

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



MATHEO SANTELLI NOVAES

**ETANOL ANIDRO POR PERVAPORAÇÃO: ANÁLISE COMPARATIVA COM
PROCESSOS CONVENCIONAIS**

UBERLÂNDIA

2025

MATHEO SANTELLI NOVAES

**ETANOL ANIDRO POR PERVAPORAÇÃO: ANÁLISE COMPARATIVA COM
PROCESSOS CONVENCIONAIS**

Monografia de graduação apresentada à
Universidade Federal de Uberlândia como
parte dos requisitos necessários para a
aprovação na disciplina de Trabalho de
Conclusão de Curso, do curso de Engenharia
Química.

Orientador: Prof. Dr. Eloízio Júlio Ribeiro

UBERLÂNDIA

2025

ETANOL ANIDRO POR PERVAPORAÇÃO: ANÁLISE COMPARATIVA COM PROCESSOS CONVENCIONAIS

Monografia de graduação apresentada à
Universidade Federal de Uberlândia como
parte dos requisitos necessários para a
aprovação na disciplina de Trabalho de
Conclusão de Curso, do curso de
Engenharia Química.

Uberlândia, 14 de março de 2025.

Banca Examinadora:

Eloízio Júlio Ribeiro

Larissa Nayhara Soares Santana Falleiros

Miriam Maria de Resende

RESUMO

O etanol, conhecido como álcool etílico, é um líquido de concentração variada que contém água e outros componentes químicos em sua composição. Sendo usado principalmente como combustível de automóveis no Brasil, sua forma hidratada possui limitações quanto sua aplicação. Processos que demandam teores pureza elevados, necessitam que o etanol esteja livre de impurezas e de outros agentes químicos. Para elevar-se o teor de pureza e produzir o etanol anidro, processos como a destilação azeotrópica, destilação extrativa e peneiras moleculares são empregados. O alto consumo energético, uso de agentes químicos e materiais prejudiciais ao meio ambiente e saúde humana, condicionam a busca por novas alternativas na purificação de etanol. Nesse contexto, este trabalho tem como objetivo revisar esses processos e compará-los com as membranas de pervaporação na obtenção de etanol de anidro. Através da análise de dados e discussão de estudos de casos, os resultados indicaram que a pervaporação apresenta menor consumo energético, produz etanol anidro com altos níveis de pureza e elimina o uso de agentes químicos tóxicos, proporcionando uma operação mais segura e sustentável. Conclui-se que a pervaporação é uma tecnologia viável e possibilita tornar o etanol anidro mais competitivo no mercado mundial e reduzir a dependência de combustíveis fósseis

Palavras-chave: etanol anidro, membranas de separação, pervaporação, processos de purificação

ABSTRACT

Ethanol, known as ethyl alcohol, is a liquid of varying concentrations that contains water and other chemical components in its composition. Used primarily as automotive fuel in Brazil, its hydrated form has limitations regarding its application. Processes that demand high purity levels require that the ethanol be free of impurities and other chemical agents. To increase the purity level and produce anhydrous ethanol, processes such as azeotropic distillation, extractive distillation and molecular sieves are used. High energy consumption, use of chemical agents and materials that are harmful to the environment and human health, condition the search for new alternatives in ethanol purification. In this context, this work aims to review these processes and compare them with pervaporation membranes in obtaining anhydrous ethanol. Through data analysis and discussion of case studies, the results indicated that pervaporation has lower energy consumption, produces anhydrous ethanol with high levels of purity and eliminates the use of toxic chemical agents, providing a safer and more sustainable operation. It is concluded that pervaporation is a viable technology and makes it possible to make anhydrous ethanol more competitive in the world market and reduce dependence on fossil fuels.

Keywords: anhydrous ethanol, separation membranes, pervaporation, purification processes

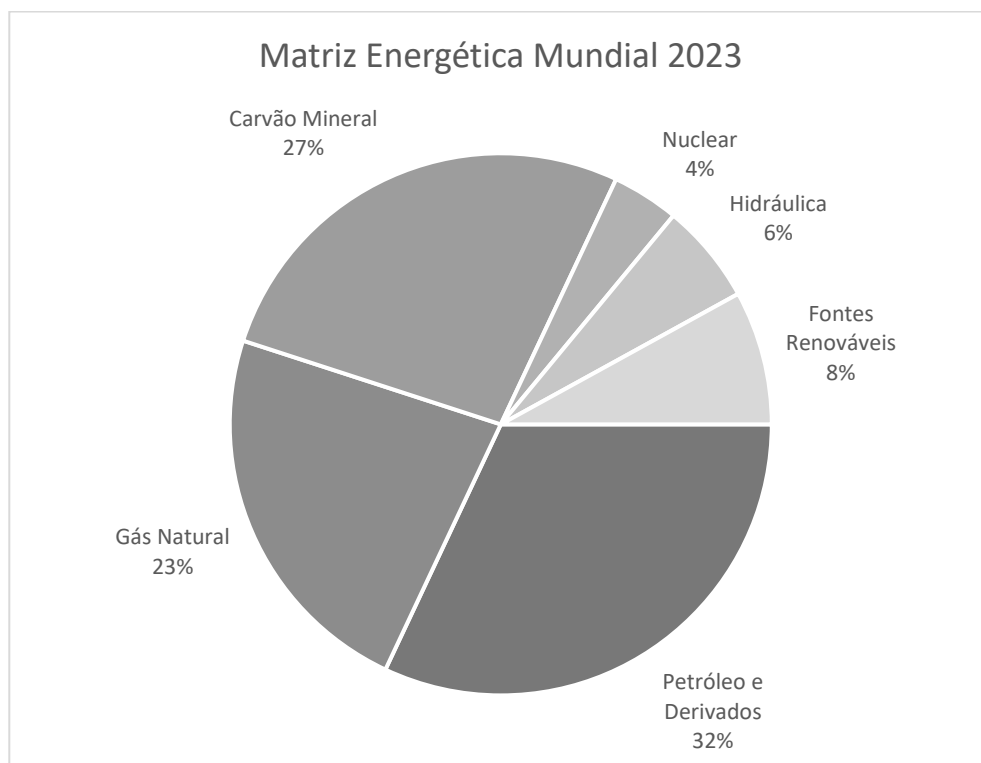
SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO.....	7
2.	OBJETIVOS.....	12
3.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	13
3.1.	Etanol de Primeira Geração.....	15
3.2.	Etanol de segunda geração	17
3.3.	Equilíbrio Líquido-Vapor	18
3.4.	Destilação Azeotrópica.....	22
3.5.	Destilação Extrativa.....	24
3.6.	Peneiras Moleculares.....	26
3.7.	Pervaporação	27
4.	ESTUDOS DE CASO E ANÁLISE DE DADOS.....	31
4.1.	Eficiência Energética.....	31
4.2.	Teor de Pureza e Consistência Operacional	38
4.3.	Impactos Socioambientais	40
5.	DESAFIOS QUANTO A IMPLEMENTAÇÃO DA PERVAPORAÇÃO	44
6.	CONCLUSÕES.....	47
7.	REFERÊNCIAS	48

1. INTRODUÇÃO

O aumento populacional e a urbanização crescente na sociedade contemporânea impulsionaram significativamente o consumo energético mundial, especialmente em recursos fósseis. Essa demanda crescente elevou os custos de vida, evidenciando a necessidade de busca por novas alternativas que diminuam a dependência nestes recursos não renováveis e consequentemente, reduzam os impactos ambientais associados a eles. Conforme a Figura 1, a matriz energética global atualmente consiste principalmente em fontes não renováveis e prejudiciais ao meio ambiente como carvão mineral, petróleo e gás natural (ENERGY INSTITUTE, 2024).

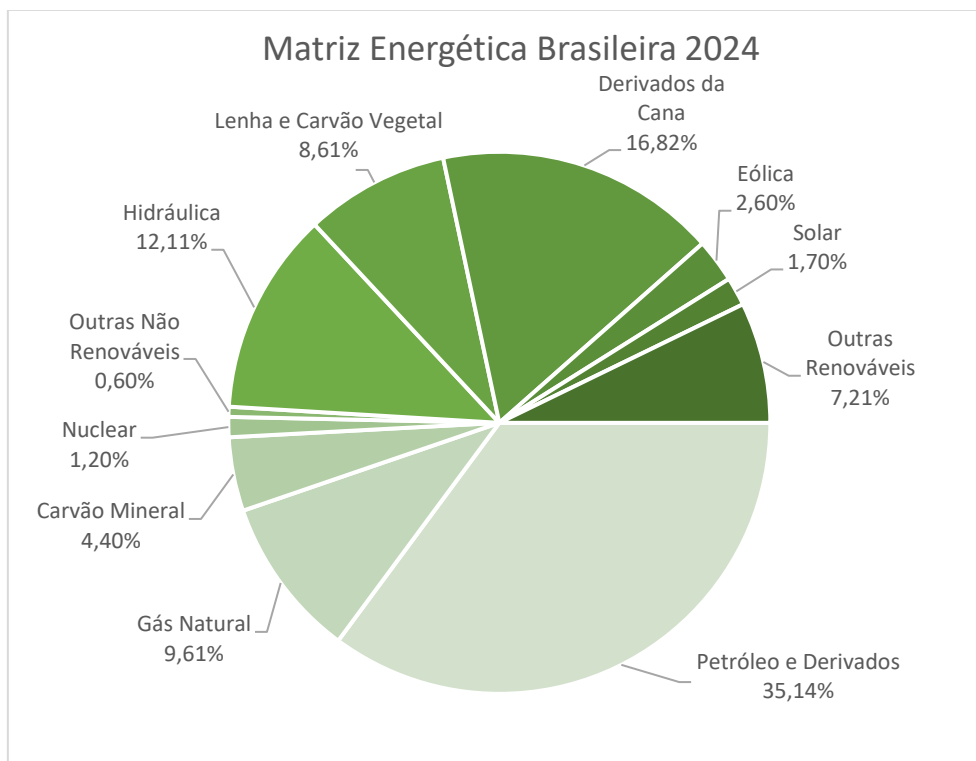
Figura 1: Divisão da matriz energética mundial no ano de 2023.



Fonte: *Energy Institute. Statistical Review of World Energy 2024.*

Já a matriz energética brasileira, possui características bem distintas do restante do mundo. De acordo com a Figura 2, no Brasil, quase metade de energia provém de fontes renováveis como derivados da cana-de-açúcar, hidráulica, carvão vegetal, eólica e solar.

Figura 2: Divisão da matriz energética brasileira no ano de 2024



Fonte: BRASIL. Ministério de Minas e Energia. Balanço Energético Nacional 2024. EPE, 2024

Nesse contexto, os biocombustíveis surgem como alternativas viáveis para complementar e possivelmente substituir, combustíveis convencionais dentro da matriz energética global. Contudo, os principais obstáculos enfrentados atualmente por biocombustíveis como o etanol estão associados aos processos de produção, na eficiência energética e à viabilidade econômica em se apresentar como opções vantajosas para o mercado global.

Durante a década de 1970, com a crise do petróleo desencadeada especialmente devido à forte influência da OPEP (Organização dos Países Exportadores de Petróleo), as despesas associadas às importações aumentaram substancialmente em território nacional, exigindo uma redução na dependência desse recurso não renovável. Devido a esse aumento juntamente com a necessidade de busca por recursos alternativos e sustentáveis, o estado passa a defender o uso do etanol como substituto da gasolina visto que na época, já existia uma forte presença da agricultura da cana-de-açúcar em solo brasileiro. Implementado em 1975, o Proálcool surge como um programa do governo federal baseado em incentivos fiscais para produção de etanol.

A medida revelou-se como um grande sucesso para o desenvolvimento econômico e social do Brasil e mostrou-se eficaz em reduzir a dependência de petróleo. Grandes produtores de açúcar passaram a dar ênfase para produção de etanol visto que o estímulo proporcionado pelo estado se mostrava vantajoso através de empréstimos e taxas de juros menores na época. Mesmo com o fim do programa durante a década de 1980, o impacto causado por essa política é sentido até os dias atuais.

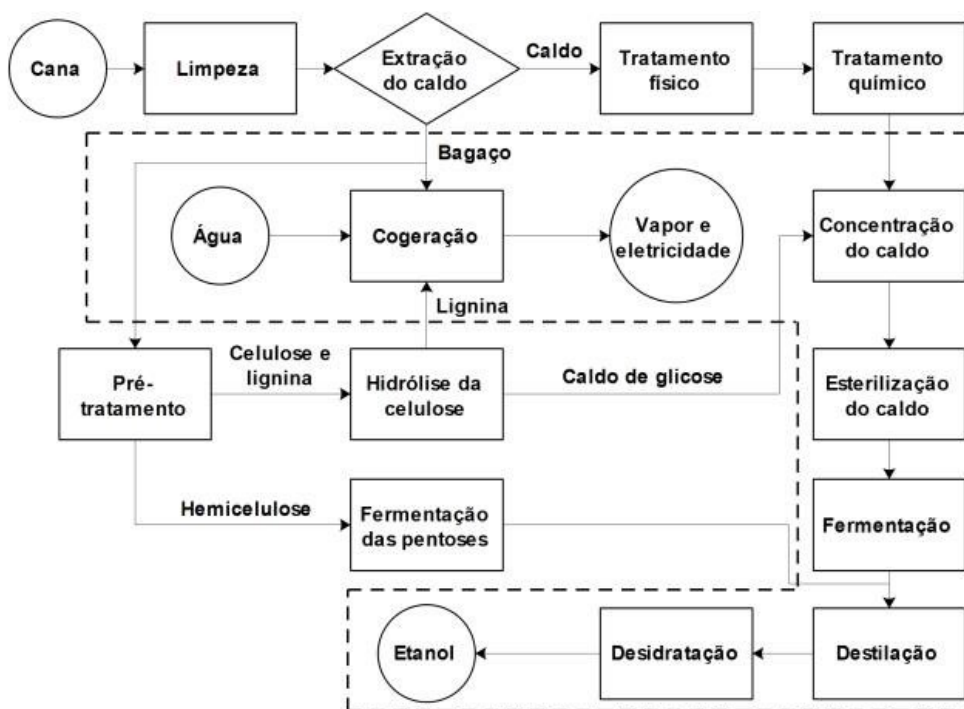
Um dos grandes propósitos que levam a produção de etanol em larga escala, é a vasta gama de aplicações que o composto químico pode ser utilizado. Dentre opções de combustíveis presentes no mercado, o etanol destaca-se por ser um recurso renovável amplamente produzido em território nacional. Além disso, com a última revisão realizada em 2015, a regulamentação vigente implementada pelo MAPA (Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento) determina a adição obrigatória de etanol na gasolina convencional na proporção de 27% em volume e consequentemente, a esmagadora maioria dos brasileiros faz uso do etanol como fonte energética para locomoção. Outro grande fator significativo que contribui para a produção em massa é a sua utilização em setores farmacêuticos, cosméticos assim como na produção de outras matérias primas. O polietileno por exemplo, um polímero altamente presente no cotidiano em objetos como garrafas e sacolas, pode ser sintetizado através da desidratação catalítica. Esse processo envolve o uso de catalisadores para produzir etileno, que é então utilizado para criar o polietileno. Outros compostos como éter, acetona e fibras sintéticas também fazem uso de etanol dentro de seus processos de manufatura.

