Principais Tecnologias para Produção de Etanol Anidro no Brasil

Main Technologies for the Production of Anhydrous Ethanol in Brazil

Mágda Correia Santos,^{a,b*} Allan Almeida Albuquerque,^a João Inácio Soletti,^a Simoni Margareti Plentz Meneghetti^b

^a Universidade Federal de Alagoas, Centro de Tecnologia, Laboratório de Sistema de Separação e Otimização de Processos, Cidade Universitária, CEP 57072-900, Maceió-AL, Brasil.

^b Universidade Federal de Alagoas, Instituto de Química e Biotecnologia, Grupo de Catálise e Reatividade Química, Tabuleiro do Martins, CEP 57072-970, Maceió-AL, Brasil.

*E-mail: magda.correia@ifal.edu.br

Recebido: 15 de Abril de 2020

Aceito: 20 de Abril de 2021

Publicado online: 7 de Julho de 2021

Distillation is a separation technique widely used to promote the separation of components of a mixture that have different degrees of volatility. The incessant search for improvements has influenced the economic success of the processes, since distillation requires a certain energy efficiency. On the other hand, minimizing this consumption is one of the challenges. In addition, the worldwide importance of ethanol as a renewable fuel has encouraged efforts to improve production technologies. For these reasons, the three main processes for obtaining anhydrous ethanol in Brazil are discussed in this study. The azeotropic distillation despite using toxic substance and requiring high energy demand, has the lowest cost of implantation, being the most widespread and well-developed technology in the industry. In turn, extractive distillation uses low volatility and less toxic adsorbent, generating little contamination of the product with the solvent and less consumption of utilities in the process. On the other hand, the production of anhydrous ethanol by adsorption with molecular sieves uses zeolites, which allows to obtain a product free of contaminants, and can serve more demanding markets. It also has the lowest operating and utility costs, but requires the largest investment, being a robust technology with satisfactory industrial results. As a result, the choice of the process requires a detailed study of the particularities of each unit, especially taking into account the cost-benefit ratio. However, for new units producing anhydrous ethanol, there is a tendency to use selective adsorption, due to the low operating cost, high product purity, simplicity of the process and less demand for human resources.

Keywords: Distillation; ethanol; biofuels; technologies.

1. Introdução

O etanol é um líquido incolor, inflamável, de odor característico utilizado nos mais diversos tipos de indústria. É uma substância química com fórmula molecular C_2H_6O , produzido sobretudo via fermentação de açúcares. A produção mundial de etanol é promovida principalmente a partir da biomassa. Os Estados Unidos com 48,2% e o Brasil com 26,4% representam os principais produtores, utilizando como matéria-prima o milho e a cana-de-açúcar, respectivamente, estas responsáveis por 80% do biocombustível produzido no mundo.^{1,2,3}

A destilação é a principal técnica utilizada para produção de etanol, promovendo a separação ou purificação dos componentes de uma determinada mistura, por meio da diferença de volatilidade relativa entre as substâncias presentes. Esse processo é utilizado desde a Idade Média, quando os alquimistas empregavam alambiques, que eram pequenos aparelhos de destilação, para a produção de bebidas alcoólicas fermento-destilladas. Com o decorrer dos séculos o processo de destilação evoluiu, sendo classificado segundo a sua aplicação como destilação atmosférica, a vácuo, azeotrópica, extrativa e fracionada. Atualmente, a redução do consumo energético na produção do bioetanol é um dos principais desafios, visto que ainda é elevado. O tipo de tecnologia adotada na produção é fundamental para determinar as necessidades energéticas do processo, direcionando, portanto, os estudos constantes que visam as melhorias produtivas.^{2,4}

Devido as atuais preocupações com relação ao aquecimento global, o etanol tem se destacado como um dos principais combustíveis renováveis do mundo. O Brasil foi pioneiro na utilização em larga escala de etanol combustível, desde o fim da década de 70, com o advento do Proálcool. Além disso, a introdução dos veículos com motores bicombustíveis aumentou consideravelmente a demanda pelo bioetanol. Como resultado, o país é um dos maiores produtores e consumidores desse biocombustível.^{2,3,5}

Neste estudo são apresentadas as três principais tecnologias de produção de etanol anidro no Brasil: destilação azeotrópica, destilação extrativa e adsorção por peneira molecular. Para isso, são exploradas literaturas técnicas, dados industriais de operação e controle mais demandas energéticas dos processos.

2. Destilação

Os primeiros registros da separação dos componentes de uma mistura líquida datam do ano 465 a.C., por Hipócrates, que descreveu uma experiência de destilação em seu trabalho “Tratado dos Fluidos”. No século I, d.C., o médico Dioscórides relatou sobre os aparelhos de destilação na obra “Matéria Médica”, sendo estes denominados de “ambica”. No século II d.C., os alquimistas egípcios Zosime e Hermes contribuíram para o desenvolvimento da destilação, e foram considerados os mestres em sua aplicação nesse período. Dois séculos depois, Synésius construiu o primeiro alambique, cujo aquecimento foi conduzido em “banho-maria”.^{6,7}

Ao longo dos anos o alambique se adequou às necessidades da produção de bebidas fermento-destiladas. Todavia, a partir do século XVI, o equipamento se desenvolveu de forma exponencial devido às pesquisas e à ampliação de suas aplicações.^{6,7} No século seguinte, o processo de destilação foi considerado uma ciência, e estudos significativos foram conduzidos. Por exemplo, o livro “*La Rectification de l'alcohol*”, lançado em 1893 por Ernest Sorel, foi uma das principais literaturas precursoras do processo de destilação atual.^{6,8,9}

A destilação é uma técnica de separação que consiste na evaporação parcial da mistura líquida, a fim de separar os componentes de acordo com as diferenças de temperaturas de ebulição. Neste caso, há contato entre as duas fases fluidas (líquido e vapor), permitindo a difusão interfacial dos constituintes para obtenção ou purificação dos componentes desejados.^{4,10}

