

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA**

ALLAN SILVA EFFGEN

**SEPARAÇÃO DA MISTURA AZEOTRÓPICA ÁGUA-ETANOL PARA
FINS DE PRODUÇÃO DE ETANOL ANIDRO: REVISÃO DE
LITERATURA E ESTUDO DE CASO.**

Uberlândia

2023

ALLAN SILVA EFFGEN

**SEPARAÇÃO DA MISTURA AZEOTRÓPICA ÁGUA-ETANOL PARA
FINS DE PRODUÇÃO DE ETANOL ANIDRO: REVISÃO DE
LITERATURA E ESTUDO DE CASO.**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à Faculdade de Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia como requisito parcial para obtenção do título de bacharel em Engenharia Química.

Orientador: Sarah Arvelos Altino

Uberlândia

2023

ALLAN SILVA EFFGEN

**SEPARAÇÃO DA MISTURA AZEOTRÓPICA ÁGUA-ETANOL PARA
FINS DE PRODUÇÃO DE ETANOL ANIDRO: REVISÃO DE
LITERATURA E ESTUDO DE CASO.**

Trabalho de Conclusão de Curso
apresentado à Faculdade de Engenharia
Química da Universidade Federal de
Uberlândia como requisito parcial para
obtenção do título de bacharel em
Engenharia Química.

Uberlândia, 30 de novembro de 2023.

Banca Examinadora:

Prof.^a Dr.^a Sarah Arvelos Altino – Orientadora (FEQUI/UFU)

Prof. Dr. Rubens Gedraite (FEQUI/UFU)

Eng. Paulo Henrique Ramos Silva (FEQUI/UFU)

Dedico este trabalho á minha família,
amigos e amores.

AGRADECIMENTOS

Agradeço, primeiramente, à minha família por todo o carinho, compreensão e amor que depositaram em mim nessa longa jornada. Agradeço – também – a minha estimada professora e orientadora Dr^a. Sarah Arvelos pela paciência, confiança e todo apoio que me deu durante o processo de construção deste trabalho. Agradeço também a todos os professores que me auxiliaram durante a graduação, em especial ao professor Dr. Rubens Gedraite pelo suporte desde o início da minha jornada na UFU. Me recordo também de todos os amigos que fiz ao longo da minha estadia nessa prestigiada universidade e devo a eles meu mais sincero obrigado!

“Mais esperança nos meus passos do que
tristeza nos meus ombros.”

Leticia Lanz

RESUMO

O etanol anidro é um produto de grande importância na indústria brasileira, sendo produzido a partir da cana-de-açúcar em biorrefinarias. Sua principal utilização é como aditivo da gasolina em automóveis, conforme estabelecido pela legislação brasileira desde 2015, com um teor de 27%. O etanol é obtido por meio de fermentação alcoólica, com teores de aproximadamente 7 a 10% mol/mol no vinho fermentado. Para atingir a graduação alcoólica do etanol anidro, que deve ser de 99,5 a 99,8% °GL ou no mínimo 99,3% massa/massa, é necessário recorrer a tecnologias de processos de separação específicas. A destilação azeotrópica, a destilação com alternância de pressão e o uso de pervaporação são processos termodinamicamente viáveis para obter etanol anidro de alta pureza. Neste trabalho, utilizando o simulador de processos COCO, são simuladas essas três alternativas para uma mesma carga, com o objetivo de comparar tecnicamente e economicamente cada uma delas, a fim de determinar suas vantagens e desvantagens em relação à operação e ao custo dos processos.

Palavras-chave: Produção de Etanol Anidro, Análise Econômica de Processos, Processos de Separação.

ABSTRACT

Ethanol anhydrous is a product of great importance in the Brazilian industry, being produced from sugarcane in biorefineries. Its main use is as an additive to gasoline in automobiles, as established by Brazilian legislation since 2015, with a content of 27%. Ethanol is obtained through alcoholic fermentation, with levels of approximately 7 to 10% mol/mol in the fermented wine. To achieve the alcohol content of anhydrous ethanol, which should be 99.5 to 99.8% °GL or at least 99.3% mass/mass, specific separation process technologies are required. Azeotropic distillation, pressure swing distillation, and pervaporation are thermodynamically viable processes to obtain high-purity anhydrous ethanol. In this work, using the COCO process simulator, these three alternatives are simulated for the same feed, with the aim of comparing them technically and economically to determine their advantages and disadvantages in terms of operation and process cost.

Keywords: Production of anhydrous ethanol, Economic analysis of processes, Separation processes

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Fluxograma adaptado da produção de etanol a partir da cana-de-açúcar.	24
Figura 2. Diagramas azeotrópicos de mínimo e máximo	26
Figura 3. Diagrama de equilíbrio binário do sistema etanol-água.	27
Figura 4. Destilação com variação de pressão, A: água; B: etanol	28
Figura 5. Representação de um destilação azeotrópica heterogênea.	30
Figura 6. Desidratação de etanol utilizando duas unidades de pervaporação e uma coluna de destilação.....	31
Figura 7. Fluxograma da destilação com alternância de pressão simulado no COCO.	34
Figura 8. Fluxograma da destilação azeotrópica heterogênea simulado no COCO. .	35
Figura 9. Fluxograma da Pervaporação com membranas simulado no COCO.....	36

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Especificação do etanol anidro de referência (EAR).	22
Tabela 2. Maiores produtores de cana-de-açúcar no mundo, produção em toneladas e áreas de cultivo em 2018.	23
Tabela 3. Agentes de separação mássica usados na desidratação do azeótropo etanol/água, pelo processo de destilação azeotrópica.....	29
Tabela 4. Resultados da simulação da destilação com alternância de pressão.	35
Tabela 5. Resultados da simulação da destilação azeotrópica heterogênea.....	36
Tabela 6. Resultados da simulação da separação por pervaporação com membranas.	36
Tabela 7. Custos para o processo com alternância de pressão.....	39
Tabela 8. Custos para o processo com destilação azeotrópica heterogênea.	39
Tabela 9. Custos para o processo com pervaporação.....	39

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	17
2. OBJETIVOS	19
2.2. Objetivo geral.....	19
2.3. Objetivos específicos	19
3. METODOLOGIA	20
3.1. Revisão bibliográfica.....	20
3.2. Estudo de caso	20
4. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	21
4.1. Etanol.....	21
4.2. Produção do etanol	23
4.3 A mistura azeotrópica etanol-água	
4.4. Processos de desitração do etanol.....	28
4.4.1. Destilação à vácuo com variação de pressão.....	28
4.4.2. Destilação Azeotrópica Heterogênea	29
4.4.3. Pervaporação com membranas	
4.5 Simulação de processos e análise de viabilidade econômica	
5. ESTUDO DE CASO	34
5.1. Simulação dos processos no COCO.....	34
5.2. Dimensionamento dos equipamentos	37
5.3. Cálculo dos custos fixos e operacionais.....	38
5.4. Análise Econômica	38
6. CONCLUSÃO	41
7. REFERÊNCIAS	41

1. INTRODUÇÃO

O crescimento populacional e a urbanização crescente da sociedade contemporânea estão diretamente associados a um aumento significativo no consumo de energia e recursos fósseis. Para mitigar o aumento dos custos desses recursos, garantir sua disponibilidade contínua e reduzir os impactos ambientais adversos associados a eles, tem havido uma promoção ativa de alternativas que visam diminuir a dependência de combustíveis não renováveis. Entre essas alternativas, os biocombustíveis de origem não fóssil têm emergido como propostas viáveis para substituir integralmente ou servir como componentes de mistura na produção de gasolina e óleo diesel, no entanto o maior desafio dessas tecnologias é que elas precisam, acima de tudo, ser economicamente viáveis. Dentro do cenário econômico, os conceitos de otimização de processos e eficiência energética são fundamentais nos processos que usam energias renováveis (MALHOTRA, 2003).

O etanol anidro se destaca como um dos biocombustíveis amplamente produzidos na atualidade, especialmente no Brasil, onde a legislação estabelece que sua proporção na gasolina seja de 27% desde 2015. Essa adição tem impactos significativos, incluindo o aumento da octanagem da gasolina e a redução das emissões de gases de efeito estufa. A introdução do etanol anidro representa uma parcela de 20-25% no custo final da gasolina, denominada EAR (Etanol Anidro Combustível de Referência, de acordo com a nomenclatura da ANP), conectando diretamente o consumo de etanol anidro ao consumo de gasolina. Além do Brasil, outros grandes produtores de etanol, como os Estados Unidos e a Índia, também implementaram regulamentações para a adição de etanol anidro à gasolina (BHANDARI, 2003).

