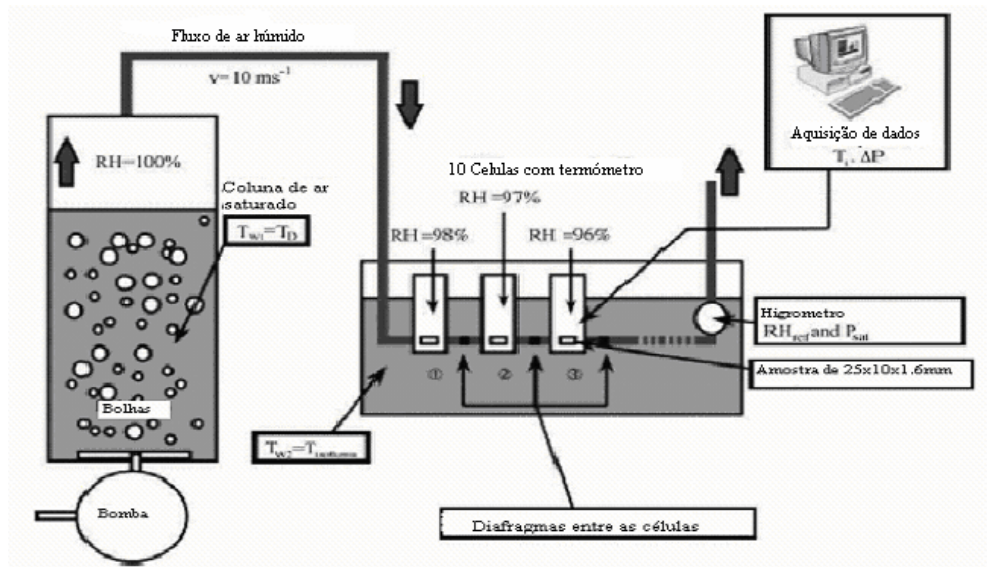


Figura 1 – Diagrama esquemático do método de pressão controlada.

Analisando o diagrama apresentado na Figura 1 observa-se que o ar é injectado no fundo da coluna. À medida que as bolhas de ar sobem os níveis de humidade relativa sobem para 100%. Abaixo da coluna, dez pilhas são colocadas em série e ligadas por canos unidos com diafragmas como se pode observar. O diafragma provoca uma queda de pressão entre as pilhas. A pressão parcial de vapor no final da linha é registada por um higrómetro de ponto de orvalho, a temperatura e a pressão são medidas em cada pilha para controlar a diminuição da humidade relativa. A obtenção de dados por este método é mais rápida que o anterior demorando 2 dias a obter resultados, no entanto, a actividade da água a_w apenas pode ser medida na gama de 0.7 a 1.

2.3 Método higrométrico

O método higrométrico baseia-se na medição electrónica da condutividade da solução de sal que está em equilíbrio com o ar numa pequena câmara isolada. O equilíbrio, tanto na actividade da água como na temperatura, é atingido aproximadamente após duas horas, depois de o aparelho estabilizar. A câmara de medição está equipada com um regulador de temperatura e um sensor de humidade que consiste numa pilha com um electrólito higroscópico (Figura 2). O sensor pode ser calibrado utilizando seis padrões de sais húmidos: $K_2Cr_2O_7$ (0.98); $BaCl_2$ (0.9), $NaCl$ (0.75), $Mg(NO_3)_2$ (0.53), $MgCl_2$ (0.33), $LiCl$ (0.11) com uma precisão de 0.01 a_w .

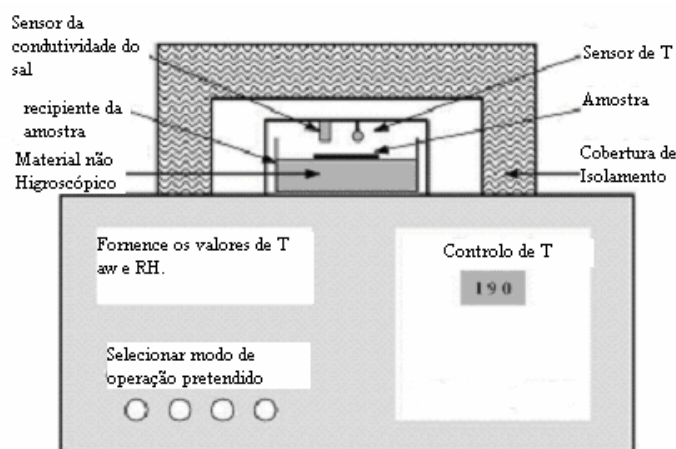


Figura 2 – Diagrama do aparelho “Novasina a_w Sprint-equipment” utilizado no método HIM.

2.4 Método isopiástico

Smith and Smith^[5] foram pioneiros na aplicação deste método experimental na determinação do coeficiente osmótico de aminoácidos em soluções aquosas. Trata-se de um método simples e com elevada precisão. Este também é utilizado para obter, indirectamente, o coeficiente de actividade molal de aminoácidos a 298.15 K. Um aparelho isopiástico^[6,7] contém duas ou mais soluções em contacto através de um espaço de vapor. Quando se aplica o método, sabe-se rigorosamente a quantidade de testes, as soluções a analisar, e as de referência (padrões) são colocadas nos respectivos recipientes. Posteriormente as amostras são colocadas em condições isotérmicas dentro de uma câmara isopiástica (exsicador de vidro). As soluções trocam massa de solvente através de uma fase de vapor comum, finalmente atingem o equilíbrio termodinâmico, em que todas as soluções têm a mesma actividade. A pesagem final das soluções permite calcular a sua molalidade em equilíbrio. Um dos principais requerimentos para o êxito do equilíbrio isopiástico é a estabilidade da temperatura e a homogeneidade das soluções.

Contudo, é um método muito lento devido ao tempo que demora a atingir o equilíbrio, em certos casos pode durar mais de 15 dias. Para ultrapassar este problema, recentemente, alguns investigadores propuseram medidas de pressão de vapor (PCM) ou utilizar um aparelho para medir a actividade da água para obter indirectamente o coeficiente de actividade molal dos aminoácidos a partir da actividade da água em soluções aquosas de aminoácidos^[5].

3. Modelos Aplicados na Correlação e Previsão da Actividade da Água

3.1 Relação de Zdanovskii-Stokes-Robinson (ZSR)

A actividade da água (a_w) e o coeficiente osmótico (ϕ) de uma solução aquosa estão relacionados por:

$$\ln(a_w) = -M_w \phi \sum_i m_i \quad (3)$$

Onde M_w (0.0180152 kg/mol) é a massa molar da água, m_i é a molalidade de cada espécie de soluto na mistura. A relação de ZSR^[8] é expressa em termos de propriedades de soluções binárias. Para a mistura contendo apenas dois solutos 1 e 2, tem-se:

$$\frac{1}{m} = \frac{x_1}{m_1^0} + \frac{x_2}{m_2^0} \quad (4)$$

Em que m representa a molalidade total dos solutos na mistura, m_1^0 e m_2^0 representam as molalidades das soluções aquosas dos solutos 1 e 2, respectivamente, à mesma actividade daquela encontrada na mistura. Para este sistema de dois solutos, a equação 3 pode ser escrita da seguinte forma:

$$\ln(a_w) = -M_w(m_1 v_1 + m_2 v_2) \phi \quad (5a)$$

ou

$$\ln(a_w) = -M_w m(x_1 v_1 + x_2 v_2) \phi \quad (5b)$$

Em que v_i representa o número de partículas produzidas por dissociação do soluto i na água.

Reorganizando a equação 5b, obtém-se:

$$\frac{1}{m} = - \left(\frac{M_w}{\ln(a_w)} \right) (x_1 v_1 + x_2 v_2) \phi \quad (6)$$

e, para soluções aquosas contendo só um dos solutos i :

$$\frac{1}{m_i^o} = - \left(\frac{M_w}{\ln(a_w)} \right) v_i \phi_i^o \quad (7)$$

Em que o índice superior o indica que a quantidade é para uma solução aquosa binária de i , à mesma actividade da mistura. Finalmente multiplicando a equação 7 por x_i e substituindo na equação 6, para cada soluto, obtém-se:

$$\frac{1}{m} = \frac{x_1}{m_1^o} + \frac{x_2}{m_2^o} - \left(\frac{M_w}{\ln(a_w)} \right) [(x_1 v_1 + x_2 v_2) \phi - x_1 v_1 \phi_1^o - x_2 v_2 \phi_2^o] \quad (8)$$

A relação ZSR, equação 4, é obtida da equação 8 assumindo que o termo final escrito em $1/\ln(a_w)$ é insignificante; assim $(x_1 v_1 + x_2 v_2)\phi \approx x_1 v_1 \phi_1^o + x_2 v_2 \phi_2^o$. Tal como Clegg e Seinfeld^[8] indicam foi Mikhailov que demonstrou que este resultado é verificado para soluções muito diluídas, do mesmo tipo de carga, para as quais $\phi \approx \phi_1^o \approx \phi_2^o$. Tal pode perceber-se intuitivamente, para saís em tais soluções o coeficiente osmótico vai ter valores próximos dos valores limite de Debye-Hückel^[8] (que é apenas uma função de força iónica) ou, no caso de uma mistura contendo não-electrólitos, o coeficiente osmótico vai ser muito próximo da unidade. No entanto, esta situação não se verifica para misturas contendo electrólitos com cargas de diferentes tipos (exemplo, 1:1, 1:2, 2:2 electrólitos, etc.) e isto pode ter um efeito significativo nos coeficientes de actividade do soluto, estimados utilizando o método ZSR.

Uma melhoria relevante na relação ZSR pode ser obtida pelo cálculo de ϕ , ϕ_1^o e ϕ_2^o , na equação 8, usando a expressão para a lei limite de Debye-Hückel. As características desejáveis dessas expressões é que reproduzem satisfatoriamente o coeficiente osmótico de soluções binárias e multicomponentes, a diluição elevada. A concentrações moderadas a altas o coeficiente osmótico calculado deve tender para valores mais pequenos, aproximadamente constantes, mas superiores a zero. Deve existir uma expressão analítica para a contribuição de Debye-Hückel no coeficiente de actividade de cada soluto. O modelo de Pitzer é, certamente, uma boa opção:

$$\phi = 1 - \left(2 / \sum_i m_i \right) A^\phi I^{3/2} / (1 + b\sqrt{I}) \quad (9)$$

Onde A^ϕ é o coeficiente molal de Debye-Hückel (0.3915 a 298.15 K), b representa uma constante que normalmente toma o valor de 1.2 e I é força iónica, calculada por $I = 0.5 \sum_i m_i z_i^2$, em que z_i é a carga do ião i . O valor de um coeficiente osmótico calculado a partir da equação 9 é o mesmo para soluções contendo apenas electrólitos do mesmo tipo de carga para a mesma actividade de água, e é unitário para todas as soluções que não contêm iões. Para estes dois casos os termos entre parênteses na equação 8 é cancelado e a relação ZSR reverte para a forma normal. Tendo em atenção que a equação 9 não contém nenhum parâmetro específico para cada soluto, esta extensão da expressão ZSR não requer informação termodinâmica adicional.

O coeficiente osmótico pode ser calculado utilizando a equação 9, generalizando a relação modificada de ZRS e escrevendo a equação 8 para um número indefinido de solutos s :

$$\frac{1}{m} = \sum_s x_s / m_s^o - (M_w / \ln(a_w)) \sum_s x_s v_s (\phi' - \phi_s^{o'}) \quad (10)$$

Em que o índice ' no coeficiente osmótico é a mesma quantidade, mas calculado com a equação 9. Multiplicando a equação anterior pelo número total de moles do soluto ($\sum_s n_s$) na mistura, a equação 10 pode ser reorganizada para a massa total de água (W_{total} em kg):

$$W_{total} = \sum_s w_s^0 + \left(W_{total}' - \sum_s w_s^{o'} \right) \quad (11)$$

Onde w_s^0 representa a massa de água associada com n_s moles do soluto s numa solução pura de s à mesma actividade da água do que a mistura e $w_s^{o'}$ é a mesma quantidade mas calculada com a equação 9 para obter a aproximação de Debye – Hückel para o coeficiente osmótico $\phi_s^{o'}$. Analogamente W_{total}' é uma aproximação para a massa total de água na mistura calculada utilizando a equação 9 para obter ϕ' .

3.2 Extensão do modelo ZSR

A relação de ZSR exposta anteriormente tem duas características que são importantes para cálculos práticos: primeiro, apenas dados para soluções binárias são requeridos para representar as propriedades das misturas; segundo, as equações podem ser codificadas eficientemente para realizar cálculos à actividade da água conhecida. Comparações com valores obtidos experimentalmente da actividade da água das misturas demonstraram, segundo referiram Clegg et al.,^[9] boas estimativas para os conteúdos de água.

Estas são comparadas frequentemente com os resultados de métodos mais complexos, que requerem dados para misturas ternárias (dois solutos), em adição aos dados para soluções binárias. Tal como Clegg et al.^[9] indicaram, foram Kirgintsev e Luk'yanov (1966) que propuseram a extensão de ZSR, através da adição de um termo quadrado à seguinte equação:

$$\frac{n_w}{n_a + n_b} = \frac{a_w}{1 - a_w} + \frac{n_a h_a + n_b h_b}{n_a + n_b} \quad (12)$$

Onde n_a e n_b representam o número de moles do soluto a e b , respectivamente; h_a e h_b representam o número médio de hidratação das espécies do soluto a e b , respectivamente.