O etanol como combustível em veículos automotivos não apenas reduz as emissões de gás carbônico que contribuem para a intensificação do efeito estufa em nosso planeta, mas também desempenha um papel vital quando misturado com a gasolina. A octanagem ou índice de octano, é o parâmetro utilizado para avaliar a qualidade de um combustível sendo definida como uma medida de resistência a detonação. A adição de etanol anidro na gasolina pode aprimorar a eficiência à longo prazo dos motores aumentando a octanagem da gasolina pura evitando detonações prematuras e possibilitando também uma compressão maior da mistura, elevando o trabalho útil gerado (SAYIN, 2012). Além disso, a troca da gasolina por etanol reduz em aproximadamente 60% as emissões de dióxido de carbono na atmosfera já que durante a queima, o gás carbônico liberado é reabsorvido pela cana-de-açúcar em seu ciclo de cultivo (SANTOS et al., 2012).

O etanol, é obtido a partir de fontes que contenham açúcar, amido ou materiais de origem lignocelulósica. As condições climáticas juntamente com aspectos econômicos são fatores determinantes para escolha do tipo de plantio a ser utilizado para essa produção. No Brasil, a

cana-de-açúcar atualmente é a principal fonte de matéria-prima para a produção de etanol de primeira e segunda geração devido à alta produtividade e versatilidade proporcionadas pelo cultivo. Conforme a Figura 3, tanto o caldo quanto a palha da cana-de-açúcar podem ser utilizados para geração de etanol. É importante ressaltar que o etanol resultante da destilação convencional conterá um percentual de água presente em sua composição final.

Figura 3: Fluxograma simplificado de produção de etanol de primeira e segunda geração a partir da cana-de-açúcar.



Fonte: CARPIO, R. R.; GIORDANO, R. C.; SECCHI, A. R. (2018).

Vale destacar, contudo, que veículos *flex* utilizam etanol hidratado, demonstrando que, em algumas aplicações, a presença de água não impede seu uso. No entanto, para fabricação de materiais, fármacos, solventes e na sua inserção na gasolina, necessita-se do etanol puro, sem impurezas e com isso, a água na composição final é uma adversidade a ser enfrentada.

Devido à natureza termodinâmica da mistura entre água e etanol, é inviável a separação completa dos componentes apenas pelo processo de destilação simples e obtê-los em sua forma pura. Isso ocorre devido a formação do que se denomina por azeótropo. Uma mistura azeotrópica por definição, é formada quando dois ou mais compostos químicos possuem um ponto de ebulição constante comportando-se como uma substância pura e, portanto, não sendo possível realizar a separação dos componentes por completo sem o emprego de técnicas mais avançadas. Algumas das técnicas utilizadas atualmente para fabricação do etanol desidratado

incluem a destilação azeotrópica convencional, destilação extrativa, peneiras moleculares e até mesmo no uso de membranas semipermeáveis.

Portanto, o etanol não apenas é uma alternativa viável em detrimento aos combustíveis fósseis, mas constitui uma parcela significativa no preço final de inúmeros produtos que consumimos diariamente e por isso, é indispensável a busca por novos métodos e técnicas de geração de etanol anidro que minimizem os custos assim como também possíveis impactos ambientais. Dessa forma, a história do etanol está intrinsecamente ligada à busca por alternativas energéticas, impulsionada por desafios econômicos, ambientais e tecnológicos, refletindo a evolução das políticas energéticas ao longo do tempo.

2. OBJETIVOS

O intuito deste trabalho é discutir, analisar e comparar através de dados os principais métodos de separação utilizados para produção de etanol anidro. Técnicas como a destilação azeotrópica, destilação extrativa, peneiras moleculares e a pervaporação, são as abordagens que foram avaliadas em seus pontos determinantes de aplicação. Critérios como consumo elétrico, pureza de etanol gerado, complexidade de operação e impactos na sociedade e meio ambiente foram os pontos avaliados e discutidos. A principal meta deste trabalho é realizar uma revisão dos procedimentos de produção e purificação de álcool etílico, evidenciando que a pervaporação como técnica de separação, mesmo com suas limitações atuais, apresenta benefícios significativos abrindo maior espaço para inovação no longo prazo.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

O etanol, comumente chamado de álcool etílico, em temperatura ambiente é um líquido incolor altamente inflamável quando exposto a fontes de calor. O composto de fórmula química C_2H_6O , possui a capacidade de se envolver em interações intermoleculares tanto do tipo dipolo induzido quanto dipolo-dipolo ou por ligações de hidrogênio. Devido a essa característica, a molécula do etanol é capaz de interagir tanto com moléculas apolares e polares, embora possua maior afinidade por moléculas polares devido sua cadeia carbônica ser curta e pela presença do grupo orgânico hidroxila (MARTINS et al., 2013).

O álcool etílico comumente conhecido no cotidiano é na verdade uma solução hidratada de composição variada com teor máximo de 94,5% em volume. O álcool hidratado é o produto que as indústrias obtêm ao final do processo destilação do mosto, mistura líquida resultante da fermentação dos açúcares presentes no substrato. Já o etanol em sua forma anidra é definido no Brasil pela ANP (Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis) como sendo 99,6% em volume. O órgão regulador também define teores máximos para outros compostos que possam estar na mistura. Na Tabela 1, estão apresentados os requisitos mínimos definidos no Brasil para que o produto possa ser categorizado como etanol anidro:

Tabela 1 – Especificações do EAC (Etanol Anidro Combustível), do EHC (Etanol Hidratado Combustível) e do EHCP (Etanol Hidratado Combustível Premium)

CARACTERÍSTICA	UNIDADE	EAC	EHC	EHCP
Aspecto	-	Limpo e Isento de Impurezas (LII)		
Cor	-	Laranja (Corante)	Incolor	
Acidez total, máx. (em miligramas de ácido acético)	mg/L	30		
Condutividade elétrica, máx.	µS/m	300		
Massa específica a 20°C	kg/m³	791,5 máx.	793,8 a 802,8	799,7 a 802,8
Teor alcoólico	% massa	99,3 mín.	94,5 a 96,4	95,5 a 96,5
Potencial hidrogeniônico (pH)	-	-	6,0 a 8,0	
Teor de etanol, mín.	% volume	98,0	94,6	96,3
Teor de água, máx.	% massa	0,7	7,5	4,5
Resíduo por evaporação, máx	mg/100mL	5		
Teor de hidrocarbonetos, máx.	% volume	3		
Teor de cloreto, máx.	mg/kg	1		
Teor de sulfato, máx.	mg/kg	4		
Teor de ferro, máx.	mg/kg	5		
Teor de sódio, máx.	mg/kg	2		
Teor de cobre, máx.	mg/kg	1	-	
Teor de metanol, máx.	% volume	0,5		

Fonte: AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS – ANP. Resolução nº 907, de 24 de novembro de 2022

O procedimento industrial para geração de álcool etílico tanto de primeira geração quanto o de segunda geração consiste na premissa da transformação por microrganismos de um carboidrato em etanol. De forma geral, os métodos de produção de primeira e segunda geração diferem na fonte de origem do carboidrato utilizado. No regime de geração primária, também conhecido como etanol primário, produz-se a partir de matérias-primas ricas em açúcares, como a cana-de-açúcar, milho ou beterraba. Já no meio de geração secundário, também chamado de etanol celulósico ou de segunda geração, é produzido a partir de materiais lignocelulósicos como palha, bagaço de cana, serragem e cascas de grãos por exemplo. As diferentes estratégias atingem o mesmo objetivo por meio de métodos distintos onde promovem a fermentação e posteriormente, a destilação. As diferentes concentrações de etanol nas formas hidratada ou anidra podem ser confeccionados através dessas diferentes abordagens já que não isso não está relacionado com a origem da matéria-prima, mas sim com o método de separação empregado.

3.1. Etanol de Primeira Geração.

Para a geração de etanol primário, no Brasil o principal insumo empregado sempre foi a cana-de-açúcar, um cultivo rico em sacarose que se beneficiou do solo e do clima majoritariamente tropical em grande parte do país. Outro insumo que também vem ganhando destaque é o milho, porém ainda em menor fração. Mesmo possuindo maiores quantidades de carboidratos em relação a cana, devido ao caldo ser rico em sacarose, um açúcar de menor complexidade, a produção demanda de menos etapas quando comparado com o amido do milho. Além disso, por ter uma maior produtividade por hectare de plantio, a cana-de-açúcar prevalece sobre o milho na produção de álcool etílico no Brasil (UFV, 2020). Assim, a transformação da cana-de-açúcar em etanol contempla as seguintes etapas: coleta, limpeza, extração, tratamento do caldo, fermentação e destilação.

Antes da mecanização, a prática de queimar grandes lotes de cana-de-açúcar era algo muito comum já que isso facilitava na hora de cortar o plantio e com isso, aumentava a velocidade dos trabalhadores. O problema dessa prática é que além de contribuir para intensificação do efeito estufa, gerava altas perdas de açúcares e biomassa. Por conta desses fatores e a constante pressão por práticas mais sustentáveis, a maioria dos produtores atualmente utilizam de colheitadeiras para realizar a coleta da cana (SANTOS et al., 2012).

Independente do como é realizado a colheita seja mecanizada ou manual, a cana-de-açúcar carrega grandes quantidade de sujeira e necessita ser lavada antes de ser processada. O uso de água é a principal via para realizar esse trabalho, mas intensifica o gasto hídrico e pode causar possíveis perdas de açúcares que acabam sendo dissolvidos pela água. Outro ponto é que a lavagem com água também não retira toda a palha da equação, levando em desperdícios de se reaproveitar esse material. Como alternativa, algumas usinas fazem uso da lavagem a seco, que oferece uma solução mais econômica para os problemas provenientes da água, evitando que matéria vegetal entre no processo e seja desperdiçada (GONÇALES FILHO et al., 2020).

Após a lavagem, a cana passa pela fase de extração que pode ser executada tanto pelo método de moagem quanto por difusão, dependendo dos equipamentos disponíveis na instalação. Ambos os procedimentos têm como objetivo segregar e extrair o componente líquido de seu componente sólido. Pela moagem, a cana-de-açúcar é transportada por meio de esteiras e posteriormente pressionada por rolos mecânicos que retiram o caldo do restante da matéria vegetal. Já na difusão, de maneira simplificada, esse método consiste no transporte da sacarose de dentro para fora da cana com base em diferenças de concentração. Para isso, um líquido de embebição, que pode ser água ou até mesmo caldo diluído, é responsável por realizar esse

transporte no difusor e a partir disso, a sacarose é eventualmente extraída através de repetidos ciclos de extração (CASTRO et al., 2018)

Com o caldo extraído e separado, garantir a purificação do caldo por tratamento é crucial para manter o ambiente adequado para fermentação. Durante a extração, muitas impurezas tanto sólidas assim como solúveis são carregadas juntamente ao caldo e em função disso, a presença de contaminantes não só pode criar incrustações em equipamentos ao longo do tempo, mas também impacta significativamente no fornecimento e acessibilidade dos carboidratos. O tratamento também tem como intuito remover microrganismos indesejados que possam competir pela sacarose no meio fermentativo, evitando que componentes nocivos possam ser gerados prejudicando as leveduras na conversão de etanol (CEBALLOS-SCHIAVONE, 2009). Para prevenir esses problemas, primeiramente o tratamento físico tem como objetivo remover impurezas mais grosseiras e não solúveis. Operações unitárias como ciclones e filtros, são empregados para esse processo de remoção. Após a remoção dos contaminantes sólidos, o caldo é purificado com agentes químicos onde ocorre a precipitação de impurezas solúveis assim como a regularização do pH, mantendo as condições ideais para fermentação. Componentes como óxido de cálcio e ácido fosfórico são alguns exemplos usados pela indústria (ALCARDE, 2022).

Por fim, com o caldo tratado e purificado, microrganismos como leveduras desempenham a função de consumir a sacarose presente no meio e convertê-la em etanol e dióxido de carbono. A fermentação alcoólica é um mecanismo biológico anaeróbico como forma de obtenção de energia para o organismo e, portanto, ocorre na ausência de oxigênio diferentemente da respiração celular. Nesse processo, açúcares como sacarose, são convertidos em energia, resultando na produção de etanol e dióxido de carbono como resíduos metabólicos. O álcool etílico gerado em ausência de oxigênio, não possui utilidade para levedura em termos de energia e conseqüentemente, elevadas concentrações de etanol tornam o ambiente tóxico para as próprias leveduras, diminuindo a eficiência. As leveduras da espécie *Saccharomyces* são as mais utilizadas nas unidades sucroalcooleiras do Brasil podendo tanto realizar respiração aeróbica assim como também obter energia por fermentação na ausência de oxigênio (SILVA, 2010). Além disso, outros subprodutos como metanol e acetatos em concentrações bem menores também podem ser gerados dependendo de condições como temperatura e pH (AMARAL, 2009). No entanto, após a fermentação, o etanol não é obtido em sua forma pura e ainda, muitos outros componentes estão misturado dentro do mosto e com isso, será preciso aplicar processos de separação e purificação posteriormente.