O etanol pode ser obtido a partir de qualquer material biológico que contenha açúcar, amido ou celulose. No Brasil, este combustível tem como principal matéria-prima a biomassa de cana-de-açúcar, que passa por processos de fermentação e destilação até que se atinja o teor alcoólico desejado. Nessa indústria, o etanol combustível e cogeração de energia elétrica são produtos com grande capacidade de expansão. Apesar desse setor ser conhecido pela sua baixa eficiência em termos de uso de energia, a preocupação em relação à

eficiência energética, tal como o tratamento e a eliminação de dejetos, tem crescido de forma significativa (FORTES E TRIVELIN, 2012).

Considerando esta ineficiência energética no processo de produção do etanol, especialmente nas etapas de reação e separação, abrem-se amplas perspectivas para otimização e redução do consumo de energia.

Aqui, entra o papel essencial do engenheiro químico. Estes profissionais desempenham uma função fundamental no desenvolvimento e otimização de processos de separação, bem como na inovação de tecnologias para atender às demandas da indústria de produção de etanol. Eles são responsáveis por projetar e implementar sistemas de separação que sejam energeticamente eficientes e economicamente viáveis, garantindo que as destilarias de álcool atinjam o máximo possível de eficiência em suas produções (GAO, 2014).

Este trabalho se propõe a realizar uma revisão de literatura breve sobre a separação da mistura azeotrópica água-etanol para fins de produção do etanol anidro, analisando as estratégias e tecnologias disponíveis para otimizar este processo. Além disso, apresenta um estudo de caso que ilustra a aplicação prática desses conceitos em uma destilaria de álcool: são simuladas três alternativas de separação da mistura azeotrópica citada utilizando o simulador de processos COCO e faz-se uma comparação técnico-econômica entre elas, tendo como objetivo determinar as vantagens e desvantagens de cada uma delas em relação à operação e ao custo dos processos.

2. OBJETIVOS

2.2. Objetivo geral

O objetivo do presente trabalho de conclusão de curso foi realizar uma revisão de literatura acerca do processo de obtenção do etanol anidro com foco na separação da mistura azeotrópica água-etanol, visando-se compreender aspectos valiosos desta operação e suas complexidades, além de apresentar um estudo de caso com a comparação técnico-econômica entre diferentes formas de se realizar a separação feita através de um software de simulação de processos.

2.3. Objetivos específicos

- Apresentar definições importantes acerca do composto etanol anidro e operações industriais para sua obtenção
- Demonstrar diferentes exemplos dos processos de separação da mistura azeotrópica água-etanol e suas especificidades
- Simular via *software* três diferentes formas de se obter o etanol anidro e comparar estes métodos a partir da análise dos dados obtidos.

3. METODOLOGIA

3.1. Revisão bibliográfica

O presente trabalho foi elaborado a partir de uma revisão da literatura sobre a separação da mistura azeotrópica água-etanol para fins de produção de etanol anidro, tendo como critério a seleção de artigos científicos, capítulos de livros, livros e sites com ano de publicação variando entre 1962 a 2023. As plataformas de busca foram: “SCIENCEDIRECT” (2020), “GOOGLE ACADÊMICO” (2020) e “GOOGLE LIVROS” (2020). As expressões utilizadas nas buscas foram: “separation of azeotropic mixtures”, “anhydrous ethanol”, “distillation process”, “ethanol production”, “biofuels” e “azeotropic distillation”.

3.2. Estudo de caso

Para obtenção de dados essenciais para o cálculo dos custos, três processos de obtenção de etanol anidro foram escolhidos: a destilação azeotrópica, a destilação com alternância de pressão e o uso de pervaporação com membranas. Estes processos foram simulados usando o simulador de processos COCO™ (2023). O COCO™ é um simulador de processos no estado estacionário gratuito, que usa algoritmos sequenciais, exibe diversas propriedades das correntes e possui opções para as principais operações unitárias que compõem um processo químico. As operações unitárias não disponíveis, como é o caso de membranas, podem ser simuladas em um *software* capaz de se comunicar bilateralmente com o COCO. Neste trabalho, todo o modelo das membranas de pervaporação foi implementado no *software* livre Scilab, que atende ao requisito anterior.

4. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

4.1. Etanol

Segundo Lopes (2009) o etanol, também conhecido como álcool etílico, é uma substância orgânica obtida por meio da fermentação de açúcares, hidratação do etileno ou redução a acetaldeído¹². Ele é encontrado em bebidas como cerveja, vinho e aguardente, bem como na indústria de perfumaria. No Brasil, essa substância desempenha também um papel fundamental como combustível para motores de combustão interna, representando um mercado em crescimento para um combustível renovável e apoiando o desenvolvimento de uma indústria química baseada na utilização de biomassa de origem agrícola e renovável.

Na produção de etanol, no entanto, é importante distinguir o etanol hidratado (álcool etílico hidratado) do etanol anidro (álcool etílico anidro). Sendo o segundo o foco deste estudo.

O etanol hidratado é uma mistura hidroalcoólica com teor alcoólico mínimo de 92,6° (de acordo com o INPM) composta por álcool etílico. O etanol hidratado é utilizado na indústria farmacêutica, na indústria alcoolquímica, na produção de bebidas, no combustível para veículos e em produtos de limpeza. Além disso, o etanol é utilizado como matéria-prima para a fabricação de vinagre, ácido acético e na síntese de compostos como cloral e iodofórmio. (LOPES, 2009)

O etanol anidro (EAR), por sua vez, é definido pela ANP (Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis) através da Resolução ANM nº 864 de 23/12/2021, como um líquido límpido, incolor e homogêneo, livre de matéria suspensa e deve possuir teor alcoólico superior a 99,3% (massa/massa).

A norma brasileira também menciona limites máximos para outras substâncias contidas na mistura e apresenta as especificações para o composto ser utilizado como combustível no Brasil, na Tabela 1 abaixo:

Tabela 1. Especificação do etanol anidro de referência (EAR).

Característica	Unidade	Limites		Métodos
		Mínimo	Máximo	
Aspecto	-	(1)		Visual
Cor	-	Incolor		Visual
Massa específica a 20°C	kg/m ³	-	791,5	NBR 5992; NBR 15639; ASTM D4052
Teor alcoólico	% massa	99,3	-	NBR 5992; NBR 15639
Condutividade elétrica	µS/m	-	300	NBR 10547; ISO 17308
Índice de acidez (em miligramas de ácido acético)	mg/L	-	30	NBR 9866; ISO 17315
Teor de aldeídos (calculado como acetaldeído)	mg/L	-	60	ISO 1388-4 (2)
Teor de álcoois superiores	mg/L	-	500	EN 15721 (2)
Teor de ésteres (calculado como acetato de etila)	mg/L	-	100	ASTM D1617 (2)
Resíduo por evaporação	mg/100 mL	-	5	NBR 8644
Teor de sulfato	mg/kg	-	4	NBR 10894
Teor de sódio	mg/kg	-	2	NBR 10422
Teor de hidrocarbonetos	% volume	não detectado		NBR 13993
Teor de metanol	% volume	-	0,5	NBR 16041; NBR 16943 (3)
Teor de etanol (4)	% volume	98,0	-	NBR 16041; ASTM D5501
Teor de água (4)	% massa	-	0,7	NBR 15531; NBR 15888; ASTM E203; ASTM E1064
Teor de enofre (5)	mg/kg	-	10	ASTM D5453 (6); EN 15837

(FONTE: Resolução ANM nº 854 de 23/12/2021 da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis)

Além da utilização como componente de combustíveis, o etanol anidro pode ser utilizado como solvente em diferentes setores da indústria, principalmente em tintas e vernizes; é matéria-prima para diversos produtos químicos como o acetato de etila, ésteres glicóis, acetaldeído, éter dietílico, entre outros; é um desinfetante natural; e é utilizado como substrato na produção de vinagre ou ácido acético, porém sua principal utilização é como combustível. Nesta função, o etanol é considerado um excelente “combustível verde”, já que os produtos de sua combustão são considerados seguros ao meio-ambiente em comparação com os gerados pela gasolina ou diesel, o mesmo também realça

a eficiência do motor e é um eficiente agente de limpeza da máquina (Frolkova et al., 2010).

