

Monografia

ESTUDO DO EQUILÍBRIO DE FASES PARA PROCESSOS DE SEPARAÇÃO: DESTILAÇÃO DO ETANOL COM LÍQUIDO IÔNICO

Luana Rabelo Hollanda

Natal, abril de 2016

Luana Rabelo Hollanda

**ESTUDO DO EQUILÍBRIO DE FASES PARA PROCESSOS DE
SEPARAÇÃO: DESTILAÇÃO DO ETANOL COM LÍQUIDO IÔNICO**

Monografia apresentada ao Programa de Recursos Humanos PRH 14 da ANP, Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal do Rio Grande do Norte.

Orientador: Prof. Dr. Humberto Neves Maia de Oliveira.

Co-orientador: Prof. Dr. Osvaldo Chivone-Filho.

**Natal – RN
Abril, 2016**

Dedico este trabalho a minha família e amigos. Obrigada por todo apoio, paciência e carinho!

AGRADECIMENTO

Agradeço primeiramente a Deus, que nos deu inteligência para buscarmos chances de crescer sempre.

Aos meus pais e irmãos, que sempre me apoiaram e incentivaram durante toda a minha vida. Ao meu namorado por todo o carinho e compreensão.

Aos professores Humberto Neves Maia de Oliveira e Osvaldo Chiavone-Filho, pela orientação, apoio e confiança, pelo empenho dedicado à elaboração deste trabalho, pela paciência na orientação e incentivo, que tornaram possível a conclusão deste trabalho.

Aos professores da graduação em Engenharia Química por todo o conhecimento compartilhado e pela dedicação aos alunos.

A todos os amigos da graduação por estarem do meu lado durante todo o curso e pela amizade.

À professora Silvana Mattedi da UFBA e sua equipe por terem me recebido em seu laboratório para realizar a síntese do líquido iônico 2-HDEAA.

Ao NUPEG, pela estrutura física e colaboração na realização dos experimentos, indispensáveis para a realização deste trabalho.

À Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, em especial ao PRH-14, pelo incentivo financeiro, suporte e contribuição no desenvolvimento de estudos na área de petróleo e gás.

A todos que direta ou indiretamente fizeram parte da minha formação, o meu muito obrigada.

HOLLANDA, Luana Rabelo – Estudo do Equilíbrio de Fases para Processos de Separação: Destilação do Etanol com Líquido Iônico. Monografia de graduação, UFRN, Departamento de Engenharia Química, Programa de Recursos Humanos PRH 14 – ANP, Natal – RN, Brasil.

Orientador: Prof. Dr. Humberto Neves Maia de Oliveira

Co-orientador: Prof. Dr. Osvaldo Chiavone-Filho

Resumo: O etanol anidro é amplamente utilizado nas indústrias de tintas, farmacêutica e de alimentos, além do seu uso como aditivo na gasolina, que proporciona a este combustível um maior grau de octanagem e uma queima mais limpa. Diversos processos de obtenção de etanol anidro vêm sendo aplicados nas indústrias, mas estes envolvem altos custos e a utilização de solventes relacionados a problemas ambientais. Os líquidos iônicos, sais orgânicos líquidos a temperatura ambiente, vêm sendo estudados por apresentarem propriedades interessantes para utilização como solventes, como baixa volatilidade e estabilidade térmica. Assim, este trabalho tem como objetivo avaliar o uso do líquido iônico acetato de 2-hidroxidietanolamina (2-HDEAA) como solvente na destilação extrativa através da obtenção de dados de equilíbrio líquido-vapor. Neste estudo, foram construídas curvas de calibração das misturas binárias etanol + água, etanol + 2-HDEAA, água + 2-HDEAA e etanol + água + 2-HDEAA. Também foram realizados experimentos de equilíbrio líquido-vapor no ebuliômetro Fischer do etanol e água puros, do sistema binário etanol e água e do ternário etanol, água e 2-HDEAA. Realizou-se o estudo do volume de excesso para os sistemas binários e a regressão de parâmetros utilizando o modelo UNIQUAC através do software PARMOD para o sistema água e etanol, o que comprovou que os dados obtidos apresentam coerência e consistência termodinâmica. A influência do líquido iônico foi avaliada nas concentrações de 5 e 10% molar de 2-HDEAA. Os dados experimentais comprovaram a capacidade do 2-HDEAA de quebrar o azeótropo, verificando-se um aumento da fração de etanol na fase vapor em relação aos dados experimentais obtidos sem a presença do líquido iônico. Com isso, foi possível constatar que o líquido iônico estudado apresenta grande potencial para aplicação no processo de destilação extrativa.

Palavras-chave: Etanol Anidro. Líquido Iônico. Destilação Extrativa. Equilíbrio Líquido-Vapor.

HOLLANDA, Luana Rabelo – Estudo do Equilíbrio de Fases para Processos de Separação: Destilação do Etanol com líquido iônico. Monografia de graduação, UFRN, Departamento de Engenharia Química, Programa de Recursos Humanos PRH 14 – ANP, Natal – RN, Brasil.

Orientador: Prof. Dr. Humberto Neves Maia de Oliveira

Co-orientador: Prof. Dr. Osvaldo Chiavone-Filho

Abstract: Anhydrous ethanol is widely used in paint, pharmaceutical and food industries, in addition to its use as an additive in gasoline, which provides a higher octane number and a cleaner burn. Several processes for anhydrous ethanol production are being applied in industry, but they involve high costs and the use of solvents related to environmental problems. Ionic liquids, organic salts that are liquid at room temperature, have been studied for presenting interesting properties for its use as solvents such as low volatility and thermal stability. This work aims to evaluate the use of the ionic liquid 2-hydroxydiethanolamine acetate (2-HDEAA) as a solvent in the extractive distillation by obtaining vapor-liquid equilibrium data. In this study, calibration curves of the binary mixtures ethanol + water, ethanol + 2-HDEAA, water + 2-HDEAA and ethanol + water + 2-HDEAA were constructed. Vapor-liquid equilibrium experiments of pure ethanol, pure water, water + ethanol and water + ethanol + 2-HDEAA were conducted in a Fischer ebulliometer. The study of the excess volume for the binary systems and the estimation of parameters through the model UNIQUAC using the software Parmod for the system water and ethanol were performed, which proved that the experimental data were consistent. The influence of the ionic liquid was evaluated at concentrations of 5 and 10 mole % of 2-HDEAA. Experimental data demonstrated the ability of 2-HDEAA to break the barrier of azeotropy since it was observed an increase in the ethanol molar fraction in the vapor phase compared to the experimental data obtained without the presence of the ionic liquid. Thus, it was verified that the ionic liquid analyzed has great potential for application in the extractive distillation process.

Keywords: Anhydrous Ethanol. Ionic Liquid. Extractive Distillation. Vapor-Liquid Equilibrium.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	11
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	14
2.1 Etanol	14
2.1.1 Obtenção do etanol.....	15
2.1.2 Etanol anidro.....	16
2.2 Métodos de obtenção de etanol anidro	17
2.2.1 Desidratação Química	17
2.2.2 Destilação a Vácuo	18
2.2.3 Destilação Azeotrópica	18
2.2.4 Destilação Extrativa	19
2.2.5 Separação por membrana	19
2.2.6 Adsorção.....	20
2.3 Líquidos Iônicos	20
2.3.1 Aplicações	21
2.3.2 Síntese.....	22
2.4 Equilíbrio de Fases.....	22
2.4.1 Potencial Químico.....	23
2.4.2 Regra das fases.....	23
2.4.3 Função de Gibbs de Excesso	24
2.4.4 Formação de azeótropo.....	25
2.4.5 Modelagem do Equilíbrio Líquido-Vapor.....	26
3 METODOLOGIA.....	29
3.1 Materiais.....	30
3.2 Síntese do líquido iônico 2-HDEAA.....	30
3.3 Desidratação do líquido iônico	31
3.4 Obtenção das curvas de calibração	32
3.5 Cálculo do volume de excesso.....	33
3.6 Obtenção de curvas de pressão de vapor.....	34
3.7 Obtenção da curva de equilíbrio líquido-vapor temperatura versus composição à pressão ambiente.....	35
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	38
4.1 Curvas de calibração.....	38

4.1.1 Etanol e água.....	38
4.1.2 Curvas de calibração contendo líquido iônico.....	39
4.2 Calibração da temperatura	40
4.3 Cálculo dos volumes de excesso	40
4.4 Curvas de pressão de vapor	42
4.5 Curva de equilíbrio líquido-vapor para o sistema água + etanol.....	44
4.6 Efeito do líquido iônico na separação do sistema etanol + água.....	46
5 CONCLUSÃO.....	49
REFERÊNCIAS	50

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Diagrama x versus y para uma mistura azeotrópica	25
Figura 2 – Sistema experimental utilizado na síntese do líquido iônico	31
Figura 3 – Aparato experimental utilizado para a desidratação do líquido iônico	32
Figura 4 – Densímetro Anton Paar DMA 4500M	32
Figura 5 – Ebuliômetro Fischer	34
Figura 6 - Medidor Karl Fischer de teor de água DL39 Mettler-Toledo	36
Figura 7 – Fração molar de etanol (x_1) versus densidade da mistura (g/cm^3)	38
Figura 8 – Curvas de calibração relacionando fração mássica de 2-HDEAA (w_3) e densidade da mistura (g/cm^3)	39
Figura 9 – Parâmetros estimados pelo software Statistica	40
Figura 10 – Volume de excesso versus fração mássica de etanol para o sistema água + etanol	41
Figura 11 – Volume de excesso versus fração mássica de água para o sistema água + 2 HDEAA	41
Figura 12 – Volume de excesso versus fração mássica de etanol para o sistema etanol + 2-HDEAA	41
Figura 13 – Curva de saturação do etanol	43
Figura 14 – Curva de saturação da água	44
Figura 15 – Dados de ELV experimentais para o sistema etanol e água	45
Figura 16 – Curva de ELV para o sistema etanol + água	46
Figura 17 – Dados de ELV para o sistema etanol (1) + água (2) + 2-HDEAA (3)	47

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Especificações do etanol anidro combustível, Resolução nº19 ANP de 15/04/2015	16
Tabela 2 – Constantes de Antoine para água e etanol estimadas a partir de dados experimentais, nas unidades de pressão em mmHg e temperatura em °C	42
Tabela 3 – Dados experimentais obtidos da curva de saturação do etanol. T = temperatura de saturação experimental; P^{Exp} = pressão de saturação experimental; P^{Calc} = pressão calculada pela equação de Antoine utilizando as constantes apresentadas na tabela 2	42
Tabela 4 – Dados experimentais obtidos da curva de saturação da água. T = temperatura de saturação experimental; P^{Exp} = pressão de saturação experimental; P^{Calc} = pressão calculada pela equação de Antoine utilizando as constantes apresentadas na tabela 2	43
Tabela 5 – Dados de ELV para o sistema etanol + água obtidos experimentalmente	44
Tabela 6 – Parâmetros UNIQUAC estimados para o sistema etanol + água e desvios	45
Tabela 7 – Dados experimentais de ELV para o sistema etanol (1) + água (2) + 2-HDEAA (3).....	47

Capítulo 1
INTRODUÇÃO

1 INTRODUÇÃO

O etanol é uma substância orgânica de diversas aplicações nas indústrias química e farmacêutica. Também é utilizado como componente da gasolina, aumentando o seu grau de octanagem, que é a capacidade deste combustível em resistir a altas temperaturas, sem sofrer detonação, que acarreta perda de potência e pode causar danos ao motor (ANDERSON et al., 2012). Além disso, a presença de etanol pode reduzir de forma significativa as emissões de monóxido de carbono e hidrocarbonetos na atmosfera (PHUANGWONGTRAKUL et al., 2016). Entretanto, a água presente no etanol, proveniente de sua produção, ao ser misturada com a gasolina, leva à formação de duas fases, ocasionando problemas no motor (GOMIS; FONT; SAQUETE, 2006). Por isso, o etanol utilizado deve ser anidro.

