

UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO ESTADO DO RIO DE JANEIRO
INSTITUTO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

DISSERTAÇÃO

**ESTUDO DO EQUILÍBRIO LÍQUIDO-LÍQUIDO DE SISTEMAS TERNÁRIOS 2-
PROPANOL-SAL-ÁGUA: EXPERIMENTAL E MODELAGEM**

PEDRO PEIXOTO DO AMARAL DE SOUZA

2019



UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO ESTADO DO RIO DE JANEIRO
INSTITUTO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**ESTUDO DO EQUILÍBRIO LÍQUIDO-LÍQUIDO DE SISTEMAS TERNÁRIOS 2-
PROPANOL-SAL-ÁGUA: EXPERIMENTAL E MODELAGEM**

PEDRO PEIXOTO DO AMARAL DE SOUZA

Sob orientação da Professora Dr.^a.

Marisa Fernandes Mendes

Dissertação submetida como requisito parcial para a obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química, no Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química, Área de concentração em Tecnologia Química.

Seropédica, RJ

Julho, 2019

Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro
Biblioteca Central / Seção de Processamento Técnico

Ficha catalográfica elaborada
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

S719e Souza, Pedro Peixoto do Amaral de, 07/07/1992-
Estudo do equilíbrio líquido-líquido de sistemas
ternários 2-propanol-sal-água: experimental e
modelagem / Pedro Peixoto do Amaral de Souza. -
Resende, 2019.
106 f.: il.

Orientadora: Marisa Fernandes Mendes.
Dissertação (Mestrado). -- Universidade Federal Rural
do Rio de Janeiro, Pós-Graduação em Engenharia Química,
2019.

1. equilíbrio líquido-líquido. 2. azeótropo. 3. sais
de sódio. 4. 2-propanol. 5. e-NRTL. I. Mendes, Marisa
Fernandes, 1972-, orient. II Universidade Federal
Rural do Rio de Janeiro. Pós-Graduação em Engenharia
Química III. Título.

UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO ESTADO DO RIO DE JANEIRO
INSTITUTO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

PEDRO PEIXOTO DO AMARAL DE SOUZA

Dissertação/Tese submetida como requisito parcial para a obtenção do grau de **Mestre em Engenharia Química**, no Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química, Área de Concentração em Tecnologia Química.

DISSERTAÇÃO APROVADA EM 18 / JULHO / 2019.

Prof.^a Dr.^a Marisa Fernandes Mendes

(Departamento de Engenharia Química/IT/UFRRJ) (Orientadora)

Prof. Dr. Fernando Luiz Pellegrini Pessoa

(Departamento de Engenharia Química/Escola de Química/UFRJ)

Prof. Dr. Márcio Luis Lyra Paredes

(Departamento de Físico-Química/Instituto de Química/UERJ)

“Nosso medo mais profundo não é sermos incapazes. Nosso medo mais profundo é termos poder demais. É nossa luz e não nossa escuridão que nos assusta. Não há nada de luminoso em se diminuir para que outras pessoas não se sintam inseguras a sua volta. Fomos todos feitos para brilhar como as crianças. Não está só em alguns de nós, está em todos. E ao deixarmos nossa própria luz brilhar, inconscientemente, permitimos que outros façam o mesmo. Já que nos livramos do nosso próprio medo. Nossa presença automaticamente libera outros.”

(Nelson Mandela)

DEDICATÓRIA

Dedico essa dissertação à minha falecida vó, Luiza, que sempre soube o que eu me tornaria e quem eu era. Independente de tudo me amou como se não houvesse amanhã. Obrigado por me guiar até o fim neste desafio. Meu anjo da guarda que me trouxe até aqui. Ainda sinto sua falta, mas sei que estamos juntos a todo momento. Obrigado por nunca me abandonar. Digo e repito: Eu te amo hoje, amanhã e para todo sempre.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, que sempre tem estado comigo me guiando pelo lugar certo, me erguendo quando pensamentos ruins vinham em minha mente ou quando simplesmente queria desistir.

Agradeço a minha mãe, minha heroína, minha musa e uma das maiores fontes de inspiração que alguém pode ter. Sua força vital, sua perseverança, sua bondade, sua humildade e sua solidariedade não cansam de me surpreender e me guiar. Obrigado por jamais desistir de mim e sempre me mostrar que tudo na vida tem um lado bom e que no final todo o esforço vai valer a pena. Agradeço a meu pai, minha inspiração profissional, minha força, meu amigo e meu ídolo. A persistência, o comprometimento, a dedicação em tudo que faz, a sabedoria e a segurança mostram o quanto me espelho em você. Obrigado por estar ao meu lado nesta jornada sempre se preocupando que não faltasse nada para eu me concentrar nos meus objetivos. Agradeço a minha irmã, que se tornou uma mulher forte e responsável. Obrigado por me ouvir e confiar em mim, e indiretamente mostrar que estava comigo para qualquer situação independente de qualquer coisa. Obrigado por se tornar essa mulher firme e maravilhosa que me orgulha tanto e que me espelho em diversos aspectos. Estas três pessoas não cabem em parágrafos, em palavras ou em agradecimentos. Minha mãe, meu pai e minha irmã são praticamente tudo que eu tenho e conheço como meu. Amo vocês demais e obrigado por tudo.

Agradeço aos meus avós paternos e maternos. A simplicidade, a sabedoria, o amor sem limites de vocês me preencheram de uma forma inexplicável e me tornou uma pessoa mais confiante em tudo que faço. Agradeço a minha família, que me apoiou em todos os sentidos nesta caminhada.

Agradeço aos meus amigos Arthur, Luiz e PC, por terem sido minha família nesta Universidade durante quase dez anos. Ainda distante, sei que torcem por mim e que vibram com minhas conquistas. Meus três irmãos, obrigado por entrarem em minha vida. Vocês não sabem o quanto são importantes pra mim. Obrigado pelos risos, pelas conversas, pelas dificuldades, pelas bonanças, pelas brigas e pela amizade. Vocês são incríveis!

Agradeço a minha amiga Eliana, que partilhou comigo grande parte desta caminhada. Deus sabe o quanto sofremos, o quanto lutamos, o quanto merecemos tudo que alcançamos e o lugar que chegamos. Obrigado por ser uma amiga nos momentos difíceis e nos bons também. Agradeço a todos os meus amigos. Mesmo não citando todos os nomes, sintam-se

homenageados pois de alguma forma vocês tem uma parcela do sucesso da minha trajetória. Obrigado.

Agradeço a meu namorado Matheus por ser a mudança que eu precisava na vida. Só tenho a agradecer por me possibilitar realizar coisas que até então consideraria impossível. Você tem grande parcela na conclusão desta etapa da minha vida, pois sua história e sua dedicação em alcançar seus objetivos me motivaram a me tornar a pessoa que sou hoje. Nos momentos mais estressantes e revoltantes você estava me ouvindo e tentando me acalmar ou me confortar de alguma forma. Obrigado por me incentivar mesmo em meio a tantas dificuldades. Te amo!

Agradeço a minha orientadora Marisa. Uma parceria que começa de forma tão natural dificilmente daria errado. Quero agradecer primeiramente por acreditar em mim. Eu achava que tinha potencial, mas descobri que eu tenho mais graças a você. Tenho que agradecer por me tornar uma pessoa séria, comprometida e dedicada em se manter sempre próximo ao topo. Entrei no mestrado ainda sem saber o que queria e entre conversas, erros e acertos chegamos até aqui. Sou extremamente grato a você, por ser uma pessoa exigente e compreensiva nos momentos certos. Sua calma em momentos críticos do trabalho me ajudou a acreditar que tudo daria certo e deu. Obrigado por me permitir alçar voos que jamais imaginaria na minha humilde vida. Obrigado por ser uma orientadora e me fazer evoluir tanto profissionalmente quanto academicamente. Muito obrigado por tudo!

Agradeço aos companheiros de LTAB, em especial Camila, Igor e Matheus. Obrigado por sofrerem comigo quanto os experimentos não davam certo, por vibrarem com meu sucesso, me apoiarem nas apresentações oficiais e prévias e sem contar as confraternizações épicas e os rodízios engraçados. Amizades assim levamos para a vida inteira. Agradeço de verdade.

Agradeço a professora Maria Eugénia Macedo que possibilitou a realização de uma parte deste trabalho em Portugal. Você não sabe o quanto sou grato pelo que fez por mim. Obrigado pela oportunidade e por ser tão receptiva, compreensiva e solícita comigo.

Agradeço à Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro. Você me tornou a pessoa que sou hoje e me deu coisas importantíssimas em minha vida. Obrigado pela oportunidade de me tornar algo mais. Obrigado por cuidar tão bem de mim nesses anos. Espero que seja uma até logo e não um adeus, minha querida Rural.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

This study was financed in part by the Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Finance Code 001

RESUMO

SOUZA, Pedro Peixoto do Amaral de. **Estudo do Equilíbrio Líquido-Líquido de Sistemas Ternários 2-Propanol-Sal-Água: Experimental e Modelagem**. Dissertação (Mestre em Engenharia Química, Tecnologia Química). Instituto de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ, 2019

Com a grande importância industrial e econômica que o isopropanol apresenta no cenário mundial e nacional, torna-se cada vez mais importante a produção deste álcool com elevada pureza. Entretanto, o comportamento azeotrópico que este composto apresenta em solução aquosa dificulta sua purificação completa. Desta forma, o estudo de novas técnicas sustentáveis e economicamente viáveis é de extrema importância. Neste cenário, a extração líquido-líquido a partir de um sistema aquoso bifásico (SAB) surge como um método em potencial devido as suas vantagens como menor custo, não toxicidade e possibilidade de aplicação em grande escala. A separação das fases deste sistema se baseia no efeito “*salting-out*” que os sais apresentam frente aos solventes hidrofílicos, como o isopropanol. Logo, este trabalho consiste no estudo do equilíbrio líquido-líquido de sistemas ternários compostos por isopropanol-sais de sódio-água a 298,15 K e 101,3 kPa. Para isto, foram estudados três diferentes sais, o NaNO_3 , o Na_2SO_4 e o NaCH_3COO . As curvas binodais dos sistemas foram determinadas experimentalmente e modeladas usando modelos empíricos encontrados na literatura. As linhas de amarração foram mensuradas e a confiabilidade de seus dados de equilíbrio foi testada. A avaliação da força do efeito salino foi realizada para cada um dos sistemas. Os modelos e-NRTL e UNIQUAC estendido foram utilizados visando uma melhor correlação dos dados experimentais, a fim da obtenção de parâmetros essenciais para um possível projeto industrial. Embasado nos resultados encontrados, as metodologias experimentais de obtenção das curvas binodais e das linhas de amarração foram satisfatórias. Além disto, o sulfato de sódio mostrou o maior efeito “*salting-out*”, porém o nitrato e o acetato apresentaram melhores possibilidades de utilização para o objetivo inicialmente proposto. O e-NRTL e UNIQUAC estendido apresentaram desvios baixos, indicando uma boa correlação dos dados experimentais ao utilizar estes modelos termodinâmicos.

Palavras-chave: equilíbrio líquido-líquido, azeótropo, 2-propanol, modelagem termodinâmica.

ABSTRACT

SOUZA, Pedro Peixoto do Amaral de. **Study of Liquid-Liquid Equilibrium of Ternary Systems 2-Propanol-Salt-Water: Experimental and Modelling.** Dissertation (Master in Chemical Engineering, Chemical Technology). Technology Institute, Chemical Engineering Department, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ, 2019

The great industrial and economic importance of isopropanol around the world and in the national scenario, strongly affects the production of this alcohol with high purity. However, the azeotropic behavior of this compound in aqueous solution complicates its complete purification. Thus, the study of a sustainable and economically viable new technique becomes extremely important. From this point of view, a liquid-liquid extraction from an aqueous two-phase system (ATPS) appears as a potential method due to its advantages such as low cost, non-toxic and possibility of large-scale application. The separation of the phases of this system is based on the salting-out effect, showing the behavior of the salts against hydrophilic solvents, such as isopropanol. Due to that, this work has as goal the study of the liquid-liquid equilibrium of ternary systems composed of isopropanol-sodium salts-water at 298.15 K and 101.3 kPa, specifically NaNO_3 , Na_2SO_4 and NaCH_3COO . The binodal curves of the systems were experimentally determined and modeled using empirical models found in the literature. The tie-lines were measured and the reliability of their equilibrium data was tested. The evaluation of the force of the saline effect was studied for each of the systems. The e-NRTL and extended UNIQUAC models were used for a better correlation of the experimental data in order to obtain important parameters for a possible industrial design. Based on the found results, the experimental methodology to obtain the binodal curves and the tie-lines was satisfactory. In addition, sodium sulphate showed the highest salting-out effect, although nitrate and acetate presented better possibilities of use for the initially proposed objective. The e-NRTL and extended UNIQUAC showed lower deviations what indicates the good correlation of the experimental data using these thermodynamic models.

Keywords: liquid-liquid equilibrium, azeotrope, 2-propanol, thermodynamics modelling.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	17
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	20
2.1	Álcool isopropílico	20
2.2	Produção de álcool isopropílico.....	23
2.2.1	Hidrogenação da acetona.....	23
2.2.2	Hidratação direta do propileno	23
2.2.3	Hidratação indireta do propileno	24
2.3	Sistema água-álcool isopropílico	25
2.4	Métodos de separação	27
2.4.1	Extração líquido-líquido	28
2.5	Sistema Aquoso Bifásico (SAB).....	31
2.5.1	Mecanismo de separação	32
2.5.2	Diagrama de fases.....	33
2.5.3	Sais inorgânicos do sistema.....	35
2.5.4	Estudo do equilíbrio líquido-líquido de SAB's formados por álcoois e sais.....	36
2.6	Considerações finais	40
3	MATERIAIS E MÉTODOS	42
3.1	Materiais	42
3.2	Metodologia experimental	42
3.2.1	Caracterização dos materiais	43
3.2.2	Determinação da curva binodal	43
3.2.3	Determinação das linhas de amarração	47
3.3	Modelagem empírica da curva binodal.....	49
3.3.1	Teoria do Volume Efetivamente Excluído (VEE).....	50
3.3.2	<i>Plait point</i>	51
3.4	Caracterização das linhas de amarração	52
3.4.1	Coeficiente de distribuição e seletividade	52
3.4.2	Testes de confiabilidade	53
3.4.3	Avaliação do efeito salino	55
3.5	Considerações sobre o estudo da curva binodal e das linhas de amarração	55
4	MODELAGEM TERMODINÂMICA	57
4.1	UNIQUAC estendido.....	58

4.2	NRTL eletrolítico.....	61
4.3	Considerações sobre a modelagem termodinâmica	65
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES	67
5.1	Avaliação de qualidade dos materiais.....	67
5.2	Curva binodal.....	68
5.2.1	Efeito da concentração salina inicial	72
5.2.2	Modelagem empírica	72
5.2.3	Efeito do sal.....	73
5.2.4	Estimativa do “ <i>plait point</i> ”	77
5.3	Linhas de amarração	77
5.3.1	Análise do potencial dos sais.....	81
5.3.2	Análise de confiança dos dados de ELL.....	83
5.3.3	Efeito salino.....	84
5.4	Modelagem termodinâmica	84
6	CONCLUSÕES E SUGESTÕES	91
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	93
	ANEXO 1 – Coeficientes de determinação (R^2) e desvios padrões (DP) dos modelos empíricos de correlação dos dados das curvas binodais e das linhas de amarração	104
	ANEXO 2 – Desvios quadráticos médios (DQM) dos modelos termodinâmicos utilizados na correlação das linhas de amarração	105
	ANEXO 3 – Dados de condutividade elétrica em função das frações mássicas de sal a 298,15 K e 101,3 kPa	106

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Estrutura molecular do álcool isopropílico. Adaptado de MERCK, 2013....	20
Figura 2. Consumo global de IPA em 2012. Adaptado de DUTIA, 2012.....	22
Figura 3. Reação geral da hidratação direta do propileno. Adaptado de LOGSDON e LOKE, 2000.	24
Figura 4. Etapa de esterificação da hidratação indireta. Adaptado de LOGSDON e LOKE, 2000.	24
Figura 5. Etapa de hidrólise da hidratação indireta. Adaptado de LOGSDON e LOKE, 2000.	24
Figura 6. Curva de equilíbrio líquido-vapor do sistema água-isopropanol a 101,3 kPa. Adaptado de BRUNJES e BOGART, 1943 (■) e LEBO, 1921 (●).....	26
Figura 7. Unidade de extração líquido-líquido com duas correntes de entrada (a corrente de alimentação e o solvente) e duas correntes de saída (o refinado e o extrato). Adaptado de KOCH e SHIVELER, 2015.....	29
Figura 8. Diagramas de fases para sistemas aquosos bifásicos, expresso em (a) coordenadas triangulares e (b) retangulares. Adaptado de SILVA e LOH, 2006.	34
Figura 9. Fluxograma simplificado dos métodos utilizados neste trabalho.....	43
Figura 10. Sistema aquoso bifásico (SAB) composto por uma solução salina de acetato de sódio e álcool isopropílico.	44
Figura 11. Fluxograma esquemático do método do ponto de névoa.	46
Figura 12. Equilíbrio líquido-líquido dos sistemas 2-propanol + Na ₂ SO ₄ + água a 298,15 K e 101,3 kPa; pontos binodais experimentais: ◆, Na ₂ SO ₄ (30 %m/m); ♦, Na ₂ SO ₄ (15 %m/m); ★, Pimentel <i>et al.</i> , 2017 a 293,15 K.	70
Figura 13. Equilíbrio líquido-líquido dos sistemas 2-propanol + NaCH ₃ COO + água a 298,15 K e 101,3 kPa; pontos binodais experimentais: ▲, NaCH ₃ COO (30 %m/m); ▼, Lo <i>et al.</i> , 2015 a 297,15 K.	71
Figura 14. Equilíbrio líquido-líquido dos sistemas 2-propanol + NaNO ₃ + água a 298,15 K e 101,3 kPa; pontos binodais experimentais: ■, NaNO ₃ (45 %m/m); ▀, NaNO ₃ (35 %m/m).	71
Figura 15. Equilíbrio líquido-líquido dos sistemas 2-propanol + sais de sódio + água a 298,15 K e 101,3 kPa; pontos binodais experimentais: ◆, Na ₂ SO ₄ (30 %m/m); ♦, Na ₂ SO ₄ (15 %m/m); ▲, NaCH ₃ COO (30 %m/m); ■, NaNO ₃ (45 %m/m); ▀, NaNO ₃ (35 %m/m); curvas binodais reproduzidas pelas Equações 7 ou 8: —, Na ₂ SO ₄ (30 %m/m); —, Na ₂ SO ₄ (15 %m/m); —, NaCH ₃ COO (30 %m/m); —, NaNO ₃ (45 %m/m); —, NaNO ₃ (35 %m/m).	74
Figura 16. Curvas binodais dos sistemas contendo (A) Na ₂ SO ₄ ; (B) NaCH ₃ COO; (C) NaNO ₃ e seus respectivos (●) "plait points".	77
Figura 17. Equilíbrio líquido-líquido dos sistemas 2-propanol + Na ₂ SO ₄ (30 %m/m) + água a 298,15 K e 101,3 kPa: —, curva binodal reproduzida pela Equação 7; ●, composições experimentais das fases; +, composições globais; —, linhas de amarração.	79

Figura 18. Equilíbrio líquido-líquido do sistema 2-propanol + NaCH ₃ COO (30 %m/m) + água a 298,15 K e 101,3 kPa: —, curva binodal reproduzida pela Equação 8; ●, composição experimental das fases; +, composições globais; —, linhas de amarração.	80
Figura 19. Equilíbrio líquido-líquido do sistema 2-propanol + NaNO ₃ (45 %m/m) + água a 298,15 K e 101,3 kPa: —, curva binodal reproduzida pela Equação 7; ●, composição experimental das fases; +, composições globais; —, linhas de amarração.	80
Figura 20. Linhas de amarração dos sistemas 2-propanol + sal de sódio + água: (—●—) experimental; (—●—) calculadas pelo modelo e-NRTL.....	85
Figura 21. Linhas de amarração dos sistema 2-propanol + sal de sódio + água: (—●—) experimental; (—●—) calculada pelo modelo UNIQUAC estendido.	87
Figura 22. Linhas de amarração A, B e C do sistema 2-propanol + Na ₂ SO ₄ + água: (—●—) experimental; (—●—) calculadas pelo UNIQUAC estendido generalizado; (D) Linhas A, B e C calculadas pelo UNIQUAC estendido generalizado.....	89
Figura 23. Linhas de amarração A, B e C do sistema 2-propanol + NaCH ₃ COO + água: (—●—) experimental; (—●—) calculadas pelo UNIQUAC estendido generalizado; (D) Linhas A, B e C calculadas pelo UNIQUAC estendido generalizado.	89
Figura 24. Linhas de amarração A, B e C do sistema 2-propanol + NaNO ₃ + água:(—●—) experimental; (—●—) calculadas pelo UNIQUAC estendido generalizado; (D) Linhas A, B e C calculadas pelo UNIQUAC estendido generalizado.....	90

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Aplicações do álcool isopropílico. Adaptado de DUTIA, 2012.	21
Tabela 2. Propriedades dos sais de sódio utilizados no trabalho. Adaptado de MERCK, 2019.	35
Tabela 3. Probabilidade de formação de um SAB entre álcool isopropílico e diferentes soluções salinas a 298,15 K e 101,3 kPa.	45
Tabela 4. Diluição utilizada para análise da condutividade.	48
Tabela 5. Comparação entre as propriedades experimentais e literárias das substâncias puras: densidade (ρ), índice de refração (n_D) e temperatura de ebulição (T_e).	67
Tabela 6. Avaliação de pureza (%) calculada em base seca.	68
Tabela 7. Dados binodais em fração mássica para sistemas formados por 2-propanol (1), sal de sódio (2) e água (3) a 298,15 K e 101,3 kPa.	69
Tabela 9. Parâmetros para os modelos de Mistry <i>et al.</i> e Merchuk <i>et al.</i> para todos os sistemas estudados a 298,15 K e 101,3 kPa.	73
Tabela 8. Parâmetros da Equação 11 para todos os sistemas estudados a 298,15 K e 101,3 kPa.	74
Tabela 10. Parâmetros da Equação 12 e “ <i>plait points</i> ” para todos os sistemas estudados a 298,15 K e 101,3 kPa.	77
Tabela 11. Parâmetros da Equação 2 para todos os sistemas estudados a 298,15 K e 101,3 kPa.	78
Tabela 12. Dados das linhas de amarração em fração mássica para os sistemas 2-propanol (1) + sal de sódio (2) + água (3) a 298,15 K e 101,3 kPa.	78
Tabela 13. Coeficiente de distribuição (D) e seletividade (S) para todos os sistemas estudados a 298,15 e 101,3 kPa.	81
Tabela 14. Comparativo entre os coeficientes de distribuição e as seletividades de diferentes solventes no sistema 2-propanol/água a 298,15 K.	82
Tabela 15. Parâmetros da Equação 17 para todos os sistemas estudados a 298,15 K e 101,3 kPa.	83
Tabela 16. Parâmetros da Equação 18 para todos os sistemas estudados a 298,15 K e 101,3 kPa.	83
Tabela 17. Parâmetros da Equação 19 para todos os sistemas estudados a 298,15 K e 101,3 kPa.	83
Tabela 18. Parâmetros da Equação 22 para todos os sistemas investigados a 298,15 K e 101,3 kPa.	84
Tabela 19. Parâmetros ajustáveis do modelo e-NRTL para sistemas 2-propanol (1) + sal de sódio (2) + água (3) 298,15 K e 101,3 kPa.	85
Tabela 20. Desvios do modelo e-NRTL para todos os sistemas estudados a 298,15 K e 101,3 kPa.	86
Tabela 21. Parâmetros de volume (r) e de área superficial (q) para o modelo UNIQUAC.	86
Tabela 22. Parâmetros ajustáveis do modelo UNIQUAC estendido para sistemas 2-propanol (1) + sódio (2) + ânion (3) + água (4) 298,15 K e 101,3 kPa.	87

Tabela 23. Desvio do modelo UNIQUAC estendido para todos os sistemas estudados a 298,15 K e 101,3 kPa.	87
Tabela 24. Parâmetros ajustáveis do modelo UNIQUAC estendido generalizado para sistemas 2-propanol (1) + sódio (2) + sulfato/nitrato/acetato (3) + água (4) 298,15 K e 101,3 kPa.	88

1 INTRODUÇÃO

O álcool isopropílico, também conhecido como isopropanol ou 2-propanol, apresenta uma grande importância para a indústria devido sua a versatilidade de utilização. Das diversas aplicações deste álcool anidro, destaca-se o uso como solvente de processo, na purificação de produtos naturais e na precipitação de produtos químicos orgânicos; como solvente de revestimento e de corante, em cimentos, tintas e polímeros sintéticos; como agente de limpeza, na fabricação de peças eletrônicas e detergentes líquidos; como solvente em preparações de uso tópico, como por exemplo, em loções para pele e shampoos e, por fim, como solvente em aerossol, nos repelentes para insetos, sprays de cabelo e antissépticos (DUTIA, 2012). Esta ampla variedade de ramos industriais eleva consideravelmente a movimentação do mercado de álcool isopropílico dentro do território brasileiro.

Segundo a Comex Stat (2018), nos últimos anos, cerca de 89 milhões de kg líquidos foram importados de países europeus e dos Estados Unidos, principais produtores mundiais, conhecidos pelo fornecimento de álcool isopropílico de alta pureza. Neste mesmo período, o Brasil exportou apenas 1,5 milhões de kg líquidos do mesmo composto, sendo a maioria desta quantidade para países sul-americanos. Estas informações ilustram a alta demanda nacional que o país possui frente a baixa, ou quase inexistente, produção local. Este fato deve-se, provavelmente, à grande dificuldade encontrada na etapa de purificação do álcool isopropílico produzido industrialmente no país.

Como as principais rotas industriais de produção de isopropanol são as hidratações direta (PAPA, 2011) ou indireta (LOGSDON e LOKE, 2000) do propileno, torna-se extremamente importante a desidratação do álcool isopropílico no fim do processo, visto que o mesmo apresenta certa quantidade de água residual. Porém, existe uma grande dificuldade em desidratar este álcool devido ao comportamento azeotrópico observado nas soluções aquosas de isopropanol. Resumidamente, um azeótropo ocorre quando uma mistura em determinada, temperatura e pressão, possui a mesma composição tanto na fase vapor quanto na sua fase líquida (REIS, 2002), tornando impossível a separação completa de seus componentes por uma destilação simples. Na mistura água-isopropanol, o azeótropo se encontra em uma composição molar de, aproximadamente, 0,69, que é a pureza máxima deste álcool obtida por uma destilação simples. Assim, se faz necessário o estudo de processos alternativos de separação que consigam obter o isopropanol com níveis elevados de pureza.

Alguns métodos utilizados para separar misturas azeotrópicas, como a formada entre isopropanol e água, são a destilação azeotrópica, a destilação extrativa, a pervaporação e a extração líquido-líquido. Entretanto, a destilação azeotrópica utiliza altíssimas quantidades de energia e de solvente assim como a destilação extrativa (CARREIRA, 2012), além dos problemas ao separar materiais termicamente sensíveis (GUTIERREZ-HERNANDEZ, 2013). O alto custo e a vida útil da membrana prejudicam o efeito custo/benefício do processo de pervaporação (MANDAL e KULKARNI, 2011). Já a extração líquido-líquido apresenta também algumas desvantagens, como a sensibilidade a incrustações e as etapas adicionais de purificação (GUTIERREZ-HERNANDEZ, 2013), porém suas qualidades a tornam atrativa. A separação de produtos químicos com pontos de ebulição muito próximos e sensíveis ao calor, a recuperação de compostos não-voláteis (DAHAL, MORIAM e SEPPÄLÄ, 2016), o reaproveitamento do solvente (CHÁFER *et al.*, 2013) e, principalmente, o baixo custo são vantagens que podem ser destacadas neste método de separação.

Por outro lado, um método eficiente não é totalmente interessante se não for sustentável. A maioria das extrações líquido-líquido utiliza solventes orgânicos convencionais, extremamente tóxicos ao meio ambiente e à saúde humana (DAHAL, MORIAM e SEPPÄLÄ, 2016). Da mesma forma, o uso de solventes verde torna o custo do processo elevado. Nessas condições, a extração líquido-líquido a partir de um sistema aquoso bifásico (SAB) que não utiliza solventes tóxicos e nem solventes demasiadamente caros torna-se atrativa.

Em comparação com a tradicional extração líquido-líquido usando solventes orgânicos, àquela realizada a partir de um SAB possui várias vantagens, como o menor custo, a não-toxicidade e a possibilidade de aplicação em grande escala (SANGLARD *et al.*, 2018). Um SAB ocorre quando duas ou mais substâncias químicas diferentes, misturadas em solução, acima da determinada concentração e temperatura, formam um sistema separado em duas fases imiscíveis (LU *et al.*, 2013).

Recentemente, SAB's de baixo custo formados por álcoois hidrofílicos, como o isopropanol, e sais inorgânicos ganharam destaque devido ao seu baixo custo frente aos formados por polímeros ou líquidos iônicos (PIMENTEL, 2016). Estes sistemas constituídos por sal-álcool apresentam uma toxicidade ambiental muito reduzida, uma baixa viscosidade, um alto potencial de reciclagem dos agentes formadores de fase e uma maior polaridade em comparação com os sistemas convencionais de solventes orgânicos (PIMENTEL *et al.*, 2017).

O surgimento das fases deste tipo de SAB acontece devido ao efeito “*salting-out*” produzido pelo sal inorgânico. Em poucas palavras, este fenômeno reduz a solubilidade do álcool

na água, fazendo com que o mesmo seja “expulso” da fase aquosa. Assim, para que se entenda em que condições se observa esse comportamento bifásico, é necessário que se estude o equilíbrio de fases destes sistemas.

Logo, este trabalho teve como objetivo, o estudo do equilíbrio líquido-líquido de sistemas ternários compostos por álcool isopropílico, água e diversos sais de sódio a 298,15 K e 101,3 kPa. Especificamente, propôs-se analisar o potencial dos sais na quebra do azeótropo, comparar as forças de efeito “*salting-out*” entre os diferentes ânions estudados, contrastar os resultados obtidos aos encontrados na literatura, e modelar o equilíbrio ternário dos sistemas visando a geração de informações importantes tanto para literatura quanto para processos industriais.

Com isso, a dissertação está dividida em quatro capítulos, abordando a revisão bibliográfica conceitos importantes acerca do assunto; os materiais e métodos utilizados, a modelagem termodinâmica adotada e os resultados encontrados com as devidas discussões dos comportamentos. Por último, apresentam-se as conclusões e possíveis sugestões para futuros trabalhos.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Este capítulo tem objetivo de contextualizar conceitos importantes sobre o presente trabalho, realizando uma breve revisão dos aspectos referentes ao álcool, processo de produção e dados de equilíbrios existentes na literatura.

2.1 Álcool isopropílico

O álcool isopropílico (IPA), conhecido como 2-propanol ou isopropanol, é um líquido incolor extremamente inflamável, que apresenta miscibilidade completa em água, etanol, acetona, clorofórmio e benzeno, além de possuir o odor característico dos álcoois em geral (INCHEM, 1990). A cadeia ramificada deste álcool apresenta três átomos de carbono, exemplificando um típico álcool secundário. Na Figura 1 é mostrada a estrutura química deste composto.

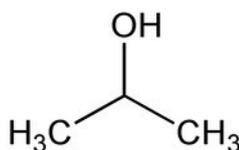


Figura 1. Estrutura molecular do álcool isopropílico. Adaptado de MERCK, 2013.

Esse composto é representado pela fórmula molecular C_3H_8O , apresenta uma densidade de 0,786 g/mL a 293,15 K, tem massa molecular de 60,10 g/mol, ponto de fusão de 363,15 K, ponto de ebulição de 355,75 K, ponto de fulgor de 285,15 K e pKa igual a 16,5 (MERCK, 2013). Além disso, este álcool possui a temperatura crítica de 508,15 K e a pressão crítica de 4760 kPa (POLING, PRAUSNITZ e O'CONNELL, 2001).

A toxicidade deste álcool é relativamente baixa nos humanos, visto que o isopropanol se converte rapidamente em acetona, que se trata de um produto comum nos processos metabólicos naturais do corpo (GOMES, 2016). Caso ocorra uma exposição em excesso ao álcool isopropílico, sintomas como irritação nos olhos, nariz e garganta podem ser observados, porém não exibem tanto perigo, pois desaparecem ao fim do tempo de exposição (DUTIA, 2012).

O isopropanol possui diversas aplicações nos mais diferentes ramos da indústria como indicado na Tabela 1. Dentre os quais, destacam-se a utilização na extração e purificação de produtos naturais, na síntese de polímeros, na remoção de tintas, na limpeza de circuitos

eletrônicos, em produtos farmacêuticos e cosméticos, e na maioria dos aerossóis utilizados no dia a dia, como por exemplo, desodorantes e repelentes.