4.2. Produção do etanol

O etanol é uma substância que não pode ser encontrada naturalmente e sua obtenção requer processos de extração de outras fontes. Um método amplamente utilizado é a fermentação de moléculas de glicose presentes em vegetais ricos em açúcar, como a cana-de-açúcar, milho e beterraba. Estes métodos são economicamente vantajosos devido a abundância das matérias-primas naturais que podem ser utilizadas. Entre os alimentos amiláceos e açucarados para a produção de etanol, a cana-de-açúcar se destaca como uma opção simples e altamente produtiva (LEAL, 2004). O Brasil, desfruta de uma oportunidade significativa nesse contexto, já que é o maior produtor de cana-de-açúcar mundial conforme dados da FAO (Food and Agriculture Organization) divulgados em 2019 (Tabela 2).

Tabela 2. Maiores produtores de cana-de-açúcar no mundo, produção em toneladas e áreas de cultivo em 2018.

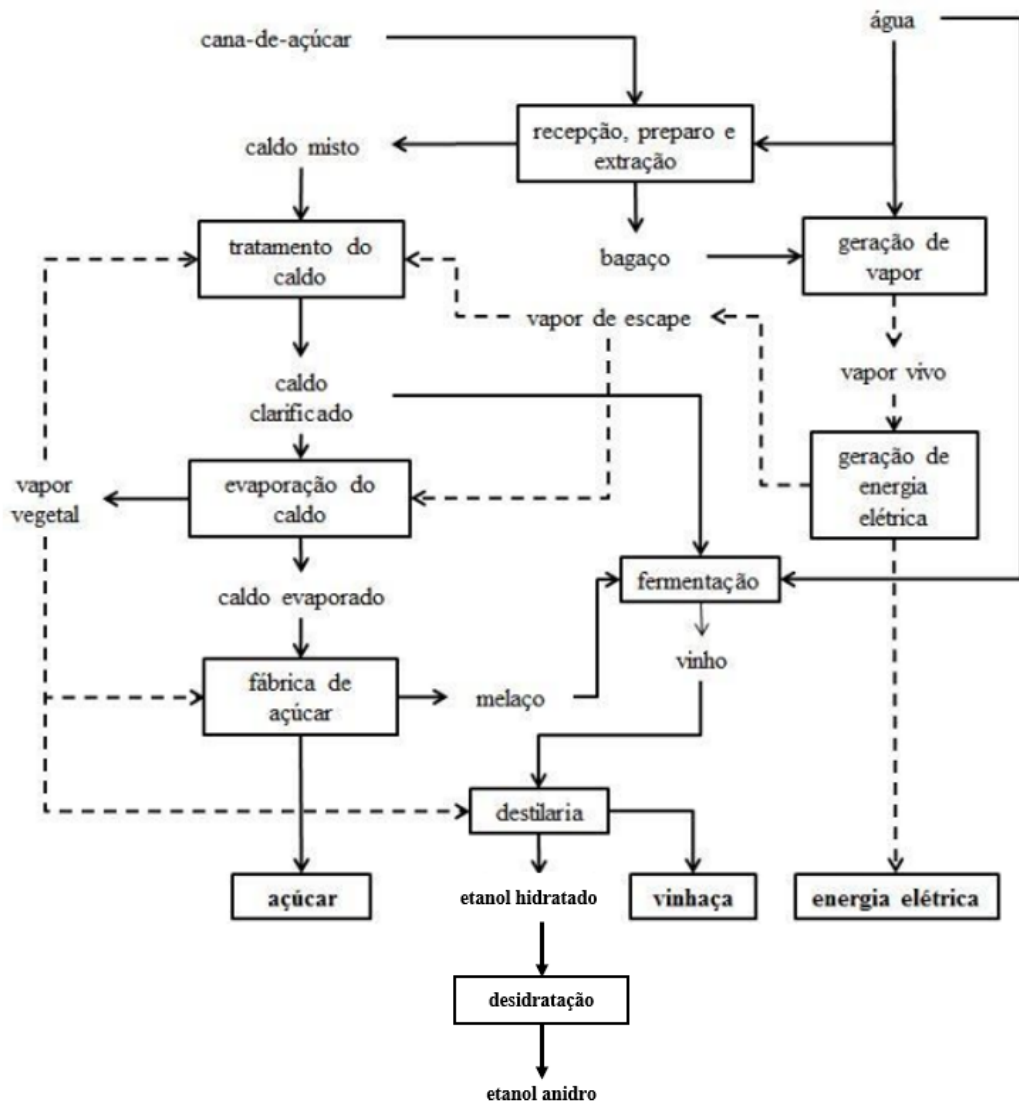
Origin	Production		Area harvested	
	Million tonnes	%	Million hectares	%
Brazil	747	37.0	10.0	36.3
India	377	18.7	4.7	17.1
China	217	10.8	2.8	10.2
Thailand	104	5.2	1.4	5.0
Pakistan	67	3.3	1.1	4.0
Mexico	57	2.8	0.8	2.8
Colombia	36	1.8	0.4	1.5
Guatemala	36	1.8	0.3	1.1
Australia	34	1.7	0.4	1.6
USA	31	1.6	0.3	1.3
Rest of the World	310	15.4	5.3	19.2
Total	2016	100	27.5	100

Fonte: Food and Agriculture Organization of the United Nations, 2019 Annual Report – Plant Production and Protection.

Em linhas gerais, o processo de produção de etanol pode ser simplificado da seguinte maneira: a matéria-prima, independentemente de sua origem, é submetida a um processo de pré-tratamento ou ajuste (que pode ser físico,

químico ou enzimático) para liberar os carboidratos na forma monomérica, tornando-os disponíveis para o processo de fermentação alcoólica. Esse processo ocorre em condições anaeróbicas e é realizado com o auxílio de leveduras do gênero *Saccharomyces*, sendo a espécie mais comum a *Saccharomyces cerevisiae* (LEAL, 2004). Tratando especificamente da obtenção de álcool a partir da cana-de-açúcar, o fluxograma na figura 1 ilustra de forma simplificada as etapas pela qual a cana passa até a geração dos produtos do processo.

Figura 1. Fluxograma adaptado da produção de etanol a partir da cana-de-açúcar.



Fonte: HENDLER (2011).

Segundo Lopez-Castrillon et al. (2018), inicialmente, a cana-de-açúcar é submetida a um processo de lavagem para a remoção da terra proveniente da lavoura, então passa por um processo de moagem, onde é exposta entre rolos trituradores submetidos a uma pressão de aproximadamente 250 kg/cm², expulsando o caldo do interior das células. O bagaço resultante da moagem é frequentemente direcionado para as caldeiras e aproveitado na geração de vapor para o processo.

O caldo, por sua vez, é encaminhado para uma peneira, onde ocorre a eliminação adicional de impurezas e aquecimento do mesmo a 105 °C. Após essa fase, o caldo é direcionado a um tanque de decantação. Após a fase de decantação, o licor resultante, agora clarificado, é direcionado para a etapa de evaporação. Nessa fase, ocorre o aquecimento do licor a uma temperatura de 115 °C, seguido por um procedimento de esterilização. Este aquecimento é crucial para a eliminação de microrganismos indesejados, como bactérias e leveduras selvagens, que, de outra forma, poderiam interferir na eficácia da levedura utilizada no processo de fermentação subsequente. Uma vez que o caldo atinge um nível de pureza adequado, geralmente com concentração na faixa de 19 a 21°Bx, ele é encaminhado para as dornas de fermentação já na forma de melaço (LOPEZ, 2018).

É na fermentação que os açúcares são transformados em etanol. Para isso, emprega-se cepas específicas de levedura para fermentação alcoólica, do gênero *Saccharomyces*, como citado. Durante o processo de conversão dos açúcares em etanol, ocorre a liberação de dióxido de carbono e calor. Portanto, é essencial que as dornas de fermentação sejam hermeticamente fechadas para recuperar o álcool arrastado pelo dióxido de carbono e que se utilizem trocadores de calor para manter a temperatura nas condições ideais para as leveduras. O processo de fermentação tem duração de 6 a 8 horas e a temperatura é mantida entre 28°C e 30°C. O líquido resultante da fermentação é conhecido como vinho. Esse vinho contém aproximadamente 9,5% de teor alcoólico e é então direcionado para as colunas de destilação (LOPEZ, 2018).