O etanol é produzido principalmente através da fermentação alcoólica, cujo produto é uma mistura de etanol e água. Assim, para que seja obtido o etanol anidro, deve ser realizado um processo de desidratação. Como esta mistura apresenta um azeótropo de mínimo, não é possível separar completamente os dois componentes através de uma destilação simples.

Existem diversos processos de separação de misturas homogêneas e azeotrópicas, como, por exemplo, desidratação química, destilação azeotrópica, destilação extrativa, adsorção e destilação a vácuo. Entretanto, estes processos são de alto custo e os solventes utilizados são tóxicos e vêm sendo relacionados a graves problemas ambientais (RAVAGNANI et al., 2010). Por isso, muitos estudos vêm sendo feitos ao longo dos anos a fim de que se obtenha um processo mais eficiente e sustentável.

Dentre os processos estudados, os líquidos iônicos, sais orgânicos líquidos a temperatura ambiente, são solventes com potencial a serem utilizados na destilação extrativa para a separação de água e etanol, devido a algumas de suas propriedades, como estabilidade térmica, boa solubilidade, volatilidade desprezível e reciclabilidade (HUANG et al., 2008).

Os líquidos iônicos contendo o ânion acetato, cloreto ou brometo são os que apresentam maior capacidade em aumentar a volatilidade relativa entre água e etanol e, conseqüentemente, realizar a quebra do azeótropo desse sistema (VERMA; BANERJEE, 2010). Por isso, neste estudo, o líquido iônico avaliado é o acetato de 2-hidroxidietanolamina (2-HDEAA).

Dados de equilíbrio são importantes para o desenvolvimento de modelos a serem empregados nas etapas de projeto e otimização de unidades de separação. Entretanto, estes dados ainda são escassos para sistemas contendo líquido iônico. Por esse motivo, essa pesquisa visa à obtenção de novos dados de equilíbrio líquido-vapor para misturas de água, etanol e o líquido iônico 2-HDEAA, para que possam ser aplicados em processos de destilação extrativa.

Capítulo 2
REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Etanol

O etanol é um álcool primário, de fórmula molecular C_2H_6O , também conhecido como álcool etílico. É incolor à temperatura e pressão ambientes, com densidade de 0,789 g/mL, peso molecular de 46,07 g/mol, sendo completamente solúvel em água em qualquer proporção (SOLOMONS; FRHYLE; CRAIG, 2001). A fração volumétrica em porcentagem de álcool absoluto contido em uma mistura com água é chamada de grau GL (Gay Lussac) e corresponde à quantidade de álcool em volume contida em cem unidades de uma mistura formada pelos dois componentes.

O etanol é considerado uma fonte limpa de energia por causa da grande quantidade de calor emitida durante sua combustão, além de possuir um átomo de oxigênio em sua molécula, o que proporciona, ao ser misturado à gasolina, uma combustão mais limpa, permitindo uma melhor oxidação dos hidrocarbonetos e diminuindo a quantidade de poluentes lançados na atmosfera (MIRANDA, 2011).

Na mistura de etanol e água ocorre a formação de um azeótropo, que consiste em um ponto a partir do qual a mistura se comporta como uma substância pura, com ponto de ebulição constante e fixo, não podendo, portanto, ser separada por destilação simples. O azeótropo dessa mistura é do tipo mínimo e apresenta composição molar de 0,894 de etanol, a 78,2°C e pressão atmosférica (KUMAR; SINGH; PRASAD, 2010).

Além de aditivo à gasolina, o etanol pode ser aplicado em diversas outras áreas. Em sua forma anidra, é utilizado para a produção de tintas, solventes e aerossóis, plásticos, polidores, plastificantes e bebidas. Também é aplicado nas indústrias farmacêutica, eletrônica e militar. Em sua forma hidratada, é empregado como combustível em veículos automotivos e em indústrias na produção de vacinas, produtos de limpeza, bebidas, perfumes e aromatizantes (ZARPELON, 2004).

2.1.1 Obtenção do etanol

O etanol pode ser obtido através de três processos distintos: via destilatória, via sintética e via fermentativa, sendo esta última a mais utilizada no Brasil, devido à grande quantidade de matéria-prima existente no território brasileiro. A via destilatória é empregada em algumas regiões vinícolas, enquanto a via sintética é mais comumente aplicada em países com vastas reservas petrolíferas e indústria petroquímica avançada (MEZZOMO, 2014).

O processo fermentativo utiliza como matéria-prima qualquer material biológico que contenha açúcares, obtendo como produto o etanol em sua forma hidratada (FIGUEIROA, 2011). Antes da fermentação, é necessária uma fase de preparo para adequar a matéria-prima que será utilizada como substrato e fazer com que os açúcares possam ser extraídos de forma mais eficiente. O preparo varia de acordo com a matéria-prima empregada, que pode ser dividida em três diferentes grupos (MEZZOMO, 2014):

- **Materiais açucarados:** são aqueles que apresentam em sua composição açúcares simples, como glicose, maltose e frutose. Podem, ainda, ser divididos em diretamente fermentáveis (os que contém açúcares simples) e não diretamente fermentáveis (os que contém dissacarídeos, necessitando passar por uma etapa de hidrólise). Tem-se como exemplos a cana-de-açúcar, beterraba, melaços e mel de abelha;
- **Materiais amiláceos e feculentos:** possuem amido em sua composição, que pode ser quebrado em glicose através da hidrólise ácida ou enzimática. Pode-se citar como exemplos os grãos amiláceos (milho, cevada e trigo), raízes e tubérculos (batata e batata-doce);
- **Materiais celulósicos:** contém celulose, glicose, hemicelulose e lignina. Para tornarem-se fermentáveis, é necessário um processo complexo de hidrólise ácida. Tem-se como exemplos as palhas, madeiras, resíduos agrícolas e de fábrica de papel.

As matérias-primas utilizadas na fermentação alcoólica variam conforme as características agrícolas da região e com o objetivo da fermentação (MENEZES,

1980). No Brasil, o etanol produzido é originado da fermentação de matérias-primas provenientes da cana-de-açúcar (caldo de cana e melaço).

A fermentação é realizada utilizando-se as leveduras do gênero *Saccharomyces*, que transformam a glicose presente na matéria-prima em etanol e dióxido de carbono, além de outros produtos secundários, através de 12 reações ocorridas em sequência, sendo cada uma delas catalisada por uma enzima específica. (LIMA et al., 2001).

2.1.2 Etanol anidro

O etanol anidro é um líquido incolor e homogêneo, que não possui matéria em suspensão e contém, no mínimo, 99,5% de etanol em volume a uma temperatura de 15,6°C, ou seja, deve apresentar uma porcentagem de no máximo 0,5% de água (KUMAR; SINGH; PRASAD, 2010). Sua máxima densidade deve ser de 0,7961 g/cm³ (SOLOMONS; FRHYLE; CRAIG, 2001).

Uma das principais aplicações do etanol anidro é como componente da gasolina. De acordo com a Portaria nº 75 de 05/03/2015 do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento, o percentual de álcool anidro na gasolina deve ser de 27%. Também é amplamente utilizado na indústria química como solvente e como matéria-prima ou intermediário na síntese de ésteres, compostos orgânicos cíclicos, detergentes, tintas, cosméticos e perfumes. (GIL et al., 2008).

O etanol anidro deve estar de acordo com as especificações contidas na resolução número 19 da ANP de 15/04/2015, apresentadas na tabela 1:

Tabela 1 – Especificações do etanol anidro combustível, Resolução nº19 ANP de 15/04/2015

Característica	Limite
Aspecto	Límpido e Isento de Impurezas (LII)
Acidez total, máx. (em mg de ácido acético)	30 mg/L
Condutividade elétrica, máx.	300 µS/m
Massa específica a 20°C (kg/m ³)	791,5 kg/m ³ , máx.
Teor alcoólico	99,6% volume, mín. 99,3% massa, mín.
Teor de etanol, mín	98% volume
Teor de água, máx	0,4% volume

Teor de metanol	0,5% volume
Resíduo por evaporação, máx.	5 mg/100mL
Teor de hidrocarbonetos, máx.	3% volume
Teor de cloreto, máx.	1 mg/kg
Teor de sulfato, máx.	4 mg/kg
Teor de ferro, máx.	5 mg/kg
Teor de sódio, máx.	2 mg/kg
Teor de cobre, máx.	0,07 mg/kg

2.2 Métodos de obtenção de etanol anidro

Após a fermentação, obtém-se como produto uma mistura de água, etanol e produtos secundários. Devido à existência do azeótropo, o processo de destilação convencional utilizado em usinas sucroalcooleiras não é capaz de concentrar o etanol a uma concentração superior ao ponto azeotrópico (89,4% molar de etanol), pois, a partir desse ponto, a mistura passa a se comportar como uma substância simples e, ao atingir a temperatura mínima de ebulição, a composição do sistema não muda. Assim, é necessário a utilização de um processo adicional para que se possa produzir o etanol anidro. Existem diversos processos para desidratação do etanol, que vêm sendo estudados com o objetivo de serem otimizados. Alguns dos processos utilizados atualmente estão descritos a seguir, e foram apresentados em trabalhos de diversos autores (HUANG et al., 2008; KUMAR; SINGH; PRASAD, 2010; FROLKOVA; RAEVA, 2010; FIGUEIROA, 2011; ALVES, 2014).

2.2.1 Desidratação Química

Na desidratação química, são empregadas substâncias altamente higroscópicas, que reagem com a água presente no etanol, formando hidratos. Alguns dos componentes utilizados nesse processo são cloreto de cálcio, carbonato de potássio e cal.

