



## Predição COSMO-RS para o sistema Água + Etanol: um estudo da viabilidade do modelo quântico para identificação de misturas azeotrópicas

Dheiver Francisco Santos<sup>1</sup>, Maria de Fátima Costa Santos<sup>2</sup>.

<sup>1</sup>Mestre do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos - UNIT. e-mail: dheiver.francisco@yahoo.com.br

<sup>2</sup>Graduanda em Licenciatura em Química – IFS. Bolsista PIBID-CAPEL. e-mail: mariadefatima\_costa@yahoo.com.br

**Resumo:** A tecnologia mais usada para separar misturas azeotrópicas é a destilação extrativa com um agente separador líquido. Diante da busca por processos mais limpos e econômicos, surge o interesse de novas técnicas que identifiquem com maior facilidade misturas azeotrópicas. Esse trabalho propõe a utilização de um modelo termodinâmico, atualmente destaque na comunidade internacional, que utiliza princípios da química quântica e não regressões de dados experimentais. O modelo para solventes reais consegue identificar as composições e a temperatura de possível aparecimento do azeótropo da mistura água-etanol.

**Palavras-chave:** azeotropia; COSMO-RS; etanol-água

### 1. INTRODUÇÃO

Devido às pressões ambientais e preocupações com segurança energética, a maior parte dos países, entre eles as principais potências econômicas, estuda a substituição das matrizes de combustível utilizadas atualmente (petróleo e carvão) por novas fontes energéticas. Diante desse contexto o estudo dos processos de obtenção de novas fontes de energia que diminuam, em parte a dependência do petróleo e,consequentemente as emissões de gases nocivos, conseguem bastantes destaque, salutando a importância de processos mais limpos e econômicos (Barufi et al., 2007; Pinto et al., 2012).

A separação dos componentes de uma mistura é de grande importância na indústria química, sendo a destilação o método de separação mais usado atualmente. Algumas misturas, no entanto, apresentam características que dificultam ou, até mesmo, impedem a total separação de seus componentes. São os casos dos sistemas, cujos pontos de ebulição são muito próximos ou possuem pontos de azeótropo, como a mistura água-etanol, por exemplo. Para separar essa mistura, um método de destilação especial precisa ser aplicado, tal como a destilação extrativa (Kotai et al.,2006). Na destilação extrativa, quando um componente não é ideal é adicionado à mistura, os componentes são distribuídos diferentemente no equilíbrio das fases, líquidas e vapor. A presença destes solventes em altas concentrações no líquido altera a volatilidade de um componente mais do que o outro, tornando possível completa separação dos componentes alimentados (Black e Ditsler, 1972).

A modelagem termodinâmica, nesse caso, pode correlacionar matematicamente as propriedades de estado do sistema. Estes modelos são conhecidos como esquações de estado e constituem-se de um conjunto de equações que correlacionam as variáveis de estado, permitindo a modelagem termodinâmica de processos químicos (Batista & Meirelles,2008; Cuevas et al., 2008). Tendo em vista esse aspecto Klamt (2011), demonstra que o COSMO-RS (modelo para solventes reais) atualmente discutido por grupos com sede no exterior atuantes nessa área, como uma grande alternativa aos tradicionais modelos de contribuição local e de grupos (NRTL,UNIFAC,UNIQUAC). Esse modelo depende apenas de alguns parâmetros ajustáveis, pré-determinados a partir de propriedades atômicas e que não são específicas de um grupo funcional ou tipo de molécula.

O objetivo do trabalho é apresentar a comunidade uma alternativa aos métodos experimentais físico-químicos de determinação de dados ELV (equilíbrio líquido-vapor) e avaliar o potencial da ferramenta termodinâmica computacional quanto a identificação de misturas azeotrópicas. Para isso, foi utilizado um modelo termodinâmico que não necessita de dados experimentais, baseado na química quântica dos componentes puros, o COSMO-RS.