Tabela 1. Aplicações do álcool isopropílico. Adaptado de DUTIA, 2012.

Função	Aplicação
Solvente de processo	<ul style="list-style-type: none"> • Extração e purificação de produtos naturais, como óleos vegetais e animais, resinas, aromatizantes, vitaminas, algas e alginatos; • Purificação, cristalização e precipitação de produtos químicos orgânicos
Solvente de revestimento e de corante	<ul style="list-style-type: none"> • Polímeros sintéticos como vernizes fenólicos e lacas nitrocelulose; • Cimentos, tintas e primers;
Agente de limpeza e secagem	<ul style="list-style-type: none"> • Fabricação de peças eletrônicas, para metais, filmes e papéis fotográficos, em limpadores de vidro, sabões e detergentes líquidos, aerossóis;
Solvente em preparações de uso tópico	<ul style="list-style-type: none"> • Produtos farmacêuticos, como o álcool de fricção; • Cosméticos: tônicos capilares, perfumes, loções para a pele, lavagem de tintura de cabelo, desodorantes e shampoos.
Solvente em aerosol	<ul style="list-style-type: none"> • Produtos de limpeza, ceras, pomadas, tintas, repelente de insetos, sprays de cabelo, desodorantes, purificadores de ar; • Produtos médicos e veterinários: antissépticos, fungicidas para os pés, inseticidas para casa e jardim.

O álcool isopropílico também pode ser usado na fabricação de derivados de grande interesse econômico como os éteres diisopropílicos, os ésteres isopropílicos e as aminas

isopropílicas que são largamente utilizadas na indústria de cosméticos, em solventes de tintas e herbicidas, respectivamente (GOMES, 2016).

Como observado, o IPA tem muitos usos na indústria farmacêutica e similares; em 2010, consumiu-se mundialmente cerca de 46.000 toneladas deste composto. Estes números são elevados, pois este álcool atua na produção de muitos produtos farmacêuticos intermediários, como o iohexol e o cloranfenicol, bem como na produção de amoxicilina e de piracetam. No âmbito médico, é usado para a esterilização e desinfecção de superfícies em hospitais. Na indústria alimentícia é aplicado em unidades de processamento e durante a extração de pectina. O IPA é também utilizado como um solvente inerte visando a redução da inflamabilidade de revestimentos durante armazenamento e transporte (DUTIA, 2012).

Outros derivados do IPA, importantes para a indústria cosmética e petroquímica, são: o miristato, o laurato e o palmitato de isopropila. O miristato de isopropila possui propriedades lubrificantes e emolientes tornando-o um destaque em várias aplicações cosméticas, como em shampoos e loções. A principal utilização do palmitato de isopropila é como agente espessante, compondo loções que aderem facilmente à pele. Por fim, o laurato de isopropila tem uso cosmético e também serve como aditivo de óleos lubrificantes (GOMES, 2016).

Devido à vasta aplicabilidade do 2-propanol, este produto possui uma alta demanda internacional. Hoje, a produção mundial de isopropanol alcança 2,7 milhões de toneladas por ano, onde cerca de um terço é produzido pelos Estados Unidos, aproximadamente 840 mil toneladas por ano, seguido pela Ásia, com 800 mil toneladas por ano (DUTIA, 2012). No quesito consumo, os asiáticos lideram com 780 mil toneladas utilizadas por ano, como ilustrado da Figura 2. As maiores indústrias produtoras de isopropanol são a holandesa Royal Dutch Shell PLC, as americanas ExxonMobil Chemical Company e Dow Chemical Company e a sul-africana Sasol Ltd, (ANGELIS, 2013).

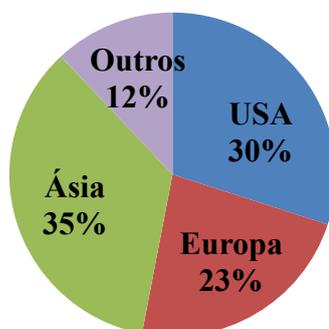


Figura 2. Consumo global de IPA em 2012. Adaptado de DUTIA, 2012.

Segundo o Comex Stat (2018), entre 2012 e 2017, o Brasil importou, aproximadamente, 89 milhões de kg líquidos de isopropanol, sendo a grande maioria advinda de países líderes de produção, como China, Estados Unidos e outros países europeus. Por outro lado, apenas 1 milhão e 500 mil kg líquidos foram exportados para países sul-americanos em sua grande maioria. Estes dados mostram que o Brasil possui uma grande demanda de 2-propanol, porém o importa ao invés de produzi-lo dentro de seu território, principalmente devido às dificuldades encontradas nas etapas de purificação deste álcool produzido industrialmente.

2.2 Produção de álcool isopropílico

As duas maiores rotas comerciais para produção de isopropanol são a hidratação direta e indireta do propileno. Existe também a produção através da hidrogenação da acetona, porém esta tecnologia é utilizada por poucas indústrias, pois este processo só se faz viável quando se tem acetona disponível em excesso.

2.2.1 Hidrogenação da acetona

Este processo pode ser conduzido em fase líquida utilizando catalisadores de níquel Raney em um leito fixo, buscando o aumento da seletividade no processo e alcançando, desta forma, conversões de 99,9% da acetona alimentada são obtidas (FUKUHARA *et al.*, 1991 apud PAPA, 2011).

É importante dizer que não é necessário que a acetona utilizada seja totalmente pura. Esta técnica é considerada muito vantajosa apenas em locais onde se tem acetona em excesso disponível na forma de subproduto, como por exemplo, durante um processo de produção de cumeno, que consiste em um processo complicado e com diversas etapas (PAPA, 2011). Há indícios de que algumas empresas na Europa e no Japão que ainda utilizam essa tecnologia antiga na produção de álcool isopropílico (WEISSERMEL e ARPE, 2003).

2.2.2 Hidratação direta do propileno

Segundo Papa (2011), a hidratação direta do propileno é utilizada comercialmente desde a década dos anos 50. As altas pressões e temperaturas amenas sobre um catalisador de leito fixo acidificado caracterizam esse processo, fazendo com que a reação de equilíbrio exotérmico, indicada na Figura 3, seja deslocada para a direita. A principal diferença entre os processos de hidratação diretos e indiretos são as pressões elevadas necessárias para o propileno reagir

diretamente com a água (LOGSDON e LOKE, 2000). Hoje, três tipos de métodos de produção através da hidratação direta são praticados industrialmente.



Figura 3. Reação geral da hidratação direta do propileno. Adaptado de LOGSDON e LOKE, 2000.

2.2.3 Hidratação indireta do propileno

O método da hidratação indireta consiste em uma reação dividida em duas etapas reacionais entre o propileno e o ácido sulfúrico. Segundo Logsdon e Loke (2000), na primeira etapa, como indicado na Figura 4, os ésteres de sulfato mistos, principalmente o hidrogeno sulfato de isopropilo são formados, assim como os sulfatos de diisopropilo.

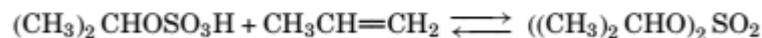
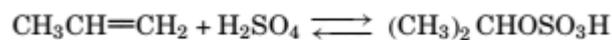


Figura 4. Etapa de esterificação da hidratação indireta. Adaptado de LOGSDON e LOKE, 2000.

E posteriormente, ambos são hidrolisados formando o álcool isopropílico e ácido sulfúrico, ilustrada pela Figura 5.

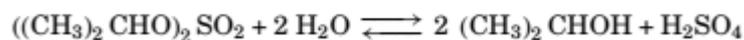
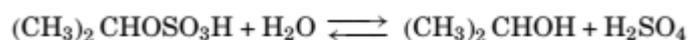


Figura 5. Etapa de hidrólise da hidratação indireta. Adaptado de LOGSDON e LOKE, 2000.

De acordo com Logsdon e Loke (2000), existem dois modos operacionais gerais para conduzir a reação, o processo de ácido forte e o de ácido fraco. No processo de ácido forte, a reação ocorre em concentrações elevadas de ácido sulfúrico, baixas pressões e em temperaturas entre 20 e 30°C. Já no processo de ácido fraco é realizado em uma única etapa com baixa

concentração de ácido, em pressões mais altas e temperaturas entre 60 e 65°C. Este processo obtém álcool isopropílico úmido e converte mais de 93% do propileno alimentado em 2-propanol (LOGSDON e LOKE, 2000).

Assim, um dos principais problemas observados na purificação do isopropanol é separação da água. O aumento de sua pureza, para valores maiores que 99%, geralmente é realizado através da adição de um solvente, formando uma mistura ternária que é enviada a uma coluna de destilação azeotrópica. Um dos solventes mais comumente utilizados é o ciclohexano, ou seja, um solvente orgânico com alto índice de toxicidade (SATO, OHUJI e YAMANOVCHI, 1977).

Em todas as rotas de produção do isopropanol observa-se a dificuldade de uma separação eficiente deste álcool da água. Este comportamento desperta interesse da maioria dos pesquisadores, justificando o motivo deste sistema, em especial, ser estudado desde o final do século XIX.

2.3 Sistema água-álcool isopropílico

O interesse em caracterizar esta mistura, em particular, é extremamente antigo. Os estudos de Thorpe em 1897, Doroshewski em 1910 e Young em 1902 serviram de motivação para Lebo em 1921 estudar o sistema binário formado por água e 2-propanol. Assim como os três autores previamente citados, o pesquisador estudou soluções aquosas de álcool isopropílico, pois acreditava na necessidade de conhecer a relação entre a composição da solução e dos vapores envolvidos com a gravidade específica e o ponto de ebulição da mistura.

Logo, Brunjes e Bogart, em 1943, realizaram um estudo parecido focando apenas no estudo do equilíbrio líquido-vapor deste sistema. Nele foi confirmado que esta mistura apresenta um ponto de azeótropo em uma composição de, aproximadamente, 69% molar de álcool isopropílico, como ilustrado no diagrama de equilíbrio, na Figura 6.

O termo azeótropo, de origem grega, pode ser traduzido como “aquele que não sofre mudança ao ferver” (WIDAGDO e SEIDER, 1996). Logo, um azeótropo ocorre quando uma mistura em determinada concentração, temperatura e pressão apresenta a mesma composição tanto na fase vapor quanto na fase líquida, ou seja, se comporta como uma única substância líquida com ponto de ebulição constante.

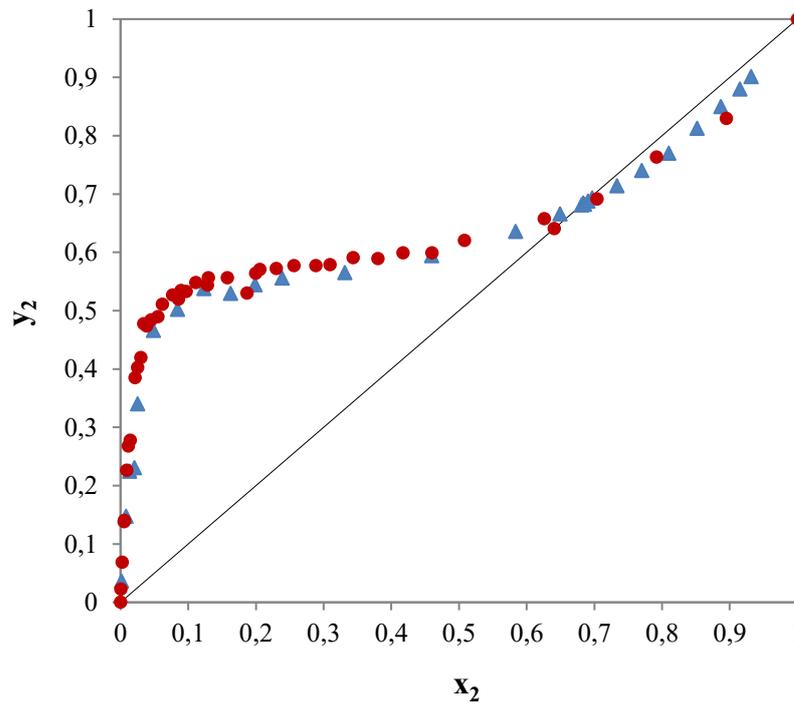


Figura 6. Curva de equilíbrio líquido-vapor do sistema água(1)-isopropanol (2) a 101,3 kPa. Adaptado de BRUNJES e BOGART, 1943 (■) e LEBO, 1921 (●).

Este comportamento pode ocorrer em decorrência de interações não-ideais entre moléculas de dois ou mais tipos, ou seja, desvios negativos ou positivos da Lei de Raoult, ocasionando pontos de ebulição de máximo ou de mínimo. Por outro lado, o desvio em relação à Lei de Raoult pode não ser o suficiente para o surgimento de um azeótropo. A diferença entre os pontos de ebulição dos componentes puros deve ser suficientemente pequena para que exista a possibilidade do aparecimento de uma temperatura de mínimo ou de máximo. Componentes com pontos de ebulição próximos e pequenos desvios em relação à idealidade, podem formar azeótropo. O azeótropo deste trabalho é classificado como um azeótropo de mínimo em temperatura, pois a mistura azeotrópica, 2-propanol e água, apresenta uma temperatura de bolha inferior às temperaturas de ebulição dos componentes puros da mistura.

Diante disso, percebe-se que a separação total dos componentes de uma mistura azeotrópica torna-se impossível através de uma destilação simples, fazendo com que métodos alternativos devam ser utilizados para que se consiga separar completamente as substâncias envolvidas na formação do azeótropo em questão.

2.4 Métodos de separação

Atualmente, algumas misturas azeotrópicas têm sido acumuladas em zonas industriais, principalmente pela dificuldade de reutilização das mesmas. Estas atitudes evidenciam o desperdício de material e o prejuízo ao meio ambiente que ocorrem devido a impossibilidade de uma futura reaplicação destas matérias primas (TAVARES, 2018). Desta forma, o foco na quebra de sistemas que possuem comportamento azeotrópico motivou o desenvolvimento de várias técnicas de separação, como a destilação azeotrópica, a destilação extrativa, a pervaporação e a extração líquido-líquido (PEREIRO *et al.*, 2012).

A destilação azeotrópica é um processo que envolve a formação de um azeótropo para efetuar a separação desejada. O azeótropo pode ser formado pela adição de um terceiro componente, solvente, ao sistema. Por exemplo, Wang *et al.* (2008) utilizaram ciclohexano e Pienaar *et al.* (2014) utilizaram isooctano, como solventes durante a destilação azeotrópica e ambos alcançaram a quebra completa do azeótropo formado pelo 2-propanol e a água. Os resultados obtidos demonstraram que esta técnica possui como grandes vantagens, a remoção eficiente de componentes mais voláteis em concentrações diluídas e a possibilidade de ser mais eficiente em termos de capital e energia do que outros processos (GUTIERREZ-HERNANDEZ, 2013). Entretanto, a necessidade de se remover o agente de arraste adicionado, se torna uma fonte extra de consumo de energia.

A destilação extrativa, diferentemente da destilação azeotrópica, é o processo mais comum para remover um dos componentes no sistema azeotrópico (GUEDES, 2006). Esta tecnologia é amplamente utilizada para a separação de misturas azeotrópicas formadas por componentes com pontos de ebulição próximos. Na destilação extrativa, o solvente adicionado altera a volatilidade relativa dos componentes puros, sem a necessidade de formação de novos azeótropos resultando em uma separação menos complexa (GUTIERREZ-HERNANDEZ, 2013). O solvente adicionado deve possuir um alto ponto de ebulição e também deve ter alta seletividade (LEI, 2017). Assim, Zhang *et al.* (2015) e Orchillés *et al.* (2017) utilizaram líquidos iônicos, como solventes, no estudo do equilíbrio líquido-vapor do sistema isopropanol-água para gerar informações importantes em uma destilação extrativa. Ambos obtiveram sucesso na quebra completa do azeótropo e descobriram as condições ótimas para o processo.

Esta técnica apresenta vantagens como, a necessidade de menos solvente em comparação com a destilação azeotrópica e a facilidade de operação e controle. Por outro lado, o alto gasto de energia, a baixa eficiência da separação para matérias-primas de ampla faixa de ebulição e

impossibilidade de utilização em materiais termicamente sensíveis são exemplos de desvantagens observadas neste tipo de processo (GUTIERREZ-HERNANDEZ, 2013).

A pervaporação é usada para separação e concentração de misturas líquidas, especialmente de azeótropos aquosos-orgânicos (KANEHASHI e NAGAI, 2017). Neste processo, a membrana remove o permeado, rico no composto de interesse, na forma de vapor e retém o composto indesejado (TABERNER e CUNHA, 2010). Esta separação é induzida pela diferença na pressão parcial dos componentes nos dois lados da membrana. Por ser um processo econômico, seguro e ecológico, a pervaporação é considerada uma alternativa promissora às tecnologias convencionais de separação intensiva de alta energia que utilizam solventes, como destilação extrativa ou azeotrópica (PENG, VANE e LIU, 2003).

A fabricação de membranas adequadas com elevada permeabilidade, ótima seletividade e resistência mecânica suficiente é a chave para que o processo de pervaporação apresente bons resultados. Zafar *et al.* (2011) e Khosravi *et al.* (2012) purificaram uma solução aquosa de isopropanol utilizando, respectivamente, membranas de acetato celulósico com aditivos poliméricos e uma de poliimida aditivada com zeólitas e ambos obtiveram a pureza máxima do álcool. A aplicabilidade preferencial a soluções com baixas concentrações (HERNANDES, 2015), o alto custo com implementação e manutenção bem como o tempo de vida útil da membrana são algumas desvantagens observadas neste processo (MANDAL e KULKARNI, 2011).

2.4.1 Extração líquido-líquido

A extração líquido-líquido (ELL) é utilizada para separar os componentes de uma mistura líquida homogênea ao adicionar um solvente. As diferenças nas propriedades químicas dos componentes da alimentação, tais como diferenças na polaridade e no caráter hidrofílico/hidrofóbico, em relação ao solvente são exploradas (GUTIERREZ-HERNANDEZ, 2013). Resumidamente, os componentes no material alimentado, consistindo em fases líquidas, são separados quando o terceiro líquido, também conhecido como solvente, é adicionado ao processo. Ao adicionar este novo componente que é insolúvel, ou parcialmente miscível, na alimentação, uma nova fase é formada. Na Figura 7 percebe-se que o componente a ser extraído durante o processo, denominado soluto, é transferido para o extrato juntamente com o solvente, enquanto o componente indesejável da alimentação, chamado de diluente ou co-solvente, é separado e segue para o refinado (DAHAL, MORIAM e SEPPÄLÄ, 2016).

Durante o processo, duas fases líquidas são formadas e os componentes são distribuídos de maneira diferente nas fases extrato e refinado e a diferença nas composições das fases facilita a transferência de massa (DAHAL, MORIAM e SEPPÄLÄ, 2016). Esta distribuição dos componentes na fase aquosa e orgânica é governada pelo coeficiente de distribuição. Esse valor fornece uma medida quantitativa de como um composto orgânico se distribuirá entre as fases aquosa e orgânica. Este coeficiente é a razão entre a solubilidade do soluto dissolvido na fase orgânica e a solubilidade do soluto dissolvido na fase aquosa (CARREIRA, 2012). Isto significa que, quanto maior o valor do coeficiente de distribuição, maior a quantidade de soluto na fase extrato. Caso, os pontos de ebulição dos componentes separáveis variem, a extração se torna mais benéfica. Outro fator que facilita a extração é a diferença na densidade, assim quanto maior a diferença na densidade entre as fases, o processo de extração é mais rápido (DAHAL, MORIAM e SEPPÄLÄ, 2016).

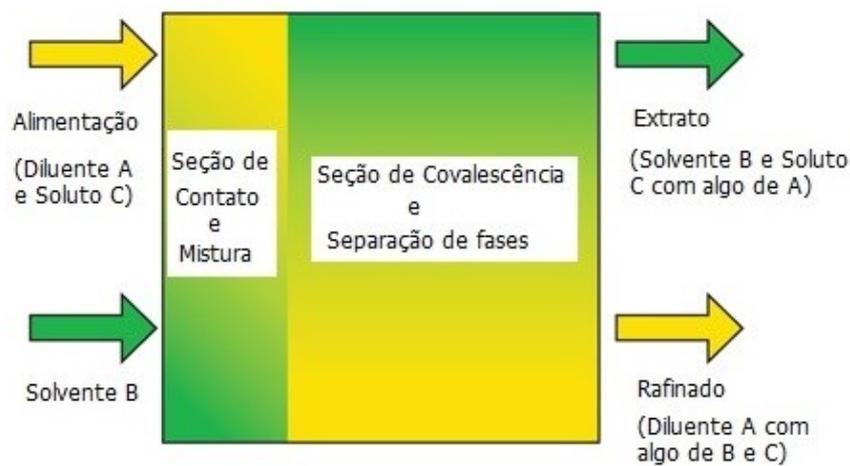


Figura 7. Unidade de extração líquido-líquido com duas correntes de entrada (a corrente de alimentação e o solvente) e duas correntes de saída (o refinado e o extrato). Adaptado de KOCH e SHIVELER, 2015.

A extração líquido-líquido pode ser realizada em contracorrente ou em co-corrente. Ao se utilizar o fluxo em co-corrente, o método é limitado a um estágio por extração, ao passo que em contracorrente é controlado como múltiplos estágios por unidade.

A extração líquido-líquido é considerada um processo eficiente para a remoção de poluentes ou produtos de uma mistura aquosa. Algumas vantagens deste processo são a sua eficácia para compostos com altos pontos de ebulição, mesmo em baixas concentrações, misturas

azeotrópicas e com certa sensibilidade ao calor, como grandes moléculas orgânicas. Por outro lado, como todo método de separação apresenta certas desvantagens, como o grande consumo de solventes potencialmente tóxicos e etapas adicionais de purificação (DAHAL, MORIAM e SEPPÄLÄ, 2016). A extração líquido-líquido é, na maioria das vezes, apenas a etapa inicial, pois o extrato comumente necessita de uma purificação posterior. Outras operações unitárias, como a destilação, cristalização ou segunda extração, são necessárias para purificar os fluxos de extrato e refinado e isolar os produtos desejados. Isso pode influenciar fortemente o custo do projeto e deve ser levado em consideração ao planejar um processo eficiente em geral (BACKHURST, RICHARDSON e HARKER, 2015).

Os estudos que merecem destaque são os feitos por Wang *et al.* (2012) e Cháfer *et al.* (2013), onde o primeiro analisou o potencial do 2-metil-1-propanol e o segundo, o do 4-metil-2-pentanona, como solventes na quebra do azeótropo formado entre água e 2-propanol, bem como o efeito da temperatura no equilíbrio. Os tempos de agitação e descanso no estudo de Wang *et al.* (2012) foram 1 e 20 h, respectivamente. Já no trabalho de Cháfer *et al.* (2013), agitou-se a mistura durante 5 h e, após isso, a mesma repousou durante 24 h para que atingisse o equilíbrio. Os dois trabalhos usaram modelos de NRTL e UNIQUAC para a modelagem e os mesmos apresentaram baixos desvios. Cháfer *et al.* (2013) obtiveram os melhores resultados utilizando NRTL e UNIQUAC na modelagem e, além disso, obteve uma seletividade de aproximadamente 85 e conseguiu mensurar coeficientes de distribuição entre 3 e 7. Em ambos os estudos, concluiu-se que os respectivos solventes eram adequados para o processo e que o aumento da temperatura acarretava uma redução da região de imiscibilidade.

Swanepoel e Schwarz (2017) compararam os solventes orgânicos, ciclohexano e o isooctano, durante uma extração líquido-líquido cujo objetivo era a desidratação do isopropanol, visando o estudo do efeito da temperatura na região de imiscibilidade do sistema. Neste estudo, os tempos de agitação e descanso foram divididos da seguinte maneira: primeiramente 1 h no banho térmico; posteriormente 10 repetições de 15 s de agitação vigorosa; mais 2 h de banho térmico; novamente 10 repetições de 15 s de agitação vigorosa e, por fim, 15 h de descanso. Ao final da análise, percebeu-se que a temperatura mostrou influência no conteúdo de álcool entre as fases. Com o aumento, a quantidade de álcool na fase orgânica cresceu, enquanto a quantidade na fase aquosa diminuiu. Os modelos utilizados para correlacionar os dados foram o NRTL e o UNIQUAC e ambos apresentaram resultados ruins provavelmente devido à complexidade das forças intermoleculares entre moléculas polares e a alteração destas com a temperatura. De forma

conclusiva, o ciclohexano mostrou-se o melhor solvente na simulação, pois sua temperatura se eleva, aumentando a recuperação de água na desidratação do isopropanol.

Durante a revisão encontraram-se solventes verdes, assim como solventes tóxicos. O desafio consiste que os solventes verdes são extremamente caros, principalmente na etapa de produção e purificação dos mesmos, enquanto os solventes orgânicos tóxicos são extremamente nocivos à saúde humana e ao meio ambiente. Assim, a busca de técnicas alternativas de baixo custo que gerem o mínimo de impacto negativo, tanto para o soluto a ser particionado quanto para o meio ambiente, que podem vir a substituir a técnica convencional de extração líquido-líquido têm sido estudadas (PIMENTEL *et al.*, 2017).

Desta maneira, surge a extração líquido-líquido a partir de sistemas aquosos bifásicos (SAB's), onde em comparação às técnicas tradicionais de extração líquido-líquido, esta foi desenvolvida para evitar o tratamento utilizando altas quantidades de solventes orgânicos. Este novo método de separação apresenta como vantagens a baixa tensão interfacial, alta compatibilidade da molécula alvo por uma das fases e viabilidade de aplicação em larga escala (GUO *et al.*, 2012).

2.5 Sistema Aquoso Bifásico (SAB)

Em 1956, o bioquímico sueco P. A. Albertsson realizou pesquisas e percebeu o potencial da utilização de SAB's formados por polímero/sal e polímero/polímero visando a separação de células, proteínas e particulados celulares. Desta forma, os estudos neste ramo têm ganhado importância, fazendo com que o uso dos SAB's se transforme em uma ferramenta eficiente na extração e purificação de antibióticos (WANG *et al.*, 2010), de biomoléculas (PORTO *et al.*, 2008), íons metálicos (BULGARIU e BULGARIU, 2008), compostos fenólicos (XAVIER *et al.*, 2013) e corantes (SANGLARD *et al.*, 2018), bem como na separação de proteínas (SARAVANAN *et al.*, 2008) e células (KAMIHIRA e KUMAR, 2007).

Pode-se definir que o SAB ocorre quando duas substâncias químicas diferentes em solução aquosa, misturadas em determinada concentração e temperatura, formam um sistema de duas fases imiscíveis (LU *et al.*, 2013). Segundo Sanglard *et al.* (2018), os SAB's são um tipo de extração líquido-líquido, mas apresentam outras vantagens em comparação a técnica convencional como, por exemplo, um menor custo, uma baixa toxicidade e a possibilidade de aplicação em grande escala. Geralmente, as fases deste sistema são formadas, tradicionalmente, por dois polímeros (ALBERTSSON *et al.*, 1987) ou um polímero e um sal (BASKARAN *et al.*,

2017). Porém, nos últimos anos, os líquidos iônicos (LI *et al.*, 2010) têm sido aplicados como substitutos aos formadores de fases convencionais.

Entretanto, tornou-se difícil a utilização dos SAB's devido ao encarecimento do processo ao usar líquidos iônicos ou polímeros. Assim, o desenvolvimento de sistemas de baixo custo se tornou uma motivação nessa área fazendo com que os solventes orgânicos hidrofílicos, como o álcool isopropílico, ganhassem destaque por seu preço acessível frente aos agentes de fases citados anteriormente (LU *et al.*, 2013). Neste contexto, os sistemas aquosos bifásicos, formados através de um sal e um álcool, começaram a chamar atenção devido a uma série de vantagens como a baixa viscosidade, o alto potencial de reciclagem dos agentes de fase e uma maior polaridade quando comparado aos solventes orgânicos convencionais, utilizados na extração líquido-líquido (PIMENTEL *et al.*, 2017).

2.5.1 Mecanismo de separação

Para entender melhor o mecanismo que possibilita a separação do SAB, é preciso compreender as propriedades físico-químicas dos componentes, assim como a interação que se estabelece entre os mesmos. O aparecimento de duas fases no sistema composto por álcool, sal e água pode ser explicado através do efeito “*salting out*” produzido pelo sal. Este efeito acarreta na redução da solubilidade do álcool em razão das moléculas de água preferirem os íons dos sais (LIU *et al.*, 2006). Para a escolha dos componentes que irão constituir o sistema, deve-se levar em consideração a compatibilidade entre o sal e o álcool. Segundo Wang *et al.* (2010), essa habilidade pode ser estimada com o auxílio da teoria do volume de exclusão efetivo (VEE), que representa a capacidade dos sais em promover o efeito “*salting out*”. Seguindo esta ideia, a conclusão obtida pelo autor é que, quanto maior for este parâmetro, maior a habilidade de se separar as fases.

Outra característica importante para a formação do SAB é a capacidade de polarização dos compostos. Logo, como a habilidade da água de se polarizar é maior do que a dos álcoois, portanto, o sal terá maior afinidade pela água. Além da interação entre álcool e sal, a interação entre as moléculas de álcool é muito importante. Quanto maior for o grau de força desta interação, maior a facilidade de exclusão do álcool hidrofílico da fase salina para a fase alcóolica (WANG *et al.*, 2010).

Ao contrário do etanol ou do metanol, o álcool isopropílico separa-se, mais facilmente, de uma solução aquosa através do efeito de “*salting out*”. Isto ocorre, pois o isopropanol apresenta uma cadeia carbônica maior que os outros dois álcoois, provocando uma menor

afinidade para compostos polares. Desta forma, o álcool isopropílico pode ser separado da sua solução aquosa pela adição de sais, pois apresenta uma solubilidade muito menor em soluções salinas do que em água pura, proporcionando uma camada distinta rica em álcool (PIMENTEL, 2016).

As interações intermoleculares entre os formadores do sistema influenciam no processo de formação das duas fases da mistura entre as soluções aquosas. Todas as propriedades físico-químicas presentes em ambas as fases como, por exemplo, a distribuição de diferentes componentes do sistema, a relação do volume entre as fases, a diferença de potencial elétrico, são diretamente dependentes destas interações. Para cada SAB, duplas de componentes possuirão interações favoráveis termodinamicamente, ao passo que outros pares apresentarão interações desfavoráveis, aumentando assim a energia livre de Gibbs do sistema. É importante dizer que estas interações apresentam grande dependência do estado termodinâmico do sistema (SILVA e LOH, 2006).

Diversos fatores influenciam o “*split*” de fases de um SAB, alguns deles são: a temperatura, o tamanho da estrutura molecular dos constituintes, a natureza, o pH e a natureza do eletrólito presente no sistema bifásico (BANIK *et al.*, 2003). Para aplicação do SAB, visando um processo extrativo de determinado composto, é de suma importância que se conheça, de forma prévia, seu diagrama de fases, que consiste na representação gráfica da composição onde ocorre a formação de duas fases em equilíbrio termodinâmico.

2.5.2 Diagrama de fases

Especificamente, cada tipo de SAB apresenta seu próprio diagrama de fases, cujos dados de equilíbrio termodinâmico estão à temperatura e pressão fixas (HATTI-KAUL, 2000). Essa representação gráfica fornece informações importantes para o estudo de técnicas de separação, pois são utilizados como ferramenta inicial, visando obter um ponto de partida para um projeto industrial de extração (KABIRI-BADR e CABEZAS JR., 1996). O conhecimento das concentrações necessárias para a obtenção de um sistema de duas fases em equilíbrio e da proporção de seus volumes são os principais dados deste tipo de diagrama (RAJA *et al.*, 2012).

