

ESTUDO DO EQUILÍBRIO LÍQUIDO-VAPOR DO SISTEMA ETANOL -ÁGUA - NITRATO DE CÁLCIO TETRA-HIDRATADO A PRESSÃO NORMAL

C. Leal¹, W. A. P. Magalhães¹, R. B. Soares¹, M. F. Mendes¹

¹ Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Departamento de Engenharia Química
Laboratório de Termodinâmica Aplicada e Biocombustíveis
E-mail para contato: marisamf@ufrj.br

RESUMO - Este trabalho visa a obtenção de dados experimentais de equilíbrio líquido-vapor do sistema ternário etanol-água-nitrato de cálcio, à pressão atmosférica. Vários solventes já foram estudados para a quebra do azeótropo do sistema água-etanol, incluindo sais (NaCl, CaCl₂, acetatos de sódio de potássio), solventes orgânicos (benzeno, etilenoglicol, etc.) e líquidos iônicos. A escolha deste sal deve-se à falta de informações na literatura sobre o comportamento desse sistema e a importância da busca de outros solventes mais baratos para a separação etanol-água. Com isso, os dados foram medidos usando-se um ebuliômetro do tipo Othmer e as análises de composição foram feitas usando-se um densímetro digital. Os experimentos foram realizados usando-se uma quantidade mínima fixa do sal de 0,06 molar, variando-se a concentração de etanol na solução, em triplicata. Os resultados foram modelados usando-se UNIQUAC e apresentaram um desvio relativo médio inferior a 7%, tanto na composição da fase vapor, quanto na temperatura. Esse estudo mostrou que o nitrato de cálcio é um solvente que pode ser utilizado para a produção de etanol anidro com uma pureza elevada, por promover a quebra do azeótropo formado na mistura etanol-água.

1. INTRODUÇÃO

A maior demanda por energia promove um aumento do preço do petróleo bruto, afetando diretamente a atividade econômica global. Todos estes motivos levaram ao desenvolvimento de pesquisas por fontes de energia alternativa, renovável, sustentável, eficiente, de baixo custo e com menores emissões de contaminantes e gases de efeito estufa. Entre as muitas alternativas encontram-se os biocombustíveis, sendo uma fonte de energia menos agressiva ao meio ambiente, além de ser uma escolha vantajosa devido à sua capacidade de renovação, biodegradabilidade e geração de gases de qualidade aceitável (Nigam & Singh, 2011).

O etanol anidro, atualmente, tem evoluído muito no mercado industrial, principalmente na área de combustíveis, como auxiliar na gasolina, fazendo com que o aumento do número de octanagem ocorra e promova uma queima superior do combustível, reduzindo assim a emissão de

CO e de particulados. Em se tratando de um composto isento de nitrogênio, os compostos nitrogenados da combustão são reduzidos. Porém, o etanol hidratado, que antecede o processo da desidratação, provoca formação de duas fases quando misturado à gasolina, resultando em problemas no motor (Gomis *et al.*, 2006). Isso faz com que seja necessário o processo de desidratação, para isentar o etanol da água, tornando-o anidro e ideal para sua utilização.

O principal processo de obtenção de etanol é a partir da cana-de-açúcar, que posterior a retirada de impurezas, ocorre a fermentação alcoólica, apresentando como produto a mistura de etanol e água. Desta forma, para a obtenção do álcool em sua forma anidra é necessário que esta mistura etanol/água passe por um processo de desidratação. O que impede a facilidade de separação desta mistura é a formação de azeótropo de mínimo neste sistema, onde ocorre na composição 89,4 mol% etanol a 351,35 K à pressão atmosférica (Kumar *et al.*, 2010). Esse azeótropo impede a separação completa do etanol por destilação simples, tendo assim, uma concentração máxima possível de se obter por destilação simples à pressão atmosférica.

Uma das etapas que mais consome energia dentro do processo de produção de etanol é a destilação. Em função disso, pesquisas sobre novas tecnologias para a desidratação do etanol vêm sendo desenvolvidas (Huang *et al.*, 2008).

