Resumo nº 26

AZEOTROPISMO: INFLUÊNCIA DE SOLVENTES EUTÉTICOS PROFUNDOS NO EQUILÍBRIO LÍQUIDO-VAPOR DE MISTURAS FORMADAS POR ÁGUA E 1-PROPANOL

Igor Gabriel Kaiser[1], Raquel Bordignon[2], Alessandro Cazzonato Galvão[3]

1 Bolsista IC/UDESC/CEO

2 Estudante UDESC/CEO

3 Professor Coordenador do projeto UDESC/CEO

INTRODUÇÃO

A destilação fracionada é uma das operações unitárias mais empregadas na indústria química para a separação e purificação de misturas líquidas (Prausnitz et al., 1999). Contudo, a presença de azeótropos impõe severas restrições operacionais e econômicas a esse processo (Cumplido et al., 2017). Na condição azeotrópica, as composições das fases líquida e de vapor tornam-se rigorosamente idênticas, anulando a força motriz necessária à separação por destilação convencional (Yuan et al., 2015). Esse é o caso da mistura formada por água e 1-propanol, um álcool de alto valor agregado com amplas aplicações industriais, farmacêuticas e energéticas.

Para superar essa barreira termodinâmica, a indústria frequentemente recorre à destilação azeotrópica ou extrativa (Kiva et al., 2003), utilizando solventes orgânicos voláteis. Entretanto, essas rotas tradicionais demandam elevado consumo de energia para a recuperação dos agentes de separação e envolvem o uso de compostos de alta volatilidade, inflamabilidade e toxicidade (Lee & Shen, 2003). Diante das crescentes exigências ambientais e econômicas, torna-se imprescindível a busca por alternativas de separação mais eficientes e alinhadas aos princípios da Química Verde.

Nesse cenário, os solventes eutéticos profundos (Deep Eutectic Solvents - DES) emergem como agentes de separação altamente promissores (Neubauer et al., 2022). Caracterizados por pressão de vapor insignificante, alta estabilidade térmica, biodegradabilidade e ampla capacidade de modular suas propriedades físico-químicas (Dou et al., 2023), os DES podem ser projetados para interagir seletivamente com um dos componentes da mistura. Ao serem introduzidos em um sistema azeotrópico, eles alteram os coeficientes de atividade na fase líquida (Peng et al., 2017), sem contaminar a corrente de vapor purificada.

Dentro desta classe de solventes, destaca-se a Relina, um DES formado pela combinação de cloreto de colina e ureia, que apresenta baixo custo de síntese e elevada afinidade por compostos polares. Diante do exposto, o presente trabalho teve como objetivo investigar experimentalmente o impacto da adição de Relina no equilíbrio líquido-vapor da mistura azeotrópica água + 1-propanol. Buscou-se avaliar o efeito de diferentes concentrações do solvente eutético sobre a alteração da volatilidade relativa do sistema e a potencial supressão do ponto azeotrópico.

DESENVOLVIMENTO

O solvente eutético profundo Relina foi sintetizado pela combinação do aceptor de ligação de hidrogênio (cloreto de colina) com o doador de ligação de hidrogênio (ureia) na proporção molar estequiométrica de 1:2. Os componentes foram submetidos a aquecimento mantido a 80 °C, sob agitação magnética contínua, por uma hora e meia, em sistema fechado.

O procedimento assegurou a completa fusão dos reagentes, a formação da mistura eutética e a obtenção de uma fase líquida homogênea, cristalina e isenta de sólidos.

Os ensaios de equilíbrio líquido-vapor foram conduzidos em um ebuliômetro de vidro do tipo Othmer (Coelho et al., 2011), operando em condição isobárica, à pressão local de aproximadamente 95,5 kPa. O equipamento dispõe de um sistema de recirculação contínua exclusivamente para a fase de vapor condensada, promovendo o contato entre as fases até a estabilização da temperatura de ebulição. O sistema foi mantido sob refluxo até a estabilização efetiva do estado estacionário e do equilíbrio termodinâmico, antes de qualquer amostragem.

O plano experimental compreendeu, inicialmente, a caracterização do sistema binário de referência (água + 1-propanol) em toda a faixa de composições. Na sequência, determinou-se o equilíbrio de sistemas pseudobinários adicionando-se a Relina à mistura original nas concentrações de 10%, 20% e 30% em base molar na alimentação. Após a consolidação do equilíbrio em cada ensaio, foram coletadas alíquotas de 10 mL da fase líquida e de 10 mL da fase de vapor condensada.

As composições de ambas as fases foram quantificadas por meio de propriedades físicas termorreguladas a 20 °C, combinando leituras de índice de refração em refratômetro digital de alta resolução (ATAGO RX-5000i) e de densidade absoluta em densímetro digital de tubo em U vibrante (ANTON PAAR DMA 1001), cujos valores foram convertidos em frações molares por meio de curvas de calibração previamente estabelecidas.