Obtendo-se:

$$\frac{n_w}{n_a + n_b} = \frac{a_w}{1 - a_w} + \frac{n_a h_a}{n_a + n_b} + \frac{n_b h_b}{n_a + n_b} + \frac{n_a n_b}{(n_a + n_b)^2} \left(A^\circ + A' \frac{n_b}{n_a + n_b} + B a_w \right) \quad (13)$$

O termo extra na equação 13 contém parâmetros empíricos A° , A' e B , cujos valores são estimados a partir de dados da actividade da água na mistura ternária. Os valores dos parâmetros específicos para o par de solutos a e b podem variar com a temperatura. A relação exposta acima, tal como Clegg et al.^[9] referem, também tem sido utilizada para representar a actividade da água de soluções ternárias, usando uma equação equivalente à 13:

$$\frac{1}{m} = \frac{x_a}{m_a} + \frac{x_b}{m_b} + x_a x_b (A^\circ + B a_w) \quad (14)$$

Expressando a equação anterior em termos de molalidade, e reorganizando, tem-se:

$$m_s / m_s^\circ + m_{aa} / m_{aa}^\circ + m_s m_{aa} / (m_s + m_{aa}) (A + B a_w) = 1 \quad (15)$$

Em que m_s e m_{aa} representam a molalidade do sal e do aminoácido na mistura ternária, respectivamente, m_s° e m_{aa}° representam a molalidade do sal e do aminoácido na mistura binária à mesma actividade da água na solução ternária, respectivamente. A e B são os parâmetros a estimar.

3.3 Método Clegg-Seinfeld-Brimblecombe (CSB)

Um modelo para soluções^[10] contendo água, e componentes inorgânicos e orgânicos, deve ter as seguintes características. Primeiro, para os dois casos limites de uma solução aquosa contendo electrólitos, e uma mistura de compostos orgânicos em água, deve fornecer resultados exactos de acordo com os modelos existentes. Segundo, o efeito das interacções dos iões dissolvidos e das moléculas orgânicas devem ser incluídos, permitindo variar o nível de complexidade de modo a que estas interacções sejam bem representadas. O problema geral consiste em prever as actividades de todas as espécies iões/orgânicas/água na solução para todas as composições possíveis que vai requerer, naturalmente, um modelo complexo e uma quantidade significativa de informação para os vários componentes presentes nas misturas. Distinguem-se dois casos distintos: (i) – em que as concentrações das moléculas orgânicas na fase líquida são suficientemente baixas para que a água seja considerada o solvente; (ii) – que os componentes orgânicos estejam presentes em quantidades similares, ou superiores, à água.

No segundo caso é fisicamente irreal, e impraticável, tratar as misturas líquidas como iões e as moléculas dissolvidas em água. As propriedades termodinâmicas de misturas binárias e compostos orgânicos podem ser estimadas usando métodos como o UNIQUAC e UNIFAC, no entanto existem problemas consideráveis em prever as propriedades de tais sistemas contendo elevadas concentrações de electrólitos dissolvidos. Devido a isso, é provável que diferentes aproximações sejam necessárias para ambos os casos. Neste trabalho irá apenas considerar-se o caso (i), exposto anteriormente e que se desenvolve de imediato.

Primeiro, assume-se que o coeficiente de actividade médio iónico de um electrólito $M_{v+}X_{v-}$ numa solução com ambos, o electrólito e o soluto molecular sem carga, pode ser expresso como o logaritmo do coeficiente de actividade de $M_{v+}X_{v-}$ em uma solução pura de $M_{v+}X_{v-}$ à molalidade de mistura com alguns termos adicionais de correcção. Assume-se também que uma relação análoga para o coeficiente de actividade do soluto molecular. Esta explicação pode ser generalizada para uma solução arbitrária: o coeficiente de actividade do catião ou anião pode ser expresso como o logaritmo do coeficiente de actividade em uma solução contendo apenas os iões (às suas molalidades de mistura), e os termos adicionais nas molalidades dos iões e solutos moleculares. Relações semelhantes verificam-se também para solutos moleculares, sendo a formulação das equações de Pitzer^[10] consistente com esta análise.

Depois, as contribuições iónicas para o coeficiente de actividade, e aquelas que surgem apenas dos solutos moleculares, são expressas independentemente umas das outras e, assim sendo, não é necessário determiná-las utilizando o mesmo modelo. Esta aproximação permite que diferentes modelos para componentes iónicos e moleculares (orgânicos) da solução possam ser combinados de forma consistente, para estimar as propriedades da mistura. O método é descrito a seguir:

Os coeficientes de actividade molal de um ião (γ_i) e de um soluto orgânico sem carga (γ_n) numa mistura líquida são dados por:

$$\ln(\gamma_i) = \Delta \ln(\gamma_i [\text{ião} - \text{água}]) + \Delta \ln(\gamma_j [\text{ião} - \text{orgânico}]) \quad (16a)$$

$$\ln(\gamma_n) = \Delta \ln(\gamma_n [\text{orgânico} - \text{água}]) + \Delta \ln(\gamma_n [\text{ião} - \text{orgânico}]) \quad (16b)$$

Onde cada elemento Δ representa a contribuição para o coeficiente de actividade resultante das interacções ião/água, composto orgânico/água, ou composto iónico/orgânico, que são calculados independentemente. De certa forma estas equações podem ser comparadas com as do modelo de Pitzer,^[10] no qual as equações para o coeficiente de actividade são compostas pelo somatório dos termos para interacções binárias e ternárias entre diferentes espécies, as quais são depois somadas entre si. Os termos Δ na equação são:

$$\Delta \ln(\gamma_i [\text{ião} - \text{água}]) = \ln(\gamma_i') = \ln(f_i^{*'}) + \ln(x_w') \quad (17a)$$

$$\Delta \ln(\gamma_n [\text{orgânico} - \text{água}]) = \ln(\gamma_n'') = \ln(f_n^{*''}) + \ln(x_w'') \quad (17b)$$

$$\Delta \ln(\gamma_j [\text{ião} - \text{orgânico}]) = \ln(\gamma_j''') \quad (17c)$$

Na equação 17a, i representa um ião, em 17b, n representa uma molécula neutra e na equação 17c, j representa um ião ou molécula orgânica. Deste modo, as contribuições para o coeficiente de actividade do ião i na equação 16a provêm apenas das equações 17a e 17c, e para o coeficiente de actividade do soluto molecular n , na equação 16b, à das contribuições das equações 17b e 17c. Da mesma forma para muitos sistemas ião-água e orgânico-água nas equações 17a e 17b serão calculadas usando como escala de concentração a fracção molar. Assim, calculam-se os coeficientes de actividade $f_i^{*'}$ e $f_n^{*''}$ na mesma escala de concentração. Desta forma, são necessários ajustamentos usando pseudo fracções molares da água (x_w' e x_w''), que são requeridos para converter os coeficientes de actividade de fracção molar para a base molal.

A correspondente relação, da equação 17, para a actividade da água é definida em função do coeficiente osmótico da solução, ϕ :

$$\phi - 1 = (\phi' - 1) \frac{\left(\sum_i m_i \right)}{\left(\sum_j m_j \right)} + (\phi'' - 1) \frac{\left(\sum_n m_n \right)}{\left(\sum_j m_j \right)} + (\phi''' - 1) \quad (18)$$

Onde ϕ' é a contribuição para o coeficiente osmótico pelos componentes iónicos da solução, ϕ'' é a contribuição dos solutos moleculares e ϕ''' é a contribuição das interacções dos iões com as moléculas orgânicas. Nos somatórios as molalidades representam, m_i molalidades dos solutos iónicos, m_n molalidades das moléculas orgânicas e m_j molalidade de todas as espécies de solutos. Na aplicação da equação onde um dos coeficientes osmótico não é calculado, assumindo-se como valor unitário, assim a contribuição de $(\phi - 1)$ será zero.

O coeficiente osmótico ϕ está relacionado com a actividade da água, a_w , pela expressão $\ln(a_w) = -M_w \phi \sum_j m_j$. As contribuições da actividade e do coeficiente osmótico no lado direito das equações 17a, 17b e 18 são calculadas usando modelos com composições parciais da solução, desprezando moléculas na equação 17a e iões em 17b. De seguida descrevem-se os diferentes termos.

(a) Interações ião-água: os termos $\Delta \ln(\gamma_i[\text{ião}-\text{água}])$ e $(\phi'-1)$ contribuem apenas para os coeficientes de actividade dos iões e o coeficiente osmótico da água. Para todas as composições de mistura os termos são calculados usando uma composição parcial (ou pseudo) que não considera o componente orgânico.

Se um modelo com base em fracção molar é usado para este fim, então as pseudo – fracções molares são:

$$x_i' = \frac{n_i}{n_w + \sum_i n_i} \quad (19)$$

Onde n_i é o número de moles do ião i ; n_w o número de moles do solvente, água. Uma expressão análoga é aplicada à água.

(b) Interações orgânico-água: os termos $\Delta \ln(\gamma_n[\text{orgânico}-\text{água}])$ e $(\phi''-1)$ apenas contribuem para o coeficiente de actividade de moléculas orgânicas na mistura e o coeficiente osmótico, e são zero para todos os iões. Os termos são determinados negligenciando a presença dos iões na mistura líquida. Assim, define-se, num segundo passo, as novas pseudo – fracções molares x_n'' .

Em modelos para determinar as contribuições orgânico-água, tais como o UNIFAC, o estado de referência para coeficientes de actividade é o de líquido puro para cada componente. Assim, $f_n''' \rightarrow 1$ à medida que $x_n'' \rightarrow 1$; Consequentemente, cada componente tem actividade unitária como líquido puro.

(c) Interações ião-orgânico: os termos $\Delta \ln(\gamma_j[\text{ião}-\text{orgânico}])$ e $(\phi'''-1)$ contribuem para o coeficiente osmótico e para o coeficiente de actividade de todos os solutos. Para consistência termodinâmica, devem ser obtidos a partir de uma única expressão para a energia de Gibbs em excesso da solução.

Por exemplo dois dos termos principais da interacção do ião orgânico são os que ocorrem no modelo de Pitzer^[10] baseado na molalidade:

$$G^{ex'''}/W_w RT = 2 \sum_n \sum_i m_n m_i \lambda_{ni} + \sum_n \sum_c \sum_a m_n m_c m_a \zeta_{nca} \quad (20)$$

$$\ln(\gamma_i''') = 2 \sum_n m_n \lambda_{ni} + \sum_n \sum_k m_n m_k \zeta_{nik} \quad (21a)$$

$$\ln(\gamma_N''') = 2 \sum_i m_i \lambda_{Ni} + \sum_c \sum_a m_c m_a \zeta_{Nca} \quad (21b)$$

$$\phi''' - 1 = \left(2 / \sum_j m_j \right) \left[\sum_n \sum_i m_n m_i \lambda_{ni} + \sum_n \sum_c \sum_a m_n m_c m_a \zeta_{nca} \right] \quad (21c)$$

Os somatórios em c e em a são de catiões e aniões, respectivamente. Na equação 21a o somatório k corresponde a todos os iões com carga oposta ao ião primário i .

Os parâmetros desconhecidos do modelo nas expressões (λ_{ni} e ζ_{nca}) são normalmente determinados a partir de dados experimentais de solubilidade e calorimetria.

4. Determinação Experimental da Actividade da Água

4.1 Produtos químicos

A glicina e a DL-alanina são fornecidas pela Merck com um grau de pureza de 99.7% e 99%, respectivamente. A serina é fornecida pela Sigma com um grau de pureza de 99%. Os aminoácidos usados são colocados e mantidos num excicador de vidro com vaselina de modo a evitar a contaminação com água. O cloreto de potássio e o sulfato de amónio são fornecidos pela Merck com um grau de pureza de 99.5% e são secos na estufa durante dois dias e depois arrefecidos e mantidos no excicador de vidro com vaselina. Em todas as experiências utiliza-se água bi-destilada.

4.2 Procedimento

Prepara-se aproximadamente 120g de solução aquosa de sulfato de amónio; é pesada para um balão volumétrico a massa desejada de sal e água desionizada. A solução resultante é vigorosamente agitada para promover a dissolução do sal. Em seguida, as massas apropriadas de aminoácidos, e depois a solução aquosa de sulfato de amónio (preparada anteriormente) são pesadas para um balão volumétrico de 25 cm³ para preparar cerca de 15 cm³ de solução aquosa de aminoácidos com electrólitos, com o aminoácido desejado, e para as molalidades de sulfato de amónio pretendidas. Os balões são convenientemente fechados e as soluções homogeneizadas usando um agitador magnético. Para soluções com um aminoácido próximo do limite de solubilidade é necessário aplicar aquecimento para promover a dissolução completa do aminoácido.