Sabendo que as interações entre os componentes formadores dos SAB's determinam a composição das fases e afetam o equilíbrio termodinâmico, é correto afirmar que este comportamento, segregativo ou associativo, origina os diagramas de fases representados graficamente em coordenadas retangulares ou triangulares (SILVA e LOH, 2006). Ao observar o diagrama tradicional de equilíbrio líquido-líquido, apresentado na Figura 8a, percebe-se que a

fração de água se encontra do lado direito do triângulo equilátero, enquanto a escala do lado esquerdo remete a fração do componente 1 e a base indica a quantidade de componente 2 na mistura. Na Figura 8b, a fração do componente 1, geralmente o sal, é representado no eixo vertical e a fração do outro componente, comumente o álcool, no eixo horizontal. A quantidade de água, ou do terceiro componente, é calculada por diferença. No diagrama, a curva que divide a região bifásica da monofásica é chamada de curva binodal, curva de equilíbrio ou curva de solubilidade, e representa as composições de equilíbrio, nas quais forma-se um sistema bifásico (MARTINS *et al.*, 2009)

Logo, as linhas de amarração, conhecidas como “*tie-lines*”, são determinadas a partir dessa curva divisória e unem as composições das duas fases em equilíbrio no diagrama. Quaisquer grupos de pontos de composição global que se encontrem na região heterogênea e na mesma linha de amarração, fornecerá fases superiores e inferiores que possuirão propriedades termodinâmicas intensivas iguais e as extensivas distintas e variáveis (SILVA e LOH, 2006). Para um sistema ideal, quanto mais próximo do ponto crítico a composição global se encontrar, menor o tamanho da linha de amarração (PÖRTSH, 2011) e menor a diferença entre as propriedades físico-químicas das fases; isso quer dizer que, teoricamente nesse ponto, as propriedades de ambas as fases são idênticas. Nas regiões próximas ao ponto crítico, mínimas alterações na composição podem acarretar mudanças significativas, como a mudança da região de equilíbrio onde o sistema se localiza (ALBERTSSON *et al.*, 1987).

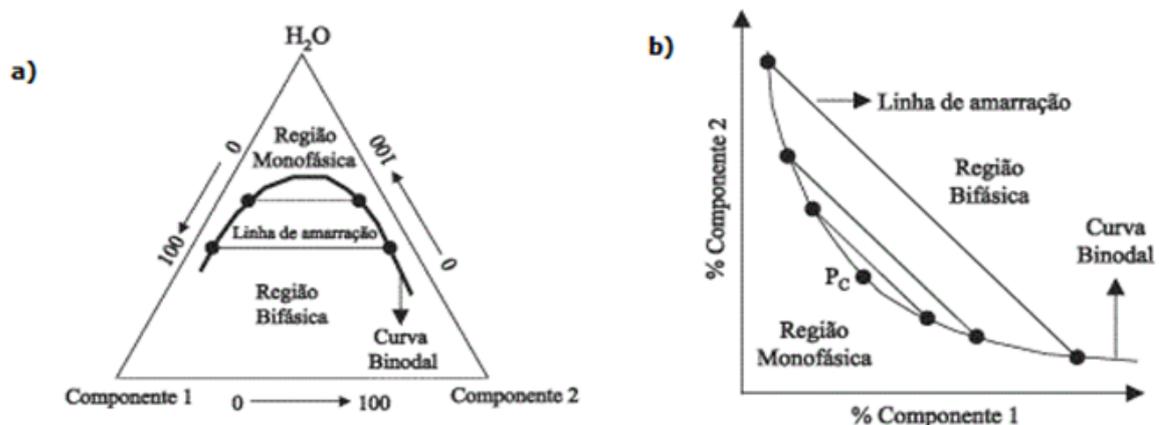


Figura 8. Diagramas de fases para sistemas aquosos bifásicos, expresso em (a) coordenadas triangulares e (b) retangulares. Adaptado de SILVA e LOH, 2006.

2.5.3 Sais inorgânicos do sistema

Devido ao isopropanol, apresentar um melhor potencial para a formação de um SAB na presença de um sal inorgânico (PIMENTEL *et al.*, 2017), esta técnica pode ser aplicada para desenvolver esse trabalho, cujo objetivo é a separação entre uma mistura azeotrópica formada por álcool isopropílico e água. Na literatura existem diversos sais inorgânicos que veem sendo usados como constituintes de SAB's; entretanto, neste trabalho foi utilizado, especificamente, o nitrato de sódio, acetato de sódio e sulfato de sódio, cujas algumas propriedades são apresentadas na Tabela 2.

Tabela 2. Propriedades dos sais de sódio utilizados no trabalho. Adaptado de MERCK, 2019.

Propriedades	Sais		
	Sulfato de sódio	Acetato de sódio	Nitrato de sódio
Massa molar anidro (g/mol)	142,04	82,03	84,99
Densidade a 293,15 K (g/cm ³)	2,7	1,52	2,26
Ponto de fusão (K)	1161,15	597,15 (decomposição)	581,15
Solubilidade em água (g/L)	200	365	874
Valor do pH (50 g/L, H ₂ O, 293,15 K)	5,2 - 8,0	7,5 - 9,2	5,5 - 8,0

O sódio é um cátion importante para a saúde humana, pois atua na contração dos músculos, na transmissão nervosa e na regulação de fluidos do organismo. Muitos maratonistas, por exemplo, se preocupam com a reposição de sódio durante as competições a fim de evitar a hiponatremia. Este transtorno ocasionado por falta de sódio apresenta sérios sintomas como desorientação, anorexia, náuseas, dores de cabeça e agitação. As fontes naturais deste eletrólito em sua grande maioria são provenientes de seus diversos sais.

Um destes sais é o sulfato de sódio (Na₂SO₄) que apresenta a cor branca, além de ser cristalino e solúvel em água. Este sal é derivado do ácido sulfúrico e não possui caráter tóxico nem inflamável. Tem larga aplicação industrial, em particular nas indústrias têxtil, de papel,

detergente e vidro. Devido a sua alta solubilidade, deve-se evitar que o sulfato de sódio entre em corpos de águas, pois pode elevar substancialmente o pH do meio aquático.

O acetato de sódio, também conhecido como etanoato de sódio, é um composto cristalino incolor e de fórmula NaCH_3COO . Normalmente, é comercializado na forma de sal anidro ou trihidratado e de ambas as formas são solúveis em água. Este sal pode ser usado na indústria têxtil, na galvanização, na produção de borracha sintética e na indústria alimentícia.

O custo baixo, a facilidade de obtenção e manipulação, e a baixa toxicidade tornam o nitrato de sódio um sal interessante de se trabalhar. Além disso, este sal possui uma infinidade de aplicações industriais, tanto em solução, como na fabricação de fertilizantes e na aquicultura de camarões, como anidro, na conservação de alimentos e na formulação de combustíveis de foguetes. A fórmula molecular deste sal cristalino, inodoro e incolor, é NaNO_3 e apresenta ótima solubilidade em água.

Durante a revisão notou-se que o estudo do equilíbrio líquido-líquido, utilizando álcoois e sais inorgânicos, começou a crescer nos últimos anos, pois a grande maioria dos trabalhos encontrados são relativamente atuais. Dentre os artigos estudados para o desenvolvimento deste trabalho, os mais importantes serão apresentados na próxima seção.

2.5.4 Estudo do equilíbrio líquido-líquido de SAB's formados por álcoois e sais

Nesta seção serão citados alguns estudos relacionados a proposta deste presente trabalho. Alguns fatores que influenciam o equilíbrio termodinâmico dos SAB's como temperatura, o sal inorgânico usado e o álcool hidrofílico adotado também serão apresentados.

Wang *et al.* (2010) estudaram os SAB's formados por etanol e três sais, sendo eles o fosfato de potássio (K_3PO_4) e os citratos de potássio ($\text{K}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$) e sódio ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$). Os experimentos foram realizados a pressão atmosférica e 298,15 e 313,15 K, visando avaliar a influência da temperatura no equilíbrio, bem como a força do efeito “*salting-out*” de cada sal. Para realizá-los, utilizou um frasco cônico de 50 cm^3 e um método titulométrico (método de ponto de névoa) para a determinação da curva binodal. Wang *et al.* (2010) utilizaram a técnica de titulação gerando soluções salinas de concentrações conhecidas e gotejando etanol até a formação de uma solução turbida, indicando a formação de duas fases. Como conclusão, Wang *et al.* (2010) obtiveram os melhores resultados para o fosfato em comparação aos citratos, visto que se descobriu que a diferença da força do efeito “*salting-out*” entre os ânions era maior quando comparada às dos cátions salinos. Quanto à temperatura, não foi observado nenhum efeito significativo na região heterogênea do equilíbrio. Outra particularidade observada foi a de que

adições de sal e etanol aumentavam o comprimento da linha de amarração e o valor absoluto de sua inclinação.

O trabalho desenvolvido por Guo *et al.* (2012) teve como foco o estudo de diferentes álcoois hidrofílicos e diferentes sais, como constituintes de um SAB. Foram utilizados o etanol, o 1-propanol e o 2-propanol, como álcoois, e o sulfatos de zinco (ZnSO_4) e magnésio (MgSO_4), como sais. A influência dos sais, dos álcoois e da temperatura foram investigados. Todos os experimentos foram realizados a 101,3 kPa em temperaturas de 303,15 e 313,15 K. Para obtenção da curva binodal, foi adotada a mesma técnica que Wang *et al.* (2010), assim como as “*tie-lines*”. Ao término do estudo, concluiu-se que a temperatura não apresentava efeito significativo na localização da curva binodal e que a habilidade de formador de fase dos álcoois, ao se utilizar estes sais, era na ordem de 1-propanol > 2-propanol > etanol. Também foi descoberto que o efeito “*salting-out*” do cátion Zn^{2+} era mais significativa do que o do Mg^{2+} .

O sulfato de amônio, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ foi usado por Feng *et al.* (2011) durante o estudo do equilíbrio líquido-líquido de SAB's compostos por sal e álcool. Neste trabalho estudou-se a influência da temperatura, 298,15 e 333,15 K, na habilidade do 2-propanol e do n-butanol de formar um sistema com duas fases imiscíveis, a pressão atmosférica. Para a determinação das linhas de amarração, misturas ternárias, de composições diferentes, foram agitadas durante 2 h e posteriormente deixadas em repouso por 6 h. A concentração de sal foi encontrada por desidratação da alíquota retirada de ambas as fases, as concentrações de água e álcool foram obtidas de maneiras diferentes para cada um dos álcoois utilizados. Feng *et al.* (2011) concluíram que o aumento da temperatura acarretou uma expansão da zona bifásica e aumentou a inclinação, em módulo, das linhas de amarração.

Em 2015, Sewn Cen Lo *et al.* estudaram o equilíbrio líquido-líquido de SAB's constituídos de diferentes álcoois (etanol, 1-propanol, 2-propanol e 2-butanol) e diferentes sais (acetato de sódio, de potássio e de amônio) a 297,15 K e 101,3 kPa. Para isso, utilizou-se um método de titulação, repetidas vezes, para obtenção das curvas binodais, que consistia no gotejamento de água em 10 g de uma solução bifásica de composição global conhecida, até a formação de apenas uma fase totalmente homogênea. Por outro lado, para a determinação das linhas de amarração, foram pesadas cerca de 20 g do SAB de composição global conhecido e inserido em um tubo de centrífuga de 50 mL. Ao alcançar o equilíbrio, retiraram-se amostras de ambas as fases e as composições foram obtidas por curvas de calibração de condutividade e índice de refração. De forma conclusiva, Lo *et al.* (2015) descobriram que o álcool que apresenta a maior habilidade de formador de fase é o 2-butanol, seguido pelo 1-propanol e, por fim o 2-

propanol. Percebeu-se também que em sistemas com 2-propanol, o íon Na^+ apresenta um efeito “*salting-out*” maior do que o K^+ , ao contrário dos sistemas com 1-propanol. Adicionalmente, descobriu-se que o acetato de amônio, forma um SAB apenas com o 2-butanol e que o etanol não forma um sistema de duas fases com nenhum dos sais estudados no trabalho.

O trabalho realizado por Nemati-Kande *et al.* (2012) consistiu no estudo do equilíbrio líquido-líquido, a pressão atmosférica, de SAB's formados por sulfito de sódio (Na_2SO_3) e álcoois distintos, sendo eles: o 1-propanol, o 2-propanol, o 2-metil-2-propanol e o 2-butanol. A influência do álcool hidrofílico na região de imiscibilidade foi investigada. Neste estudo, determinou-se a curva binodal através do método do ponto de névoa. Inicialmente, certa quantidade de uma solução salina de sulfito de sódio ou de álcool foi adicionada a uma célula de equilíbrio duplamente encamisada para alcançar a temperatura desejada de 298,15 K. Posteriormente, adicionaram-se gotas do outro componente (álcool ou solução salina), a fim de se obter uma solução túrbida. Ao alcançar a turbidez, o peso do componente adicionado era anotado e gotas de água bidestilada eram adicionadas para que a solução retornasse ao aspecto cristalino. Neste ponto, a quantidade de água acrescentada era pesada e um ponto da curva binodal era obtido. Este processo foi repetido, diversas vezes, até atingir uma quantidade de pontos suficientes para a construção da curva. Para a obtenção das linhas de amarração, misturaram-se certas quantidades de álcool puro e solução concentradas de sal em uma célula de vidro e adicionou-se água bidestilada até que fosse possível retirar do sistema bifásico, amostras de, aproximadamente, 10 cm^3 . As amostras foram agitadas a 2400 ciclos/min durante 3 min, postas em um banho termostático a 298,15 K por 1 h, agitadas novamente com a mesma velocidade durante o mesmo intervalo e, finalmente, colocadas em descanso no banho entre 6 e 8 h. Após o descanso, retiraram-se alíquotas das ambas as fases que foram diluídas para análise do índice de refração visando encontrar a concentração de álcool. A concentração do sal nas duas fases foi encontrada através da fotometria de chama. De forma conclusiva, Nemati-Kande *et al.* (2013) descobriram que os álcoois levemente solúveis e com alto ponto de ebulição possuem uma habilidade maior de formar sistemas bifásicos, ou seja, a capacidade dos álcoois estudados de formar um SAB foi da ordem de: 1-butanol, 2-metil-2-propanol, 1-propanol e 2-propanol.

Pimentel *et al.* (2017) estudaram o equilíbrio líquido-líquido de sistemas ternários compostos por isopropanol, água e sulfatos de sódio e magnésio a 101,3 kPa. Pensando em estudar a influência da temperatura na curva binodal e nas linhas de amarração, a temperatura variou em 293,15; 303,15; 313,15 e 323,15 K. Para a obtenção dos pontos binodais, também se utilizou o método do ponto de névoa. Primeiramente, 1,6 g de solução salina foi adicionado em

um tubo de vidro e através da adição de pequenas alíquotas de álcool, aproximadamente 0,05 g, se encontrou uma mistura turbida que indicava a formação de duas fases. Posteriormente, certa quantidade de água destilada foi adicionada para que a solução voltasse ao seu aspecto homogêneo. Ambas as quantidades de álcool e água foram pesadas através de uma balança analítica, e com os valores dos pesos as composições foram calculadas. Este método titulométrico foi repetido até o fim da fase de formação. A determinação das linhas de amarração foi feita através de diferentes SAB's, com cerca de 50 g cada um, introduzidos em tubos de centrifuga de 50 mL. A mistura foi centrifugada a 3000 rpm durante 15 min e depois, a mesma foi mantida em repouso por 24 h. As composições das linhas foram estimadas através da resolução de um sistema de equações não-lineares apresentado no trabalho de Wang *et al.* (2010). De forma conclusiva, Pimentel *et al.* (2017) observaram um aumento da região bifásica apenas na temperatura de 323,15 K para o sistema utilizando sulfato de sódio. Os sistemas com sulfato de magnésio não apresentaram efeito significativo da temperatura. Além disso, ao estudar o efeito “*salting-out*” de ambos os sais, percebeu-se que o cátion Na^+ possui uma habilidade maior de promover a separação de fases, frente ao cátion K^+ . Outro comportamento interessante foi o aumento do comprimento e do valor absoluto da inclinação das linhas com a elevação da composição de álcool e sal.

Em 2018, Sanglard *et al.* analisaram o efeito de diferentes álcoois no equilíbrio líquido-líquido ternário de diferentes SAB's compostos por álcool, água e sulfato de amônia $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ a 298,15 K sob 91 kPa. A grande motivação deste estudo consistia na busca por métodos alternativos para o tratamento de efluentes têxteis ricos em corante. Os álcoois estudados foram o 1-propanol, o 2-propanol e o *tert*-butanol. Os pontos experimentais da curva binodal foram obtidos através do método do ponto de névoa, utilizando uma solução salina de sulfato de amônio de 40% em massa e uma solução aquosa de álcool de 70% em massa. Uma das soluções era adicionada a outra, sob agitação, até o surgimento de uma mistura turbida. Posteriormente, gotejava-se água até alcançar a cristalinidade da solução tornando-a homogênea. O procedimento foi repetido até obter pontos suficientes para a plotagem da curva binodal. Toda esta metodologia foi realizada em uma célula de vidro encamisada, acoplada a banho termostático a 298,15 K. Para encontrar as linhas de amarração, seis composições globais de cada um dos sistemas foram escolhidas e, após agitação intensa, estes tubos foram permitidos alcançar o equilíbrio durante 24 h repousando em um banho na temperatura estudada. Ao fim do processo, as massas da fase superior e da fase inferior foram mensuradas e resolveu-se o mesmo sistema não linear utilizado por Pimentel *et al.* (2017) para que as composições de ambas as fases fossem encontradas. Para

avaliar a eficiência deste processo na remoção do corante, todas as etapas e experimentos que envolviam água destilada foram substituídas por uma solução aquosa de 500 mg/L do corante Remazol Azul Brillhante R. Através de um espectrofotômetro, analisou-se o desempenho deste tratamento. Primeiramente, os autores concluíram que a maior região bifásica observada foi para o *tert*-butanol, seguido do 1-propanol e, por último, o 2-propanol. Quanto à remoção do corante, observou-se que o 2-propanol apresentou uma remoção de, aproximadamente, 87,6% do Remazol Azul Brillhante R. De forma final, concluiu-se também que os SAB's formados por álcool e sal possuem uma baixa viscosidade, alta eficiência de extração, além de promover a separação mais rapidamente quando comparado aos formados por um polímero e um sal. Estas vantagens indicam um grande potencial na aplicação industrial deste tipo de processo no tratamento de efluentes.

Pirahmadi *et al.* estudaram o equilíbrio líquido-líquido do SAB formado por nitrato de sódio (NaNO_3) e 1-butanol, em 2010, e do formado pelo mesmo sal e 1-pentanol, em 2011. Ambos os trabalhos foram realizados a pressão atmosférica e nas temperaturas de 298,15 e 308,15 K, para a investigação de sua influência na região de imiscibilidade. Apenas as linhas de amarração foram estudadas e, para isto, utilizou-se um frasco de vidro (40 cm^3) equipado com uma jaqueta externa de aquecimento. Diversas soluções de volume e massa conhecidas foram preparadas, agitadas por 10 h e mantidas sob repouso por mais 10 h, visando o alcance do equilíbrio termodinâmico. Após isto, amostras foram retiradas de ambas as fases para que as composições fossem obtidas. Os autores concluíram que a temperatura não apresentou influência significativa nas composições das fases em equilíbrio.

2.6 Considerações finais

Ao revisar a literatura, observou-se que, existem diversas técnicas que podem ser utilizadas na separação de mistura azeotrópicas. Entretanto, a maioria das apresentadas neste trabalho possuem desvantagens fortes, como o alto consumo de energia, a não sustentabilidade, a complexidade da unidade, o alto custo e o impacto ambiental. Dentre todos os métodos, o que apresentou mais alternativas aos pontos negativos citados foi a extração líquido-líquido.

Atualmente, os estudos de extração líquido-líquido envolvendo o uso de solventes líquidos é vasto quando comparado ao uso de sais. Entretanto, nos últimos anos, o estudo de SAB's formados por sal-álcool hidrofílico tem aumentado principalmente pelo seu baixo custo. Logo, artigos que estudaram o equilíbrio de SAB's compostos por acetato de sódio e o sulfato de

sódio junto ao álcool isopropílico foram encontrados, entretanto nenhum estudo sobre o sistema 2-propanol + nitrato de sódio + água foi localizado na literatura.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Este capítulo apresenta os materiais que foram usados para a realização do presente trabalho, assim como as metodologias utilizadas na parte experimental. Os aparatos experimentais utilizados neste estudo se encontram no Laboratório de Termodinâmica Aplicada e Biocombustíveis (LTAB), localizado no Departamento de Engenharia Química do Instituto de Tecnologia da Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro (UFRRJ). Este aparato foi usado com a finalidade de se estudar o comportamento do equilíbrio líquido-líquido dos diferentes sistemas ternários propostos. A parte da modelagem termodinâmica foi realizada em Portugal, em parceria com o Laboratório de Processos de Separação e Reação localizado, na Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto (FEUP).

3.1 Materiais

Para a realização dos experimentos desta dissertação, utilizou-se os seguintes reagentes químicos: álcool isopropílico P.A. (com 99,5% de pureza mínima) fornecido pela Proquímios Comércio e Indústria Ltda (Rio de Janeiro, Brasil); nitrato de sódio P.A. (com 98% de pureza mínima) adquirido junto a Isofar Indústria e Comércio de Produtos Químicos Ltda (Duque de Caxias, Brasil); sulfato de sódio PA (com 99% de pureza mínima) e acetato de sódio P.A. (com 99% de pureza mínima) obtidos através da Vetec Química Fina Ltda (Rio de Janeiro, Brasil). Todos estes produtos químicos foram utilizados sem qualquer tratamento adicional. Além dos reagentes citados, utilizou-se água destilada em todos os experimentos.

3.2 Metodologia experimental

Na Figura 9 consta o fluxograma resumido da metodologia experimental utilizada neste trabalho. Todas as etapas mais importantes estão inclusas e dispostas na ordem em que foram realizadas. Primeiramente, caracterizou-se os materiais utilizados. Feito isso, iniciou-se a determinação da curva binodal, seguida do estudo da teoria do volume efetivo de exclusão (VEE) e da modelagem empírica dos dados binodais experimentais. Após estas etapas, foram realizadas a determinação e a caracterização das linhas de amarração, os testes de confiabilidade dos dados de equilíbrio, uma nova avaliação do efeito “*salting-out*” e, por fim, a modelagem termodinâmica do equilíbrio ternário dos sistemas estudados.



Figura 9. Fluxograma simplificado dos métodos utilizados neste trabalho.

3.2.1 Caracterização dos materiais

Para verificar a qualidade do material usado nos experimentos, foi realizada uma caracterização dos mesmos. Devido à natureza destes produtos químicos, o álcool isopropílico e a água foram caracterizados de uma forma distinta dos sais anidros adotados.

A caracterização do isopropanol e da água destilada consistiu na medição de três propriedades, sendo elas, a densidade, o índice de refração e o ponto de ebulição. Para a medição da densidade utilizou-se um densímetro digital da marca Gehaka (modelo DSL 920), com $\pm 0,00005 \text{ g/cm}^3$ de incerteza. No caso do índice de refração, seu valor foi obtido através do refratômetro digital da marca Nova (modelo DR500), com uma incerteza de $\pm 0,00005$. O ponto de ebulição, de ambos os compostos líquidos, foi mensurado com o auxílio de um ebuliômetro tipo Othmer e um termopar (PT100), com $\pm 0,005 \text{ K}$ de incerteza. Após a obtenção de todas as propriedades, comparou-se os valores experimentais com os dados encontrados na literatura para que a qualidade do material utilizado fosse confirmada.

Para os sais inorgânicos, a caracterização consistiu na avaliação de sua pureza. Esta avaliação consistiu na razão entre o peso seco e o peso inicial, como mostrado na Equação 1.

$$\text{Pureza (\%)} = \frac{\text{Peso seco}}{\text{Peso inicial}} \quad (1)$$

O peso seco dos sais foi encontrado após sucessivas desidratações a $423,15 \text{ K}$, até peso constante, utilizando uma estufa de secagem e esterilização da marca DeLeo e um dessecador de vidro, tendo sílica gel como absorvedor de umidade. Todas as pesagens foram realizadas em uma balança analítica da marca Shimadzu (modelo 220 g Div 0,1 mg) com uma incerteza de $\pm 0,00005 \text{ g}$.

3.2.2 Determinação da curva binodal

Durante esta seção são apresentadas as etapas que envolveram a determinação experimental da curva binodal, bem como os estudos realizados acerca de seu comportamento.

3.2.2.1 Definição das soluções salinas iniciais

O primeiro passo para a determinação das curvas binodais foi a definição de quais soluções salinas seriam utilizadas no experimento. Visando uma otimização tanto da parte experimental, como futuramente da parte industrial, descobriu-se as concentrações máxima e mínima, em massa, das diferentes soluções salinas onde fosse observada a formação de um SAB junto ao álcool isopropílico, como ilustrado na Figura 10. Nesta imagem pode-se visualizar a separação entre a fase superior ou extrato, rica em álcool, e a fase inferior ou refinado, rica em sal.

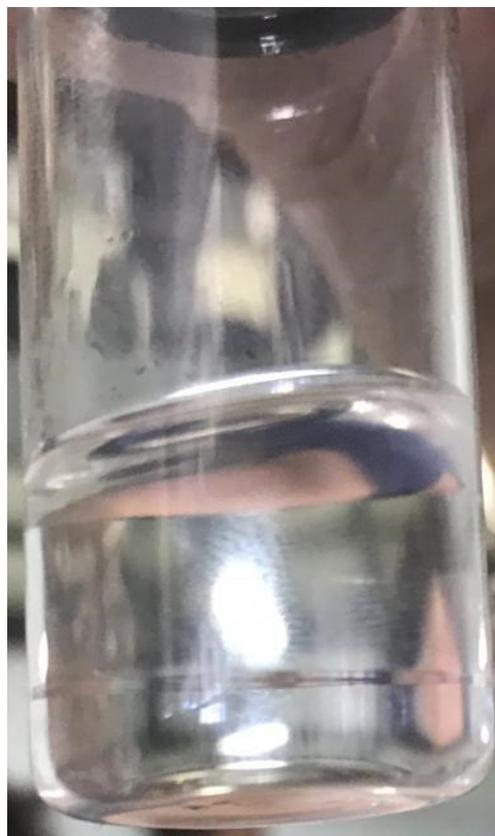


Figura 10. Sistema aquoso bifásico (SAB) composto por uma solução salina de acetato de sódio e álcool isopropílico.

A análise das concentrações mássicas, máximas e mínimas, em que se observava a formação se deu da seguinte forma: primeiro, preparou-se soluções salinas de 5 a 50% (m/m) para os diversos sais. Duas apresentaram supersaturação em concentrações de 35% (m/m) e uma em 50% (m/m). Posteriormente, 3 g de cada uma das soluções foram adicionadas em tubos de ensaio de 20 mL. Seguidamente, gotejou-se álcool até que fosse observada a formação de um SAB. Caso o tubo de ensaio ficasse totalmente preenchido e não se observasse o aparecimento

de duas fases, isto significava que a solução era inviável de ser utilizada na obtenção da curva binodal através do método do ponto de névoa. Na Tabela 3 são apresentados os resultados desta análise, onde nota-se que, para o sulfato de sódio, a composição mínima foi de 15% (m/m) e a máxima de 30% (m/m). No caso do nitrato observou-se uma composição mínima de 35% (m/m) e uma máxima de 45% (m/m), enquanto o acetato apresentou o comportamento singular de formação de um SAB em apenas uma composição testada, a de 30% (m/m).

Tabela 3. Probabilidade de formação de um SAB entre álcool isopropílico e diferentes soluções salinas a 289,15 K e 101,3 kPa.

Sal	Concentração (% m/m)									
	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50
Na ₂ SO ₄	X	X	✓	✓	✓	✓	SS	SS	SS	SS
NaCH ₃ COO	X	X	X	X	X	✓	SS	SS	SS	SS
NaNO ₃	X	X	X	X	X	X	✓	✓	✓	SS

X – Miscibilidade total; ✓ – Miscibilidade parcial; SS – Solução salina supersaturada.

Após analisar estes dados, preparou-se as seguintes soluções iniciais: as de 15% e 30% (m/m) de sulfato, a de 30% (m/m) de acetato e as de 35% e 45% (m/m) de nitrato. Para o preparo, pesou-se o sal, dilui-se o mesmo através da pesagem da quantidade de água destilada necessária e, posteriormente a solução foi agitada para que alcançasse a homogeneidade.

3.2.2.2 Procedimento experimental para a obtenção dos pontos binodais

Ao definir as soluções salinas que seriam utilizadas nos experimentos, iniciou-se a construção da curva binodal através do método turbidimétrico do ponto de névoa, utilizado inicialmente por Albertsson *et al.* (1987) e, atualmente, por Pimentel *et al.* (2017). Primeiramente, acrescentou-se 3 g de solução salina em um tubo de ensaio de 20 mL, que era adicionado a um becker de 250 mL, equipado com um termômetro digital e preenchido com água na temperatura desejada. A temperatura foi mantida constante e igual a 298,15 K, durante 30 min, para que a solução alcançasse o equilíbrio térmico.

Ao alcançar a temperatura desejada, começou-se a montagem da curva binodal através do gotejamento de álcool na solução, sob agitação manual, até o surgimento de uma mistura turbida, o que indicaria a formação de duas fases. Ao observar o aparecimento da turbidez, a solução era pesada, para que se descobrisse a quantidade de álcool adicionado, e recolocada no banho por 5 minutos. Após este intervalo, agitava-se a solução e novamente duas possibilidades

poderiam ser vistas. Caso a solução continuasse homogênea, adicionava-se mais álcool até encontrar novamente a turbidez e os processos, a partir desta etapa, eram refeitos. Por outro lado, caso a solução mantivesse a turbidez previamente observada, significava que um ponto da curva binodal havia sido obtido.

De forma seguinte, certa quantidade de água destilada foi adicionada até que a solução se tornasse cristalina, indicando a homogeneidade da mesma. Ao tornar a solução homogênea, pesava-se a quantidade de água adicionada e repousava-se o tubo no banho por mais 5 minutos. Após este repouso, a solução era agitada e, novamente dois comportamentos poderiam ser observados. Se a solução apresentasse turbidez, voltava-se a etapa de adição de água até alcançar a cristalinidade e todo o processo, a partir de então, era repetido. Porém, se a solução preservasse o aspecto cristalino desejado, o método era reiniciado para que outro ponto binodal fosse obtido.

Este procedimento, feito em triplicata, foi repetido até o esgotamento da curva, no caso de sulfato, ou até a precipitação do sal, no caso do nitrato e do acetato. Seguindo a metodologia previamente descrita, apresentada de forma sucinta na Figura 11, obteve-se pontos experimentais suficientes para a plotagem da curva binodal. É necessário ressaltar que todas as pesagens citadas nesta seção foram realizadas em uma balança analítica da marca Shimadzu (modelo 220 g Div 0,1 mg) com uma incerteza de $\pm 0,00005$ g.

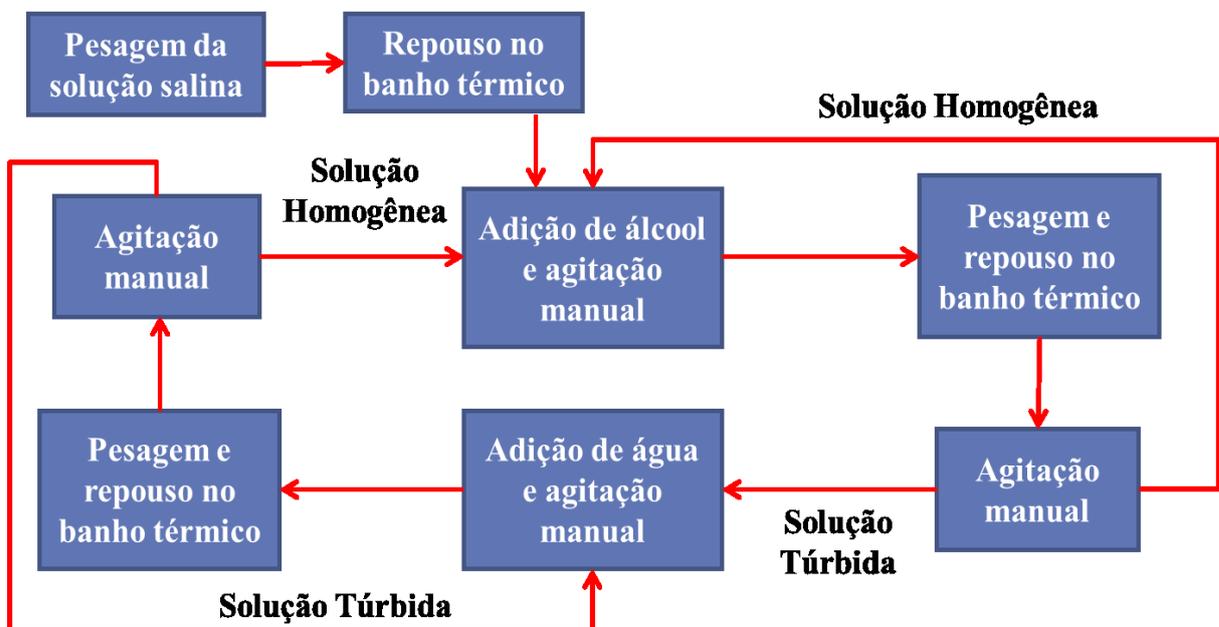


Figura 11. Fluxograma esquemático do método do ponto de névoa.

3.2.3 Determinação das linhas de amarração

Nesta seção são explicitados os métodos utilizados para a obtenção experimental das linhas de amarração, desde a forma que os experimentos foram efetuados até o modo que as composições de ambas as fases foram encontradas.