A utilização de cal para esta finalidade é um dos processos mais antigos e ainda é aplicada em escala laboratorial. A cal (óxido de cálcio) reage com a água, formando hidróxido de cálcio, que é insolúvel em etanol. Dessa forma, o etanol é obtido com

pureza de cerca de 99,5% em massa, enquanto o hidróxido de cálcio precipitado se deposita no fundo. O etanol é então separado, geralmente através de destilação. O hidróxido de cálcio pode ser convertido novamente a óxido de cálcio para ser reutilizado no processo, mas esta etapa exige altas temperaturas. O óxido de cálcio é relativamente barato e o etanol produzido é de alta pureza, porém é necessária uma grande quantidade de energia, o que encarece o processo.

2.2.2 Destilação a Vácuo

A concentração de etanol no ponto azeotrópico da mistura aumenta à medida que a pressão diminui. Abaixo de 11,5 kPa, etanol e água não formam um azeótropo e, assim, a destilação convencional a vácuo pode ser aplicada. Neste processo, exige-se a utilização de duas colunas, sendo a primeira, que trabalha a pressões moderadas, utilizada para concentrar o etanol para próximo da concentração azeotrópica, e a segunda, que trabalha a vácuo, na qual ocorre a quebra do azeótropo, ocorrendo a separação da mistura. Esse método apresenta como desvantagens a necessidade de um grande número de bandejas, alta razão de refluxo e grande quantidade de vapor.

2.2.3 Destilação Azeotrópica

A destilação azeotrópica é largamente utilizada na separação de misturas binárias azeotrópicas. Consiste na adição de um terceiro componente, denominado componente de arraste, que forma uma mistura azeotrópica ternária com um ou os dois componentes presentes na mistura inicial, alterando, assim, a volatilidade relativa entre estes, facilitando a separação. O componente de arraste deve ser recuperado para retornar à coluna de destilação.

Para a obtenção de etanol anidro, pode-se utilizar como componente de arraste benzeno, n-heptano, ciclohexano, n-pentano, hexano, acetona, isooctano e éter dietílico. Dentre estes, os mais empregados são o benzeno e o ciclohexano. Entretanto, o benzeno vem sendo substituído por outras substâncias devido a sua

natureza cancerígena. Atualmente, o ciclohexano é o mais utilizado, mas apresenta como ponto negativo o fato de ser inflamável.

A destilação azeotrópica apresenta como desvantagens o alto consumo de energia, necessidade de altos investimentos e as dificuldades em armazenar um solvente cancerígeno ou altamente inflamável.

2.2.4 Destilação Extrativa

Assim como a destilação azeotrópica, a destilação extrativa envolve a adição de um terceiro componente, com menor volatilidade do que os componentes presentes na mistura inicial.

São utilizadas duas colunas: a primeira tem como objetivo quebrar o azeótropo através do aumento da volatilidade relativa entre os dois componentes, e a segunda tem como função recuperar o solvente utilizado no processo. O componente mais volátil é obtido no topo da primeira coluna, enquanto o componente menos volátil e o solvente saem na base da coluna e são enviados para a segunda coluna.

Os solventes utilizados podem ser líquidos, sais solúveis ou sais dissolvidos em líquidos. O emprego de solventes líquidos, como o etilenoglicol, proporciona um produto de alta qualidade e apropriado para produção em larga escala, mas a razão de alimentação de solvente em relação à mistura é alta, o que faz com que muita energia precise ser gasta com o objetivo de recuperar o solvente. Os sais solúveis apresentam como vantagens a obtenção de um destilado completamente separado do sal e economia de energia devido à ausência do ciclo de vaporização e condensação do solvente dentro da coluna. Entretanto, os sais podem precipitar e corroer a coluna e a tubulação.

2.2.5 Separação por membrana

Processos de separação por membranas são operações unitárias de transferência de massa utilizadas para separar correntes de líquidos e gases. A membrana é uma barreira semipermeável ultrafina que separa dois fluidos, permitindo o transporte de apenas alguns componentes de um fluido para o outro. As membranas

mais utilizadas são compostas de polímeros, metal, cerâmica ou líquido. Para a desidratação do etanol, são propostos processos de osmose reversa (hiperfiltração), pervaporação e permeação gás/vapor.

2.2.6 Adsorção

A adsorção emprega peneiras moleculares que adsorvem água de maneira seletiva, baseado na diferença de tamanho entre as moléculas de água e etanol. Uma peneira molecular é constituída por um material que apresenta minúsculos poros de tamanho uniforme e preciso. Pastilhas sintéticas de zeólitas, farinha de milho, palha e serragem podem ser usados para fabricar peneiras moleculares. Moléculas cujos tamanhos são menores que a abertura dos poros são adsorvidas, enquanto moléculas maiores não o são. No caso de etanol e água, utilizam-se peneiras moleculares com diâmetro de 3Å, que adsorvem moléculas de água, que tem diâmetro de 2,5Å, enquanto as moléculas de etanol, que tem 4Å, não são adsorvidas e permanecem em solução.

2.3 Líquidos Iônicos

Líquidos iônicos são sais cujos íons estão fracamente coordenados, e é isso que faz com que estes compostos sejam líquidos a temperaturas menores que 100°C (ORGANIC CHEMISTRY PORTAL). Possuem em sua estrutura uma larga cadeia de cátions orgânicos e pequena cadeia de ânions inorgânica ou orgânica. Apresentam baixa pressão de vapor e são estáveis termicamente (PEREIRO et al, 2012).

Muitos estudos vêm sendo realizados nos últimos anos sobre os líquidos iônicos, usados principalmente em substituição aos solventes convencionais, que geralmente são compostos orgânicos voláteis causadores de danos ao meio ambiente (ROGERS; SEDDON, 2003). Assim, podem ser uma alternativa para diminuir a poluição ambiental, diminuindo a emissão de compostos orgânicos voláteis na atmosfera.

Os líquidos iônicos incluem um vasto número de estruturas moleculares, compostos de um cátion e um ânion. Suas propriedades químicas podem ser ajustadas através da alteração dos íons que os compõem (ALVAREZ, 2010).

2.3.1 Aplicações

A utilização de líquidos iônicos em diversas áreas vem sendo muito estudada nos últimos anos, pois a possibilidade de ajuste de propriedades químicas e físicas através da alteração dos íons proporciona a estes compostos uma vasta possibilidade de aplicações. Assim, algumas das aplicações estudadas são como catalisadores, solventes, na eletroquímica, cromatografia gasosa e líquida, materiais nanoestruturados e biocatálise (GREAVES et al., 2008).

Alvarez (2010) descreveu a possibilidade de utilização de líquidos iônicos como solventes por algumas de suas características, dentre elas: solubilidade em materiais orgânicos e inorgânicos; possibilidade de ser altamente polares; e volatilidade muito baixa, podendo, por isso, ser utilizados em sistemas de baixa pressão.

O processo de destilação extrativa utilizando diversos líquidos iônicos foi estudado por Figueiroa (2011). Ele verificou que todos os líquidos iônicos analisados foram capazes de produzir etanol anidro de forma satisfatória.

Alves (2014), através de simulações computacionais, fez comparações entre a utilização de monoetilenoglicol e o líquido iônico cloreto de 1-metilimidazólio na destilação extrativa para obtenção de etanol anidro, constatando algumas vantagens na utilização do líquido iônico, como a redução da carga de solvente alimentada na coluna de destilação e a diminuição na razão de refluxo.

Tsanas et al. (2014) obtiveram dados de equilíbrio líquido-vapor para o sistema água, etanol e os líquidos iônicos brometo de 1-butil-3-metilimidazólio e brometo de 1-etil-3-metilimidazólio. Eles constataram que ambos os compostos analisados foram capazes de eliminar o azeótropo da mistura, sendo, por isso, solventes promissores para a utilização na destilação extrativa.

O equilíbrio líquido-vapor do sistema água, etanol e líquido iônico foi estudado por Ge et al. (2008). Foram analisados oito diferentes líquidos iônicos, dentre os quais cloreto de 1-etil-3-metilimidazólio e acetato de 1-etil-3-metilimidazólio apresentaram maior capacidade de aumentar a volatilidade relativa do etanol.

Maciel (2012) obteve dados experimentais de equilíbrio líquido-vapor para o sistema água, etanol e líquido iônico 2-HDEAA, verificando o deslocamento do azeótropo para obtenção de etanol anidro.

De acordo com Pereiro et al. (2012), a eficiência do líquido iônico como solvente relaciona-se com o comprimento da cadeia do cátion. O aumento da cadeia catiônica faz com que o arrastador seja menos eficaz, pois um maior comprimento de cadeia diminui a volatilidade relativa em todas as concentrações estudadas.

2.3.2 Síntese

Com o crescente interesse na aplicação de líquidos iônicos em diversos processos, a síntese e purificação desses compostos vêm sendo estudadas com a finalidade de estabelecer métodos que se tornem padrões, para garantir a qualidade do produto desenvolvido.

Segundo Alvarez (2010), os líquidos iônicos, assim como os solventes em geral, podem ser divididos em próticos (que são bons doadores de prótons e formam ligações de hidrogênio) e apróticos. Os líquidos iônicos próticos, também chamados de sais de Brønsted, têm uma forma de síntese mais simples e menor custo de produção em comparação com os apróticos.

A síntese de líquidos iônicos apróticos é dividida em duas etapas: formação do cátion desejado e reação de troca iônica, sendo esta última realizada através de metátese de sal haleto com ânion desejado, reação de neutralização ácido-base ou combinação direta de sal haleto com metal haleto. Já a obtenção de líquidos iônicos próticos envolve a transferência de um próton de um ácido de Brønsted a uma base do mesmo tipo, o que proporciona a presença de pelo menos um próton, capaz de promover a formação de ligações de hidrogênio (FLORIANNE, 2015).

2.4 Equilíbrio de Fases

De acordo com Smith, Van Ness e Abbott (2007), o equilíbrio é uma condição estática na qual não ocorrem variações nas propriedades macroscópicas com o tempo. Assim, há igualdade em todos os potenciais que podem causar mudanças e

não existe força motriz que possa alterar o estado do sistema, ou seja, não há gradientes de temperatura, pressão, concentração ou velocidade. A nível microscópico, porém, as condições não são estáticas, pois as moléculas da interface de uma fase estão constantemente mudando para a outra. O equilíbrio de fases de um sistema fechado é alcançado minimizando-se a energia de Gibbs, à temperatura e pressão constantes. Em sistemas abertos, o equilíbrio é atingido quando uma temperatura, pressão ou volume é imposto pelas vizinhanças e não há transferência de massa ou calor para o sistema.

