



AVALIAÇÃO DA ADIÇÃO DE GLICEROL E DIFERENTES SAIS NO EQUILÍBRIO LÍQUIDO-VAPOR DO SISTEMA ISOPROPANOL-ÁGUA

I. B. JULIÃO¹ e M. F. MENDES¹

¹ Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Departamento de Engenharia Química, Brasil
E-mail para contato: marisamf@ufrj.br

RESUMO – O isopropanol é largamente utilizado em processos industriais como solvente de processos, insumo químico, agente de limpeza e secagem de equipamentos eletrônicos e mecânicos. Há diversos métodos de produção industrial do álcool mas, em muitos deles, é necessária a purificação para obtenção de uma fração mais pura de isopropanol. Isso não ocorre por destilação simples, visto que o mesmo forma um azeótropo com a água. Nesse caso, é necessário a utilização da destilação extrativa, onde é adicionado um terceiro componente, o qual interfere no equilíbrio líquido-vapor do sistema, permitindo a separação do componente mais volátil. Com base nisso, este trabalho tem o objetivo de avaliar o comportamento do equilíbrio líquido-vapor (ELV), realizando medidas experimentais a pressão normal, para o sistema ternário isopropanol-água e um terceiro componente. Foram escolhidos o glicerol e os sais acetato de potássio e de sódio, visto que os mesmos já foram utilizados para a “quebra” do azeótropo do sistema etanol-água. Para este trabalho foram utilizadas as frações mássicas de 10 e 20% para o glicerol, 5% para o acetato de sódio e 5 e 10% para o acetato de potássio. Foi constatado que os sais de acetato foram capazes de enriquecer a fase vapor em álcool. Já o glicerol, além de ser capaz de quebrar o azeótropo, apresentou o melhor resultado utilizando a fração mássica de 20%, revelando-se um bom solvente para o mercado sustentável.

1. INTRODUÇÃO

O álcool isopropílico é amplamente utilizado em processos industriais e sua produção mundial é de aproximadamente 2,7 milhões de toneladas por ano, produzidas principalmente pelos Estados Unidos e Ásia. É utilizado principalmente para as indústrias Farmacêutica, Cosmética e Petroquímica, sendo utilizado como solvente, reagente e até mesmo agente de limpeza, pois sua produção com uma fração muito pequena de água é ideal para a limpeza de componentes eletrônicos. Sua síntese industrial possui diversos métodos, sendo os mais comuns a formação a partir da acetona e a hidratação do propeno. Estes e outros atingem uma solução com alto grau de pureza, muitas vezes superior a 90% (Gomes, 2016).

Todavia, a mistura isopropanol-água forma um azeótropo, que impede a completa separação dessa mistura por métodos convencionais, como a destilação simples. Assim, técnicas mais específicas são empregadas, como a destilação extrativa. Nesta técnica, um terceiro componente é adicionado à mistura para interferir no equilíbrio de fase do líquido-vapor (ELV), enriquecendo a fração de álcool obtida no final da destilação, ou mesmo quebrando o azeótropo (Souza *et al.*, 2017).



Para um sistema de etanol-água existem diversos trabalhos que comprovam a eficiência de compostos inorgânicos, como sais ou solventes orgânicos, como a glicerina, para a quebra do azeótropo. Porém há poucos dados na literatura referentes ao processo com o Isopropanol. É importante apontar também, que o glicerol é produzido como um subproduto na reação de transesterificação durante a produção de biodiesel. Devido à demanda global de alternativas mais verdes para petroquímicos e combustíveis derivados de petróleo, o crescimento de indústrias oleoquímicas e de biocombustíveis gerou um excedente de glicerol, inundando o mercado de produtos químicos (Pagliaro, 2017). Portanto, um uso alternativo deste subproduto é explorado neste documento.

Frente a isso, o presente trabalho teve como objetivo medir os dados do equilíbrio líquido-vapor (ELV) para o sistema binário isopropanol-água e para os sistemas ternários de isopropanol-água-glicerol e isopropanol-água-sal. Além disso, objetivou avaliar a influência da adição desses compostos no equilíbrio de fases e sua possível eficiência no uso de destilação extrativa através da curva de equilíbrio, medindo os dados sob diferentes concentrações de glicerol e dos sais.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Materiais

Para o preparo das soluções foi utilizado álcool isopropílico PA (PROQUIMIOS Comércio e Indústria Ltda., pureza mínima de 0,995) e água destilada. Como terceiro componente, usou-se a glicerina (PROQUIMIOS Comércio e Indústria Ltda., pureza mínima de 99,5%) e acetatos de sódio anidro e potássio (Vetec Química Fina Ltda., pureza mínima de 99%).