## 2. MATERIAL E MÉTODOS

O processo de cálculo do COSMO RS considera, basicamente, duas grandes etapas. Os cálculos quânticos químicos para as espécies moleculares envolvidas, onde a informação sobre ambos os solventes e solutos é extraído e cálculos estatísticos termodinâmicos realizados no software *COSMOtherm*. Esse software simula as interações intermoleculares a partir da densidade de carga superficial ( $\sigma$ ), a qual pode ser obtida por cálculos de química quântica e termodinâmica estatística dos compostos individuais da mistura. O perfil de densidade de carga de um determinado composto é independente da mistura em que está contido, sendo o perfil de uma mistura multicomponente a soma ponderada por fração molar dos perfis de cada um dos componentes puros (Freire et al., 2008; Verma et al., 2010). O software é baseado nos seguintes sistemas de equações:

$$E_{cont}(\sigma, \sigma') = E_{misfit}(\sigma, \sigma') + E_{hb}(\sigma, \sigma') = a_{eff} \left[ \frac{\alpha'}{2} (\sigma + \sigma')^2 + c_{hb} \min(\sigma\sigma' + \sigma_{hb}^2, 0) \right] \quad (1)$$

$$\mu_S^X = \int \mu_S(\sigma) p^X(\sigma) d\sigma + \mu_{S,comb}^X \quad (2)$$

$$\mu_S(\sigma) = -kT \ln \left[ \int \frac{p_S(\sigma')}{A_S} \exp \left\{ - \frac{E(\sigma, \sigma') - \mu_S(\sigma')}{kT} \right\} d\sigma' \right] \quad (3)$$

Lista de símbolos:

- $a_{eff}$  é a área de contato termodinâmico efetivamente independente,
- $E_{cont}(\sigma, \sigma')$  energia de interação eletrostática de contato,
- $E_{misfit}(\sigma, \sigma') + E_{hb}(\sigma, \sigma')$  densidades de carga de polarização contato,
- $(\sigma)$  densidade de carga superficial,
- $\mu_S^X$  potencial químico.

Para a operação do software, seguimos a seguinte etapa: 1º seleção dos componentes puros (Água, Etanol) no banco de dados TZVP; 2º seleccione a condição isobárica (1013.25 mbar); 3º seleccione o tipo de sistema (binário, ternário ou multicomponente); 4º input do sistema; 5º edição do diagrama de fase ELV (líquido-vapor).

## 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

O estudo de modelagem do equilíbrio líquido-vapor é especialmente importante aos engenheiros no processo de análise e projeto de equipamentos de destilação. Tais equipamentos têm a finalidade de separar e purificar duas ou mais substâncias químicas através da concentração do componente mais volátil na fase vapor, enquanto o componente menos volátil permanece preferencialmente na fase líquida.

A Tabela 1 retrata os dados obtidos da modelagem termodinâmica para o sistema água-etanol a diferentes temperaturas e a pressão constante, segundo modelo COSMO-RS. Essa mistura, água-etanol, apresenta comportamento peculiar durante a sua vaporização. O ponto de ebulição permanece constante, a temperatura e a composição da fase vapor passa a se igualar a da fase líquida que a originou. Essa característica é denominada de azeotropia e não permite a separação dos componentes por destilação simples. Desse modo, a obtenção do álcool absoluto requer um método especial para a desidratação total do álcool.

O cálculo efetuado designa-se por cálculo bolha T, isto é, queremos calcular a temperatura do ponto de bolha de um líquido (temperatura de ebulição), dada a sua composição e a pressão total do sistema. Consideremos a composição  $x_1 = 0.2$  e  $x_2 = 0.8$  (1 e 2 designam o água e etanol,



respectivamente) e a pressão  $P = 1 \text{ atm} = 1013.25 \text{ mbar}$ . O modelo de equilíbrio prevê então que a mistura entra em ebulição a  $352.2528 \text{ K}$  e que o vapor formado contém  $83.71\%$  (molar) de etanol, sendo portanto muito mais rico em etanol do que o líquido inicial, uma vez que o etanol é mais volátil do que a água. É precisamente este enriquecimento que vai definir o grau de separação conseguido num processo de destilação. Já para,  $x_1=0.8$  e  $x_2= 0.2$  (1 e 2 designam o água e etanol, respectivamente) e a pressão  $P = 1 \text{ atm} = 1013.25 \text{ mbar}$ . O COSMO-RS elucidada que a mistura entra em ponto de bolha a  $357,5663 \text{ K}$  e que o vapor formado contém em torno de  $49.16\%$  de etanol.

Tabela 1. Dados de Equilíbrio Líquido-Vapor via COSMO-RS para o sistema binário (1) Água + (2) Etanol a pressão constante de  $1013.25 \text{ mbar}$ . Onde a temperatura é apresentada em Kelvin,  $x$ - fração molar do componente na fase líquida,  $y$ -fração molar do componente na fase vapor.