3.2. Etanol de segunda geração

Essa via contém suas particularidades, no entanto, assim como é feito para o etanol de primeira geração como no caso da cana-de-açúcar, o objetivo final é o mesmo, transformar carboidratos em etanol. O que por muito tempo foi visto como resíduo, atualmente é uma alternativa para ampliar a produção usufruindo-se da mesma quantidade de matéria-prima e área de plantio. O etanol secundário utiliza de materiais lignocelulósicos, podendo até mesmo ser componentes residuais de produção primária como matéria prima. As biomassas de modo geral consistem em três principais componentes moleculares sendo eles a lignina, hemicelulose e celulose (DE ARAÚJO MARTINS et al., 2024). Em solo nacional, refinarias como a Raízen por exemplo, utilizam majoritariamente do bagaço e da palha da cana-de-açúcar como recurso para fabricação de etanol de segunda geração. A grande diferença, ao compararmos com processos que envolvem carboidratos como o amido de milho e a sacarose, esses resíduos vegetais são constituídos por macromoléculas complexas e rígidas, que contém açúcares de difícil acesso pela grande maioria dos organismos e por conta disso, a quebra dessas estruturas por etapas de pré-tratamento e hidrólise são necessários para criar um ambiente adequado e prover o acesso a esses carboidratos (MORI, 2015).

O pré-tratamento do material vegetal, consiste em aumentar o acesso para as moléculas de celulose, separando a lignina assim como também causar a ruptura de componentes como a hemicelulose. Esta etapa é crucial para elevar a conversão global do processo, especialmente durante a fase de hidrólise. O uso do pré-tratamento adequado na produção resulta em um aumento significativo na produção de etanol existindo vários tipos de pré-tratamento sendo um dos mais comuns a explosão a vapor, que consiste no uso de vapor de água para adentrar nas fibras da biomassa causando um gradiente de pressão e rompendo ligações químicas (MORI, 2015).

A hidrólise é etapa posterior ao pré-tratamento e princípio chave nessa abordagem e sem isso, não seria possível a fermentação ocorrer da forma devida. De modo geral, existem três tipos de hidrólise que são amplamente empregadas: hidrólise enzimática, hidrólise com ácidos diluídos e hidrólise com ácidos concentrados. A hidrólise com ácido diluído envolve a utilização de ácido sulfúrico para degradar as macromoléculas, quebrando as da celulose e da hemicelulose contidas na biomassa com tempos de reação extremamente breves através de temperaturas e pressões elevadas que são características deste processo, facilitando operações contínuas. Por outro lado, a hidrólise utilizando ácido concentrado necessita de períodos de reação mais longos, apesar de operar em temperaturas mais baixas. Já no método enzimático,

de maneira simplificada, um complexo de enzimas atua para converter a celulose em moléculas menores que possam ser consumidas por organismo menores pelas leveduras (DE ARAÚJO MARTINS et al., 2024).

A fermentação também ocorre de forma similar como acontece com o caldo da cana-de-açúcar contudo, essa etapa possui algumas particularidades exclusivas dessa via. Por conta da composição estrutural da biomassa, açúcares além da glicose também são liberados, muitos deles provenientes da hemicelulose e até mesmo da lignina como a xilose e arabinose por exemplo. Por mais que essas moléculas sejam de estrutura similar à glicose, leveduras da família *Saccharomyces*, não consomem esses componentes de forma eficiente. Para contornar essas limitações, leveduras ou microrganismos geneticamente modificados são introduzidas para elevar a conversão global nessa etapa. Além disso, a fase de pré-tratamento pode gerar compostos como ácidos orgânicos que atrapalham o desenvolvimento das leveduras e por isso, etapas de remoção desses componentes muitas vezes são necessárias, elevando a complexidade do processo (MORI, 2015). Com a fermentação encerrada, o mesmo que acontece na via de geração primária precisa ser aplicado, o etanol produzido está misturado com outros componentes e seu uso como combustível ou como matéria prima depende de métodos que separem e concentrem esse composto químico.

3.3. Equilíbrio Líquido-Vapor

O princípio do equilíbrio líquido-vapor é a base para compreender a separação de misturas líquidas como etanol e água. O equilíbrio líquido-vapor é uma condição na qual se têm simultaneamente as fases líquida e gasosa, com a taxa de evaporação e condensação sendo iguais e portanto, a quantidade de moléculas que se movem da fase líquida para de vapor é equivalente à quantidade de moléculas que se movem do vapor de volta para o líquido. No caso de uma mistura homogênea, mesmo com a troca de massa constante, as concentrações são distintas entre as fases líquida e vapor. Isso acontece por conta das diferentes tendências que cada substância possui em passar para a fase gasosa, o que é denominado de volatilidade. A operação de destilação explora essa diferença de volatilidade o que por sua vez, possibilita separar a mistura em seus componentes individuais (McCABE; SMITH; HARRIOTT, 1993).

A volatilidade de um componente é determinada por sua pressão de vapor em sua forma pura e para sistemas ideais, a lei de Raoult descreve matematicamente esse conceito como sendo:

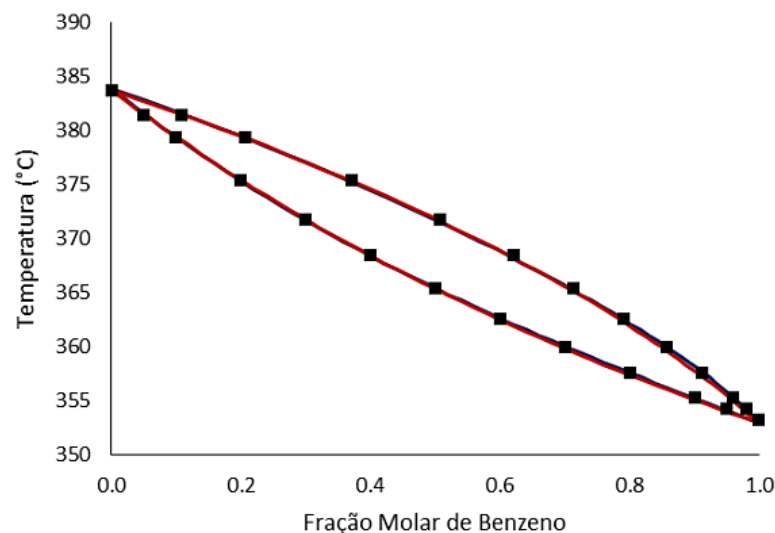
$$P_{total} = \sum_i x_i P_i^* \quad (1)$$

Em que:

- P_{total} = pressão total da mistura
- x_i = fração molar do componente i na fase líquida
- P_i^* = pressão de vapor do componente i puro na temperatura do sistema

Pela equação, é possível perceber que essa lei estabelece que cada componente presente em uma mistura contribui na pressão total do sistema. Dessa forma, se a fração molar de um componente na fase líquida aumentar, consequentemente sua pressão parcial também irá aumentar. Esse comportamento é o que define a volatilidade relativa e permite modelar processos de destilação (McCABE; SMITH; HARRIOTT, 1993). Um exemplo muito comum de um sistema binário próximo da idealidade é a mistura de benzeno e tolueno, ilustrado na Figura 5:

Figura 5: Diagrama de equilíbrio líquido-vapor do sistema benzeno-tolueno



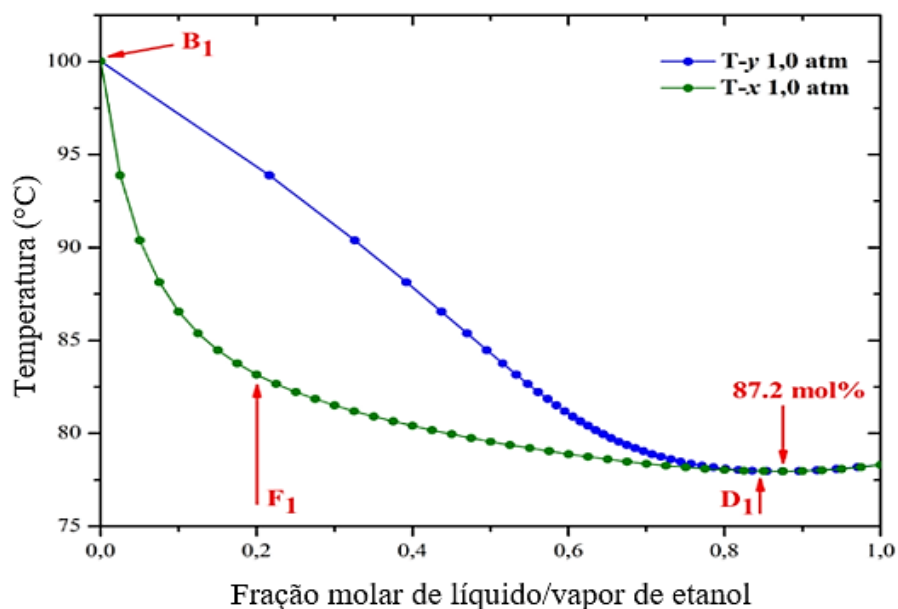
Fonte: YOUNG et al. (2017).

No diagrama, as curvas de bolha e orvalho representam os pontos nos quais a mistura evapora e condensa respectivamente. A região delimitada por ambas as curvas, é onde as fases de líquido e de vapor coexistem e por onde a destilação atua. É possível observar que para uma mesma faixa de temperatura, a composição da fase de vapor será diferente da composição da

fase líquida. Devido essa diferença de volatilidade, a tendência é que o vapor formado possua um percentual maior da substância mais volátil, neste caso o benzeno. Na destilação fracionada, as sucessivas vaporizações dentro dos estágios da coluna, elevam cada vez mais a concentração do componente mais volátil e com isso, no topo se alcança um produto com patamar próximo de 100% de pureza. No entanto, em sistemas azeotrópicos, por conta da composição da fase de vapor ser a mesma da líquida, não ocorre esse aumento de concentração gradual ao longo da coluna, o que por sua vez impossibilita separar os componentes apenas por destilação (McCABE; SMITH; HARRIOTT, 1993).

Por mais que a lei de Raoult permita calcular e apresente uma boa aproximação da pressão de vapor na teoria, a grande maioria das misturas reais não se comportam de maneira ideal e apresentam desvios relevantes. O motivo para isso é que, as forças intermoleculares entre as moléculas podem ser maiores ou menores quando comparados com suas formas puras, resultando até mesmo em casos mais peculiares como os dos azeótropos. A Figura 6 ilustra o comportamento azeotrópico da mistura de etanol-água:

Figura 6: Diagrama de equilíbrio líquido-vapor do sistema etanol-água a 1 atm



Fonte: Adaptado de BATTISTI et al. (2019).

Nesse caso, a temperatura de ebulição do azeótropo é menor do que a da água e o do etanol puros. No diagrama de fase, é possível visualizar que esse comportamento azeotrópico ocorre quando se alcança um percentual na faixa dos 87% em fração molar de etanol ou, em 95% em massa de etanol aproximadamente. A partir desse ponto, a composição de água e etanol

entre as fases no equilíbrio, será sempre constante, impossibilitando a separação completa de seus componentes. Pelo diagrama, também é possível perceber que em uma destilação simples, a partir de uma alimentação (F1) com 20% em mol de etanol, seriam gerados água como produto de fundo (B1) e etanol em concentração próxima do ponto azeotrópico (D1).

Matematicamente, é possível ainda representar este comportamento pela fórmula de Raoult no entanto, para descrever de maneira mais aproximada com a realidade, coeficientes de atividade são incrementados na fórmula com intuito de considerar essas interações intermoleculares.

$$P_{total} = \sum_i x_i \gamma_i P_i^* \quad (2)$$

Em que:

- P_{total} = pressão total da mistura
- x_i = fração molar do componente i na fase líquida
- γ_i = coeficiente de atividade
- P_i^* = pressão de vapor do componente i puro na temperatura do sistema

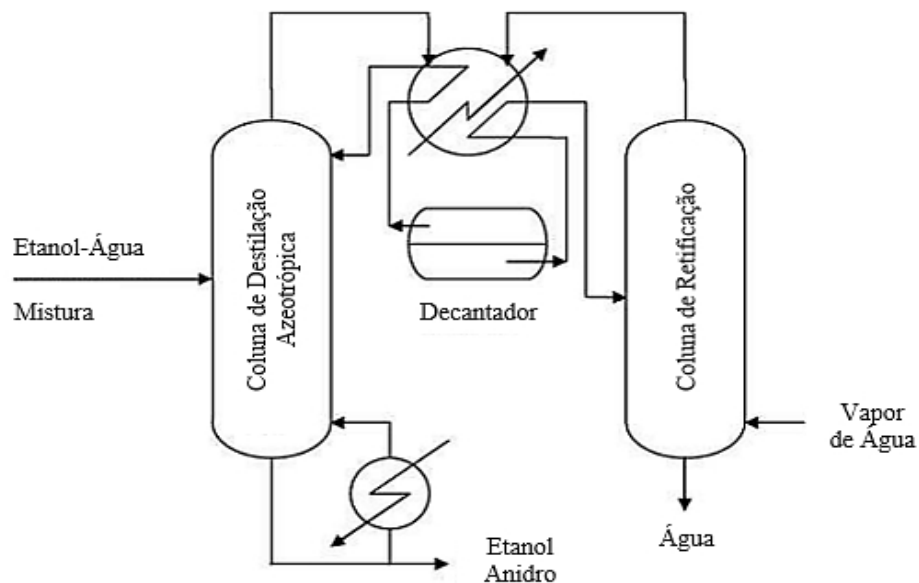
Modelos como de Wilson e NRTL (*Non-Random Two-Liquid*), são alguns dos modelos usados para estimar o valor do coeficiente de atividade e prever de maneira mais precisa o comportamento de misturas não ideais. Além de modelos que se baseiam na Lei de Raoult, as equações de estado como a de SRK (Soave-Redlich-Kwong), também são utilizadas para descrever sistemas mais complexos. De forma geral, a grande diferença é que as equações de estado melhor descrevem o estado de equilíbrio líquido-vapor enquanto modelos com coeficientes de atividade são mais adequados para misturas líquidas (LOULI; TASSIOS, 2000).