Quando é fornecido energia térmica a uma mistura líquida com duas ou mais substâncias de diferentes volatilidades, o vapor gerado é enriquecido com os componentes mais voláteis, enquanto o líquido apresenta menores concentrações desses. A afinidade de mudança de fase de uma determinada substância pode ser medida pelo coeficiente de distribuição (K_i), de acordo com a equação 1,

$$K_i = \frac{y_i}{x_i}$$

em que y_i e x_i são as frações molares das substâncias i na fase vapor e na fase líquida, respectivamente. Valores de $K_i > 1$ indicam preferência da substância em permanecer na fase vapor. Em contrapartida, valores de $K_i < 1$ sugerem que a espécie está presente em maior concentração na fase líquida.^{4,8,10}

A relação entre os coeficientes de distribuição dos componentes i e j de uma mistura é definida como volatilidade relativa (α_{ij}). Valores mais elevados de α_{ij}

favorecem para destilações mais fáceis. Os equipamentos utilizados para promover a destilação são conhecidos como colunas. Essas proporcionam o enriquecimento dos vapores e o esgotamento dos produtos menos voláteis por meio da vaporização parcial das misturas líquidas.^{4,8}

Para a produção de etanol combustível, a destilação é a técnica de separação mais utilizada, apesar da existência de tecnologias mais modernas, como a pervaporação e a adsorção seletiva com peneiras moleculares. A escolha está associada principalmente a simplicidade do processo e a elevada eficiência. A aplicação dos novos métodos é vinculada especialmente à obtenção de etanol anidro, a partir do etanol hidratado.^{10,11,12}

Atualmente, a destilação constitui uma das operações unitárias mais importantes nas indústrias química e petroquímica, por apresentar vantagens como flexibilidade de operação em relação a pressões, temperaturas e volumes. Essas condições são definidas em função das particularidades das substâncias a serem separadas ou purificadas, tais como destilação de etanol, fracionamento de petróleo, gases, reações químicas e separações de misturas líquidas em geral.^{4,12}

3. Etanol

O etanol é um biocombustível produzido principalmente pela fermentação de substâncias açucaradas. Em função de sua concentração etanólica e de suas impurezas pode ser utilizado em diversos segmentos, como em indústrias farmacêuticas, de bebidas e de automóveis.^{4,13}

Devido os benefícios econômicos e ambientais de seu uso, o etanol é considerado um dos mais importantes combustíveis renováveis do mundo. O Brasil ocupa posição de destaque com 46,1% da matriz energética composta por fontes renováveis, contra 14,2% da média mundial. O etanol responde por 6,2% da matriz brasileira. O combustível a partir de cana-de-açúcar apresenta melhor desempenho ambiental com 69% a 89% menos emissões de gases do efeito estufa. Também possui balanço energético mais favorável com aproximadamente 9,4 unidades de energia renovável para cada energia fóssil consumida, enquanto valores de 1,2 e de 1,6 são reportados com uso de milho e beterraba, respectivamente.^{2,3,14,15}

A produção em larga escala de etanol no Brasil se constitui basicamente de dois tipos. O primeiro é o etanol hidratado ou álcool etílico hidratado carburante (AEHC), que é comercializado como produto acabado, com concentração de 92,5 a 94,6% m (porcentagem em massa). O segundo é o etanol anidro ou álcool etílico anidro carburante (AEAC) com pureza mínima de 99,3% m. Esse é adicionado em até 27% à gasolina A para formar a gasolina C, que é comercializada diretamente nos postos de combustíveis.¹⁶ A utilização do etanol hidratado gera menos poluentes e a adição de etanol anidro à gasolina eleva o seu teor de oxigênio, permitindo melhor oxidação dos hidrocarbonetos e, conseqüentemente, reduzindo a

emissão de poluentes à atmosfera.^{2,3,17} A Figura 1 apresenta o histórico da produção de etanol hidratado, anidro e total no Brasil nos últimos 20 anos.

Nas indústrias do setor sucroenergético, o etanol combustível é produzido a partir de colunas de destilação com objetivo de separar eficientemente a mistura não ideal etanol-água. No entanto, a separação é dificultada devido a presença de um azeótropo com composição mássica de aproximadamente 95,6% de etanol e 4,4% de água à pressão de 1 atm. Vale mencionar que o azeótropo é uma mistura de componentes com mesma concentração nas fases líquida e vapor em equilíbrio, sendo possível produzir etanol hidratado por destilação convencional. Por outro lado, para ser obtido etanol anidro de alta pureza é necessário adicionar outros processos, como a destilação azeotrópica, a destilação extrativa e a adsorção por peneira molecular, responsáveis por 60%, 25% e 15%, respectivamente, das tecnologias utilizadas no Brasil.^{4,12,17,19} Todos os processos visam eliminar contaminantes para adequar o produto as especificações vigentes de qualidade, tais como as definidas pela Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), conforme apresentado na Tabela 1.¹⁶

4. Etapas de Produção

A produção de etanol pode ser conduzida por duas rotas: síntese química como a reação de hidratação dos alcenos (eteno, buteno e outros) ou pela fermentação de matérias-primas ricas em açúcares (amiláceas e celulósicas). Essa última é acompanhada por uma etapa de destilação para purificação do etanol. A cana-de-açúcar é a principal matéria-prima brasileira para produção de etanol combustível a partir de caldo de cana e/ou melaço (subproduto da produção de açúcar). As unidades produtoras constituem as destilarias autônomas e também aquelas anexas à produção de açúcar, tais como encontradas no Brasil. A Figura 2 apresenta o fluxograma das etapas do processo de beneficiamento da cana-de-açúcar.^{2,3,4,12}

A tecnologia de produção do etanol anidro é composta basicamente por 3 etapas: destilação (coluna A), retificação (coluna B) e desidratação. As colunas A e B são comuns aos processos de produção de etanol, constituindo as etapas de destilação simples para obtenção do etanol hidratado, as quais são descritas na Figura 3 e no tópico 4.1. Em