Em geral, de acordo com Soares (2010), adiciona-se um solvente e a técnica é denominada destilação extrativa ou azeotrópica, dependendo da volatilidade da substância. A destilação extrativa consiste na adição de um solvente de baixa volatilidade em altas concentrações, acima da alimentação e que permanece em contato com o líquido na coluna. O objetivo é aumentar mais a volatilidade de um dos componentes do que a do outro, fazendo possível a separação. Já na destilação azeotrópica, o solvente adicionado é mais volátil que os componentes da mistura, sendo retirado no topo da coluna. A tecnologia mais utilizada para separação etanol-água é a destilação extrativa e sua eficiência depende, em grande parte, do solvente extrativo empregado (Huang *et al.*, 2008).

A destilação extrativa com sais dissolvidos ocorre em solução líquida por dois componentes líquidos miscíveis e afeta a atividade de algum dos componentes da mistura. De acordo com Llano-Restrepo & Aguilar-Arias (2003), o sal se associa preferencialmente com moléculas de um dos componentes, permitindo a separação por destilação. Ainda, segundo Pinto (2000), essa técnica tem sido estudada até a atualidade e emprega menor relação de energia/massa de etanol anidro.

O presente trabalho tem como objetivo fazer experimentalmente a curva de equilíbrio do etanol-água com nitrato de cálcio tetra-hidratado para verificar sua eficiência no uso da destilação extrativa, e assim, a eficiência deste processo para a desidratação do etanol.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Materiais

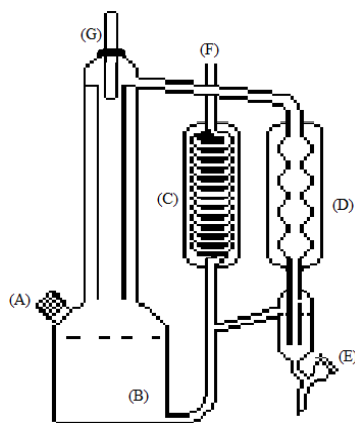
Nitrato de cálcio tetra-hidratado (Vetec Química Fina Ltda, Rio de Janeiro, Brasil), etanol absoluto (99.8% de pureza mínima, Vetec Química Fina Ltda, Rio de Janeiro, Brasil) e água destilada foram usados para preparar as misturas.

Souza *et al.* (2013) mediram algumas propriedades termofísicas do etanol e da água previamente, garantindo sua pureza.

2.2. Metodologia Experimental

Os dados experimentais foram medidos através de misturas de água-etanol em frações molares de 0.2 a 0.95 de etanol. Já o nitrato de cálcio tetra-hidratado foi utilizado na concentração de 0.06 mol.L^{-1} . O valor de concentração do nitrato foi escolhido visando a comparação com outros sais, que já foram testados na mesma concentração.

Os experimentos foram realizados utilizando um ebuliômetro do tipo Othmer, em vidro, como apresentado na Figura 1. Este ebuliômetro é composto por uma célula de equilíbrio, dois condensadores e duas saídas para retirar amostras das fases líquidas e vapor. O volume total da célula de equilíbrio é 300 mL, onde a mistura ocupava aproximadamente 50 mL. No condensador de serpentina há uma abertura para o meio externo, garantindo a pressão atmosférica (1 atm). As temperaturas das fases líquidas e vapor foram medidas através de termômetros digitais com $\pm 0,1$ °C de incerteza. Os experimentos foram realizados em triplicata.



(A) medição de temperatura da fase líquida, (B) célula de equilíbrio, (C) condensador secundário, (D) condensador primário, (E) saída para amostragem da fase vapor, (F) saída para o ar atmosférico, (G) medição de temperatura da fase vapor

Figura 1 - Diagrama esquemático do ebuliômetro.