Como demonstrado, é essencial visualizar e entender o princípio do equilíbrio líquido-vapor para compreender os desafios enfrentados para purificar o etanol. Alterar parâmetros como a pressão e temperatura, embora possa alterar o ponto de ebulição do azeótropo, não elimina a sua existência. Por isso, contornar essas limitações termodinâmicas são algumas das estratégias implementadas no setor e assim, separar e purificar substâncias que formam azeótropos como o etanol.

3.4. Destilação Azeotrópica

A forma mais antiga empregada para separar misturas que formam azeótropos, é a destilação azeotrópica. A maneira mais simples de contornar-se esse problema é adicionando um terceiro componente químico na mistura original, denominado de agente de arraste ou solvente. Sua função é interagir e modificar o equilíbrio líquido-vapor da mistura original, possibilitando a coleta dos componentes originais de maneira individual. Como já mostrado na curva de equilíbrio de etanol-água, a formação desse azeótropo ocorre na faixa dos 95% em massa de etanol, para elevarmos ainda mais a concentração de etanol, substâncias como benzeno ou ciclo-hexano são inseridas no processo com intuito de interagir e retirar a água para fora do etanol (McCABE; SMITH; HARRIOTT, 1993; PERRY; GREEN, 2008). A Figura 7 ilustra o diagrama da destilação azeotrópica para mistura de etanol-água:

Figura 7: Diagrama de destilação azeotrópica para mistura de etanol-água



Fonte: Adaptado de KUMAR et al. (2010).

O procedimento da destilação azeotrópica do etanol embora varie de configuração, a ideia central é a mesma onde a operação é feita através da interação entre duas colunas com o auxílio de um decantador. A coluna de alimentação, no qual o etanol-água já está em composição azeotrópica, tem o objetivo de elevar a concentração de etanol retirando a água da jogada e para isso, introduz-se uma substância nova juntamente a mistura original. Compostos

químicos como o benzeno ou ciclo-hexano, interagem com a água e o etanol modificando seu equilíbrio líquido-vapor original formando um novo azeótropo triplo. Esse novo azeótropo composto do solvente, água e etanol possui um ponto de ebulição menor que o do azeótropo original, reduzindo a tendência da água e do etanol de interagirem apenas entre si conforme a temperatura diminui ao longo da coluna. (PERRY; GREEN, 2008; KUMAR et al., 2010).

A formação desse azeótropo ternário é crucial para promover a separação efetiva, pois, além de carregar a água em sua composição, sua presença modifica o equilíbrio líquido-vapor original alterando a forma como cada substância ficará distribuída dentro do sistema. Assim, a volatilidade relativa do etanol é alterada e com isso, tornando-o mais propenso a se desprender do azeótropo e, eventualmente, condensar por conta das temperaturas menores nas regiões mais altas da coluna (PERRY; GREEN, 2008; KUMAR et al., 2010). A existência e o controle de refluxo nesse processo também é um ponto essencial para aumentar a frequência das trocas de massa entre o vapor e líquido, promover uma maior eficiência do processo e evitar que grandes quantidades de etanol sejam perdidas (McCABE; SMITH; HARRIOTT, 1993).

O vapor proveniente da coluna de alimentação é condensado e direcionado para o decantador, onde a separação das fases líquidas ocorre. Uma dessas fases, conhecida como fase orgânica, será composta de etanol e solvente enquanto a outra fase, será majoritariamente de água com alguns resquícios de solvente e etanol. A fase aquosa no decantador é deslocada para uma segunda coluna, possibilitando recuperar partes do solvente e etanol dissolvidos nessa fase e com isso, evitar grandes perdas. Em contrapartida, a fase orgânica volta para segunda coluna onde o etanol retido na fase orgânica pode ser recuperado e obtido como produto de fundo. Para o etanol, essa destilação é na realidade uma etapa preparatória no qual a sua condensação na fase orgânica é a parte chave desse procedimento. Sem a reciclagem das fases, o procedimento seria extremamente ineficiente e grandes quantidade de etanol e solvente seriam desperdiçadas (PERRY; GREEN, 2008; KUMAR et al., 2010).

A destilação azeotrópica, portanto, é uma técnica pioneira em separar misturas que normalmente não poderiam ser separadas por destilação simples. Agentes de arraste além de necessários, devem ser escolhidos de acordo com suas propriedades físico-químicas e interações com a mistura de alimentação. Alguns critérios para a seleção dos agentes de arraste são: baixo custo, baixa toxicidade, facilidade de separação dos componentes originais, compatibilidade química e física com a mistura. A destilação azeotrópica por mais que ainda seja amplamente empregada, é um processo complexo e desafiador, que envolve um alto consumo de energia e do manejo de substâncias perigosas, mas que por muito tempo ofereceu

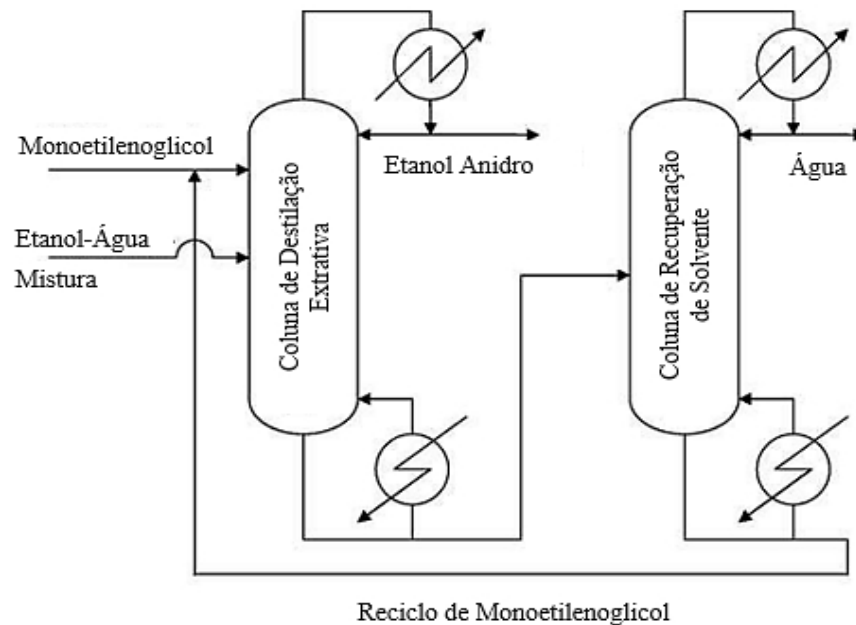
uma solução para a indústria química e de biocombustíveis na desidratação de componentes químicos, sendo um desses o etanol.

3.5. Destilação Extrativa

Na destilação extrativa, diferentemente da azeotrópica onde o solvente forma um novo composto com o etanol e a água, esse método de purificação utiliza de uma substância química sem gerar novos azeótropos dentro do sistema. Essa técnica não é apenas aplicada para separar compostos azeotrópicos. Misturas mais simples nos quais os componentes possuam volatilidades muito próximas entre si, normalmente apresentam desafios maiores na destilação convencional e com isso, mais estágios e até mesmo uma taxa de refluxo maior podem ser necessários por exemplo, tornando o processo mais caro e ineficiente. A destilação extrativa se revela como uma alternativa para contornar esses problemas, seja para separar substâncias com volatilidades muito próximas como também, para purificar e desidratar agentes químicos como o etanol (WANG et al., 2024; PERRY, 2008)

Na destilação extrativa, componentes químicos como o monoetilenoglicol, um dos principais utilizados nesse processo, possuem pontos de ebulição muito altos, onde dificilmente se evaporam. Esses solventes atuam no processo modificando a volatilidade relativa dos componentes originais, aumentando a distância desses valores e assim, facilitando a separação entre eles. No caso da mistura entre etanol e água, o objetivo nessa destilação é reduzir a tendência das moléculas de água de evaporarem para que assim, o etanol possa se desprender mais facilmente e alcance o topo da coluna. Por isso, a escolha do agente extrator ideal é crucial para eficácia do procedimento, já que sua função é interagir e reter o máximo água no fundo da coluna. (WANG et al., 2024; PERRY, 2008). A Figura 8 ilustra o diagrama da destilação extrativa para mistura de etanol-água:

Figura 8: Diagrama de destilação extrativa para mistura de etanol-água



Fonte: Adaptado de KUMAR et al. (2010).

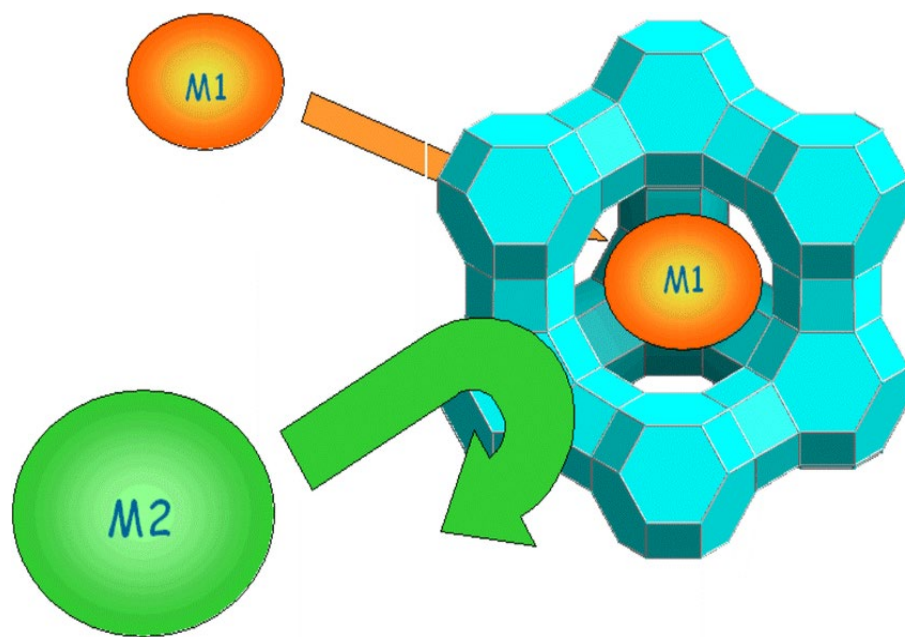
De forma geral, a configuração desse processo também utiliza da interação de duas colunas assim como na destilação azeotrópica. No caso, o monoetilenoglicol que atuará como o agente extrator, é inicialmente inserido juntamente com a mistura de etanol e água na primeira coluna. A interação com o monoetilenoglicol irá alterar a volatilidade dos componentes iniciais, favorecendo a vaporização do etanol, que é então coletado no topo da coluna. Já a água, se tornará menos volátil e ficará retida com o monoetilenoglicol na seção inferior da coluna. Após a separação dos componentes principais, a corrente de fundo contendo água e monoetilenoglicol, é direcionada para uma segunda coluna com intuito de recuperar o agente extrator. Nessa coluna de recuperação, água será removida como produto de fundo enquanto o monoetilenoglicol, será reinserido de volta para primeira coluna (SOUZA et al., 2021; WANG et al., 2024; PERRY, 2008).

Diferentemente do que ocorre na destilação azeotrópica, esse processo permite com que o etanol seja separado sem a formação de um novo azeótropo, não necessitando de decantadores e taxas de refluxo elevadas. A destilação extrativa, portanto, segue um fluxo contínuo, onde a introdução do agente extrator promove a separação de componentes com volatilidades muito próximas, onde a recuperação do solvente minimiza o desperdício de material e a necessidade de energia adicional.

3.6. Peneiras Moleculares

Outro método utilizado para separar componentes de misturas azeotrópicas são as peneiras moleculares. Em geral, esse método é visto como bom substituto na purificação de etanol já que não depende de agentes químicos externos em seu processo, ao contrário do que acontece nas destilações azeotrópica e extrativa. As peneiras moleculares são compostas de materiais cerâmicos, dispostos em uma rede tridimensional de aluminossilicatos, diferenciando-se de outros materiais microporosos por possuírem capacidades específicas de adsorção. Por conta de sua configuração estrutural e das forças Van der Waals, moléculas menores e com maior afinidade pelo material ficam adsorvidas na superfície enquanto componentes maiores e com menor atração, fluem livremente. (CHEN et al., 2014; FARHAN et al., 2022; EPRIKASHVILI et al., 2015). A figura 9 demonstra esse mecanismo de atuação:

Figura 9: Princípio de atuação das peneiras moleculares



Fonte: EPRIKASHVILI; KORDZAKHIA; ANDRONIKASHVILI (2015).

Durante a operação, a mistura de etanol e água é alimentada na forma de vapor e direcionada para as peneiras moleculares. No caso, a alimentação do sistema é feita através de um leito cilíndrico onde os poros das peneiras nessa operação possuem diâmetros de aproximadamente $3\text{\AA}$. O motivo para isso é que as moléculas de água possuem diâmetros menores de aproximadamente $2,8\text{\AA}$ e em contrapartida, as moléculas de etanol são maiores com

diâmetros na faixa dos 4,5Å. Quando a corrente gasosa contendo o etanol e a água passa pelo leito de adsorção, as moléculas de água presentes vapor, por serem menores, conseguem ser capturadas nos poros enquanto as moléculas de etanol fluem livremente em direção à saída. Além disso, o tamanho molecular não é o único fator que favorece a adsorção da água. As forças intermoleculares entre o material da peneira e a água juntamente com o gradiente de concentração gerado pela adsorção contínua no sistema, incentiva que as moléculas de água se movimentem em direção aos poros das peneiras (CHEN et al., 2014; FARHAN et al., 2022; EPRIKASHVILI et al., 2015).