Figura 1. Produção de etanol combustível no Brasil¹⁸

Tabela 1. Especificações de qualidade do biocombustível brasileiro

Características	Unidade	Limite	Etanol biocombustível ¹⁶	
			Hidratado	Anidro
Teor alcoólico	%m	-	92,5 a 94,6	99,3
Densidade (à 20 °C)	kg/m³	-	805,2 – 811,2	≤ 791,5
Acidez acética	mg/L	Máx.	30	30
Condutividade (à 25 °C)	µS/m	Máx.	300	300
pH	-	-	6,0 – 8,0	-
Cloreto	mg/kg	Máx.	1	1
Sulfato	mg/kg	Máx.	4	4
Fe	mg/kg	Máx.	5	5
Na	mg/kg	Máx.	2	2
Metanol	%	Máx.	0,5	0,5
Cobre	mg/kg	Máx.	0,07	0,07

Figura 2. Principais etapas para produção de açúcar e etanol^{14,12,15}

Figura 3. Esquema do processo de produção de etanol hidratado^{4,17}

contrapartida, a etapa de desidratação pode ser realizada por meio da destilação azeotrópica, destilação extrativa ou adsorção seletiva, conforme descrição nos itens 5, 6 e 7, respectivamente.

4.1. Descrição do processo

A coluna A constitui a primeira etapa da produção de etanol. É dividida nas seções A, A1 e D, as quais cada uma possui um número específico de estágios para auxiliar na separação dos componentes envolvidos no processo. A seção A possui 18 a 24 bandejas e é responsável pelo esgotamento do vinho. Em sua base é retirado a vinhaça, resíduo rico em potássio usado na fertirrigação. Esse resíduo deve ser preferencialmente isento de etanol, sendo tolerável industrialmente até 0,03%v (Grau Gay-Lussac, %volume) em sua composição. No topo é obtido a flegma vapor, produto principal da destilação nessa etapa, que consiste numa mistura hidroalcoólica com concentração entre 30 e 55 %v.^{4,10,13}

No topo da seção A1 é alimentado o vinho, mistura hidroalcoólica proveniente da fermentação, que normalmente possui concentração de etanol entre 6 e 12 %v. Essa seção é também responsável por promover o aquecimento inicial do vinho e concentrar na fase vapor os componentes mais voláteis do processo, possuindo de 4 a 8 estágios.^{4,10,12}

A seção D possui 6 estágios e auxilia a concentrar na fase líquida os contaminantes do processo. Essa é denominada seção de concentração do álcool de segunda, a qual recebe 10% dos vapores alcoólicos provenientes da seção A1 relacionado ao quantitativo da flegma vapor. Os vapores do topo da coluna D são condensados nos permutadores R e R1, pelo processo de troca térmica contracorrente com água de resfriamento, podendo haver degasagem dos elementos mais voláteis. O condensado gerado é em parte reciclado à seção D e outra parcela é removida como etanol de segunda, que compõe uma mistura hidroalcoólica com concentração entre 85 e 92 %m. Na base da coluna D é retirado o produto de fundo como flegma líquida, que é conduzida com a flegma vapor da seção A para a coluna de retificação. Nessa, as correntes são submetidas a uma nova destilação, que constituem um processo complexo de purificação e concentração do etanol por meio das seções B1 e B.^{4,13,17}

A seção B1 possui de 13 a 18 estágios e é responsável pelo esgotamento da flegma, ou seja, o empobrecimento em concentração de etanol conforme o líquido percorre as bandejas. Como resultado, o produto de fundo flegmaça é obtido com concentração de álcool similar ao da vinhaça. Esse subproduto da coluna de retificação é retirado e armazenado para uso na assepsia de equipamentos ou reaproveitado. Nesse último caso é encaminhada ao topo da seção A1 da coluna A para recuperação do etanol presente.^{4,10,13}

A seção B possui 43 ou mais bandejas e tem a função de concentrar a flegma a partir da base até o topo da

coluna. O processo de condensação é realizado com água nos trocadores de calor E1 e E2, enquanto o condensador E utiliza o vinho oriundo da fermentação para troca térmica por integração. O vinho é pré-aquecido e completa seu aquecimento nos trocadores de calor K, atingindo temperatura igual ou superior a 90 °C, promovendo ganho energético no processo de destilação antes de alimentar o topo da seção A1.^{4,13,17}

Na seção B há acúmulo de impurezas em zonas próprias de temperatura, tais como álcoois homólogos superiores. Essas devem ser removidas para não prejudicar o funcionamento da coluna e a qualidade do etanol hidratado produzido. Como resultado, óleo fúsel é produzido pela retirada de correntes laterais na coluna B e posterior decantação. Basicamente, álcoois pesados, como álcool acético, propílico, isopropílico, butílico, isobutílico, amílico e furfural são encontrados diluídos na seção B1 e concentram-se na fase vapor para serem conduzidos a seção B. Devido essa seção concentrar rapidamente a mistura em etanol, a volatilidade dos álcoois superiores com pontos de ebulição maiores que 100 °C diminui. Logo, esses tendem a se concentrar na fase líquida com concentração de vapores em torno de 60 %v, devendo ser retirados da coluna de retificação.^{6,10,13,20}

O aquecimento da coluna de retificação é oriundo principalmente dos vapores provenientes da coluna A, de modo que o vapor injetado na base da mesma é discreto visando evitar depósitos de etanol na seção B1. O fornecimento de excesso de vapor nessa coluna impediria a entrada da corrente de flegma e comprometeria todo o processo.^{7,10} Em relação a corrente de topo da coluna B, o etanol retificado ou hidratado é obtido como produto. Esse constitui o combustível comercializado diretamente nos postos e regulamentado pelos requisitos de qualidade da ANP.