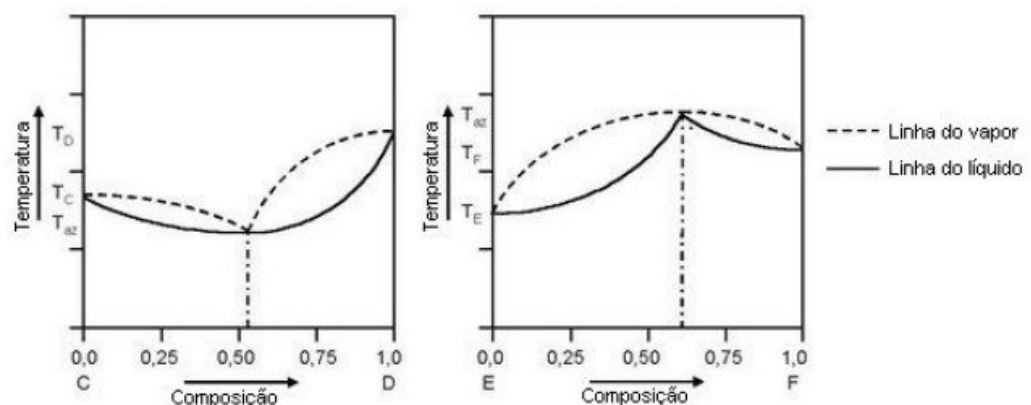
Dentro dessas colunas, o vinho é submetido a um processo de aquecimento e evaporação, seguido de condensação. Essa etapa permite a

separação entre etanol hidratado e vinho. Nesse ponto, o etanol hidratado, que é utilizado como combustível, tem dois possíveis destinos. Uma das alternativas envolve o armazenamento em grandes tanques, enquanto a outra rota direciona o etanol hidratado para uma segunda coluna de destilação, onde ocorre a desidratação do etanol e quebra do sistema azeotrópico etanol-água para obtenção do etanol anidro, um tópico que será abordado nos capítulos subsequentes (SMITH, 1995).

4.3 A mistura azeotrópica etanol-água

Segundo Moore (1962), azeótropos, também conhecidos como misturas com ponto de ebulição constante, referem-se a combinações de duas ou mais substâncias líquidas, cujas proporções não podem ser modificadas por meio de destilação simples. Esse fenômeno ocorre porque, ao ser vaporizado, o azeótropo produz um vapor com as mesmas proporções dos constituintes presentes na mistura líquida. Cada azeótropo possui um ponto de ebulição distinto, podendo ser inferior (azeótropo positivo ou de mínimo) ou superior (azeótropo negativo ou de máximo) à temperatura de ebulição dos componentes individuais da mistura, conforme ilustrado na figura 2.

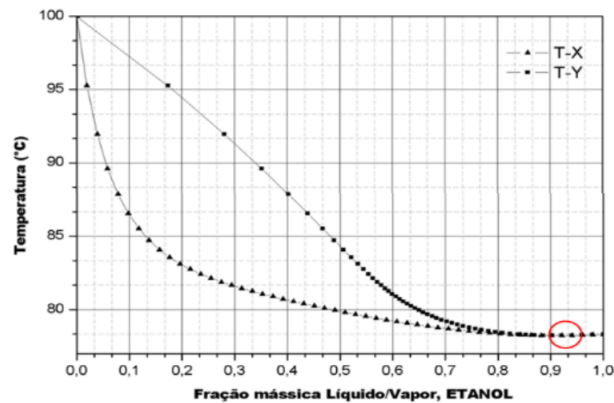
Figura 2. Diagramas azeotrópicos de mínimo e máximo



Fonte: Retirado de Wikipédia em português, Domínio público, <https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=3611160>

A mistura de etanol-água exibe um azeótropo de mínimo quando composta por 95,63% de etanol e 4,37% de água (em termos de fração mássica). Seu ponto de ebulição é de 78,2 °C, enquanto o etanol puro apresenta 78,4 °C e a água, 100 °C (Mcaloon, 2000). Essa caracterização confirma a natureza positiva do azeótropo, como indicado na figura 3 abaixo.

Figura 3. Diagrama de equilíbrio binário do sistema etanol-água.



Fonte: MCALOON (2000).

Este comportamento faz com que a separação do azeótropo etanol/água não seja possível usando o método de destilação convencional. Portanto, são necessários métodos alternativos de desidratação (TREYBAL, 1980).

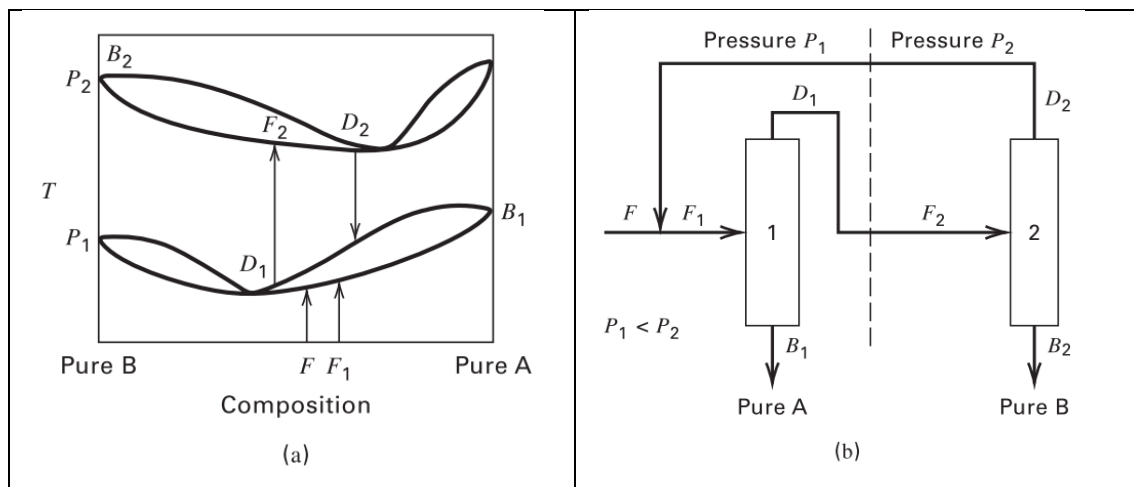
Diversas técnicas têm sido utilizadas para obtenção do etanol anidro, dentre elas: desidratação química (1), desidratação por destilação à vácuo com variação de pressão (2), destilação azeotrópica (3), destilação extrativa (4), pervaporação com membranas (5) e processos com adsorção (6). A seguir, detalharemos os processos (2), (3) e (5), pois são nos quais este trabalho se apoia.

4.4 Processos de desidratação do etanol

4.4.1 Destilação à vácuo com variação de pressão

A concentração de etanol no azeótropo com a água varia com a pressão (Seader et al., 2016), como pode ser visto na Figura 4a. A destilação por variação de pressão é um processo realizado por duas colunas que exploram esse efeito da pressão na composição da mistura azeotrópica. Como esquematizado na Figura 4b, uma corrente de mistura bruta F se une a uma corrente de reciclo D_2 da segunda coluna para alimentar a primeira coluna que opera a uma pressão específica (P_1); essa destilação gera duas correntes: a de fundo B_1 , contendo praticamente só água, e a de topo D_1 , contendo a mistura próxima ao ponto de azeotropia etanol-água. A corrente D_1 é então alimentada para a segunda coluna que opera em pressão específica (P_2), tal que $P_2 > P_1$, já que o aumento da pressão desloca o azeótropo etanol-água para a direita no diagrama Txy (Figura 4a). Nesta pressão, a composição da segunda coluna, F_2 , está à direita do azeótropo e a separação acontece, resultando em uma corrente de etanol anidro B_2 no fundo da torre, e um produto de topo azeotrópico D_2 que é reciclado para o início do processo. Esta técnica é também conhecida como “*pressure swing distillation*” ou destilação com alternância de pressão.

Figura 4. Destilação com variação de pressão, A: água; B: etanol



Fonte: Seader et al. (2016).