Fase líquida COSMO-RS						Fase gasosa COSMO-RS					
T (K)	x (1)	x (2)	T(K)	x (1)	x (2)	T(K)	Y (1)	Y (2)	T(K)	Y (1)	Y (2)
351,4608	0,00000	1,00000	354,7909	0,55000	0,45000	351,4608	0,00000	1,00000	354,7909	0,38764	0,61236
351,4608	0,00001	0,99999	355,2763	0,60000	0,40000	351,4608	0,00001	0,99999	355,2763	0,41411	0,58589
351,4636	0,00100	0,99900	355,7909	0,65000	0,35000	351,4636	0,00089	0,99911	355,7909	0,43914	0,56086
351,4892	0,01000	0,99000	356,3374	0,70000	0,30000	351,4892	0,00887	0,99113	356,3374	0,46292	0,53708
351,5189	0,02000	0,98000	356,9214	0,75000	0,25000	351,5189	0,01766	0,98234	356,9214	0,48571	0,51429
351,6149	0,05000	0,95000	357,5663	0,80000	0,20000	351,6149	0,04352	0,95648	357,5663	0,50839	0,49161
351,7982	0,10000	0,90000	358,3498	0,85000	0,15000	351,7982	0,08508	0,91492	358,3498	0,53340	0,46660
352,0109	0,15000	0,85000	359,5361	0,90000	0,10000	352,0109	0,12483	0,87517	359,5361	0,56832	0,43168
352,2528	0,20000	0,80000	362,2007	0,95000	0,05000	352,2528	0,16288	0,83712	362,2007	0,64386	0,35614
352,5244	0,25000	0,75000	366,4258	0,98000	0,02000	352,5244	0,19937	0,80063	366,4258	0,76988	0,23012
352,8256	0,30000	0,70000	369,0888	0,99000	0,01000	352,8256	0,23431	0,76569	369,0888	0,85638	0,14362
353,1572	0,35000	0,65000	372,6283	0,99900	0,00100	353,1572	0,26780	0,73220	372,6283	0,98163	0,01837
353,5192	0,40000	0,60000	373,1141	0,99999	0,00001	353,5192	0,29986	0,70014	373,1141	0,99981	0,00019
353,9122	0,45000	0,55000	373,1191	1,00000	0,00000	353,9122	0,33051	0,66949	373,1191	1,00000	0,00000
354,3361	0,50000	0,50000	-	-	-	354,3361	0,35977	0,64023	-	-	-

A Figura 1 ilustra o equilíbrio líquido-vapor (ELV), para a mistura água-etanol na pressão de  $1013.25 \text{ mbar}$ , onde o ponto de azeótropo pode ser constatado em concentrações molares de etanol, na fase líquida, próxima de  $0,8$ .

