

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ

LUCAS CERQUEIRA DIAS

**ANÁLISE CONFORMACIONAL DA ESTRUTURA MOLECULAR DE MISTURAS
AZEOTRÓPICAS**

FRANCISCO BELTRÃO

2023

LUCAS CERQUEIRA DIAS

**ANÁLISE CONFORMACIONAL DA ESTRUTURA MOLECULAR DE MISTURAS
AZEOTRÓPICAS**

Conformational analysis of the molecular structure of azeotropic mixtures

Trabalho de conclusão de curso de graduação apresentada como requisito para obtenção do título de Bacharel em Engenharia Química da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR).
Orientador: Jeconias Rocha Guimarães
Coorientador: Vilmar Steffen

FRANCISCO BELTRÃO

2023



[4.0 Internacional](https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/)

Esta licença permite compartilhamento, remixe, adaptação e criação a partir do trabalho, mesmo para fins comerciais, desde que sejam atribuídos créditos ao(s) autor(es). Conteúdos elaborados por terceiros, citados e referenciados nesta obra não são cobertos pela licença.

LUCAS CERQUEIRA DIAS

**ANÁLISE CONFORMACIONAL DA ESTRUTURA MOLECULAR DE MISTURAS
AZEOTRÓPICAS**

Trabalho de Conclusão de Curso de Graduação
apresentado como requisito para obtenção do título de
Bacharel em Engenharia Química da Universidade
Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR).

Data de aprovação: 09 de outubro de 2023.

Jeconias Rocha Guimarães
Doutor
Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Vilmar Steffen
Doutor
Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Irede Angela Lucini Dalmolin
Doutora
Universidade Tecnológica Federal do Paraná

"A folha de aprovação assinada encontra-se na Coordenação do Curso"

FRANCISCO BELTRÃO

2023

RESUMO

O fenômeno azeotrópico consiste em uma mistura de pelo menos duas substâncias que a uma determinada concentração, temperatura e pressão evapora como uma substância pura, impossibilitando a sua separação completa tendo em vista apenas a diferença de ponto de ebulição. A presença desse fenômeno na indústria implica em diversos problemas a serem contornados. Sua ocorrência leva ao acréscimo de mais um processo na planta de separação, pois o solvente utilizado na quebra desse azeótropo precisa ser reciclado. A adição de mais etapas aumenta o tempo total do processo num todo. Além disso, quanto mais estágios envolvidos, maior o risco de acidentes, e maior o gasto energético. Vale lembrar que, há o custo com o solvente, que varia de acordo com os componentes envolvidos no azeótropo, que leva a uma dependência externa no processo, provinda de fornecedores destes reagentes. Neste trabalho, analisou-se o comportamento de uma mistura azeotrópica, em termos de seus espectros vibracionais. A proposta é levantar a intensidade de oscilações naturais em função da frequência de excitação da mistura água-etanol. Ao identificar os espectros de componentes distintos da mistura, pudemos inferir que é possível a excitação localizada. Desta forma, uma radiação eletromagnética com a frequência específica pode entrar em ressonância com a oscilação natural de alguma das partes da mistura. O nosso estudo focou nas frequências intra e intermoleculares, que em ambos casos mostram-se possíveis de serem acessadas de modo seletivo, propiciando assim a quebra do azeótropo.

Palavras-chave: azeótropo; radiação; separação; molecular.

ABSTRACT

The azeotropic phenomenon consists of a mixture of at least two substances which at a given concentration, temperature and pressure evaporates as a pure substance, making its complete separation impossible based only on the difference in boiling point. Its presence in the industry leads to several challenges. When it occurs, an additional separation process is required in the plant because the solvent used to break this azeotrope needs to be recycled. Thus, adding more steps increasing the overall process time. Furthermore, more stages involved mean a higher risk of accidents and to a higher energy consumption. It is important to note that there is a cost associated with the solvent, which varies depending on the components in the azeotrope, creating an external dependency on suppliers for these reagents. In this study, we analyzed the behavior of an azeotropic mixture in terms of its vibrational spectra. The goal was to assess the intensity of natural oscillations as a function of the excitation frequency of the water-ethanol mixture. By identifying the spectra of different components within the mixture, we could infer that localized excitations are possible. Consequently, electromagnetic radiation at a specific frequency can resonate with the natural oscillation of some parts of the mixture. Our study focused on both intra and intermolecular frequencies, which in both cases appear to be accessible selectively, thus facilitating the breaking of the azeotrope.

Keywords: azeotrope; radiation; separation; molecular.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Gráfico temperatura x concentração de uma mistura azeotrópica	11
Figura 2 – Curva de energia em torno do estado de mínima energia	17
Figura 3 – Fluxograma mostrando as etapas do desenvolvimento do estudo	18
Figura 4 – Sistema criado no Avogadro que simula uma gota da mistura de Etanol e Água	19
Figura 5 – Crescimento de energia de retirada com a redução da concentração do Etanol	20
Figura 6 – Intensidade da frequência de oscilação do etanol e da água para concentração de 11,49% de etanol	21
Figura 7 – Intensidade da frequência de oscilação do etanol e da água para concentração de 7,47% de etanol	21
Figura 8 – Intensidade da frequência de oscilação do etanol e da água para concentração de 4,02% de etanol	22
Figura 9 – Intensidade da frequência de oscilação dos átomos isolados do Etanol (Carbonos e oxigênio) e da água (Oxigênio)	22

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	7
2 OBJETIVOS	9
2.1 Objetivo Geral	9
2.2 Objetivos Específicos	9
3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	10
3.1 Azeótropo	10
3.2 Equação de Schrödinger	11
3.3 Método de Hartree-Fock	13
3.4 PM6	14
3.5 Mecânica Molecular	14
4 PROCEDIMENTOS METODOLÓGICOS	16
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES	19
6 CONCLUSÃO	24
REFERÊNCIAS	25

1 INTRODUÇÃO

A indústria, constantemente, vem passando por grandes avanços tecnológicos na área da engenharia de separação, onde, a destilação se destaca, principalmente pelo fato de conseguir separar misturas em grande escala. Entretanto, mesmo com o progressivo desenvolvimento da área, alguns problemas na separação de misturas ainda são recorrentes, e para resolve-los, muitas vezes, há um custo, que vai desde o financeiro ao ambiental.