2.4.1 Potencial Químico

O potencial químico de um componente i (μ_i) é uma grandeza que permite expressar matematicamente o problema do equilíbrio de fases em termos de Energia Livre de Gibbs (G), definida como função de temperatura, pressão ou composição como pode ser visto na equação 1. Refere-se, assim, a uma propriedade parcial molar da Energia Livre de Gibbs (OLIVEIRA, 2003).

$$\mu_i \equiv \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}} = \bar{G}_i \quad (1)$$

Também é possível determinar o potencial químico através da diferenciação total da função G , como pode ser observado na equação 2:

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P, n_j} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T, n_j} dP + \sum \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}} dn_i = -SdT + VdP + \sum \mu_i dn_i \quad (2)$$

2.4.2 Regra das fases

A regra das fases é uma equação que permite determinar o número de graus de liberdade de um sistema em equilíbrio. O estado termodinâmico de um sistema contendo N espécies e π fases é especificado pela pressão, temperatura, volume e composição de cada fase. Se o sistema não está em equilíbrio, o número de variáveis independentes é $\pi(N + 1)$. Caso o sistema esteja em equilíbrio, o número de variáveis

independentes é também $\pi (N + 1)$ e existem $(\pi - 1)(N + 2)$ relações de equilíbrio (PRAUSNITZ; LICHTENTHALER; AZEVÊDO; 1999). Do número de graus de liberdade, que consiste na diferença entre as variáveis independentes e as relações e restrições existentes, tem-se:

$$F = \pi (N + 1) - (\pi - 1)(N + 2) \quad (3)$$

Simplificando-se, obtém-se a regra das fases:

$$F = 2 + N - \pi \quad (4)$$

A partir da regra das fases, sabe-se o número de variáveis intensivas que devem ser especificadas para que se determine o estado do sistema.

2.4.3 Função de Gibbs de Excesso

Função de excesso pode ser definida como a diferença entre o valor de uma propriedade de uma mistura e o valor da mesma propriedade calculada para uma mistura ideal nas mesmas condições de temperatura, pressão e composição (OLIVEIRA, 2003). Para a função de Gibbs:

$$G^E = G - G^{ideal} \quad (5)$$

Os coeficientes de atividade γ_i estão relacionados com a função molar de excesso de Gibbs como mostra a equação 6:

$$G^E = RT \sum_{i=1}^N x_i \ln \gamma_i \quad (6)$$

A equação de Gibbs-Duhem aplicada à função de Gibbs em excesso está representada na equação 7 (PRAUSNITZ; LICHTENTHALER; AZEVÊDO; 1999):

$$\sum_{i=1}^N x_i d \ln \gamma_i = \frac{V^E}{RT} dP - \frac{h^E}{RT^2} dT \quad (7)$$

V^E e h^E correspondem, respectivamente, ao volume molar em excesso e à entalpia molar em excesso. A equação 7 permite avaliar a consistência termodinâmica de dados obtidos experimentalmente.

2.4.4 Formação de azeótropo

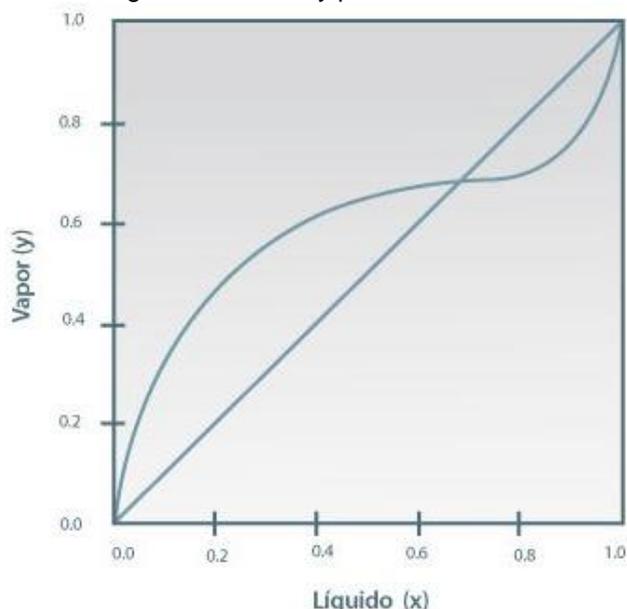
Algumas misturas binárias apresentam comportamento especial e, nos diagramas que relacionam pressão e concentração ou temperatura e concentração, o gráfico exibe um ponto de máximo ou de mínimo, o qual é localizado utilizando-se a igualdade $\left(\frac{\partial P}{\partial x_1}\right)_T = 0$ e substituindo x_2 por $(1 - x_1)$. As seguintes relações são obtidas:

$$x_1=y_1 \quad (8)$$

$$x_2=y_2 \quad (9)$$

O líquido em ebulição produz vapor com a mesma composição e, assim, o líquido não muda sua composição à medida em que evapora. O termo azeótropo é utilizado para caracterizar o ponto em que este fenômeno ocorre. Na Figura 1 está representado o diagrama que relaciona a concentração na fase líquida (x) e a concentração na fase vapor (y) de uma mistura azeotrópica.

Figura 1 – Diagrama x versus y para uma mistura azeotrópica



Fonte: disponível em: <<http://labvirtual.eq.uc.pt>>. Acesso em 05 mar. 2016

2.4.5 Modelagem do Equilíbrio Líquido-Vapor

O potencial químico, por ser uma grandeza abstrata, pode ser relacionado com outras grandezas mensuráveis fisicamente, como a temperatura, a pressão e a fugacidade (equação 10).

$$\mu_i = f(T) + RT \ln \hat{f}_i \quad (10)$$

A variável \hat{f}_i é a fugacidade do componente i em solução. Para um gás ideal, ou no limite $V \rightarrow \infty$, a fugacidade é igual à pressão do componente na mistura (SMITH; VAN NESS; ABBOTT, 2007).

De acordo com Prausnitz e Tavares (2004), para o cálculo do equilíbrio líquido-vapor, geralmente são utilizadas duas abordagens: γ - ϕ (gamma-phi) e ϕ - ϕ . Na primeira, são utilizadas as fugacidades de todos os componentes da fase vapor e os coeficientes de atividade para os componentes na fase líquida. A equação de equilíbrio da abordagem γ - ϕ para cada componente está representada na equação 11:

$$y_i \phi_i^V P = x_i \gamma_i f_i^0 \quad (11)$$

Na equação acima, x e y são, respectivamente, as frações molares nas fases líquida e vapor, P é a pressão total do sistema, ϕ_i é o coeficiente de fugacidade do componente i na fase vapor e γ_i é o coeficiente de atividade do componente i .

Na abordagem ϕ - ϕ , são utilizados os coeficientes de fugacidade para todos os componentes de ambas as fases. Os coeficientes de fugacidade são determinados através de equações de estado. A equação de equilíbrio dessa abordagem é apresentada na equação 12:

$$y_i \phi_i^V P = x_i \phi_i^L P^{sat} \quad (12)$$

A modelagem termodinâmica pode variar em função da abordagem, simplificações, modelos e objetivo, mas o princípio de estabilidade das fases utilizado, que estabelece que para duas fases estarem em equilíbrio a energia livre de Gibbs deve ser mínima, é sempre o mesmo. Assim, o potencial químico para cada

componente nas duas fases é igual. Alguns modelos clássicos utilizados são UNIQUAC, UNIFAC e NRTL.

O modelo UNIQUAC é empregado utilizando o conceito de composição local e considera a teoria quase-química de Guggenheim (1952) para misturas de componentes de diversos tamanhos. O modelo consiste de dois termos: uma parte combinatorial e uma parte residual, representado pelas seguintes equações (OLIVEIRA, 2003):

$$G^E = G^E(\text{combinatorial}) + G^E(\text{residual}) \quad (13)$$

$$\frac{G^E(\text{combinatorial})}{RT} = \sum_i x_i \ln \frac{\phi_i}{x_i} + \frac{z}{2} \sum_i x_i q_i \ln \frac{\theta_i}{\phi_i} \quad (14)$$

$$\frac{G^E(\text{residual})}{RT} = - \sum_i x_i q_i \ln(\sum_j \theta_j \tau_{ji}) \quad (15)$$

$$\phi_i \equiv \frac{n_i r_i}{\sum_j n_j r_j} = \frac{x_i r_i}{\sum_j x_j r_j} \quad (16)$$

$$\theta_i \equiv \frac{n_i q_i}{\sum_j n_j q_j} = \frac{x_i q_i}{\sum_j x_j q_j} \quad (17)$$

$$\tau_{ji} \equiv \exp\left(-\frac{u_{ji}-u_{ii}}{RT}\right) \quad (18)$$

Nas equações acima, q_i e r_i representam os parâmetros de área superficial e volume para a espécie i pura, z corresponde ao número de coordenadas (número de moléculas que circundam uma molécula central), ϕ_i representa a fração de seguimento ou volume da espécie i , θ_i é a fração de área da espécie i , τ_{ji} corresponde ao parâmetro de interação e u_{ij} representa a constante de interação média entre as espécies i e j .

De acordo com a equação do coeficiente de atividade para uma solução, tem-se:

$$\ln \gamma_i = \left[\frac{\partial(n G^E/RT)}{\partial n_i} \right]_{T,P,n_{i \neq j}} \quad (19)$$

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i(\text{combinatorial}) + \ln \gamma_i(\text{residual}) \quad (20)$$

$$\ln \gamma_i (\text{combinatorial}) = \ln \frac{\Phi_i}{x_i} + 1 - \frac{\Phi_i}{x_i} - \frac{z}{2} q_i \left(\ln \frac{\Phi_i}{\theta_i} + 1 - \frac{\Phi_i}{\theta_i} \right) \quad (21)$$

$$\ln \gamma_i (\text{residual}) = q_i \left(1 - \ln \sum_j \theta_j \tau_{ji} - \sum_j \frac{\theta_j \tau_{ij}}{\sum_k \theta_k \tau_{kj}} \right) \quad (22)$$

Capítulo 3
METODOLOGIA

3 METODOLOGIA

3.1 Materiais

Os seguintes reagentes foram utilizados:

- Álcool Etílico Absoluto 99,5% P.A. (MERCK);
- Água deionizada;
- Líquido Iônico 2-HDEAA.

Os equipamentos utilizados na realização dos procedimentos experimentais estão listados a seguir:

- Ebuliômetro Fischer modelo 602 acoplado ao controlador modelo M101 e banho termostático;
- Densímetro Anton Paar modelo DMA 4500M;
- Balança Shimadzu modelo AUW220D com precisão de 0,01 mg;
- Analisador Karl-Fischer de teor de água DL39 Mettler-Toledo;
- Bomba a vácuo;
- Banho Ultratermostato.

3.2 Síntese do líquido iônico 2-HDEAA

A síntese do líquido iônico acetato de 2-hidroxidietanolamina foi realizada na Universidade Federal da Bahia, através de uma reação de neutralização. Os reagentes utilizados foram ácido acético e dietanolamina. A amina foi colocada em um béquer e o ácido foi adicionado gota a gota, com agitação durante todo o experimento. Como a reação é altamente exotérmica e altas temperaturas podem fazer com que o sal produzido seja desidratado até a amida correspondente, o procedimento foi realizado em um banho de gelo. Após a adição de todo o ácido, o produto obtido foi colocado sob agitação, a uma temperatura de 40°C, durante 24 horas, para que houvesse a purificação do líquido iônico. O sistema utilizado para obtenção do líquido iônico pode ser observado na Figura 2.