Depois com o auxílio do equipamento LabMASTER-aw (Figura 3) mede-se a actividade da água nessas soluções. O aparelho permite realizar medições numa câmara com temperatura controlada (± 0.1 K), sendo previamente calibrado com seis soluções de sais – soluções padrão (actividade da água varia numa gama de 0.113 a 0.973), que são fornecidas com o aparelho. Para medir a actividade da água, recipientes (adequados ao aparelho) são preenchidos com aproximadamente 7 cm³ de solução e colocados na câmara.



Figura 3 – Aparelho utilizado para a medição de a_w , LabMASTER-aw da Novasina.^[11]

Imediatamente a seguir, o equipamento é fechado e iniciada a leitura; normalmente demora cerca de 45 min a atingir o estado de equilíbrio na câmara e o valor de actividade da água é registado. No entanto, para soluções de aminoácidos próximas do limite de solubilidade pode demorar mais tempo a atingir o estado de equilíbrio. Para obter uma maior precisão das leituras, em cada dia que se efectuem medições da actividade da água é necessário elaborar uma curva de calibração com soluções de KCl. Para elaborar a curva de calibração são necessárias pelo menos seis soluções aquosas a molalidades distintas. As molalidades de KCl são escolhidas tendo como base os valores esperados para a actividade da água para ser medida em soluções aquosas contendo aminoácidos com o sulfato de amónio. Depois usando os valores originais das soluções observados, a curva de calibração permite a recalcular a actividade da água nas soluções que se pretendem. A leitura da temperatura é efectuada com ± 0.1 K, enquanto que a actividade da água é ± 0.001 .

4.3 Resultados experimentais

Actividade da água em soluções aquosas contendo DL-alanina, ou glicina ou L-serina, com sulfato de amónio $((\text{NH}_4)_2\text{SO}_4)$, a três diferentes molalidades, a 298.15 K, usando o aparelho LabMASTER- a_w da Novasina (Figura 3), com uma precisão de $\pm 0,001$, foram medidos. Os valores determinados experimentalmente para a actividade da água e a molalidade de cada soluto encontram-se registados na Tabela 1. Nessa, m_{aa} representa a molalidade do aminoácido e m_{sal} , a molalidade do sal.

Tabela 1 – Valores da actividade da água e molalidade obtidos experimentalmente.

m_{sal}	Glicina		Alanina		Serina	
	m_{aa}	a_w	m_{aa}	a_w	m_{aa}	a_w
0.5	0.4000	0.976	0.1996	0.979	0.3999	0.977
	0.8025	0.970	0.3998	0.975	0.7975	0.971
	1.1984	0.964	0.5997	0.972	1.2014	0.965
	1.2020	0.964	0.7990	0.968	1.5951	0.960
	1.5973	0.958	0.9945	0.965	1.9960	0.955
	2.0010	0.953	1.1992	0.961	2.4001	0.950
	2.3922	0.947	1.3858	0.957	2.7977	0.944
	2.8027	0.941	1.6058	0.953	3.1933	0.939
	2.9947	0.938	1.8154	0.949	3.5957	0.933
	3.2960	0.933			3.9959	0.927
					4.4061	0.921
2.0	0.1997	0.931	0.1996	0.930	0.1997	0.931
	0.5993	0.925	0.4004	0.926	0.5994	0.926
	0.9731	0.919	0.5999	0.922	0.9995	0.919
	1.4013	0.912	0.8014	0.918	1.4028	0.914
	1.7953	0.906	1.0029	0.913	1.7981	0.908
	2.1997	0.899	1.1951	0.910	2.2009	0.901
	2.6075	0.893	1.4034	0.905	2.6069	0.896
	2.9981	0.886	1.5949	0.900	2.9959	0.891
	3.4087	0.880	1.7899	0.896	3.3833	0.884
	3.7085	0.874			3.7923	0.878
					4.2088	0.872
					4.6998	0.864
					5.2113	0.857
5.0	0.1992	0.830	0.1996	0.829	0.1994	0.830
	0.5990	0.824	0.3960	0.824	0.5984	0.824
	0.9984	0.817	0.5993	0.820	0.9975	0.818
	1.3944	0.811	0.7979	0.815	1.4023	0.811
	1.7863	0.804	1.0022	0.811	1.8069	0.805
	2.1962	0.797	1.2033	0.807	2.2025	0.799
	2.5897	0.791	1.3968	0.803	2.6037	0.793
	2.9829	0.785			2.9998	0.788
	3.3931	0.779			3.3962	0.783
	3.7044	0.775			3.7860	0.778
					4.1868	0.772
					4.5913	0.767
					4.9543	0.762
					5.3816	0.758
					5.6957	0.754

Com base nos valores da Tabela 1 elaboram-se as seguintes representações gráficas (Figuras 4 a 6), em que se representa a actividade da água em função da molalidade dos aminoácidos, a diferentes concentrações de sulfato de amónio.

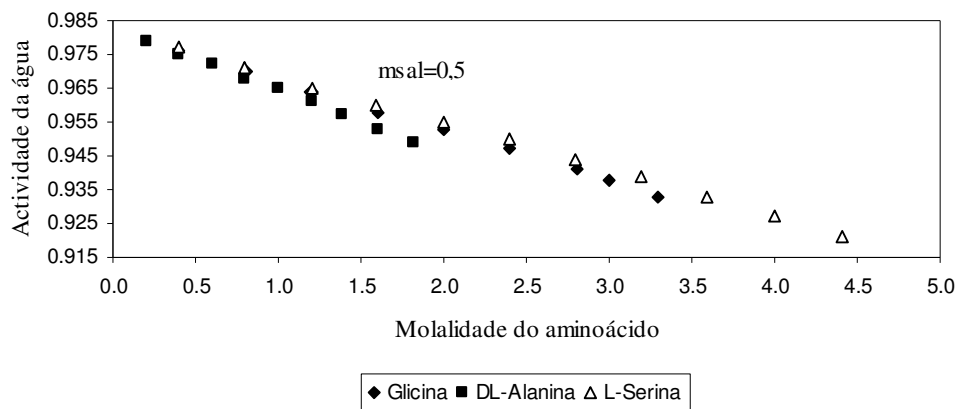


Figura 4 – Actividade da água em solução aquosa com $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ a 0.5 molal, para a Glicina, DL-Alanina e L-Serina, a 298.15K.

Analisando a Figura 4 pode observar-se que à medida que aumenta a molalidade dos aminoácidos o valor da actividade da água diminui. Comparando os valores obtidos experimentalmente para a Glicina, a DL-Alanina e L-Serina, verifica-se que a descida do valor de actividade da água é mais significativa para a DL-Alanina. Facilmente se constata que para os mesmos valores de molalidade, as soluções aquosas com esse aminoácido apresenta uma actividade da água inferior à dos outros aminoácidos.

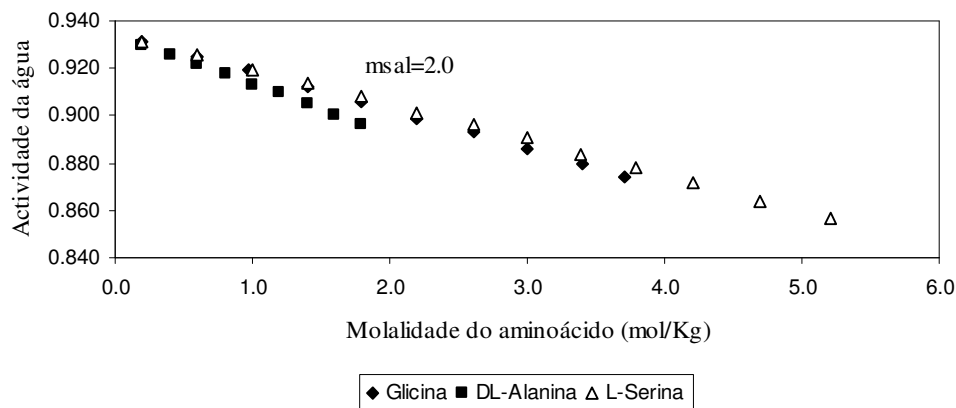


Figura 5 – Actividade da água em solução aquosa com $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ a 2.0 molal, para a Glicina, DL-Alanina e L-Serina, a 298.15K.

Observando a Figura 5 pode verificar-se que com o aumento da molalidade de sulfato de amónio para 2.0 os valores da actividade da água diminuíram muito significativamente e, como esperado, à medida que aumenta a molalidade dos aminoácidos o valor da actividade da água diminui; comparando os valores obtidos experimentalmente para a Glicina, a DL-Alanina e L-Serina verifica-se que para esta molalidade de sal mais elevada a descida do valor de actividade da água para a DL-Alanina é mais significativa, sendo mais evidente do que para a molalidade de sal anterior.

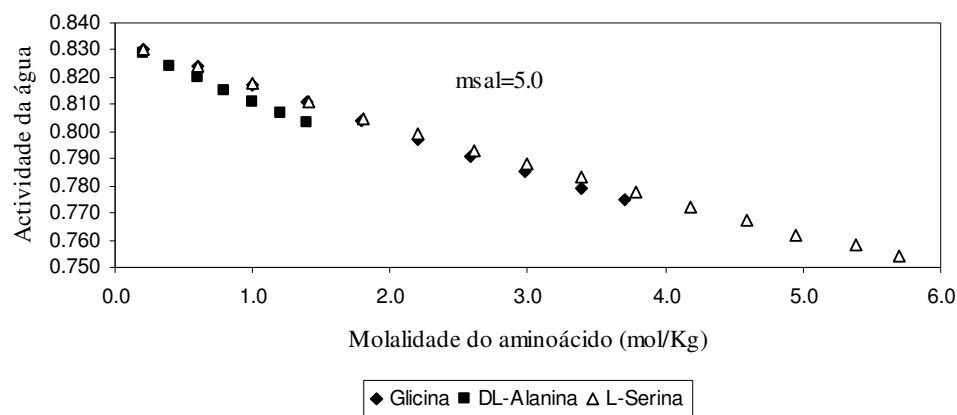


Figura 6 – Actividade da água em solução aquosa com $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ a 2.0 molal, para a Glicina, DL-Alanina e L-Serina, a 298.15K.

A Figura 6 mais uma vez mostra a consistência dos resultados experimentais obtidos, pois as tendências anteriormente verificadas voltam a repetir-se. Comparando as Figuras 4, 5 e 6 verifica-se que à medida que se aumenta a molalidade do sulfato de amónio e dos aminoácidos os valores de actividade da água diminuem, observando-se uma descida mais significativa do valor de actividade da água para o sistema contendo a DL-Alanina.

5. Desenvolvimento Teórico

Através dos valores de actividade da água, e utilizando os modelos anteriormente expostos, o modelo de ZSR, a sua extensão, e o modelo de CSB é possível representar o comportamento de soluções ternárias.

De forma a utilizar o modelo de ZSR e a sua extensão, tendo em atenção a equação de isoactividade (equação 4), é necessário calcular as molalidades binárias do aminoácido e do sal à mesma actividade da solução. Para calcular a molalidade na mistura binária do aminoácido usou-se modelo de Pitzer-Simonson-Clegg (PSC):^[12,13]

$$\ln f_1 = x_n [(1 - x_1) \omega_{1,n} + [2(x_1 - x_n)](1 - x_1 + x_n) u_{1,n}] \quad (22)$$

Sendo que:

$$a_w = f_1 x_1 \quad (23)$$

Logaritmando a equação (23) obtém-se:

$$\ln f_1 + \ln x_1 = \ln a_w \quad (24)$$

Com base nos valores de actividade obtidos experimentalmente determina-se a fracção molar de aminoácido, e a partir desta calcula-se a molalidade do aminoácido na mistura binária, a uma actividade igual à da mistura. O valor dos parâmetros de interacção entre a água e o aminoácido $\omega_{1,n}$ e $u_{1,n}$ encontram-se registados na Tabela A.1 no anexo A tendo sido retirados da bibliografia.^[12, 13]

Para determinar a molalidade de sal numa solução binária à mesma actividade utilizou-se o modelo de Pitzer^[14]:

$$\phi - 1 = 2A_\phi I^{1/2} / (1 + bI^{1/2}) + (4/3mB_{(NH_4)_2SO_4}^\phi) + (16/3)m^2 C_{(NH_4)_2SO_4}^{T\phi} \quad (25)$$

Onde:

$$B_{(NH_4)_2SO_4}^\phi = \beta_{(NH_4)_2SO_4}^{(0)} + \beta_{(NH_4)_2SO_4}^{(1)} \exp(-\alpha I^{1/2}) \quad (26)$$

$$C_{(NH_4)_2SO_4}^{T\phi} = C_{(NH_4)_2SO_4}^{(0)} + C_{(NH_4)_2SO_4}^{(1)} \exp(-\omega I^{1/2}) \quad (27)$$

Em que A_ϕ é a constante de Debye-Hückel (0.3915 a 298.15 K), I (mol kg⁻¹) é a força iónica, m é a molalidade de $(NH_4)_2SO_4$, b é constante (1.2) e os parâmetros de interacção $\beta_{(NH_4)_2SO_4}^{(0)}$, $\beta_{(NH_4)_2SO_4}^{(1)}$, $C_{(NH_4)_2SO_4}^{(0)}$ e $C_{(NH_4)_2SO_4}^{(1)}$ foram retirados da bibliografia [14] (Tabela A.2 no anexo A).