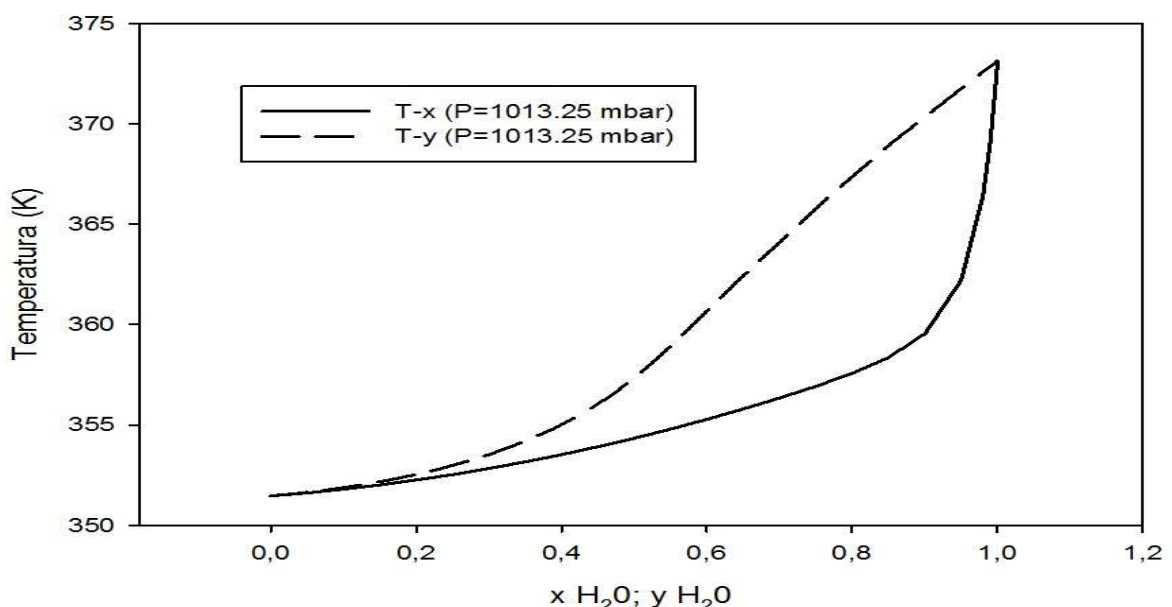


Figura 1. Diagrama de fase ELV para o sistema (1) Água + (2) Etanol em termos de fração molar de água e em função da temperatura via COSMO-RS.



## 6. CONCLUSÕES

O presente trabalho, prestou-se a avaliar a possibilidade da utilização de um novo modelo termodinâmico baseado na química quântica, desenvolvido por um grupo alemão, para a identificação do fenômeno de azeotropia, onde o ponto de ebulição da mistura permanece constante, a temperatura e a composição da fase vapor passa a se igualar a da fase líquida que a originou.

O COSMO-RS permitiu a identificação com precisão da região de azeotropia ( $x_1=0.2; x_2=0.8$ ) indicando sem a necessidade de custos laboratoriais com dados experimentais de equilíbrio líquido-vapor. Assim a mistura poderá ser separada por um tipo especial de operação unitária, a chamada destilação extrativa, que possui auxílio de um solvente extrator. Dessa forma, fica comprovado a eficiência do modelo que contribuirá em pouco tempo ao desenvolvimento industrial nacional.

## AGRADECIMENTOS

Ao Dr. Andreas Klamt pelo fornecimento do software e a aluna Maria de Fátima pela dedicação aos estudos, bem como a Universidade Tiradentes e ao Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Sergipe.

## REFERÊNCIAS

BARUFI, C.; PAVAN, M.O.; SOARES, M.Y. Biodiesel e os dilemas da inclusão social. In: As novas energias no Brasil. Dilemas da inclusão social e programas de governo. Célio Bermann (Org.). Rio de Janeiro: Fase, 2007.

BATISTA, F. R. M.; MEIRELLES, A. J. A. Simulação e Otimização Computacional da Destilação Alcoólica Industrial Usando Aspen Plus. In: XVII Congresso Brasileiro de Engenharia Química – COBEQ 2008, Recife - PE. Idioma: Português. Evento: Nacional.

BLACK, C.; DITSLER, D.E. Dehydration of aqueous ethanol mixtures by extractive distillation. In: R.F. Gould, Extractive and azeotropic distillation. *Advance iChemistry Series* v. 115, p. 1-15, 1972.

CUEVAS, M. S.; RODRIGUES, C. E. C.; MEIRELLES, A. J. A. Modelagem Termodinâmica do Equilíbrio Líquido-Líquido do Sistema Óleo de Girassol, Ácidos Graxos Livres, Etanol e Água: Influência da Temperatura. In: XVII Congresso Brasileiro de Engenharia Química – COBEQ 2008, Recife - PE. Idioma: Português. Evento: Nacional.

FREIRE, M. G.; VENTURA, S. P. M.; SANTOS, L. M. N. B. F.; MARRUCHO, I. M.; COUTINHO, J. A. P., evaluation of cosmo-rs for the prediction of  $l_{le}$  and  $v_{le}$  of water and ionic liquids binary systems. *fluid phase equilibria*, v. 268, p. 74–84, 2008.

KLAMT, A. The COSMO and COSMO-RS solvation models. *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science*, v. 1, p.699-709, 2011.

KOTAI, B.; LANG, P.; MODLA, G.. Batch extractive distillation as hybrid process: separation of minimum boiling azeotropes. *Chemical Engineering science* v. 62, p. 6816-6826, 2006.

PINTO, E.; MELO, M.; MENDONÇA, M.L. O Mito dos Biocombustíveis. Acesso em 6 julho 2012. Disponível em: <http://www.mst.org.br/mst/pagina.php?cd=2949>.

VERMA, T. B., ionic liquids as entrainers for water + ethanol, water + 2-propanol, and water + thf systems: a quantum chemical approach. *j. chem. thermodynamics*, v. 42, p. 909–919, 2010.