3.2.3.1 Procedimento experimental

O método gravimétrico descrito por Merchuk *et al.* (1998) foi utilizado na obtenção das linhas de amarração. Este procedimento, realizado em triplicata, consiste em selecionar primeiro as composições globais dentro da região bifásica, onde passarão as linhas de amarração. Com base na curva binodal, escolheu-se os pontos que estivessem localizados na zona de imiscibilidade. Três composições globais foram selecionadas para cada SAB's formado entre álcool isopropílico e os diferentes sais. Após esta definição, 40 g da solução ternária escolhida foi gerada, em um becker de 50 mL, com a adição das quantidades necessárias de sal, álcool isopropílico e água destilada. A mistura resultante então foi vedada, agitada durante 1 h, com o auxílio de um agitador magnético, e deixada em repouso por 20 h, sendo todos estes procedimentos realizados em um banho térmico a 298,15 K. O equilíbrio termodinâmico foi alcançado quando as fases estavam totalmente límpidas, ao observar esta característica no SAB seguiu-se para etapa de amostragem.

3.2.3.2 Amostragem das fases

Ao atingir o equilíbrio, indicado pela cristalinidade de ambas as fases e pela interface visivelmente bem definida, coletou-se alíquotas de ambas as fases através de seringas de 20 mL equipadas com agulhas. Primeiro, retirou-se, cuidadosamente, amostras da fase superior e, posteriormente, da fase inferior. As fases foram amostradas o mais distante possível da interface para evitar a perturbação no equilíbrio. Após a amostragem, utilizou-se frascos de vidro duplamente vedados para a armazenagem das alíquotas.

3.2.3.3 Quantificação da concentração de sal e de álcool

As amostras retiradas de ambas as fases foram posteriormente diluídas para a análise, em triplicata, da condutividade elétrica. Esta propriedade foi analisada, pois encontrou-se na literatura diversos trabalhos (REGUPATHI *et al.*, 2009; REGUPATHI, SRIKANTH e SINDHU, 2011; LO *et al.*, 2015) onde a fração mássica de sal foi obtida com base na condutividade elétrica

da solução analisada. Além disso, o estudo de Lo *et al.* (2015) indicaram que a presença de álcool não apresentava influência nenhuma na análise condutivimétrica da solução.

Com isso, a quantificação de sal foi feita através da curva de calibração, descrita na Equação 2, que relaciona a condutividade elétrica, κ , com a fração mássica de sal na solução, w_2 .

$$\kappa = a_0 w_2 \quad (2)$$

Estas curvas foram obtidas, a 298,15 K, medindo-se a condutividade elétrica de diversas soluções ternárias de composições conhecidas, com o auxílio do condutivímetro digital de bancada da marca Ion. A diluição das alíquotas se fez necessária pois o condutivímetro utilizado analisa apenas soluções salinas pouco concentradas. A Tabela 4 apresenta a forma na qual as amostras foram diluídas para análise. As quantidades de álcool e água destilada utilizadas foram baseadas na composição das fases observadas em outros estudos (PIRAHMADI *et al.*, 2010; LO *et al.*, 2015; PIMENTEL *et al.*, 2017).

Tabela 4. Diluição utilizada para análise da condutividade.

	Na ₂ SO ₄		NaCH ₃ COO		NaNO ₃	
	Fase inferior	Fase superior	Fase inferior	Fase superior	Fase inferior	Fase superior
Massa de amostra (g)	2	2	1	3	1	4
Massa de água (g)	40	40	40	40	40	40
Massa de álcool (g)	3	3	2	0	3	0

Ao mensurar as frações mássicas de sal em ambas as fases, encontrou-se as frações mássicas de álcool isopropílico através de uma adaptação do método utilizado por Merchuk *et al.* (1998), para SAB's formados por dois polímeros, e para SAB's formados por um álcool e um sal inorgânico por Wang *et al.* (2010); Guo *et al.* (2012); Pimentel *et al.* (2017) e Sanglard *et al.* (2018). O método original consiste na resolução de um sistema de 4 equações não lineares, apresentadas nas Equações 3, 4, 5 e 6. A regra da alavanca, que é aplicada ao equilíbrio líquido-líquido, fornece as Equações 3 e 4, enquanto que as Equações 5 e 6 são os modelos empíricos que melhor correlacionaram os dados experimentais da curva binodal.

$$\frac{w_1^E - w_1}{w_1 - w_1^R} = \frac{m_R}{m_E} \quad (3)$$

$$\frac{w_2 - w_2^E}{w_2^R - w_2} = \frac{m_R}{m_E} \quad (4)$$

$$w_1^E = f(w_2^E) \quad (5)$$

$$w_1^R = f(w_2^R) \quad (6)$$

sendo w_1 a fração mássica global de álcool, w_2 a fração mássica global de sal, w_1^E a fração mássica de álcool na fase extrato, w_1^R a fração mássica de álcool na fase refinado, w_2^E a fração mássica de sal na fase extrato, w_2^R a fração mássica de sal na fase refinado, m_E a massa da fase extrato e m_R a massa da fase refinado.

Segundo este método, para resolver este sistema não linear, encontra-se a massa da fase superior ou inferior, encontra-se a outra pela diferença em relação a massa total conhecida e calcula-se a razão m_R/m_E . Com este valor obtém-se 4 equações e 4 incógnitas, nestas condições resolve-se o sistema e obtém-se os valores de w_1^E , w_1^R , w_2^E e w_2^R , ou seja, a composição das duas fases. Porém, como explicitado previamente, este presente trabalho adaptou o método anteriormente explicado. Esta adaptação compreende 4 etapas.

A primeira etapa trata-se da obtenção das frações mássicas de sal em ambas as fases através da metodologia descrita na seção 3.2.3.2. Consecutivamente, a segunda etapa consiste no cálculo da razão m_R/m_E utilizando a Equação 4. Em seguida, é realizado o cálculo de uma estimativa inicial das frações mássicas de álcool em ambas as fases através das Equações 5 e 6.

A etapa final é a aplicação do método dos gradientes reduzidos generalizados (LASDON *et al.*, 1978) através de um software para a obtenção das frações mássicas de álcool isopropílico que satisfazem a Equação 8 e consequentemente a Regra da Alavanca. A partir desta sistemática, obteve-se as composições das fases superior e inferior dos diferentes SAB's estudados.

3.3 Modelagem empírica da curva binodal

De posse dos dados binodais experimentais, estudou-se o comportamento da curva binodal através de uma modelagem empírica. Para isto, utilizou-se o modelo proposto por Mistry *et al.* (1996), apresentado na Equação 7, e o proposto por Merchuk *et al.* (1998), mostrado na Equação 8. Estes modelos foram utilizados pois têm correlacionado os dados binodais de forma satisfatória na literatura (WANG *et al.*, 2010; GUO *et al.*, 2012; PIMENTEL *et al.*, 2017; SANGLARD *et al.*, 2018).

$$w_1 = \exp(a + bw_2^{0.5} + cw_2 + dw_2^2) \quad (7)$$

$$w_1 = a \exp(-bw_2^{0.5} - cw_2^3) \quad (8)$$

sendo a, b, c e d os parâmetros do modelo de Mistry e a, b e c os do modelo de Merchuk, sendo w_1 a fração mássica de isopropanol, e w_2 a fração mássica de sal. Os desvios padrões (DP_1) dos modelos de Merchuk *et al.* (1998), Mistry *et al.* (1996) foram calculados com a Equação 9.

$$DP_1 = \left[\frac{\sum_{i=1}^N (w_1^{\text{exp}} - w_1^{\text{cal}})^2}{N} \right]^{0.5} \quad (9)$$

sendo N o número de pontos binodais utilizados na correlação. Os sobrescritos exp e cal se referem aos valores experimentais e os calculados pelos modelos, respectivamente.

3.3.1 Teoria do Volume Efetivamente Excluído (VEE)

Neste trabalho, a teoria desenvolvida por Guan *et al.* (1993) foi utilizada para o cálculo dos volumes efetivamente excluídos pelos sais. Esta teoria baseia-se no conceito de que macroscopicamente qualquer espécie molecular em uma solução é distribuída aleatoriamente, e toda composição do sistema na curva binodal é uma solução geometricamente saturada de um soluto na presença de outro (WANG *et al.*, 2010). Este modelo binodal proposto por Guan, apresentado na Equação 10, foi originalmente usado nos sistemas aquosos bifásicos compostos por dois polímeros. Porém a aplicação deste modelo para SAB's, constituídos de álcool hidrofílico e sais inorgânicos, tem sido recorrente nos últimos anos (WANG *et al.*, 2010; GUO *et al.*, 2012; LO *et al.*, 2015; PIMENTEL *et al.*, 2017).

$$\ln \left(V_{213} \frac{w_2}{m_2} + f_{213} \right) + \left(V_{213} \frac{w_1}{m_1} \right) = 0 \quad (10)$$

sendo V_{213} representa o VEE do sal; f_{213} representa a fração volumétrica do volume disponível efetivo não preenchido após o empacotamento apertado do sal na rede de álcool hidrofílico, que

inclui a influência da forma geométrica relativa, tamanho e interação de moléculas diferentes; w_1 e m_1 representam a fração mássica e a massa molecular do álcool; w_2 e m_2 , representam a fração mássica e a massa molecular do sal, sendo o índice 1, referente ao álcool, o 2 ao sal e o 3 a água.

Uma consideração recorrente a esta teoria, e que foi aplicada neste trabalho, é a de que o parâmetro f_{213} será desprezado, uma vez que o seu valor é extremamente pequeno. A partir disso, a Equação 10 se simplifica na Equação 11, que foi a utilizada neste estudo e em outros encontrados na literatura (WANG *et al.*, 2010; GUO *et al.*, 2012; LO *et al.*, 2015; PIMENTEL *et al.*, 2017).

$$\ln\left(V_{213} \frac{w_2}{m_2}\right) + \left(V_{213} \frac{w_1}{m_1}\right) = 0 \quad (11)$$

No caso dos sistemas ternários álcool-sal-água, a compatibilidade dos componentes formadores de fases pode ser descrita pelo VEE, pois este valor caracteriza a aceitabilidade do álcool individual por um sal individual, de modo que reflete e confirma a capacidade do sal em promover o efeito “*salting-out*” no sistema (LO *et al.*, 2015). Assim, é correto afirmar que quanto maior o VEE, maior a força do efeito salino produzido.

3.3.2 *Plait point*

Nas curvas binodais, existe um ponto onde ambas as fases líquidas possuem as mesmas propriedades físico-químicas, este ponto é chamado de ponto de enlance ou “*plait point*” (LEE *et al.*, 2006). Os valores desses pontos foram estimados pela extrapolação dos pontos auxiliares obtidos pelo ajuste dos dados binodais através da seguinte equação linear proposta por Treybal *et al.* (1946), e mostrada na Equação 12.

$$w_1 = f + gw_2 \quad (12)$$

sendo f e g os parâmetros a serem estimados. Nos últimos anos, este método tem estimado eficientemente o “*plait point*” de sistemas compostos por álcool hidrofílico, sal e água (ZAFARANI-MOATTAR *et al.*, 2013; ZAFARANI-MOATTAR *et al.*, 2018).

3.4 Caracterização das linhas de amarração

Com todos os dados necessários para plotagem das linhas de amarração foi realizada a caracterização das mesmas. Para a medição das propriedades intensivas entre as fases do SAB é utilizado o parâmetro termodinâmico chamado CLA (Comprimento da Linha de Amarração), também conhecido como TLL (*Tie-Line Length*). A maior eficiência da extração está relacionada a um maior valor do CLA, pois quanto maior for a CLA, maior a será a diferença entre as propriedades de cada fase (SANTOS *et al.*, 2012). Para o cálculo deste parâmetro, utilizou-se a Equação 13.

$$CLA = \left[\left(w_1^E - w_1^R \right)^2 + \left(w_2^E - w_2^R \right)^2 \right]^{0,5} \quad (13)$$

sendo w_2^E e w_2^R respectivamente, as frações mássicas de sal nas fases extrato e refinado. Analogamente, w_1^R e w_1^E também são as frações mássicas de álcool em suas respectivas fases indicadas pelos índices R (refinado) e E (extrato).

Outro parâmetro investigado foi a ILA (Inclinação da Linha de Amarração) ou STL (*Slope Tie-Line*). Este valor representa como a composição das fases pode variar com alteração de alguma propriedade físico-química e foi calculado com o auxílio da Equação 14.

$$ILA = \left(\frac{w_1^E - w_1^R}{w_2^E - w_2^R} \right) \quad (14)$$

Este parâmetro fornece a capacidade dos componentes em separar as fases. Em misturas eletrolíticas, quanto maior o valor absoluto da ILA, maior a capacidade do sal em separar as fases e menor as concentrações deste componente para originar um SAB. O aumento desta inclinação pode ocorrer devido à redução da concentração de sal na fase inferior e/ou a elevação da quantidade do componente salino na fase superior (ALVARENGA *et al.*, 2015).

3.4.1 Coeficiente de distribuição e seletividade

Para que o processo de extração tenha alta eficiência é necessário que se escolha um solvente apropriado que possua alto coeficiente de distribuição e seletividade (CARREIRA, 2012). Assim, calculou-se o coeficiente de distribuição (D) do soluto, 2-propanol, como a razão entre a fração mássica deste componente na fase extrato e na fase refinado, no equilíbrio. Este coeficiente é expresso pela Equação 15.

$$D = \frac{w_1^E}{w_1^R} \quad (15)$$

O D mede a eficiência da separação do soluto, pois indica sua distribuição nas duas fases imiscíveis. Um alto coeficiente de distribuição indica a possibilidade de utilização de uma vazão solvente/alimentação reduzida e, conseqüentemente, e um menor número de estágios será necessário para obter a separação pretendida (MACHADO, 2007).

Ao passo que a seletividade (S) foi mensurada como a razão dos coeficientes de distribuição entre o soluto, 2-propanol, e o diluente, água, sendo calculada a partir da Equação 16.

$$S = \frac{\frac{w_1^E}{w_3^E}}{\frac{w_1^R}{w_3^R}} \quad (16)$$

Sempre que a seletividade for maior do que 1, significa que a extração com esse solvente é possível. Este valor não é constante em toda a região bifásica e pode depender da ILA e da localização da curva binodal (DE FRÉ e VERHOEYE, 1976). Após caracterizar as linhas de amarração e avaliar os solventes, analisou-se a consistência dos dados de equilíbrio.

3.4.2 Testes de confiabilidade

As equações propostas por Othmer e Tobias (1942), Bancroft (González-Tello, 1996) e Bachmann (1940) apresentadas respectivamente nas Equações 17, 18 e 19, têm sido largamente utilizadas, nos últimos anos, para comprovar a confiabilidade e consistência dos dados de equilíbrio das linhas de amarração obtidas experimentalmente. Sendo k_1 , n , k_2 , r , A e B, os parâmetros ajustáveis dos modelos.

$$\left(\frac{1 - w_1^E}{w_1^E} \right) = k_1 \left(\frac{1 - w_2^R}{w_2^R} \right)^n \quad (17)$$

$$\frac{w_3^R}{w_2^R} = k_2 \left(\frac{w_3^E}{w_1^E} \right)^r \quad (18)$$

$$w_2^E = A + B \left(\frac{w_2^E}{w_1^R} \right) \quad (19)$$

Além de avaliar a qualidade dos dados de equilíbrio, estas equações têm sido utilizadas na correlação das composições das linhas de amarração de SAB's constituídos por um sal e um polímero (LIU *et al.*, 2013; SILVÉRIO *et al.*, 2013; BASKARAN *et al.*, 2017) ou por um sal e um álcool hidrofílico (WANG *et al.*, 2010; FENG *et al.*, 2011; GUO *et al.*, 2012; LO *et al.*, 2015; PIMENTEL *et al.*, 2017). Neste trabalho, estas três equações foram utilizadas apenas para testar a confiabilidade dos dados de equilíbrio. Para isso, após a estimação dos parâmetros calculou-se o coeficiente de determinação (R^2), utilizando a Equação 20, e o desvio padrão (DP_2), utilizando a Equação 21, de cada um dos modelos. Assim, através dos valores obtidos definiu-se qualitativamente os dados experimentais das linhas de amarração.

$$R^2 = 1 - \frac{\sum_{x=1}^n (y_{\text{exp}}(x) - y_{\text{calc}}(x))^2}{\sum_{x=1}^n (y_{\text{exp}}(x) - y_{\text{méd}}(x))^2} \quad (20)$$

sendo R^2 o coeficiente de determinação; y_{exp} a variável de saída obtida experimentalmente relacionada ao ponto x , y_{calc} variável de saída predita pela equação no ponto x e $y_{\text{méd}}$ a média das variáveis de saída obtidas experimentalmente e n o número de pontos experimentais medidos.

$$DP_2 = \left[\frac{1}{MN} \sum_{j=1}^3 \sum_{k=1}^N (w_{i,k,\text{cal}}^E - w_{i,k,\text{exp}}^E)^2 + (w_{i,k,\text{cal}}^R - w_{i,k,\text{exp}}^R)^2 \right]^{0.5} \quad (21)$$

sendo DP_2 , o desvio padrão, M o número de variáveis da equação, N o número de linhas de amarração, w a fração mássica, j o índice referente aos componentes do sistema, neste caso álcool (1), sal (2) e água (3), k o índice referente a linha de amarração, o índice “cal” é relacionado ao valor calculado, enquanto que o índice “exp” é relacionado ao valor experimental. Como nenhuma das equações de confiabilidade possuem todos os termos possíveis dos somatórios (w_1^E , w_1^R , w_2^E , w_2^R , w_3^E e w_3^R), as frações mássicas que não podem ser preditas foram consideradas nulas.

3.4.3 Avaliação do efeito salino

A introdução de mais um critério quantitativo para a análise do efeito “*salting-out*” nos diferentes sistemas estudados é de grande valia. Assim, além da teoria do VEE, outra abordagem foi utilizada para a quantificação da força do efeito salino nos SAB’s deste trabalho, para efeito de comparação. Desta forma, analisou-se a habilidade dos sais em promover a separação de fases utilizando uma equação de dois parâmetros, denominada equação do tipo Setschenow, apresentada na Equação 22.

$$\ln\left(\frac{w_2^E}{w_2^R}\right) = \beta + k_s (w_1^R - w_1^E) \quad (22)$$

sendo k_s e β o coeficiente do efeito “*salting-out*” e a constante relacionada ao coeficiente de atividade, respectivamente. A precisão da equação e do valor de seus parâmetros estimados pode ser validada, com base no valor do R^2 e do DP_2 , calculados através das Equações 20 e 21, apresentadas na seção 3.2.3.6.

Esta ferramenta de estudo foi baseada na teoria binodal proposta por Guan *et al.* (1993) e validada com sucesso para vários sistemas por Tang *et al.* (1995). Versões diferentes das equações do tipo Setschenow têm sido usadas, com sucesso, por diversos autores para a correlação dos dados de equilíbrio das linhas de amarração e/ou para avaliar o efeito de “*salting-out*” de um eletrólito sobre não-eletrólitos em diferentes SAB’s formados por um álcool hidrofílico e um sal inorgânico (WANG *et al.*, 2010; GUO *et al.*, 2012; NEMATI-KANDE, SHEKAARI e JAFARI, 2012; LO *et al.*, 2015; PIMENTEL *et al.*, 2017).

3.5 Considerações sobre o estudo da curva binodal e das linhas de amarração

Alguns trabalhos citados na seção 2.5.4 modelaram empiricamente a curva binodal e/ou as linhas de amarração. O Anexo 1, apresenta quais modelos foram utilizados nestes estudos assim como seus coeficientes de determinação (R^2) e desvios padrões (DP).

No Anexo 1 encontram-se resultados satisfatórios de Wang *et al.* (2010) em relação à modelagem empírica da curva binodal e das linhas de amarração, com valores de R^2 próximos a 1 e desvios padrões baixos. Feng *et al.* (2011) alcançaram bons valores em ambas as modelagens dos sistemas com 2-propanol, com um destaque para o valor de 0,9598 para o R^2 do modelo de Bancroft, que resultou em um desvio padrão aceitável de 1,65%. Por outro lado, para os sistemas com n-butanol, modelou-se apenas as linhas de amarração obtendo resultados melhores para as menores temperaturas, assim como os sistemas com 2-propanol.

No estudo de Guo *et al.* (2012), percebeu-se bons resultados para a modelagem da curva binodal de todos os sistemas, menos para o SAB, a 303,15 K, formado entre sulfato de zinco e 1-propanol que apresentou um desvio padrão de 6,78% frente a um R^2 de 0,9997. As poucas informações fornecidas sobre as linhas de amarração apenas indicam que os sistemas com 2-propanol apresentam uma dificuldade maior na modelagem por Othmer-Tobias quando comparados aos outros álcoois.

Nemati-Kande *et al.* (2012) obtiveram desvios muito baixos na modelagem da curva binodal. No caso das linhas de amarração, modeladas apenas pela equação do tipo Setschenow, obteve-se valores de R^2 na seguinte ordem: 2-metil-2-propanol > 1-propanol > 2-butanol > 2-propanol, com destaque negativo para o R^2 de 0,9386 encontrado para o sistema com 2-propanol.

O estudo de Lo *et al.* (2015) apresentou ótimos resultados para a modelagem empírica da curva binodal, sendo o maior desvio, 1,38%, observado para o sistema composto por 2-propanol e acetato de potássio frente a um R^2 de 0,9999. Ao modelar as linhas de amarração, observou-se os menores R^2 para os sistemas com 2-propanol e acetato de sódio, enquanto que os maiores desvios foram observados nos SAB's formados por: acetato de sódio/potássio e 2-propanol, para Othmer-Tobias; acetato de potássio e 1-propanol/2-propanol, para Bancroft; acetato de amônio e 1-butanol, para Setschenow. No geral, os maiores desvios foram obtidos na modelagem realizada com a equação do tipo Setschenow, variando entre 1 e 5%.

Pimentel *et al.* (2017) apresentaram resultados excelentes em todas as modelagens empíricas realizadas. Entretanto, apesar dos ótimos valores de R^2 encontrados para Setschenow, observou-se desvios altos entre 2 e 13%, sendo os maiores para o sulfato de magnésio. Uma observação importante é a de que Sanglard *et al.* (2018) modelaram apenas a curva binodal empiricamente e obteve R^2 maiores que 0,99 para todos os sistemas. Como nenhuma modelagem empírica das linhas de amarração foi realizada, não se fez interessante a adição destes dados no Anexo 1.

Desta forma, percebe-se que a maioria dos artigos utiliza modelos empíricos para a correlação dos dados binodais e/ou para as “*tie-lines*”. Esta tendência motiva ainda mais a modelagem termodinâmica utilizando funções de gama que calculem o valor do coeficiente de atividade das espécies envolvidas no equilíbrio líquido-líquido.

4 MODELAGEM TERMODINÂMICA

Smith *et al.* (2005) descrevem o equilíbrio termodinâmico como um estado do sistema em que não ocorrem alterações, nem tendências para essas possíveis modificações em escala macroscópica. Um sistema bifásico de três componentes, tal como a mistura isopropanol-água-sal, com duas fases líquidas em equilíbrio, apresenta 3 graus de liberdade, conforme a dedução de Josiah Willard Gibbs, conhecida como regra de fases. Esse sistema é completamente definido se três variáveis (pressão, temperatura, composição da fase líquida I e composição da fase II) forem especificadas.

Considerando que as duas fases estão na mesma temperatura e pressão, a condição necessária para o equilíbrio das fases é a igualdade dos potenciais químicos de cada componente, em ambas as fases, indicada na Equação 23:

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta \quad (23)$$

sendo, μ o potencial químico, i o índice referente ao componente em estudo presente no sistema, α e β os sobrescritos relacionados as diferentes fases. Como os potenciais químicos para as duas fases líquidas em equilíbrio são iguais, assim como a temperatura e a pressão, têm-se, após alguns equacionamentos e considerações, o critério da isofugacidade, mostrada na Equação 24:

$$f_i^{LI} = f_i^{LII} \quad (24)$$

Desta forma, afirma-se que as fugacidades nas duas fases, f_i^{LI} e f_i^{LII} , para cada um dos componentes devem ser iguais, para que o equilíbrio líquido-líquido seja alcançado. Logo, esta relação de equilíbrio se simplifica através da adição dos coeficientes de atividade (γ) no equacionamento. A definição destes coeficientes é apresentada nas Equações 25 e 26:

$$\gamma_i^{LI} = \frac{a_i^{LI}}{x_i^{LI}} = \frac{f_i^{LI}}{x_i^{LI} (f_i^o)^{LI}} \quad (25)$$

$$\gamma_i^{LII} = \frac{a_i^{LII}}{x_i^{LII}} = \frac{f_i^{LII}}{x_i^{LII} (f_i^o)^{LII}} \quad (26)$$

sendo, x_i a fração molar do componente i , f_i° a fugacidade do componente i no estado padrão e a_i a atividade do componente i na solução. Os sobrescritos LI e LII designam a fase I e II, respectivamente. Logo, o equilíbrio líquido-líquido das fases é definido na Equação 27.

$$(\gamma_i x_i f_i^\circ)^{\text{LI}} = (\gamma_i x_i f_i^\circ)^{\text{LII}} \quad (27)$$

Assim, é possível determinar o equilíbrio, através das grandezas f_i° e γ_i das fases I e II, visto que as composições podem ser medidas de forma experimental.

A fugacidade do estado padrão é descrita como a fugacidade do componente puro, em temperatura e pressão fixadas, podendo ser escrita, para um líquido puro i , como sua pressão de saturação em baixas pressões. Como a temperatura e a pressão devem ser iguais para que o equilíbrio líquido-líquido termodinâmico seja alcançado, a Equação 27 torna-se a Equação 28, que é conhecida como a Lei de Raoult modificada, descrita por Poling, Prausnitz e O'Connell (2001) que rege o equilíbrio líquido-líquido.

$$(\gamma_i x_i)^{\text{LI}} = (\gamma_i x_i)^{\text{LII}} \quad (28)$$

Conclui-se assim que, para se determinar o equilíbrio do sistema, basta conhecer o coeficiente de atividade dos compostos presentes na mistura. Para obter estes valores de γ faz-se necessário o uso de modelos termodinâmicos de energia livre de Gibbs em excesso. No caso deste trabalho, os modelos utilizados devem ser indicados para soluções eletrolíticas devido à presença dos íons salinos na solução, como por exemplo, o UNIQUAC estendido e o e-NRTL.

4.1 UNIQUAC estendido

O modelo UNIQUAC (*UNI*versal *QU*asi-*C*hemical) original, proposto por Abrams e Prausnitz (1975) e descrito em Smith *et al.* (2005), considera a contribuição combinatorial e residual das moléculas. A primeira colaboração refere-se ao tamanho e à diferença entre as formas das moléculas que se interagem e a segunda relaciona diretamente as interações moleculares que ocorrem no sistema. A Equação 29 apresenta a forma resumida do modelo UNIQUAC.

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^c + \ln \gamma_i^r \quad (29)$$

sendo γ o coeficiente de atividade, os sobrescritos c e r os indicativos do tipo de contribuição, combinatorial e residual, respectivamente, enquanto o subscrito i é o indicativo da espécie presente no sistema.

O termo combinatorial e o residual são calculados com o auxílio das Equações 30, 31, 32, 33, 34 e 35.

$$\ln \gamma_i^c = \ln \frac{\phi}{x_i} + \frac{z}{2} q_i \ln \frac{\theta_i}{\phi_i} + l_i - \frac{\phi}{x_i} \sum_j x_j l_j \quad (30)$$

$$\ln \gamma_i^r = q_i \left[1 - \ln \left(\sum_j \theta_j \tau_{ji} \right) - \sum_j \frac{\theta_j \tau_{ij}}{\sum_k \theta_k \tau_{kj}} \right] \quad (31)$$

Sendo,

$$\theta_i = \frac{q_i x_i}{\sum_j q_j x_j} \quad (32)$$

$$\phi_i = \frac{r_i x_i}{\sum_j r_j x_j} \quad (33)$$

$$l_j = \frac{z}{2} (r_j - q_j) - (r_j - 1) \quad (34)$$

$$\tau_{ij} = \exp \left(\frac{a_{ij}}{T} \right) \quad (35)$$

Além do que já foi definido, R é a constante universal dos gases perfeitos, T é a temperatura do sistema e x é a fração molar e os somatórios, nas Equações 30 e 31, de todos os componentes, inclusive i. θ é a fração de área e ϕ é uma fração de segmento, que é similar a uma fração de volume. O parâmetro l é referente a estrutura do componente puro, z é o número de moléculas vizinhas mais próximas no sistema, na grande maioria dos trabalhos, assim como nesse, seu valor adotado foi de 10. Os parâmetros tabelados dos componentes puros, q_i e r_i , são medidas do volume molecular de van der Waals e da área superficial molecular, respectivamente.

Os parâmetros binários, τ_{ij} , são dependentes dos parâmetros ajustáveis de interação energética a_{ij} que necessitam ser estimados, a partir dos dados de equilíbrio líquido-líquido.

Como o modelo original não considera eletrólitos presentes na solução, Sander *et al.* (1986) apresentaram um novo modelo de coeficiente de atividade para sistemas com sais dissolvidos. Este modelo combinou o termo de Pitzer-Debye-Hückel (1980) com uma modificação no termo do UNIQUAC. Em 1987, Cardoso e O'Connell observaram inconsistências no modelo usado por Sander *et al.* (1986), mais precisamente na derivação do termo de Pitzer-Debye-Hückel para um solvente em um sistema contendo uma mistura de solventes. Logo, expressões rigorosas para o coeficiente de atividade para componentes em misturas multisal-multisolvente foram propostas por Cardoso e O'Connell (1987). Estas equações foram validadas por modelos onde a contribuição dos íons em solução, descrita pela teoria de Pitzer-Debye-Hückel, foi combinada às contribuições descritas pelo modelo UNIQUAC. Desta forma, obteve o modelo UNIQUAC Estendido, descrito por Macedo *et al.* (1990), que será utilizado neste trabalho. Sua expressão geral é apresentada na Equação 36.

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^r + \ln \gamma_i^c + \ln \gamma_i^{\text{PDH}} \quad (36)$$

sendo que o índice PDH representa o termo de Pitzer-Debye-Hückel. Os termos residuais e combinatoriais são calculados de forma idêntica ao modelo original, porém a modificação proposta por Sander *et al.* (1986) se encontra na obtenção do parâmetro a_{ij} . No UNIQUAC estendido, os parâmetros de interação energética, a_{im} e a_{mi} , entre os íons i e os solventes m é calculado através das Equações 37 e 38.

$$a_{im} = a_{im}^* + \theta_i \sum_{j \neq i} \delta_{ij,m} \theta_j \quad (37)$$

$$a_{mi} = a_{mi}^* + \theta_i \sum_{j \neq i} \delta_{ij,m} \theta_j \quad (38)$$

Desta maneira, a_{im} e a_{mi} são dependentes, respectivamente, de três parâmetros, a_{im}^* , a_{mi}^* e $\delta_{ij,m}$, que significam os parâmetros referenciais de interação (a^*) e o parâmetro do somatório de todas as espécies iônicas, exceto i (δ). O parâmetro θ é calculado de acordo com a Equação 32. Neste trabalho, o parâmetro do somatório (δ), foi considerado nulo devido ao alto número de parâmetros a serem estimados no modelo UNIQUAC estendido.

4.2 NRTL eletrolítico

O modelo NRTL eletrolítico, e-NRTL (*Electrolyte Non Random Two Liquids*), foi proposto pela primeira vez por Chen e Evans (1986) como um modelo de coeficiente de atividade assimétrica para eletrólitos aquosos com o estado de referência escolhido para ser a diluição infinita da fase aquosa para os íons, baseado no modelo original proposto por Renon e Prausnitz (1968). Ao longo dos anos, o modelo eletrolítico de NRTL evoluiu (BOLLAS, CHEN e BARTON, 2008; SIMONI *et al.*, 2008; SONG e CHEN, 2009) e tornou-se um modelo de coeficiente de atividade amplamente utilizado para a modelagem de processos e simulação de sistemas de eletrólitos aquosos e de solventes mistos (CHEN e SONG, 2004). O equacionamento proposto por Chen *et al.* (1986) foi utilizado neste trabalho é apresentado na Equação 39.

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^{cl} + \ln \gamma_i^{PDH} \quad (39)$$

Para explicar as contribuições das interações locais, indicado pelo índice cl, o modelo utiliza as equações de composição local conhecidas como a expressão do NRTL para eletrólitos (SONG e CHEN, 2009). Para explicar as interações de longo alcance, ou contribuição dos íons em solução, o modelo usa a fórmula do termo de Pitzer-Debye-Hückel (PITZER, 1980) para sistemas eletrolíticos multicomponentes.