Os valores da molalidade das soluções binárias do aminoácido e do sal assim calculados encontram-se compilados nas Tabelas B.1 a B.3 para os aminoácidos e nas Tabelas B.4 a B.6 para o sal, no anexo B.

Testou-se também a relação de CSB, em que se representou as interacções entre o sal e a água (usando o modelo de Pitzer), interacção entre o aminoácido e a água utilizando o modelo de PSC e a contribuição da interacção entre o aminoácido e o sal pela equação 21c. Com base nesta metodologia foi possível determinar o coeficiente osmótico e, a partir deste, e usando os valores da actividade de água medida experimentalmente, estimaram-se os parâmetros λ_{ni} e ζ_{nca} para as soluções ternárias.

Posteriormente foram desenvolvidas as representações gráficas dos valores de actividade da água em função da molalidade, nas misturas ternárias, comparando as curvas calculadas (pelos modelos) com os valores experimentais. Os valores teóricos encontram-se registados nas Tabelas B.7 a B.9 para o modelo de ZSR, C.1 para a extensão de ZSR e D.1 a D.3 para CSB, nos anexos B, C e D, respectivamente.

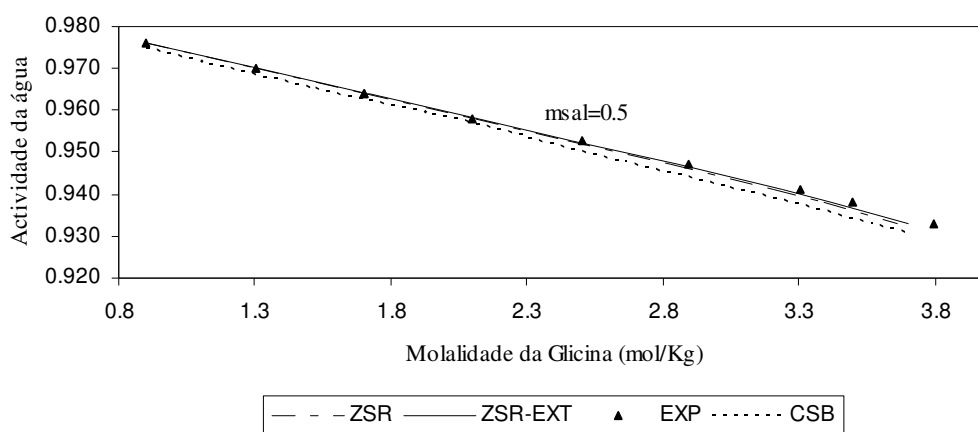


Figura 7 – Actividade da água em solução aquosa com $(NH_4)_2SO_4$ a 0.5 molal, contendo Glicina, a 298.15K: curvas calculadas e valores experimentais.

Analisando a Figura 7 observa-se que para uma molalidade de sulfato de amónio de 0.5 e para molalidades baixas de Glicina o modelo de ZSR representa bem os resultados, mas para valores mais elevados da molalidade de Glicina observar-se que a relação de ZSR começa a apresentar um ligeiro desvio e que a sua extensão apresenta uma maior concordância. O modelo de CSB para a molalidade de sal a 0.5 apresenta um desvio maior em relação aos dados. Comparando os modelos verifica-se que se obtém uma melhor concordância com ZSR e a sua extensão.

Pela Figura 8 observa-se que para uma molalidade de sulfato de amônio de 2.0, e para molalidades de Glicina mais baixas, a relação de ZSR representa bem os resultados, mas para valores de molalidade mais elevados observa-se um desvio significativo, a extensão de ZSR apresenta uma melhor concordância e um desvio muito inferior. O modelo de CSB para esta molalidade de sal apresenta um desvio menor que ZSR, contudo maior que o da extensão de ZSR, e para molalidades elevadas de Glicina apresenta um desvio considerável. Comparando os modelos verifica-se, novamente, que se obtém uma melhor concordância com a extensão de ZSR.

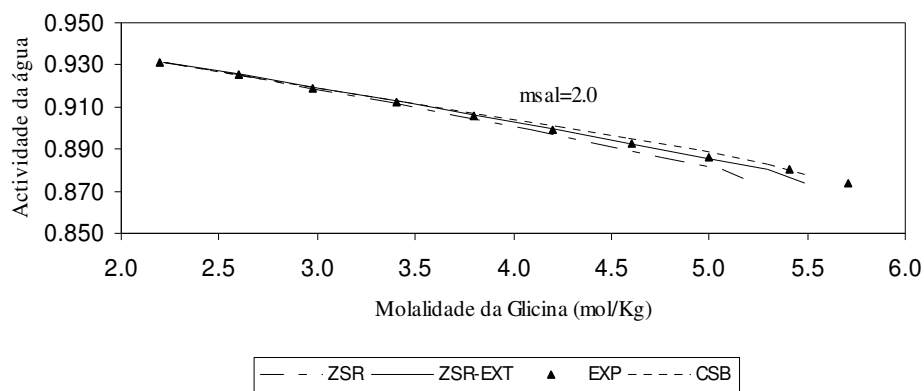


Figura 8 – Atividade da água em solução aquosa com $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ a 2.0 molal, contendo Glicina, a 298.15K: curvas calculadas e valores experimentais.

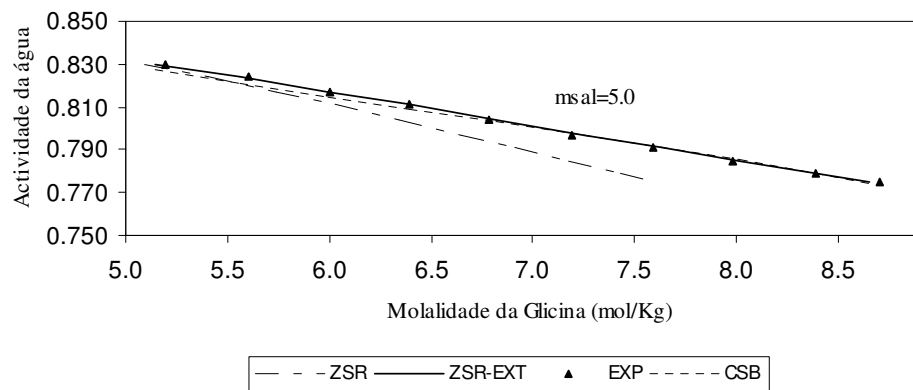


Figura 9 – Atividade da água em solução aquosa com $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ a 5.0 molal, contendo Glicina, a 298.15K: curvas calculadas e valores experimentais.

Na Figura 9 observa-se que para uma molalidade de sulfato de amónio de 5.0 o modelo de ZSR apresenta um desvio muitíssimo considerável, a extensão de ZSR representa muito bem os resultados experimentais. O modelo de CSB para esta molalidade de sal apresenta um desvio menor que ZSR, no entanto para valores mais baixos da molalidade da Glicina apresenta um desvio significativo, observando-se uma melhor concordância apenas para os valores superiores da molalidade daquele aminoácido. Comparando os modelos verifica-se que a extensão do modelo ZSR apresenta uma melhor concordância e um menor desvio.

Estimaram-se os parâmetros ajustáveis A e B da extensão de ZSR, e λ_{ni} e ζ_{nca} da relação de CSB, para os sistemas contendo a Glicina, sendo -0.2711 e 0.2655, 0.0014 e 1.1403×10^{-3} , os valores, respectivamente.

Determinou-se também o erro relativo médio, em relação aos valores experimentais, para a Glicina sendo de 3.61% para a relação de ZSR, 1.05% para a extensão de ZSR e 2.23% para a metodologia de CSB.

Todas as relações anteriormente referidas podem ser aplicadas a soluções ternárias. Enquanto o modelo de ZSR realiza previsões puras, a extensão de ZSR e a relação de CSB fazem uma melhor aproximação pois tratam-se de métodos de correlação. O mesmo é observado para a DL-Alanina e a L-Serina como se poderá observar de imediato.

De seguida encontram-se as representações gráficas da actividade da água em solução aquosa com sulfato de amónio, água e DL-Alanina (Figuras 10, 11 e 12) e com L-Serina (Figuras 13, 14 e 15).

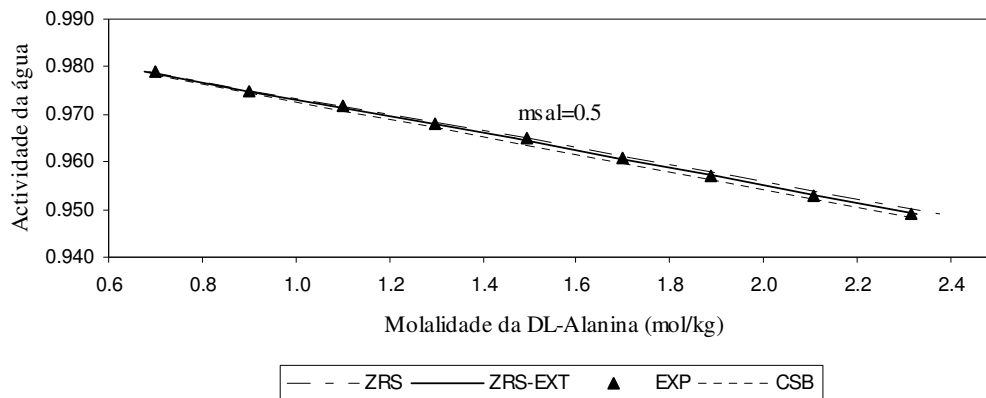


Figura 10 – Actividade da água em solução aquosa com $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ a 0.5 molal, contendo DL-Alanina, a 298.15K: curvas calculadas e valores experimentais.

Analisando a Figura 10 observa-se que para uma molalidade de sulfato de amônio de 0.5, o modelo de ZSR apresenta um ligeiro desvio para valores de modalidade de DL-Alanina mais elevados e a sua extensão apresenta uma melhor concordância mesmo para essas molalidades de DL-Alanina. O modelo de CSB para esta molalidade de sal apresenta um desvio semelhante em relação aos valores experimentais.

Pela Figura 11 observa-se que para uma molalidade de sulfato de amônio de 2.0, o modelo de ZSR apresenta um ligeiro desvio, e a sua extensão apresenta uma muito melhor concordância com os valores experimentais. O modelo de CSB para esta molalidade de sal apresenta um maior desvio em relação aos valores experimentais, sendo comparável ao desvio apresentado pelo ZSR.

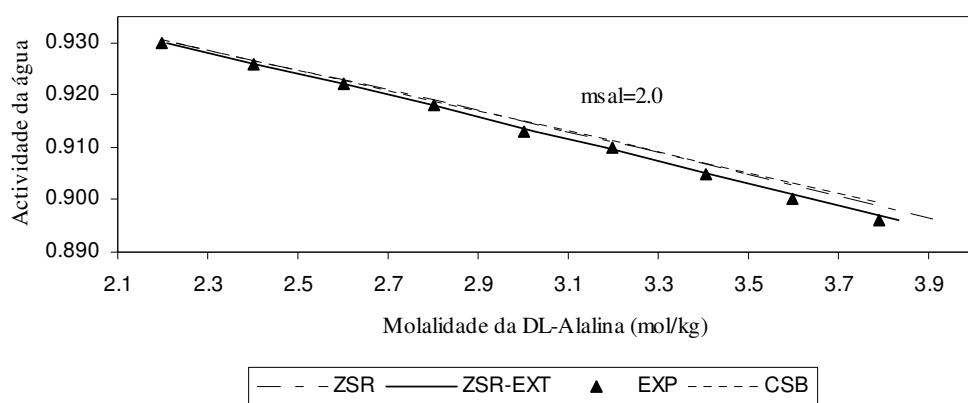


Figura 11 – Atividade da água em solução aquosa com $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ a 2.0 molal, contendo DL-Alanina, a 298.15K: curvas calculadas e valores experimentais.

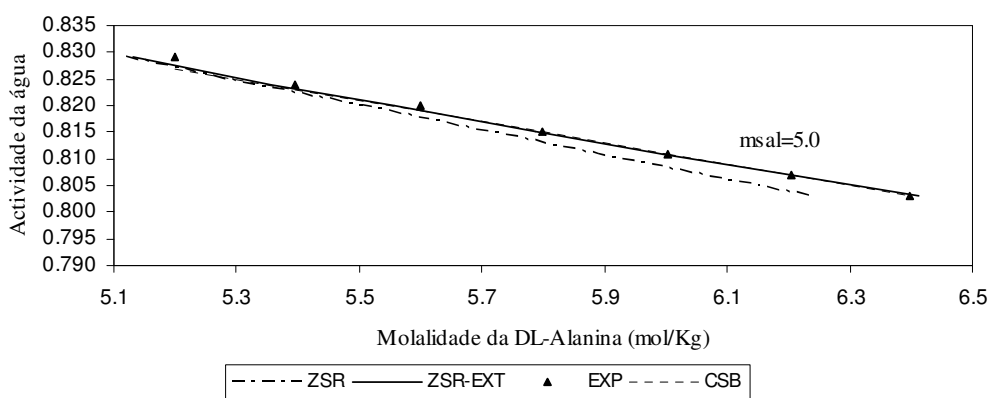


Figura 12 – Atividade da água em solução aquosa com $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ a 5.0 molal, contendo DL-Alanina, a 298.15K: curvas calculadas e valores experimentais.