Ao contrário das destilações, a desidratação de etanol com peneira molecular não é um processo 100% contínuo e eventualmente, demanda de regeneração. A regeneração, é uma etapa necessária onde as peneiras são submetidas quando seu leito adsorção alcança sua capacidade máxima de retenção de água. Nessa etapa, o material adsorvente é submetido a altas temperaturas e vácuo para remover a água retida nos poros. Normalmente, a regeneração também utiliza de gases como nitrogênio, argônio e até mesmo o próprio etanol anidro gerado para auxiliar na remoção de água dos poros. No entanto, a regeneração não é isenta de problemas e possui alguns pontos negativos, um deles é o alto consumo de energia associado as altas temperaturas. Outro ponto de destaque, é manter as condições de baixa pressão e vácuo ideais para remoção efetiva da água o que por sua vez, contribui para o aumento do gasto de energia e complexidade de operação. Embora o processo de regeneração de peneiras moleculares seja muito intensivo em energia, o consumo global de energia pode ser mais eficiente quando comparado a métodos de purificação mais tradicionais, como destilação azeotrópica (CHEN et al., 2014; FARHAN et al., 2022; EPRIKASHVILI et al., 2015).

3.7. Pervaporação

As membranas semipermeáveis são barreiras físicas que desempenham a função de limitar ou bloquear o fluxo de determinados componentes químicos tanto gasosos ou líquidos. Devido a essa propriedade, existe uma grande demanda no uso de membranas em processos envolvendo filtração, osmose e purificação de compostos químicos. A composição estrutural dessas membranas assim como as propriedades físico-químicas dos componentes químicos são determinantes para separação adequada por essa via. Diferentemente das peneiras moleculares que são materiais com poros de tamanhos homogêneos, nas membranas de pervaporação, os componentes adentram sua estrutura sendo guiados pela difusão molecular (STRATHMAN, 1981; HASEGAWA et al., 2021; PERRY; GREEN, 2008).

Segundo Perry e Green (2008), as membranas de modo geral, separam os componentes em três etapas sendo elas a sorção, difusão e dessorção. Inicialmente durante a sorção seletiva, as moléculas que possuem maior afinidade química com o material da membrana, serão sorvidas na superfície. Após a sorção, as moléculas dissolvidas se transportam para uma região de menor concentração de acordo com a lei de Fick. Essa lei descreve o transporte por difusão através de membranas densas, onde o fluxo é governado por gradientes de concentração (STRATHMANN, 1981; LIU; JIN, 2021). A equação que descreve esse mecanismo é descrita por:

$$J = -D \frac{dC}{dx} \quad (3)$$

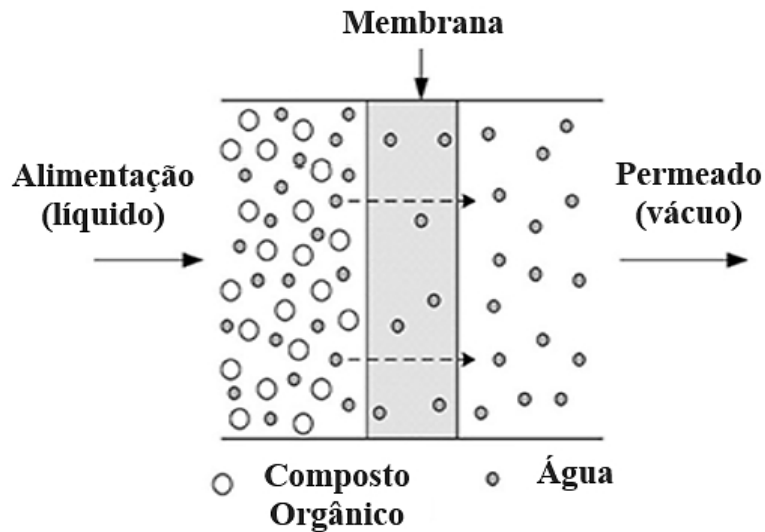
Onde:

- $J = \text{fluxo de massa (mol/m}^2\text{s)}$;
- $D = \text{coeficiente de difusão (m}^2\text{/s)}$;
- $\frac{dC}{dx} = \text{gradiente de concentração através da membrana}$.

Assim, a difusão seletiva nessa etapa ocorre devido às diferenças de solubilidade e mobilidade das moléculas dentro da membrana. Por fim, a dessorção ocorre no lado permeado, onde as moléculas se desprendem e são liberadas no meio. Essa capacidade das moléculas conseguirem atravessar a estrutura da membrana é o principal fator que distingue as membranas semipermeáveis das peneiras moleculares (LIU; JIN, 2021; XIANGLI et al., 2007; PERRY; GREEN, 2008).

Especificamente, a pervaporação é um método de separação de membranas que junta os conceitos de permeação e vaporização. É similar ao procedimento convencional de separação por membranas que também decorre em três partes. Durante o procedimento, dependendo das características físico-químicas, o componente químico que tiver maior afinidade com a membrana, é preferencialmente sorvido na superfície. Diante disso, a difusão passa a ser responsável pelo transporte no interior da membrana e que no caso da pervaporação, ocasionado principalmente pela diferença de pressão e potencial químico entre os lados de alimentação e do permeado. Por fim, no lado do permeado, o componente difundido pela membrana vaporiza devido à baixa pressão promovida por vácuo ou na utilização de um gás inerte (PERRY; GREEN, 2008; LIU; JIN, 2021; NEEL; APTEL; CLEMENT, 1985). O fenômeno pode ser visualizado pela Figura 10, que ilustra o processo de pervaporação.

Figura 10: Processo de pervaporação



Fonte: Adaptado de KARIMI et al. (2021).

Diferentemente de membranas utilizadas em osmose em que a diferença de concentração de solutos é suficiente para gerar um fluxo contínuo, na pervaporação, o gradiente de pressão não é apenas um facilitador, mas também uma condição necessária para operação. No lado do permeado, a dessorção decorrente da vaporização, só é possível devido a existência de um regime de baixa pressão que mantém as condições necessárias para o transporte ocorrer. Com isso, sem a existência da diferença de pressão entre os lados de alimentação e permeação, a pressão parcial dos componentes se equilibraria e impediria a continuidade do fluxo através da matriz da membrana. O gradiente de pressão no lado permeado é uma condição fundamental que diferencia a pervaporação de outros procedimentos envolvendo membranas que se baseiam exclusivamente em diferenças de concentração para o mantimento de um fluxo contínuo, em que os componentes mantêm o estado líquido durante todo o processo (NEEL; APTEL; CLEMENT, 1985; LIU; JIN, 2021; KALYANI et al., 2008).

Os principais materiais utilizados na fabricação das membranas de pervaporação variam dependendo da sua finalidade, geralmente são feitas a partir de materiais poliméricos ou inorgânicos. Membranas hidrofílicas, por exemplo, interagem preferencialmente com moléculas polares como água e são empregadas na desidratação de misturas. Por outro lado, membranas organofílicas são projetadas para interagir com substâncias orgânicas, sendo mais adequadas para extração de solventes orgânicos em soluções aquosas (KALYANI et al., 2008; NEEL; APTEL; CLEMENT, 1985; PERRY; GREEN, 2008).

Para o etanol hidratado, o uso de membranas hidrofílicas é peça chave para se remover a água remanescente e gerar sua versão anidra. De acordo com Liu et al. (2021) e Kalyani et al. (2008), materiais como o PVA (poliacetato de vinila) e o alginato de sódio, possuem uma forte afinidade por moléculas de água devido à presença de grupos hidroxilas em suas estruturas moleculares. Nesse caso, a água seria preferencialmente sorvida, difundida através da membrana e por fim, removida na forma de vapor no lado de permeação, deixando o etanol enriquecido no lado de alimentação.

Por outro lado, o procedimento inverso também é possível. Segundo Xiangli et al. (2007), procedimentos de pervaporação com intuito de remover o etanol durante a fermentação, vem atraindo a atenção de pesquisadores. Durante a etapa de fermentação, processos de pervaporação que removam o etanol, podem promover uma maior eficiência na conversão de etanol ao remover a toxicidade do meio e impedir a inibição dos microorganismos fermentadores. Membranas organofílicas como as do polímero de PDMS (polidimetilsiloxano), podem ser projetadas para retirar moléculas orgânicas, como o etanol por exemplo, em misturas aquosas. A cadeia primária do PDMS por conter grupos metil em sua estrutura química, é um composto que favorece interações com moléculas apolares.

A pervaporação é um método de separação de que se destaca por ser uma alternativa promissora aos métodos mais convencionais. Por operar de forma contínua em baixas temperaturas e por também não utilizar de agentes químicos externos, torna o processo mais atrativo para aplicações de larga escala. Com a evolução contínua no desenvolvimento de novos materiais para fabricação dessas membranas, possuem um grande potencial para alavancar a eficiência e sustentabilidade de operações industriais

4. ESTUDOS DE CASO E ANÁLISE DE DADOS

4.1. Eficiência Energética

Um dos critérios mais definitivos na avaliação das técnicas de separação de etanol e água é o gasto de energia total. Para o setor sucroalcooleiro, uma planta que produz etanol anidro e opte pela escolha que possua uma maior eficiência de energia não apenas irá ter benefícios econômicos, mas eventualmente um menor consumo de materiais em seu processo. Para reforçar essa análise, é fundamental verificar estudos de caso que exploram esse quesito. As implementações e os resultados demonstrados a seguir, relatam e comprovam a superioridade da pervaporação no âmbito energético e por isso, devem ser levados em consideração para produção de etanol anidro.

Nesse sentido, no estudo realizado por Miranda et al. (2020), a ideia principal foi comparar processos de destilação azeotrópica e extrativa para produção de etanol anidro com auxílio do simulador *Aspen Plus*. Na simulação, a mistura de etanol-água utilizada na alimentação de ambos os procedimentos era composta de 0,896 de etanol em fração molar e submetida a uma vazão de 100 kmol/h na pressão de 1 atm. O cicloexano foi empregado como agente de separação na destilação azeotrópica e o monoetilenoglicol na destilação extrativa. Na destilação extrativa, a estrutura do processo consistiu em duas colunas com reciclagem de solvente e, na destilação azeotrópica, duas colunas com um decantador para separar a fase líquida da orgânica.

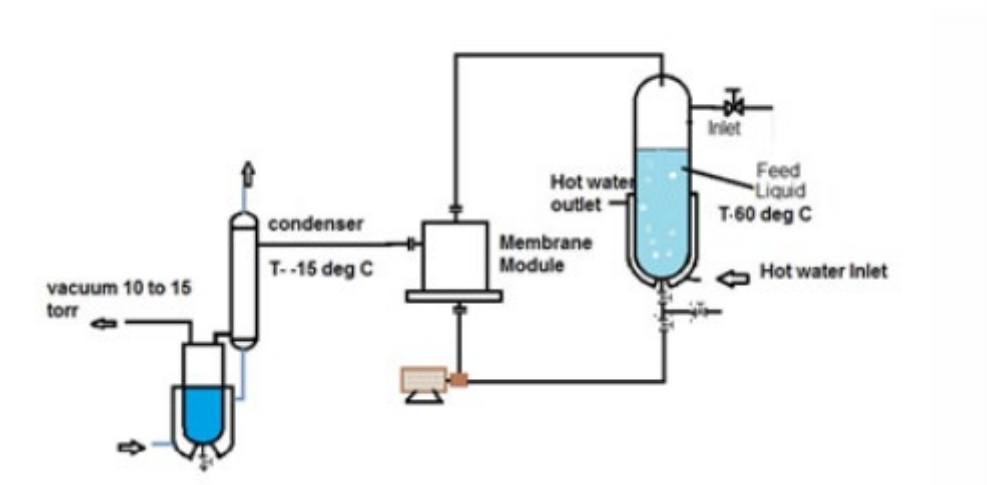
A comparação entre os dois processos de destilação para produção de etanol anidro revelou diferenças significativas no consumo de energia. Ambas as abordagens foram capazes de purificar o etanol de acordo com as normas da ANP (Agência Nacional de Petróleo). Os resultados indicaram que a destilação azeotrópica é mais intensiva em seus gastos de energia, totalizando um valor de 4.680,3 kW, enquanto a destilação extrativa apresentou um consumo de 1.928,2 kW. O alto consumo de energia da destilação azeotrópica era esperado já que no procedimento, novos azeótropos são formados pela interação do cicloexano/benzeno com a mistura de etanol e água o que por sua vez, aumenta a complexidade do procedimento. A separação quando feita através dessa abordagem, necessita-se da utilização de um decantador para e reciclar o cicloexano/benzeno e separar as fases líquidas orgânica e aquosa obtidas na saída da primeira coluna. Mesmo com o decantador reciclando o solvente, o gasto de energia para manter seu funcionamento revelou ainda sim ser elevado. Além disso, a alta taxa de refluxo inerente dessa abordagem é também um grande fator que contribuiu bastante. Por outro lado, a

destilação extrativa demonstrou consumir menos energia devido ao uso do monoetileno glicol no sistema. Esse composto por ser capaz de alterar a volatilidade relativa, facilita a separação da água do etanol sem formar novos azeótropos com a mistura original, eliminando o uso de decantadores e altas taxas de refluxo. Logo, os resultados deste estudo reforçaram que a destilação extrativa é uma alternativa mais atrativa no âmbito energético quando comparada com a destilação azeotrópica convencional embora, ambos os métodos sejam viáveis para produção do etanol purificado

Já no estudo realizado por Nangare et al. (2024), fez-se uma comparação direta dos processos de pervaporação e do uso de peneiras moleculares. O objetivo principal foi avaliar as diferenças no consumo de energia entre estes dois métodos em uma planta piloto com capacidade de cem mil litros de produção de etanol anidro. Os experimentos foram feitos em laboratório com o intuito de comprovar que a pervaporação é um método mais eficiente no consumo de energia em relação as peneiras moleculares na purificação de etanol.