Nestes sistemas, todas as espécies podem ser categorizadas em três tipos: componente molecular (solventes) representados pelo índice m; as espécies catiônicas (cátions) indicadas pelo índice c e as espécies aniônicas (ânions) referenciados pelo índice a. O modelo assume que existem três tipos de interações de composição local. O primeiro tipo consiste em um componente molecular central com outros componentes moleculares, espécies catiônicas e espécies aniônicas na vizinhança imediata e a eletro neutralidade local é mantida. Os outros dois tipos baseiam-se na hipótese de repulsão de íons semelhantes, tendo uma espécie catiônica ou aniônica como espécie central. Independentemente de qual íon está centralizado, o mesmo também possui uma vizinhança imediata composta de componentes moleculares e espécies iônicas carregadas de forma oposta (SONG e CHEN, 2009).

Consequentemente, derivando-se a função de energia livre de Gibbs em excesso do e-NRTL baseada no comportamento dos sistemas eletrolíticos, obtêm-se as seguintes expressões, apresentadas nas Equações 40, 41, 42, 43, 44 e 45, para cálculo dos coeficientes de atividade de cada um dos componentes i de um sistema eletrolítico composto pelos solventes m, pelos cátions c e pelos ânions a:

$$\ln\gamma_m^{cl} = \sum_i X_i G_{im} \tau_{im} + \sum_{m'} \frac{X_{m'} G_{mm'}}{\sum_i X_i G_{im'}} \left(\tau_{mm'} - \frac{\sum_i X_i G_{im} \tau_{im'}}{\sum_i X_i G_{im'}} \right) + \sum_c \frac{X_c G_{mc}}{\sum_{i \neq c} X_i G_{ic}} \left(\tau_{mc} - \frac{\sum_{i \neq c} X_i G_{ic} \tau_{ic}}{\sum_{i \neq c} X_i G_{ic}} \right) + \sum_a \frac{X_a G_{ma}}{\sum_{i \neq a} X_i G_{ia}} \left(\tau_{ma} - \frac{\sum_{i \neq a} X_i G_{ia} \tau_{ia}}{\sum_{i \neq a} X_i G_{ia}} \right) \quad (40)$$

$$\frac{1}{z_c} \ln\gamma_c^{cl} = \sum_m \frac{X_m G_{cm}}{\sum_i X_i G_{im}} \left(\tau_{cm} - \frac{\sum_i X_i G_{im} \tau_{im}}{\sum_i X_i G_{im}} \right) + \frac{\sum_{i \neq c} X_i G_{ic} \tau_{ic}}{\sum_{i \neq c} X_i G_{ic}} + \sum_a \frac{X_a G_{ca}}{\sum_{i \neq a} X_i G_{ia}} \left(\tau_{ca} - \frac{\sum_{i \neq a} X_i G_{ia} \tau_{ia}}{\sum_{i \neq a} X_i G_{ia}} \right) \quad (41)$$

$$\frac{1}{z_a} \ln\gamma_a^{cl} = \sum_m \frac{X_m G_{am}}{\sum_i X_i G_{im}} \left(\tau_{am} - \frac{\sum_i X_i G_{im} \tau_{im}}{\sum_i X_i G_{im}} \right) + \frac{\sum_{i \neq a} X_i G_{ia} \tau_{ia}}{\sum_{i \neq a} X_i G_{ia}} + \sum_c \frac{X_c G_{ac}}{\sum_{i \neq c} X_i G_{ic}} \left(\tau_{ac} - \frac{\sum_{i \neq c} X_i G_{ic} \tau_{ic}}{\sum_{i \neq c} X_i G_{ic}} \right) \quad (42)$$

$$X_i = C_i x_i \quad (43)$$

$$G_{ij} = \exp(\alpha_{ij} \tau_{ij}) \quad (44)$$

$$\tau_{ij} = \frac{a_{ij}}{RT} \quad (45)$$

sendo $C_i = z_i$ (número de carga), para espécies iônicas (z_c para cátions e z_a para ânions), e $C_i = 1$, para componentes moleculares, x_i a fração molar da espécie i no sistema, G_{ij} um parâmetro dependente do parâmetro do fator de não-aleatoriedade, α_{ij} , e do parâmetro de interação energética, τ_{ij} , que são obtidos através de estimação.

Como os sistemas em estudo neste trabalho, são compostos por dois solventes e um eletrólito, algumas simplificações possíveis são apresentadas nas Equações 46, 47 e 48.

$$\tau_{cm} = \tau_{am} = \tau_{ca,m} \quad (46)$$

$$\tau_{mc} = \tau_{ma} = \tau_{m,ca} \quad (47)$$

$$\tau_{ac} = \tau_{ca} = \tau_{ca,ca} = 0 \quad (48)$$

Desta forma, os parâmetros de interação energética estimados serão $\tau_{mm'}$, $\tau_{m'm}$, $\tau_{m,ca}$, $\tau_{ca,m}$, $\tau_{m',ca}$ e $\tau_{ca,m'}$, que resumidamente significam a interação de energia entre os solventes e os íons da solução. Assim como o UNIQUAC estendido, o e-NRTL possui em seu equacionamento geral para o cálculo do coeficiente de atividade o termo de Pitzer-Debye-Hückel.

De acordo com Cardoso e O'Connell (1987), a fórmula de Pitzer-Debye-Hückel, apresentada por Pitzer (1980) para o excesso de energia livre de Gibbs de interações eletrostáticas é de fato um excesso de energia de Helmholtz., que deve ser convertido em excesso de energia livre de Gibbs. A diferença não é muito significativa para a energia livre e é praticamente insignificante para soluções de solvente único, mas torna-se um pouco mais importante no caso de soluções de solventes mistos.

O estado de referência na teoria de Debye-Hückel (1923) é a diluição infinita de espécies iônicas no meio solvente real, que é considerado continuamente dielétrico. Para sistemas de misturas de solventes, o estado de referência, para o qual a teoria de Debye-Hückel é válida, é a diluição infinita em um meio hipotético de composição da mistura de solventes. As propriedades desta mistura, como a densidade média e a constante dielétrica, podem ser calculadas com o uso de regras de mistura médias da composição simples. Esta aproximação dá origem a uma pequena inconsistência entre os coeficientes de atividade derivados e a energia livre de Gibbs da solução. No entanto, essa inconsistência é aceitável pois não influencia o ajuste dos parâmetros que descrevem a contribuição local relacionada as interações de curto alcance (BOLLAS, CHEN e BARTON, 2008).

Durante a revisão bibliográfica, notou-se que muitos trabalhos obtiveram sucesso na modelagem termodinâmica utilizando o termo de Pitzer-Debye-Hückel (MACEDO *et al.*, 1990; XU *et al.*, 2004; SIMONI *et al.*, 2008; ALVES, 2008; PIRAHMADI *et al.*, 2010; PIRAHMADI, BEHZADI e DEGHANI, 2011; NEMATI-KANDE *et al.*, 2012; JAIME-LEAL *et al.*, 2015), contrastando com a crítica feita por Bollas *et al.* (2008). Assim, neste trabalho, a contribuição das interações eletrostáticas no sistema para os coeficientes de atividade foi calculada pelas Equações 49, para solventes m, e 50, para espécies iônicas i, como proposto por Pitzer (1980).

$$\ln\gamma_m^{\text{PDH}} = \frac{2A_\phi I_x^{2/3}}{1 + \rho I_x^{1/2}} \quad (49)$$

$$\ln\gamma_i^{\text{PDH}} = -A_\phi \left\{ \left(\frac{2z_i^2}{\rho} \right) \ln \left[1 + \rho I_x^{1/2} \right] + \frac{z_i^2 I_x^{1/2} - 2I_x^{3/2}}{1 + \rho I_x^{1/2}} \right\} \quad (50)$$

$$A_{\phi} = \frac{1}{3} \left(\frac{1000}{m_s} \right)^{1/2} \left(\frac{2\pi N_A d_s}{1000} \right)^{1/2} \left(\frac{Q_e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_s kT} \right)^{3/2} \quad (51)$$

$$I_x = \frac{1}{2} \sum_i x_i z_i^2 \quad (52)$$

$$\frac{1}{d_s} = \sum_m \frac{x'_m}{\sum_{m'} x'_{m'}} \frac{1}{d_m} \quad (53)$$

$$\epsilon_s = \sum_m \frac{x'_m m_m}{\sum_{m'} x'_{m'} m_{m'}} \epsilon_m \quad (54)$$

$$m_s = \sum_j x'_j m_s \quad (55)$$

sendo A_{ϕ} o parâmetro de Debye-Hückel, calculado pela Equação 51, I_x a força iônica, mensurada pela Equação 52, ρ o parâmetro de aproximação dos íons, e z_i o número de carga. As regras de mistura apresentada por Chen *et al.* (2004), representadas nas Equações 53 e 54, foram utilizadas para o cálculo das propriedades médias, densidade (d_s) e constante dielétrica relativa (ϵ_s), da mistura de solventes a partir das concentrações livres de íons e das propriedades dos solventes. Sendo x a fração molar, N_a o número de Avogadro, Q_e a carga elementar, k a constante de Boltzmann, T a temperatura, ϵ_0 a permissividade do vácuo, d_m a densidade do solvente e ϵ_m , a constante dielétrica relativa do solvente. A Equação 55 se refere a regra de mistura utilizada para o cálculo da massa molar da mistura de solventes proposta por Pirahmadi *et al.* (2010).

Ao ajustar os dados experimentais de equilíbrio líquido-líquido para os modelos e-NRTL e UNIQUAC estendido, a função objetivo (FO), indicada na Equação 56, e a condição de equilíbrio, Equação 28, foram utilizadas.

$$FO = \left[\frac{\sum_p \sum_n \sum_k (x_{p,n,k}^{\text{exp}} - x_{p,n,k}^{\text{calc}})^2}{pnk} \right]^{1/2} \quad (56)$$

sendo p , o número relativo de fases (extrato e refinado); n , o número de linhas de amarração; e k , o número de componentes no sistema. Os desvios de ambos os modelos foram calculados com o auxílio das Equações 57 (ZAFARANI-MOATTAR *et al.*, 2013) e 58 (PIRAHMADI *et al.*, 2010).

$$DP_{\text{modelo}} = \left[\frac{\sum_p \sum_n \sum_k (100w_{p,n,k}^{\text{exp}} - 100w_{p,n,k}^{\text{calc}})^2}{pnk} \right]^{1/2} \quad (57)$$

$$\% \Delta w = 100 \left[\frac{\sum_n \sum_k \left((w_{n,k}^{\text{E,exp}} - w_{n,k}^{\text{E,calc}})^2 + (w_{n,k}^{\text{R,exp}} - w_{n,k}^{\text{R,calc}})^2 \right)^{1/2}}{2nk} \right] \quad (58)$$

sendo p o número de fases, n o número de linhas de amarração, k o número de componentes, exp e calc os valores experimentais e os calculados pelo modelo, respectivamente.

4.3 Considerações sobre a modelagem termodinâmica

Certos estudos apresentados na seção 2.5.4 fizeram uso de modelos termodinâmicos a fim de representar o comportamento dos coeficientes de atividade. No Anexo 2 são apresentados os desvios quadráticos médios (DQM) obtidos para cada um dos modelos utilizados.

Pode-se observar, no Anexo 2, que Pirahmadi *et al.* (2010) encontraram desvios de 0,4094 a 298,15 K e 0,5062 a 308,15 K, ao utilizarem o modelo UNIQUAC estendido modificado, proposto pelo autor. O modelo original, segundo Pirahmadi *et al.* (2010) gerou um desvio de 0,8440 a 298,15 K e 0,8317 a 308,15 K. Os valores obtidos para um sistema contendo 1-butanol, nitrato de sódio e água, indicam que a modificação proposta apresentou resultado.

Pirahmadi *et al.* (2011) modelaram as linhas de amarração de um SAB formado por 1-pentanol-nitrato de sódio utilizando os mesmos modelos propostos por Pirahmadi *et al.* (2010) e as mesmas temperaturas. O resultado foi semelhante com desvios maiores para o modelo original, 0,7602 (298,15 K) e 0,6270 (308,15 K), e menores para o UNIQUAC estendido modificado, 0,5967 (298,15 K) e 0,4550 (308,15 K). Para o modelo modificado, o trabalho de Pirahmadi *et al.* (2010) obteve o maior desvio na temperatura mais alta enquanto Pirahmadi *et al.* (2011)

obtiveram o maior desvio na menor temperatura. Em relação ao modelo original, em ambos os estudos o maior desvio se encontrou na menor temperatura.

Nemati-Kande *et al.* (2012) obtiveram resultados melhores para o modelo de Wilson generalizado frente ao e-NRTL, para sistemas com água, sulfato de sódio e diferentes álcoois a 298,15 K. Os sistemas com 2-propanol apresentaram os maiores desvios, 0,5% para o Wilson generalizado e 0,4359% para o e-NRTL. Os demais álcoois; 1-propanol, 2-metil-2-propanol e 2-butanol apresentaram desvios menores que 0,28% para o e-NRTL e, iguais a 0,1% para Wilson generalizado.

Por sua vez, Pimentel *et al.* (2017) utilizaram o UNIFAC, calcularam um desvio geral para cada sal utilizado e obtiveram assim, um maior desvio, 1,76%, para os sistemas com sulfato de sódio, 2-propanol e água. Desta maneira, concluíram que o sulfato de magnésio se comportou melhor ao modelo adotado nas temperaturas de 293,15; 303,15; 313,15 e 323,15 K ao apresentar um desvio de 0,68%.

Sanglard *et al.* (2018) apresentaram altos desvios ao modelar o sistema 2-propanol/1-propanol/tert-butanol + sulfato de amônio + água, usando o UNIQUAC sem considerar a presença de eletrólitos em solução. Os desvios do UNIQUAC variaram entre 1,40 e 1,97%, sendo o menor obtido para o 2-propanol e o maior, para o 1-propanol. Por outro lado, o NRTL apresentou bons resultados mesmo desconsiderando a presença dos eletrólitos, apresentando desvios de 0,18% para o 1-propanol; 0,24% para o tert-butanol e 0,34% para o 2-propanol.

A escassez de trabalhos que modelem termodinamicamente o equilíbrio líquido-líquido de SAB's constituídos de álcool e sais inorgânicos evidencia a falta de dados relevantes na literatura sobre este assunto. Isto motivou o presente trabalho a adotar esta abordagem na correlação dos dados experimentais. Na literatura não foram encontradas informações sobre a modelagem termodinâmica dos sistemas investigados através dos modelos adotados neste estudo.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

O presente capítulo apresenta os resultados encontrados neste trabalho, bem como as discussões a respeito deles. A discussão deste capítulo engloba a qualidade dos materiais usados; a análise do potencial dos sais de sódio na quebra do azeótropo isopropanol-água e da diferença entre a força do efeito “*salting-out*” entre os ânions SO_4^{2-} , CH_3COO^- e NO_3^- , comparando também com os resultados obtidos em outros trabalhos encontrados na literatura; o comportamento das curvas binodais, obtidas para as diversas soluções salinas iniciais utilizadas, e das linhas de amarração mensuradas para cada sistema ternário proposto, bem como a confiabilidade de seus dados de equilíbrio. Além da modelagem empírica utilizada, os dados experimentais de equilíbrio líquido-líquido também foram correlacionados através dos modelos e-NRTL e UNIQUAC Estendido, que possuem o termo de Pitzer-Debye-Hückel em seu equacionamento.

5.1 Avaliação de qualidade dos materiais

A Tabela 5 mostra a comparação das propriedades físico-químicas medidas neste trabalho e os presentes na literatura.

Tabela 5. Comparação entre as propriedades experimentais e literárias das substâncias puras: densidade (ρ), índice de refração (n_D) e temperatura de ebulição (T_e).

Propriedades	Isopropanol ^a		Água ^b	
	Experimental	Literatura	Experimental	Literatura
ρ (g/cm ³)	0,7811	0,7812 ^c	0,9970	0,9971 ^f
n_D	1,3746	1,3745 ^d	1,3326	1,3326 ^g
T_e (K)	355,45	355,50 ^e	373,33	373,30 ^h

^aIncertezas padrões: $u(\rho) = 0,0003$ g/cm³; $u(n_D) = 0,00003$; $u(T_e) = 0,01$ K.

^bIncertezas padrões: $u(\rho) = 0,0001$ g/cm³; $u(n_D) = 0,0002$; $u(T_e) = 0,01$ K.

^cCHANG *et al.*, 2014; ^dMUTALIK *et al.*, 2006; ^eGUPTA *et al.*, 2016; ^fCHÁFER *et al.*, 2013; ^gWANG *et al.*, 2015; ^hWU *et al.*, 2008.

Desta forma, comprovou-se que os solventes, álcool isopropílico e água, continham a pureza necessária para serem utilizados durante a parte experimental, visto que os valores obtidos se aproximaram dos encontrados na literatura. Seguidamente, a avaliação de pureza para os sais inorgânicos foi realizada e os resultados são mostrados na Tabela 6.

Nesta etapa pode-se perceber que o nitrato se desidratou mais rápido em comparação ao sulfato e o acetato. Este comportamento é corroborado por Lyklema (2009), pois segundo a série

de Hofmeister, o ânion nitrato se hidrata mais fracamente quando comparado aos outros dois sais. Assim, sua ligação com a água se rompe mais fácil, desidratando-se mais rapidamente.

Tabela 6. Avaliação de pureza (%) calculada em base seca.

Tempo na estufa a 423,15 K (h)	Sais (g)			Pureza (%)		
	NaNO ₃	Na ₂ SO ₄	NaCH ₃ COO	NaNO ₃	Na ₂ SO ₄	NaCH ₃ COO
0	5,1048	5,0046	5,0331	100,00	100,00	100,00
1	5,1001	5,0045	4,9939	99,91	100,00	99,22
2	5,0996	5,0043	4,9937	99,90	99,99	99,21
3	5,0989	5,0039	4,9933	99,88	99,99	99,21
4	5,0989	5,0034	4,9929	99,88	99,98	99,20
5	5,0989	5,0034	4,9929	99,88	99,98	99,20
6	-	5,0034	4,9929	-	99,98	99,20

A maior pureza foi observada para o sulfato, 99,98%, seguido do nitrato, 99,88%, e por último, o acetato com 99,20%. Estes resultados indicaram que dentre os três, o acetato é o mais higroscópico, ou seja, absorve umidade com mais facilidade do que os outros sais. Através desta avaliação, constatou-se que os sais adotados no trabalho poderiam ser utilizados nos experimentos devido a sua alta pureza.

5.2 Curva binodal

Nesta seção são apresentados todos os resultados e discussões acerca da obtenção, análise e comparação dos dados e do comportamento das curvas binodais experimentais. Discutiu-se o efeito da concentração salina inicial utilizada e o efeito dos diferentes sais, bem como a correlação empírica dos dados.

Inicialmente, os pontos binodais experimentais, obtidos a 298,15 K e 101,3 kPa, dos sistemas ternários 2-propanol + Na₂SO₄ (30 %m/m) + água, 2-propanol + Na₂SO₄ (15 %m/m) + água, 2-propanol + NaCH₃COO (30 %m/m) + água, 2-propanol + NaNO₃ (45 %m/m) + água, 2-propanol + NaNO₃ (35 %m/m) + água, são apresentados na Tabela 7.

Tabela 7. Dados binodais em fração mássica para sistemas formados por 2-propanol (1), sal de sódio (2) e água (3) a 298,15 K e 101,3 kPa.

W1	W2	W1	W2	W1	W2
2-Propanol + Na₂SO₄ (30 %m/m) + Água					
0,0150	0,2953	0,0976	0,1591	0,2631	0,0598
0,0182	0,2839	0,1167	0,1426	0,3198	0,0407
0,0257	0,2618	0,1354	0,1283	0,3591	0,0311
0,0352	0,2404	0,1576	0,1131	0,4148	0,0203
0,0447	0,2230	0,1789	0,1000	0,4524	0,0149
0,0570	0,2045	0,1999	0,0883	0,4852	0,0115
0,0704	0,1874	0,2208	0,0779	0,5236	0,0081
0,0826	0,1739	0,2418	0,0685		
2-Propanol + Na₂SO₄ (15 %m/m) + Água					
0,1592	0,1259	0,3247	0,0443	0,4721	0,0159
0,2020	0,0973	0,3414	0,0397	0,5018	0,0124
0,2214	0,0866	0,3548	0,0363	0,5325	0,0096
0,2462	0,0743	0,3923	0,0283	0,5577	0,0076
0,2763	0,0611	0,4447	0,0194		
2-Propanol + NaCH₃COO (30 %m/m) + Água					
0,1917	0,2401	0,3878	0,1545	0,6060	0,0847
0,2131	0,2291	0,4485	0,1329	0,6502	0,0737
0,2670	0,2041	0,5021	0,1150	0,6751	0,0678
0,3221	0,1805	0,5606	0,0974		
2-Propanol + NaNO₃ (45 %m/m) + Água					
0,0117	0,4348	0,2879	0,2040	0,5240	0,1040
0,0405	0,3720	0,3620	0,1709	0,5981	0,0781
0,0874	0,3217	0,4223	0,1450	0,6885	0,0511
0,1413	0,2833	0,4670	0,1262	0,7325	0,0407
0,2078	0,2453	0,5068	0,1102	0,8200	0,0245
2-Propanol + NaNO₃ (35 %m/m) + Água					
0,1174	0,3082	0,4684	0,1379	0,6566	0,0728
0,2204	0,2430	0,5334	0,1139	0,7125	0,0560
0,3593	0,1804	0,6014	0,0905	0,7825	0,0384
0,4117	0,1595	0,6135	0,0863	0,8109	0,0323

Incerteza padrão da temperatura, $u(T) = 0,05$. Incerteza expandida da fração mássica (w): para o sistema 2-Propanol + Na₂SO₄ (30 %m/m) + Água, U_c sendo $U_c(2\text{-Propanol}) = U_c(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 0,0032$ (95% de nível de confiança); para o sistema 2-Propanol + Na₂SO₄ (15 %m/m) + Água, $U_c(2\text{-Propanol}) = U_c(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 0,0055$ (95% de nível de confiança); para o sistema 2-Propanol + NaCH₃COO (30 %m/m) + Água, $U_c(2\text{-Propanol}) = U_c(\text{NaCH}_3\text{COO}) = 0,0055$ (95% de nível de confiança); para o sistema 2-Propanol + NaNO₃ (45 %m/m) + Água, $U_c(2\text{-Propanol}) = U_c(\text{NaNO}_3) = 0,0062$ (95% de nível de confiança); para o sistema 2-Propanol + NaNO₃ (35 %m/m) + Água, $U_c(2\text{-Propanol}) = U_c(\text{NaNO}_3) = 0,0098$ (95% de nível de confiança).

Os dados experimentais obtidos para o sulfato foram comparados aos de Pimentel *et al.* (2017), na Figura 12, enquanto os pontos obtidos para o acetato de sódio foram comparados aos apresentados por Lo *et al.* (2015), na Figura 13. Por outro lado, não se encontraram dados na literatura para a comparação dos pontos experimentais dos sistemas com nitrato de sódio ilustrados na Figura 14.

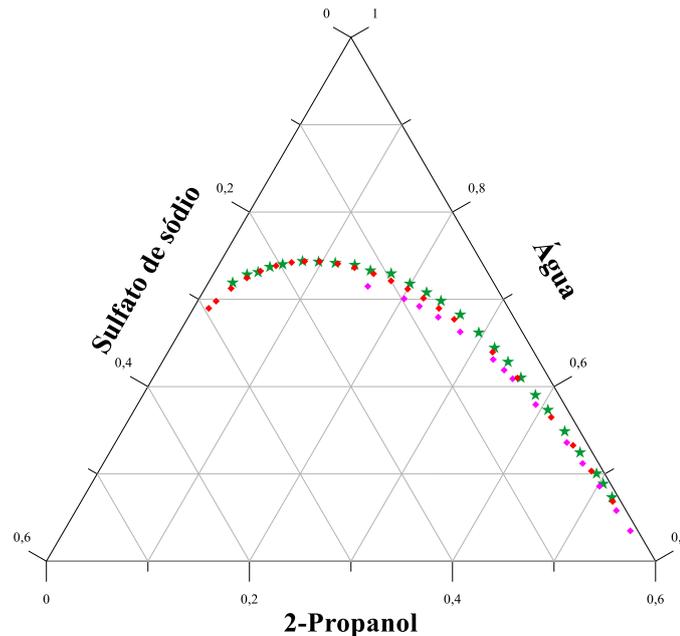


Figura 12. Equilíbrio líquido-líquido dos sistemas 2-propanol + Na_2SO_4 + água a 298,15 K e 101,3 kPa; pontos binodais experimentais: \blacklozenge , Na_2SO_4 (30 %m/m); \blacklozenge , Na_2SO_4 (15 %m/m); \blackstar , Pimentel *et al.*, 2017 a 293,15 K.

Ao comparar os dados da literatura com os experimentais das curvas encontradas para os sistemas contendo o sulfato de sódio, percebe-se a grande semelhança entre ambos. Pimentel *et al.* (2017) não obtiveram dados na temperatura estudada neste trabalho, porém encontrou dados a 293,15 K. Como somente se observa uma influência significativa da temperatura em 323,15 K, a comparação entre os dados experimentais é possível. O desvio relativo médio encontrado entre os dados experimentais e os valores encontrados na literatura foi de 4%.

Na Figura 13, é possível afirmar que os dados experimentais e o comportamento da curva encontrados na literatura se aproximaram aos obtidos neste presente trabalho, apresentando um desvio relativo médio de 7%. É importante ressaltar que outro método de obtenção da curva binodal foi utilizado por Lo *et al.* (2015).

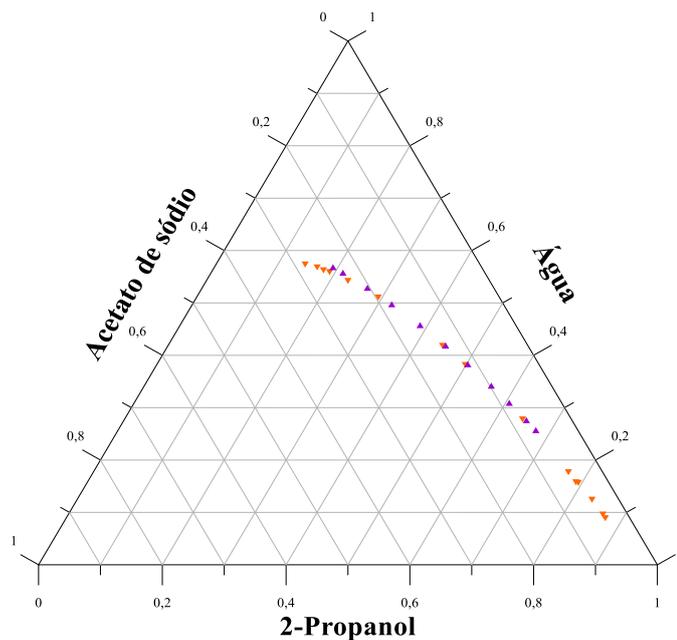


Figura 13. Equilíbrio líquido-líquido dos sistemas 2-propanol + NaCH_3COO + água a 298,15 K e 101,3 kPa; pontos binodais experimentais: ▲, NaCH_3COO (30 %m/m); ▼, Lo *et al.*, 2015 a 297,15 K.

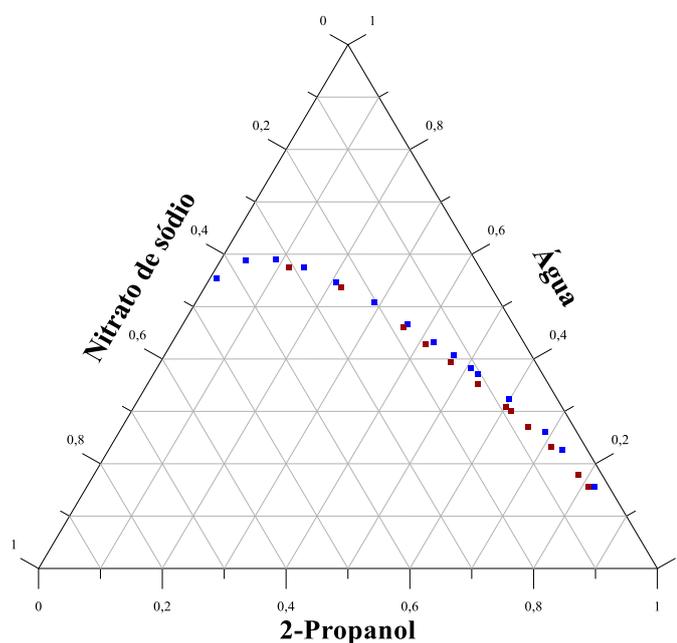


Figura 14. Equilíbrio líquido-líquido dos sistemas 2-propanol + NaNO_3 + água a 298,15 K e 101,3 kPa; pontos binodais experimentais: ■, NaNO_3 (45 %m/m); ■, NaNO_3 (35 %m/m).

Com relação ao estudo de Lo *et al.* (2015), este obteve pontos mais próximos do limite da curva enquanto, neste trabalho a curva se iniciou a partir de uma solução salina e se encerrou

após a precipitação do acetato de sódio. Além de mostrar a qualidade dos dados obtidos, a comparação com a literatura permite afirmar que o procedimento experimental foi realizado corretamente, uma vez que Pimentel *et al.* (2017) utilizaram a mesma metodologia proposta neste presente trabalho. Apesar dos dados contendo o nitrato não possam ser comparados, pode-se afirmar que a confiabilidade dos mesmos baseado na semelhança entre os dados dos outros sistemas com a literatura.

5.2.1 Efeito da concentração salina inicial

Dos três sais utilizados, apenas o acetato não foi estudado em suas composições limites, pois apresentou a habilidade de formar um SAB em só uma das composições testadas. Desta forma, comparou-se apenas as curvas entre as concentrações mássicas limite das soluções iniciais de sulfato de sódio e nitrato de sódio.

Para o sulfato de sódio, utilizou-se as soluções de 15 e 30 %m/m. Na Figura 12, pôde-se notar que a curva da solução mais diluída se inicia bem após o começo da mais concentrada. Este comportamento é esperado, uma vez que só após a adição de alta quantidade de 2-propanol, o equilíbrio seria perturbado ocasionando uma disputa entre o sal e o álcool por moléculas de água. Isto é explicado através da maior disponibilidade de água em uma solução mais aquosa.

No caso do nitrato de sódio, observou-se o mesmo comportamento retratado na Figura 12. O início de ambas as curvas binodais mostraram grande diferença, enquanto a parte final apresentou certa semelhança. A curva obtida para a solução inicial mais concentrada engloba uma maior região do que a obtida para a solução menos concentrada, o que é absolutamente normal devido à competição por moléculas de água, já mencionada anteriormente.

A diferença entre as curvas obtidas em circunstâncias iniciais distintas não causou estranheza contudo, a princípio é possível dizer que experimentalmente é mais indicada a análise utilizando uma concentração mássica máxima de solução salina para predizer a curva binodal de SAB's formados entre álcool isopropílico e sais de sódio.

5.2.2 Modelagem empírica

Os parâmetros estimados dos modelos empíricos relativos aos dados experimentais da curva binodal estão apresentados na Tabela 9.

Tabela 8. Parâmetros para os modelos de Mistry *et al.* e Merchuk *et al.* para todos os sistemas estudados a 298,15 K e 101,3 kPa.

Sistema	Melhor modelo	Parâmetros					
		a	b	c	d	R ²	100DP ₁
2-Propanol + Na ₂ SO ₄ (30 %m/m) + Água	Mistry	-0,2151	-5,132	3,845	-26,69	1,00	0,03
2-Propanol + Na ₂ SO ₄ (15 %m/m) + Água	Merchuk	0,8133	4,332	45,35	-	0,999	0,06
2-Propanol + NaCH ₃ COO (30 %m/m) + Água	Merchuk	1,558	3,163	39,50	-	1,000	0,03
2-Propanol + NaNO ₃ (45 %m/m) + Água	Merchuk	1,207	2,463	36,91	-	0,999	0,09
2-Propanol + NaNO ₃ (35 %m/m) + Água	Mistry	0,2513	-3,111	3,66	-18,91	1,000	0,05

Nota-se assim, que os modelos de Merchuk *et al.* (1998) e o de Mistry *et al.* (1996) conseguiram correlacionar os dados de forma satisfatória, ao observar os valores de R² e DP₁ obtidos. Este resultado é visível na Figura 15, onde constam todos as curvas binodais empiricamente modeladas e seus respectivos dados experimentais. Estes resultados são corroborados pelos valores apresentados por Wang *et al.* (2010) e Pimentel *et al.* (2017), para o modelo de Mistry *et al.* (1996), e por Wang *et al.* (2010) e Guo *et al.* (2012), para o modelo de Merchuk *et al.* (1998). Estes três trabalhos citados também correlacionaram os dados binodais de sistemas ternários compostos por álcool, sal inorgânico e água de forma eficiente.