4.4.2 Destilação Azeotrópica Heterogênea

Para a produção de etanol anidro através da destilação azeotrópica heterogênea, o equilíbrio líquido-líquido da mistura deve ser alterado pela adição de um terceiro componente químico. O novo componente, chamado de agente de separação mássica (ASM), irá alterar o coeficiente de atividade das outras substâncias, alterando suas volatilidades relativas e também propiciando a formação de duas fases líquidas imiscíveis no decantador (Gomis, 2005). Na Tabela 3 estão listados os ASM comumente empregados para separar o azeótropo binário etanol-água.

Tabela 3. Agentes de separação mássica usados na desidratação do azeótropo etanol/água, pelo processo de destilação azeotrópica

Agente de separação mássica	Pesquisado em
n pentano	Treybal, 1980
Dietil Éter	Black, 1980
Benzeno – n octano	Chiniase e Zinnamosca, 1990
Benzeno	Vanconcelos e Wolf-Maciel, 2000
Polimeros	Al-Amer, 2000
Benzeno	Wasykiewicz <i>et al.</i> , 2003
Tolueno	Feng <i>et al.</i> , 2000
Ciclohexano	Gomis <i>et al.</i> , 2005
Hexano	
Heptano	Gomis <i>et al.</i> , 2006
Isooctano	Gomis <i>et al.</i> , 2007

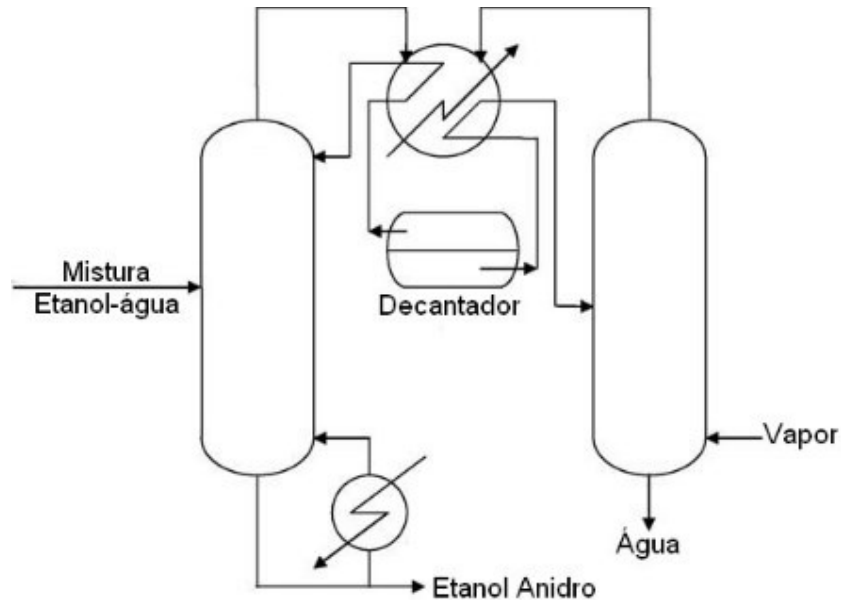
Fonte: Figueroa (2011).

Inicialmente a mistura azeotrópica é alimentada a uma primeira coluna e é separada em duas correntes: o produto de fundo contém o etanol anidro, enquanto o de topo contém o restante da mistura azeotrópica que é condensado e enviado a um decantador, onde ocorre equilíbrio líquido-líquido e a saída deste é formada por uma corrente orgânica e uma aquosa. A primeira é reciclada de volta à primeira torre; já a segunda, é enviado para uma segunda coluna de destilação, onde são geradas duas correntes por destilação, uma com água em alto grau de pureza e outra ainda com mistura azeotrópica. Esta última é condensada e direcionada ao decantador, o processo é ilustrado na figura 5.

A legislação brasileira não permite mais o uso do benzeno para produção de etanol anidro, pois esta substância é muito carcinogênica. Entretanto, ainda

continua sendo uma substância importante para fins de simulação e entendimento do comportamento termodinâmico complexo da destilação azeotrópica e serve de referência assim para a busca de outras substâncias menos nocivas (SEADER e HENLEY, 1998).

Figura 5. Representação de um destilação azeotrópica heterogênea.



Fonte: Autoria própria.

4.4.3 Pervaporação com membranas

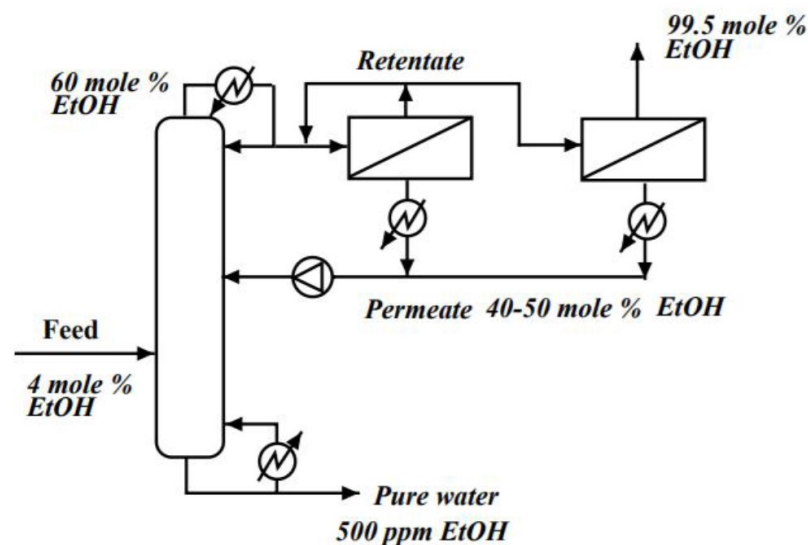
A utilização de membranas como agentes de separação em processos de separação de misturas líquidas e gasosas tem se destacado como uma operação unitária em constante ascensão, com suas aplicações industriais, experimentando um significativo impulso na década de 1980 (SEADER E HENLEY, 1998). A própria membrana atua como um agente de separação de massa, absorvendo e difundindo preferencialmente um dos componentes da mistura azeotrópica.

O processo ocorre ao separar parcialmente a alimentação em duas fases por meio de uma membrana semipermeável: o retentado, que é a parte da alimentação que não atravessa a membrana, e o permeado, que é a fração da alimentação que passa através da membrana (SEADER e HENLEY, 1998).

A técnica de pervaporação, que utiliza baixas pressões na fase permeada, é a tecnologia de membranas mais comumente empregada para separar misturas azeotrópicas, sendo semelhante à evaporação (SEADER e HENLEY, 1998). A técnica representa aproximadamente 3.6% de todas as aplicações de membranas em processos químicos e farmacêuticos (KNAUF et al., 1998).

Devido à sua elevada seletividade, a pervaporação é preferencialmente escolhida em situações em que os processos de separação convencionais enfrentam desafios ou apresentam elevados custos energéticos e de investimento. Essa técnica é particularmente adequada para casos envolvendo misturas azeotrópicas homogêneas (RAUTENBACH e ALBRECHT, 1989). A Figura 6 ilustra um processo específico de desidratação de etanol, no qual a pervaporação por membranas é combinada com uma coluna de destilação contínua.

Figura 6. Desidratação de etanol utilizando duas unidades de pervaporação e uma coluna de destilação



Fonte: Goldblat (1986).

A eficácia da pervaporação é maximizada quando a alimentação é diluída com o permeante (SEADER e HENLEY, 1998). Observa-se uma redução significativa no fluxo da fase permeate à medida que a concentração da alimentação é diminuída. Para intensificar a separação, os equipamentos podem ser configurados em série ou em paralelo. Frequentemente, é necessário

empregar vários estágios de membrana, nos quais cada estágio produz quantidades limitadas de permeante. Entre os estágios, realiza-se o reaquecimento da fase retentate (SEADER e HENLEY, 1998). No caso da desidratação do etanol por pervaporação, a concentração do azeótropo favorece o processo, permitindo a operação eficiente com apenas um estágio de pervaporação e uma área específica razoável de membrana.

4.5 Simulações de processo e análise de viabilidade econômica

Conforme mencionado nos capítulos anteriores deste trabalho, existem muitos desafios no que tange aos processos de destilação do etanol e desidratação do mesmo para obtenção do etanol anidro, e cabe ao engenheiro químico utilizar das tecnologias recentes para projetar operações e instalações de uma planta química economizando tempo, dinheiro e garantindo assertividade nas projeções dos resultados (LUIZ et al, 1999).