A formação de azeótropos, por exemplo, ocorre quando duas ou mais substâncias em uma mistura, a uma determinada concentração, atingem a mesma temperatura de ebulição, limitando a separação dos compostos pela destilação convencional. Nestes casos, as concentrações da fase vapor e líquida são iguais. Existem formas de lidar com esse tipo de fenômeno na indústria, pois vários métodos são usados com o intuito de quebrar o azeótropo a fim de obter o componente de desejo puro. Entre essas formas, uma que se destaca é a destilação azeotrópica, sua eficiência e baixo custo a torna uma alternativa muito utilizada na indústria, neste processo um novo composto é adicionado como agente separador na mistura, formando um novo azeótropo, com um ou mais compostos, que altera as volatilidades possibilitando a separação (Santana, 2012).

Um produto muito conhecido provindo da destilação azeotrópica, de álcool etílico e água, é o álcool anidro, estas duas substâncias formam um azeótropo composto por 95,5% de álcool em massa, a uma temperatura constante de cerca de 78,2 graus Celsius a pressão atmosférica. Ao atingir esta concentração o processo de separação é limitado, então um terceiro composto é adicionado, que neste caso pode ser o benzeno, formando um novo azeótropo e possibilitando a obtenção do álcool mais puro, o álcool anidro (Nova Cana, 2012).

Apresentaremos neste trabalho um estudo sobre um método de quebra dos azeótropos via radiação eletromagnética. A abordagem se dá a nível molecular e foca nas propriedades de vibração mecânica das moléculas. Diversos estudos neste nível de investigação foram realizados, focando no estudo a nível molecular e de energia (Mejía *et al.*, 2011; Mejía; Flórez; Mondragón, 2012; Ripoll, 2015). Utilizaremos métodos de mecânica quântica para obter as configurações de menor energia de um

aglomerado de moléculas. A partir da geometria, as frequências de oscilação serão obtidas. A intensidade das frequências de oscilação, bem como a não sobreposição entre componentes distintos nos dará subsídios para avaliar a possibilidade de separação.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Analisar o comportamento de misturas azeotrópicas, em termos de seus espectros vibracionais, e avaliar a separação das frequências de oscilação dos componentes.

2.2 Objetivos Específicos

- Escolher uma mistura azeotrópica para o estudo em questão.
- Obter teoricamente a conformação mais estável energeticamente das moléculas desta mistura.
- Obter os estados excitados dos átomos específicos de cada componente da mistura e das moléculas em sua totalidade, para obter a frequência de energia ressonante com o tipo atômico.
- Avaliar se existe uma diferença energética suficiente entre os átomos excitados, que possibilite o estímulo isolado de uma molécula através de uma onda eletromagnética e assim separa-la da mistura.

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 Azeótropo

A palavra azeótropo deriva do grego e significa “não altera pela ebulição”. Um comportamento irregular, mas não incomum, é a ocorrência de um azeótropo em alguns sistemas binários, cuja molécula é formada por dois elementos químicos distintos. Este fenômeno é indicado pela presença de uma região de mínima ou máxima ebulição. Uma solução que mostra maior desvio positivo da lei de Raoult forma um azeótropo de ebulição mínimo em uma composição específica. Por exemplo, uma mistura de etanol - água (obtida pela fermentação de açúcares) na destilação fracionada produz uma solução contendo no máximo 95,5% em massa de etanol, a uma temperatura de 78,2 graus Celsius a pressão atmosférica. Uma vez que esta composição tenha sido alcançada, o líquido e o vapor têm a mesma composição, e nenhuma separação posterior ocorre. Uma solução que mostra um grande desvio negativo da lei de Raoult forma um azeótropo de ebulição máximo em uma composição específica. O ácido nítrico e a água são um exemplo dessa classe de azeótropo. Este azeótropo tem uma composição aproximada de 68% de ácido nítrico e 32% de água em massa, a pressão atmosférica com um ponto de ebulição de 120,4 °C (Nova Cana, 2012).

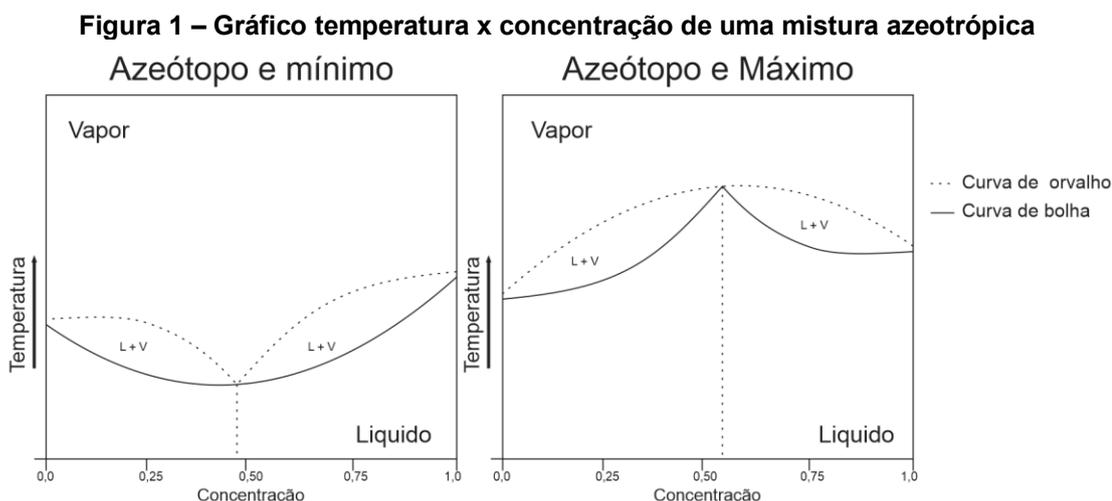
Esta região é composta por duas curvas, curva do ponto de bolha e curva do ponto de orvalho. A curva do ponto de bolha é onde pode ser visto o surgimento das primeiras bolhas do líquido evaporando, já a curva do ponto de orvalho, é onde são visualizadas as primeiras gotas do vapor condensando. No caso do ponto de mínimo, existe uma faixa de composição onde a temperatura de bolha é menor que a dos pontos de ebulição dos compostos puros envolvidos na mistura, indicando que, juntos, estes compostos vaporizam mais facilmente que em suas formas puras. Já no ponto de máximo, a mistura apresenta um ponto de ebulição maior que a dos componentes puros, demonstrando que a solução é mais difícil de evaporar que os componentes puros (Matsoukas, 2016).

Nestes pontos as linhas de bolha e de orvalho se encontram e a composição do vapor e do líquido são iguais. Uma mistura líquida que apresente uma composição azeotrópica, vaporiza como um composto puro, tendo em vista que as composições

do vapor e do líquido são as mesmas e a temperatura permanece contante durante toda a vaporização. Da mesma forma, um vapor, com essa mesma característica, condensa como um componente puro (Matsoukas, 2016).