RESULTADOS

O comportamento experimental do sistema binário de referência (água + 1-propanol, isento de DES) (Figura 1) confirmou a acentuada não idealidade da mistura em fase líquida. Os dados demonstraram a formação de um azeótropo de mínimo ponto de ebulição em uma fração molar de 1-propanol de aproximadamente 0,43. Nessa condição, a curva de equilíbrio intercepta a diagonal de igualdade de composições ($x = y$), em que as fases líquida e vapor se igualam, anulando a força motriz e impedindo a purificação do álcool por destilação convencional.

A adição de Relina (Figura 2) promoveu alterações expressivas na distribuição de equilíbrio da mistura, provocando o deslocamento ascendente e sistemático da curva x-y para frações molares superiores de 1-propanol na fase de vapor à medida que a carga de DES foi aumentada. Para uma composição da fase líquida de aproximadamente 0,20, o teor de 1-propanol no vapor elevou-se de ≈ 0,40 na solução livre de DES para 0,46 com 10% de DES, 0,57 com 20% e 0,67 com 30% de Relina na alimentação. De forma ainda mais pronunciada, na região originalmente azeotrópica, a composição da fase vapor evoluiu de ≈ 0,43 no sistema isento de DES para ≈ 0,76 na presença de 30% de solvente eutético.

O aumento expressivo da volatilidade relativa do 1-propanol em relação à água fundamenta-se nas intensas interações intermoleculares estabelecidas na fase líquida. A estrutura do DES, composta pelos cátions colínio, ânions cloreto e moléculas de ureia, forma um arranjo complexo de ligações de hidrogênio e interações íon-dipolo que interage preferencialmente com a água. Essa retenção seletiva promove o efeito de salting-out, reduzindo drasticamente a atividade termodinâmica da água e favorecendo a vaporização do 1-propanol. Como consequência direta dessa alteração de afinidade, o perfil de equilíbrio afasta-se progressivamente da diagonal de referência, levando à supressão completa do ponto azeotrópico no sistema contendo 30% de Relina na faixa estudada.

Do ponto de vista tecnológico e de projeto de processos, o aumento da distância entre a curva de equilíbrio obtida e a diagonal $x = y$ representa uma ampliação direta da força motriz para a separação em colunas de destilação. Isso significa que, com a presença do DES, é possível obter correntes de topo altamente purificadas em 1-propanol utilizando um número

menor de estágios teóricos de separação e uma razão de refluxo menor. Além disso, a proporcionalidade entre o ganho de volatilidade e o teor de Relina demonstra que a eficiência da separação por destilação extrativa pode ser estrategicamente modulada por meio do ajuste da concentração do solvente eutético alimentado ao sistema.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

A introdução do solvente eutético profundo Relina favoreceu o equilíbrio líquido-vapor do sistema água + 1-propanol, demonstrando elevado potencial como agente extrativo sustentável. A forte interação seletiva entre o DES e a água resultou na retenção de água em fase líquida e, consequentemente, no aumento da volatilidade relativa do 1-propanol. Com a adição de 30% em mol de Relina, obteve-se a quebra efetiva do azeótropo, eliminando a limitação à separação do sistema. Esses resultados comprovam a viabilidade técnica do uso de solventes eutéticos profundos em processos de destilação extrativa, oferecendo uma alternativa eficiente e ecologicamente promissora para o fracionamento de misturas azeotrópicas industriais.

Palavras-chave: mistura azeotrópica; destilação; desvio de idealidade.

ANEXOS

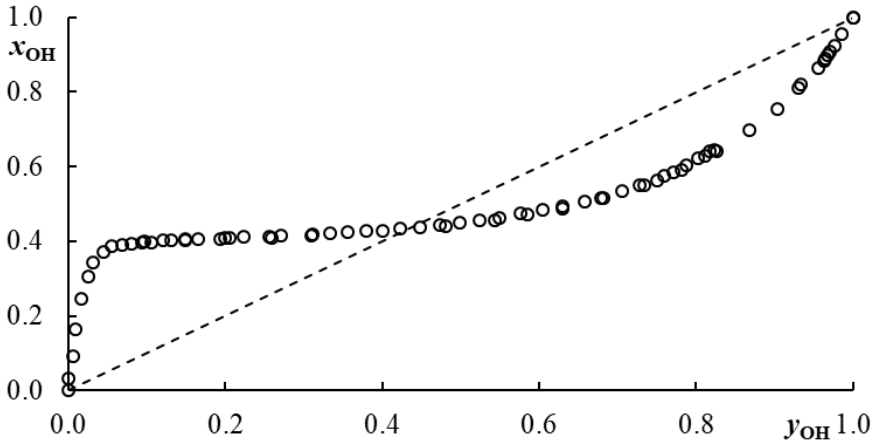


Figura 1. Fração molar de 1-propanol na fase vapor y_{OH} em equilíbrio com a fração molar de 1-propanol na fase líquida x_{OH} da mistura formada por água + 1-propanol a 95,5 kPa