Seria inviável economicamente alterar condições de alimentação de um processo como temperatura, pressão ou composição dos componentes, experimentalmente ou alterando processos já instalados em uma indústria, neste contexto surgem os softwares para simulação de processos, tais programas computacionais usam modelos matemáticos para simular o comportamento no estado estacionário ou dinâmico de uma planta química, sendo considerados uma verdadeira “planta virtual”; constituem valiosas ferramentas no projeto, análise, síntese, otimização e controle automático de processos, assim como no treinamento de operadores e técnicos de nível superior (ASSIS, 2005).

Para o estudo de caso que será posteriormente apresentado, utilizou-se o simulador COCO™, o COCO é um simulador de processos em estado estacionário, gratuito e de código aberto e, que opera de forma sequencial. Quando comparado a outros programas comerciais pagos, tais como o *Aspen Hysys* ou *PRO/II*, o COCO se destaca especialmente por apresentar bons resultados de simulação exigindo pouco poder computacional.

O nome “COCO” significa “*CAPE-OPEN to CAPE-OPEN*”, um padrão de interface que consiste em uma série de especificações para expandir o alcance da aplicação das tecnologias de simulação de processos. A palavra *CAPE* é o

acrônimo para *Computer Aided Process Engineering*, isto é, Engenharia de Processos Auxiliada por Computadores. Desta maneira, este simulador permite a integração com outros programas, à exemplo do *ChemSep* (simulador de processos de separação), *MATLAB*, *Excel* e *SciLab* (também utilizado no estudo de caso a seguir). (Disponível em <http://www.cocosimulator.org/index.html>, 2023).

Além da simulação computacional do processo, outra ferramenta utilizada pelos engenheiros químicos para garantir a redução no consumo de recursos hídricos e energéticos associados ao processo de obtenção do etanol anidro é a análise financeira destas técnicas, considerando custos fixos de implantação e custos operacionais.

Uma das métricas de análise financeira mais utilizadas para a previsão da viabilidade e custo de possíveis investimentos é a análise do Custo Anual Total (ou TAC, de *Total Annual Cost*). O TAC é um método que provê o contexto para determinar a eficiência de um investimento pela obtenção de pagamentos iguais em uma base anual. Se estão em comparação diferentes projetos, o escolhido será o de menor TAC (Tarquin, 2012).

5. ESTUDO DE CASO

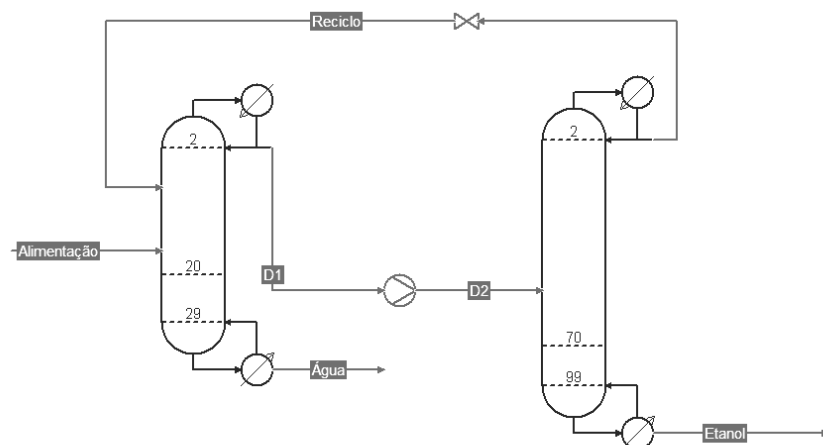
5.1. Simulação dos processos no COCO

Conforme descrito na metodologia utilizou-se o simulador de processos COCO para simular a obtenção de etanol anidro através de três diferentes técnicas: a destilação azeotrópica, a destilação com alternância de pressão e o uso de pervaporação com membranas.

Para obter uma comparação justa sobre a eficiência e o custo de cada processo, todos foram simulados com o mesmo valor de alimentação: 24873,6 kg/h de vinho de levedurado (ou 30,55 m³/h) com composição mássica 83,85% de água (ou 93% mol/mol) e 16,15% etanol (ou 7% mol/mol), a 1,1 atm e 46,85 °C, com a especificação de obtenção de etanol anidro a no mínimo 99,3% massa/massa.

Abaixo seguem os fluxogramas dos três processos e os resultados obtidos nas simulações de cada um deles:

Figura 7. Fluxograma da destilação com alternância de pressão simulado no COCO.



Fonte: Autoria própria através do simulador COCO.

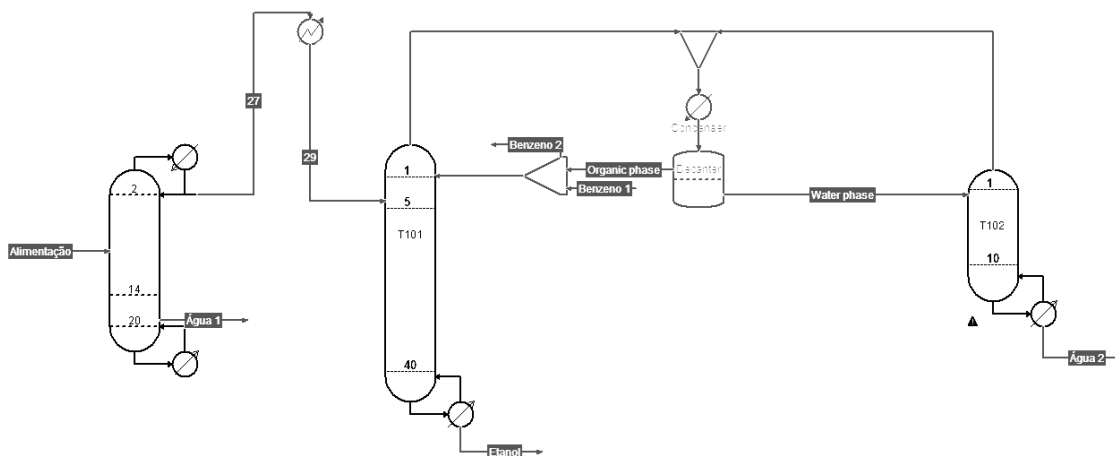
Tabela 4. Resultados da simulação da destilação com alternância de pressão.

	Corrente		
	Alimentação	Água	Etanol
P (atm)	1,1	1,1	20
T (°C)	46,85	102,65	181,923
Vazão (kg/h)	24873,6	20567,6	1224,55
Fração mássica H2O	0,838587	0,999744	0,39344
Fração mássica EtOH	0,161413	0,00256	0,996066

Fonte: Autoria própria.

Os fluxogramas simulados no COCO estão mostrados nas Figuras 7, 8 e 9, com os principais resultados das simulações mostrados nas Tabelas 4, 5 e 6.

Figura 8. Fluxograma da destilação azeotrópica heterogênea simulado no COCO.



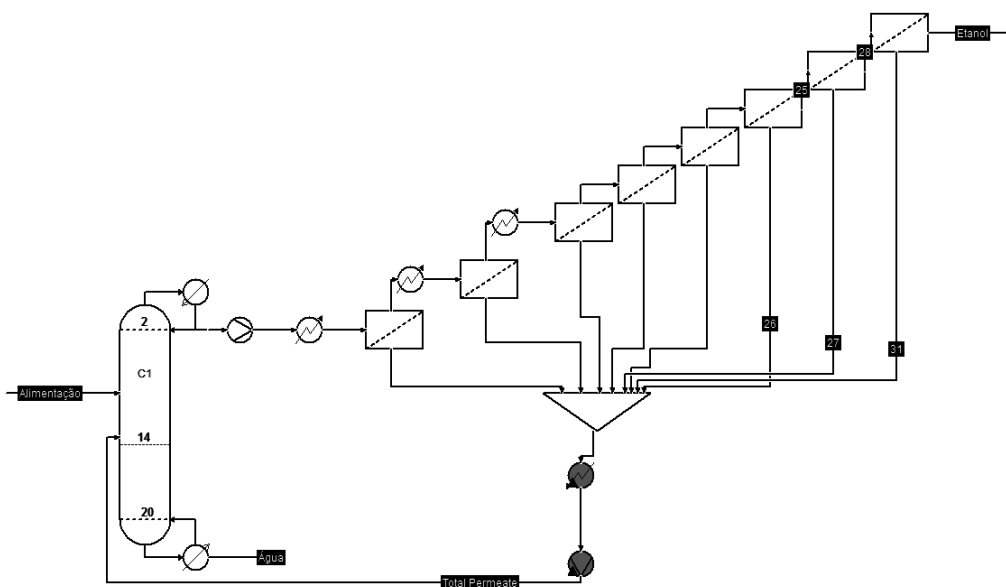
Fonte: Autoria própria através do simulador COCO.