Azeótropos são problemáticos no processo de separação, porém é possível alterar a composição do azeótropo e até mesmo elimina-lo através de uma variação de temperatura e pressão. Outra maneira de quebrar o azeótropo é adicionando um terceiro componente que possua afinidade com um dos elementos da mistura, causando assim uma diferença no ponto de ebulição entre eles, possibilitando a separação (Matsoukas, 2016).

Apresentado na Figura 1 um gráfico de uma mistura azeotrópica com seus pontos de mínimo e máximo.



3.2 Equação de Schrödinger

Para a resolução desse problema, no qual uma abordagem a nível molecular é necessária, a descrição das propriedades, como energia e geometria, deve ser a nível quântico. A equação fundamental da mecânica quântica é a equação de Schrödinger (Equação 1) (Griffiths, 1995).

A equação central na mecânica clássica é a segunda lei de Newton, ($F=m.a$) utilizada para descrever matematicamente o comportamento de um sistema em um intervalo de tempo posterior, desde que as condições iniciais do sistema sejam

conhecidas, com a precisão adequada para o problema. Na mecânica quântica, ao contrário, um sistema não pode ser conhecido com precisão, mesmo conhecendo suas condições iniciais. A equação de Schroedinger (Equação 1) fornece como solução uma função de onda ψ , para um potencial V qualquer. A partir de ψ , podemos calcular a probabilidade da posição e momento da partícula e outras propriedades (Griffiths, 1995).

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + V(x)\psi(x) = E\psi(x) \quad (1)$$

Em que:

\hbar é a constante de Planck;

$\psi(x)$ é a função de onda independente do tempo em função da coordenada;

m é a massa da partícula;

$V(x)$ é a função da energia potencial;

E é a energia do sistema.

x é a coordenada.

No sistema molecular, que desejamos calcular as propriedades, existem muitos elétrons, de tal modo que equação de Schroedinger deve ser escrita como:

$$-\sum_i \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 \psi + \sum_{i<j} U_{ij} = E\psi \quad (2)$$

A equação de Schrödinger para N elétrons é muito difícil de resolver, pois a sua solução, a função de onda, é muito grande. Diversas propostas para contornar a resolução direta deste problema foram feitas. O método de Hartree-Fock (Vianna, 2004), utiliza uma aproximação de campo médio. Desta forma, esta abordagem resolve o problema de um único elétron, experimentando um potencial dos demais $N-1$ elétrons. O método de Hartree-Fock será discutido em mais detalhes na próxima sessão. Outra proposta para resolver o problema de N elétrons é o DFT (Teoria do funcional da densidade), que utiliza como elemento central, a densidade eletrônica

(ρ), que está relacionada com a função de onda de acordo com a Equação 3 (Kohn; Sham, 1965).

$$\rho = \psi^* \cdot \psi \quad (3)$$

O Teorema de Hohenberg Kohn estabelece que: existe um funcional da densidade eletrônica que permite obter a energia de um sistema com N elétrons (Equação 4) e que a energia é a menor possível quando a densidade eletrônica é a exata (Vianna, 2004).

$$E[\rho] = T[\rho] + U[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad (4)$$

Onde os termos, T, U e E_{xc} são o termo cinético, de energia potencial e de troca-correlação. Este último termo contém a descrição do princípio da exclusão de Pauli e as interações entre os diversos elétrons.

O funcional do DFT existe, mas a sua forma é desconhecida, deste modo existem diversas propostas, como o B3LYP (Becke, 1988).

3.3 Método de Hartree-Fock

Este método, como mencionado anteriormente, utiliza uma aproximação de campo médio. Além desta característica, a proposta da função de onda multieletrônica é de uma combinação linear anti-simétrica das funções de onda dos elétrons individuais ϕ . Essa função de onda foi construída para que o método de Hartree-Fock descreva corretamente o princípio da exclusão de Pauli. Neste princípio, dois elétrons não podem ocupar um mesmo estado quântico. Para dois elétrons, a equação de onda é escrita como:

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{2}} [\phi(1)_\alpha \phi(2)_\beta - \phi(1)_\beta \phi(2)_\alpha] \quad (5)$$

Na função de onda de dois elétrons, os estados quânticos são representados por α e β , portanto a função de onda se anula quando esses números quânticos são iguais. O uso de uma função de onda anti simétrica, resulta na seguinte energia minimizada em função da função de onda individual:

$$E\phi = K\phi + U\phi + J\phi \quad (6)$$

Onde K, U e J são os termos cinético, de potencial e de troca respectivamente. Este último termo surge do princípio da exclusão, e atua como um potencial que repele os elétrons de ocuparem o mesmo estado quântico (Vianna, 2004).

3.4 PM6

Os métodos semi empíricos são derivados da mesma estrutura do método de Hartree-Fock. Entretanto, os termos de energia K, U e J que contém integrais, são simplificados. As integrais não são resolvidas diretamente, mas são ajustadas por funções parametrizadas. Resultados experimentais, ou de métodos mais sofisticados são utilizados para obter os parâmetros dessas integrais. Dessa forma, os métodos semi empíricos são escritos para descrever classes de sistemas. O método PM6, foi parametrizado para reproduzir resultados de primeiros princípios e DFT e em geral fornece melhores resultados para geometria, momento de dipolo, energia e ionização (Stewart, 2007).

3.5 Mecânica Molecular

Esta aproximação, embora resida na categoria de métodos aplicados para sistemas moleculares, consiste em uma aproximação que utiliza potenciais clássicos. Esses potenciais, no entanto, são construídos de modo a reproduzir propriedades experimentais. Na mecânica molecular, os elétrons e os núcleos são tratados como uma única partícula. A justificativa se dá pelo fato dos núcleos serem extremamente mais massivos que os elétrons. Entretanto, o efeito dos elétrons pode-se dizer que é levado em conta, por exemplo, em uma ligação entre dois átomos, que é modelado pelo potencial de uma mola. Interações intermoleculares, que surgem das

distribuições eletrônicas, são tratados com potenciais como o de Lennard-Jones e de Coulomb.