Devido às propriedades físico-químicas da mistura etanol-água, é impossível obter etanol anidro ou hidratado acima de 96°GL nos aparelhos convencionais de destilação, em função da formação de azeótropo homogêneo com ponto de ebulição constante. Como resultado, líquido na coluna com concentração azeotrópica gera vapores com a mesma concentração da corrente líquida independentemente do número de estágios da coluna.^{7,17,19} Consequentemente, para obtenção do etanol anidro é preciso adicionar outros processos, constantemente estudados e otimizados por conta da crescente demanda do aumento de produtividade e qualidade do produto. Portanto, nesse estudo são abordadas as três principais tecnologias utilizadas industrialmente para esse fim: destilação azeotrópica, destilação extrativa e adsorção seletiva por peneira molecular.

5. Destilação Azeotrópica

A destilação azeotrópica consiste na adição de uma substância desidratante como um hidrocarboneto, que forma uma mistura azeotrópica ternária, com ponto

de ebulição inferior ao etanol e a água, possibilitando a extração de um dos componentes. O processo de azeotropismo foi demonstrado inicialmente em 1902, por meio de experiências realizadas por Young, que obteve etanol anidro destilando álcool hidratado na presença de benzeno. A experiência consistiu em utilizar o benzeno, líquido insolúvel em água, que na presença do etanol hidratado origina uma mistura azeotrópica ternária etanol-água-benzeno. Essa possui composição constante e ponto de ebulição inferior a qualquer um dos componentes puros da mistura.^{9,10,17}

No processo de destilação de uma mistura binária, apesar do líquido e o vapor conterem as mesmas substâncias, a fase vapor é naturalmente mais rica nos elementos mais voláteis do que a fase líquida. A pressão constante as curvas de equilíbrio líquido-vapor (ELV) fornecem para cada concentração dos componentes no líquido uma fração molar na fase vapor. Em misturas ideais o ponto de ebulição é constante, e quanto maior a diferença entre as volatilidades dos componentes, mais fácil é a separação.^{8,10,21} A Figura 4 apresenta exemplos de curvas de composição líquido-vapor à pressão constante em relação a concentração dos componentes na fase líquida.

De acordo com a Figura 4a as curvas de composição das misturas ideais são simétricas, enquanto que soluções de etanol e água demonstram comportamento real em que α_{ij} varia com a concentração de etanol. A Figura 4b apresenta o comportamento assimétrico da curva de composição para essa mistura binária. Para frações molares de etanol entre 5 a 60%, valores de α_{ij} são maiores que 1. Logo, essa última condição se refere ao ponto de azeótropo, onde a composição do vapor gerado é igual à do líquido. Como consequência, uma nova tecnologia de separação é necessária, visto que a destilação simples não consegue promover elevadas purificações de etanol nessas condições.^{4,8,21}

Quando o agente desidratante entra em contato com o etanol hidratado, a água é conduzida para a fase vapor, liberando o etanol sob a forma anidra. A mistura ternária

comporta-se como produto de topo da coluna. O excedente da substância desidratante mistura-se com o etanol e forma uma mistura binária, que se localiza em posição intermediária na coluna de desidratação. O etanol anidro, por sua vez, possui teor alcoólico mínimo de 99,3 %m. e é obtido como produto de base da coluna devido possuir maior ponto de ebulição comparado às misturas formadas.^{4,17,22}

Atualmente, o ciclohexano é o principal agente desidratante utilizado nos processos de destilação azeotrópica. O mesmo substituiu o benzeno, substância comprovadamente carcinogênica, cujo uso no Brasil foi proibido a partir da Instrução Normativa N° 1 de 1995, da Escola Nacional de Inspeção do Trabalho (ENIT).^{4,23}

A destilação azeotrópica com ciclohexano constitui a principal técnica utilizada no país para obtenção do etanol anidro, devido apresentar baixo custo de investimento e facilidade operacional. Entretanto, seu consumo de vapor é mais elevado frente a destilação extrativa e a adsorção por peneira molecular. Além disso, o uso de um solvente no processo pode limitar o produto a mercados menos exigentes.^{4,12,21} A Tabela 2 apresenta os dados das principais demandas dessa tecnologia.

A Figura 5 apresenta o processo de produção completo do etanol anidro via destilação azeotrópica, que consiste da coluna C ou de desidratação e da coluna P ou de recuperação de solvente. A coluna C possui 42 estágios para aumentar a concentração do etanol na presença da substância desidratante, enquanto a coluna P possui 20 estágios para recuperar o solvente.^{4,10,17}

O etanol hidratado é alimentado na coluna C abaixo do decantador, onde o ciclohexano é introduzido. O aquecimento do equipamento para promover a separação dos componentes é realizado empregando um refeedor, visto que a injeção direta de vapor resultaria na introdução de água ao produto desejado. A coluna desidratadora possui os condensadores H e H1, que são responsáveis pela retrogradação ou refluxo do ternário, mantendo o equilíbrio da destilação.^{4,10,24}

Figura 4. Curvas de composição líquido-vapor à pressão constante: (a) em função da volatilidade relativa (α_{ij}); (b) do binário etanol-água²¹

Tabela 2. Demandas para a produção de etanol anidro por destilação azeotrópica.

Demanda	Unidade	Destilação Azeotrópica^{4,21}
Vapor (P=1,5 bar)	kg/L de etanol	1,5 a 1,6
Água	m³/m³ de etanol	40 a 50
Desidratante (ciclohexano)	L/m³ de etanol	0,6 a 1,0
Energia elétrica	(kWh/m³)	11,1 (min)
Reciclo de Etanol	(%)	0 a 25
Custo de investimento*	(%)	100

*Percentual referência de processo

Figura 5. Esquema do processo de produção de etanol anidro por destilação azeotrópica^{4,17,24}

Na coluna C o etanol anidro é retirado pelo fundo, mantendo a mistura binária etanol-desidratante na parte intermediária e no topo a mistura azeotrópica ternária etanol-água-desidratante. Durante o processo, a mistura ternária formada na coluna C segue para resfriamento nos condensadores H e H1, retornando ao decantador para formar uma mistura líquida bifásica. Essa é composta de uma fase leve com maior concentração de desidratante e outra fase pesada rica em água, mas com presença de etanol e ciclohexano. Tal mistura é separada no decantador, sendo a fase orgânica reciclada à coluna C, enquanto a fase aquosa é encaminhada à coluna P. Nessa etapa ocorre recuperação do desidratante e do etanol por destilação simples.^{4,10,17}