O procedimento experimental começa com a pesagem das massas, estipuladas de acordo com a fração molar dos componentes da mistura água-etanol e da concentração do sal predefinida. Após a pesagem, a carga é introduzida na célula de equilíbrio juntamente com um agitador magnético, adicionado para garantir a total dissolução do sal no meio. Após o início da

circulação de água pelos condensadores, o sistema, isolado, é posto sob agitação durante 5 minutos e após este, a manta de aquecimento é ligada. A temperatura da fase vapor é medida em intervalos de 10 minutos até que se obtenham quatro valores iguais consecutivos, onde se considera que o estado de equilíbrio foi atingido. Neste momento, ainda com o fluxo de água e o aquecimento ocorrendo, coleta-se uma amostra da fase vapor para análise no densímetro digital. Cada ponto foi analisado em triplicata.

2.3. Análises das amostras

As composições das amostras foram determinadas com as medidas experimentais de massa específica, obtidos utilizando um densímetro digital (GEHAKA, modelo DSL 920), com $\pm 0,0001 \text{ g/cm}^3$ de incerteza. Uma curva de calibração foi previamente construída com a mistura água-etanol em composições molares conhecidas, em triplicata. A curva de calibração obtida foi utilizada para determinar a fração molar de etanol nas amostras (Souza *et al.*, 2013).

2.4. Modelagem matemática

A equação UNIQUAC (Universal quase-Chemical), de Reid *et al.* (1987), descrita em Smith *et al.* (2000), leva em conta dois termos, um combinatorial (para levar em conta o tamanho e as diferenças de forma das moléculas) e um residual (para levar em conta as interações moleculares), sendo escrita pela equação 1:

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^C + \ln \gamma_i^R \quad (1)$$

sendo γ o coeficiente de atividade, os sobrescritos C e R os indicativos de combinatorial e residual, respectivamente, e o subscrito i o indicativo da espécie presente no sistema.

Diversos métodos para a predição do efeito salino sobre o equilíbrio líquido-vapor de misturas de solventes podem ser usados. Grande parte dos modelos está fundamentada em equações termodinâmicas utilizadas em sistemas não-eletrolíticos, fazendo-se uso de um ou mais termos adicionais (empíricos ou teóricos) referentes à contribuição do eletrólito. Seader *et al.* (1986) apresentaram um modelo, para o cálculo do efeito salino sobre o equilíbrio líquido-vapor, que combina a equação UNIQUAC modificada com um termo Debye-Hückel, que reflete a atração inter-iônica. A consideração fundamental deste modelo é que todos os eletrólitos estão completamente dissociados. Neste modelo, de acordo com a equação 2, o coeficiente de atividade γ_n de um solvente n é:

$$\ln \gamma_n = \ln \gamma_n^{D-H} + \ln \gamma_n^C + \ln \gamma_n^R \quad (2)$$

sendo o primeiro termo, $\ln \gamma_n^{D-H}$, o termo Debye-Hückel e os demais são iguais ao modelo UNIQUAC. Os parâmetros de interação entre um íon i e um solvente m (a_{im} e a_{mi}), propostos pelos autores, formam as equações 3:

$$a_{im} = a_{im}^* + \theta_i \cdot \sum_{j=i} \delta_{ij,m} \cdot \theta_j \text{ e } a_{mi} = a_{mi}^* + \theta_i \cdot \sum_{j=i} \delta_{ij,m} \cdot \theta_j \quad (3)$$