2.2 Aparato Experimental e Análise das Amostras

O procedimento experimental foi feito utilizando um ebuliômetro de borosilicato do tipo Othmer, como representado na Figura 1. Este ebuliômetro é composto por uma célula de equilíbrio (B), dois condensadores (C e D), duas saídas para retirada das amostras das fases líquida e vapor (A e E, respectivamente) e uma saída para o meio externo (F) para garantir a pressão atmosférica no interior do sistema. Foram acoplados um termômetro e um termopar aos pontos A e G para medição das temperaturas das fases líquido e vapor, respectivamente.

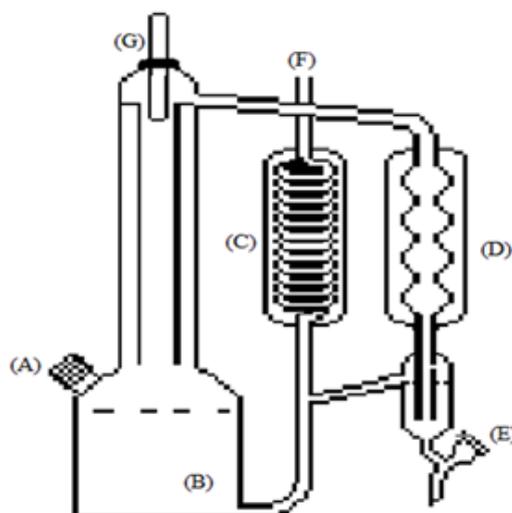
A composição das amostras foi determinada utilizando um densímetro digital (GEHAKA, modelo DSL 920), o qual tem uma incerteza na medida de $\pm 0,0001 \text{ g/cm}^3$. Os valores de massa específica obtidos foram comparados com uma curva de calibração previamente construída, variando a composição do sistema binário Isopropanol-água com composição de 0 a 1,0. Essa curva de calibração foi utilizada para os sistemas ternários, visto que tanto os sais quanto o glicerol possuem o ponto de fusão e ebulição muito superiores à água e o álcool e, conseqüentemente, não são vaporizadas.

2.3 Metodologia Experimental

Os ensaios experimentais foram realizados para os sistemas ternários com as composições variando de 0,1 a 0,99. As frações mássicas de sal variaram de 5% a 10% e para o glicerol foram utilizadas as frações mássicas de 10% e 20%.

Figura 1 – Diagrama esquemático do ebuliômetro tipo Othmer

Fonte: Adaptado de Souza *et al.*, 2013.