Para a pervaporação, os autores utilizaram de uma membrana hidrofílica de PVA-PAN, denominada de P64 PEPSI C4064.1C, com propósito de retirar a água de uma mistura inicialmente contendo 95% em volume de etanol e 5% em água. No experimento, o tanque de alimentação contendo a mistura foi inicialmente aquecido até os 60C e submetido a uma baixa pressão de 10 a 15 torr no lado permeado, temperatura e pressão no qual identificaram como ideais para maximização do fluxo necessários para possibilitar a separação. Através do módulo onde a membrana está localizada, a água é coletada na forma de vapor no lado permeado e posteriormente condensada, enquanto o etanol retido foi reciclado até o tanque de alimentação atingir os níveis de pureza ideal. A Figura 11 ilustra o procedimento realizado pelos autores.

Figura 11: Configuração do experimento de pervaporação



Fonte: NANGARE et al. (2024).

Em contrapartida, no procedimento com peneiras moleculares, os autores utilizaram de dois recipientes contendo as peneiras, uma para desidratação e outra de regeneração. A alimentação foi feita na forma de vapor no recipiente desidratação, cujo seu papel foi de adsorver as moléculas de água e permitir a passagem do etanol. Quando o leito de adsorção atingiu o seu máximo da capacidade de retenção, o segundo recipiente foi usado enquanto o primeiro faria a regeneração com auxílio de um vácuo e uma pequena quantidade de etanol.

Os resultados do experimento revelaram que a pervaporação consumiu significativamente menos energia do que o processo de peneiras moleculares. Para a planta piloto avaliada, o consumo de vapor no processo de pervaporação foi de 10.500 kg/dia de vapor de baixa pressão, enquanto no processo por peneiras, a demanda foi de 50.500 kg/dia de vapor de alta pressão. Em termos de energia elétrica, a pervaporação demonstrou gastar 76 kW de potência, ao contrário dos 270 kW nas peneiras moleculares. Essa eficiência é atribuída ao fato de que a pervaporação utilizou de vapores de baixa pressão e não precisou ser regenerada. Além disso, os autores descreveram que a configuração do processo de pervaporação no experimento, foi mais simples não necessitando do uso de equipamentos adicionais, como torres de resfriamento, ventiladores e compressores, o que por sua vez reduz as taxas de manutenção constante e complexidade de operação em escala industrial. Sendo assim, foi possível observar de acordo o estudo, a pervaporação mostrou ser uma alternativa superior às peneiras moleculares na separação de etanol-água, oferecendo uma solução mais eficiente e econômica.

Tendo o vista os estudos de caso apresentados, foi possível realizar uma comparação da demanda energética entre estes quatro métodos de separação. Ao analisar as informações fornecidas pelos artigos, padronizando os resultados sobre uma métrica comum foi o melhor

caminho para verificar a eficiência de cada abordagem. Independente da escala de produção, analisando pela quantidade de energia consumida em mega joule por quilograma de etanol anidro produzido, permiti saber qual destas quatro técnicas consegue ser mais eficiente nesse quesito. Visto que ambos os experimentos possuem suas particularidades, mas que utilizaram de concentrações de etanol em mol e volume próximas do ponto de azeotropia com a água, a comparação é válida apenas para fornecer uma análise preliminar da eficiência energética relativa entre os processos. No estudo de Miranda et al. (2020), foram fornecidos os valores de vazão, fração molar e sabendo que a massa molar do etanol é de 0,046 kg/mol (NCBI, 2025), foi possível obter o valor de vazão mássica de etanol em que:

$$\dot{m}_{etanol} = \dot{n} \cdot y_{etanol} \cdot M_{etanol} \quad (4)$$

Onde:

- $\dot{n} = 100 \text{ kmol} / h$
- $y_{etanol} = 0,896$
- $M_{etanol} = 46,07 \text{ g/mol} = 0,04607 \text{ kg/mol}$

Substituindo:

$$\dot{m}_{etanol} = 100 \cdot 10^3 \text{ mol/h} \cdot 0,896 \cdot 0,04607 \text{ kg/mol} \quad (5)$$

$$\dot{m}_{etanol} = 4127,872 \text{ kg/h} \quad (6)$$

Com o valor de massa de etanol gerado e com os valores de potência obtidos na simulação de Miranda et al. (2020) para a destilação azeotrópica de 4680,3 kWh/h e para extrativa de 1928,2 kWh/h, determinou-se o consumo energético em kWh/(kg de etanol anidro). Para destilação azeotrópica têm-se que:

$$E_1 = \frac{4680,3 \text{ kWh/h}}{4127,872 \text{ kg/h}} = 1,1338 \text{ kWh/kg de etanol} \quad (7)$$

Já para destilação extrativa têm-se que:

$$E_2 = \frac{1928,2 \text{ kWh/h}}{4127,872 \text{ kg/h}} = 0,4671 \text{ kWh/kg de etanol} \quad (8)$$

Já para o estudo de Nangare et al. (2024), sabemos que a planta piloto descrita no experimento possui capacidade para cem mil litros por dia e a densidade do etanol de acordo com a IUPAC é de 0,789 kg/L e com isso, foi possível determinar a vazão mássica a partir da equação:

$$\dot{m}_{etanol} = \dot{v} \cdot \rho_{etanol} \cdot y_{etanol} \quad (9)$$

Onde:

- $\dot{v}_{etanol} = 100000 \text{ L/di a}$
- $\rho_{etanol} = 0,789 \text{ kg/L}$
- $y_{etanol} = 0,95$

Substituindo:

$$\dot{m}_{etanol} = 100000 \text{ L/di a} \cdot 0,789 \text{ kg/L} \cdot 0,95 = 74955 \text{ kg/di a} \quad (10)$$

Calculando a energia diária gasta pelos dois procedimentos e dividindo pelo valor de vazão têm-se que para as peneiras moleculares:

$$E_3 = \frac{270 \text{ kW} \cdot 24 \text{ horas/di a}}{74955 \text{ kg/di a}} = 0,0864 \text{ kWh/kg de etanol} \quad (11)$$

Já para a pervaporação, têm-se que:

$$E_4 = \frac{76 \text{ kW} \cdot 24 \text{ horas/di a}}{74955 \text{ kg/di a}} = 0,0249 \text{ kWh/kg de etanol} \quad (12)$$

Assim, pode-se condensar os respectivos valores na Tabela 2, que demonstra de forma mais simplificada esses resultados e a partir disso, calcular o gasto de energia relativo:

$$\text{Gasto de energia relativo} = \frac{E_i}{E_4} \quad (13)$$

Tabela 2 – Comparação de consumo energético

Processo	Potência (kW)	Energia por kg de Etanol (kWh/kg)	Gasto de energia relativo	Fonte
Destilação Azeotrópica	4.680,30	1,1338	45,41	Miranda et al. (2020)
Destilação Extrativa	1.928,20	0,4671	18,70	Miranda et al. (2020)
Peneiras Moleculares	270	0,0864	3,46	Nangare et al. (2024)
Pervaporação	76	0,0249	1,00	Nangare et al. (2024)

Fonte: Dados adaptados de Miranda et al. (2020), Nangare et al. (2024)

Através da análise destes estudos de caso, é possível perceber que olhando apenas para a etapa da purificação do etanol, existe sim uma discrepância considerável da pervaporação em relação as outras técnicas de purificação, sendo esta, a mais eficiente no quesito energético. É importante ressaltar que esta é uma análise preliminar do consumo de energia baseado nos estudos de caso apresentados. O intuito é apenas dar um parâmetro geral quanto ao gasto de energia das diferentes abordagens na purificação de etanol. Condições de operação como composição da mistura inicial, temperatura, pressão, variam dependendo da instalação e por mais que esses números forneçam uma base comparativa, não devem ser tratados como resultados absolutos. Além disso, os estudos de caso apresentados trabalharam com concentrações de etanol e água muito próximos do ponto de azeotropia, partindo do pressuposto que o etanol já tenha sido previamente destilado em uma coluna inicial, não representando de fato a realidade para um processo industrial.

No entanto, no estudo de Morigami et al. (2001), a planta de pervaporação além de ter sido um sucesso sendo a primeira implementação comercial da tecnologia em larga escala, também reforçou na prática de que essa é uma tecnologia mais eficiente em energia na separação e purificação de etanol. Outros compostos como metanol e álcool isopropílico também alcançaram teores pureza elevados conforme relatado. O projeto teve como intuito a criação de uma planta de multiuso e demonstrar que um sistema com uso da pervaporação, não apenas é capaz de purificar compostos orgânicos alcoólicos, mas também, relatar os benefícios associados no uso dessa tecnologia. A descrição do formato modular das membranas de zeólita de NaA, fabricadas através de um processo síntese hidrotérmica sobre um suporte tubular

poroso, foram as que apresentaram os melhores resultados de permeação e seletividade para a água e possibilitaram na purificação de uma mistura com 90% em peso de etanol. A quantidade de energia consumida por quilograma de etanol produzido também pode ser calculada para fins de comparação e análise. Com uma capacidade de produção 515 litros de etanol anidro por hora, consumo de energia elétrica de 35 kWh/h e sabendo que a densidade do etanol é de 0,789 kg/L (NCBI, 2025), observa-se que:

$$E_5 = \frac{35 \text{ kWh/h}}{515 \text{ L/h} \cdot 0,789 \text{ kg/L}} = 0,086 \text{ kWh/kg de etanol} \quad (14)$$

Como resultado, a implementação da pervaporação conforme relatado por Morigami et al. (2001), o consumo de energia mostrou estar de acordo com os resultados experimentais apresentados por Nangare et al. (2024), que complementam e validam mostrando que a pervaporação além de ser viável em escala comercial, evidencia resultados superiores em condições experimentais controladas. Apesar das diferenças entre os valores que estão associados quanto a escala, design das membranas e condições específicas de operação, ambos os estudos apontaram o principal ponto, que a pervaporação é mais eficiente no consumo de energia elétrica para produção de etanol anidro. Embora o artigo não mencione explicitamente, o módulo de pervaporação possibilitaria uma maior flexibilidade em sua corrente de alimentação visto que o NaA, material que compõe a membrana, possui alta afinidade com a água e é capaz de desidratar misturas com composições maiores de água (HASEGAWA et al., 2021; LIU; JIN, 2021).

Implementações híbridas em que colunas de destilação e pervaporação atuem de forma conjunta também são estudadas para aplicação em larga escala como forma de melhorar o gasto energético. Enquanto a coluna inicial faria o trabalho mais intensivo de retirar a maior parte da água da mistura inicial, a pervaporação funcionaria como filtro final com intuito de remover o restante da água de forma a aumentar a durabilidade da membrana. Através da pesquisa realizada por Kunnakorn et al. (2013), o consumo de energia foi analisado em processos de separação e diferentes configurações, mais especificamente, para a mistura de etanol-água. Utilizando de modelos e simulações, o estudo fez a comparação da destilação azeotrópica convencional contra um sistema de destilação híbrido ligado com uma membrana hidrofílica de pervaporação. Os autores avaliaram a viabilidade econômica do uso de membranas como forma de melhorar o gasto energético e por consequência, baratear os custos de operação. O *software PRO II by Provision*, versão 8.0, possibilitou simular ambas as configurações em condições

padronizadas com intuito de se obter o etanol na concentração de 99,5% em volume. A simulação foi feita com uma corrente de alimentação na pressão de 1 atm e uma vazão de 1000 kg/h da mistura etanol água em proporções iguais de massa. Em ambas as abordagens, a alimentação foi feita inicialmente em uma coluna de destilação simples com intuito de concentrar o etanol em 94% em massa para em seguida, prosseguir para a próxima etapa. No sistema híbrido utilizou-se da pervaporação como método de purificação final enquanto na destilação azeotrópica, colunas com agentes separadores com benzeno ou cicloexano foram implementadas.

Nas simulações, a conclusão foi que o sistema híbrido demonstrou ser mais eficiente em termos energéticos. A justificativa é mesma como já mencionado previamente, o principal ponto é no sistema tradicional de separação, o consumo energético é maior já que são necessárias múltiplas colunas para se aquecer, resfriar e altas taxas de refluxo para se reciclar componentes como benzeno ou ciclo-hexano e evitar quaisquer resquícios desses produtos no etanol, o que por sua vez aumenta a complexidade do processo. Já no sistema híbrido, o gasto energético foi bem menor, o que era esperado já que as membranas operam em temperaturas e pressões bem menores comparadas com as tradicionais colunas, sendo apenas fornecido calor na mistura para ativar o processo de pervaporação. Com isso, a energia que foi gasta pelo sistema híbrido foi consideravelmente menor sendo de 9,31 MJ/kg de etanol produzido (2,5861 kWh/kg de etanol), contra 37,73 MJ/kg de etanol (10,4805 kWh/kg de etanol) no sistema de destilação azeotrópica tradicional.

Portanto, é evidente que a partir desses estudos de caso tanto em condições de menor escala e mais controladas assim como também em aplicações de larga escala e de maneira híbrida, que a pervaporação é de fato uma tecnologia de separação, principalmente na purificação de etanol, mais eficiente em seu consumo de energia.

4.2. Teor de Pureza e Consistência Operacional

A concentração final do etanol anidro também é outro grande fator que desempenha um papel crucial na qualidade do produto. A destilação azeotrópica assim como a extrativa adicionam outros componentes químicos em seu processo, o que pode trazer impurezas no produto. Já as peneiras moleculares, por mais que não adicionem substâncias químicas em seu procedimento sendo também capazes de gerar etanol em altas concentrações, demandam de regeneração periódica de suas membranas. Por outro lado, a pervaporação elimina essa

necessidade e permite uma operação contínua, de menor complexidade e com menos variáveis de operação.