5.2.3 Efeito do sal

O primeiro estudo sobre as forças do efeito “*salting-out*” deste trabalho foi realizado utilizando os dados experimentais das curvas binodais. Através da teoria do VEE, citada na seção 3.2.2.3, estimou-se o volume que foi efetivamente excluído pelo sal. Os resultados desta análise são apresentados na Tabela 8.

Tabela 9. Parâmetros da Equação 11 para todos os sistemas estudados a 298,15 K e 101,3 kPa.

Sistema	Volume Efetivo de Exclusão		
	V_{213} (g/mol)	R^2	DP_1
2-Propanol + Na ₂ SO ₄ (30 %m/m) + Água	417,36	0,9951	0,0117
2-Propanol + Na ₂ SO ₄ (15 %m/m) + Água	398,01	0,9931	0,0075
2-Propanol + NaCH ₃ COO (30 %m/m) + Água	173,70	0,9852	0,0171
2-Propanol + NaNO ₃ (45 %m/m) + Água	187,23	0,9648	0,0351
2-Propanol + NaNO ₃ (35 %m/m) + Água	178,38	0,9490	0,0347

Na Figura 15, as curvas binodais dos diferentes sistemas são apresentadas. É possível notar que a região bifásica dos sistemas com sulfato é maior que a área dos outros sistemas. Outro ponto favorável no uso de soluções salinas, de máxima concentração mássica, na predição das curvas binodais de SAB's é observado nesta etapa, devido aos valores de V_{213} encontrados. Na Tabela 8, pode-se confirmar que as soluções salinas, de concentração mínima de massa, apresentaram um valor de V_{213} menor que as soluções iniciais mais concentradas.

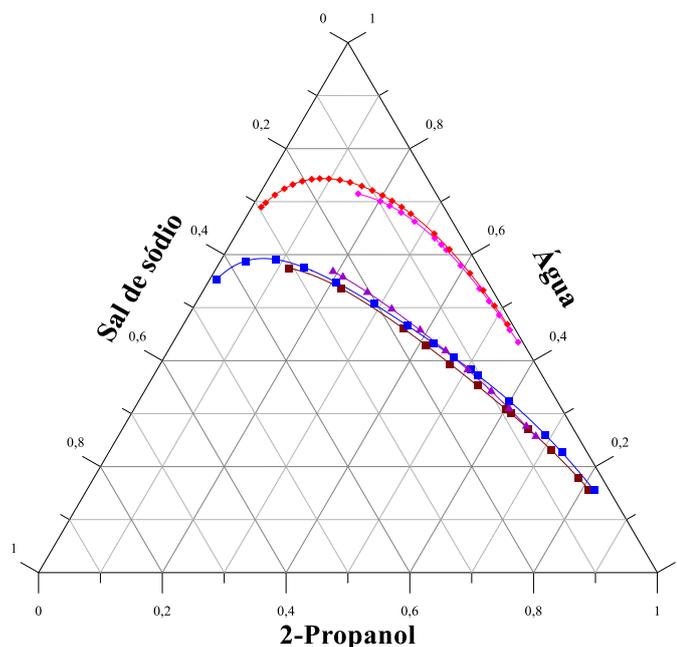


Figura 15. Equilíbrio líquido-líquido dos sistemas 2-propanol + sais de sódio + água a 298,15 K e 101,3 kPa; pontos binodais experimentais: \blacklozenge , Na₂SO₄ (30 %m/m); \blacklozenge , Na₂SO₄ (15 %m/m); \blacktriangle , NaCH₃COO (30 %m/m); \blacksquare , NaNO₃ (45 %m/m); \blacksquare , NaNO₃ (35 %m/m); curvas binodais reproduzidas pelas Equações 7 ou 8: --- , Na₂SO₄ (30 %m/m); --- , Na₂SO₄ (15 %m/m); --- , NaCH₃COO (30 %m/m); --- , NaNO₃ (45 %m/m); --- , NaNO₃ (35 %m/m).

Este comportamento é compreensível pois a maior disponibilidade de moléculas de água em soluções diluídas faz com que a quantidade de álcool excluído seja menor. Porém, esta característica observada torna a utilização de soluções salinas iniciais muito aquosas algo incorreto quando se trata do estudo de equilíbrio líquido-líquido de SAB's. Uma vez que se trata do mesmo sal, os parâmetros deveriam ser próximos independente da concentração inicial.

Através do R^2 e do DP_1 , pode-se perceber que os sistemas com sulfato apresentaram uma melhor correlação dos dados para esta equação. Os SAB's com nitrato apresentaram os maiores desvios e, conseqüentemente, os menores coeficientes de determinação. Nemati-Kande *et al.* (2013), também obtiveram desvios de, aproximadamente 3%, ao estudar a teoria do VEE, para SAB's constituídos por sal-álcool.

O parâmetro V_{213} obtido para o sulfato, quando comparado ao encontrado por Pimentel *et al.* (2017) se mostrou apropriado, pois o mesmo obteve 418,21 g/mol, a 293,15 K, e 412,07 g/mol, a 303,15 K. Como o valor obtido está entre este intervalo, bem como a temperatura de estudo, a estimativa se mostrou eficaz e correta. Para o acetato de sódio, o parâmetro também se mostrou muito próximo ao apresentado por Lo *et al.* (2015), 172,41 g/mol a 297,15 K. O parâmetro do nitrato de sódio não pode ser comparado devido à inexistência de dados na literatura.

Ao comparar a força entre os ânions estudados, observou-se um efeito muito maior do sulfato, quando em comparação aos outros dois. Alguns autores relataram que o efeito “*salting-out*” dos sais está relacionado à energia livre de Gibbs para a hidratação dos íons constituintes (ΔG_{hid}), sendo que os íons mais fortes têm valores mais negativos de ΔG_{hid} (GUO *et al.*, 2012; NEMATI-KANDE e SHEKAARI, 2013). Isto explicaria o alto efeito salino encontrado para o sulfato, pois este ânion possui um ΔG_{hid} de -1080 kJ/mol, em comparação aos valores de -300 kJ/mol, para o nitrato, e -365 kJ/mol, para o acetato (MARCUS, 1991). Porém, caso estes sistemas obedecessem a esta ordem seria observado um efeito mais forte para o acetato frente ao nitrato, e não o inverso, como foi obtido neste trabalho.

Os valores de ΔG_{hid} dos ânions seguem a ordem $SO_4^{2-} > CH_3COO^- > NO_3^-$, enquanto as forças “*salting-out*” são da ordem $Na_2SO_4 > NaNO_3 > NaCH_3COO$. Neste caso, a habilidade dos sais em promover a formação das fases é atribuída em termos de interações específicas entre os ânions (SO_4^{2-} , NO_3^- e CH_3COO^-), o 2-propanol e a água.

Esse comportamento pode estar intimamente ligado ao fato dos íons serem originários de ácidos de diferentes forças. Os ânions SO_4^{2-} , NO_3^- e CH_3COO^- são derivados dos ácidos H_2SO_4 e HNO_3 (ambos fortes), e o do HCH_3COO (fraco). Ácidos naturalmente fortes possuem uma

ionização mais forte em água, em contraste com os ácidos fracos. Assim, o ânion advindo de um ácido fraco, caso do acetato, provavelmente será mais solúvel no sistema ternário, interagindo com o sistema em maior proporção para a formação de fases, resultando na maior quantidade de álcool e água até saturação reduzindo assim a região bifásica.

Além disso, a força iônica dos sistemas contendo sulfato são maiores, pois a dissociação de 1 mol de sal, origina 2 moles de Na^+ diferentemente do nitrato e do sulfato que geram apenas 1 mol de Na^+ por mol de sal. Logo, os efeitos “*salting-out*” nestes sistemas, contendo sulfato, são maiores e mais fortes, por possuírem mais íons em solução.

Esta relação não direta entre o efeito salino e o ΔG_{hid} foi observada no trabalho de Pimentel *et al.* (2017). Contudo, neste estudo, analisou-se sais com ânions iguais e cátions diferentes. O estudo de Wang *et al.* (2010) foi o único encontrado com ânions diferentes e cátions iguais, o K^+ , porém o equilíbrio estudado foi para um SAB composto por etanol-sal, e não para 2-propanol-sal, como o de Pimentel *et al.* (2017). Wang *et al.* (2010) concluíram que o fosfato, que possui uma ΔG_{hid} de -2765 kJ/mol, apresentou um efeito “*salting-out*” maior do que o citrato, que possui uma ΔG_{hid} de -2795 kJ/mol, sendo o primeiro ânion, originário de um ácido forte e o segundo de um ácido fraco.

No estudo de Nemati-Kande *et al.* (2013) encontrou-se para o carbonato de sódio, um V_{213} de 414,12 g/mol, o que é menor do que o observado para sulfato de sódio neste estudo e no de Pimentel *et al.* (2017), apesar do carbonato possuir uma ΔG_{hid} mais negativa do que o sulfato, -1315 kJ/mol. Porém, como o carbonato advém de um ácido fraco pode-se dizer que a discussão acerca da relação entre o efeito salino e a força dos ácidos de origem é completamente interligada, não devendo ser analisada separadamente.

Ao comparar o valor de V_{213} entre o carbonato e o nitrato, percebe-se que o carbonato apresenta um efeito maior, mesmo sendo originado de um ácido fraco ao contrário do nitrato. A explicação para esta diferença consiste na dissociação dos sais. O carbonato em solução gera 2 moles de Na^+ , enquanto o nitrato gera 1 mol de Na^+ ; portanto é possível obter um efeito “*salting-out*” maior para o carbonato, tendo em vista a maior concentração de íons em solução.

Assim, pode-se dizer que a influência das características dos ânions no efeito salino em SAB's compostos por 2-propanol segue a ordem de: dissociação molar do sal > força do ácido de origem > ΔG_{hid} .

5.2.4 Estimativa do “*plait point*”

Na Tabela 10, os parâmetros ajustáveis, os “*plait points*” estimados e o R^2 de cada um dos sistemas estudados são apresentados.

Tabela 10. Parâmetros da Equação 12 e “*plait points*” para todos os sistemas estudados a 298,15 K e 101,3 kPa.

Sal	f	g	R^2	“ <i>Plait point</i> ”	
				w ₁	w ₂
Na ₂ SO ₄	0,4012	-1,6060	0,8541	0,3470	0,0337
NaNO ₃	0,7535	-1,9930	0,9454	0,6013	0,0764
NaCH ₃ COO	0,8386	-2,7859	0,9905	0,5933	0,0881

Observou-se que, quanto maior a região bifásica da curva, menor o valor de R^2 obtido. Este comportamento pode ser devido a maior concavidade da curva, o que dificulta o ajuste linear dos dados. Ao estudar sistemas álcool + tartarato/succinato de sódio + água a 298,15 K, Zafarani-Moattar *et al.* (2013) também obtiveram um menor R^2 para o conjunto de dados binodais mais côncavo. Assim, pode-se dizer que os “*plait points*”, apresentados na Figura 16, foram estimados de forma eficiente.

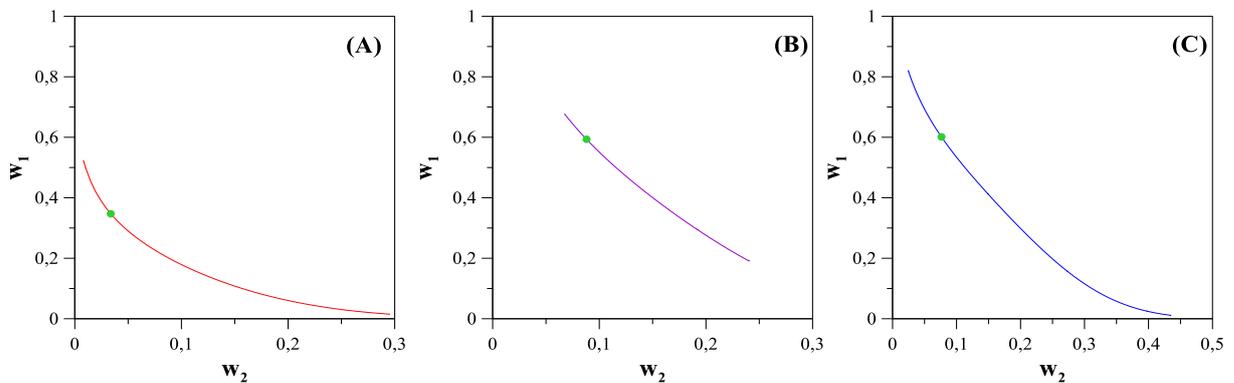


Figura 16. Curvas binodais dos sistemas contendo (A) Na₂SO₄; (B) NaCH₃COO; (C) NaNO₃ e seus respectivos (●) “*plait points*”.

5.3 Linhas de amarração

Os parâmetros para as curvas de calibração de condutividade elétrica são apresentados na Tabela 11 e os dados utilizados nesta estimação são apresentados no Anexo 3. Ao obter os valores para a_0 , a curva foi plotada visando a predição dos valores de w_2 na fase extrato e na fase refinado.

Tabela 11. Parâmetros da Equação 2 para todos os sistemas estudados a 298,15 K e 101,3 kPa.

Sistema	ao	R ²
2-Propanol + Na ₂ SO ₄ + Água	759,09	0,9951
2-Propanol + NaCH ₃ COO + Água	566,86	0,9958
2-Propanol + NaNO ₃ + Água	795,12	0,9986

As linhas de amarração obtidas para os sistemas investigados são apresentadas na Tabela 12 e suas representações gráficas são mostradas nas Figuras 17-19.

Tabela 12. Dados das linhas de amarração em fração mássica para os sistemas 2-propanol (1) + sal de sódio (2) + água (3) a 298,15 K e 101,3 kPa.

Linha de amarração	Composições globais		Fase Superior		Fase Inferior		CLA	ILA
	w ₁	w ₂	w ₁	w ₂	w ₁	w ₂		
2-Propanol + Na₂SO₄ + água								
A	0,2498	0,0998	0,3767	0,0252	0,0365	0,2252	0,3946	-1,7006
B	0,2698	0,1249	0,4852	0,0105	0,0173	0,2591	0,5298	-1,8820
C	0,2918	0,1495	0,5737	0,0044	0,0050	0,2971	0,6396	-1,9430
2-Propanol + NaCH₃COO + água								
A	0,5597	0,1199	0,6924	0,0636	0,0577	0,3331	0,6895	-2,3550
B	0,5895	0,1143	0,7147	0,0617	0,0557	0,3415	0,7159	-2,3554
C	0,6189	0,1098	0,7347	0,0594	0,0384	0,3629	0,7596	-2,2943
2-Propanol + NaNO₃ + água								
A	0,6133	0,1047	0,7323	0,0440	0,0239	0,4057	0,7954	-1,9585
B	0,5990	0,1198	0,7690	0,0340	0,0197	0,4121	0,8393	-1,9819
C	0,5590	0,1446	0,7856	0,0295	0,0132	0,4221	0,8665	-1,9672

Incerteza padrão da temperatura, $u(T) = 0,05$. Incerteza expandida da fração mássica (w): para o sistema 2-Propanol + Na₂SO₄ (30 %m/m) + Água, U_c sendo $U_c(2\text{-Propanol}) = U_c(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 0,0196$ (95% de nível de confiança); para o sistema 2-Propanol + NaCH₃COO (30 %m/m) + Água, $U_c(2\text{-Propanol}) = U_c(\text{NaCH}_3\text{COO}) = 0,0201$ (95% de nível de confiança); para o sistema 2-Propanol + NaNO₃ (45 %m/m) + Água, $U_c(2\text{-Propanol}) = U_c(\text{NaNO}_3) = 0,0119$ (95% de nível de confiança).

No sistema com sulfato de sódio, pode-se observar um comportamento semelhante ao retratado por Pimentel *et al.* (2017), onde as linhas com mais sal e álcool em suas composições globais apresentaram um maior comprimento e um maior valor absoluto da inclinação. No caso do acetato de sódio, Lo *et al.* (2015) observaram que o comprimento das linhas crescia com o aumento da quantidade de álcool e a redução de sal na composição global. A inclinação, em módulo, por sua vez crescia até a uma fração mássica global de 2-propanol de 0,61 e, a partir deste valor, uma ligeira queda era observada. Neste estudo, observou-se o mesmo comportamento descrito por Lo *et al.* (2015), ou seja, com o aumento do álcool e redução do sal

na concentração mássica global ocorreu um crescimento no comprimento e no valor absoluto da inclinação. Ao ultrapassar o valor de 0,61 para w_1 , notou-se a mesma queda observada por Lo *et al.* (2015).

O nitrato de sódio apresentou um comportamento semelhante ao acetato. O aumento da quantidade de sal, em conjunto com a redução de álcool, ocasionou em um aumento no comprimento das linhas. Quanto mais álcool ou sal, menos moléculas de água ficaram disponíveis para quaisquer dos compostos, assim uma competição por estas moléculas livres ocorreu. Logo, o crescimento do valor da inclinação, em módulo, até certo ponto apareceu novamente neste tipo de sistema. Ao atingir um w_1 , de aproximadamente, 0,60, o aumento de sal ou a redução de álcool acarretou uma queda no valor absoluto da inclinação.

É possível notar nas Figuras 17-19 que as linhas de amarração encontradas condizem com o comportamento das curvas binodais obtidas para os sistemas, onde as soluções salinas de concentração máxima foram adotadas. Logo, através destes resultados pode-se afirmar que o uso das soluções salinas em sua concentração máxima de massa descreveu o equilíbrio líquido-líquido dos sistemas compostos por 2-propanol, sais de sódio e água de forma mais fiel e confiável.

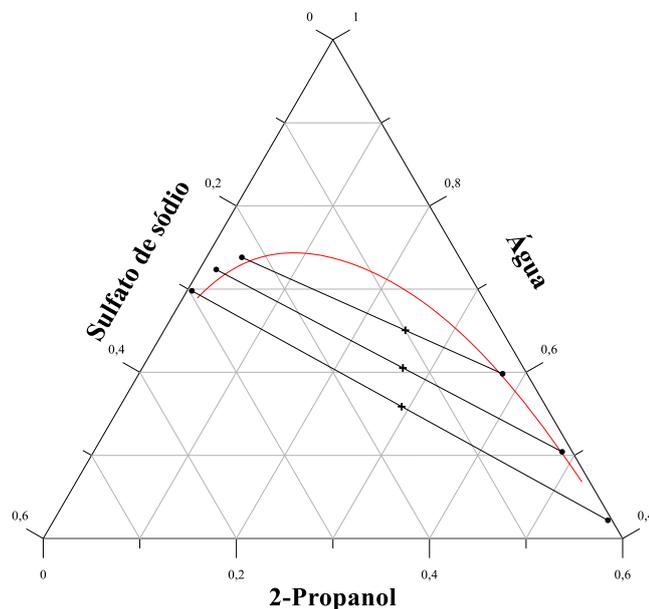


Figura 17. Equilíbrio líquido-líquido dos sistemas 2-propanol + Na₂SO₄ (30 %m/m) + água a 298,15 K e 101,3 kPa: —, curva binodal reproduzida pela Equação 7; ●, composições experimentais das fases; +, composições globais; —, linhas de amarração.

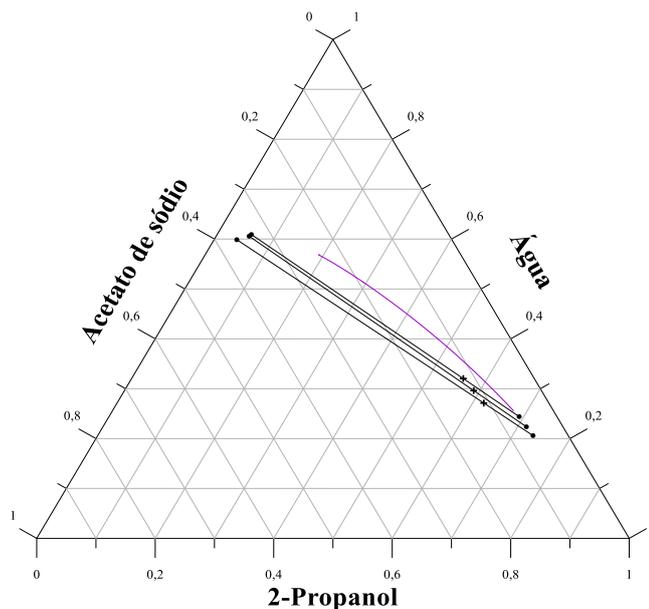


Figura 18. Equilíbrio líquido-líquido do sistema 2-propanol + NaCH_3COO (30 %m/m) + água a 298,15 K e 101,3 kPa: —, curva binodal reproduzida pela Equação 8; ●, composição experimental das fases; +, composições globais; —, linhas de amarração.

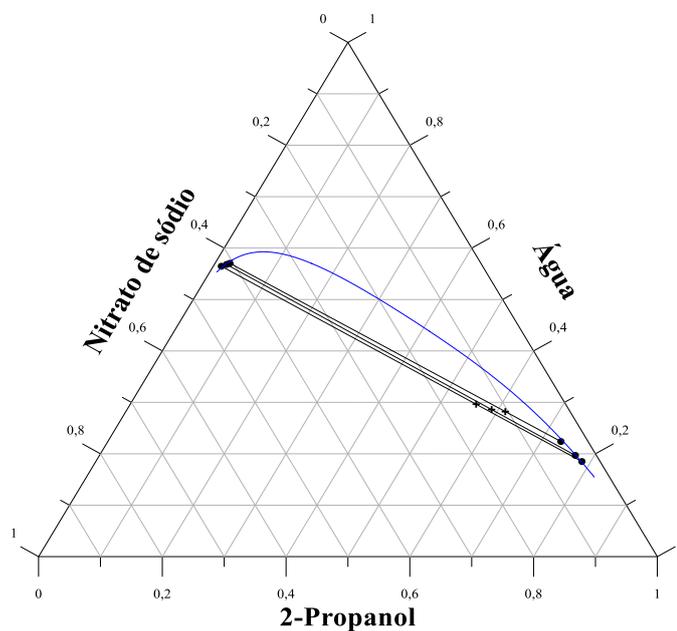


Figura 19. Equilíbrio líquido-líquido do sistema 2-propanol + NaNO_3 (45 %m/m) + água a 298,15 K e 101,3 kPa: —, curva binodal reproduzida pela Equação 7; ●, composição experimental das fases; +, composições globais; —, linhas de amarração.

Ao observar as linhas de amarração, para os três sistemas, é possível dizer que o sulfato gera duas fases aquosas, em comparação aos outros sais, sendo este tipo de SAB geralmente

utilizado na extração e separação de biomoléculas (PINTO, 2018) e no tratamento de efluentes (PIMENTEL, 2016). Por outro lado, o acetato e o nitrato, geraram fases distintas, com uma grande concentração de álcool na fase superior frente a uma maior concentração de água e sal na fase inferior, como visto nos estudos de Pirahmadi *et al.* (2010), Pirahmadi *et al.* (2011) e Lo *et al.* (2015). Este tipo de característica indica boas perspectivas visando a desidratação do 2-propanol.

5.3.1 Análise do potencial dos sais

Na Tabela 13, observa-se que os valores encontrados para S foram bem superiores a 1, o que ilustra a possibilidade de utilização desses sais de sódio como solventes para extração de 2-propanol a partir de soluções aquosas. Outro comportamento observado foi o aumento do coeficiente de distribuição e da seletividade com o aumento da quantidade de sal, álcool ou ambos na composição global. Isso se deve à competição pelas moléculas de água disponíveis, resultando no enriquecimento da fase extrato. Os maiores valores foram obtidos para o sulfato de sódio, no entanto, as duas fases muito aquosas deste sistema podem dificultar a separação do 2-propanol da água. Por outro lado, o nitrato também mostrou S e D altos e, além disso, uma fase superior rica em álcool. Essas características indicam o nitrato como um solvente com grande potencial na extração líquido-líquido de 2-propanol a partir de um SAB.

Tabela 13. Coeficiente de distribuição (D) e seletividade (S) para todos os sistemas estudados a 298,15 e 101,3 kPa.

Linha de amarração	Na ₂ SO ₄		NaCH ₃ COO		NaNO ₃	
	D	S	D	S	D	S
A	10,31	12,73	12,00	29,96	30,64	78,11
B	27,98	40,15	12,84	34,61	39,02	112,57
C	114,97	190,19	19,15	55,69	59,72	182,34

Os maiores valores de D e S foram encontrados para os sais com os maiores efeitos salinos. Como os sais com o efeito “*salting-out*” mais fortes excluem uma maior quantidade de álcool para fase extrato, é natural que esses valores sejam mais altos. Sendo assim, nota-se que os valores de S e D cresceram na mesma ordem apresentada na teoria do VEE, com maiores valores para o sulfato e os menores para o acetato.

A Tabela 14 compara os valores de D e S obtidos neste trabalho com outros encontrados na literatura. É possível afirmar que os sais de sódio têm um grande potencial como solventes em comparação com outros tradicionais, como líquidos iônicos e solventes orgânicos.

Tabela 14. Comparativo entre os coeficientes de distribuição e as seletividades de diferentes solventes no sistema 2-propanol/água a 298,15 K.

Solvente	D _{min}	D _{max}	S _{min}	S _{max}	Referência
Acetato de isobutila	2,53	3,41	3,94	18,88	LIU <i>et al.</i> , 2018
Propionato de butila	2,54	3,69	5,68	20,55	LIU <i>et al.</i> , 2018
Acetato de butila	2,26	3,33	3,25	14,58	LIU <i>et al.</i> , 2018
1-Hexil-3-metilimidazólio bis(trifluorometilsulfonil)imida	2,89	8,29	3,88	17,93	LIU <i>et al.</i> , 2016
1-Octil-3-metilimidazólio bis(trifluorometilsulfonil)imida	2,54	6,95	3,39	16,95	LIU <i>et al.</i> , 2016
1-Decil-3- metilimidazólio bis(trifluorometilsulfonil)imida	1,96	8,77	2,41	24,82	LIU <i>et al.</i> , 2016
1,10-Oxibis(butano) (DBE)	1,71	3,28	3,75	93,94	WANG <i>et al.</i> , 2016
Metoxiciclopentano	0,44	1,64	4,44	30,88	WALES <i>et al.</i> , 2016
Cloreto de colina	3,25	5,19	6,84	27,14	ZAFARANI-MOATTAR <i>et al.</i> , 2018
Sulfato de sódio	10,31	114,97	12,73	190,19	Este trabalho
Acetato de sódio	12,00	19,15	29,96	55,69	Este trabalho
Nitrato de sódio	30,64	59,72	78,11	182,34	Este trabalho

Em contraste com os solventes citados, os sais inorgânicos ainda têm um custo menor e baixa toxicidade. O solvente verde DBE apresentou o melhor valor dentre os comparados, mas seu alto custo de produção e refino são muito superiores aos sais. O cloreto de colina também é um sal e forneceu valores de S e D bem abaixo dos encontrados para os três investigados neste trabalho.

5.3.2 Análise de confiança dos dados de ELL

Seguidamente, a qualidade dos dados de equilíbrio líquido-líquido de ambas as fases da linha de amarração foi avaliada. Os valores estimados, relativos aos modelos de análise de confiança, são apresentados nas Tabelas 15-17.

Tabela 15. Parâmetros da Equação 17 para todos os sistemas estudados a 298,15 K e 101,3 kPa.

Sistema	Othmer-Tobias			
	k_1	n	R^2	DP_2
2-Propanol + Na ₂ SO ₄ + Água	0,1160	2,1374	0,9950	0,0043
2-Propanol + NaCH ₃ COO + Água	0,1556	1,4809	0,9329	0,0040
2-Propanol + NaNO ₃ + Água	0,0728	4,1385	0,9015	0,0052

Tabela 16. Parâmetros da Equação 18 para todos os sistemas estudados a 298,15 K e 101,3 kPa.

Sistema	Bancroft			
	k_2	r	R^2	DP_2
2-Propanol + Na ₂ SO ₄ + Água	2,7047	0,4309	0,9936	0,0098
2-Propanol + NaCH ₃ COO + Água	2,9323	0,4471	0,9596	0,0078
2-Propanol + NaNO ₃ + Água	1,7437	0,1790	0,9003	0,0144

Tabela 17. Parâmetros da Equação 19 para todos os sistemas estudados a 298,15 K e 101,3 kPa.

Sistema	Bachman			
	A	B	R^2	DP_2
2-Propanol + Na ₂ SO ₄ + Água	-0,0003	0,7477	1,0000	0,0019
2-Propanol + NaCH ₃ COO + Água	-0,0202	0,8020	0,9964	0,0006
2-Propanol + NaNO ₃ + Água	-0,0009	0,5818	1,0000	0,0016

Os valores encontrados para o R^2 e o DP_2 ilustram que os dados de equilíbrio são consistentes. Resultados semelhantes para as equações de Othmer-Tobias e Bancroft foram encontrados para sistemas contendo álcool, sal inorgânico e água (PIMENTEL *et al.*, 2017; LO *et al.*, 2015; KAYATI e SHAHRIARI, 2016). Enquanto os valores de R^2 próximo da unidade e os baixos DP_2 , ilustram o bom ajuste dos dados com a equação de Bachman e, por consequência, a consistência dos dados de equilíbrio, como o encontrado por Zafarani-Moattar *et al.* (2018) para um sistema 2-propanol + cloreto de colina + água.

5.3.3 Efeito salino

Para analisar o efeito salino através dos dados de composição das linhas de amarração, utilizou-se a Equação 22, e os resultados são apresentados na Tabela 18.

Tabela 18. Parâmetros da Equação 22 para todos os sistemas investigados a 298,15 K e 101,3 kPa.

Sistema	Setschenow			
	β	k_s	R^2	DP_2
2-Propanol + Na ₂ SO ₄ + Água	0,8390	8,8074	0,9958	0,0084
2-Propanol + NaCH ₃ COO + Água	-0,0575	2,5147	0,9986	0,0008
2-Propanol + NaNO ₃ + Água	2,6256	6,8405	0,9994	0,0010

Ao comparar os valores do coeficiente do efeito “*salting-out*”, k_s , para cada um dos sais nota-se, novamente, que a força do efeito obedeceu a ordem Na₂SO₄ > NaNO₃ > NaCH₃COO. Este comportamento foi o mesmo observado ao estudar a teoria do VEE, reforçando os resultados encontrados. A discussão acerca da influência da ΔG_{hid} , da força dos ácidos de origem dos ânions e da dissociação do sal no efeito “*salting-out*” é então corroborada. Segundo Marcus (1994), os problemas com a hidrólise de ânions dos ácidos mais fracos podem causar alguns erros nos dados de ΔG_{hid} , mas é impossível apontar tais erros definidos. Os ânions de ácidos fortes possuem relativamente altos desvios negativos e nesses casos não podem ser explicados em termos de ΔG_{hid} .

Os estudos de Lo *et al.* (2015) e Pimentel *et al.* (2017), que têm sido citados para comparar os resultados para os sistemas com acetato e sulfato de sódio, respectivamente, não utilizaram o mesmo tipo de equação Setschenow. Devido a isto, não é possível comparar os valores de β e k obtidos frente aos apresentados por estes autores. Guo *et al.* (2012) utilizaram o mesmo tipo de equação de Setschenow adotada neste trabalho na correlação de sistemas contendo 2-propanol, água e sulfato de zinco ou magnésio a 303,15 K e 0,1 MPa. Os valores de k e β encontrados foram, respectivamente, 7,960 e 0,193 para o MgSO₄, e 8,743 e 0,3095 para o ZnSO₄.

5.4 Modelagem termodinâmica

A modelagem do equilíbrio ternário através do cálculo do coeficiente de atividade é dividida em duas partes. A primeira parte é calculada de forma parecida ao modelo original e por vezes recebe o nome de termo de curto alcance. Já a segunda parte deste cálculo, trata-se do termo de longo alcance que significa a contribuição dos íons em solução.

No cálculo do termo de longo alcance, PDH, foi utilizado o valor de ρ de 14,9, que tem sido repetidamente utilizado para as soluções aquosas com eletrólitos presentes (NEMATIKANDE *et al.*, 2012; ZAFARANI-MOATTAR *et al.*, 2013). As densidades dos solventes utilizados são mostradas na Tabela 5. As constantes dielétricas de água e 2-propanol foram obtidas de Haynes (2016) a 298,15 K cujo valores são 78,36 e 19,26, respectivamente.

O modelo e-NRTL possui seis parâmetros de interação ($a_{m,ca}$, $a_{ca,m}$, $a_{w,ca}$, $a_{ca,w}$, a_{mw} e a_{wm}) e três fatores de não aleatoriedade ($\alpha_{m,ca}$, $\alpha_{w,ca}$ e α_{wm}), que são geralmente definidos em um valor fixo. O valor definido para os α 's foi 0,2. Na Tabela 19 consta os parâmetros de interação do e-NRTL.

