

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 Mahias¹; Cristiane Leal² & Marisa Fernandes Mendes³

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 conseqüente quebra do azeótropo formado na mistura.

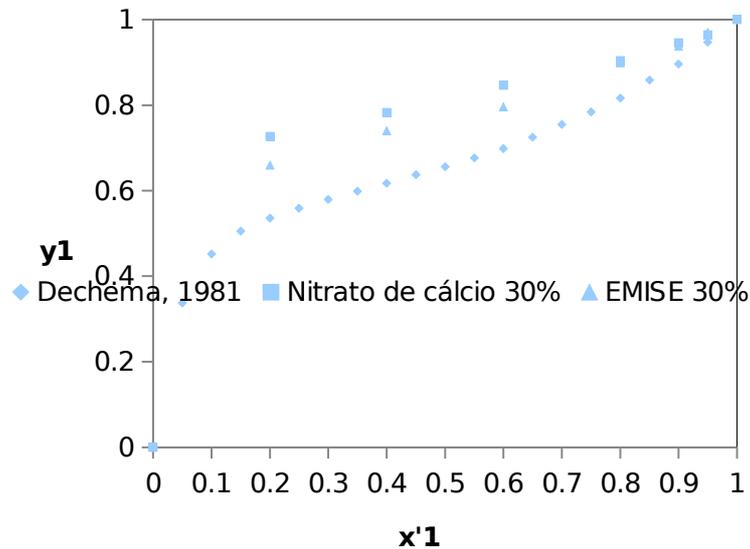


FIGURA 1 – Curvas de ELV dos sistemas etanol-água e com os solventes.

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.