Tabela 5. Resultados da simulação da destilação azeotrópica heterogênea.

	Corrente		
	Alimentação	Água 2	Etanol
P (atm)	1,1	1,1	1,1
T (°C)	46,85	102,847	82,9577
Vazão (kg/h)	24873,6	234,568	4015,44
Fração mássica H2O	0,838587	0,999997	$7,16 \times 10^{-6}$
Fração mássica EtOH	0,161413	$2,56 \times 10^{-6}$	0,999854

Fonte: Autoria própria.

Figura 9. Fluxograma da Pervaporação com membranas simulado no COCO.



Fonte: Autoria própria através do simulador COCO.

Tabela 6. Resultados da simulação da separação por pervaporação com membranas.

	Corrente		
	Alimentação	Etanol	Água
P (atm)	1,1	7	1,09999
T (°C)	46,85	82,3852	103,254
Vazão (kg/h)	24873,6	3984,99	20888,6
Fração mássica H2O	0,838587	0,005874	0,997447

Fração mássica EtOH	0,161413	0,994126	0,0025533
----------------------------	----------	----------	-----------

Fonte: Aatoria própria.

5.2. Dimensionamento dos equipamentos

Além das propriedades expostas nas tabelas acima (T, P, composição), o COCO™ ainda é capaz de fornecer todas as informações necessárias para o dimensionamento dos equipamentos de processo, como número de pratos das colunas de destilação, trabalho realizado pelas bombas, densidade, tensão superficial das substâncias envolvidas etc. A combinação destes dados com as equações de dimensionamento (SEIDER, 2003) tornou possível dimensionar a maioria dos equipamentos utilizados nos processos, sendo ignorados apenas os que não teriam valor significativo para o custo final de cada processo, como tubulações, válvulas e misturadores. Para a estimativa de custo dos equipamentos são necessárias as seguintes informações:

- **Colunas de destilação:** altura, diâmetro, tipo de recheio, material de construção, pressão de trabalho;
- **Trocadores de calor:** área de troca térmica, material de construção, pressão de trabalho;
- **Vasos:** volume, material de construção, pressão de trabalho;
- **Membranas:** área de permeação;
- **Bombas:** potência e tipo da bomba;

Para a estimativa do custo operacional são necessárias as vazões, a demanda de utilidades frias (nos processos simulados água de resfriamento atende todas as necessidades), utilidades quentes (nos processos simulados vapor saturado atende todas as necessidades), e eletricidade. Todas essas informações podem ser retiradas direta ou indiretamente do simulador.

5.3. Cálculo dos custos fixos e operacionais

Com a dimensão específica de cada equipamento em mãos, juntamente com valores – fornecidos pelo COCO™ – de água de resfriamento, vapor e eletricidade necessários para o funcionamento das plantas, utilizou-se a ferramenta CAPCOST™, *software* desenvolvido por Turton (2012) que permite estimar custos de diversos equipamentos e utilidades da indústria química, para calcular o custo de instalação e operação de cada equipamento. É notável destacar que o CAPCOST™ não apenas estima o valor de compra da peça bruta, como também o valor final de compra, acrescido da instalação do equipamento (chamado de *bare module cost*), que envolve por exemplo, mão-de-obra, preparação do local (base de concreto), etc. Os valores finais obtidos, todos em dólares americanos ou USD, foram corrigidos com a inflação a partir do ano de estimativa para o mês de janeiro de 2023 usando o índice CEPCI (*Chemical Engineering Plant Cost Index*), que é índice clássico utilizado pela indústria de processos para ajustar valores de construções de plantas à inflação e ao mercado.

5.4. Análise Econômica

Com os custos de instalação e operação devidamente calculados, pôde-se finalmente realizar uma análise financeira comparativa entre os três diferentes processos. O método escolhido para isso, como citado na Introdução, foi o TAC (*Total Annual Cost*), que é composto pela soma dos custos fixos anualizados (adotando uma taxa de juros e um período de pagamento do equipamentos) e dos custos operacionais também anualizados, de acordo com as equações (Tarquin, 2012):

$$TAC = Cc.R + Co \quad (1)$$

$$R = \frac{(1+i)^n}{i.(1+i)^n - 1} \quad (2)$$

Onde em (1), TAC é o Custo Anual Total, C_c o custo de investimento ou custo fixo, R o fator de anualização e C_o o custo operacional anual. Em (2), R é o fator de anualização, i a taxa de juros ao ano e n o tempo em anos a ser analisado. Para o presente trabalho considerou-se o tempo de análise como 6 anos (período “típico” médio utilizado para pagamento de uma planta química) e a taxa de juros como 10% a.a., um valor ligeiramente inferior à taxa SELIC (taxa média ajustada dos financiamentos para títulos federais), que é a referência no mercado financeiro brasileiro.

Os valores obtidos com o CAPCOST™ para os custos fixos e operacionais de cada processo, estão mostrados nas Tabelas 7 a 8 a seguir, juntamente com os valores do TAC para cada projeto.

Tabela 7. Custos para o processo com alternância de pressão.

Despesa	Valor (USD)
Custo fixo anualizado	2 243 446,00
Custo Operacional Anual	3 159 762,00
TAC 1	3 673 421,00

Fonte: A autoria própria.

Tabela 8. Custos para o processo com destilação azeotrópica heterogênea.

Despesa	Valor (USD)
Custo fixo anualizado	1 383 446,00
Custo Operacional Anual	1 771 148,00
TAC 2	2 087 957,00

Fonte: A autoria própria.

Tabela 9. Custos para o processo com pervaporação.

Despesa	Valor (USD)
Custo fixo anualizado	1 961 281,00
Custo Operacional Anual	609 666,00
TAC 3	1 058 399,00

Fonte: A autoria própria.

Analisando os valores encontrados, tem-se que o processo de pervaporação por membranas apresenta o menor custo equivalente anual, seguido pela destilação azeotrópica com benzeno, sendo assim o processo mais caro o de variação ou alternância de pressão. Analisando individualmente os custos, o menor investimento é com o processo com destilação azeotrópica; entretanto, seu custo operacional é elevado, mas não tanto quanto ao do processo com alternância de pressão, que tem o maior custo operacional anual.

Cabe aqui destacar que embora o custo operacional do processo que utiliza membranas seja o menor dos três processos, a vida útil das membranas em geral é menor do que dos demais equipamentos dentre os três processos. Entretanto, como a metodologia de comparação adotada neste trabalho foi a do TAC, este índice de desempenho acaba mascarando esta característica. Neste caso, o Valor Presente ou o Valor Presente Líquido (VPL) seriam alternativas de comparação para levar este efeito em conta.

Outro fator que se chama a atenção é que não foram calculadas as receitas para os três processos, pois como a corrente de entrada e as de saída são praticamente idênticas nas três plantas, em termos de quantidade produzida e processada e como o objetivo principal deste trabalho foi a comparação de três alternativas de processos diferentes, para atingirem o mesmo fim, apenas a minimização dos custos já serve aos propósitos do trabalho, não sendo necessário estimar a maximização dos lucros.

Em geral pode-se dizer que os resultados obtidos são condizentes com a literatura acerca do tema. Tsuyomoto (1997) já havia demonstrado que os custos operacionais do processo de pervaporação para produção de etanol anidro representam entre 1/2 a 1/3 dos custos dos processos de destilação azeotrópica, considerando-se a mesma produção e qualidade do etanol anidro e a reposição das membranas entre 2 e 4 anos. Frolklova (2010), alertou em relação ao alto custo do processo a vácuo por variação de pressão, devido ao grande número de pratos da segunda coluna destiladora, alta razão de refluxo, grande diâmetro da coluna e grande quantidade de vapor necessários para funcionamento eficiente da destilação.