Tabela 19. Parâmetros ajustáveis do modelo e-NRTL para sistemas 2-propanol (1) + sal de sódio (2) + água (3) 298,15 K e 101,3 kPa.

ij	Parâmetros (J/mol)					
	Na ₂ SO ₄		NaNO ₃		NaCH ₃ COO	
	a _{ij}	a _{ji}	a _{ij}	a _{ji}	a _{ij}	a _{ji}
12	-12850,12	9643,94	-13085,60	-18752,78	-3950,26	-2174,59
13	273,53	4640,01	3672,63	-2542,03	4035,97	-150,46
23	6646,68	-3418,20	-1612,50	-2062,43	2047,28	-890,49

As linhas de amarração preditas e os desvios calculados são apresentados, respectivamente, na Figura 20 e na Tabela 20.

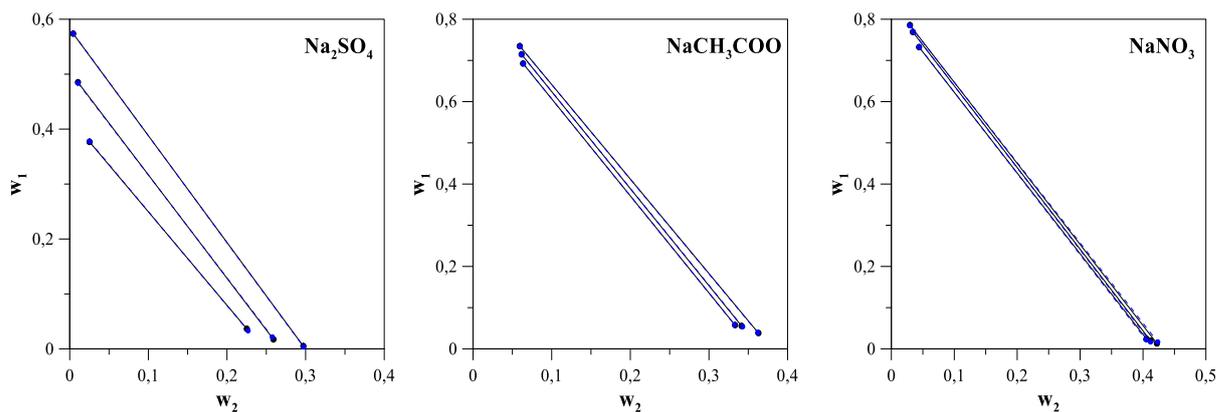


Figura 20. Linhas de amarração dos sistemas 2-propanol + sal de sódio + água: (—●—) experimental; (---●---) calculadas pelo modelo e-NRTL.

Tabela 20. Desvios do modelo e-NRTL para todos os sistemas estudados a 298,15 K e 101,3 kPa.

Sistema	DP _{modelo}	%Δw
2-Propanol + Na ₂ SO ₄ + água	0,1820	0,1116
2-Propanol + NaNO ₃ + água	0,1198	0,0725
2-Propanol + NaCH ₃ COO + água	0,0681	0,0414

Na Figura 20 nota-se que as linhas preditas pelo e-NRTL apresentaram grande semelhança com os dados experimentais, indicando o potencial deste modelo na correlação deste tipo de sistema. Como em outros trabalhos (NEMATI-KANDE *et al.*, 2012; ZAFARANI-MOATTAR *et al.*, 2013), o modelo e-NRTL correlacionou satisfatoriamente as linhas de amarração de um sistema ternário composto de 2-propanol, sal de sódio e água. Nemati-Kande *et al.* (2012) correlacionaram seus sistemas com o modelo e-NRTL e obtiveram valores de DP_{modelo} variando entre 0,01 e 0,19. Assim como Zafarani-Moattar *et al.* (2013) que apresentaram para o e-NRTL, DP_{modelo} na faixa entre 0,01 e 0,10. Assim, pode-se dizer que os desvios apresentados neste trabalho para o modelo e-NRTL são aceitáveis e seus parâmetros são passíveis de utilização para processos industriais.

O UNIQUAC estendido tem o dobro dos parâmetros em relação ao e-NRTL. Os parâmetros r e q utilizados na modelagem são apresentados na Tabela 21. Neste modelo, os componentes são tratados como moléculas de diferentes tamanhos e formas, características que influenciam a interação entre elas.

Tabela 21. Parâmetros de volume (r) e de área superficial (q) para o modelo UNIQUAC.

	Água	2-Propanol	Na ⁺	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	CH ₃ COO ⁻
q	1,40 ^a	2,51 ^a	3,00 ^a	1,66 ^b	1,60 ^a	1,90 ^a
r	0,92 ^a	2,78 ^a	3,00 ^a	2,09 ^b	1,64 ^a	2,05 ^a

^aMACEDO *et al.*, 1990; ^bHAGHTALAB e PEYVANDI, 2009.

Na Tabela 22 são apresentados os valores dos parâmetros obtidos e na Figura 21 constam as linhas de amarração preditas pelo modelo UNIQUAC estendido. Os desvios calculados para o modelo são apresentados na Tabela 23.

Tabela 22. Parâmetros ajustáveis do modelo UNIQUAC estendido para sistemas 2-propanol (1) + sódio (2) + ânion (3) + água (4) 298,15 K e 101,3 kPa.

ij	Parâmetros (K)					
	Na ₂ SO ₄		NaNO ₃		NaCH ₃ COO	
	a _{ij}	a _{ji}	a _{ij}	a _{ji}	a _{ij}	a _{ji}
12	-750,60	414,29	214,79	-85,37	2759,86	-4294,79
13	-132,39	-1865,10	-655,54	-1970,36	393,25	-810,02
14	60,24	-250,78	-296,92	-23,62	-278,44	-55,66
23	-66,63	700,89	293,08	143,77	1299,09	-694,11
24	142,72	-7,11	88,55	33,07	-105,50	3154,78
34	240,52	576,76	-100,30	-323,60	144,86	-2301,00

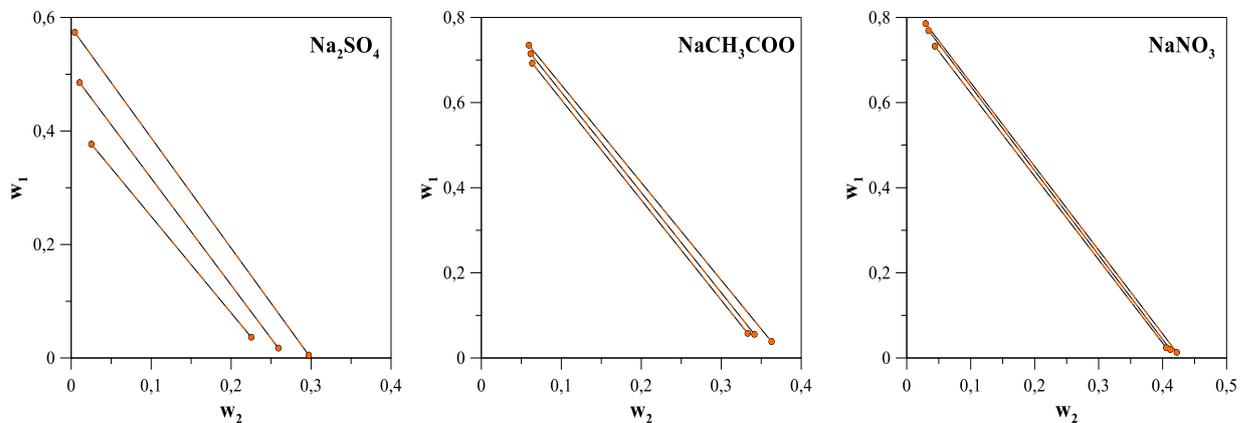


Figura 21. Linhas de amarração dos sistema 2-propanol + sal de sódio + água: (—●—) experimental; (- - ● - -) calculada pelo modelo UNIQUAC estendido.

Tabela 23. Desvio do modelo UNIQUAC estendido para todos os sistemas estudados a 298,15 K e 101,3 kPa.

Sistema	DP _{modelo}	%Δw
2-Propanol + Na ₂ SO ₄ + água	1,85.10 ⁻⁵	1,15.10 ⁻⁵
2-Propanol + NaNO ₃ + água	4,17.10 ⁻⁵	2,57.10 ⁻⁵
2-Propanol + NaCH ₃ COO + água	4,61.10 ⁻⁴	2,60.10 ⁻⁴

O comportamento visto no e-NRTL se repetiu no UNIQUAC estendido, pois a similaridade entre os valores preditos e os experimentais foi novamente observado. Em geral, o UNIQUAC estendido apresentou desvios muito menores que o e-NRTL, provavelmente devido ao grande número de parâmetros. Além do presente trabalho, Pirahmadi *et al.* (2010) também obtiveram bons resultados ao utilizar o UNIQUAC estendido na correlação dos dados de equilíbrio líquido-líquido dos sistemas com álcool, nitrato de sódio e água. Entretanto, a superparametrização observada neste trabalho para o modelo UNIQUAC estendido, ao

correlacionar os sistemas individualmente, se deve provavelmente ao fato dos poucos dados de equilíbrio frente ao alto número de parâmetros. Pirahmadi *et al.* (2010) obtiveram para o sistema 1-butanol + NaNO₃ + água, um %Δw de 0,4094 a 298,15 K, e 0,5062 a 308,15 K para o modelo adaptado do UNIQUAC estendido. Por outro lado, ao utilizar o modelo original foram apresentados valores de %Δw iguais a 0,8440 a 298,15 K, e 0,8317 a 308,15 K. Porém, é necessário dizer que Pirahmadi *et al.* (2010) correlacionaram doze dados de linhas de amarração do mesmo sistema.

Os modelos também foram usados para correlacionar os sistemas de maneira generalizada. Através da correlação dos dados das linhas de amarração de todos os SAB's investigados, estimou-se os parâmetros dos modelos UNIQUAC estendido e e-NRTL. No entanto, o e-NRTL não conseguiu correlacionar os dados experimentais, prevendo desvios irreais. Por outro lado, o modelo UNIQUAC estendido correlacionou todos os dados de equilíbrio dos sistemas em conjunto. Estes parâmetros ajustados são apresentados na Tabela 24.

Tabela 24. Parâmetros ajustáveis do modelo UNIQUAC estendido generalizado para sistemas 2-propanol (1) + sódio (2) + sulfato/nitrato/acetato (3) + água (4) 298,15 K e 101,3 kPa.

ij	Parâmetros (K)	
	a _{ij}	a _{ji}
12	1230,73	364,53
13	647,71	20,42
14	-146,64	-180,11
23	1673,87	2405,25
24	-611,64	1829,88
34	211,82	1180,72

As linhas de amarração preditas de forma generalizada usando todos os dados de equilíbrio experimentais são apresentados nas Figuras 22 a 24 para todos os sistemas investigados.

Nota-se que a linha de amarração de menor comprimento do sistema com sulfato apresentou o maior desvio dentre todas as outras linhas de amarração. Possivelmente, esta linha pode estar próxima ao “*plait point*”, o que dificultou a predição. Além disso, o sulfato apresenta uma carga diferente do acetato e do nitrato, o que também pode influenciar na estimação dos parâmetros que visa correlacionar os dados de maneira geral. Em comparação aos outros modelos, a correlação geral apresentou desvios maiores que os encontrados para os sistemas individuais, sendo um DP_{modelo} igual a 1,0167 e um %Δw de 0,5739.

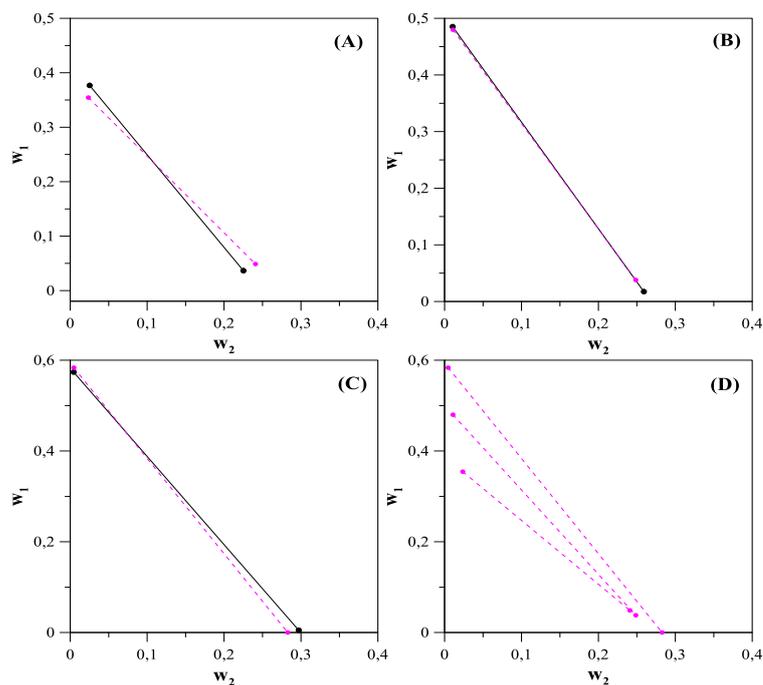


Figura 22. Linhas de amarração A, B e C do sistema 2-propanol + Na_2SO_4 + água: (—●—) experimental; (---●---) calculadas pelo UNIQUAC estendido generalizado; (D) Linhas A, B e C calculadas pelo UNIQUAC estendido generalizado.

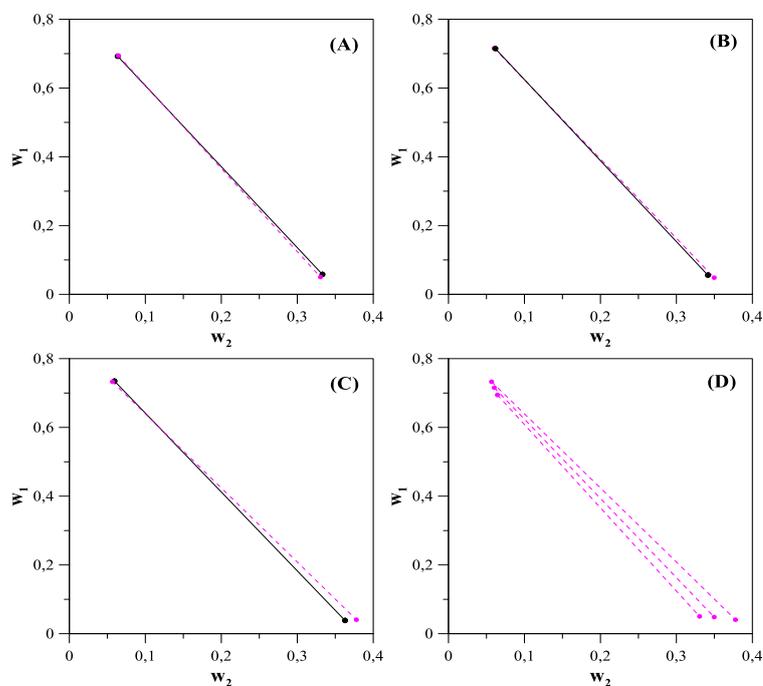


Figura 23. Linhas de amarração A, B e C do sistema 2-propanol + NaCH_3COO + água: (—●—) experimental; (---●---) calculadas pelo UNIQUAC estendido generalizado; (D) Linhas A, B e C calculadas pelo UNIQUAC estendido generalizado.

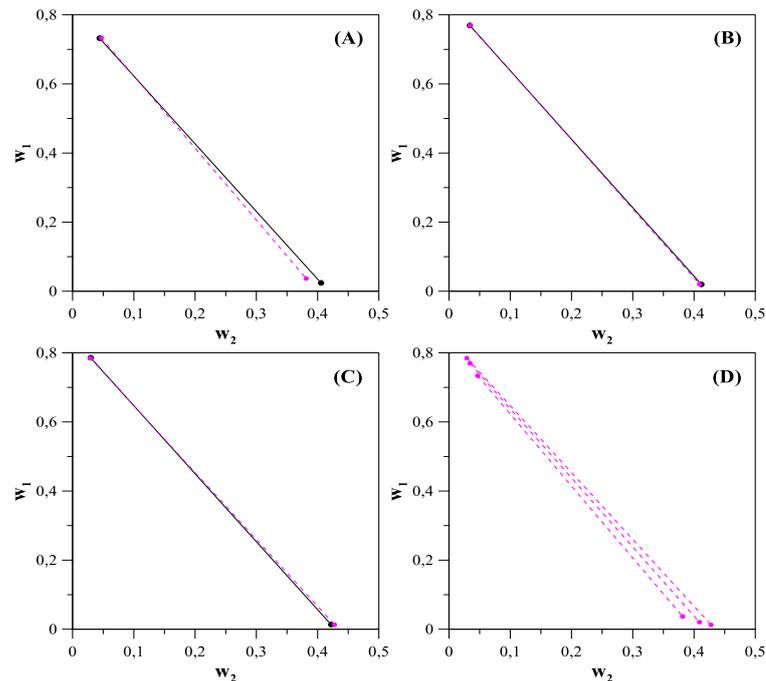


Figura 24. Linhas de amarração A, B e C do sistema 2-propanol + NaNO₃ + água: (—●—) experimental; (---●---) calculadas pelo UNIQUAC estendido generalizado; (D) Linhas A, B e C calculadas pelo UNIQUAC estendido generalizado.

Ao utilizar os dados dos três sistemas em conjunto na estimação, observou-se uma correlação mais realista. Com exceção da linha de amarração A do sistema com sulfato, todas as outras apresentaram semelhança em comparação aos resultados experimentais. Os valores obtidos para o UNIQUAC estendido mostram a capacidade de correlacionar muitos dados de equilíbrio líquido-líquido de sistemas distintos. Entretanto percebeu-se que este alto número de parâmetros não é indicado para modelar uma quantidade reduzida de dados de equilíbrio. Ao passo que o e-NRTL correlacionou de forma mais real e flexível os dados experimentais de cada um dos sistemas investigados, o que motiva sua utilização na modelagem termodinâmica de SAB's compostos por 2-propanol, sal de sódio e água. Para todos modelos propostos, a magnitude dos parâmetros obtidos foi semelhante aos encontrados em diversos estudos envolvendo SAB's compostos por álcoois e sais inorgânicos (PIRAHMADI *et al.*, 2010; NEMATIKANDE *et al.*, 2012; ZAFARANI-MOATTAR *et al.*, 2013).

6 CONCLUSÕES E SUGESTÕES

Os dados de equilíbrio líquido-líquido de sistemas ternários compostos por 2-propanol, sulfato/nitrato/acetato de sódio e água foram medidos e analisou-se o potencial destes SAB's na separação do azeótropo formado entre o álcool isopropílico e a água.

A metodologia adotada para a construção das curvas binodais mostrou-se eficiente, devido à grande semelhança encontrada entre os dados experimentais e os obtidos na literatura. Para os sistemas com sulfato e com acetato, os dados experimentais apresentaram um desvio relativo médio de 4% e 7%, respectivamente, frente aos valores da literatura. Além disso, os modelos empíricos propostos correlacionaram os dados binodais de forma satisfatória. Observou-se que as soluções salinas iniciais de máxima concentração mássica geraram melhores curvas binodais para o equilíbrio ternário dos SAB's. É importante pontuar que o método proposto para a estimação dos “*plait points*” mostrou-se eficiente, podendo ser aplicado para outros sistemas eletrolíticos.

O procedimento proposto para a obtenção das linhas de amarração forneceu resultados bons e consistentes com a curva binodal e com a literatura. Tanto a inclinação quanto o comprimento das linhas de amarração assemelharam-se a outros trabalhos que abordam sistemas parecidos. As equações de Othmer-Tobias, Bancroft e Bachman provaram a confiabilidade dos dados de linhas de amarração com R^2 próximos a 1 e desvios padrões baixos. Os sistemas com sulfato apresentaram duas fases aquosas em comparação aos outros sais, ao contrário dos sistemas com acetato e nitrato que resultaram em uma fase rica em álcool e uma fase rica em sal. Este comportamento pode motivar a separação entre o 2-propanol e a água usando a extração líquido-líquido a partir de um SAB.

A teoria de VEE e a equação do tipo Setschenow indicaram que a força do efeito *salting-out* dos sais de sódio obedece a seguinte ordem: $\text{Na}_2\text{SO}_4 > \text{NaNO}_3 > \text{NaCH}_3\text{COO}$. Notou-se também que a dissociação molar do sal, a força do ácido de origem do ânion e a energia livre de Gibbs de hidratação influenciam na força do efeito salino em SAB's compostos por 2-propanol e sais de sódio. O coeficiente de distribuição e a seletividade indicaram que os sais com os maiores efeitos salinos apresentam um alto potencial de utilização como solvente na extração líquido-líquido. Os maiores valores foram encontrados para o sulfato, seguido do nitrato e por último o acetato, sendo esta, a mesma ordem observada na teoria do VEE. Estes valores encontrados superaram outros solventes tradicionalmente utilizados neste tipo de processo de separação.

Na modelagem termodinâmica, o UNIQUAC estendido mostrou-se mais eficiente do que o e-NRTL, provavelmente devido ao maior número de parâmetros. Entretanto, a superparametrização ocasionada pelo alto número de parâmetros frente a baixa quantidade de dados experimentais torna o uso de seus parâmetros questionável. Porém, e-NRTL apresentou desvios aceitáveis que possibilitam uma utilização mais segura visando a correlação dos dados de equilíbrio deste tipo de sistema. Por outro lado, o UNIQUAC estendido conseguiu estimar parâmetros que correlacionassem todos os sistemas de forma generalizada. Esta abordagem generalizada apresentou desvios maiores, possivelmente devido à diferença entre as cargas dos ânions estudados. Entretanto, é possível afirmar que apenas uma das linhas de amarração não se correlacionou adequadamente. Isto mostra o potencial do modelo UNIQUAC estendido para a correlação generalizada de SAB's formados por álcool, água e diferentes sais de sódio.

A partir de todos os resultados expostos, sugere-se a obtenção de mais linhas de amarração, a fim de conhecer melhor o comportamento da região bifásica dos sistemas. A modelagem de forma generalizada utilizando ânions de valência iguais também surge como uma sugestão. A simulação deste processo de extração líquido-líquido, usando o modelo e-NRTL, torna-se interessante sob o ponto de vista industrial. Por fim, o tratamento da fase rica em álcool através de uma destilação simples e a análise econômica deste processo em escala industrial podem ser melhor investigados.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABRAMS, D. S.; PRAUSNITZ, J. M. Statistical thermodynamics of liquid mixtures: A new expression for the excess Gibbs energy of partly or completely miscible systems. **AIChE Journal**, v. 21, n. 1, p. 116-128, 1975. DOI: 10.1002/aic.690210115.
- ALBERTSSON, P.-Å. Chromatography and Partition of Cells and Cell Fragments. **Nature**, v. 177, n. 4513, p. 771-774, 1956. DOI: 10.1038/177771a0.
- ALBERTSSON, P.-Å.; CAJARVILLE, A.; BROOKS, D. E.; TJERNELD, F. Partition of proteins in aqueous polymer two-phase systems and the effect of molecular weight of the polymer. **Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - General Subjects**, v. 926, n. 1, p. 87-93, 1987. DOI: 10.1016/0304-4165(87)90185-1.
- ALVARENGA, J. M. D.; FIDELES, R. A.; SILVA, M. V.; MURARI, G. F.; TAYLOR, J. G.; LEMOS, L. R.; RODRIGUES, G. D.; MAGESTE, A. B. Partition study of textile dye Remazol Yellow Gold RNL in aqueous two-phase systems. **Fluid Phase Equilibria**, v. 391, p. 1-8, 2015. DOI: 10.1016/j.fluid.2015.01.022.
- ALVES, K. C. **Modelagem Termodinâmica de Sistemas Aquosos Bifásicos Contendo Sais e Polímeros**. Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Departamento de Engenharia Química II, USP. São Paulo, p. 118. 2008.
- ANGELIS, A. D. Propanol market to increase at an annualised rate of 3.9%, 2013. Disponível em: <<http://www.mynewsdesk.com/uk/pressreleases/propanol-market-to-increase-at-an-annualised-rate-of-3-9-906343>>. Acesso em 2018.
- BACKHURST, J. R.; RICHARDSON, J. F.; HARKER, J. H. **Coulson and Richardson's Chemical engineering**. 5^a. ed. Amsterdam: Elsevier, v. 2, 2015.
- BANIK, R. M.; SANTHIAGU, A.; KANARI, B.; SABARINATH, C.; UPADHYAY, S.N. Technological aspects of extractive fermentation using aqueous two-phase systems. **World Journal of Microbiology and Biotechnology**, v. 19, n. 4, p. 337-348, 2003. DOI: 10.1023/A:1023940809095.
- BASKARAN, D.; CHINNAPPAN, K.; MANIVASAGAN, R.; SELVARAJ, R. Liquid-Liquid Equilibrium of Polymer-Inorganic Salt Aqueous Two-Phase Systems: Experimental Determination and Correlation. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 62, p. 738-743, 2017. DOI: 10.1021/acs.jced.6b00805.
- 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, p. 1608-1624, 2008. DOI: 10.1002/aic.11485.
- BRUNJES, A. S.; BOGART, M. J. P. Vapor-Liquid Equilibria for Commercially Important Systems of Organic Solvents: The Binary Systems Ethanol-n-Butanol, Acetone-Water and

Isopropanol-Water. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 35, n. 2, p. 255-260, Fevereiro 1943. DOI: 10.1021/ie50398a032.

BULGARIU, L.; BULGARIU, D. Extraction of metal ions in aqueous polyethylene glycol–inorganic salt two-phase systems in the presence of inorganic extractants: Correlation between extraction behaviour and stability constants of extracted species. **Journal of Chromatography A**, v. 1196–1197, p. 117-124, 2008. DOI: 10.1016/j.chroma.2008.03.054.

CARDOSO, M. J. E. D. M.; O'CONNELL, J. Activity coefficients in mixed solvent electrolyte solutions. **Fluid Phase Equilibria**, v. 33, n. 3, p. 315-326, 1987. DOI: 10.1016/0378-3812(87)85043-4.

CARREIRA, F. M. **Simulação da recuperação de químicos de condensados de licor fino**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Departamento de Química, Universidade de Aveiro. Aveiro, p. 71. 2012.

CHÁFER, A.; TORRE, J.; LLADOSA, E.; MONTÓN, J. B. Liquid–liquid equilibria of 4-methyl-2-pentanone + 1-propanol or 2-propanol + water ternary systems: Measurements and correlation at different temperatures. **Fluid Phase Equilibria**, v. 361, p. 23–29, 2013. DOI: 10.1016/j.fluid.2013.10.034.

CHANG, C. W.; HSIUNG, T. L.; LUI, C. P.; TU, C. H. Densities, surface tensions, and isobaric vapor–liquid equilibria for the mixtures of 2-propanol, water, and 1,2-propanediol. **Fluid Phase Equilibria**, v. 389, p. 28-40, 2015. DOI: 10.1016/j.fluid.2014.12.040.

CHEN, C.; EVANS, L. B. A Local Composition Model for the Excess Gibbs Energy of Aqueous Electrolyte Systems. **AIChE Journal**, v. 32, n. 3, p. 444-454, 1986. DOI: 10.1002/aic.690320311.

CHEN, C. C.; SONG, Y. Generalized Electrolyte-NRTL Model for Mixed-Solvent Electrolyte Systems. **AIChE Journal**, v. 50, n. 8, p. 1928-1941, 2004. DOI: 10.1002/aic.10151.

COMEX STAT. Base de dados do Comércio Exterior Brasileiro, 2018. Disponível em: <<http://www.mdic.gov.br/comercio-exterior/estatisticas-de-comercio-exterior/base-de-dados-do-comercio-exterior-brasileiro-arquivos-para-download>>. Acesso em: 2018.

DAHAL, R.; MORIAM, K.; SEPPÄLÄ, P. **Downstream process: liquid-liquid extraction**. Trabalho Acadêmico (Licenciatura em Tecnologia Química) - School of Chemical Technology, Aalto University. Espoo, p. 11. 2016.

DE FRÉ, R. M.; VERHOEYE, L. A. hase Equilibria in Systems Composed on an Aliphatic and an Aromatic Hydrocarbon. **Journal of Applied Chemistry and Biotechnology**, v. 26, p. 469-487, 1976. DOI: 10.1002/jctb.5020260168.

DEBYE, V. P.; HÜCKEL, E. Zur Theorie der Elektrolyte. I. Gefrierpunktserniedrigung und verwandte Erscheinungen. **Physikalische Zeitschrift**, v. 24, n. 9, p. 185–206, 1923.

DUTIA, P. Isopropyl alcohol: A techno-commercial profile, 2012. Disponível em: <<http://doczz.net/doc/6463566/i-isopropyl-alcohol--a-techno-commercial-profile-special->>. Acessado em 2018.

FENG, Z.; LI, J. Q.; SUN, X.; SUN, L.; CHEN, J. Liquid–liquid equilibria of aqueous systems containing alcohol and ammonium sulfate. **Fluid Phase Equilibria**, v. 317, p. 1–8, 2011. DOI: 10.1016/j.fluid.2011.12.023.

GOMES, G. C. C. Isopropanol. **Revista Virtual de Química**, p. 2138-2146, 2016.

GONZÁLEZ-TELLO, P.; CAMACHO, F.; BLÁZQUEZ, G.; ALARCÓN, F. J. Liquid-Liquid Equilibrium in the System Poly(ethylene glycol)+MgSO₄+H₂O at 298 K. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 41, p. 1333-1336, 1996. DOI: S0021-9568(96)00075-1.

GUEDES, B. P. **Análise da sensibilidade e do comportamento dinâmico de uma coluna de destilação azeotrópica não-Convencional**. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processos) - Centro de Ciências e Tecnologia, UFCG. Campina Grande, p. 50. 2006.

GUO, W.; MA, J.; WANG, Y.; HAN, J.; LI, Y.; SONG, S. Liquid–liquid equilibrium of aqueous two-phase systems composed of hydrophilic alcohols (ethanol/2-propanol/1-propanol) and MgSO₄/ZnSO₄ at (303.15 and 313.15) K and correlation. **Thermochimica Acta**, v. 546, p. 8-15, 2012. DOI: 10.1016/j.tca.2012.07.022.

GUPTA, B. S.; TAH, M.; LEE, M. J. A green process for recovery of 1-propanol/2-propanol from their aqueous solutions: Experimental and MD simulation studies. **The Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 105, p. 76-85, 2017. DOI: 10.1016/j.jct.2016.10.001.

GUTIERREZ-HERNANDEZ, J. P. Extractive distillation with ionic liquids as solvents: selection and conceptual process design. **Technische Universiteit Eindhoven**, Eindhoven, Janeiro 2013. DOI: 10.6100/IR751728.

HAGHTALAB, A.; PEYVANDI, K. Electrolyte-UNIQUAC-NRF model for the correlation of the mean activity coefficient of electrolyte solutions. **Fluid Phase Equilibria**, v. 281, n. 2, p. 163-171, 2009. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2009.04.013>.

HATTI-KAUL, R. **Aqueous Two-Phase Systems: Methods and Protocols**. 11. ed. Totowa, New Jersey: Human Press, 2000.

HAYNES, W. M. **CRC Handbook of Chemistry and Physics**. 96. ed. Boca Raton, Flórida: CRC Press/Taylor and Francis, 2016.

HERNANDES, E. E. **Estudo da pervaporação de soluções diluídas de compostos voláteis do aroma de café: benzaldeído e ácido acético**. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) - Setor de Tecnologia, UFPR. Curitiba, p. 95. 2015.

INCHEM. INTERNATIONAL PROGRAMME ON CHEMICAL SAFETY. **IPCS INCHEM HOME**, 1990. Disponível em:

<<http://www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc103.htm#SubSectionNumber:3.2.2>>. Acesso em 2018.

JAIME-LEAL, J. E.; BONILLA-PETRICIOLET, A.; BHARGAVA, V.; FATEEN, S. E. K. Nonlinear Parameter Estimation of e-NRTL Model For Quaternary Ammonium Ionic Liquids Using Cuckoo Search. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 93, p. 464-472, 2015. DOI: 10.1016/j.cherd.2014.06.014.

KABIRI-BADR, M.; CABEZAS JR., H. A thermodynamic model for the phase behavior of salt-polymer aqueous two-phase systems. **Fluid Phase Equilibria**, v. 115, n. 1-2, p. 39-58, 1996. DOI: 10.1016/0378-3812(95)02831-5.

KAMIHIRA, M.; KUMAR, A. Development of Separation Technique for Stem Cells. **Cell Separation**, v. 106, p. 173-193, 2007. DOI: 10.1007/10_2006_043.

KANEHASHI, S.; NAGAI, K. 2.8 Fundamentals and Perspectives for Pervaporation. **Comprehensive Membrane Science and Engineering II**, v. 2, p. 191-225., 2017.