Nestas equações, a_{im}^* e a_{mi}^* representam os parâmetros de interação de referência e $\delta_{ij,m}$ é um parâmetro de interação entre os íons e solvente. O somatório é de todas as espécies, exceto i , e θ_i corresponde à fração de área superficial do íon i . Macedo *et al.* (1990) realizaram um estudo para o cálculo do equilíbrio de fases para eletrólitos. O modelo proposto se baseia no trabalho de Seader *et al.* (1986). O termo UNIQUAC não foi modificado e o termo Debye-Hückel é o mesmo proposto pelos autores em 1923. O termo Debye Hückel, para a energia de Gibbs em excesso, é dado pela equação 4:

$$G_{D-H}^{*E} = \frac{-k}{3 \cdot \epsilon} \cdot \sum_{i=1}^{NSOLU} s_i \cdot z_i^2 \cdot e^2 \cdot \tau \cdot (ka) \quad (4)$$

sendo s_i o número de íons do tipo i no sistema, z_i o número da carga do íon i , e a carga do elétron, ϵ a constante dielétrica da mistura de solventes, a a distância Debye Hückel de maior proximidade dos íons, $NSOLU$ o número de espécies iônicas, η a função do comprimento Debye reduzido (ka), e k o inverso do comprimento Debye, fornecido pela equação 5:

$$k^2 = \frac{8 \cdot \pi \cdot N_0 \cdot d_s \cdot I \cdot e^2}{(\epsilon \cdot K \cdot T)} \quad (5)$$

sendo, além do que já foi definido, N_0 o número de Avogrado, I a força iônica, T a temperatura, K a constante de Boltzmann e d_s a densidade da mistura dos solventes. Pela derivação da equação 4, obtém-se o termo Debye Hückel para o coeficiente de atividade de um solvente, e a equação 6 em uma mistura de solventes:

$$\ln \gamma_n^{D-H} = \frac{V_n}{24 \cdot \pi \cdot N_0 \cdot a^3} \cdot (ka)^3 \cdot \sigma \cdot (ka) \quad (6)$$

Tendo V_n o volume parcial molar do solvente n e σ uma função do comprimento reduzido Debye Hückel, escrito como a equação 7:

$$\sigma(ka) = \frac{3}{(ka)^3} \cdot \left[1 + ka - \frac{1}{1+ka} - 2 \cdot \ln(1 + ka) \right] \quad (7)$$

Fixando $a = 4 \times 10^{-10}$ m e combinando as equações de 5-7, obtém-se a equação 8 em que o termo correto para a contribuição Debye Hückel, para o coeficiente de atividade de um solvente n :

$$\ln \gamma_n^{D-H} = \frac{2 \cdot A \cdot M_n \cdot d_s}{b^3 \cdot d_n} \cdot \left[1 + b \cdot \sqrt{I} - \frac{1}{1+b \cdot \sqrt{I}} - 2 \cdot \ln(1 + b \cdot \sqrt{I}) \right] \quad (8)$$

Sendo pelas equações 9 e 10:

$$A = \frac{1,32775 \cdot 7 \cdot 10^5 \cdot d_s^{\frac{1}{2}}}{(\epsilon \cdot T)^{\frac{3}{2}}} \quad (9)$$

$$b = \frac{6,359696 \cdot d_s^{\frac{1}{2}}}{(\epsilon \cdot T)^{\frac{1}{2}}} \quad (10)$$

As densidades ds e dn são aplicadas em kg/m^3 e a temperatura em K. A densidade molar da mistura de solventes $d's$ (kmol/m^3) é calculada de acordo com a seguinte equação empírica 11:

$$d'_i = \frac{1}{(\sum_n \frac{x_n}{d_n})} \quad (11)$$

Sendo x'_n a fração molar (em base livre de sal) do solvente n na fase líquida. A constante dielétrica, da mistura dos solventes, é obtida a partir dos valores para os solventes puros, utilizando a regra de mistura de Oster, descrita em Macedo *et al.* (1990) pela equação 12:

$$\epsilon = \epsilon_1 + \left[\frac{(\epsilon_2 - 1) \cdot (2 \cdot \epsilon_2 + 1)}{2 \cdot \epsilon_2 - (\epsilon_1 - 1)} \right] \cdot x'_2 \cdot \frac{V_2}{V} \quad (12)$$

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

A Tabela 1 apresenta os dados de ELV do sistema etanol-água-nitrato de cálcio, em base livre de sal, a pressão normal, preditos pelo modelo apresentado e a Tabela 2 apresenta os dados medidos nesse trabalho, com os desvios padrão das medidas e o desvio relativo entre as medidas experimentais e preditas. Observa-se que os desvios relativos foram muito baixos, o que evidencia o bom comportamento do modelo frente aos dados experimentais.