Analisando a Figura 12 observa-se que para uma molalidade de sulfato de amônio de 5.0 o modelo de ZSR apresenta um desvio elevado e a sua extensão, mais uma vez, apresenta uma melhor concordância com as observações experimentais. O modelo de CSB para esta molalidade de sal mostra também uma boa concordância, contudo para valores de molalidade da DL-Alanina mais baixos observa-se um ligeiro desvio, quando comparado com a extensão de ZSR, verificando-se que é ligeiramente inferior.

Estimaram-se os parâmetros ajustáveis A e B da extensão de ZSR, e λ_{ni} e ζ_{nca} da relação de CSB, para os sistemas contendo a DL-Alanina, sendo -0.4504 e 0.5288, 0.00163 e -1.5787×10^{-3} , os seus valores, respectivamente.

Calculou-se também o erro relativo médio, em relação aos valores experimentais para a DL-Alanina, para a relação de ZSR, para a extensão de ZSR e para a relação de CSB cujos valores são 1.91%, 0.73% e 1.81%, respectivamente.

Verificou-se que a relação de ZSR têm uma melhor concordância para valores de molalidade de sal e DL-Alanina mais baixos, a sua extensão apresenta uma melhor concordância, em toda a gama de composições, estimando apenas dois parâmetros ajustáveis. O modelo de CSB, também com dois parâmetros ajustáveis, só permite uma boa concordância para valores de molalidade de sal e de DL-Alanina mais elevados.

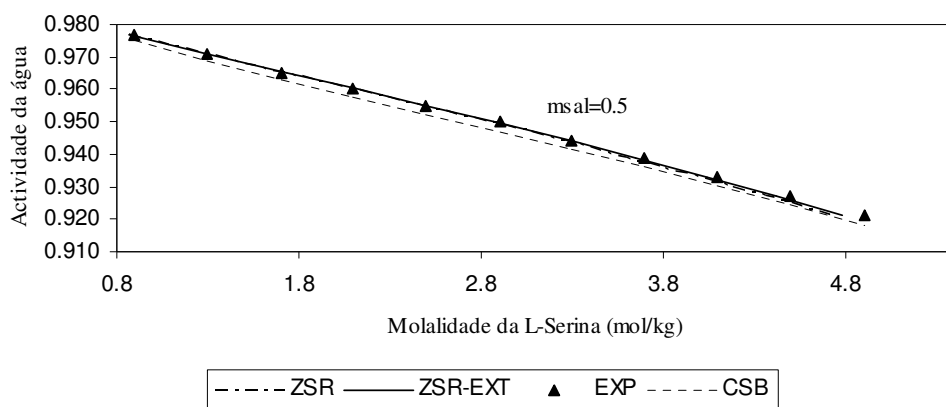


Figura 13 – Actividade da água em solução aquosa com $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ a 0.5 molal, contendo L-Serina, a 298.15K: curvas calculadas e valores experimentais.

Analisando a Figura 13 observa-se que para uma molalidade de sulfato de amônio de 0.5 o modelo de ZSR, e a sua extensão, representam bem os valores experimentais, existindo uma elevada concordância. O modelo de CSB para esta molalidade de sal apresenta um maior desvio em relação aos valores experimentais, diminuindo um pouco para valores de molalidade da L-Serina mais elevados. Comparando os modelos verifica-se que, neste caso, o modelo de ZSR e a sua extensão apresentam uma melhor concordância do que o modelo de CSB.

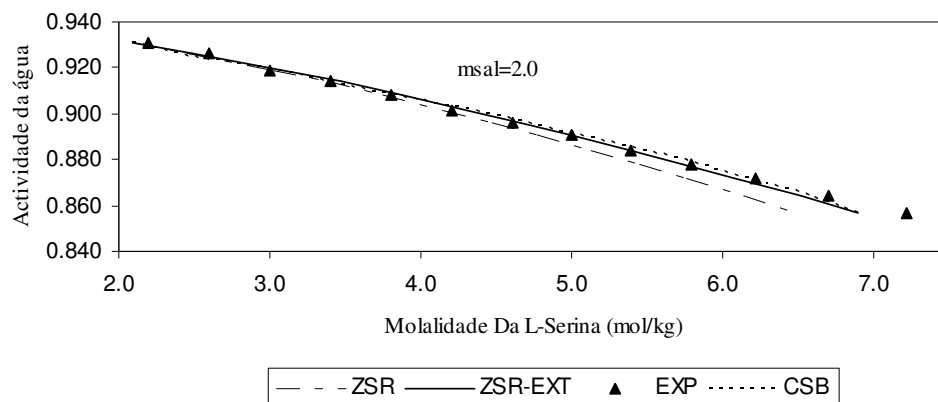


Figura 14 – Actividade da água em solução aquosa com $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ a 2.0 molal, contendo L-Serina, a 298.15K: curvas calculadas e valores experimentais.

Pela Figura 14 a uma molalidade de sulfato de amónio de 2.0 o modelo de ZSR apresenta uma boa concordância para as molalidades de L-Serina mais baixas, no entanto, à medida que valor da molalidade de L-Serina aumenta o desvio aumenta, a extensão de ZSR apresenta óptimos resultados. O modelo de CSB para esta molalidade de sal apresenta menor desvio quando comparado com o ZSR, no entanto, a extensão de ZSR permite uma maior concordância que CSB a molalidades de L-Serina intermédias.

Analisando a Figura 15 observa-se que para uma molalidade de sulfato de amónio de 5.0 o modelo de ZSR apresenta um desvio significativo e, a sua extensão, apresenta uma elevada concordância. O modelo de CSB para esta molalidade de sal apresenta também uma boa concordância, contudo, para os valores de molalidade da L-Serina mais baixos evidencia um ligeiro desvio. Verifica-se, portanto, que a extensão de ZSR descreve melhor os valores determinados experimentalmente.

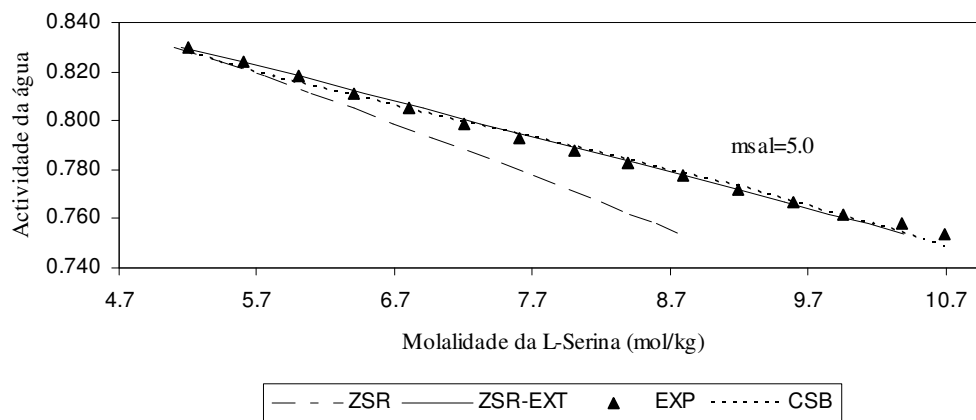


Figura 15 – Actividade da água em solução aquosa com $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ a 5.0 molal, contendo L-Serina, a 298.15K: curvas calculadas e valores experimentais.

Calcularam-se os parâmetros ajustáveis A e B da extensão de ZSR e λ_{ni} e ζ_{nca} da relação de CSB para os sistemas contendo a L-Serina, sendo -0.2542 e 0.2423, 0.0051 e -1.065×10^{-5} , os seus valores, respectivamente.

Calculou-se o erro relativo médio, em relação aos valores experimentais para a DL-Alanina, para a relação de ZSR, para a extensão de ZSR e para a relação de CSB cujos valores são 5.84%, 1.58% e 2.35%, respectivamente.

Como considerações gerais pode afirmar-se que se observou que a relação de ZSR têm uma melhor concordância para valores de molalidades de sal e de aminoácidos mais baixos, e que a sua extensão apresenta uma melhor descrição dos resultados experimentais em toda a gama de concentrações, estimando apenas dois parâmetros ajustáveis. O modelo de CSB permite, na generalidade, uma maior concordância para valores de molalidades de sal e aminoácidos mais elevados.

Na Tabela 2 encontram-se compilados os valores dos parâmetros estimados, referidos anteriormente, para a extensão de ZSR e para o modelo de CSB, para as soluções aquosas de sulfato de amónio contendo Glicina ou DL-Alanina ou L-Serina. Na Tabela 3 estão compilados os valores dos erros relativos calculados, referidos ao longo do texto, bem como a sua média global, para os modelos estudados.

Tabela 2 – Valores dos parâmetros estimados para a extensão de ZSR e para o modelo de CSB.

	A	B	λ_{ni}	ζ_{nca}
Glicina	-0.2711	0.2655	0.0014	1.1403×10^{-3}
DL-Alanina	-0.4504	0.5288	0.00163	-1.5787×10^{-3}
L-Serina	-0.2542	0.2423	0.0051	-1.0650×10^{-5}

Tabela 3 – Erros relativos (%).

	ZSR	ZSR – EXT	CSB
Glicina	3.61	1.05	2.23
DL-Alanina	1.91	0.73	1.81
L-Serina	5.84	1.58	2.35
Média	4.08	1.18	2.17

Comparando os erros relativos médios para as soluções ternárias observa-se que se obtém um erro menor para soluções contendo DL-Alanina sendo seguido pelas soluções com Glicina e por último as soluções com L-Serina. Essa situação é natural bastando atender aos valores das molalidades em estudo para cada um dos casos. À medida que as molalidades aumentam maior são os erros.

Em geral obteve-se melhores resultados com a extensão de ZSR, mesmo a concentrações de sal e de aminoácidos mais elevadas, do que com o modelo de ZSR ou mesmo CSB, sendo a extensão de ZSR superior pois apresenta mais consistência e uniformidade nos resultados.

6. Conclusões e Propostas de Trabalho Futuro

Um novo procedimento experimental simples, rápido e de confiança foi proposto para medir a actividade da água em soluções aquosas com aminoácidos e sal. Mediu-se um número considerável de novos pontos experimentais, sendo, estudados posteriormente com três relações teóricas.

Verificou-se que a relação de ZSR têm uma boa concordância para valores de molalidade do sal e dos aminoácidos mais baixos, apresentando maiores desvios à medida que o valor da molalidade aumenta. Com a extensão de ZSR obtém-se melhorias significativas, com uma elevada concordância e desvios muito menores. Usando apenas dois parâmetros ajustáveis, a extensão do modelo de ZSR demonstrou melhores resultados na descrição dos valores da actividade da água medida experimentalmente.

A metodologia de CSB descreve bem a actividade da água, no entanto, para molalidades de sal e de aminoácidos mais baixas apresenta desvios. Esta metodologia parece fornecer melhores resultados quando as molalidades dos solutos são elevadas.

As três relações teóricas estudadas podem ser aplicadas a soluções ternárias. Enquanto o modelo ZSR realiza previsões puras, a sua extensão e o modelo de CSB, fazem uma melhor descrição da actividade da água pois tratam-se de métodos de correlação, tendo-se constatado que a extensão de ZSR fornece uma melhor descrição da actividade da água que o modelo de CSB.

Na análise dos erros relativos médios para as soluções ternárias verificou-se que se obtém um erro menor para soluções contendo DL-Alanina sendo seguido pelas soluções com Glicina e por ultimo a L-Serina. Essa situação é natural que decorre dos valores das molalidades em estudo em cada um dos sistemas ternários.

Determinaram-se o valor dos erros médios globais para o modelo de Zdanovskii-Stokes-Robinson, e a sua extensão, e para o modelo de Clegg-Seinfeld-Brimblecombe sendo 4.08%, 1.18% e 2.17%, os valores obtidos, respectivamente. Estes valores reflectem, de facto, as observações descritas ao longo do capítulo anterior, permitindo sugerir a aplicação da extensão ZSR quando se pretender representar a actividade da água neste tipo de sistemas.

Futuramente, de forma a validar e comprovar a eficácia dos modelos propostos, estes deverão ser implementados para calcular outras propriedades termodinâmicas como os coeficientes de actividade dos aminoácidos e dos sais nessas soluções aquosas. Como não foi possível encontrar na literatura valores experimentais para estas propriedades em sistemas contendo sulfato de amónio, propõe-se que se faça um estudo com outros sais e aminoácidos.