No estudo de Miranda et al. (2020), sua simulação mostrou que a destilação azeotrópica foi capaz de produzir etanol anidro com 99,99% em massa de pureza enquanto a destilação extrativa alcançou teores de 99,5% na corrente de saída. De fato, ambas as vias foram capazes de gerar um produto que está dentro das normas da ANP contudo, ambas as destilações requerem uso de substâncias adicionais, o que por si só já demonstra um risco inerente dessas abordagens devido a possibilidade de frações residuais estarem presentes dentro do etanol. Na prática, a presença de impurezas e de produtos secundários em uma corrente de alimentação podem interagir de forma indevida com estes solventes e impactar na composição final do etanol. Além disso, a separação e reciclagem desses solventes também nunca é 100% completa, mesmo sendo compostos estáveis, tanto o benzeno como o cicloexano sofrem arraste e pequenos teores podem ser detectados dentro do etanol anidro.

Kunnakorn et al. (2013) também fizeram uma simulação de um sistema azeotrópico convencional utilizando o benzeno como agente secante e para a corrente de alimentação, utilizaram de frações iguais de água e etanol. Seus resultados revelaram que resquícios de benzeno estariam presentes na corrente saída, e que por mais que aumentássemos a quantidade de colunas com intuito de se remover mais água, maiores teores de benzeno estariam presentes dentro do etanol. Já para o monoetilenoglicol, durante o processo de destilação, existe a possibilidade de degradação térmica do solvente levando a formação de novos subprodutos como ácidos orgânicos por exemplo. Em sistemas de destilação de petróleo e gás, foi relatado que a degradação térmica do monoetilenoglicol devido a altas temperaturas no *reboiler* comprometeram a eficiência geral do sistema (BADI et al., 2021). Por mais que essas simulações tenham indicado esses altos teores de etanol, em operações menos controladas esses valores podem ser inconsistentes e ainda, carregar resquícios desses solventes dentro do produto, o que por sua vez afeta na qualidade e segurança do álcool etílico.

Diferentemente das colunas de destilação, tanto as peneiras moleculares quanto a pervaporação não necessitam da adição de componentes químicos possuindo a mesma capacidade de atingir altos teores de pureza. No caso descrito por Morigami et al. (2001), o etanol na corrente de saída do sistema de pervaporação continha teores de 99,8% em massa na saída do sistema. O resultado também está de acordo com o que foi documentado por Nangare et al. (2024), onde a pervaporação demonstrou uma capacidade de remover altas quantidades de água resultando em um etanol final com 99,86% em massa, o que está de acordo com padrões da ANP.

Kunnakorn et al. (2013) também demonstrou que a implementação de sistema híbridos integrando colunas e membranas de pervaporação, alcançaram concentrações igualmente elevadas nos valores de 99,5% em massa. Por mais que as peneiras moleculares sejam eficazes em desidratar o etanol, a principal desvantagem dessa abordagem é a necessidade de regeneração para manter sua eficácia.

A pervaporação se mostra como uma alternativa mais estável e previsível, introduzindo menos variáveis no procedimento e garantindo maior consistência na qualidade do etanol produzido. Esses pontos reforçam a pervaporação como uma via mais consistente e segura para aplicações que demandam de altas concentrações de etanol.

4.3. Impactos Socioambientais

Os procedimentos de separação do etanol anidro não se limitam apenas à eficiência energética e à pureza gerada, mas também envolvem questões críticas de segurança e impacto ambiental. Como já discutido, as destilações azeotrópica e extrativa, necessitam de agentes químicos na desidratação e purificação do etanol. Por mais que ainda sejam eficazes e empregados no Brasil juntamente no restante do mundo, o manuseio desses compostos químicos pode resultar em contaminação do produto, riscos à saúde humana e impactos ambientais relacionados ao descarte inadequado desses resíduos químicos. As peneiras moleculares, embora eliminem a adição de componentes químicos, por serem compostas de materiais inertes como as zeólitas, dificilmente se decompõe na natureza, o que requer cautela quanto ao seu descarte. Por outro lado, as membranas de pervaporação permitem maior flexibilidade quanto a sua fabricação, podendo até mesmo serem fabricadas a partir de materiais biodegradáveis.

Historicamente, o benzeno por ser um subproduto gerado nas indústrias petroquímicas, foi majoritariamente empregado como agente desidratante de etanol. Sendo barato e amplamente disponível, o uso desse componente por muito tempo se mostrou como uma opção mais vantajosa nesse tipo de procedimento. A OMS (Organização Mundial da Saúde) em seu documento de segurança, afirma que a exposição crônica ou aguda causa sintomas como tontura, tremores, perda de consciência e até mesmo danos ao DNA, que podem reduzir a produção de glóbulos vermelhos e brancos no organismo (OMS, 2019). Atualmente, o benzeno por conta desses riscos, é amplamente evitado e por isso, a maioria dos países produtores incluindo o Brasil, implementaram regulações quanto ao uso dessa substância devido aos seus riscos de exposição e inalação. Além disso, o benzeno precisava ser armazenado, descartado e

os efluentes que continham pequenas quantidades dessa substância, precisavam ser tratados com altos rigores de cautela já que facilmente contaminava o ar, solo e fontes de água, tornando-se um problema constante para as indústrias.

Nesse contexto, o ciclo-hexano surgiu como alternativa no procedimento de destilação azeotrópica de álcool etílico. Devido as regulamentações impostas quanto ao uso do benzeno, principalmente no Brasil durante a década de 1990, a busca por novos componentes químicos que pudessem substituir o benzeno na purificação de etanol foi inevitável. Por conta do ciclo-hexano possuir uma estrutura molecular similar ao do benzeno, muitas de suas propriedades físico-químicas são similares, o que o tornou como candidato ideal para essa substituição. Em solo nacional, o ciclo-hexano é vastamente empregado na destilação azeotrópica de álcool etílico, sendo essa a técnica mais consolidada nas indústrias que atuam por aqui (FONSECA et al., 2019). Embora o ciclo-hexano seja considerado menos nocivo quando comparado ao benzeno, seu manuseio ainda requer atenção por ser um líquido altamente inflamável e tóxico. De acordo com a FDS (Ficha de Dados de Segurança) da Braskem, o uso inadequado desse componente químico pode apresentar riscos tanto para a saúde quanto para o meio ambiente. A inalação acidental pode causar dificuldades respiratórias e sintomas como tontura, perda de consciência e até mesmo uma possível ingestão pode ser fatal. Além disso, a substância também possui a capacidade de contaminar fontes com grandes quantidades de água potável como rios, lagos e lençóis freáticos afetando também o ecossistema local (BRASKEM, 2024). Apesar de amplamente utilizado pelas indústrias, o gasto econômico para o tratamento de efluentes juntamente com o risco constante apresentado pelo manuseio dessas substâncias, incentivaram a busca de novas substâncias que possibilitassem a separação do etanol da água.

A destilação extrativa destacou-se ao utilizar solventes de alta polaridade para romper a azeotropia do etanol e da água. Por mais que essa técnica seja utilizada como uma alternativa a destilação azeotrópica convencional, o monoetilenoglicol também traz potenciais riscos na operação e para o meio ambiente. Conforme a CETESB (Centro de Tratamento de Efluentes Sanitários) menciona em sua Ficha de Resposta a Emergência Química, o monoetilenoglicol é classificado com potencial tóxico moderado, desde sintomas mais leves como irritação nos olhos e pele até mesmo através de exposições mais prolongadas causar danos no sistema nervoso central e nos rins (CETESB, 2024). O estudo realizado por Ying et al. (2000) quanto ao destino ambiental do monoetilenoglicol, concluiu que mesmo sendo altamente solúvel em água e de fácil dispersão, altas concentrações desse componente químico contaminam fontes de água e causam impactos significativos em ecossistemas locais. Conforme os autores também mencionam, microrganismos aeróbios presentes no solo ou na água possuem a capacidade de

degradar altas quantidades dessa molécula podendo por sua vez, levar a escassez de oxigênio dissolvido no meio por conta do alto consumo necessário nessa reação química. Por mais que seja uma substância de menor toxicidade quando comparado com o benzeno e ciclohexano, ainda é necessário cautela, os efluentes contendo esse solvente precisam também passar por sistemas de tratamento o que além de aumentar a complexidade de operação, elevam os custos de operação na destilação extrativa.

As peneiras moleculares são compostas de materiais conhecidos como zeólitas, uma estrutura cristalina e que ao contrário das colunas de destilação, funcionam mais como esponjas retendo moléculas em sua estrutura. Como esse método não utiliza de produtos químicos, seu impacto é significativamente menor ao meio ambiente e para segurança dos trabalhadores, no entanto, é importante destacar que esse processo não é isento de desafios ambientais. As zeólitas são estruturalmente inertes e não biodegradáveis, o que pode representar um desafio quanto ao seu descarte. Embora possuam alta durabilidade, ao longo de vários ciclos de operação, eventualmente essas peneiras perdem sua capacidade de adsorção e deixam de funcionar (CHEN et al., 2014; FARHAN et al., 2022). Carvalho (2018) relata que a vida útil das peneiras moleculares do tipo 3Å, utilizadas em unidades *offshore* para desidratação de gás natural, gira em torno de três anos. Por mais que as condições operacionais não sejam as mesmas, o material adsorvente é similar e que em condições de operação menos imprevisíveis como na desidratação de etanol, a durabilidade pode até mesmo ser superior. Portanto, a gestão de resíduos é um ponto crítico de qualquer planta de produção e diante disso, as peneiras que acabam sendo descartadas, não são recicláveis e podem permanecer de forma indefinida em aterros sanitários causando problemas ambientais de longo prazo.

Por isso, um grande ponto de vantagem da pervaporação, é a sua flexibilidade de adaptação. Diferente das peneiras moleculares que são feitas apenas de materiais cerâmicos, as membranas de pervaporação podem se adaptar mais facilmente para atender práticas mais sustentáveis, podendo ser construídas até mesmo a partir de materiais biodegradáveis. Como evidenciado por Castro-Muñoz & González-Valdez (2019), membranas puras de biopolímeros como a quistosana, alginato de sódio e a mistura desses componentes com partículas inorgânicas, além de serem alternativas sustentáveis e de menor impacto, foram promissoras na desidratação de misturas aquosas. O experimento alcançou valores de até 2,4 kg/m²·h em fluxo de permeação, destacando também que a adição de componentes inorgânicos nos biopolímeros além de melhorar a resistência das membranas, aumentaram a seletividade para a água de forma geral. Com isso, a pervaporação além de não utilizar de compostos químicos prejudiciais à

saúde humana, elas não introduzem riscos quanto ao seu descarte e mostram ser uma alternativa com maior potencial para inovação em termos de sustentabilidade.

5. DESAFIOS QUANTO A IMPLEMENTAÇÃO DA PERVAPORAÇÃO

Por conta das razões apresentadas, a pervaporação tem se destacado como uma alternativa promissora oferecendo vantagens significativas em relação aos métodos tradicionais de desidratação de etanol. Mesmo sendo uma alternativa mais eficiente em consumo de energia, podendo até mesmo reduzir impactos ambientais e garantir altos teores de pureza e segurança operacional, a pervaporação ainda não possui grandes participações na indústria nacional. Apesar dessas qualidades, a pervaporação sofre com alguns fatores que limitam seu potencial de aplicação em larga escala. O alto custo dos materiais empregados para produção das membranas associado com a falta de demanda, são alguns dos pontos que inicialmente desincentivaram a implementação dessa tecnologia no Brasil. Além disso, a durabilidade do material e limitações na capacidade de produção, foram outras questões que justificaram empresas de grande porte em ainda não realizarem essa troca. Apesar dessas membranas possuírem grande flexibilidade em sua fabricação podendo ser feitas partir de diversas fontes desde materiais cerâmicos, polímeros sintéticos e até mesmo biopolímeros, esses materiais ainda apresentam preços elevados e problemas de durabilidade de maneira geral.

A quitosana e o alginato de sódio por exemplo, são materiais de origem biológica, mas possuem altos custos de extração e purificação. Uma proposta elaborada por Zuorro et al. (2020) em que, uma biorrefinaria com intuito de reaproveitar resíduos da indústria pesqueira, estima que os valores de venda da quitosana estariam na faixa de US\$ 35.000 por tonelada. Já o alginato de sódio, demanda da sua extração a partir de algas marrons, um procedimento que necessita de múltiplas etapas químicas e mecânicas para purificação de seu material, o que eventualmente encarece o custo final para a implementação industrial. (SAJI et al., 2022).

Além do alto custo de extração, os biopolímeros não são materiais duráveis, apresentando queda de desempenho em operações de longo prazo. A alta afinidade com a água, o que à primeira vista pode parecer algo positivo em processos de desidratação de etanol, o excesso dessa interação pode promover a absorção de água dentro da estrutura ao invés do transporte seletivo, ocasionando em inchaço da membrana e consequentemente, reduzindo a sua seletividade e resistência. Técnicas como o *crosslinking*, utilizam agentes como o ácido fosfórico para tornar a estrutura mais rígida e menos suscetível a absorção de água, contudo, esse procedimento pode reduzir a permeabilidade da membrana (XIANGLI et al., 2007; HASEGAWA et al., 2021). Ehsan et al. (2022) afirma que a pervaporação com alginato de sódio não modificado possui baixa estabilidade devido ao inchaço excessivo ao operar com altos teores de água. Kalyani et al. (2008) relata que *crosslinking*, elevou significativamente a

resistência e manteve a estabilidade da membrana por pelo menos três meses de operação. Além disso, com a combinação de técnicas de crosslinking e a incorporação de partículas inorgânicas, é possível minimizar esse efeito de redução de permeabilidade e até mesmo em alguns casos, o fluxo de permeação pode ser elevado. (EHSAN et al., 2022; KUZMINOVA et al., 2021; CASTRO-MUÑOZ; GONZÁLEZ-VALDEZ, 2019).