Por fim, vale ressaltar que o processo de obtenção do etanol anidro mais utilizado no Brasil atualmente é o de destilação azeotrópica, usando ciclohexano como *ASM*, já que o benzeno, apesar de eficiente como substância de arraste, é tóxico e não é mais permitido por lei. Apesar do menor custo quando comparado aos dois outros processos, a separação combinando destilação e pervaporação ainda é uma tecnologia em expansão e desenvolvimento e, até onde esses autores puderam verificar, ainda não existe experiência industrial em plantas de larga escala utilizando essa proposta.

6. CONCLUSÃO

Este trabalho apresentou uma revisão de literatura e, através desta, definiu-se a caracterização do etanol anidro, sua importância para a matriz energética brasileira atual e as particularidades das formas distintas de se obter este composto.

Ficou claro que o etanol anidro é um importante produto produzido a partir da cana-de-açúcar em biorrefinarias no Brasil, pois seu uso é grande como aditivo da gasolina usada em automóveis e apresenta também vantagens ambientalmente sustentáveis. O etanol é produzido por fermentação alcoólica, sendo que seu teor no vinho fermentado fica entre 7 e 10% mol/mol. O etanol anidro deve ter graduação alcoólica entre 99,5 a 99,8% °GL ou de no mínimo 99,3% massa/massa. Como a mistura água-etanol forma um azeótropo em torno de 96 °GL, não é possível obter etanol anidro usando apenas destilação simples. Para alcançar a pureza citada, há várias tecnologias de processos possíveis, sendo que a destilação azeotrópica, a destilação com alternância de pressão e o uso de pervaporação são processos termodinamicamente viáveis.

Para apresentar uma comparação técnico-econômica, realizou-se um estudo de caso com a simulação destas três alternativas de obtenção do etanol anidro, utilizando o simulador de processos COCO.

As três alternativas partiram de uma mesma alimentação e se diferenciam da seguinte forma: (1) destilação com alternância de pressão, fazendo uso do fato do azeótropo etanol-água ser sensível à pressão e tirando proveito deste fato termodinâmico; (2) destilação azeotrópica heterogênea

usando benzeno como ASM, na qual o ponto de azeotropia é evitado com a adição de uma substância que altera as volatilidades relativas e ainda promove a formação de duas fases líquidas em equilíbrio entre si em um decantador; (3) destilação convencional, seguida de membranas, nas quais ocorre pervaporação. No terceiro caso foi necessário que o modelo das membranas fosse implementado em Scilab, já que o COCO não dispõe desta operação unitária. Todos os três processos são capazes de produzir etanol anidro com no mínimo 99,3% massa/massa, que é o especificado pela legislação brasileira.

Em seguida, foi feita uma estimativa de custos fixos (compra e instalação dos equipamentos) e operacionais (gastos com utilidades frias, quentes e eletricidade) para os três processos, utilizando o procedimento padrão que consta na literatura específica. Os custos foram comparados utilizando o método TAC (Total Annual Cost ou Custo Anualizado Total).

Quando se compara o TAC, o processo de pervaporação por membranas apresenta o menor custo equivalente anual, seguido pela destilação azeotrópica com benzeno, sendo o processo mais caro o de variação ou alternância de pressão: $TAC\ 3 < TAC\ 2 < TAC\ 1$. Esta conclusão está em linha com o que se encontra na literatura.

7. REFERÊNCIAS

- ASSIS, A. J.; OLIVEIRA-LOPES, Luís Cláudio. 2005. **Free software for chemical engineer's educational needs**. In: ENPROMER 2005 – 2nd. Mercosur Congress on Chemical Engineering, 4th. Mercosur Congress on Process System Engineering, Rio de Janeiro. *Proceedings*, v. 1. pp. 1-10.
- BHANDARI, M. C. 2003. **Ethanol and biotech: a promise for India**. Chem. Weekly; (June):189–94.
- COCO, 2023. **CAPE-OPEN TO CAPEN OPEN simulator, AmsterCHEM**. Disponível em: <www.cocosimulator.org>. Acesso em 20 de novembro de 2023.
- FORTES, C., TRIVELIN, P. C. O., & Vitti, A. C. 2012. **Long-term decomposition of sugarcane harvest residues in Sao Paulo state, Brazil**. Biomass and Bioenergy. 42, p189–198.
- FROLKOVA, A. K.; RAEVA, V. M. 2010. **Bioethanol dehydration: state of the art**. Theoretical Foundations of Chemical Engineering, v. 44, n. 4, p. 545 – 556.
- FIGUEROA, J. E. J. 2011. **Análise e otimização do processo de obtenção de etanol anidro, empregando líquidos iônicos**. Tese (Mestrado) - Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas.
- GAO, C., ZHANG, M., DING, J., PAN, F., JIANG, Z., Li, Y., & ZHAO, J. 2014. **Pervaporation dehydration of ethanol by hyaluronic acid/sodium alginate two-active-layer composite membranes**. Carbohydrate Polymers. 99, p158–165.
- GOMIS V., FRONT A., PEDRAZA R., SAQUETE M. D., 2005. **Isobaric vapor–liquid and vapor–liquid–liquid equilibrium data for the system water + ethanol + cyclohexane**. Fluid Phase Equilibria.; 235:7–10.
- GOLDBLATT, M.E. 1986. **An Engineering Analysis of Membrane-Aided Distillation**.
- HENDLER, B. 2011. **Construção de um Software de Simulação e Modelagem Para Processo de Fermentação Alcoólica em Batelada Alimentada, Considerando Diauxia Para a Glicose e a Frutose**. Tese (Mestrado) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

- KNAUF, R., SEMEL, J. 1998. **Membrane Processes in the Chemical Industry**. Chem. Ing. Tech. 70, p1265–1270.
- LEAL, M.R.L.V. 2004. **Energia na indústria de açúcar e álcool: A cana como fonte de energia**. Disponível em: <http://www.nest.unifei.edu.br>. Acesso em 18 de setembro de 2023.
- LOPES, J. J. C. 2009. **Destilação, retificação e desidratação**. 1. ed. Araras, SP: Centro de Ciências Agrárias – campus Araras da Universidade Federal de São Carlos. 36 p.
- LOPEZ-CASTRILLON, C., LEON, J. A. 2018. **Improvements in fermentation and cogeneration system in the ethanol production process: Hybrid membrane fermentation and heat integration of the overall process through Pinch Analysis**. Energy, 156, p468–480.
- LUIZ, E. P.; FRITZEN, N. A.; DALANHOL, R. L. 2009. **Fabricação do álcool**. 1. ed. Centro Tecnológico – Engenharia Bioquímica da Universidade Federal de Santa Catarina. 40 p.
- MALHOTRA R. K., DAS L. M. 2003 **Biofuels as blending components for motor gasoline and diesel fuels**. J Sci Ind. Res; 62:90–6.
- MCALOON, A. 2000. **Determining the Cost of Producing Ethanol from Corn Starch and Lignocellulosic Feedstocks**. National Renewable Energy Laboratory. Technical Report NREL/TP-580-28893. U.S.
- MOORE, W. J. 1962. **Physical Chemistry**, 3rd e Prentice-Hall. p140–142.
- RAUTENBACH, R., ALBRECHT, R. 1989. **Membrane Processes**. John Wiley, New York.
- SEADER, J. D., HENLEY, E. J., ROPER, D. K. 2016. **Separation process principles with applications using process simulators**, 4ª edição, USA: Wiley.
- SEADER, J. D., HENLEY, E. J. 1998. **Separation Process Principles**. John Wiley & Sons, Inc., New York.
- SEIDER, W. D., SEADER J. D., LEWIN D. R., 2003, **Product and process design principles: synthesis, analysis and design**, 3ª edição.
- SMITH, R. 1995. **Chemical Process Design**. McGraw-Hill, Inc.
- TARQUIN, A. BLANK, L. 2012. **Engineering Economy**, 9ª edição.

TSUYUMOTO, M.; TERAMOTO, A.; MEARES, P. 1997. **Dehydration of ethanol on a pilot-plant scale, using a new type of hollow-fiber membrane.** Journal of Membrane Science, v. 133, p. 83-94.

TREYBAL, R.E. 1980. **Mass-transfer operations**, 3^a edição., Singapore: McGraw-Hill.

TURTON, BAILLIE, WHITING, SHAEIWTZ. 2012. **Analysis, Synthesis, and Design of Chemical Processes**, 4^a edição.