Figura 2 – Sistema experimental utilizado na síntese do líquido iônico



3.3 Desidratação do líquido iônico

Para retirar a água presente no líquido iônico, necessária para obtenção de pontos experimentais com concentração alta de etanol, foi realizada a destilação a vácuo, cujo sistema era constituído de um banho termostático, duas células, agitadores magnéticos, uma bomba a vácuo, um “trap” de destilação com banho de gelo e mangueiras de conexão. A bomba foi utilizada para diminuir o ponto de ebulição do sistema e escolheu-se uma temperatura de 82°C, para que não ocorresse a degradação do líquido iônico, que ocorre a temperaturas acima de 90°C. Amostras do produto foram retiradas ao longo do experimento para que suas densidades fossem medidas, até que esta atingisse o valor da densidade do líquido iônico puro. O aparato experimental utilizado está representado na Figura 3.

Figura 3 – Aparato experimental utilizado para a desidratação do líquido iônico



3.4 Obtenção das curvas de calibração

Foram preparadas misturas binárias e ternárias para a obtenção de pontos para a construção das curvas de calibração. Para sistemas binários, foram preparadas soluções com frações molares conhecidas na faixa de 0 a 1 e, em seguida, suas densidades foram medidas com o auxílio do densímetro Anton Paar DMA 4500M. O densímetro utilizado pode ser visto na Figura 4.

Figura 4 – Densímetro Anton Paar DMA 4500M



Para sistemas ternários, foram preparadas misturas de etanol e água, com frações molares conhecidas e constantes. A estas, adicionou-se diferentes quantidades de líquido iônico, com concentrações variando de 0 a 1. Foram retiradas amostras destas soluções para que suas densidades fossem medidas. As medições foram realizadas a 25°C e pressão atmosférica, em triplicata.

3.5 Cálculo do volume de excesso

As misturas preparadas para os sistemas etanol (1) + água (2) + 2-HDEAA (3) e água (2) + 2-HDEAA (3), preparadas gravimetricamente, como explicado na seção 2.4, foram utilizadas para a construção das curvas de calibração. Após obtidas as curvas, foram calculados os volumes de excesso (V^{Exc}) dos sistemas mencionados anteriormente em função da fração mássica, utilizando a equação 23:

$$V^{Exc} = \frac{1}{\rho} - \sum \frac{w_i}{\rho_i} \quad (23)$$

Na equação acima, ρ corresponde à densidade da mistura e w_i corresponde à fração mássica do componente i na mistura.

Os valores calculados foram correlacionados utilizando-se a equação de Redlich-Kister (Sandler, 2006) para dois componentes, como mostrado na equação abaixo.

$$\Delta V_{mistura} = V^{Exc} = x_1 x_2 \sum_{i=0}^n a_i (x_1 - x_2)^i \quad (24)$$

Substituindo-se $x_2 = 1 - x_1$ na equação 24 e desenvolvendo o somatório, tem-se:

$$V^{Exc} = x_1(1 - x_1)[a_0 + a_1(2x_1 - 1) + a_2(2x_1 - 1)^2] \quad (25)$$

3.6 Obtenção de curvas de pressão de vapor

O ebuliômetro Fischer foi utilizado para obtenção de curvas de pressão de vapor com um único componente, com o objetivo de comprovar e validar a metodologia utilizada neste estudo.

Para isso, o ebuliômetro foi acoplado a uma bomba ligada ao controlador, o que permitia a variação de pressão no sistema. Programou-se o banho termostático para a temperatura de 4°C para que água refrigerada circulasse no equipamento durante o experimento. Todas as válvulas do equipamento foram mantidas fechadas com o objetivo de manter a pressão dentro do ebuliômetro.

Em seguida, introduziu-se uma amostra de 105 mL no dispositivo, iniciou-se a agitação e ajustou-se a temperatura e pressão desejadas no controlador. A temperatura foi ajustada para que estivesse no mínimo 10°C acima da temperatura de ebulição esperada para a pressão escolhida. Se, durante o experimento, observar-se que a diferença entre a temperatura da câmara e a temperatura ajustada no controlador é menor que 10°C, deve-se reajustar a temperatura no controlador para que a diferença desejada seja atingida. Ligou-se a bomba e esperou-se a estabilização da pressão. O ebuliômetro Fischer pode ser observado na Figura 5.

Figura 5 – Ebuliômetro Fischer



Depois que o equilíbrio foi atingido, o que é percebido quando a recirculação é constante e a temperatura está estável, anotou-se a temperatura de saturação. Em seguida, utilizou-se novamente a amostra e um novo experimento foi realizado variando-se a pressão do sistema. Foram obtidos pontos experimentais dentro da faixa de pressão de 20 kPa a 101,2 kPa para água e etanol. A partir das temperaturas de saturação encontradas, foram estimadas as constantes da equação de Antoine para água e etanol (equação 26):

$$\log[P_i^{sat}] = A - \frac{B}{T+C} \quad (26)$$

3.7 Obtenção da curva de equilíbrio líquido-vapor temperatura versus composição à pressão ambiente

Foram realizados experimentos de equilíbrio líquido-vapor de soluções com diferentes concentrações para a construção do diagrama de equilíbrio Temperatura versus Composição. Inicialmente, preparou-se a mistura com volume de aproximadamente 105 mL, que foi colocado no ebulliômetro Fischer. A temperatura e pressão foram ajustadas no painel do controlador e iniciou-se a agitação. A temperatura foi escolhida de forma que ficasse, no mínimo, 10°C mais alta que a temperatura de ebulição esperada para a mistura. O experimento foi realizado até que as condições de equilíbrio fossem atingidas (temperatura estabilizada e recirculação constante). A temperatura e pressão de equilíbrio foram anotadas e foram recolhidas amostras de cerca de 10 mL das fases líquida e vapor para serem analisadas. Para misturas binárias, as alíquotas tiveram suas densidades medidas com o densímetro, para que, a partir das curvas de calibração, as frações molares de equilíbrio referentes a cada ponto fossem determinadas. Para o estudo de soluções ternárias (água, etanol e 2-HDEAA), a fase vapor foi avaliada apenas no densímetro, enquanto a fase líquida teve o seu teor de umidade analisado, através do método Karl-Fischer, com o aparelho KF Coulometer DL39 (Figura 6).

Para análise do sistema ternário, foi feito um modelo através do software Statística, que correlaciona todos os dados de densidade, tanto de sistemas binários quanto de ternários. O modelo apresenta a densidade como variável dependente das frações mássicas de água e de líquido iônico:

$$\rho = b_1 + b_2w_2 + b_3w_3 + b_4w_2w_3 + b_5w_2^2 + b_6w_3^2 + b_7w_2^3 + b_8w_3^3 \quad (27)$$

Figura 6 – Medidor Karl Fischer de teor de água DL39 Mettler-Toledo



Capítulo 4
RESULTADOS E DISCUSSÃO

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Curvas de calibração

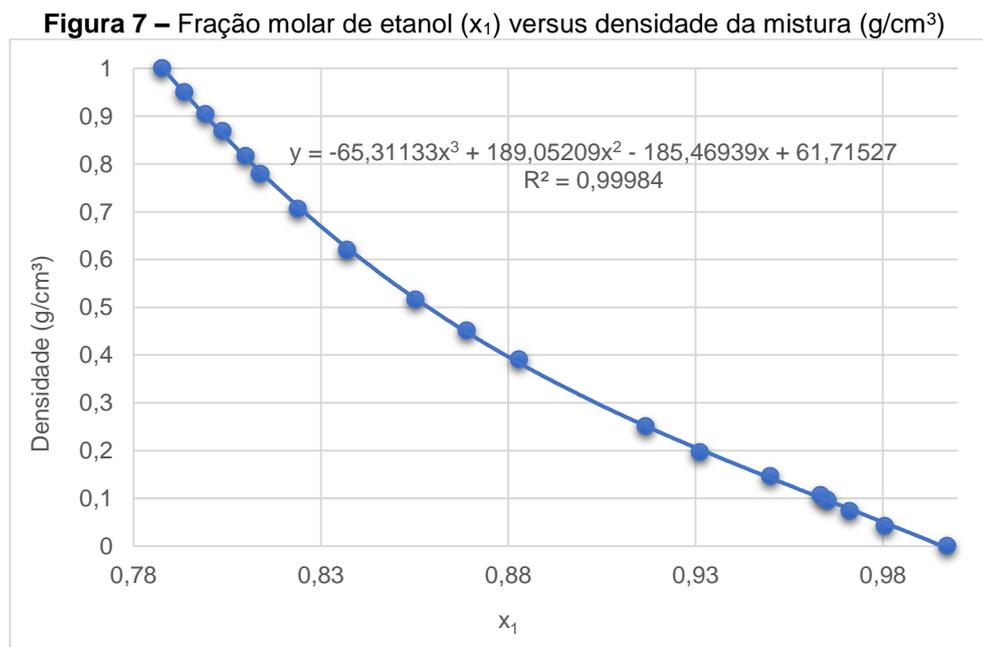
A construção das curvas de calibração foi realizada de acordo com o procedimento descrito na seção 3.4.

4.1.1 Etanol e água

A curva de calibração de etanol (1) e água (2) foi utilizada para determinar a composição da fase vapor do sistema água (1) + etanol (2) + 2-HDEAA (3). A curva obtida é um polinômio de terceiro grau, representada pela equação 28:

$$y = -65,31133x^3 + 189,05209x^2 - 185,46939x + 61,71527 \quad (28)$$

A curva de calibração pode ser observada na Figura 7:



4.1.2 Curvas de calibração contendo líquido iônico

As curvas de calibração dos sistemas binários água + 2-HDEAA, etanol + 2-HDEAA e do sistema ternário água + etanol + 2-HDEAA estão mostradas na Figura 8. A curva superior representa o sistema água + 2-HDEAA, começando do valor da densidade da água quando a fração de LI é nula até o valor do LI puro (1,1751 g/cm³). Os dados experimentais se ajustaram a um polinômio do terceiro grau, obtendo R² = 0,9999:

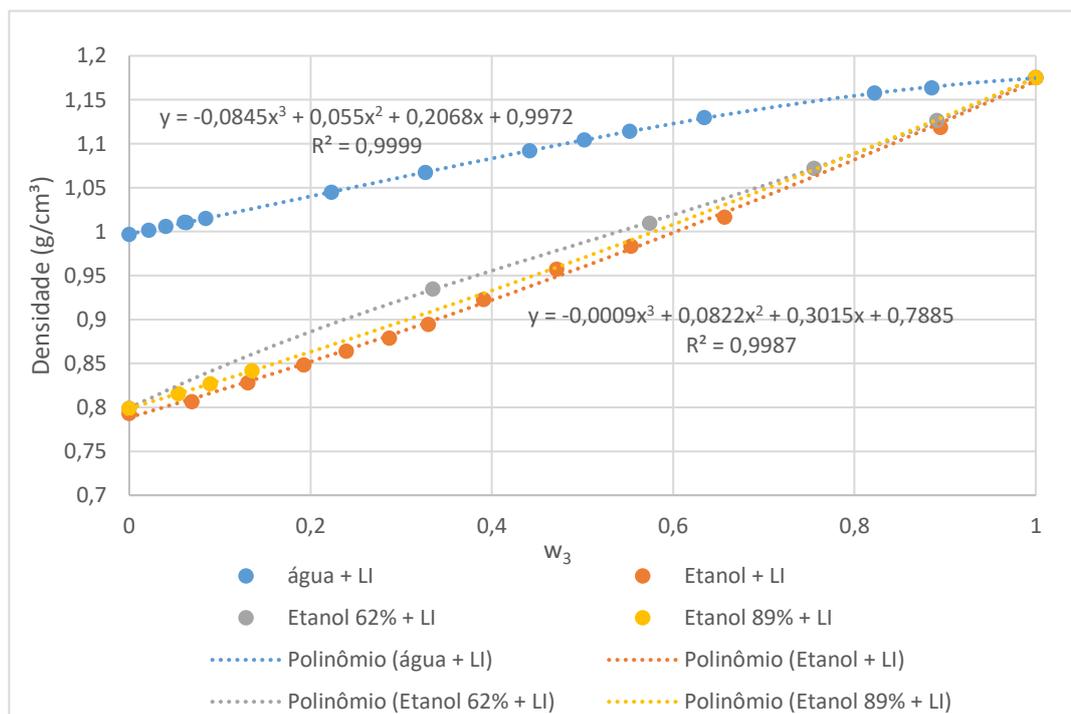
$$y = -0,0845x^3 + 0,055x^2 + 0,2068x + 0,9972 \quad (29)$$

A curva que apresenta valores mais baixos de densidade é a de etanol + 2-HDEAA, cujo polinômio foi obtido por regressão, com R² = 0,9987, foi:

$$y = -0,0009x^3 + 0,0822x^2 + 0,3015x + 0,7885 \quad (30)$$

Pontos experimentais localizados entre as duas curvas apresentam composição fixa de etanol + água.

Figura 8 – Curvas de calibração relacionando fração mássica de 2-HDEAA (w₃) e densidade da mistura (g/cm³)



Os dados experimentais utilizados na construção das curvas de calibração foram usados para estimar de forma não linear os parâmetros da equação que relaciona a densidade da mistura com as frações de água e líquido iônico. Para o modelo apresentado na seção 3.7, os parâmetros estimados podem ser observados na Figura 9:

Figura 9 – Parâmetros estimados pelo software Statistica

	Estimate	Standard error	t-value df = 29	p-level	Lo. Conf Limit	Up. Conf Limit
b1	0.787162	0.000877	897.9058	0.000000	0.785369	0.788955
b2	0.262267	0.009338	28.0858	0.000000	0.243169	0.281366
b3	0.271559	0.008037	33.7873	0.000000	0.255121	0.287997
b4	0.070843	0.006289	11.2638	0.000000	0.057979	0.083706
b5	-0.031762	0.022915	-1.3861	0.176279	-0.078628	0.015103
b6	0.224605	0.023550	9.5375	0.000000	0.176440	0.272770
b7	-0.020662	0.015061	-1.3718	0.180638	-0.051465	0.010142
b8	-0.108869	0.017153	-6.3468	0.000001	-0.143952	-0.073787

A equação obtida foi utilizada para, no sistema ternário, encontrar a composição de dois componentes do sistema, conhecendo-se a densidade da mistura e a composição de um dos componentes.

4.2 Calibração da temperatura

Durante os experimentos, verificou-se que a temperatura do ebuliômetro apresentava desvios, que podem ser ocasionados por uma descalibração do termopar. Assim, foi utilizada uma curva de calibração para essas medidas, representada pela equação:

$$T_{\text{corrigida}} = 1,0210T_{\text{observada}} - 0,9868 \quad (31)$$

4.3 Cálculo dos volumes de excesso

Os volumes de excesso foram calculados a partir da equação 23 e estão representados a seguir (Figuras 10, 11 e 12).

Figura 10 – Volume de excesso versus fração mássica de etanol para o sistema água + etanol

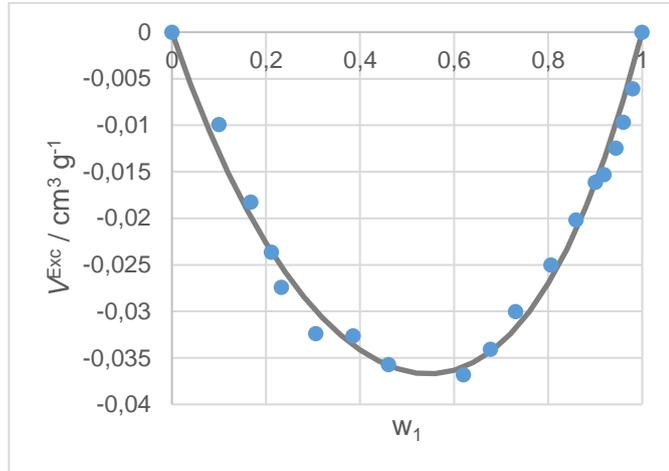


Figura 11 – Volume de excesso versus fração mássica de água para o sistema água + 2 HDEAA

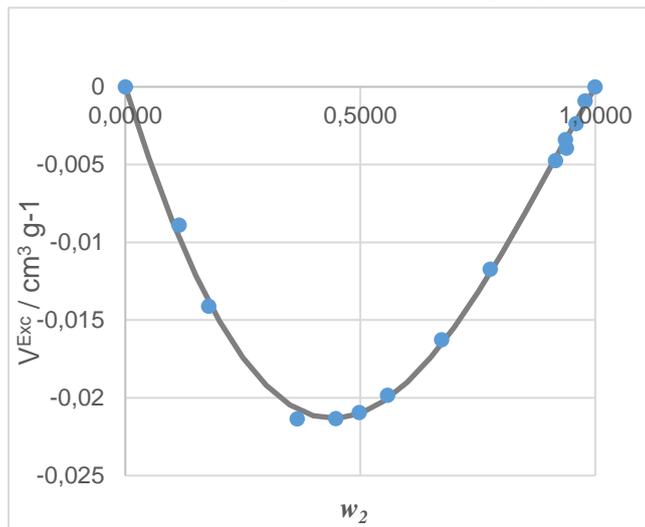
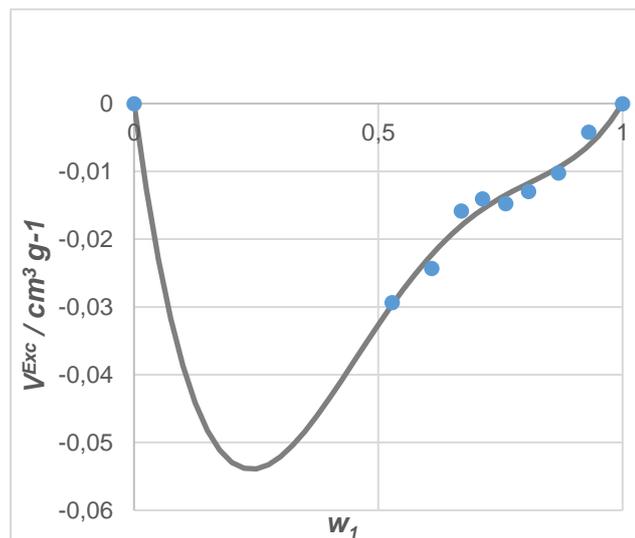


Figura 12 – Volume de excesso versus fração mássica de etanol para o sistema etanol + 2-HDEAA



Observando-se os volumes de excesso apresentados acima, percebe-se que houve uma contração de volume para todos os casos em relação à mistura ideal. Além disso, as curvas demonstram que os dados estão coerentes e podem ser usados como curvas de calibração.

4.4 Curvas de pressão de vapor

As curvas foram construídas para água e etanol puros a partir dos dados experimentais. As temperaturas de saturação obtidas no ebuliômetro e suas correspondentes pressões foram utilizadas para determinar as constantes de Antoine para cada uma das substâncias através do software ANTOINE, que estão apresentadas na Tabela 2.

Tabela 2 – Constantes de Antoine para água e etanol estimadas a partir de dados experimentais, nas unidades de pressão em mmHg e temperatura em °C

Constantes	A	B	C
Água	7,5599	1276,09	194,49
Etanol	7,3250	1271,18	186,27

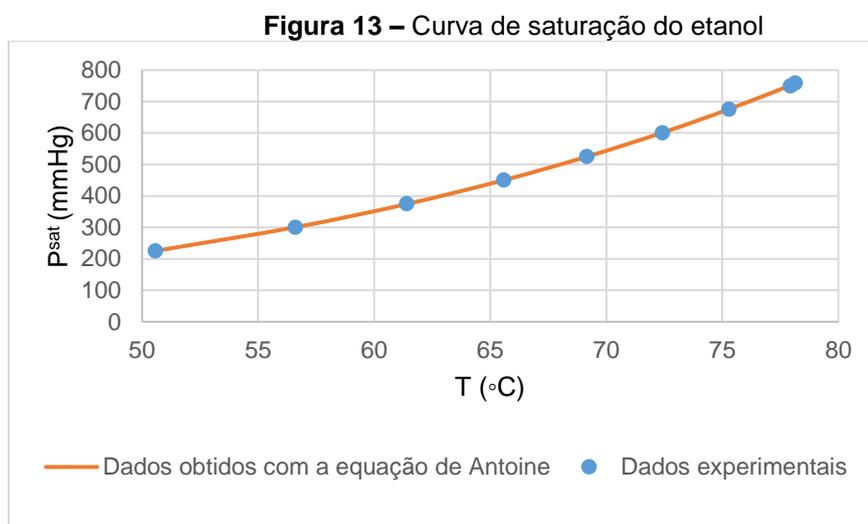
Os parâmetros estimados foram utilizados para calcular a pressão de vapor correspondente a cada uma das temperaturas de saturação obtidas experimentalmente, para que estes valores pudessem ser comparados com as pressões experimentais.

Os resultados para o etanol são apresentados na Tabela 3:

Tabela 3 – Dados experimentais obtidos da curva de saturação do etanol. T = temperatura de saturação experimental; P^{Exp} = pressão de saturação experimental; P^{Calc} = pressão calculada pela equação de Antoine utilizando as constantes apresentadas na tabela 2

T(°C)	P^{Exp} (mmHg)	P^{Calc} (mmHg)	ΔP (mmHg)
50,57	225,02	225,2	-0,18
56,60	300,02	300,4	-0,38
61,40	375,03	374,1	0,93
65,58	450,04	450	0,04
69,16	525,04	524,6	0,44
72,42	600,05	601,1	-1,05
75,28	675,06	675,5	-0,44
77,94	750,06	751,3	-1,24
78,14	759,06	757,2	1,86

A Figura 13 mostra a curva de saturação do etanol. Pode-se perceber que os resultados obtidos foram satisfatórios e houve um ajuste adequado da equação de Antoine.