A equação geral de energia na mecânica molecular pode ser dada pela equação a seguir:

$$U = \sum U(r) + \sum U(\theta) + \sum U(\phi) + \sum U(d) + \dots \quad (7)$$

Os termos do lado direito na equação representam, na ordem mostrada a interação de dois átomos, descrita pelo potencial que depende do quadrado da distância. O seguinte representa a interação de 3 átomos ligados, cujo potencial tem o mínimo em um ângulo de abertura, definido pelas espécies atômicas envolvidas. O termo de quatro átomos consiste na dificuldade de torcer quatro átomos. Depois temos os componentes de energia entre os átomos não ligados, normalmente representados pelo potencial de Lennard-Jones e de Coulomb. Particularmente no método MMF94, a parametrização é feita para descrever melhor os sistemas com interação interatômicas (Halgren, 1996).

4 PROCEDIMENTOS METODOLÓGICOS

Para este estudo foi escolhida a mistura etanol-água, cujas geometrias e energias foram calculados com os softwares Avogadro (Hanwell *et al.*, 2012) e GAMESS (Schmidt *et al.*, 1993). No Avogadro montamos as estruturas das moléculas de Etanol-água, para a conformação de menor energia, enquanto que os cálculos de energia eletrônica foram obtidos no GAMESS.

No programa Avogadro foram feitos alguns testes em relação a posição e a distância em que as moléculas de Etanol e Água estariam dispostas no sistema, a fim de encontrar o método que melhor representasse a forma real com que estas moléculas podem ser encontradas na natureza. O teste teve como base o comprimento das ligações de hidrogênio, o método que melhor representou essas ligações foi o MMFF94, demonstrando uma proximidade satisfatória da realidade.

Em seguida, o estudo precisava de um método que fosse capaz de calcular a energia eletrônicas de um sistema grande e complexo. Desta forma, optamos pelo método semiempírico PM6, que é capaz de descrever bem as interações intermoleculares a um custo computacional reduzido.

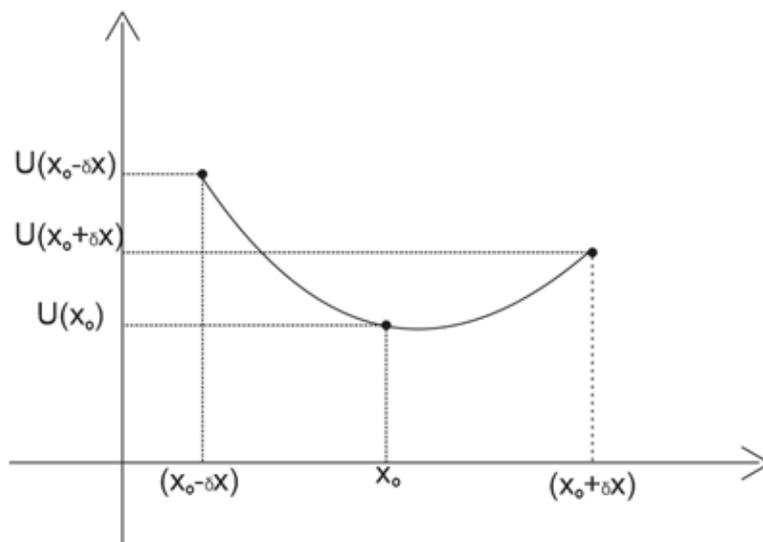
Os átomos de sistemas moleculares possuem vibrações naturais, que podem ser acessadas através de ondas eletromagnéticas. Essas vibrações constituem identidades das espécies atômicas, que dependem das ligações e do entorno desses átomos.

Desta forma, foram feitas várias combinações possíveis de rearranjos da mistura metanol e água. Foi escolhida a combinação de menor energia encontrada, tendo em vista que essa seria a posição de maior abundância no sistema. Então essa combinação foi replicada dando origem a um sistema grande e complexo de etanol e água.

Com os sistemas obtidos em suas configurações de estado conformacionais de mínima energia, procedemos para o cálculo das suas frequências de vibração. A posição da estrutura, seja ela um átomo ou uma molécula inteira, consiste na posição de menor energia do sistema. Supondo por simplificação que o sistema se encontra na posição de equilíbrio, a energia obtida, do estado mínimo, é calculada como $U(x_0)$. Qualquer deslocamento (δx) de posição a partir deste ponto, constitui uma energia

mais elevada, como representado na figura 2 abaixo:

Figura 2 – Curva de energia em torno do estado de mínima energia



Fonte: Autoria própria (2023).

Portanto, a curva de energia em torno do equilíbrio, pode ser aproximada com uma função do segundo grau da posição x . Para um sistema deslocado em distâncias próximas do ponto de equilíbrio, a expansão em série de Taylor até a segunda ordem resulta em:

$$U(x) = U(x_0) + \delta x \frac{\partial U(x_0)}{\partial x} + \frac{\delta x^2}{2} \frac{\partial^2 U(x_0)}{\partial x^2} \quad (8)$$

O segundo termo do lado direito da Equação 8, corresponde à derivada da função no ponto de mínimo, que é nula. Desta forma podemos escrever:

$$U(x) - U(x_0) = \frac{\delta x^2}{2} \frac{\partial^2 U(x_0)}{\partial x^2} \quad (9)$$

A variação de energia em torno do ponto de equilíbrio possui o mesmo formato do potencial de uma mola. De acordo com a Equação 9, a constante da mola (k) pode ser obtida a partir da segunda derivada parcial da energia em função da posição. Assim, três pontos de energia serão utilizados para obter a derivada numérica:

$$k = \frac{\partial^2 U(x_0)}{\partial x^2} = \frac{\frac{U(x_0 + \delta x) - U(x_0)}{\delta x} - \frac{U(x_0) - U(x_0 - \delta x)}{\delta x}}{\delta x} = \frac{U(x_0 + \delta x) - 2U(x_0) + U(x_0 - \delta x)}{\delta x^2} \quad (10)$$