7. Nomenclatura

- ✦ a – Actividade da água;
- ✦ A – Coeficiente molal da expressão de Debye–Hückel;
- ✦ A – Parâmetro ajustável na extensão de ZSR;
- ✦ b – Constante que normalmente toma o valor de 1.2;
- ✦ B – Parâmetro ajustável na extensão de ZSR;
- ✦ B – Parâmetro associado à função de Debye–Hückel;
- ✦ B – Parâmetro associado à relação de Pitzer;
- ✦ C – Parâmetro associado à relação de Pitzer;
- ✦ c – Concentração (molar) da solução de sal (mol/dm^3);
- ✦ h – Número médio de hidratação;
- ✦ I – Força iónica;
- ✦ k – Constante proporcional determinada experimentalmente
- ✦ M – Massa molar em kg;
- ✦ m – Molalidade (mol/kg de solvente);
- ✦ MX – electrólito;
- ✦ n – Número de moles;
- ✦ P – Pressão;
- ✦ RH – Humidade relativa;
- ✦ S – Solubilidade do componente orgânico;
- ✦ u – Parâmetro de interacção entre a água e o aminoácido;
- ✦ W – Massa de água em kg;
- ✦ w – Massa de água associada em Kg;
- ✦ x – Fracção molar;

Símbolos gregos

- α – Coeficientes associados à extensão da função de Debye-Hückel;
- Δ – Contribuição para o coeficiente de actividade resultante do ião;
- ϕ – Coeficiente osmótico;
- ϕ – Associado à constante de Debye-Hückel;
- γ – Coeficiente de actividade;
- ν – Número de partículas produzidas por dissociação do soluto na água;
- ρ – Constante que toma o valor de 1.3;
- λ – Parâmetro incógnito do método Clegg-Seinfeld-Brimblecombe;
- ω – Parâmetro de interacção entre a água e o aminoácido;
- ζ – Parâmetro incógnito do método Clegg-Seinfeld-Brimblecombe;

Índices superiores

- ϕ – Coeficiente molal;
- o – Indica que a quantidade é para uma solução aquosa binária;
- o – Composto orgânico em água pura
- $'$ – Pseudo fracções molares;
- $'$ – Contribuição da interacção entre a água e o electrólito;
- $''$ – Segundo passo de pseudo fracções molares;
- $''$ – Contribuição da interacção entre a água e o aminoácido;
- $'''$ – Terceiro passo de pseudo fracções molares;
- $'''$ – Contribuição das interacções entre o electrólito e o aminoácido;

Índices inferiores

- ✦ aa – aminoácido;
- ✦ a – Solute a ;
- ✦ b – Solute b ;
- ✦ i – Ião;
- ✦ i – Solute iónico;
- ✦ i – Espécie de cada soluto na mistura;
- ✦ I – Iões;
- ✦ j – Ião ou molécula orgânica;
- ✦ k – Iões com carga oposta aos iões i ;
- ✦ n – Solute orgânico sem carga;
- ✦ n, MX – Interação entre os solutos iónicos e não iónicos;
- ✦ s – Sal;
- ✦ s – Solute s ;
- ✦ sal – Sulfato de amónio;
- ✦ SAT – Vapor de água saturado;
- ✦ TOT – Total;
- ✦ VAP – Vapor;
- ✦ v – Solvente;
- ✦ w – Água;
- ✦ $1, MX$ – Interação entre a água e o electrólito;
- ✦ $1, n$ – Interação entre a água e o aminoácido;
- ✦ $1, n, MX$ – Interação em misturas com componentes iónicos e não iónico;
- ✦ 1 – Solute 1;
- ✦ 2 – Solute 2;

8. Referências

- [1] - Guendouzi, M. E.; Errougui, A. Water Activity and Activity Coefficients of the Mixed Electrolytes $\{y\text{NH}_4\text{Cl} + (1-y) \text{NH}_4\text{NO}_3\}$ at 298.15 K; *Fluid Phase Equilibria* **236** (2005), 205–211.
- [2] - Dinane, A.; Mounir, A. Hygrometric Determination of Water Activities and Osmotic and Activity Coefficients of $\text{NH}_4\text{Cl} - \text{KCl} - \text{H}_2\text{O}$ at 25 °C; *Journal of Solution Chemistry* **32** (2003), 395-403.
- [3] - Ninni, L.; Meirelles, J. A. Water Activity, pH and Density of Aqueous Amino Acid Solutions; *Biotechnology. Progress* **17** (2001), 703-711.
- [4] - Ngnyen T. A.; Verboven, P.; Daudin, J. D.; Nicolaï, B. M. Measurement and Modeling of Water Sorption Isoterm of ‘Conference’ Pear Flesh Tissue in the High Humidity Range; *Postharvest and Technology* **33** (2004) 229-241.
- [5] - Pinho, S. P. Water Activity in Aqueous Amino Acids Solutions, with and without KCl, at 298.15 K; *Journal of Chemical Engineering Data* **53** (2008), 180-184.
- [6] - Viscoso, C.; Lito, M. J.; Camões, M. F. Solubility and Osmotic Coefficient of Phthalic Acid Aqueous Solutions from Isopiestic Measurements; *Analytica Chimica Acta* **514** (2004), 131-135.
- [7] - Lin, D.-Q.; Mei, L.-H.; Zhu, Z.-Q.; Han, Z.-X. An Improved Isopiestic Method for Measurement of Water Activities in Aqueous Polymer and Salt Solutions; *Fluid Phase Equilibria* **118** (1996), 241-248.
- [8] - Clegg, S. L.; Seinfeld, J. H. Improvement of the Zdanovskii-Stokes-Robinson Model of Mixtures Containing Solutes of Different Charge Types; *Journal of Physical Chemistry A*, **108** (2004), 1008-1017.
- [9] - Clegg, S. L.; Seinfeld, J. H. Edney, E. O; Thermodynamic Modelling of Aqueous Aerosols Containing Electrolytes and Dissolved Organic Compounds. II. An extended Zdanovskii-Stokes-Robinson Approach; *Aerosol Science* **34** (2003) 667- 690
- [10] - Clegg, S. L.; Seinfeld, J. H.; Brimblecombe, P. Thermodynamic Modelling of Aqueous Aerosols Containing Electrolytes and Dissolved Organic Compounds; *Aerosols Science* **32** (2001) 713-738.
- [11] - www.novasina.com/wEnglisch/Produkte/Wasseraktivitaet/Items/a_LabMaster_aw.php?navanchor=2110014. (16:35 h; 19/02/2008).
- [12] - Ferreira, L. A.; Macedo, E. A.; Pinho, S. P. Effect of KCl and Na_2SO_4 on the Solubility of Glycine and DL-Alanine in Water at 298.15 K; *Industrial Engineering Chemistry Research* **44** (2005) 8892-8898.
- [13] - Ferreira, L. A.; Macedo, A. E.; Pinho, S. P. KCl Effect on the Solubility of Five Different Amino Acids in Water; *Fluid Phase Equilibria* **255** (2007) 131-137.
- [14] - Clegg, S. L.; Milioto, S.; Palmer, D. A. Osmotic and Activity Coefficients of Aqueous $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{SO}_4$ Mixtures at 298.15 K and 323.15 K; *Journal of Chemical Engineering Data* **41** (1996) 455-467.

Anexos

Anexo A – Valores dos parâmetros utilizados nos modelos teóricos

Na Tabela A.1 encontram-se registados os valores dos coeficientes para a descrição das interacções entre a água e o aminoácido.

Tabela A.1 – Parâmetros da interacção água-aminoácido.

	Glicina	DL-Alanina	L-Serina
$\omega_{1,n}$	-37.924	-17.826	-37.109
$u_{1,n}$	14.192	5.836	14.421

Na Tabela 2 encontram-se os valores dos parâmetros de Pitzer ^[14] utilizados para o cálculo da molalidade binária de sal à mesma actividade da solução ternária.

Tabela A.2 – Parâmetros das expressões de Pitzer.

Parâmetros	Valor
A^ϕ	0.3915
b	1.2
$\beta_{(NH_4)_2SO_4}^{(0)} (298.15K)$	0.037403
$\beta_{(NH_4)_2SO_4}^{(1)} (298.15 K)$	0.534514
$C_{(NH_4)_2SO_4}^{(0)} (298.15 K)$	-0.000218
$C_{(NH_4)_2SO_4}^{(1)} (298.15 K)$	0.164263
α	2
ω	2.5
v_{aa}	1
v_{sal}	3

Anexo B – Registo dos valores de molalidade obtidos com o modelo de ZSR

Na seguintes Tabelas B.1 a B.3 encontram-se registados os valores de x_n , $\ln f_1$, $\ln x_1$ e a molalidade do aminoácido numa mistura binária à mesma actividade da mistura ternária.

Tabela B.1 – Valores de x_n , $\ln f_1$, $\ln x_1$ e da molalidade da Glicina na mistura binária.

m_{sal}	x_n	$\ln f_1$	$\ln x_1$	m_{aa}°
0.5	0.0261	0.0022	-0.0265	1.4880
	0.0329	0.0030	-0.0335	1.8896
	0.0396	0.0038	-0.0404	2.2906
	0.0396	0.0038	-0.0404	2.2906
	0.0461	0.0043	-0.0472	2.6848
	0.0512	0.0046	-0.0525	2.9943
	0.0572	0.0046	-0.0589	3.3649
	0.0630	0.0043	-0.0651	3.7319
	0.0657	0.0040	-0.0680	3.9049
	0.0697	0.0034	-0.0723	4.1614
2.0	0.0719	0.0030	-0.0746	4.2984
	0.0766	0.0018	-0.0797	4.6057
	0.0812	0.0003	-0.0847	4.9088
	0.0864	-0.0019	-0.0903	5.2481
	0.0904	-0.0039	-0.0947	5.5147
	0.0950	-0.0067	-0.0998	5.8255
	0.0987	-0.0092	-0.1039	6.0765
	0.1026	-0.0124	-0.1083	6.3484
	0.1061	-0.0155	-0.1122	6.5905
	0.1095	-0.0188	-0.1160	6.8267
5.0	0.1303	-0.0467	-0.1397	8.3193
	0.1329	-0.0510	-0.1425	8.5041
	0.1357	-0.0562	-0.1459	8.7174
	0.1381	-0.0608	-0.1486	8.8955
	0.1409	-0.0664	-0.1519	9.1026
	0.1435	-0.0720	-0.1549	9.3029
	0.1457	-0.0769	-0.1575	9.4677
	0.1479	-0.0820	-0.1601	9.6373
	0.1500	-0.0870	-0.1626	9.7991
	0.1515	-0.0906	-0.1643	9.9089

Tabela B.2 – Valores de x_n , $\ln f_1$, $\ln x_1$ e da molalidade da DL-Alanina na mistura binária.

m_{sal}	x_n	$\ln f_1$	$\ln x_1$	m_{aa}°
0.5	0.0207	-0.0003	-0.0209	1.1713
	0.0245	-0.0005	-0.0248	1.3930
	0.0273	-0.0007	-0.0277	1.5583
	0.0310	-0.0010	-0.0315	1.7775
	0.0338	-0.0013	-0.0344	1.9407
	0.0374	-0.0017	-0.0381	2.1565
	0.0410	-0.0021	-0.0418	2.3703
	0.0444	-0.0027	-0.0455	2.5818
	0.0479	-0.0033	-0.0491	2.7910
2.0	0.0633	-0.0072	-0.0654	3.7517
	0.0663	-0.0082	-0.0686	3.9389
	0.0692	-0.0092	-0.0717	4.1240
	0.0723	-0.0105	-0.0751	4.3271
	0.0759	-0.0121	-0.0790	4.5611
	0.0779	-0.0130	-0.0811	4.6877
	0.0814	-0.0147	-0.0849	4.9214
	0.0850	-0.0166	-0.0888	5.1538
	0.0876	-0.0181	-0.0917	5.3296
5.0	0.1265	-0.0523	-0.1352	8.0369
	0.1290	-0.0554	-0.1381	8.2232
	0.1310	-0.0580	-0.1405	8.3709
	0.1335	-0.0612	-0.1433	8.5540
	0.1355	-0.0639	-0.1456	8.6994
	0.1374	-0.0665	-0.1478	8.8386
	0.1393	-0.0693	-0.1501	8.9873

Tabela B.3 – Valores de x_n , $\ln f_1$, $\ln x_1$ e da molalidade da L-Serina na mistura binária.

m_{sal}	x_n	$\ln f_1$	$\ln x_1$	m_{aa}°
0.5	0.0261	0.0032	-0.0264	1.4868
	0.0336	0.0048	-0.0342	1.9307
	0.0412	0.0064	-0.0420	2.3828
	0.0473	0.0077	-0.0485	2.7581
	0.0533	0.0088	-0.0548	3.1265
	0.0591	0.0096	-0.0609	3.4841
	0.0656	0.0102	-0.0678	3.8955
	0.0707	0.0104	-0.0733	4.2225
	0.0765	0.0102	-0.0795	4.5956
	0.0819	0.0096	-0.0854	4.9486
	0.0869	0.0086	-0.0909	5.2829
2.0	0.0783	0.0100	-0.0815	4.7155
	0.0827	0.0095	-0.0863	5.0056
	0.0885	0.0082	-0.0927	5.3905
	0.0924	0.0070	-0.0970	5.6515
	0.0968	0.0053	-0.1018	5.9510
	0.1017	0.0030	-0.1072	6.2832
	0.1050	0.0011	-0.1109	6.5103
	0.1081	-0.0010	-0.1144	6.7299
	0.1123	-0.0041	-0.1192	7.0255
	0.1158	-0.0070	-0.1231	7.2692
	0.1191	-0.0102	-0.1268	7.5047
	0.1233	-0.0146	-0.1316	7.8074
	0.1268	-0.0187	-0.1356	8.0627
5.0	0.1392	-0.0364	-0.1499	8.9788
	0.1418	-0.0407	-0.1529	9.1700
	0.1443	-0.0451	-0.1558	9.3575
	0.1471	-0.0504	-0.1591	9.5718
	0.1494	-0.0551	-0.1619	9.7520
	0.1517	-0.0598	-0.1646	9.9292
	0.1540	-0.0647	-0.1672	10.1036
	0.1558	-0.0689	-0.1694	10.2470
	0.1576	-0.0731	-0.1716	10.3886
	0.1594	-0.0773	-0.1737	10.5286
	0.1615	-0.0826	-0.1762	10.6946
	0.1633	-0.0870	-0.1783	10.8314
	0.1650	-0.0915	-0.1803	10.9668
	0.1663	-0.0952	-0.1819	11.0741
	0.1677	-0.0989	-0.1835	11.1807

Nas Tabelas B.4 a B.6 encontram-se registados os valores da força iónica (I), dos parâmetros B^ϕ e $C^{T\phi}$, dos coeficiente osmótico ϕ e da molalidade do sal numa mistura binária à mesma actividade da solução ternária com Glicina, DL-Alanina e L-Serina, respectivamente.