A coluna de recuperação do solvente concentra os vapores do desidratante nos condensadores I e II. Uma fração do condensado retorna a própria coluna, mantendo o refluxo, e outra parte é encaminhada ao decantador da coluna

C a fim de manter a eficiência do processo de desidratação do etanol hidratado. Na base da coluna P é retirado idealmente água, podendo conter resquícios de etanol. Por essa razão, tal corrente líquida pode ser encaminhada para a base da coluna de retificação, visando evitar perdas de etanol.^{4,10,17,19}

6. Destilação Extrativa

A destilação extrativa é um processo similar ao azeotrópico explicitado anteriormente. Ambos podem ser utilizados em várias aplicações, tais como desidratação do etanol e emulsificação de óleos. Essas tecnologias de separação utilizam um composto extrator, que deve ser alimentado na seção superior da coluna, acima da alimentação da mistura que se deseja purificar e alguns estágios abaixo do topo do equipamento.^{12,25}

A destilação extrativa consiste na adição de um solvente não volátil que altera a volatilidade relativa dos compostos da mistura. Diferentemente da destilação azeotrópica heterogênea com ciclohexano, o processo é homogêneo e não há surgimento de outros azeótropos, nem a formação de fases líquidas. O extrator a ser utilizado nessa tecnologia possui ponto de ebulição superior comparado aos elementos formadores da mistura azeotrópica. Esse modifica os coeficientes de atividade da mistura, tornando a separação possível.^{25,26,27}

Essa técnica de destilação pode ser utilizada tanto para purificação de misturas azeotrópicas, quanto para separar soluções que apresentem baixos valores de volatilidade relativa. O agente desidratante pode ser um solvente, sal dissolvido, líquidos iônicos ou outra substância.^{25,28} No projeto de um processo de destilação extrativa a fase de escolha do extrator é de extrema importância, visto que o composto a ser escolhido precisa atender a uma série de pré-requisitos para atestar viabilidade técnica e econômica. Entre os critérios têm-se: boa disponibilidade, custo benefício atrativo, não ser tóxico nem corrosivo, ser um produto estável, possuir baixo calor de vaporização, ser facilmente renovado na etapa de recuperação e apresentar o menor consumo por litro de etanol produzido. Por esses motivos os extratores mais utilizados são: éter etílico, tolueno, glicerina, monoetilenoglicol (MEG), etileno glicol (EG), entre outros.^{12,27,28}

A escolha do extrator é baseada inicialmente nos coeficientes de atividade, de modo que apresentem os maiores valores de volatilidade relativa, visto que produzem menores custos de produção. O solvente tem função de alterar o ELV da mistura inicial, a fim da separação ser regida pelas interações de seletividade entre as moléculas presentes na mistura. Logo, permite que a purificação ou separação

seja conduzida com menor número de etapas comparado ao uso da destilação simples.^{25,28,29} A Figura 6 apresenta o comportamento das curvas de ELV de uma mistura etanol-água, variando as concentrações de EG.

De acordo com a Figura 6, a destilação extrativa utiliza elevados volumes de solvente, para obter a máxima diferença entre as volatilidades relativas dos compostos da mistura a ser purificada. A partir de 50% de concentração de solvente há baixo deslocamento da curva de equilíbrio, o que indica proximidade da taxa ideal. Além disso, é preciso manter o calor sensível liberado no processo em níveis toleráveis devido à grande quantidade de extrator utilizado nesse processo. Tanto a concentração do solvente, quanto o calor sensível despendido são controlados por meio de ajustes nas correntes de refluxo e da alimentação do adsorvente puro.^{28,29}

A produção de etanol anidro via destilação extrativa foi introduzida no Brasil em escala industrial no ano de 2001.^{12,29} Entre os solventes mais utilizados no processo têm-se o MEG e glicerina.^{2,25,28} A desidratação do etanol hidratado utilizando o MEG como agente extrator emprega duas colunas, uma desidratadora e outra de recuperação do solvente, de modo semelhante a destilação azeotrópica com ciclohexano. No entanto, o processo de destilação extrativa é homogêneo e apresenta menor demanda energética, por vapor e água de resfriamento e eletricidade. Contudo, necessita de maior investimento inicial, 40 a 60% superior a destilação azeotrópica heterogênea, e opera com elevadas pressões de vapor.^{2,4,21} A Tabela 3 apresenta as demandas necessárias ao processo extrativo.

A destilação extrativa inicia com o etanol hidratado alimentando dois aquecedores. O primeiro é um permutador regenerativo, usado como fonte quente do produto de fundo da coluna de recuperação, enquanto que o segundo é um

Figura 6. Curvas de ELV da mistura etanol-água em função das concentrações de etileno glicol²⁹

Tabela 3. Demandas para a produção de etanol anidro por destilação extrativa.