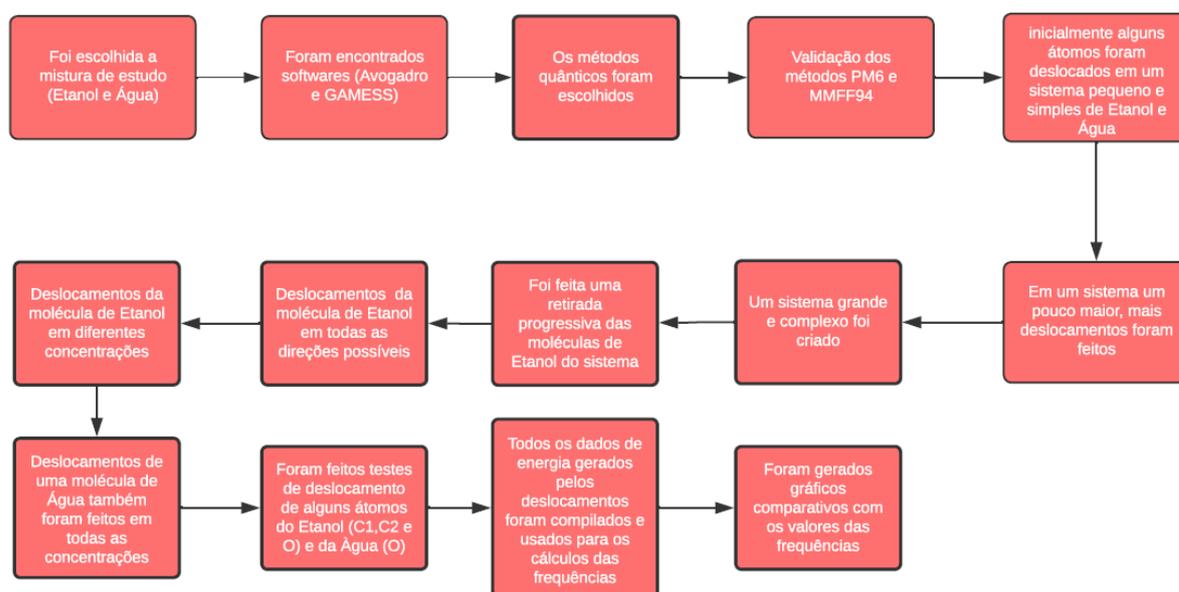
A frequência (f) é obtida a partir da constante da mola e da massa (m) utilizando a seguinte relação:

$$f = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m}} \quad (11)$$

A oscilação pode ocorrer ao longo das coordenadas x , y e z , além das combinações de duas e três coordenadas de forma conjunta. Todas as possibilidades foram testadas, para que todas as possíveis oscilações sejam capturadas e as frequências obtidas não dependam da orientação da estrutura (molécula ou átomo).

Na figura 3, pode ser visto o fluxograma com a sequência de ações em que o trabalho foi desenvolvido.

Figura 3 – Fluxograma das etapas do desenvolvimento do estudo

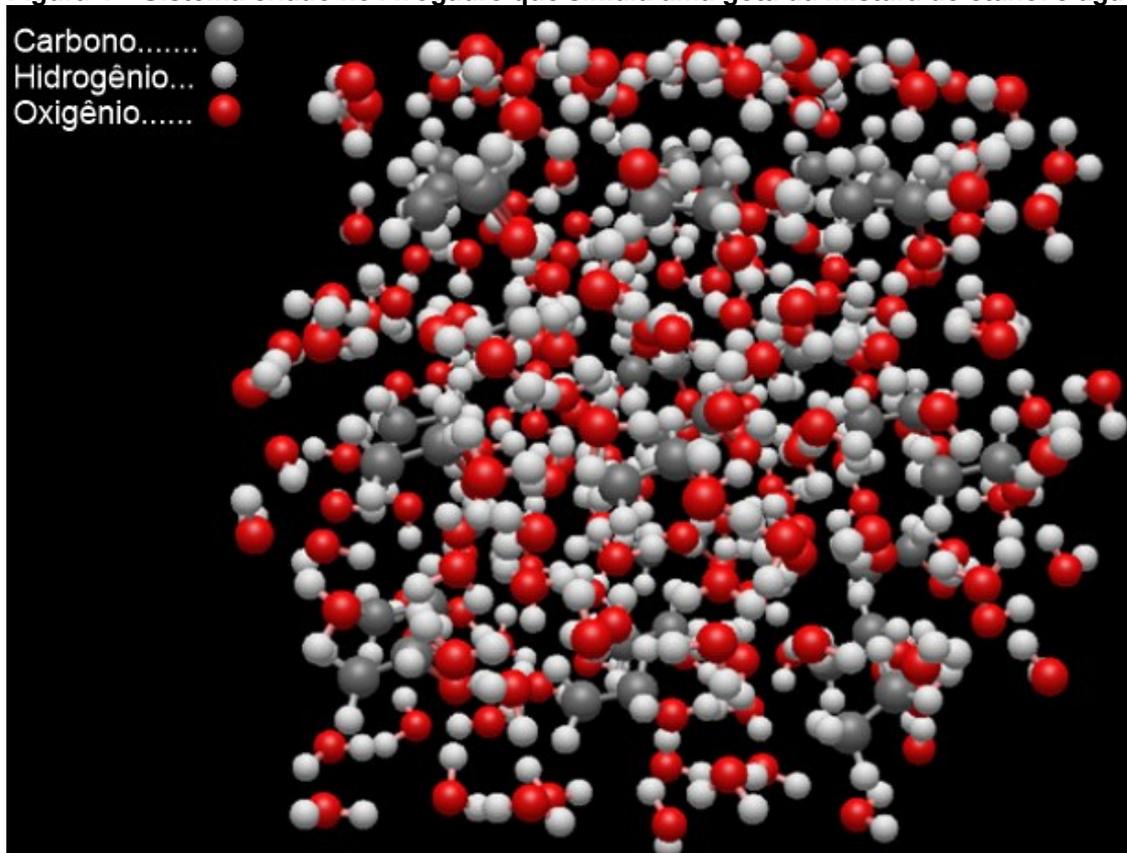


Fonte: Autoria própria (2023).

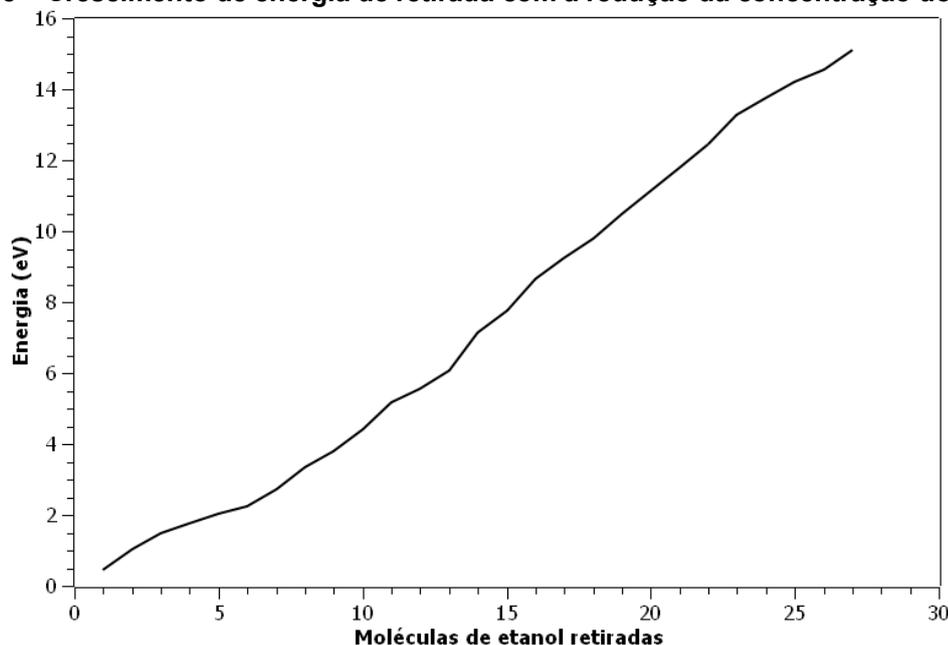
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