Tabela B.4 – Valores da força iónica (I), dos parâmetros B^ϕ e $C^{T\phi}$, de ϕ e de m_{sal}° à mesma actividade da Glicina.

m_{sal}	I	B^ϕ	$C^{T\phi}$	ϕ (298°)	m_{sal}°
0.5	2.0415	6.8086E-02	4.3979E-03	0.6605	0.6805
	2.6081	5.8548E-02	2.6805E-03	0.6483	0.8694
	3.1820	5.2488E-02	1.6825E-03	0.6396	1.0607
	3.1820	5.2488E-02	1.6826E-03	0.6396	1.0607
	3.7591	4.8467E-02	1.0720E-03	0.6336	1.2530
	4.2401	4.6100E-02	7.3703E-04	0.6302	1.4134
	4.8156	4.4038E-02	4.6307E-04	0.6277	1.6052
	5.3875	4.2554E-02	2.7833E-04	0.6266	1.7958
	5.6718	4.1967E-02	2.0877E-04	0.6264	1.8906
	6.1427	4.1163E-02	1.1704E-04	0.6267	2.0476
2.0	6.3300	4.0891E-02	8.7093E-05	0.6270	2.1100
	6.8881	4.0210E-02	1.4662E-05	0.6283	2.2960
	7.4403	3.9687E-02	-3.8152E-05	0.6302	2.4801
	8.0772	3.9220E-02	-8.2772E-05	0.6330	2.6924
	8.6168	3.8910E-02	-1.1085E-04	0.6359	2.8723
	9.2394	3.8627E-02	-1.3534E-04	0.6397	3.0798
	9.7672	3.8434E-02	-1.5119E-04	0.6432	3.2557
	10.3767	3.8254E-02	-1.6537E-04	0.6475	3.4589
	10.8940	3.8129E-02	-1.7477E-04	0.6514	3.6313
	10.9539	4.4410E-02	-1.7573E-04	0.6825	3.6513
5.0	15.0592	3.7630E-02	-2.0757E-04	0.6868	5.0197
	15.5457	3.7604E-02	-2.0901E-04	0.6912	5.1819
	16.1107	3.7577E-02	-2.1041E-04	0.6964	5.3702
	16.5930	3.7558E-02	-2.1141E-04	0.7008	5.5310
	17.1536	3.7538E-02	-2.1238E-04	0.7059	5.7179
	17.7123	3.7521E-02	-2.1319E-04	0.7111	5.9041
	18.1899	3.7508E-02	-2.1377E-04	0.7155	6.0633
	18.6665	3.7497E-02	-2.1427E-04	0.7198	6.2222
	19.1422	3.7487E-02	-2.1470E-04	0.7242	6.3807
	19.4589	3.7482E-02	-2.1495E-04	0.7271	6.4863

Tabela B.5 – Valores da força iônica (I), dos parâmetros B^ϕ e $C^{T\phi}$, de ϕ e de m_{sal}° à mesma actividade da DL-Alanina.

m_{sal}	I	B^ϕ	$C^{T\phi}$	ϕ (298°)	m_{sal}°
0.5	1.7626	0.0750	5.7266E-03	0.6684	0.5875
	2.1352	0.0662	4.0385E-03	0.6582	0.7117
	2.4182	0.0612	3.1488E-03	0.6519	0.8061
	2.7988	0.0562	2.2893E-03	0.6450	0.9329
	3.0860	0.0533	1.8158E-03	0.6408	1.0287
	3.4703	0.0503	1.3417E-03	0.6363	1.1568
	3.8553	0.0479	9.9493E-04	0.6328	1.2851
	4.2401	0.0461	7.3702E-04	0.6302	1.4134
	4.6241	0.0447	5.4237E-04	0.6284	1.5414
2.0	6.4234	0.0408	7.3323E-05	0.6271	2.1411
	6.7955	0.0403	2.5172E-05	0.6280	2.2652
	7.1649	0.0399	-1.3770E-05	0.6292	2.3883
	7.5318	0.0396	-4.5498E-05	0.6306	2.5106
	7.9867	0.0393	-7.7281E-05	0.6326	2.6622
	8.2577	0.0391	-9.3010E-05	0.6340	2.7526
	8.7062	0.0389	-1.1483E-04	0.6364	2.9021
	3.9360	0.0475	9.3453E-04	0.7801	3.0501
	9.5039	0.0385	-1.4376E-04	0.6414	3.1680
5.0	15.1404	0.0376	-2.0783E-04	0.6875	5.0468
	15.5457	0.0376	-2.0901E-04	0.6912	5.1819
	15.8689	0.0376	-2.0985E-04	0.6942	5.2896
	16.2716	0.0376	-2.1076E-04	0.6979	5.4239
	16.5930	0.0376	-2.1141E-04	0.7008	5.5310
	16.9136	0.0375	-2.1199E-04	0.7037	5.6379
	17.2335	0.0375	-2.1251E-04	0.7067	5.7445

Tabela B.6 – Valores da força iónica (I), dos parâmetros B^ϕ e $C^{T\phi}$, de ϕ e de m_{sal}° à mesma actividade da L-Serina.

m_{sal}	I	B^ϕ	$C^{T\phi}$	ϕ (298°)	m_{sal}°
0.5	1.9482	7.0183E-02	4.7954E-03	0.6630	0.6494
	2.5130	5.9843E-02	2.9039E-03	0.6500	0.8377
	3.0860	5.3329E-02	1.8158E-03	0.6408	1.0287
	3.5666	4.9638E-02	1.2449E-03	0.6353	1.1889
	4.0478	4.6962E-02	8.5670E-04	0.6314	1.3493
	4.5282	4.4982E-02	5.8616E-04	0.6288	1.5094
	5.1021	4.3237E-02	3.6194E-04	0.6270	1.7007
	5.5771	4.2153E-02	2.3058E-04	0.6264	1.8590
	6.1427	4.1163E-02	1.1704E-04	0.6267	2.0476
	6.7027	4.0417E-02	3.6255E-05	0.6278	2.2342
	7.2569	3.9847E-02	-2.2311E-05	0.6295	2.4190
2.0	5.9290	5.7778E-02	1.5549E-04	0.6694	1.9763
	6.3728	5.5882E-02	8.0697E-05	0.6697	2.1243
	7.4403	3.9687E-02	-3.8151E-05	0.6302	2.4801
	7.8961	3.9340E-02	-7.1524E-05	0.6322	2.6320
	8.4376	3.9006E-02	-1.0234E-04	0.6349	2.8125
	9.0622	3.8701E-02	-1.2909E-04	0.6386	3.0207
	9.5039	3.8525E-02	-1.4376E-04	0.6414	3.1680
	9.9420	3.8378E-02	-1.5566E-04	0.6444	3.3140
	10.5496	3.8210E-02	-1.6875E-04	0.6488	3.5165
	11.0654	3.8092E-02	-1.7745E-04	0.6527	3.6885
	11.5769	3.7995E-02	-1.8440E-04	0.6567	3.8590
	12.2526	3.7890E-02	-1.9161E-04	0.6623	4.0842
5.0	12.8385	3.7816E-02	-1.9647E-04	0.6672	4.2795
	15.0592	3.7630E-02	-2.0757E-04	0.6868	5.0197
	15.5457	3.7604E-02	-2.0901E-04	0.6912	5.1819
	16.0301	3.7581E-02	-2.1023E-04	0.6956	5.3434
	16.5930	3.7558E-02	-2.1141E-04	0.7008	5.5310
	17.0736	3.7540E-02	-2.1226E-04	0.7052	5.6912
	17.5529	3.7526E-02	-2.1297E-04	0.7096	5.8510
	18.0308	3.7512E-02	-2.1359E-04	0.7140	6.0103
	18.4283	3.7503E-02	-2.1403E-04	0.7177	6.1428
	18.8251	3.7494E-02	-2.1442E-04	0.7213	6.2750
	19.2214	3.7486E-02	-2.1476E-04	0.7249	6.4071
	19.6963	3.7477E-02	-2.1512E-04	0.7293	6.5654
	20.0917	3.7471E-02	-2.1538E-04	0.7329	6.6972
	20.4868	3.7465E-02	-2.1562E-04	0.7365	6.8289
	20.8027	3.7461E-02	-2.1578E-04	0.7393	6.9342
	21.1186	3.7457E-02	-2.1593E-04	0.7422	7.0395

Nas Tabelas B.7, B.8 e B.9, encontram-se registados os valores da fracção de sal e aminoácido, da molalidade calculada com o modelo de ZSR (m (ZSR)) da molalidade experimental (m_{exp}) na mistura ternária contendo sal, água e Glicina, ou DL-Alanina ou L-Serina, respectivamente.

Tabela B.7 – Valores das fracções molares do sal e da Glicina, de m (ZSR) e de m_{exp} .

m_{sal}	x_{sal}	x_{aa}	m (ZSR)	m_{exp}
0.5	0.5556	0.4444	0.8968	0,9000
	0.3839	0.6161	1.3027	1,3025
	0.2944	0.7056	1.7076	1,6984
	0.2938	0.7062	1.7086	1,7020
	0.2384	0.7616	2.1100	2,0973
	0.1999	0.8001	2.4471	2,5010
	0.1729	0.8271	2.8288	2,8922
	0.1514	0.8486	3.2083	3,3027
	0.1431	0.8569	3.3884	3,4947
	0.1317	0.8683	3.6633	3,7960
2.0	0.9092	0.0908	2.2122	2,1997
	0.7694	0.2306	2.5962	2,5993
	0.6727	0.3273	2.9593	2,9731
	0.5880	0.4120	3.3681	3,4013
	0.5270	0.4730	3.7141	3,7953
	0.4762	0.5238	4.0893	4,1997
	0.4341	0.5659	4.4158	4,6075
	0.4002	0.5998	4.7579	4,9981
	0.3698	0.6302	5.0644	5,4087
	0.3504	0.6496	5.2324	5,7085
5.0	0.9617	0.0383	5.0972	5,1992
	0.8930	0.1070	5.4079	5,5990
	0.8336	0.1664	5.7369	5,9984
	0.7819	0.2181	6.0282	6,3944
	0.7368	0.2632	6.3382	6,7863
	0.6948	0.3052	6.6450	7,1962
	0.6588	0.3412	6.9113	7,5897
	0.6263	0.3737	7.1718	7,9829
	0.5957	0.4043	7.4283	8,3931
	0.5744	0.4256	7.6041	8,7044

Tabela B.8 – Valores das frações molares do sal e da DL-Alanina, de m (ZSR) e de m_{exp} .

m_{sal}	x_{sal}	x_{aa}	m (ZSR)	m_{exp}
0.5	0.7147	0.2853	0.6849	0.6996
	0.5557	0.4443	0.9093	0.8998
	0.4547	0.5453	1.0941	1.0997
	0.3849	0.6151	1.3182	1.2990
	0.3346	0.6654	1.4967	1.4945
	0.2943	0.7057	1.7193	1.6992
	0.2651	0.7349	1.9367	1.8858
	0.2374	0.7626	2.1582	2.1058
	0.2159	0.7841	2.3751	2.3154
2.0	0.9093	0.0907	2.2279	2.1996
	0.8332	0.1668	2.4379	2.4004
	0.7693	0.2307	2.6452	2.5999
	0.7139	0.2861	2.8533	2.8014
	0.6660	0.3340	3.0922	3.0029
	0.6260	0.3740	3.2552	3.1951
	0.5876	0.4124	3.4931	3.4034
	0.5563	0.4437	3.7246	3.5949
	0.5277	0.4723	3.9186	3.7899
5.0	0.9616	0.0384	5.1199	5.1996
	0.9266	0.0734	5.3265	5.3960
	0.8930	0.1070	5.5066	5.5993
	0.8624	0.1376	5.7115	5.7979
	0.8330	0.1670	5.8891	6.0022
	0.8060	0.1940	6.0638	6.2033
	0.7816	0.2184	6.2358	6.3968

Tabela B.9 – Valores das fracções molares do sal e da L-Serina, de m (ZSR) e de m_{exp} .