Demanda	Unidade	Destilação Extrativa ^{4,21}
Vapor (P=10 bar)	kg/L de etanol	0,45 a 0,60
Vapor (P=1,5 bar)	kg/L de etanol	0,20 a 0,33
Água	m ³ /m ³ de etanol	25 a 38
Desidratante	L/m ³ de etanol	0,15 a 0,16
Energia elétrica	(kWh/m ³)	6
Reciclo de Etanol	(%)	0,3 (máx)
Custo de investimento*	(%)	140 a 160

*Percentual comparativo com a destilação azeotrópica

refervedor que utiliza vapor saturado. Em seguida, o etanol aquecido é alimentado no estágio 19 da coluna extrativa contendo 52 estágios. O agente extrator MEG é introduzido na bandeja 46 contabilizada da base ao topo da coluna, a fim de absorver e arrastar a água para a base da coluna, enquanto os vapores de etanol anidro são conduzidos ao topo do equipamento para condensação. Uma fração do etanol condensado retorna à coluna para a manutenção do refluxo mínimo e a outra segue para o resfriamento e posterior estocagem. O outro fervedor utiliza vapor com pressão de 10 bar na base da coluna C para fornecer energia térmica para a separação.^{4,21,29}

A coluna desidratadora constitui operacionalmente três seções com funcionalidades específicas. A primeira, localizada acima da alimentação do extrator, é responsável pela eliminação do solvente do produto de topo. A segunda situa-se entre as alimentações do extrator e do etanol hidratado, que é a região onde há a separação propriamente dita dos compostos da mistura azeotrópica. Enquanto a

última seção se localiza abaixo da alimentação do etanol a ser purificado e, objetiva remover o componente mais volátil do produto de fundo.^{4,25,29}

A mistura hidroalcoólica contendo o MEG proveniente da base da coluna desidratadora é encaminhada para o estágio 11 da coluna R contendo 23 estágios. Essa opera sob vácuo e é aquecida com vapor a 10 bar. Na base da coluna é recuperado o solvente, que é reciclado como produto de topo composto de uma mistura praticamente isenta de etanol. Todavia, para concentração alcoólica significativa, é recomendado o retorno a coluna B, a fim de reduzir perdas. A corrente de MEG concentra inúmeros contaminantes do etanol, de modo que pode se degradar e tornar-se corrosiva ao ser submetida a condições de altas temperaturas e baixos valores de pH. Portanto, uma coluna de resinas de troca iônica é utilizada para reter os sais e reduzir a acidez da corrente de solvente antes de ser alimentada à coluna C. A Figura 7 apresenta o esquema produtivo de etanol anidro a partir da destilação extrativa utilizando o solvente MEG.^{4,22,29}

Figura 7. Esquema do processo de produção de etanol anidro por destilação extrativa^{4,19,21}

7. Peneira Molecular

A desidratação do etanol hidratado por peneira molecular é baseada na seletividade de adsorção em certos materiais. As peneiras moleculares são estruturas sintéticas porosas e cristalinas de grande área superficial, conhecidas como zeólitas. Basicamente o processo de obtenção de etanol anidro por zeólitos opera em função do tamanho das moléculas de água e de etanol. Para isso é utilizado um reator com zeólitos, no qual vapores hidroalcoólicos atravessam. Nessa etapa a água é absorvida no material, enquanto etanol anidro é obtido ao permear. O material normalmente utilizado possui poros com diâmetro de aproximadamente $3\text{\AA}$.^{4,19,21}

Os zeólitos naturais são formados por alteração hidrotérmica de lavas vulcânicas pela ação da água sob altas temperaturas. Os primeiros desses materiais foram descobertos pelo mineralogista sueco Freiherr Axel Cronstedt em 1756. Contudo, o pioneiro na síntese de zeólitos em laboratório foi McBain em 1932. A partir desse marco, os zeólitos comerciais ou sintéticos passaram a ter grande utilização na indústria petroquímica.^{3,21,30}

Na desidratação do etanol hidratado são utilizados zeólitos sintéticos do tipo potasso-alumino-silicato, que são tetraedros compostos por quatro átomos de oxigênio, cada um ligado a dois átomos de sílica ou alumínio, mais cátions de potássio, sódio ou cálcio. O cátion de potássio confere ao poro do material tamanho de $3\text{\AA}$, que é ideal para a seleção das moléculas de água com $2,5\text{\AA}$ de diâmetro. Em contrapartida, as moléculas de etanol possuem $4\text{\AA}$ e cruzam a barreira de material. Como resultado, os zeólitos adsorvem

seletivamente as moléculas da água dentro de seus poros de acordo com o tamanho molecular. A Figura 8 apresenta a estrutura de uma zeólita tipo $3\text{\AA}$.^{4,19,31}

O processo de separação por peneira molecular é composto por duas fases principais. A primeira é a adsorção, na qual o componente desejado é adsorvido pelos microporos da zeólita. A segunda é a dessorção ou regeneração, na qual o composto adsorvido é removido do leito de zeólitos, permitindo um novo ciclo. Todavia, para a viabilidade do processo de desidratação de etanol por essa rota, fatores como eficiência e custo do processo de regeneração são imprescindíveis. Por essas razões, processos de regeneração por temperatura, por arraste, por deslocamento químico e por pressão têm sido estudados. Entre esses o mais difundido é o processo de *pressure swing adsorption* (PSA), que opera em pressões distintas na adsorção e na dessorção.^{4,30,31}

Entre as principais vantagens da desidratação por adsorção seletiva estão o menor custo operacional e a qualidade do etanol produzido, visto que não apresenta riscos de contaminação por outra substância química. Portanto, o produto pode atender mercados mais exigentes, diferentemente do obtido por destilação azeotrópica. Por outro lado, possui como desvantagem, necessidade de maior capital investido, no mínimo o dobro da destilação azeotrópica.^{4,21,31} A Tabela 4 apresenta as demandas para a produção de etanol anidro via peneira molecular.

No processo de desidratação por zeólitos, o etanol hidratado proveniente da coluna B é pré-aquecido em sistema regenerativo com o etanol anidro da própria peneira molecular. Na sequência, é vaporizado e depois superaquecido em refeedores, com vapor de baixa e

Figura 8. Estrutura da zeólita tipo $3\text{\AA}$.²¹

Tabela 4. Demandas para a produção de etanol anidro por peneira molecular.