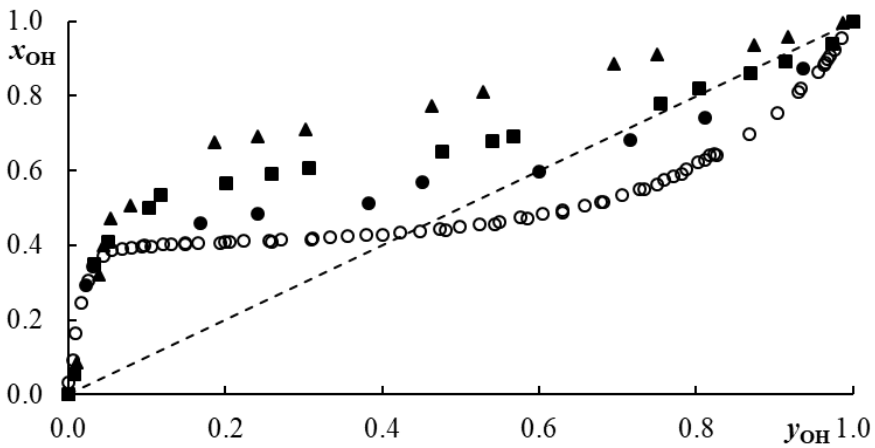


Figura 2. Fração molar de 1-propanol na fase vapor y_{OH} em equilíbrio com a fração molar de 1-propanol na fase líquida x_{OH} da mistura formada por água + 1-propanol a 95,5 kPa: ○ livre de DES; ● 10% de DES na alimentação; ■ 20% de DES na alimentação; 30% de DES na alimentação▲

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

COELHO, R. *et al.* (Vapor + liquid) equilibrium for the binary systems {water + glycerol} and {ethanol + glycerol, ethyl stearate, and ethyl palmitate} at low pressures. **The Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 43, n. 12, p. 1870–1876, dez. 2011. https://doi.org/10.1016/j.jct.2011.06.016. Disponível em: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021961411002278. Acesso em: 04 ago. 2026.

CUMPLIDO, M. *et al.* Isobaric vapor-liquid equilibria for extractive distillation of 1-propanol + water mixture using thiocyanate-based ionic liquids. **The Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 113, p. 219–228, out. 2017. https://doi.org/10.1016/j.jct.2017.06.014. Disponível em: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021961417302197. Acesso em: 04 ago. 2026.

DOU, W.; YU, J.; WANG, X. Effect of ethanol on the density and viscosity of choline chloride/urea eutectic system. **Journal of Molecular Liquids**, v. 382, p. 121923, jul. 2023. https://doi.org/10.1016/j.molliq.2023.121923. Disponível em: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167732223007262. Acesso em: 04 ago. 2026.

KIVA, V. N.; HILMEN, E. K.; SKOGESTAD, S. Azeotropic phase equilibrium diagrams: a survey. **Chemical Engineering Science**, v. 58, n. 10, p. 1903–1953, mai. 2003. https://doi.org/10.1016/S0009-2509(03)00018-6. Disponível em: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0009250903000186. Acesso em: 05 ago. 2026.

LEE, L.; SHEN, H. Azeotropic Behavior of a Water + *n*-Propanol + Cyclohexane Mixture Using Cyclohexane as an Entrainer for Separating the Water + *n*-Proponal Mixture at 760 mmHg. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 42, n. 23, p. 5905–5914, out. 2003. https://doi.org/10.1021/ie0208220. Disponível em: https://pubs.acs.org/iecred/article/42/23/5905/3777775/Azeotropic-Behavior-of-a-Water-n-Propanol. Acesso em: 05 ago. 2026.

NEUBAUER, M.; WALLEK, T.; LUX, S.. Deep eutectic solvents as entrainers in extractive distillation – A review. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 184, p. 402–418, ago. 2022. https://doi.org/10.1016/j.cherd.2022.06.019. Disponível em: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0263876222003008. Acesso em: 05 ago. 2026.

PENG, Y. *et al.* Separation of azeotropic mixtures (ethanol and water) enhanced by deep eutectic solvents. **Fluid Phase Equilibria**, v. 448, p. 128–134, set. 2017. https://doi.org/10.1016/j.fluid.2017.03.010. Disponível em: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378381217301024. Acesso em: 06 ago. 2026.

PRAUSNITZ, J. M.; LICHTENTHALER, R. N.; DE AZEVEDO, E. G. Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria. 3. ed. Upper Saddle River: Prentice Hall PTR, 1999.

YUAN, S. *et al.* Study on the separation of binary azeotropic mixtures by continuous extractive distillation. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 93, p. 113–119, jan. 2015. https://doi.org/10.1016/j.cherd.2014.05.005. Disponível em: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0263876214002159. Acesso em: 06 ago. 2026.