m_{sal}	x_{sal}	x_{aa}	m (ZSR)	m_{exp}
0.5	0.5556	0.4444	0.8662	0.8999
	0.3853	0.6147	1.2847	1.2975
	0.2939	0.7061	1.7181	1.7014
	0.2387	0.7613	2.0974	2.0951
	0.2003	0.7997	2.4738	2.4960
	0.1724	0.8276	2.8429	2.9001
	0.1516	0.8484	3.2580	3.2977
	0.1354	0.8646	3.6025	3.6933
	0.1221	0.8779	3.9895	4.0957
	0.1112	0.8888	4.3596	4.4959
	0.1019	0.8981	4.7141	4.9061
2.0	0.9092	0.0908	2.0863	2.1997
	0.7694	0.2306	2.4494	2.5994
	0.6668	0.3332	3.0242	2.9995
	0.5878	0.4122	3.3755	3.4028
	0.5266	0.4734	3.7484	3.7981
	0.4761	0.5239	4.1496	4.2009
	0.4341	0.5659	4.4652	4.6069
	0.4003	0.5997	4.7641	4.9959
	0.3715	0.6285	5.1254	5.3833
	0.3453	0.6547	5.4443	5.7923
	0.3221	0.6779	5.7537	6.2088
	0.2985	0.7015	6.1373	6.6998
5.0	0.2773	0.7227	6.4751	7.2113
	0.9616	0.0384	5.1061	5.1994
	0.8931	0.1069	5.4345	5.5984
	0.8337	0.1663	5.7539	5.9975
	0.7810	0.2190	6.0945	6.4023
	0.7346	0.2654	6.3985	6.8069
	0.6942	0.3058	6.6914	7.2025
	0.6576	0.3424	6.9784	7.6037
	0.6250	0.3750	7.2284	7.9998
	0.5955	0.4045	7.4718	8.3962
	0.5691	0.4309	7.7072	8.7860
	0.5443	0.4557	7.9674	9.1868
	0.5213	0.4787	8.1944	9.5913
	0.5023	0.4977	8.4078	9.9543
	0.4816	0.5184	8.6010	10.3816
	0.4675	0.5325	8.7692	10.6957

Anexo C – Valores da molalidade calculada com a extensão do modelo de ZSR

Na Tabela C.1 estão registados os valores das molalidades calculadas com a extensão de ZSR para as soluções ternárias contendo sal, água e Glicina, DL-Alanina e L-Serina, respectivamente.

Tabela C.1 – Valores da molalidade calculados com o modelo de ZSR (extensão).

m_{sal}	Glicina		DL-Alanina		L-Serina	
	m_{exp}	m ZRS - EXT	m_{exp}	m ZRS - EXT	m_{exp}	m ZRS - EXT
0.5	0.9000	0.8992	0.6996	0.6785	0.8999	0.8695
	1.3025	1.3082	0.8998	0.8962	1.2975	1.2922
	1.6984	1.7169	1.0997	1.0755	1.7014	1.7307
	1.7020	1.7178	1.2990	1.2934	2.0951	2.1148
	2.0973	2.1236	1.4945	1.4675	2.4960	2.4964
	2.5010	2.4645	1.6992	1.6846	2.9001	2.8709
	2.8922	2.8515	1.8858	1.8969	3.2977	3.2932
	3.3027	3.2366	2.1058	2.1140	3.6933	3.6435
	3.4947	3.4197	2.3154	2.3271	4.0957	4.0381
	3.7960	3.6995			4.4959	4.4159
2.0					4.9061	4.7782
	2.1997	2.2219	2.1996	2.2111	2.1997	2.0967
	2.5993	2.6270	2.4004	2.4060	2.5994	2.4816
	2.9731	3.0125	2.5999	2.5999	2.9995	3.0897
	3.4013	3.4496	2.8014	2.7962	3.4028	3.4684
	3.7953	3.8222	3.0029	3.0249	3.7981	3.8722
	4.1997	4.2291	3.1951	3.1806	4.2009	4.3097
	4.6075	4.5848	3.4034	3.4119	4.6069	4.6547
	4.9981	4.9610	3.5949	3.6394	4.9959	4.9825
	5.4087	5.2986	3.7899	3.8312	5.3833	5.3833
	5.7085	5.4875			5.7923	5.7372
					6.2088	6.0818
					6.6998	6.5129
					7.2113	6.8917
5.0	5.1462	5.1992	5.1996	5.1316	5.1994	5.1577
	5.5581	5.5990	5.3960	5.3550	5.5984	5.5928
	5.9953	5.9984	5.5993	5.5558	5.9975	6.0231
	6.3947	6.3944	5.7979	5.7879	6.4023	6.4847
	6.8214	6.7863	6.0022	5.9952	6.8069	6.9084
	7.2528	7.1962	6.2033	6.2033	7.2025	7.3219
	7.6357	7.5897	6.3968	6.4121	7.6037	7.7327
	8.0148	7.9829			7.9998	8.0965
	8.3931	8.3931			8.3962	8.4531
	8.6549	8.7044			8.7860	8.8002
					9.1868	9.1868
					9.5913	9.5265
					9.9543	9.8483
					10.3816	10.1369
					10.6957	10.3918

Anexo D – Valor do coeficiente osmótico e da actividade da água calculado com a relação de CSB.

Nas Tabelas D.1 a D.3 encontram-se registados os valores de coeficiente osmótico para a contribuição da interacção água-sal (ϕ'), para a contribuição da interacção água-aminoácido (ϕ'') e para a contribuição da interacção sal-aminoácido (ϕ'''), os valores de coeficiente osmótico (ϕ CSB) determinado com base nas contribuições, o coeficiente osmótico com base nos valores experimentais (ϕ exp) e a actividade da água determinada com base no (ϕ CSB).

Tabela D.1 – Valores de ϕ' , ϕ'' , ϕ''' , ϕ CSB, ϕ exp e a_w CSB em soluções contendo Glicina.

m_{sal}	ϕ'	ϕ''	ϕ'''	ϕ CSB	a_w CSB	a_w exp
0.5	0.6774	0.9663	1.0011	0.7393	0.975	0.976
	0.6774	0.9389	1.0019	0.7704	0.969	0.970
	0.6774	0.9179	1.0024	0.7866	0.962	0.964
	0.6774	0.9178	1.0024	0.7867	0.962	0.964
	0.6774	0.9026	1.0028	0.7963	0.957	0.958
	0.6774	0.8925	1.0031	0.8034	0.951	0.953
	0.6774	0.8877	1.0033	0.8099	0.945	0.947
	0.6774	0.8876	1.0035	0.8178	0.939	0.941
	0.6774	0.8892	1.0036	0.8220	0.936	0.938
	0.6774	0.8937	1.0037	0.8297	0.931	0.933
2.0	0.6265	0.9823	1.0011	0.6391	0.931	0.931
	0.6265	0.9519	1.0032	0.6593	0.925	0.925
	0.6265	0.9291	1.0049	0.6737	0.919	0.919
	0.6265	0.9094	1.0066	0.6867	0.912	0.912
	0.6265	0.8970	1.0081	0.6969	0.907	0.906
	0.6265	0.8895	1.0094	0.7065	0.901	0.899
	0.6265	0.8870	1.0106	0.7161	0.895	0.893
	0.6265	0.8892	1.0117	0.7257	0.889	0.886
	0.6265	0.8959	1.0127	0.7369	0.883	0.880
	0.6265	0.9036	1.0134	0.7458	0.878	0.874
5.0	0.6863	0.9824	1.0020	0.6922	0.827	0.830
	0.6863	0.9519	1.0060	0.7025	0.821	0.824
	0.6863	0.9278	1.0097	0.7111	0.815	0.817
	0.6863	0.9097	1.0133	0.7186	0.809	0.811
	0.6863	0.8972	1.0166	0.7253	0.803	0.804
	0.6863	0.8895	1.0199	0.7322	0.797	0.797
	0.6863	0.8870	1.0230	0.7388	0.791	0.791
	0.6863	0.8890	1.0259	0.7458	0.785	0.785
	0.6863	0.8956	1.0288	0.7537	0.779	0.779
	0.6863	0.9035	1.0309	0.7602	0.774	0.775

Tabela D.2 – Valores de ϕ' , ϕ'' , ϕ''' , ϕ CSB, ϕ exp e a_w CSB em soluções contendo DL-Alanina.

m_{sal}	ϕ'	ϕ''	ϕ'''	ϕ CSB	a_w CSB	a_w exp
0.5	0.6774	0.9996	1.0055	0.7208	0.978	0.979
	0.6774	0.9999	1.0099	0.7552	0.974	0.975
	0.6774	1.0006	1.0135	0.7832	0.971	0.972
	0.6774	1.0020	1.0164	0.8066	0.967	0.968
	0.6774	1.0038	1.0188	0.8263	0.964	0.965
	0.6774	1.0062	1.0210	0.8444	0.960	0.961
	0.6774	1.0088	1.0227	0.8592	0.956	0.957
	0.6774	1.0124	1.0244	0.8750	0.952	0.953
	0.6774	1.0164	1.0259	0.8889	0.948	0.949
2.0	0.6265	0.9996	1.0055	0.6440	0.931	0.930
	0.6265	0.9999	1.0106	0.6605	0.927	0.926
	0.6265	1.0006	1.0154	0.6760	0.923	0.922
	0.6265	1.0020	1.0200	0.6908	0.919	0.918
	0.6265	1.0038	1.0243	0.7049	0.915	0.913
	0.6265	1.0061	1.0282	0.7178	0.911	0.910
	0.6265	1.0091	1.0322	0.7313	0.907	0.905
	0.6265	1.0122	1.0357	0.7432	0.903	0.900
	0.6265	1.0159	1.0391	0.7551	0.899	0.896
5.0	0.6863	0.9996	1.0043	0.6948	0.827	0.829
	0.6863	0.9998	1.0085	0.7029	0.823	0.824
	0.6863	1.0006	1.0127	0.7111	0.819	0.820
	0.6863	1.0019	1.0167	0.7189	0.815	0.815
	0.6863	1.0038	1.0207	0.7269	0.811	0.811
	0.6863	1.0062	1.0245	0.7346	0.807	0.807
	0.6863	1.0090	1.0281	0.7419	0.803	0.803

Tabela D.3 – Valores de ϕ' , ϕ'' , ϕ''' , ϕ CSB, ϕ exp e a_w CSB em soluções contendo L-Serina.

m_{sal}	ϕ'	ϕ''	ϕ'''	ϕ CSB	a_w CSB	a_w exp
0.5	0.6774	0.9556	1.0032	0.7392	0.975	0.977
	0.6774	0.9184	1.0053	0.7664	0.969	0.971
	0.6774	0.8871	1.0069	0.7775	0.963	0.965
	0.6774	0.8626	1.0079	0.7807	0.957	0.960
	0.6774	0.8433	1.0088	0.7809	0.952	0.955
	0.6774	0.8295	1.0095	0.7805	0.947	0.950
	0.6774	0.8209	1.0100	0.7809	0.941	0.944
	0.6774	0.8171	1.0105	0.7830	0.936	0.939
	0.6774	0.8178	1.0109	0.7874	0.930	0.933
	0.6774	0.8228	1.0112	0.7943	0.924	0.927
	0.6774	0.8320	1.0115	0.8042	0.918	0.921
2.0	0.6265	0.9770	1.0020	0.6398	0.931	0.931
	0.6265	0.9361	1.0055	0.6602	0.925	0.926
	0.6265	0.9019	1.0087	0.6746	0.918	0.919
	0.6265	0.8738	1.0116	0.6849	0.913	0.914
	0.6265	0.8521	1.0141	0.6926	0.907	0.908
	0.6265	0.8356	1.0164	0.6990	0.902	0.901
	0.6265	0.8244	1.0185	0.7049	0.896	0.896
	0.6265	0.8185	1.0203	0.7108	0.891	0.891
	0.6265	0.8169	1.0220	0.7172	0.886	0.884
	0.6265	0.8198	1.0236	0.7250	0.880	0.878
	0.6265	0.8271	1.0251	0.7343	0.874	0.872
	0.6265	0.8411	1.0268	0.7475	0.866	0.864
	0.6265	0.8614	1.0283	0.7640	0.857	0.857
5.0	0.6863	0.9770	1.0017	0.6918	0.827	0.830
	0.6863	0.9362	1.0049	0.7008	0.821	0.824
	0.6863	0.9021	1.0079	0.7077	0.815	0.818
	0.6863	0.8738	1.0109	0.7132	0.810	0.811
	0.6863	0.8517	1.0137	0.7178	0.805	0.805
	0.6863	0.8356	1.0163	0.7217	0.800	0.799
	0.6863	0.8245	1.0189	0.7256	0.794	0.793
	0.6863	0.8184	1.0212	0.7295	0.789	0.788
	0.6863	0.8169	1.0235	0.7339	0.784	0.783
	0.6863	0.8197	1.0257	0.7389	0.779	0.778
	0.6863	0.8266	1.0278	0.7447	0.773	0.772
	0.6863	0.8375	1.0299	0.7516	0.767	0.767
	0.6863	0.8505	1.0316	0.7587	0.761	0.762
	0.6863	0.8694	1.0337	0.7683	0.754	0.758
	0.6863	0.8856	1.0351	0.7762	0.749	0.754