Para poder comprovar a eficiência do sal na quebra do azeótropo, a Figura 2 apresenta os dados do sistema água-etanol (Dechema) e os dados medidos nesse trabalho.

Tabela 1 – Dados de ELV para o sistema de estudo, com $0,06 \text{ mol.L}^{-1}$ de concentração de sal

x	y	T(°C)	x	y	T(°C)
0,99	0,997	77,6	0,37	0,774	77,5
0,89	0,965	77,3	0,27	0,718	78,5
0,78	0,929	77,1	0,17	0,667	80,1
0,68	0,884	77,1	0,06	0,513	86,9
0,57	0,851	77,1	0,01	0,155	98,4
0,47	0,803	77,4			

Tabela 2 – Dados de ELV para o sistema etanol-água-nitrato de cálcio tetra-hidratado

X	y	T(°C)	DP*y	DP*T	DR**y (%)	DR**T (%)
0,20	0,6813	81,8	0,0287	0,0070	2,14	2,12
0,40	0,7713	80,8	0,0200	0,0030	0,35	4,26
0,60	0,7936	79,4	0,0090	0,0021	1,17	2,58
0,80	0,9132	79,0	0,0162	0,0006	1,70	2,46
0,90	0,9476	78,1	0,0090	0,0006	1,80	1,30
0,95	0,9732	75,9	0,0106	0,0006	1,76	3,10