A abordagem do problema via mecânica quântica implica na possibilidade de descrevermos completamente o problema da mistura via análise energética. A princípio elaboramos uma configuração composta por 83,4% de água e 16,6% etanol (Figura 4) que formam uma gota do sistema, que permite o envolvimento completo das moléculas de água e etanol mais próximos do centro. O cálculo da geometria foi obtido pelo método de mecânica molecular MMF94, que reproduziu o melhor resultado para interações não ligadas. Os componentes mais internos do sistema constituem as moléculas com a melhor representação que uma molécula real experimentaria. Desta forma, procedemos com a retirada das moléculas de etanol e calculamos a energia de ligação de cada retirada de etanol obtido via método PM6 calculado no programa GAMESS. O resultado (mostrado na Figura 5) indica, como esperado, a dificuldade energética de retirada do etanol, crescente com a quantidade de etanol retirado.

Figura 4 – Sistema criado no Avogadro que simula uma gota da mistura de etanol e água



Fonte: Autoria própria (2023).

Figura 5 – Crescimento de energia de retirada com a redução da concentração do Etanol

Fonte: Autoria própria (2023).

Este resultado nos dá confiança no método de mecânica quântica PM6 empregado. Desta forma, procedemos ao cálculo das frequências naturais das partes do sistema.

Considerando que as moléculas estão em um líquido, tanto os etanóis quanto as águas, são circundados por uma vizinhança molecular, que produz um encapsulamento. Esta vizinhança, aproximadamente esférica, mantém as moléculas encapsuladas em torno de uma posição de equilíbrio.

Os métodos de mecânica molecular produzem as posições mais prováveis de menor energia. Com os métodos de mecânica quântica, neste caso PM6, as energias de equilíbrio e fora de equilíbrio são calculados. Todas as possíveis direções de oscilação são acessadas, e um espectro de frequência em diferentes concentrações (Figuras 6, 7 e 8) de etanol são obtidos. De modo geral, para as diferentes concentrações, os espectros de frequência localizam-se no infravermelho, entre 0 a 40 THz.

Uma convolução gaussiana é aplicada no espectro, para contemplar as flutuações nas posições das moléculas, que são sensíveis às radiações nesta faixa de frequência. A água apresenta um comportamento que pouco difere entre as

diferentes concentrações, com um pico de intensidade em torno de 10THz. Enquanto que o etanol apresenta uma sobreposição de frequência com a água nas concentrações de 7,47% (figura 7) e 4,02% (figura 8), há uma separação relevante para a concentração de 11,49% (figura 6). Desta forma, a separação poderia ser efetuada via onda eletromagnéticas em torno de 25 THz, que acessariam as frequências de translação do etanol.

Figura 6 – Intensidade da frequência de oscilação do etanol e da água para concentração de 11,49% de etanol

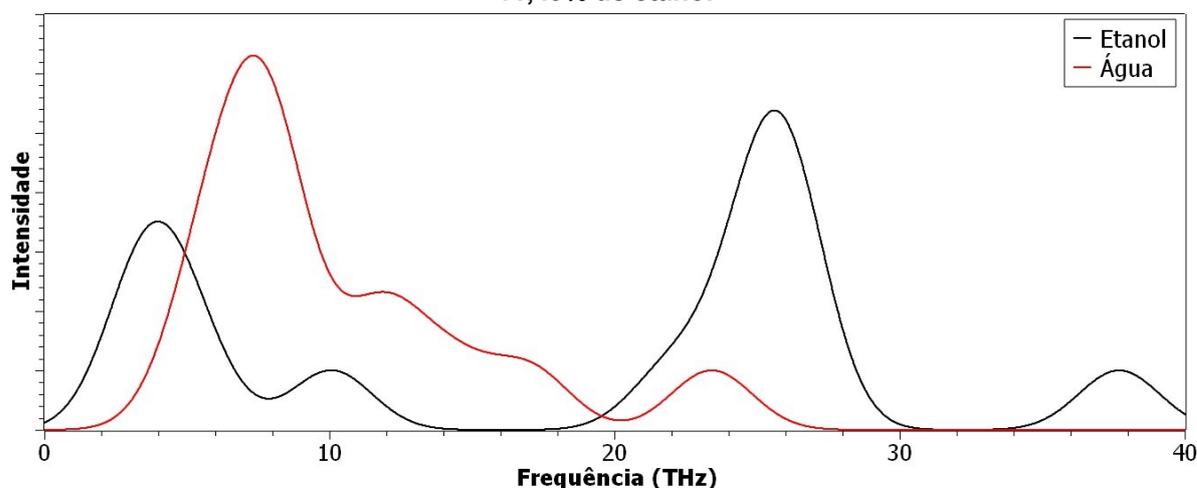


Figura 7 – Intensidade da frequência de oscilação do etanol e da água para concentração de 7,47% de etanol