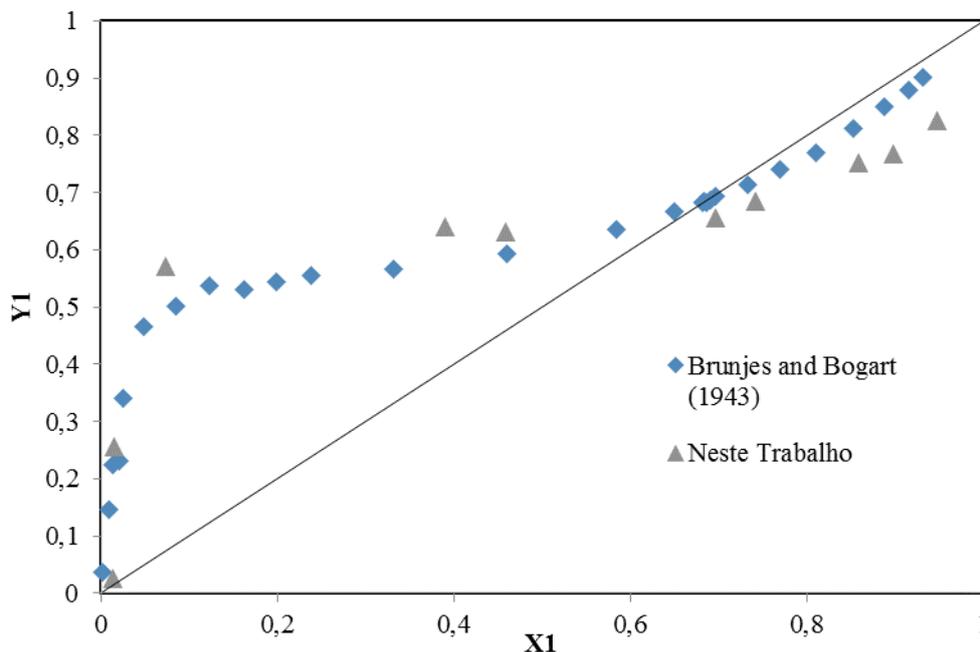


O procedimento experimentou iniciou com a alimentação da solução no ebuliômetro e, então, promoveu-se o aquecimento em chapa de aquecimento. A temperatura foi monitorada continuamente e a amostra somente foi analisada quando a temperatura do ponto de bolha permaneceu estável por mais de 30 min. As amostras foram então levadas para a análise no densímetro. Cada ponto foi medido em triplicata e os resultados apresentados são a média das triplicatas.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Inicialmente, a fim de testar a precisão dos procedimentos e aparatos utilizados, foram realizados experimentos preliminares com o sistema binário isopropanol-água, onde as composições molares variaram de 0,1 a 0,9. Os resultados obtidos desses ensaios foram comparados com os obtidos por Brunjes e Bogart (1943), como mostrado na Figura 2. Pode-se observar que as curvas apresentaram uma boa similaridade, apontando uma boa precisão dos equipamentos utilizados. O desvio médio relativo obtido foi de 9,81% para composição e 1,01% para a temperatura, e com isso, devido aos baixos desvios encontrados, considerou-se a metodologia utilizada validada.

Figura 2 – Equilíbrio Líquido-Vapor do sistema Isopropanol ⁽¹⁾-Água ⁽²⁾



3.1 Dados do ELV para os sistemas ternários:

Na Tabela 1 podem ser observados os dados experimentais do ELV para o sistema ternário isopropanol-água-acetato de sódio, para a fração mássica de 5% do sal. Pode-se perceber um enriquecimento da fase vapor e o deslocamento do azeótropo para frações maiores de 0,9 de álcool. O mesmo comportamento foi observado para o acetato de potássio para ambas as frações mássicas de 5 e 10% do sal. Porém, o aumento da quantidade de sal não produziu um maior enriquecimento do álcool na fase vapor.

Na Tabela 2 tem-se os dados para o ELV do sistema com o glicerol. Como para os sais, observou-se o enriquecimento e a quebra do azeótropo para frações maiores que 0,9. Similarmente ao caso do sal de potássio, o aumento da fração mássica de glicerol acima de 20% não resultou em um enriquecimento significativo. Comparando os resultados obtidos pelos experimentos com glicerol e os sais, percebe-se que as frações de 20% de glicerol e 5% de acetato de sódio apresentaram os melhores resultados, sendo o acetato considerado mais eficiente, devido a uma maior composição alcóolica na fase vapor.

Os desvios padrões médios obtidos para a triplicata dos dados experimentais estão apresentados na Tabela 3. Foram obtidos baixos valores para os desvios de composição, mas os de temperatura foram mais elevados.

Na Tabela 4 estão representados os valores encontrados para a volatilidade relativa (α_{12}) para os sistemas ternários. Pode-se perceber, ao comparar os resultados, que houve um aumento significativo da volatilidade do álcool com a adição do glicerol ou dos sais. Tal fato demonstra mais uma vez a possível aplicação dos co-solventes utilizados.



Tabela 1 – Dados do ELV para os sistemas com sais

X	AcK 5%		AcK 10%		AcNa 5%	
	Y	T (°C)	Y	T (°C)	Y	T (°C)
0,1	0,6023	81,60	0,5967	81,59	0,6569	81,33
0,2	0,6387	80,95	0,6469	80,86	0,6729	81,00
0,3	0,6466	80,83	0,6341	80,72	0,6910	80,69
0,4	0,6686	80,66	0,6702	81,03	0,7174	80,51
0,5	0,6867	80,66	0,7093	80,57	0,7369	80,35
0,65	0,7556	80,63	0,7645	80,84	0,7843	80,57
0,75	0,7711	80,84	0,8059	80,99	0,8176	80,71
0,8	0,8132	80,97	0,8299	81,21	0,8403	80,77
0,9	0,8696	81,30	0,8757	81,71	0,8913	81,50
0,95	0,9132	82,55	0,9215	81,99	0,9516	81,96
0,99	0,9492	82,34	0,9238	82,18	0,9795	82,18
Para AcNa 5% $u(T/^{\circ}C)= 2,4849$ e $u(Y)= 0,0031$ Para AcK 5% $u(T/^{\circ}C)= 2,0693$ e $u(Y)= 0,0037$, Para AcK 10% $u(T/^{\circ}C)= 2,0567$ e $u(Y)= 0,0051$						

