

# ESTUDO DA INFLUÊNCIA DO NITRATO DE CÁLCIO E 1-ETIL-3-METILIMIDAZÓLIO NO EQUILÍBRIO LÍQUIDO-VAPOR DO SISTEMA ETANOL-ÁGUA À PRESSÃO ATMOSFÉRICA

Gabriel Bustamante Mahias<sup>1</sup>; Cristiane Leal<sup>2</sup> & Marisa Fernandes Mendes<sup>3</sup>

1. Bolsista CNPQ, Discente do Curso de Engenharia Química, IT/UFRRJ; 2. Mestranda do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, IT/UFRRJ; 3. Docente do Departamento de Engenharia Química, IT/UFRRJ.

*Palavras-chave:* Sistema ternário; azeótropo; líquido iônico.

## Introdução

O Brasil é o segundo maior produtor de etanol do mundo, usando cana de açúcar como matéria prima. Sobre o processo, após remoção de impurezas e fermentação, uma mistura de etanol e água é gerada como produto. Portanto, para obter etanol anidro, é necessário que a mistura passe por um processo de desidratação. A presença de um azeótropo (89,4% de etanol a 351,35 K) dificulta a separação completa entre etanol e água, a pressão atmosférica. Em geral, o processo mais usado para essa separação é a destilação extrativa ou azeotrópica, dependendo da volatilidade das substâncias. A destilação extrativa se baseia na adição de um solvente de baixa volatilidade a uma concentração alta de forma que o mesmo se mantenha em contato com a solução na coluna. O sal utilizado já foi estudado em outras concentrações, sendo escolhido nesse trabalho para verificação da sua eficiência em uma concentração diferente. Já os líquidos iônicos (LI) são solventes promissores devido à sua estabilidade térmica, pressão de vapor negligenciável e boa solubilidade em diversas soluções, sendo, portanto, um dos focos deste estudo. Baseando-se nisso, os objetivos deste trabalho são: medir o equilíbrio líquido-vapor (ELV) dos sistemas ternários etanol-água-nitrato de cálcio e etanol-água-1-etil-3-metilimidazólio etilsulfato (EMISE) à pressão atmosférica, a fim de verificar e comparar a eficiência dos solventes na quebra do azeótropo e no aumento da fração de etanol na fase vapor da solução em diferentes concentrações de etanol e verificar a capacidade de recuperação do líquido iônico após o seu uso, visto que o seu custo é bastante alto.

## Metodologia

Os dados experimentais foram medidos através de soluções de etanol e água com a fração molar de etanol variando de 0,2 a 0,95. O LI e o sal foram ambos usados em concentrações de 30% (m/m) em base livre de LI e sal. Os experimentos foram realizados em um ebuliômetro de vidro do tipo Othmer. Este contém uma célula de equilíbrio, dois condensadores e duas aberturas para coleta de amostras das fases líquida e vapor. O volume total da célula de equilíbrio é de 300 mL, dos quais 30 a 50 eram preenchidos pelas misturas. Os experimentos foram realizados à pressão atmosférica e em triplicata. As temperaturas das fases líquida e vapor foram medidas por termômetros digitais de incerteza de 0,01 °C. Após atingido o equilíbrio, uma amostra da fase vapor é coletada e analisada em um densímetro digital, onde o valor de densidade permite o cálculo da fração molar de etanol devido a curva de calibração previamente obtida a partir de valores de densidade para diferentes concentrações de etanol em misturas etanol-água. Após cada triplicata, o LI passava por um processo de recuperação em uma estufa e depois em um dessecador a vácuo, para eliminar a água e o etanol. No fim dos experimentos, o LI recuperado passou por uma análise de RMN, que verificou a eliminação de traços de etanol e água, conferindo a pureza do mesmo. Isso, combinado com a sua conhecida alta estabilidade térmica, confere a capacidade de reuso do LI.

## Resultados e Discussão

A tabela 1 apresenta os dados de ELV dos sistemas ternários e seus desvios padrão (DP).