KAYATI, G.; SHAHRIARI, M. Measurement and Correlation of Phase Diagram Data of Hydrophilic Alcohols (1-Propanol/2-Propanol) + Salts ($\text{Na}_2\text{SO}_4/(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4/\text{NH}_4\text{NO}_3$) + Water Systems. **Chemical and Biochemical Engineering Quarterly**, v. 30, n. 1, p. 73-80, 2016. DOI: 10.15255/CABEQ.2015.2308.

KHOSRAVI, T.; MOSLEH, S.; BAKHTIARI, O.; MOHAMMADI, T. Mixed matrix membranes of Matrimid 5218 loaded with zeolite 4A for pervaporation separation of water-isopropanol mixtures. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 90, n. 12, p. 2353-2363, 2012. DOI: 10.1016/j.cherd.2012.06.005.

KOCH, J.; SHIVELER, G. Design Principles for Liquid-Liquid Extraction. **AIChE: The Global Home of Chemical Engineers**, 2015. Disponível em: <<https://www.aiche.org/resources/publications/cep/2015/november/design-principles-liquid-liquid-extraction>>. Acesso em: 03 jan. 2019.

LASDON, L. S.; WAREN, A. D.; JAIN, A.; RATNER, M. Design and Testing of a Generalized Reduced Gradient Code for Nonlinear Programming. **ACM Transactions on Mathematical Software**, v. 4, n. 1, p. 34-50, 1978. DOI: 10.1145/355769.355773.

LEBO, R. B. Properties of mixtures of isopropyl alcohol and water. **Journal of the American Chemical Society**, v. 43, n. 5, p. 1005-1011, Maio 1921. DOI: 10.1021/ja01438a004.

LEE, B. H.; QIN, Y.; PRAUSNITZ, J. M. Thermodynamic representation of ternary liquid-liquid equilibria near-to and far-from the plait point. **Fluid Phase Equilibria**, v. 240, p. 67-72, 2006.

LEI, Z. Azeotropic Distillation. **Reference Module in Chemistry, Molecular Sciences and Chemical Engineering**, 2017.

LI, C.; HAN, J.; WANG, Y.; YAN, Y.; PAN, J.; XU, X.; ZHANG, Z. Phase Behavior for the Aqueous Two-Phase Systems Containing the Ionic Liquid 1-Butyl-3-methylimidazolium Tetrafluoroborate and Kosmotropic Salts. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 55, n. 3, p. 1087–1092, 2010. DOI: 10.1021/jc900533h.

LIU, H.; HE, C.; WEN, D.; LIU, H.; LIU, F.; LI, K. Extraction of testosterone and epitestosterone in human urine using 2-propanol–salt–H₂O system. **Analytica Chimica Acta**, v. 557, n. 1-2, p. 329-336, 2006. DOI: 10.1016/j.aca.2005.10.020.

LIU, W.; ZHANG, Z.; RI, Y.; XU, X.; WANG, Y. Liquid-liquid equilibria for ternary mixtures of water + 2-propanol + 1-alkyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide ionic liquids at 298.15 K. **Fluid Phase Equilibria**, v. 412, p. 205-210, 2016. DOI: 10.1016/j.fluid.2015.12.051.

LIU, Y.; FENG, Y. Q.; ZHAO, Y. Liquid–Liquid Equilibrium of Various Aqueous Two-Phase Systems: Experiment and Correlation. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 58, n. 10, p. 2775–2784, 2013. DOI: 10.1021/jc400453b.

LIU, Z.; XU, D.; MA, Y.; ZHU, J.; GAO, J.; SHI, P.; MA, X.; WANG, Y. Liquid-liquid equilibrium determination and thermodynamics modeling for extraction of isopropanol from its aqueous solution. **Fluid Phase Equilibria**, v. 458, p. 40-46, 2018. DOI: 10.1016/j.fluid.2017.11.010.

LO, S. C.; RAMANAN, R. N.; TEY, B. T.; LING, T. C.; SHOW, P. L.; OOI, C. W. Liquid–Liquid Equilibrium of Alcohols + Ammonium/Potassium/Sodium Acetate + Water Systems: Experimental and Correlation. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 60, n. 10, p. 2848-2857, 2015. DOI: 10.1021/acs.jced.5b00200.

LOGSDON, J. E.; LOKE, R. A. Isopropyl Alcohol. In: KIRK, R. E.; OTHMER, D. F. **Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology**. 5^a. ed. New York, EUA: John Wiley & Sons, 2000.

LU, Y.; HAO, T.; HU, S.; HAN, J.; TAN, Z.; YAN, Y. Measurement and correlation of phase diagram data for acetone and sulfate aqueous two-phase systems at different temperatures. **Thermochimica Acta**, v. 568, p. 209-217, 2013. DOI: 10.1016/j.tca.2013.07.002.

LYKLEMA, J. Simple Hofmeister series. **Chemical Physics Letters**, v. 467, n. 4–6, p. 217-222, 2009. DOI: 10.1016/j.cplett.2008.11.013.

MACEDO, E. A.; SKOVBORG, P.; RASMUSSEN, P. Calculation of phase equilibria for solutions of strong electrolytes in solvent-water mixtures. **Chemical Engineering Science**, v. 45, n. 4, p. 875-882, 1990. DOI: 10.1016/0009-2509(90)85009-3.

MACHADO, A. B. **Estudos do Processo de Extração Líquido-Líquido para a Purificação do Ácido Acrílico**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - UNICAMP. Campinas, p. 141. 2007.

MANDAL, S.; KULKARNI, B. D. Separation Strategies for Processing of Dilute Liquid Streams. **International Journal of Chemical Engineering**, v. 2011, p. 1-19, 2011. DOI: 10.1155/2011/659012.

MARCUS, Y. Thermodynamics of Solvation of Ions: Part 5 Gibbs Free Energy of Hydration at 298.15 K. **Journal of Chemical Society, Faraday Transactions**, v. 87, n. 18, p. 2995-2999, 1991. DOI: 10.1039/FT9918702995.

MARCUS, Y. A simple empirical model describing the thermodynamics of hydration of ions of widely varying charges, sizes, and shapes. **Biophysical Chemistry**, v. 51, p. 111-12, 1994. DOI: 10.1016/0301-4622(94)00051-4.

MARTINS, J. P.; OLIVEIRA, F.; COIMBRA, J.; SILVA, L. H. M.; SILVA, M. C. H.; NASCIMENTO, I. S. B. Equilibrium Phase Behavior for Ternary Mixtures of Poly(ethylene) Glycol 6000 + Water + Sulfate Salts at Different Temperatures. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v. 53, n. 10, p. 2441–2443, 2009. DOI: 10.1021/je800443p.

MERCHUK, J. C.; ANDREWS, B. A.; ASENJO, J. A. Aqueous two-phase systems for protein separation: Studies on phase inversion. **Journal of Chromatography B: Biomedical Sciences and Applications**, v. 711, n. 1-2, p. 285-293, 1998. DOI: 10.1016/S0378-4347(97)00594-X.

MERCK. THE MERCK INDEX. **Royal Society of Chemistry**, 2013. Disponível em: <<https://www.rsc.org/Merck-Index/monograph/m6524/isopropyl%20alcohol?q=unauthorize>>. Acesso em: 2018.

MERCK. Merck Milipore. **Produtos Químicos para Indústrias e Laboratórios**, 2019. Disponível em: <<https://www.merckmillipore.com/BR/pt?ReferrerURL=https%3A%2F%2Fwww.google.com%2F>>. Acesso em: 2019.

MISTRY, S. L.; KAUL, A.; MERCHUK, J. C.; ASENJO, J. A. Mathematical modelling and computer simulation of aqueous twophase continuous protein extraction. **Journal of Chromatography A.**, v. 741, n. 2, p. 151-163, 1996. DOI: 10.1016/0021-9673(96)00179-3.

MUTALIK, V.; MANJESHWARA, L. S.; SAIRAM, M.; AMINABHAVI, T. M. Thermodynamic interactions in binary mixtures of anisole with ethanol, propan-1-ol, propan-2-ol, butan-1-ol, pentan-1-ol, and 3-methylbutan-1-ol at T = (298.15, 303.15, and 308.15) K. **The Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 38, n. 12, p. 1620-1628, 2006. DOI: 10.1016/j.jct.2006.03.018.

NEMATIKANDE, E.; SHEKAARI, H. Thermodynamic investigation of the ATPSS composed of some (aliphatic alcohol + sodium carbonate + water) ternary systems. **The Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 57, p. 541-549, 2013. DOI: 10.1016/j.jct.2012.07.021.

NEMATIKANDE, E.; SHEKAARI, H.; JAFARI, S. A. Liquid–liquid equilibrium of 1-propanol, 2-propanol, 2-methyl-2-propanol or 2-butanol + sodium sulfite + water aqueous two

phase systems. **Fluid Phase Equilibria**, v. 329, p. 42-54, 2012. DOI: 10.1016/j.fluid.2012.05.012.

ORCHILLÉS, A. V.; MIGUEL, P. J.; GONZÁLEZ-ALFARO, V.; LLOPIS, F. J.; VERCHER, E. Isobaric vapor-liquid equilibria for the extractive distillation of 2-propanol + water mixtures using 1-ethyl-3-methylimidazolium dicyanamide ionic liquid. **The Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 110, p. 16-24, 2017. DOI: 10.1016/j.jct.2017.02.005.

OTHMER, D. F.; TOBIAS, P. E. Liquid-Liquid Extraction Data - The Line Correlation. **Industrial and Engineering Chemistry**, v. 34, n. 6, p. 693-696, 1942. DOI: 10.1021/ie50390a600.

PAPA, A. J. Propanols. In: BOHNET, M., et al. **Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry**. 7^a. ed. Weinheim, Alemanha: Wiley-VCH Verlag GmbH, v. 30, 2011. p. 243-254.

PENG, M.; VANE, L. M.; LIU, S. X. Recent advances in VOCs removal from water by pervaporation. **Journal of Hazardous Materials**, v. 98, n. 1-3, p. 69-90, 2003. DOI: 10.1016/s0304-3894(02)00360-6.

PEREIRO, A. B.; ARAÚJO, J. M. M.; ESPERANÇA, J. M. S. S.; MARRUCHO, I. M.; REBELO, L. P. N. Ionic liquids in separations of azeotropic systems – A review. **The Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 46, p. 2-28, Março 2012. DOI: doi:10.1016/j.jct.2011.05.026.

PIENAAR, C.; SCHWARZ, C. E.; KNOETZE, J. H.; BURGER, A. J. Vapor–Liquid–Liquid Equilibria Measurements for the Dehydration of Ethanol, Isopropanol, and n-Propanol via Azeotropic Distillation Using DIPE and Isooctane as Entrainers. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 58, p. 537-550, Janeiro 2013. DOI: 10.1021/je300847v.

PIMENTEL, J. G. **Obtenção de Dados de Equilíbrio de Sistemas Aquosos formados por Álcool/Sais/Água para Extração de Corantes**. Dissertação (Mestrado em Ciências Ambientais) - UESB. Itapetinga, p. 80. 2016.

PIMENTEL, J. G.; BICALHO, S. F.; GANDOLFI, O. R. R.; VERISSIMO, L. A. A.; CASTRO, S. S.; SOUZA, E. A.; VELOSO, C. M.; FONTAN, R. C. I.; SAMPAIO, V. S.; BONOMO, R. C. F. Evaluation of salting-out effect in the liquid-liquid equilibrium of aqueous two-phase systems composed of 2-propanol and Na₂SO₄/MgSO₄ at different temperatures. **Fluid Phase Equilibria**, v. 450, p. 184-193, 2017. DOI: 10.1016/j.fluid.2017.08.001.

PINTO, P. L. **Extração e separação de flavonoides do extrato da casca do maracujá**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Centro de Tecnologia, UFC. Fortaleza, p. 57. 2018.

PIRAHMADI, F.; DEHGHANI, M. R.; BEHZADI, B.; SEYEDI, S. M.; RABIEE, H. Experimental and theoretical study on liquid–liquid equilibrium of 1-butanol + water + NaNO₃ at 25 and 35 °C. **Fluid Phase Equilibria**, v. 299, p. 122-126, 2010. DOI: 10.1016/j.fluid.2010.09.013.

PIRAHMADI, F.; BEHZADI, B.; DEHGHANI, M. R. Experimental measurement and thermodynamic modeling of liquid–liquid equilibrium for 1-pentanol + water + NaNO₃ at 298,15 and 308,15 K. **Fluid Phase Equilibria**, v. 307, p. 39-44, 2011. DOI: 10.1016/j.fluid.2011.05.003.

PITZER, K. S. Electrolytes. From dilute solutions to fused salts. **Journal of the American Chemical Society**, v. 102, n. 9, p. 2902–2906, 1980. DOI: 10.1021/ja00529a006.

POLING, B. E.; PRAUSNITZ, J. M.; O'CONNELL, J. P. **The Properties of Gases and Liquids**. [S.l.]: McGRAW-HILL, 2001.

PORTO, T. S.; SILVA, G. M. M.; PORTO, C. S.; CAVALCANTI, M. T. H.; NETO, B. B.; LIMA-FILHO, J. L.; CONVERTI, A.; PORTO, A. L. F.; PESSOA JR., A. Liquid–liquid extraction of proteases from fermented broth by PEG/citrate aqueous two-phase system. **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**, v. 47, n. 4, p. 716-721, 2008. DOI: 10.1016/j.cep.2006.12.004.

PÖRTSH, A. **The phase behaviour, flow behaviour, and Interfacial properties of protein-polysaccharide aqueous two-phase systems with sugar**. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - College of Engineering and Physical Sciences, University of Birmingham. Birmingham, p. 258. 2011.

RAJA, S.; MURTY, V. R.; THIVAHARAN, V.; RAJASEKAR, V.; RAMESH, V. Aqueous Two Phase Systems for the Recovery of Biomolecules – A Review. **Science and Technology**, v. 1, n. 1, p. 7-16, 2012. DOI: 10.5923/j.scit.20110101.02.

REGUPATHI, I.; MURUGESAN, S.; GOVINDARAJAN, R.; AMARESH, S. P.; THANAPALAN, M. Liquid–Liquid Equilibrium of Poly(ethylene glycol) 6000 + Triammonium Citrate + Water Systems at Different Temperatures. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 54, n. 3, p. 1094–1097, 2009. DOI: 10.1021/je8008478.

REGUPATHI, I.; SRIKANTH, C. K.; SINDHU, N. Liquid–Liquid Equilibrium of Poly(ethylene glycol) 2000 + Diammonium Hydrogen Citrate + Water System at Different Temperatures. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 56, n. 9, p. 3643–3650, 2011. DOI: 10.1021/je200485x.

REIS, M. H. M. **Desenvolvimento de um programa para geração de mapas de curvas residuais e aplicação a processos de destilação azeotrópica e extrativa**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Faculdade de Engenharia Química, UNICAMP. Campinas, p. 163. 2002.

RENON, H.; PRAUSNITZ, J. M. Local Compositions in Thermodynamic Excess Functions for Liquid Mixtures. **AIChE Journal**, v. 14, n. 1, p. 135-144, 1968. DOI: 10.1002/aic.690140124.

SANDER, B.; FREDENSLUND, A.; RASMUSSEN, P. Calculation of vapour-liquid equilibria in mixed solvent/salt systems using an extended UNIQUAC equation. **Chemical Engineering Science**, v. 41, n. 5, p. 1171-1183, 1986. DOI: 10.1016/0009-2509(86)87090-7.

- SANGLARD, M. G.; FARIAS, F. O.; SOSA, F. H. B.; SANTOS, T. P. M.; IGARASHI-MAFRA, L.; MAFRA, M. R. Measurement and correlation of aqueous biphasic systems composed of alcohol (1-propanol/2-propanol/tert-butanol)+(NH₄)₂SO₄+ H₂O at 298 K and a textile dye partition. **Fluid Phase Equilibria**, v. 466, p. 7-13, 2018. DOI: 10.1016/j.fluid.2018.03.009.
- SANTOS, I. J. B.; CARVALHO, R. M. M.; SILVA, M. C. H.; SILVA, L. H. M. Phase Diagram, Densities, and the Refractive Index of New Aqueous Two-Phase System Formed by PEO1500 + Thiosulfate + H₂O at Different Temperatures. **Journal Chemical and Engineering Data**, v. 57, n. 2, p. 274–279, 2012. DOI: 10.1021/je200744s.
- SARAVANAN, S.; LAGADD, J.; RAO, R.; NAIR, B. U.; RAMASAMI, T. Aqueous two-phase poly(ethylene glycol)–poly(acrylic acid) system for protein partitioning: Influence of molecular weight, pH and temperature. **Process Biochemistry**, v. 43, n. 9, p. 905-911, 2008. DOI: 10.1016/j.procbio.2008.04.011.
- SATO, T.; OHUJI, R.; YAMANOVCHI, H. JP77012166, 05 abr. 1977.
- SILVA, L. H. M. D.; LOH, W. Sistemas aquosos bifásicos: fundamentos e aplicações para partição/purificação de proteínas. **Química Nova**, v. 29, n. 6, p. 1345-1351, 2006. DOI: 10.1590/S0100-40422006000600033.
- SILVERIO, S. C.; RODRÍGUEZ, O.; TEIXEIRA, J. A.; MACEDO, E. A. The Effect of Salts on the Liquid–Liquid Phase Equilibria of PEG600+Salt Aqueous Two-Phase Systems. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 58, p. 3528–3535, 2013. DOI: 10.1021/je400825w.
- SIMONI, L. D.; LIN, Y.; BRENNECKE, J. F.; STADTHERR, M. A. Modeling Liquid-Liquid Equilibrium of Ionic Liquid Systems with NRTL, Electrolyte-NRTL, and UNIQUAC. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 47, n. 1, p. 256-272, 2008. DOI: 10.1021/ie070956j.
- SMITH, J. M.; NESS, H. C. V.; ABBOTT, M. M. **Introduction to chemical engineering thermodynamics**. 7^a. ed. Boston: The McGraw-Hill Companies, Inc., 2005.
- SONG, Y.; CHEN, C. C. Symmetric Electrolyte Nonrandom Two-Liquid Activity Coefficient Model. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 48, n. 16, p. 7788–7797, 2009. DOI: 10.1021/ie9004578.
- SWANEPOEL, R. M.; SCHWARZ, C. E. Influence of Temperature on the Liquid–Liquid Phase Equilibria of Ternary (Water + Alcohol + Entrainer) Systems. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 62, n. 9, p. 2740–2754, 2017. DOI: 10.1021/acs.jced.7b00110.
- TABERNER, C. S.; CUNHA, R. B. D. **Desidratação do etanol por pervaporação com membranas**. Monografia (Graduação em Engenharia Química) - Departamento de Engenharia Química, USP. São Paulo, p. 40. 2010.

TANG, Y.; LI, Z.; LI, Y. Salting effect in partially miscible systems of n-butanol-water: 2. An extended Setschenow equation and its application. **Fluid Phase Equilibria**, v. 105, n. 2, p. 241-258, 1995. DOI: 10.1016/0378-3812(94)02616-9.

TAVARES, C. A. **Estudo da extração líquido-líquido para desidratação do álcool isopropílico**. Monografia (Graduação em Engenharia Química) - Departamento de Engenharia Química, UFRRJ. Seropédica, p. 43. 2018.

TREYBAL, R. E.; WEBER, L. D.; DALEY, J. F. The System J Acetone-Water-1,1,2-Trichloroethane. **Industrial and Engineering Chemistry**, v. 8, n. 38, p. 817-821, 1946. DOI: 10.1021/ie50440a021.

WALES, M. D.; HUANG, C.; JOOS, L. B.; PROBST, K. V.; VADLANI, P. V.; ANTHONY, J. L.; REZAC, M. E. Liquid-Liquid Equilibria for Ternary Systems of Water + Methoxycyclopentane + Alcohol (Methanol, Ethanol, 1-Propanol, or 2-Propanol). **Journal of Chemical and Engineering Data**, v. 61, n. 4, p. 1479-1484, 2016. DOI: 10.1021/acs.jced.5b00803.

WANG, C.; GUO, J.; CHENG, K.; CHEN, Y. Ternary (liquid + liquid) equilibria for the extraction of ethanol, or 2-propanol from aqueous solutions with 1,1'-oxybis(butane) at different temperatures. **The Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 94, p. 119-126, 2016. DOI: 10.1016/j.jct.2015.11.006.

WANG, S. J.; WONG, D. S. H.; YU, S. W. Effect of Entrainer Loss on Plant-Wide Design and Control of an Isopropanol Dehydration Process. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 47, n. 17, p. 6672-6684, Julho 2008. DOI: 10.1021/ie8002683.

WANG, Y.; HAN, J.; XU, X.; HU, S.; YAN, Y. Partition behavior and partition mechanism of antibiotics in ethanol/2-propanol-ammonium sulfate aqueous two-phase systems. **Separation and Purification Technology**, v. 75, n. 3, p. 352-357, 2010. DOI: 10.1016/j.seppur.2010.09.004.

WANG, Y.; YAN, Y.; HU, S.; HAN, J.; XU, X. Phase Diagrams of Ammonium Sulfate + Ethanol/1-Propanol/2-Propanol + Water Aqueous Two-Phase Systems at 298.15 K and Correlation. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 55, n. 2, p. 876-881, 2010. DOI: 10.1021/je900504e.

WANG, Y.; LIU, Y.; CUI, P. Measurement and correlation of liquid-liquid equilibrium data for 2-methyl-1-propanol + 2-propanol + water at several temperatures. **Fluid Phase Equilibria**, v. 340, p. 37-41, 2013. DOI: 10.1016/j.fluid.2012.11.040.

WEISSERMEL, K.; ARPE, H.-J. **Industrial Organic Chemistry**. 4^a. ed. Weinheim, Alemanha: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2003.

WIDAGDO, S.; SEIDER, W. D. Azeotropic Distillation. **AIChE Journal**, v. 42, n. 1, p. 96-130, Janeiro 1996. DOI: 10.1002/aic.690420110.

WU, Y. Y.; ZHU, J. W.; CHEN, K.; WU, B.; SHEN, Y. L. Liquid–liquid equilibria of water + 2,3-butanediol + ethyl acetate at several temperatures. **Fluid Phase Equilibria**, v. 266, n. 1-2, p. 42-46, 2008. DOI: 10.1016/j.fluid.2008.01.009.

XAVIER, L.; FREIRE, M. S.; VIDAL-TATO, I.; GONZÁLEZ-ÁLVAREZ, J. Aqueous two-phase systems for the extraction of phenolic compounds from eucalyptus (*Eucalyptus globulus*) wood industrial wastes. **The Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 89, n. 11, p. 1772-1778, 2013. DOI: 10.1002/jctb.4260.

XU, X.; MADEIRA, P. P.; MACEDO, E. A. Representation of liquid–liquid equilibria for polymer–salt aqueous two-phase systems. **Chemical Engineering Science** **59 (2004) 1153–1159**, v. 59, p. 1153–1159, 2004. DOI: 10.1016/j.ces.2004.01.004.

ZAFAR, M.; ALI, M.; KHAN, S. M.; JAMIL, T.; BUTT, M. T. Zahid Effect of additives on the properties and performance of cellulose acetate derivative membranes in the separation of isopropanol/water mixtures. **Desalination**, v. 285, p. 359-365, 2012. DOI: 10.1016/j.desal.2011.10.027.

ZAFARANI-MOATTAR, M. T.; HOSSEINPOUR-HASHEMI, V.; BANISAEID, S.; BEIRAMI, M. A. S. The study of phase behavior of aqueous 1-propanol/2-propanol/2-butanol/2-methyl-2-propanol systems in the presence of disodium tartrate or disodium succinate at T = 298.15 K. **Fluid Phase Equilibria**, v. 338, p. 37-45, 2013. DOI: 10.1016/j.fluid.2012.10.019.

ZAFARANI-MOATTAR, M. T.; SHEKAARI, H.; JAFARI, P. Liquid-liquid equilibria of choline chloride + 1-propanol or 2-propanol + water ternary systems at different temperatures: Study of choline chloride ability for recovering of these alcohols from water mixtures. **Journal of Molecular Liquids**, v. 273, p. 463–475, 2018. DOI: 10.1016/j.molliq.2018.10.050.

ZHANG, Z.; ZHANG, L.; ZHANG, Q.; SUN, D.; PAN, F.; DAI, S. Separation of 2-propanol and water azeotropic system using ionic liquids as entrainers. **Fluid Phase Equilibria**, v. 412, p. 94-100, 2016. DOI: 10.1016/j.fluid.2015.11.034.

Anexo 1 - Coeficientes de determinação (R²) e desvios padrões (DP) dos modelos empíricos de correlação dos dados das curvas binodais e das linhas de amarração.

Referência	Sais	Álcoois	Temperatura (K)	Curva Binodal		Linhas de Amarração					
				Modelo Empírico		Othmer-Tobias		Bancroft		Setschenow	
				R ²	DP (%)	R ²	DP (%)	R ²	DP (%)	R ²	DP (%)
Wang <i>et al.</i> , 2010	K ₃ PO ₄	Etanol	298,15	1,0000	0,13	0,9987	0,29	0,9987	N.I.	0,9990	0,55
	K ₃ C ₆ H ₅ O ₇			0,9998	0,30	0,9995	0,27	0,9994	N.I.	0,9965	1,75
	Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇			1,0000	0,04	0,9988	0,14	0,9986	N.I.	0,9999	0,08
Feng <i>et al.</i> , 2011	(NH ₄) ₂ SO ₄	2-propanol	303,15	0,9989	1,53	0,9930	N.I.	0,9877	0,37	N.M.	N.M.
			333,15	0,9996	0,38	0,9522	N.I.	0,9598	1,65	N.M.	N.M.
		N-butanol	298,15	N.M.	N.M.	0,9730	N.I.	0,9720	1,30	N.M.	N.M.
			333,15	N.M.	N.M.	0,9650	N.I.	0,9610	1,43	N.M.	N.M.
Guo <i>et al.</i> , 2012	MgSO ₄	Etanol	303,15	0,9997	0,21	N.I.	N.I.	N.I.	N.I.	N.I.	N.I.
			313,15	0,9999	0,13	N.I.	N.I.	N.I.	N.I.	N.I.	N.I.
		1-propanol	303,15	0,9982	0,56	N.I.	N.I.	N.I.	N.I.	N.I.	N.I.
			313,15	0,9997	0,48	N.I.	N.I.	N.I.	N.I.	N.I.	N.I.
		2-propanol	303,15	0,9996	0,29	0,9950	0,34	N.I.	N.I.	0,9999	0,02
			313,15	0,9997	0,24	N.I.	N.I.	N.I.	N.I.	N.I.	N.I.
	ZnSO ₄	Etanol	303,15	0,9997	0,27	0,9999	0,04	N.I.	N.I.	N.I.	N.I.
			313,15	0,9990	0,47	N.I.	N.I.	N.I.	N.I.	N.I.	N.I.
		1-propanol	303,15	0,9997	6,78	0,9995	0,05	N.I.	N.I.	N.I.	N.I.
			313,15	0,9988	0,66	N.I.	N.I.	N.I.	N.I.	N.I.	N.I.
		2-propanol	303,15	0,9997	0,20	0,9956	0,14	N.I.	N.I.	0,9999	0,01
			313,15	0,9994	0,34	N.I.	N.I.	N.I.	N.I.	N.I.	N.I.
Nemati-Kande <i>et al.</i> , 2012	Na ₂ SO ₃	1-propanol	298,15	N.I.	0,02	N.M.	N.M.	N.M.	N.M.	0,9910	N.I.
		2-propanol		N.I.	0,04	N.M.	N.M.	N.M.	N.M.	0,9386	N.I.
		2-metil-2-propanol		N.I.	0,02	N.M.	N.M.	N.M.	N.M.	0,9948	N.I.
		2-butanol		N.I.	0,03	N.M.	N.M.	N.M.	N.M.	0,9768	N.I.
Lo <i>et al.</i> , 2015	NH ₄ CH ₃ COO	2-butanol	297,15	0,9996	0,26	0,9770	0,10	0,9710	0,60	0,9991	5,00
	KCH ₃ COO	1-propanol		0,9991	0,57	0,9910	0,20	0,9710	0,70	0,9990	3,00
		2-propanol		0,9999	1,38	0,9720	1,20	0,9780	0,70	0,9946	1,00
	NaCH ₃ COO	1-propanol		0,9999	0,57	0,9960	0,10	0,9980	0,20	0,9999	2,00
		2-propanol		0,9999	0,42	0,9700	1,20	0,9650	0,30	0,9333	2,00
Pimentel <i>et al.</i> , 2017	Na ₂ SO ₄	2-propanol	293,15	0,9994	0,44	0,9999	0,37	0,9999	0,65	0,9994	5,00
			303,15	0,9997	0,27	0,9999	0,42	0,9999	0,61	0,9995	4,00
			313,15	0,9994	0,42	0,9995	0,35	0,9998	0,68	0,9997	4,00
			323,15	0,9992	0,56	0,9993	0,44	0,9999	0,40	0,9998	2,00
	MgSO ₄		293,15	0,9989	0,05	0,9999	0,33	0,9999	0,44	0,9963	13,00
			303,15	0,9995	0,033	0,9999	0,33	0,9999	0,55	0,9979	7,00
			313,15	0,9987	0,60	0,9999	0,35	0,9999	0,38	0,9968	13,0
			323,15	0,9997	0,26	0,9995	0,33	0,9998	0,52	0,9989	5,00

N.I. - Não Informado; N.M. - Não Modelado.

Anexo 2 - Desvios quadráticos médios (DQM) dos modelos termodinâmicos utilizados na correlação das linhas de amarração.

Referência	Sais	Álcoois	Temperatura (K)	Modelo de Coeficiente de Atividade	DQM (%)
Pirahmadi <i>et al.</i> , 2010	NaNO ₃	1-butanol	298,15	UNIQUAC Estendido Original	0,8440
			308,15		0,8317
			298,15	UNIQUAC Estendido Modificado	0,4094
			308,15		0,5062
Pirahmadi <i>et al.</i> , 2011	NaNO ₃	1-pentanol	298,15	UNIQUAC Estendido Original	0,7602
			308,15		0,6270
			298,15	UNIQUAC Estendido Modificado	0,5967
			308,15		0,4550
Nemati-Kande <i>et al.</i> , 2012	Na ₂ SO ₃	1-propanol	298,15	e-NRTL	0,2000
		2-propanol			0,4359
		2-metil-2-propanol			0,2828
		2-butanol			0,2828
		1-propanol		Wilson generalizado	0,1000
		2-propanol			0,5000
		2-metil-2-propanol			0,1000
		2-butanol			0,1000
Pimentel <i>et al.</i> , 2017	Na ₂ SO ₄	2-propanol	293,15 a 323,15	UNIFAC	1,7600
	MgSO ₄		293,15 a 323,15		0,6800
Sanglard <i>et al.</i> , 2018	(NH ₄) ₂ SO ₄	1-propanol	298,15	NRTL	0,1800
		2-propanol			0,3400
		tert-butanol			0,2400
		1-propanol		UNIQUAC	1,9700
		2-propanol			1,4000
		tert-butanol			1,4300

Anexo 3 - Dados de condutividade elétrica em função das frações mássicas de sal a 298,15 K e 101,3 kPa.

NaNO ₃			NaCH ₃ COO			Na ₂ SO ₄		
w ₁	w ₂	κ (mS/cm)	w ₁	w ₂	κ (mS/cm)	w ₁	w ₂	κ (mS/cm)
0,1001	0,0000	0,01	0,1001	0,0000	0,01	0,1001	0,0000	0,01
0,0899	0,0050	4,44	0,0899	0,0050	3,03	0,0899	0,0050	4,57
0,0801	0,0100	8,19	0,0799	0,0099	6,51	0,0799	0,0100	8,69
0,0701	0,0150	12,62	0,0700	0,0150	9,30	0,0698	0,0150	12,26
0,0601	0,0200	15,52	0,0602	0,0200	12,11	0,0598	0,0200	15,69
0,0501	0,0250	19,95	0,0499	0,0250	14,55	0,0501	0,0249	19,42
0,0400	0,0300	23,70	0,0398	0,0300	17,60	0,0400	0,0300	22,30
0,0304	0,0350	27,67	0,0300	0,0350	19,62	0,0300	0,0350	25,73
			0,0198	0,0400	21,87	0,0199	0,0400	30,20
			0,0100	0,0450	25,20			
			0,0000	0,0500	28,13			

Incerteza padrão da fração mássica, $u(w) = 0,00005$. Incerteza padrão da temperatura, $u(T) = 0,005$ K. Incerteza padrão da condutividade elétrica (κ): para sistemas 2-propanol + NaNO₃ + água, $u(\text{mS/cm}) = 0,17$; para sistemas 2-propanol + NaCH₃COO + água, $u(\text{mS/cm}) = 0,10$; para sistemas 2-propanol + Na₂SO₄ + água, $u(\text{mS/cm}) = 0,08$.