Tabela 2 – dados do ELV para o sistema com glicerol

X	Gli 10%		Gli 20%	
	Y	T (°C)	Y	T (°C)
0,1	0,4578	86,37	0,4664	86,26
0,2	0,6623	81,52	0,6620	81,48
0,3	0,6682	81,10	0,6620	81,53
0,4	0,6867	80,74	0,7177	80,68
0,5	0,7105	80,53	0,7346	80,64
0,65	0,7744	80,32	0,7926	80,52
0,75	0,8282	80,66	0,8523	80,79
0,8	0,8416	80,69	0,8788	80,99
0,9	0,9204	81,12	0,9397	81,47
0,95	0,9517	81,82	0,9646	81,92
0,99	0,9617	82,03	0,9785	81,89
Para 10% $u(T/^{\circ}C)= 3,877$ e $u(Y)= 0,00293$ Para 20% $u(T/^{\circ}C)= 2,1677$ e $u(Y)= 0,00332$				

Tabela 3 – Desvio padrão médio das triplicatas em relação às variáveis

Gli 10%		Gli 20%		AcK 5%		AcK 10%		AcNa 5%	
DP Y	DP T	DP Y	DP T	DP Y	DP T	DP Y	DP T	DP Y	DP T
0,0132	0,1963	0,0131	0,1716	0,0087	0,1710	0,0194	0,2131	0,0193	0,1292



Tabela 4 – Volatilidades relativas dos sistemas para os diferentes solventes

X	α_{12}					
	gli 10%	gli 20%	AcK 5%	AcK 10%	AcNa 5%	Sem sal
0,1	7,598	7,867	13,628	13,317	17,231	3,106
0,2	7,845	7,835	7,073	7,328	8,227	5,305
0,3	4,700	4,570	4,270	4,043	5,218	-
0,4	3,287	3,813	3,026	3,048	3,808	2,672
0,5	2,455	2,768	2,192	2,440	2,802	1,702
0,65	1,848	2,058	1,389	1,458	1,633	1,171
0,75	1,607	1,924	1,123	1,384	1,494	1,006
0,8	1,328	1,812	1,089	1,220	1,315	0,824
0,9	1,285	1,731	0,741	0,783	0,911	0,524
0,95	1,037	1,434	0,554	0,618	1,035	-
0,99	0,253	0,460	0,189	0,122	0,483	-

Sendo, Gly – Glicerol, AcK – Acetato de Potássio, AcNa – Acetato de Sódio, $u(T/^\circ\text{C})$ e $u(Y)$ as incertezas das medições de temperatura e composição da fase vapor respectivamente, X a composição da fase líquida e Y a composição da fase vapor.

4. CONCLUSÃO

Nesse trabalho foi possível gerar novos dados de ELV, corroborando os resultados obtidos por Brunjes e Bogart (1943). O sal acetato de sódio apresentou os melhores resultados quando comparado com o sal de potássio e o glicerol. O sistema com glicerol 20% apresentou resultados similares com o de sal de sódio, sendo levemente menos eficiente, porém ainda é um componente mais promissor que os sais, visto o excesso do mesmo no mercado, devido à alta produção de biodiesel e, conseqüentemente, do glicerol como subproduto.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- BRUNJES, A. S.; BOGART, M. J. P. Vaporliquid equilibria for commercially important systems of organic solvents, *Ind. Eng. Chem.*, 35, 255 – 260, 1943.
- GOMES, G. C. C. Métodos de preparação industrial de solventes e reagentes químicos: Isopropanol (CAS 67-63-0). *Rev. Virtual Quim.*, v. 8, n. 6, p. 2138-2146, 2016.
- SOUZA, W. L. R.; SILVA, C. S.; MELEIRO, L. A. C.; MENDES, M. F. Vapor-liquid equilibrium of the (water + ethanol + glycerol) system: experimental and modelling data at normal pressure. *J. Chem. Thermodyn.*, 67, 106-111, 2013.
- PAGLIARO, M. Glycerol: The renewable Platform Chemical. *Elsevier*, 1-21, 2017.
- MACHADO, M. V. C.; SANTOS, D. A.; BARROZO, M. A. S.; DUARTE, C. R. Experimental and numerical study of grinding media flow in a ball mill. *Chem. Eng. Technol.*, v. 40, p. 1835-1843, 2017.