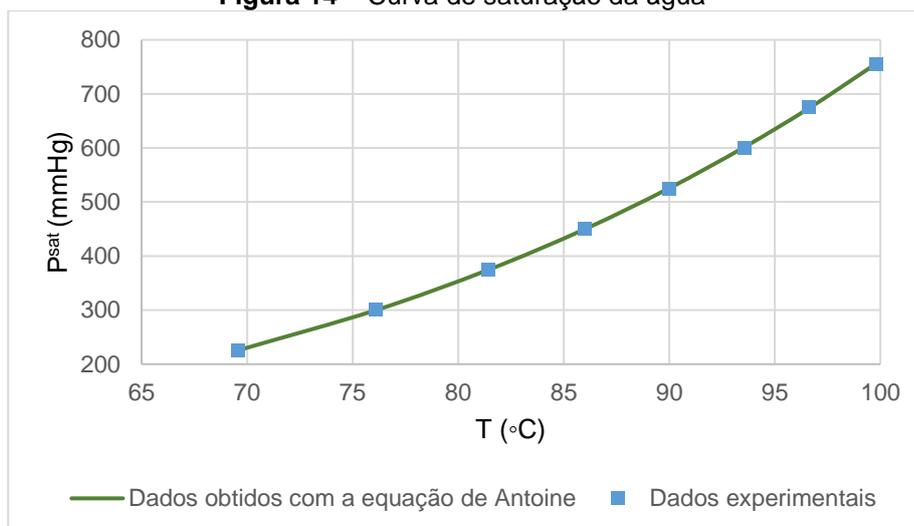
Os resultados obtidos para a água são apresentados na Tabela 4:

Tabela 4 – Dados experimentais obtidos da curva de saturação da água. T = temperatura de saturação experimental; P^{Exp} = pressão de saturação experimental; P^{Calc} = pressão calculada pela equação de Antoine utilizando as constantes apresentadas na tabela 2

T(°C)	P^{Exp} (mmHg)	P^{Calc} (mmHg)	ΔP (mmHg)
69,56	225,02	225,5	-0,48
76,10	300,02	299,9	0,12
81,41	375,03	374,2	0,83
86,00	450,04	449,9	0,14
89,98	525,04	525,3	-0,26
93,56	600,05	601,6	-1,55
96,62	675,06	673,6	1,46
99,79	755,24	755,5	-0,26

A Figura 14 mostra a curva de saturação para a água. Também foi possível verificar que os resultados são satisfatórios.

Figura 14 – Curva de saturação da água



4.5 Curva de equilíbrio líquido-vapor para o sistema água + etanol

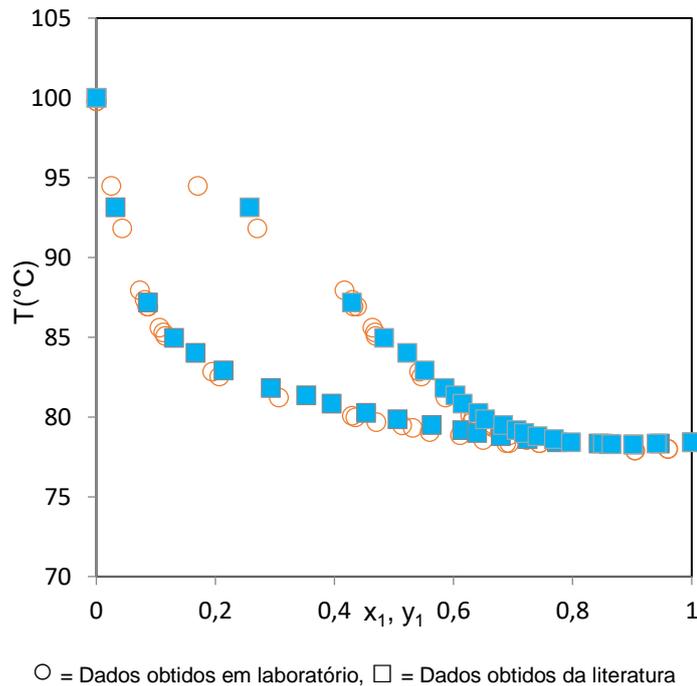
Os pontos experimentais do sistema água + etanol obtidos no ebuliômetro são mostrados na Tabela 5.

Tabela 5 – Dados de ELV para o sistema etanol + água obtidos experimentalmente

x_1	y_1	T (K)	x_1	y_1	T (K)
1,0000	1,0000	371,3	0,3064	0,5865	354,4
0,9046	0,9048	351,0	0,2067	0,5458	355,7
0,6882	0,7443	351,5	0,1947	0,5418	356,0
0,6106	0,6944	352,0	0,0852	0,4318	360,1
0,5599	0,6779	352,2	0,0810	0,4295	360,5
0,6931	0,7439	351,5	0,0870	0,4376	360,1
0,6497	0,7227	351,7	0,1060	0,4637	358,7
0,5135	0,6572	352,6	0,1126	0,4680	358,4
0,4699	0,6309	352,8	0,0732	0,4165	361,1
0,5310	0,6680	352,5	0,0433	0,2703	365,0
0,4290	0,6279	353,2	0,0248	0,1705	367,6
0,4349	0,6331	353,1	0,0000	0,0000	372,9

Os dados da Tabela 5, assim como os dados da literatura obtidos por Arce, Martínez-Ageitos e Soto (1996), estão representados graficamente na Figura 15:

Figura 15 – Dados de ELV experimentais para o sistema etanol e água



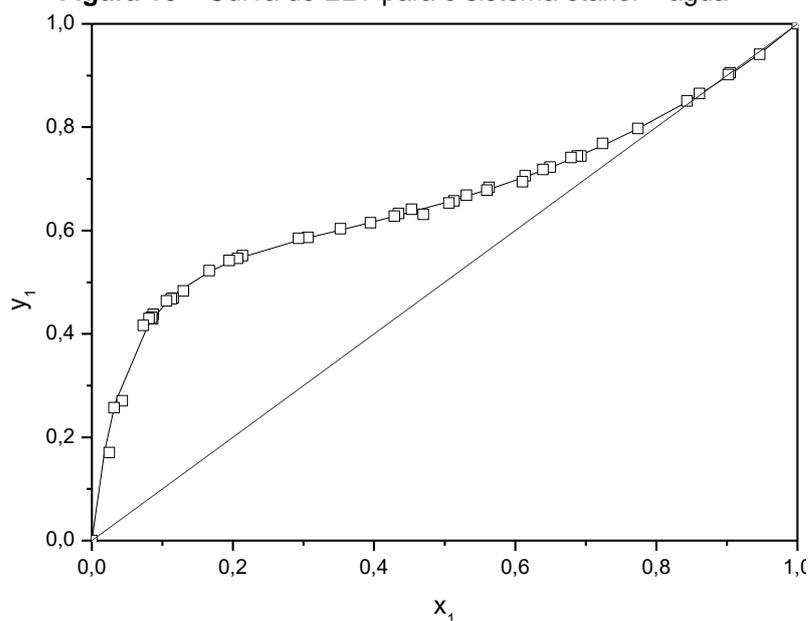
Para analisar a consistência termodinâmica dos dados, realizou-se a regressão de parâmetros utilizando o modelo UNIQUAC através do software PARMOD. Foi gerado o diagrama que relaciona a composição de etanol nas fases líquida e vapor utilizando o modelo UNIQUAC, e esses valores foram, então, comparados com os dados experimentais para o cálculo dos desvios, com o objetivo de verificar a adequação destes ao modelo. Os parâmetros de interação molecular obtidos através da correlação entre os dados experimentais e os da literatura estão representados na Tabela 6.

Tabela 6 – Parâmetros UNIQUAC estimados para o sistema etanol + água e desvios

Parâmetros UNIQUAC	a_{12} (K)	a_{21} (K)	Δx	ΔT (K)	Δy	ΔP (mmHg)
Dados Exp.	4,266	160,2	0,0029	0,33	0,0026	0,27
Dados Exp. + Lit.	11,91	148,8	0,0028	0,36	0,0025	0,29

Pode-se observar a seguir o diagrama relacionando as composições de etanol nas fases líquida e vapor para o sistema etanol + água (Figura 16).

Figura 16 – Curva de ELV para o sistema etanol + água



– = Correlação do UNIQUAC; □ = Dados experimentais obtidos e literatura (ARCE; MARTÍNEZ-AGEITO; SOTO, 1996)

Os desvios observados são baixos, indicando que os dados obtidos experimentalmente são consistentes.

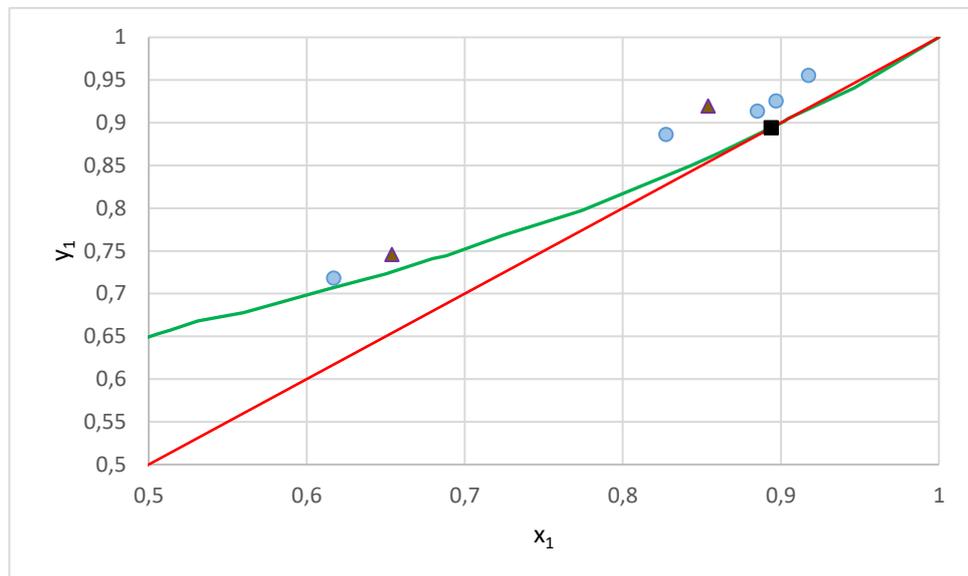
4.6 Efeito do líquido iônico na separação do sistema etanol + água

Foram realizados experimentos no ebuliômetro Fischer para estudar a influência do líquido iônico 2-HDEAA na separação do etanol. Foram obtidos pontos de equilíbrio com a adição de 5 e 10% molar de líquido iônico a soluções contendo aproximadamente 60, 89 e 93% de etanol. Os pontos experimentais determinados estão representados na Tabela 7. A coluna x'_1 representa a fração molar de etanol isento de líquido iônico. As frações de etanol nas fases líquida e vapor estão representadas na Figura 17, através de um diagrama x versus y . Os resultados apresentados abaixo mostram uma maior concentração de etanol na fase vapor, o que indica que uma maior fração de água está na fase líquida, como desejado.