*Desvio padrão entre as triplicatas

** desvio relativo

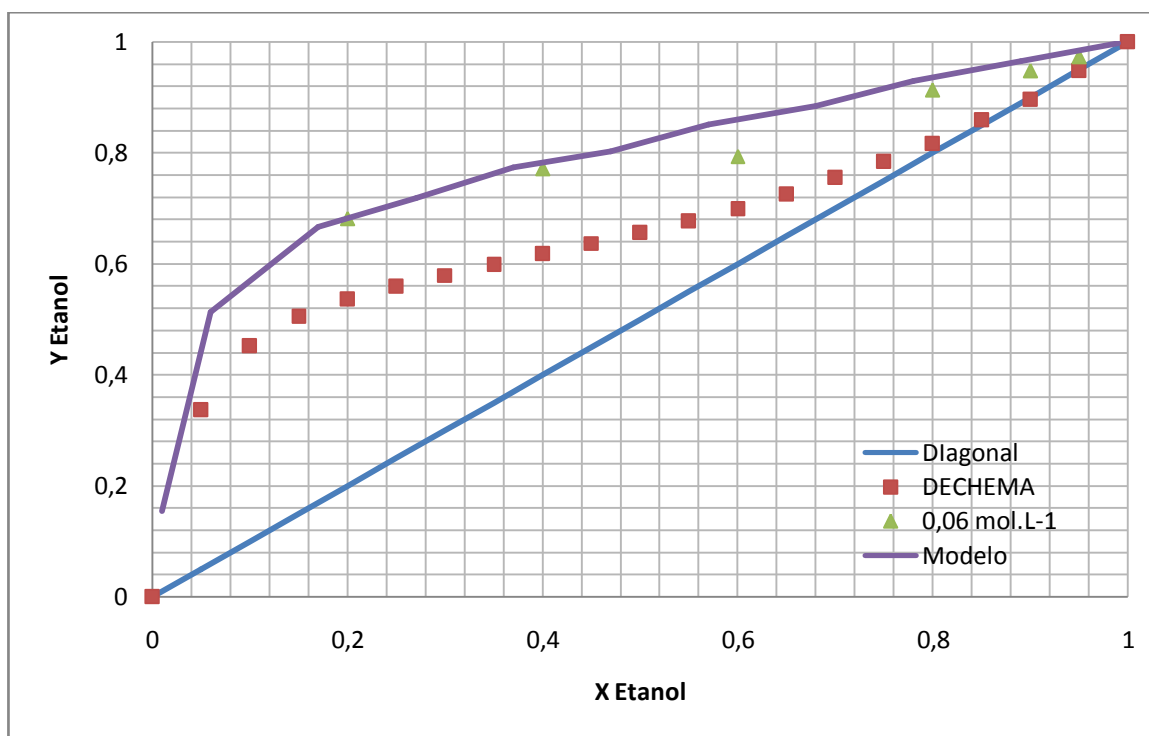


Figura 2 – Diagrama T-x-y para o sistema etanol-água-nitrato de cálcio tetra-hidratado a 0,06 mol.L⁻¹ comparado ao sistema água-etanol, modelo e Dechema (1981).

4. CONCLUSÃO

Neste trabalho, dados inéditos de ELV foram gerados para o sistema ternário água-etanol-nitrato de cálcio, a pressão atmosférica. Observou-se que o sistema se comportou de forma satisfatória e houve um enriquecimento da fase vapor em etanol, ocorrendo a quebra do azeótropo. Os dados experimentais foram satisfatórios, tendo em vista que o desvio relativo da temperatura (2,63%) e da composição de etanol na fase vapor (1,49%) foram baixos, comparativamente com o modelo aplicado.

5. REFERÊNCIAS

- DECHEMA. VAPOR-LIQUID EQUILIBRIUM DATA COLLECTION, Aqueous-Organic Systems (Supplement 1), v. 1, part 1a. GMEHLING, V. J.; ONKEN, U.; ARLT, W. Frankfurt/M, 1981.
- GOMIS V., FRONT A., SAQUETE M.D. Vapour – liquid – liquid and vapour – liquid equilibrium of the system water + ethanol + heptane at 101.3 kPa. *Fluid Phase Equil.*, 248, p. 206 – 210, 2006.
- HUANG, H.; RAMASWAMY, S.; TSCHIRNER, U. W.; RAMARAO, B. V. 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.
- LLANO-RESTREPO, M.; AGUILAR-ARIAS, J. Modeling and simulation of saline extractive distillation columns for the production of absolute ethanol. *Computer & Chemical Engineering*, v. 27, p. 527-549, 2003.
- MACEDO, E. A.; SKOVBORG, P.; RASMUSSEN, P. Calculation of phase equilibria for solutions of strong electrolytes in solvent-water mixtures. *Chem.Engin. Science*, v. 45(4), p. 875-882, 1990.
- NIGAM, P.; SINGH A. Production of liquid biofuels from renewable resources. *Progress in Energy and Combustion Science*, v. 37, p. 52-68, 2011.
- PINTO, R.; WOLF MACIEL, M.; LINTOMEN, L. Saline extractive distillation process for ethanol purification. *Computers and Chemical Engineering*, v. 24, p. 1689-1694, 2000.
- REID, R. C.; PRAUSNITZ, J. M., POLING, B. E. The properties of gases & liquids. 4ed, McGraw-Hill, New York, 1987.
- SEADER, B.; FREDENSLUNG, A.; RASMUSSEN, P. Calculation of vapor-liquid equilibria in mixed solvent/salt systems using an extended UNIQUAC equation. *Chem. Engin. Science*, v. 41(5), p. 1171-1183, 1986.
- SOARES, R. B. Estudo da destilação extrativa salina em coluna recheada para a produção de etanol. Tese de Mestrado. 2010. 98f. Dissertação em Engenharia Química – Instituto de Tecnologia, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica.
- SMITH, J. M.; VAN NESS, H. C.; ABBOTT, M. M. Introdução à termodinâmica da engenharia química, 5 ed. Rio de Janeiro, Editora LTC, 2000.
- 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. Thermod.* 67, p. 106-111, 2013.