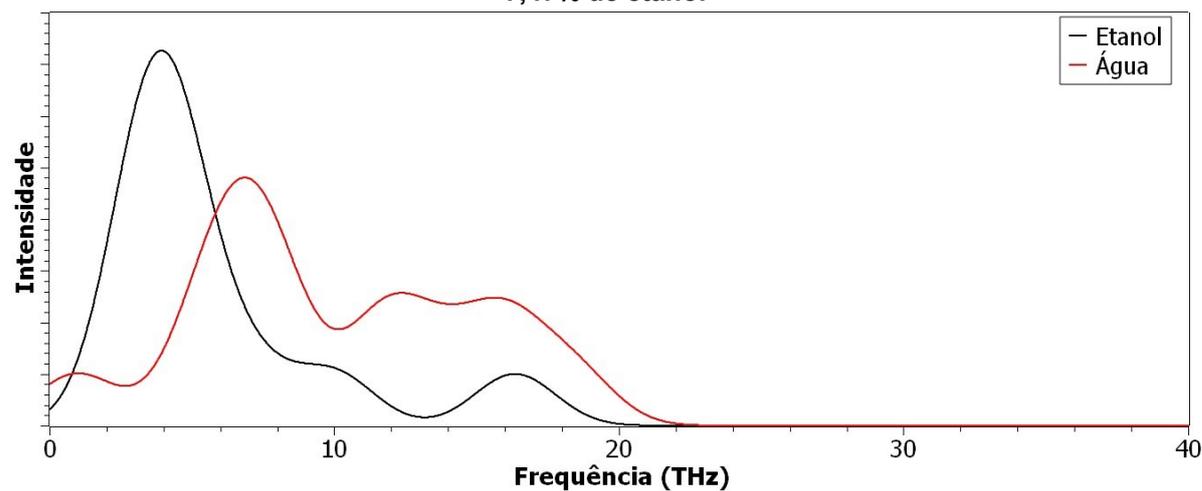
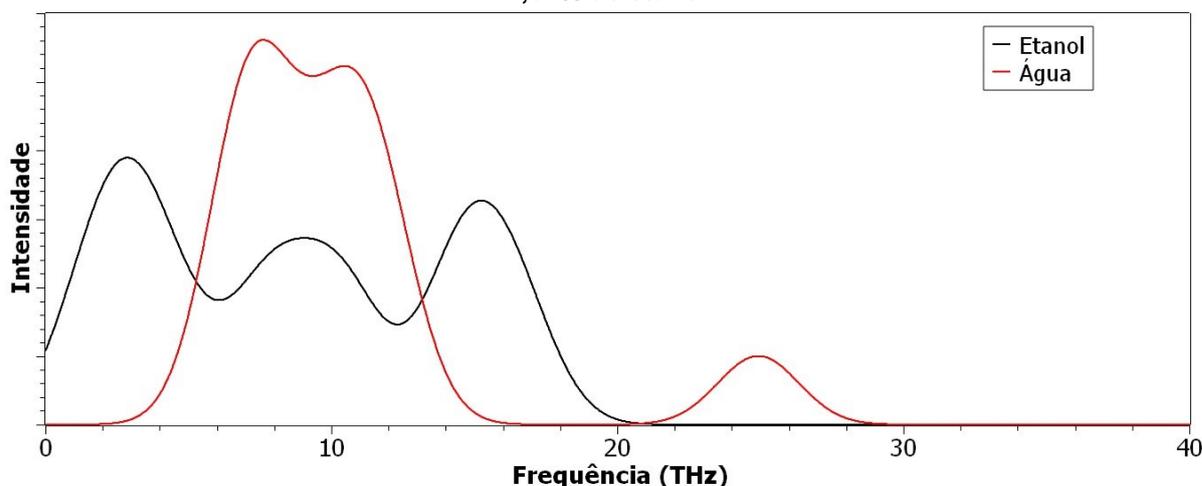


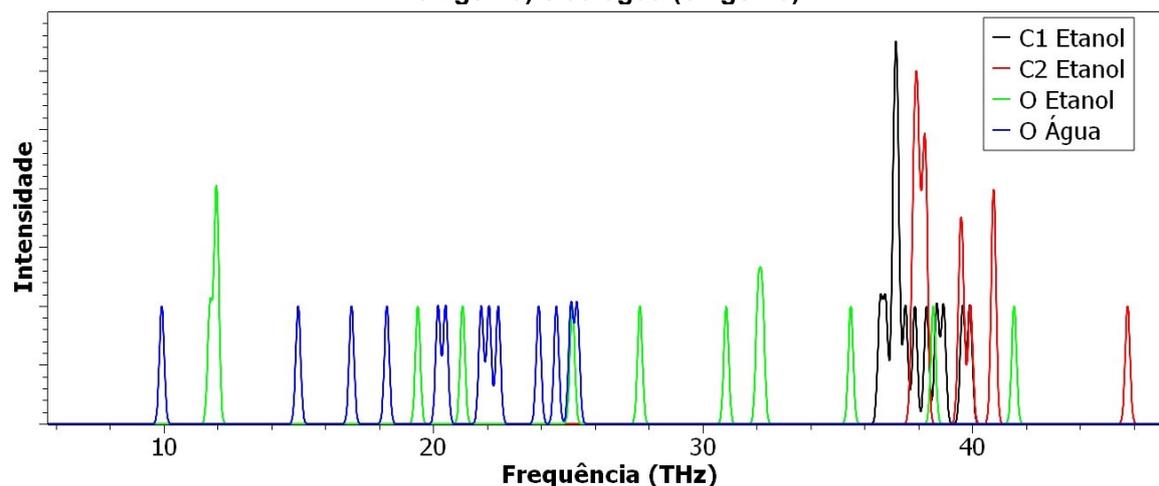
Figura 8 – Intensidade da frequência de oscilação do etanol e da água para concentração de 4,02% de etanol



Fonte: Autoria própria (2023).

A identidade vibracional de translação das moléculas inteiras é fortemente influenciada pelas flutuações de configuração devido o efeito de temperatura. Desta forma, também foram investigadas as frequências de oscilação dos átomos individuais mais pesados. Cada átomo, carbonos e oxigênio para o etanol e oxigênio para a água, foi deslocado em torno do ponto de equilíbrio. O ambiente atômico é bastante restrito pelo ambiente intramolecular por estarem ligados por ligações químicas com os átomos vizinhos. Dessa forma apenas uma concentração foi estudada.

Figura 9 – Intensidade da frequência de oscilação dos átomos isolados do etanol (carbonos e oxigênio) e da água (oxigênio)



Fonte: Autoria própria (2023).

As frequências (Figura 9), localizam-se essencialmente na faixa de frequência do infravermelho, para fins de referência, a radiação eletromagnética a 300 K equivale a 6 THz. Os átomos de carbono possuem um espectro de frequências restrito, com uma largura em torno de 6 THz, e os átomos de oxigênio, tanto do etanol quanto da água, possuem espectros um pouco mais amplos, sendo o do etanol ocupando uma faixa que se inicia próximo de 10 THz até pouco mais que 40 THz. O oxigênio da água ocupa uma faixa entre 10 e 25 THz, com uma grande sobreposição com o oxigênio do etanol. Estas sobreposições dificultam a excitação isolada de cada molécula. Entretanto, a separação poderia ser feita ao acessar apenas a frequência em torno de 40 THz dos átomos de carbono do etanol. Sondagens na região do THz são importantes instrumentos experimentais e vêm sendo empregados no estudo de estrutura (Tcypkin *et al.*, 2021) e dinâmica de misturas com álcoois (Li *et al.*, 2014). Nesta linha de estudos, uma distinção nas frequências da água e etanol é observada (Smith; Arnold, 2015), embora não façamos uma comparação direta por diferenças nas condições ideais dos nossos cálculos que diferem dos experimentos, podemos observar uma correspondência qualitativa com os nossos resultados.