Tabela 7 – Dados experimentais de ELV para o sistema etanol (1) + água (2) + 2-HDEAA (3)

T(K)	P (mbar)	x ₁	x ₂	x ₃	x' ₁	y ₁	y ₂
352,5	1009,1	0,8371	0,1085	0,0544	0,8853	0,9133	0,0867
352,6	1009,8	0,8496	0,0976	0,0528	0,8970	0,9254	0,0746
352,5	1006,3	0,8726	0,0784	0,0491	0,9176	0,9551	0,0449
353,8	1007,7	0,5851	0,3631	0,0518	0,6170	0,7181	0,2819
351,7	1009,6	0,7854	0,1639	0,0507	0,8273	0,8862	0,1138
355,6	1007,0	0,5779	0,3057	0,1164	0,6540	0,7456	0,2544
353,7	1009,9	0,7735	0,1322	0,0942	0,8540	0,9194	0,0806

Figura 17 – Dados de ELV para o sistema etanol (1) + água (2) + 2-HDEAA (3)



-----: Bissetriz $x = y$; - - - - -: dados experimentais para (1) + (2), sem LI; ○: dados experimentais com 5% molar de líquido iônico; △: dados experimentais com 10% molar de líquido iônico; ■: ponto azeotrópico.

Como pode ser visto no diagrama de ELV, todos os pontos experimentais na presença de líquido iônico estão acima da curva de equilíbrio para o binário etanol e água, constatando que a fração de etanol na fase vapor é superior à fase líquida em toda a curva, inclusive nos pontos próximos ao azeótropo. Assim, pode-se comprovar que o líquido iônico estudado é eficaz no que diz respeito à quebra do azeótropo e obtenção de etanol na fase vapor.

Capítulo 5
CONCLUSÃO

5 CONCLUSÃO

Foram realizados experimentos de equilíbrio líquido-vapor no ebuliômetro Fischer tanto do sistema binário etanol + água quanto do ternário etanol + água + líquido iônico 2-HDEAA. Os pontos obtidos para o ternário possuíam composição de 5 e 10% molar de 2-HDEAA. Os dados experimentais comprovaram a capacidade de o líquido iônico deslocar o azeótropo no sentido de obtenção do etanol, pois observou-se uma maior afinidade deste solvente com a água. Além disso, todos os pontos experimentais obtidos na presença de líquido iônico estavam acima da curva de equilíbrio para etanol e água, inclusive na faixa do azeótropo.

Realizou-se, ainda, uma correlação termodinâmica dos dados utilizando o modelo UNIQUAC, a partir da qual foi possível constatar que os valores experimentais obtidos eram consistentes.

A partir da realização deste estudo, foi possível verificar a potencialidade de utilização do líquido iônico 2-HDEAA como agente na destilação extrativa do etanol, pois, como esperado, o solvente analisado foi capaz de aumentar a concentração de etanol na fase vapor nos experimentos de equilíbrio líquido-vapor. O líquido iônico possui, ainda, características desejadas para agentes empregados nesse tipo de destilação, como pressão de vapor praticamente nula e possibilidade de ser reciclado. Entretanto, novos estudos com relação à desintegração do 2-HDEAA são necessários pelo fato de este composto ter grandes chances de degradação a temperaturas acima de 90°C, o que pode ser um fator limitante na sua utilização.

REFERÊNCIAS

ALVAREZ, V. H. A. **TERMODINÂMICA E APLICAÇÕES DE LÍQUIDOS IÔNICOS**. Tese (Doutorado em Engenharia Química). Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2010.

ALVES, M. **SIMULAÇÃO DO PROCESSO DE DESTILAÇÃO EXTRATIVA USANDO LÍQUIDO IÔNICO E O MODELO DE NÃO EQUILÍBRIO NA DESIDRATAÇÃO DO ETANOL**. Tese (Doutorado em Engenharia Química). Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2014.

ANDERSON, J. E. et al. High octane number ethanol–gasoline blends: Quantifying the potential benefits in the United States. **Fuel**, v. 97, p. 585-594, 2012.

ARCE, A.; MARTÍNEZ-AGEITOS, J.; SOTO, A. VLE for water + ethanol + 1-octanol mixtures. Experimental measurements and correlations. **Fluid Phase Equilibria**, v. 122, p. 117-129, 1996.

Biotecnologia Industrial: Processos Fermentativos e Enzimáticos. São Paulo: Edgard Blücher, 2001.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Portaria nº 75, de 05 de março de 2015. Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil, Brasília, n. 44, 06 mar. 2015. Seção 1, p. 17.

BRASIL. Ministério de Minas e Energia. Portaria nº 19 da Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, de 15 de abril de 2015. Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil, Brasília, n. 77, 17 abr. 2015. Seção 1, p. 44.

DIAS, M. et al. Production of bioethanol and other bio-based materials from sugarcane bagasse: Integration to conventional bioethanol production process. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 87, p. 1206 - 1216, 2009.

FIGUEIROA, J. E. J. **ANÁLISE E OTIMIZAÇÃO DE OBTENÇÃO DE ETANOL ANIDRO, EMPREGANDO LÍQUIDOS IÔNICOS**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2011. LIMA, U. de A. et al.

FLORIANNE, C. B. Líquidos Iônicos: Métodos de Síntesis y Aplicaciones. **Conciencia Tecnológica**, v. 49, p. 52-56, 2015.

FROLKOVA, A. K.; RAEVA, V. M. Bioethanol Dehydration: State of the art. **Theoretical foundations of Chemical Engineering**, v. 44, n. 4, p. 545-556, 2010.

GE, Y. et al. Selection of ionic liquids as entrainers for separation of (water + ethanol). **J. Chem. Thermodynamics**, v. 40, p. 1248-1252, 2008.

GIL, I. D. et al. SEPARATION OF ETHANOL AND WATER BY EXTRACTIVE DISTILLATION WITH SALT AND SOLVENT AS ENTRAINER: PROCESS

SIMULATION. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 25, nº 1, p. 207 – 215, 2008.

GOMIS, V., FONT, A., SAQUETE, M. D. **Vapour–liquid–liquid and vapour–liquid equilibrium of the system water + ethanol + heptane at 101.3 kPa**. *Fluid Phase Equilibria*, p. 206-210, 2006.

GREAVES, T. L.; DRUMMOND, C. J. Protic Ionic Liquids: Properties and Applications. **Chem. Rev.**, v. 108, p. 206-237, 2008.

Huang, H. J., et al. 2008, A Review of Separation Technologies in Current and Future Biorefineries, **Separation and Purification Technology**, v. 62, p. 1-21, 2008.

KUMAR, S.; SINGH, N.; PRASAD, R. Anhydrous ethanol: A renewable source of energy. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 14, p. 1830-1844, 2010.

MACIEL, J. C. S. L. **ESTUDO DO EQUILÍBRIO LÍQUIDO-VAPOR DO SISTEMA ÁGUA + ETANOL + LÍQUIDO IÔNICO VISANDO A SEPARAÇÃO DO ÁLCOOL ANIDRO**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2012.

MENEZES, T. J. B. **Etanol, o combustível do Brasil**. São Paulo: Editora Agronômica Ceres, 1980.

MEZZOMO, H. **DESTILAÇÃO EXTRATIVA DE ETANOL UTILIZANDO GLICEROL - MODELAGEM TERMODINÂMICA, OTIMIZAÇÃO E DETERMINAÇÃO DE UMA CONFIGURAÇÃO ÓTIMA**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2014.

MIRANDA, H. S. A. **SELECTION OF SOLVENTS FOR EXTRACTIVE DESTILLATION OF ETHANOL**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade de Aveiro, Aveiro, 2011.

OLIVEIRA, H. N. M. **DETERMINAÇÃO DE DADOS DE EQUILÍBRIO LÍQUIDO-VAPOR PARA SISTEMAS HIDROCARBONETOS E DESENVOLVIMENTO DE UMA NOVA CÉLULA DINÂMICA**. Tese (Doutorado em Engenharia Química). Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2003.

Organic Chemistry Portal. **Ionic Liquids**. Disponível em: <www.organic-chemistry.org/topics/ionic-liquids.shtml>. Acesso em: 01/03/2016.

PEREIRO, A. et al. Ionic liquids in separations of azeotropic systems – A review. **Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 46, p. 2-28, 2012.

PHUANGWONGTRAKUL, S. et al. Experimental study on sparking ignition engine performance for optimal mixing ratio of ethanol–gasoline blended fuels. **Applied Thermal Engineering**, v. 100, p. 869-879, 2016.

Portal de Laboratórios Virtuais de Processos Químicos. **Processos de Separação**. Disponível em: <labvirtual.eq.uc.pt/>. Acesso em: 05/03/2016.

PRAUSNITZ, J. M.; TAVARES, F. W. Thermodynamics of fluid-phase equilibria for standard chemical engineering operations. **AIChE Journal**, v. 50, n. 4, p. 739-760, 2004.

PRAUSNITZ, J.M.; LICHTENTHALER, R.N.; AZEVÊDO, E.G. **Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria**. 3a. ed. New Jersey: Prentice-Hall, 1999.

RAVAGNANI, M.A.S.S., REIS, M.H.M., FILHO, R.M., WOLF-MACIEL, M.R. Anhydrous ethanol production by extractive distillation: A solvent case study. *Process Safety and Environmental Protection*, v. 88, p. 67–73, 2010.

ROGERS, R. D.; SEDDON, K. R. Ionic liquids – Solvents of the future? **Science**, v. 302, p. 792-793, 2003.

SANDLER, S. I. **Chemical, Biochemical and Engineering Thermodynamics**. 4a ed. Hoboken: John Wiley & Sons, 2006.

SMITH, J. M.; VAN NESS, H. C.; ABBOTT, M. M. **Introdução à Termodinâmica da Engenharia Química**. 7a ed. Rio de Janeiro: LTC – Livros Técnicos e Científicos Editora, 2007.

SOLOMONS, T.W.; FRHYLE, CRAIG B. **Química Orgânica**. Rio de Janeiro: 7ª edição. LTC Editora, 2001.

TSANAS, C. et al. Ionic liquids as entrainers for the separation of the ethanol/water system. **Fluid Phase Equilibria**, v. 379, p. 148-156, 2014.

VERMA, V. K.; BANERJEE, T. Ionic liquids as entrainers for water+ ethanol, water+ 2-propanol, and water+ THF systems: A quantum chemical approach. **The Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 42, n. 7, p. 909-919, 2010.

ZARPENON, F. As especificações do álcool focadas para o mercado mundial. **Guia Internacional do Álcool**. Procana, 2004.