Demanda	Unidade	Peneira Molecular ^{4,21}
Vapor (P=1,5 bar)	kg/L de etanol	0,55 a 0,80
Vapor (P=10 bar)	kg/L de etanol	0,05
Água	m ³ /m ³ de etanol	40 a 45
Desidratante	L/m ³ de etanol	10 anos/carga
Energia elétrica	(kWh/m ³)	9,51 (min)
Reciclo de Etanol	(%)	15 (min)
Custo de investimento*	(%)	200 a 250

*Percentual comparativo com a destilação azeotrópica

alta pressão, respectivamente, atingindo a temperatura de 130 °C. Essas etapas visam eliminar a possível formação de fase líquida na alimentação da peneira molecular, o que comprometeria a eficiência de adsorção e a própria estrutura cristalina. Em seguida, os vapores hidroalcólicos alimentam o reator recheado com zeólitos, onde moléculas de água são adsorvidas pelos microporos. Em contrapartida, as moléculas de etanol atravessam a peneira molecular sem serem adsorvidas, obtendo assim o etanol anidro. O produto é então condensado e posteriormente resfriado em trocadores de calor com água e por fim enviado ao tanque de armazenamento.^{12,19,30} Devido a retenção contínua de água no reator de zeólitos, o mesmo deve ser desidratado ou regenerado para possibilitar o reuso. Nesse caso ao menos dois leitos de zeólitos devem ser mantidos em operação, um na fase de adsorção e outro na fase de regeneração. O processo de regeneração é realizado à vácuo e a flegma obtida, com concentração etanólica em torno de 60%, é encaminhada a coluna B para reaproveitamento, depois de condensada com água e aquecida com flegma em trocadores de calor.^{3,31} As Figuras 9 e 10 apresentam o fluxograma e o esquema produtivo da adsorção seletiva para a produção de etanol anidro, respectivamente.

8. Considerações Finais

A destilação azeotrópica utilizando ciclohexano é a tecnologia convencional mais difundida e bem desenvolvida

industrialmente para a produção de etanol anidro a partir de sucessivas melhorias das plantas em operação. Nesse processo, uma coluna de desidratação e de recuperação de solvente operam obrigatoriamente em conjunto com as demais colunas do processo de etanol hidratado. O mesmo ocorre com o processo de destilação extrativa e adsorção com peneiras moleculares. No entanto, diferenças, vantagens e desvantagens são encontradas nesses processos. Para o processo convencional, uma substância química tóxica é usada como desidratante do etanol hidratado. Como resultado, resíduos podem ser gerados no produto final, inviabilizando a comercialização para indústrias finas. Além disso, possui mais alto consumo de vapor e de água. Por outro lado, o custo de implantação da destilação azeotrópica heterogênea é inferior a extrativa e a peneira molecular.

No processo de destilação extrativa, a etapa de recuperação de solvente é facilitada devido à baixa volatilidade do adsorvente. Por essa razão, menos insumos são necessários para separar o solvente da água quando comparado a destilação azeotrópica heterogênea. Também apresenta menor índice de contaminação do produto com o agente separador e mais baixo consumo total de energia. Em contrapartida, tal processo homogêneo possui maior investimento inicial.

Relativo à separação por peneira molecular não há utilização de substância química adicional no processo, de modo que um produto isento de contaminação por solvente pode ser obtido. Logo, é possível atender mercados mais exigentes por exportação. Todavia, possui

Figura 9. Fluxograma do processo de produção de etanol anidro via peneira molecular^{4,21,30,31}

Figura 10. Esquema do processo de produção de etanol anidro via peneira molecular^{4,21,30}

o maior investimento entre as tecnologias investigadas, apesar dos menores custos operacional e de utilidades. Além disso, devido ao ciclo de adsorção/regeneração da peneira molecular ser curto, o sistema deve ser totalmente automático, para eliminar operações adicionais. No entanto, o sistema de automação deve ser robusto e bem planejado, sendo um dos fatores determinantes para o seu bom funcionamento em uma unidade industrial.

A partir desses resultados, a tecnologia implantada em uma destilaria deve obedecer a um estudo detalhado de custo-benefício, visto que os processos oferecem adequadas condições de operação e produção. Entretanto, existe uma tendência das novas plantas de produção de etanol anidro serem concebidas com peneira molecular, devido ao mais baixo custo operacional, maior pureza do produto, simplicidade do processo e menor interferência humana nas etapas. Adicionalmente, o constante desenvolvimento ou aprimoramento de tecnologias gera perspectivas positivas para diminuição dos custos de investimentos.

Agradecimentos

Este trabalho foi apoiado pelo Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico - CNPq; Financiadora de Estudos e Projetos - FINEP; Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Alagoas – FAPEAL; Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Capes. A autora M.C.S também agradece as

unidades industriais localizadas em Alagoas e Goiás, Brasil, pelos dados de processo fornecidos e ao Instituto Federal de Alagoas pelo apoio a qualificação.

Referências Bibliográficas

- Da Silva, W. A.; Campos, V. R.; Etanol (CAS No 64-17-5). *Revista Virtual de Química* **2013**, 5, 1007. [CrossRef]
- Organization for Economic Cooperation and Development/ Food Agriculture Organization of the United Nations. OECD-FAO Agricultural Outlook 2020-2029. Disponível em: <<https://doi.org/10.1787/agr-outlook-2019-en>>. Acesso em: 20 janeiro 2020.
- Manochio, C.; Andrade, B. R.; Rodriguez, R. P.; Moraes, B. S. Ethanol from biomass: A comparative overview. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2017**, 80, 743. [CrossRef]
- Barreto, V. B.; Coêlho, A. C. D.; Em *Sugarcane: Bioenergy, Sugar and Ethanol – Technology and Prospects*, Santos, F.; Borém, A.; Caldas, C. (Ed.), UFV/DEA: Brasília, 2015.
- Morganti, K.; Almansour, M.; Khan, A.; Kalghatgi, G.; Przesmitzki, S.; Leveraging the benefits of ethanol in advanced engine-fuel systems. *Energy Conversion and Management* **2018**, 157, 480. [CrossRef]
- Jacques, K. A.; Lyons, T. P.; Kelsall, D. R.; *The alcohol textbook*, 4a ed., Nottingham University Press: United Kingdom, 2004.
- Rasovsky, E. M.; *Álcool: Destilarias*, Instituto do Açúcar e do Alcool, Coleção Canavieira, N° 12, Rio de Janeiro, 1973.
- Robinson, C. S.; Gilliland, E. R.; *The elements of fractional distillation*, 3a ed., McGraw-Hill: Nova Iorque, 1939.