TABELA 1 – Dados de ELV do sistema ternário etanol (1)-água com nitrato de cálcio e EMISE.

| Solvente          | x'1  | y1     | T (°C) | DP*y  | DP*T   |
|-------------------|------|--------|--------|-------|--------|
| Nitrato de Cálcio | 0,20 | 0,7271 | 81,40  | 0,15  | 15,19  |
|                   | 0,40 | 0,7831 | 79,65  | 1,46  | 4,36   |
|                   | 0,60 | 0,8465 | 79,10  | 0,46  | 5,00   |
|                   | 0,80 | 0,9039 | 78,48  | 0,17  | 13,05  |
|                   | 0,90 | 0,9459 | 78,44  | 1,81  | 2,52   |
|                   | 0,95 | 0,9645 | 78,41  | 0,83  | 3,61   |
| EMISE             | 0,20 | 0,6600 | 83,52  | 3,18% | 10,12% |
|                   | 0,40 | 0,7397 | 79,95  | 0,55% | 6,00%  |
|                   | 0,60 | 0,7957 | 79,01  | 0,33% | 2,00%  |
|                   | 0,80 | 0,8994 | 78,51  | 2,62% | 2,08%  |
|                   | 0,90 | 0,9378 | 78,50  | 1,78% | 1,73%  |
|                   | 0,95 | 0,9701 | 78,49  | 1,25% | 3,00%  |

A figura 1 apresenta os dados de ELV dos sistemas ternários e binário etanol-água (Dechema), visando comparar a eficiência dos solventes, na concentração de 30% (m/m), no aumento da fração de etanol na fase vapor e na consequente quebra do azeótropo formado na mistura.

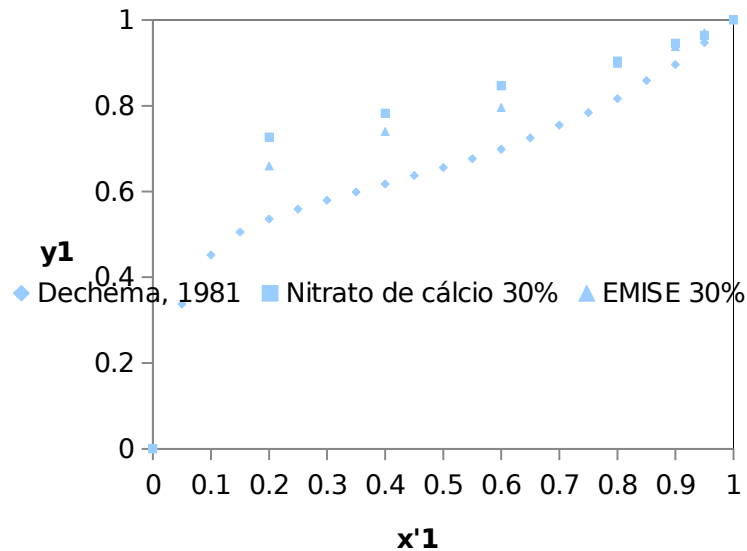


FIGURA 1 – Curvas de ELV dos sistemas etanol-água e com os solventes.

### Conclusão

Ambos os solventes foram capazes de enriquecer o etanol na fase vapor em todas as concentrações de etanol estudadas, quebrando o seu azeótropo. Observou-se que o nitrato foi um pouco mais eficiente. Contudo, o mesmo não pode ser recuperado como o LI, e possui propriedades corrosivas. Portanto, as relações entre custo, reuso, eficiência e descarte devem ser estudadas a fim de se concluir qual solvente é o mais indicado para o processo.

### Referências Bibliográficas

DECHEMA. Vapor-Liquid equilibrium data collection, aqueous-organic systems (suplement 1), v.I, parte 1a. GMEHLING, V.J.; ONKEN, U.; ARLT, W. Frankfurt/M., 1981.

Y. Ge, L. Zhang, X. Yuan, W. Geng, J. Ji, Selection of ionic liquids as entrainers for separation of (water + ethanol), J. Chem. Thermodynamics 40 (2008) 1248–1252.