6 CONCLUSÃO

Apresentamos um estudo sobre a possibilidade de separação dos componentes de uma mistura azeotrópica, que neste caso foi escolhida a mistura etanol-água, através da excitação das frequências de oscilação natural das moléculas. Para obter as geometrias de um sistema complexo, com um número elevado de moléculas, utilizamos o método de mecânica molecular MMFF94. De posse das conformações, as energias eletrônicas foram obtidas com o método de cálculo quântico semi empírico PM6. Por tratar-se da geometria de equilíbrio, a forma da curva é do tipo parábola, com o mínimo no vale. Foram feitas duas abordagens, a frequência de oscilação das moléculas como um todo, e de seus átomos individuais. Para o primeiro caso, encontramos em geral uma curva de intensidade de frequência com sobreposições entre água e metanol. Entretanto, para a concentração de 11,49%, um pico de frequência do etanol é observado com pouca sobreposição com a água em torno de 25 THz. No levantamento da intensidade das frequências de oscilação dos átomos individuais, encontramos a possibilidade de acesso energético exclusivo do etanol, em frequências em torno de 40 THz. Portanto, nossos resultados indicam a possibilidade da separação destes compostos através do acesso de frequências de oscilação específicos, presentes em apenas uma das substâncias.

REFERÊNCIAS

BECKE, AD. **Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior**. Physical Review. A 38, 3098-3100, setembro, 1988.

GRIFFITHS, DJ. Introduction to Quantum Mechanics. 2. ed. Saddle River; Nova Jérsei, 1995.

HALGREN, TA. Merck Molecular Force Field. I. Basis, Form, Scope, Parameterization, and Performance of MMFF94*. **Journal of Computational Chemistry**, v. 17, n. 5&6, p. 490-519, 1996.

HANWELL, MD; CURTIS, SW; LONIE, DC; VANDERMEERSCH, T; ZUREK, E; HUTCHISON, GR. Avogadro: um editor químico semântico avançado, visualização e plataforma de análise. **Revista Quiminformática**, v.4, n. 17, 2012. <https://doi.org/10.1186/1758-2946-4-17>.

KOHN, W; SHAM, LJ. **Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects**. Physical Review. 149, A1133-A1138, Novembro, 1965.

LI, R; D'AGOSTINO, C; MCCREGOR, J; MANTLE, MD; ZEITLER, JA; GLADDEN, LF. Mesoscopic Structuring and Dynamics of Alcohol/Water Solutions Probed by Terahertz Time-Domain Spectroscopy and Pulsed Field Gradient Nuclear Magnetic Resonance. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 118, p. 10156-10166, 2014. <https://doi.org/10.1021/jp502799x>.

LÓPEZ, R. Capillary surfaces with free boundary in a wedge. **Advances in Mathematics**, v. 262, p. 476–483, 2014.

MATSOUKAS, T. **Fundamentos de termodinâmica para engenharia química**. Rio de Janeiro: LTC, 2016.

MEJÍA, SM; FLÓREZ, E; MONDRAGÓN, F. An orbital and electron density analysis of weak interactions in ethanol-water, methanol-water, ethanol and methanol small clusters. **J Chem Phys** v. 136, n.14:144306, 2012. doi:10.1063/1.3701563

MEJÍA, SM; ORREGO, JF; ESPINAL, JF; FUENTEALBA, P; MONDRAGÓN F. Exploration of the (ethanol)₄-water heteropentamers potential energy surface by simulated annealing and ab initio molecular dynamics. **Int J Quantum Chem**, v. 111, n. 12, p. 3080–3096, 2011. doi:10.1002/qua.22664

NOVA CANA. Anidro ou hidratado: diferenças. Nova cana. Disponível em <<https://www.novacana.com/etanol/anidro-hidratado-diferencas#:~:text=O%20etanol%20hidratado%20combust%C3%ADvel%20possui,a%20n%C3%A9%20praticamente%20etanol%20puro>> Acesso em: 09 de abril de 2022.

RIPOLL, JD; MEJÍA, SM; MILSS, MJL; VILLA, AL. Understanding the azeotropic diethyl carbonate–water mixture by structural and energetic characterization of DEC(H₂O)_n heteroclusters. **J. Mol. Model**, v. 21, n. 93, 2015. <https://doi.org/10.1007/s00894-015-2593-5>.

SANTANA, MDPS. **Separação do azeótropo thf-água por pressure swing distillation: simulação e otimização**. Dissertação de Graduação. Universidade de São Paulo. Escola de Engenharia de Lorena. Lorena, São Paulo, 2012.

SCHMIDT, MW; BALDRIDGE, KK; BOATZ, JA; ELBERT, ST; GORDON, MS; JENSEN, JH; KOSEKI, S; MATSUNAGA, N; NGUYEN, KA; SU, S; WINDUS, TL; DUPUIS, M; MONTGOMERY, JA. **General atomic and molecular electronic structure system**. *J Comput Chem*, v. 14, n. 11, p. 1347–1363, 1993. <https://doi.org/10.1002/jcc.540141112>.

SMITH, RM; ARNOLD, MA. Selectivity of Terahertz Gas-Phase Spectroscopy. **Anal. Chem.**, v. 87, p. 10679-10683, 2015. <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.5b03028>.

STEWART, JJP. Optimization of parameters for semiempirical methods V: Modification of NDDO approximations and application to 70 elements. **J. Mol. Model**, v. 13, p. 1173-1213, 2007. <https://doi.org/10.1007/s00894-007-0233-4>.

TCYPKIN, A; ZHUKOVA, M; MELNIK, M; VORONTSOVA, I; KULYA, M; PUTILIN, S; KOZLOV, S; CHOUDHARY, S; BOYD, RW. Giant Third-Order Nonlinear Response of Liquids at Terahertz Frequencies. **Physical Review Applied**, v. 15, n. 5, 054009-1, 2021. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevApplied.15.054009>.

VIANNA, JDM; FAZZIO, A; CANUTO, S. Teoria Quântica de Moléculas e Sólidos: simulação computacional. São Paulo: Editora Livraria da Física, 2004.

WIKIPÉDIA. TX-Diagram. Wikipédia. Disponível em <<https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=3611160>> Acesso em: 22 de setembro de 2022