9. Mariller, C.; *Distillerie Agricole et Industrielle*, J-B Baillière & Fils: Paris, 1951.
10. Copersucar; *Destilação*, 1a ed., São Paulo, 1987.
11. Khalid, A.; Aslam, M.; Qyyum, M. A.; Faisal, A.; Khan, A. L. K.; Ahmed, F.; Lee, M.; Kim, J.; Jang, N.; Chang, I. S.; Bazmi, A. A.; Yasin, M.; Membrane separation processes for dehydration of bioethanol from fermentation broths: Recent developments, challenges, and prospects. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2019**, *105*, 427. [CrossRef]
12. Dias, M. O. S.; Filho, R. M.; Mantelatto, P. E.; Cavalett, O.; Rossell, C. E. V.; Bonomi, A.; Leal, M. R. L. V. Sugarcane processing for ethanol and sugar in Brazil. *Environmental Development* **2015**, *15*, 35. [CrossRef]
13. Batista, F. R. M.; Follegatti-Romero, L. A.; Bessa, L. C. B. A.; Meirelles, A. J. A.; Computational simulation applied to the investigation of industrial plants for bioethanol distillation. *Computers and Chemical Engineering* **2012**, *46*, 1. [CrossRef]
14. Balanço Energético Nacional 2020: Ano base 2019 / Empresa de Pesquisa Energética. Rio de Janeiro: EPE, 2020. Disponível em: <<https://www.epe.gov.br/pt/publicacoes-dados-abertos/publicacoes/balanco-energetico-nacional-2020>>. Acesso em: 18 dezembro 2020.
15. Puga, F. P.; Castro, L. B.; *Visão 2035: Brasil, país desenvolvido: agendas setoriais para alcance da meta*, 1ª ed., Rio de Janeiro: Banco Nacional de Desenvolvimento Econômico e Social (BNDES), 2018. [Link]
16. ANP. Resolução N°19, abril de 2015 (245 ed. Pág. 18): Diário Oficial da União, Ministério de Minas e Energia, Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP). Disponível em: <<https://pesquisa.in.gov.br/imprensa/jsp/visualiza/index>>.
17. Junqueira, T. S.; Dias, M. O. S.; Filho, R. M.; Maciel, M. R. W.; Rossell, C. E. V.; Simulation of the Azeotropic Distillation for Anhydrous Bioethanol Production: Study on the Formation of a Second Liquid Phase. *Computer Aided Chemical Engineering* **2009**, *27*, 1143. [CrossRef]
18. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. *Produção brasileira de etanol*. Disponível em: <<https://www.gov.br/agricultura/pt-br/assuntos/sustentabilidade/agroenergia/producao>>. Acesso em: 26 dezembro 2020.
19. Kumar, S.; Singh, N.; Prasad, R.; Anhydrous ethanol: A renewable source of energy. *Renew Sustain Energy Reviews* **2010**, *14*, 1830. [CrossRef]
20. Ferreira, M. C.; Meirelles, A. J. A.; Batista, E. A. C.; Study of the fusel oil distillation process. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2013**, *52*, 2336. [CrossRef]
21. Lopes, C. H.; Gabriel A. V. M. D.; Borges M. T. M. R.; *Produção de etanol a partir da cana-de-açúcar*, Coleção UAB-UFSCar: São Carlos, 2011. [Link]
22. Kiss, A. A.; Suszwalak, D. J. P. C.; Enhanced bioethanol dehydration by extractive and azeotropic distillation in dividing-wall columns. *Separation and Purification Technology* **2012**, *86*, 70. [CrossRef]
23. Escola Nacional da Inspeção do Trabalho. Disponível em: <https://enit.trabalho.gov.br/portal/images/Arquivos_SST/SST_NR/NR-15-Anexo-13A.pdf>. Acesso em: 26 dezembro 2020.
24. Luyben, W. L.; Economic optimum design of the heterogeneous azeotropic dehydration of ethanol. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2012**, *51*, 16427. [CrossRef]
25. Gil, I.; Uyazán, D.; Aguilar, J. L.; Rodríguez, G.; Caicedo, L. A.; Separation of ethanol and water by extractive distillation with salt and solvent as entrainer: process simulation. *Brazilian Journal of Chemical Engineering* **2008**, *25*, 207. [CrossRef]
26. Tututi-Avila, S.; Medina-Herrera, N.; Hahn, J.; Jiménez- Gutiérrez, A.; Design of an energy-efficient side-stream extractive distillation system. *Computers & Chemical Engineering* **2017**, *102*, 17. [CrossRef]
27. Luyben, W. L.; Control comparison of conventional and thermally coupled ternary extractive distillation processes. *Chemical Engineering Research and Design* **2016**, *106*, 253. [CrossRef]
28. Wang, Y.; Liang, S.; Bu, G.; Liu, W.; Zhang, Z.; Zhu, Z.; Effect of solvent flow rates on controllability of extractive distillation for separating binary azeotropic mixture. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2015**, *54*, 12908. [CrossRef]
29. Figueirêdo, M. F.; Brito, K. D.; Ramos, W. B.; Vasconcelos, L. G. S.; Brito, R. P.; Optimization of the design and operation of extractive distillation processes. *Separation Science and Technology* **2015**, *50*, 2238. [CrossRef]
30. Chen, W.; Sheng, C.; Liu, Y.; Chen, W.; Huang, W.; Chang, S.; Chang, W.; Optimizing the efficiency of anhydrous ethanol purification via regenerable molecular sieve. *Applied Energy* **2014**, *135*, 483. [CrossRef]
31. Karimi, S.; Yarak, M. T.; Karri, R. R. A comprehensive review of the adsorption mechanisms and factors influencing the adsorption process from the perspective of bioethanol dehydration. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2019**, *107*, 535. [CrossRef]