Materiais sintéticos como o PVA (poli álcool vinílico) por exemplo, são mais acessíveis, baratos e não impactam o meio ambiente, no entanto, possuem problemas similares aos biopolímeros. Para que sejam viáveis no longo prazo, uma série de melhorias precisam ser feitas para aumentar sua durabilidade. Membranas de PVA puras são materiais com desempenho imprevisível, não sendo adequadas para aplicações de larga escala. A técnica do *crosslinking* possibilita elevar a durabilidade PVA assim como é relatado em membranas de alginato de sódio. Além disso, a implementação de nanopartículas também tem demonstrado um futuro promissor em aumentar a resistência do material (SAPALIDIS et al., 2020; KALYANI et al., 2008).

Já as membranas de origem cerâmica como as de óxidos metálicos possuem a maior durabilidade dentre todas as opções, no entanto, pecam no quesito de sustentabilidade por não serem materiais biodegradáveis. Hasegawa et al. (2021), reportaram que membranas de zeólita do tipo NaA, conseguem manter-se estáveis e sem diminuição de permeação estando em um regime contínuo por mais de 200 horas, mesmo atuando em temperaturas de até 100 °C, acima do usual nesse tipo de procedimento. Xiangli et al. (2007), também destacam que membranas híbridas possuem um grande potencial de aplicação industrial, com materiais híbridos de PDMS/cerâmica, apresentando uma vida útil maior. Por outro lado, o alto custo de fabricação desse material, não o torna atrativo comercialmente. Devido ao processo de sinterização, as altas temperaturas requeridas para aquecer e fundir parcialmente as partículas cerâmicas, elevam os custos de maneira exponencial (LIU; JIN, 2021).

Um grande fator que também explica a falta de implementação dessa tecnologia no Brasil, é que a produção de membranas para pervaporação ainda é extremamente limitada, com pouquíssimos locais atuando nessa área. Poucos centros de pesquisa especializados e laboratórios universitários são responsáveis por essa produção e mesmo assim, não possuem infraestrutura adequada para atender demandas de larga escala. Com isso, todo e qualquer equipamento, material requisitado para estabelecer a pervaporação necessitaria ser importado, o que desincentivava ainda mais essa implementação. Outro fator, é que nunca houve grandes incentivos para adotar a pervaporação em detrimento a outras tecnologias de desidratação, seja pela iniciativa pública ou privada, a implementação da tecnologia sempre foi vista mais como

uma aposta ao invés de uma abordagem consolidada. Historicamente, devido à presença massiva da cana-de-açúcar no Brasil, o etanol virou um dos principais produtos do país de forma muito cedo, e na época, a pervaporação não estava consolidada como técnica de purificação em larga escala, o que levou adoção de outros métodos para geração de etanol anidro. Além disso, adaptar e criar instalações dentro de toda uma cadeia de produção já estabelecida, é muitas vezes visto como um investimento arriscado. Por isso, muitas refinarias de etanol no Brasil optam por manter suas tecnologias de desidratação mais convencionais, mesmo com as evidências apontando potenciais ganhos de eficiência energética, em sustentabilidade e qualidade.

A capacidade volumétrica também influencia nessa decisão, de maneira geral as colunas de destilação e até mesmo as peneiras moleculares, conseguem processar maiores quantidades de volume. É mais complexo aumentar a quantidade de volume processado em um sistema de pervaporação já que é um procedimento diretamente proporcional com a área disponível de membrana, não sendo algo simples como aumentar-se o diâmetro de uma coluna ou até mesmo elevar a taxa de alimentação por exemplo. Além disso, a pervaporação necessita de controles rígidos de temperatura e pressão para manter a alta eficiência e seletividade, e simplesmente aumentar a área de membrana demandaria da implementação de novos aparatos de controle. Logo, não basta apenas aumentar o tamanho de equipamentos, para processar um maior volume líquido, a adição de mais módulos seria necessário o que consequentemente, encareceria os custos (LIU; JIN, 2021).

A combinação desses fatores portanto, fizeram com que a pervaporação como abordagem de desidratação de etanol, não tenha adquirido espaço no cenário nacional

6. CONCLUSÕES

A pervaporação é uma tecnologia de separação que vem sendo estudada continuamente, demonstrando ser uma alternativa promissora e altamente eficiente para indústria de materiais e de biocombustíveis. Sua principal vantagem como discutida, está na capacidade de superar as limitações termodinâmicas de misturas azeótropicas, possibilitando a separação efetiva dos componentes químicos sem impactar a saúde humana e o meio ambiente.

A tecnologia ainda necessita de melhorias em aspectos como capacidade volumétrica e seus altos custos de implementação. Apesar disso, os avanços em desenvolvimento de novos materiais mais resistentes e biodegradáveis, possibilitam um potencial de inovação muito grande. Empresas como a suíça Sulzer Chemtech (2018), lideram o mercado e investem constantemente nessa tecnologia, oferecendo soluções mais flexíveis para contornar esses problemas, demonstrando o potencial de inovação da tecnologia.

Nos pontos destacados, a pervaporação já é uma tecnologia que se prova ser mais eficiente energeticamente, podendo gerar etanol de alta qualidade. Além disso, processos híbridos que integram essa tecnologia com as colunas de destilação, ampliam sua capacidade de implementação sem a necessidade de grandes adaptações

Assim, através de novos estudos e o aprimoramento contínuo, a pervaporação é uma tecnologia que possibilita reduzir custos e elevar a participação do etanol nas demandas energéticas mundiais.

7. REFERÊNCIAS

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS – ANP. Resolução nº 907, de 24 de novembro de 2022. Dispõe sobre as especificações do etanol combustível e suas regras de comercialização em todo o território nacional. Disponível em: <https://atosoficiais.com.br/anp/resolucao-n-907-2022-dispoe-sobre-as-especificacoes-do-etanol-combustivel-e-suas-regras-de-comercializacao-em-todo-o-territorio-nacional?origin=instituicao>

ALCARDE, André Ricardo. Tratamento do caldo. *Agência Embrapa de Informação Tecnológica*, 23 fev. 2022. Disponível em: <https://www.embrapa.br/agencia-de-informacao-tecnologica/cultivos/cana/pos-producao/processamento-da-cana-de-acucar/tratamento-do-caldo>.

AMARAL, Flávia Silvério. Influência conjunta do pH, temperatura e concentração de sulfito na fermentação alcoólica de mostos de sacarose. 2009. 92 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2009. Disponível em: <https://repositorio.ufu.br/bitstream/123456789/15135/1/flavia.pdf>

BADI, D.; AL HELAL, A.; LAGAT, C.; PHAN, C.; BARIFCANI, A. Evaluation of reboiler temperature retention time on MEG degradation products at varying MEG concentrations. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, v. 196, p. 107735, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2020.107735>

BATTISTI, R.; CLAUMANN, C. A.; MARANGONI, C.; MACHADO, R. A. F. Optimization of pressure-swing distillation for anhydrous ethanol purification by the simulated annealing algorithm. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, v. 36, n. 1, p. 453-469, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/0104-6632.20190361s20180133>

BRASKEM. *Ficha de Dados de Segurança - Ciclohexano*. Revisão 06 maio 2024. Disponível em: <https://www.braskem.com.br/cms/usa/ModuloProduto/DownloadSds?idSds=rX75i+nPLDo%3D>.

CARPIO, R. R.; GIORDANO, R. C.; SECCHI, A. R. Modelagem, simulação e otimização de uma biorrefinaria integrada para a produção de etanol de primeira e segunda geração. In: Congresso Brasileiro de Engenharia Química, 2018, Recife. Anais [...]. 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.5151/cobeq2018-CO.001>.

CARVALHO, L. F. de. *Peneiras moleculares com desativação prematura em unidade de desidratação de gás do pré-sal*. 2018. 116 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos) – Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2018. Disponível em: <https://epqb.eq.ufrj.br/download/peneiras-moleculares-com-desativacao-prematura-em-unidade-de-desidracao-de-gas-do-pre-sal.pdf>.

CASTRO-MUÑOZ, R.; GONZÁLEZ-VALDEZ, J. New trends in biopolymer-based membranes for pervaporation. *Molecules*, Basel, v. 24, n. 19, p. 3584, 2019. DOI: <https://doi.org/10.3390/molecules24193584>.

CASTRO, T. M. O.; CAVALLARO, R. J.; BUCEK, E. U.; BEGNINI, M. L. Comparação da eficiência de extração da sacarose da cana de açúcar entre a moenda e o difusor. In: ENCONTRO DE DESENVOLVIMENTO DE PROCESSOS AGROINDUSTRIAIS, Uberaba, 2018. Anais... Uniube, 2018. Disponível em: <https://repositorio.uniube.br/bitstream/123456789/928/1/COMPARA%C3%87%C3%83O%20DA%20EFICI%C3%8ANCIA%20DE%20EXTRA%C3%87%C3%83O%20DA%20SACAROSE%20DA%20CANA%20DE%20A%C3%87%C3%9ACAR%20ENTRE%20A%20MOENDA%20E%20O%20DIFUSOR.pdf>

CEBALLOS-SCHIAVONE, C. A. D. M. Tratamento térmico do caldo de cana-de-açúcar visando a redução de contaminantes bacterianos – *Lactobacillus* – na produção de etanol e eficiência de tratamento do fermento por etanol. 2009. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) – Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Piracicaba, 2009. Disponível em: <http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/11/11141/tde-09112009-144530/>.

CHEN, Wei-Cheng; SHENG, Chung-Teh; LIU, Yu-Cheng; CHEN, Wei-Jen; HUANG, Wen-Luh; CHANG, Shih-Hsien; CHANG, Wei-Che. Optimizing the efficiency of anhydrous

ethanol purification via regenerable molecular sieve. *Applied Energy*, v. 135, p. 483-489, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2014.08.112>

CETESB – Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. *Produtos Químicos – Etilenoglicol*. Disponível em: <https://produtosquimicos.cetesb.sp.gov.br/ficha/produto/67>.

DE ARAÚJO MARTINS, F. et al. A produção do etanol de segunda geração a partir do bagaço da cana-de-açúcar. Disponível em: <https://revistas.ufpr.br/relainep/article/viewFile/38404/23514>.

EHSAN, M.; RAZZAQ, H.; RAZZAQUE, S.; BIBI, A.; YAQUB, A. Recent advances in sodium alginate-based membranes for dehydration of aqueous ethanol through pervaporation. *Journal of Polymer Science*, v. 60, n. 16, p. 2435–2453, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/pol.20220190>.

ENERGY INSTITUTE. *Statistical Review of World Energy: 2024*. 73rd ed. London: Energy Institute, 2024. Disponível em: <https://www.energyinst.org/statistical-review>.

EPRIKASHVILI, L.; KORDZAKHIA, T.; ANDRONIKASHVILI, T. Zeolites – the unique desiccating agents of organic liquids. 2015. Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/305999669_Zeolites_-_The_Unique_Desiccating_Agents_of_Organic_Liquids.

FARHAN, Nada Mahdi; IBRAHIM, Salah S.; LEVA, Luigi; YAVE, Wilfredo; ALSALHY, Qusay F. The combination of a new PERVAPTM membrane and molecular sieves enhances the ethanol drying process. *Chemical Engineering and Processing - Process Intensification*, v. 174, p. 108863, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cep.2022.108863>.

FONSECA, M. M. C.; MORATO, E. R. S.; FREITAS, T. A.; BRAZ, W. R. *Avaliação da substituição do benzeno por ciclohexano como solvente residual na obtenção do álcool etílico absoluto*. Centro Universitário Una de Bom Despacho, Curso de Farmácia, 2019. Disponível em: <https://revistas.uniformg.edu.br/conexaociencia/article/view/869/1103>.

GONÇALES FILHO, Manoel; DELBONI, Clóvis; SILVA, Reinaldo Gomes da; CAMPOS, Fernando Celso de. Viabilidade econômica da limpeza a seco da cana-de-açúcar. *Brazilian Journal of Production Engineering*, [S. l.], v. 6, n. 4, p. 25–40, 2020. Disponível em: <https://periodicos.ufes.br/bjpe/article/view/30340>.

HASEGAWA, Y.; MATSUURA, W.; ABE, C.; IKEDA, A. Influence of Organic Solvent Species on Dehydration Behaviors of NaA-Type Zeolite Membrane. *Membranes*, v. 11, n. 5, p. 347, 2021. Disponível em: <https://pmc.ncbi.nlm.nih.gov/articles/PMC8150887/>.

KALYANI, S.; SMITHA, B.; SRIDHAR, S.; KRISHNAIAH, A. Pervaporation separation of ethanol–water mixtures through sodium alginate membranes. *Desalination*, v. 229, p. 68-81, 2008. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.desal.2007.07.027>.

KANG, Qian; HUYBRECHTS, Jannis; VAN DER BRUGGEN, Bart; BAEYENS, Jan; TAN, Tianwei; DEWIL, Raf. Hydrophilic membranes to replace molecular sieves in dewatering the bio-ethanol/water azeotropic mixture. *Separation and Purification Technology*, v. 136, p. 144-149, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2014.09.009>.

KARIMI, Samira; KARRI, Rama; TAVAKKOLI YARAKI, Mohammad; KODURU, Janardhan. Processes and separation technologies for the production of fuel-grade bioethanol: a review. *Environmental Chemistry Letters*, v. 19, p. 1-18, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s10311-021-01208-9>.

KUMAR, S.; SINGH, N.; PRASAD, R. Anhydrous ethanol: a renewable source of energy. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 14, n. 7, p. 1830-1844, 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2010.03.015>.

KUZMINOVA, A. I. et al. Novel pervaporation membranes based on sodium alginate modified by FeBTC for isopropanol dehydration. *Molecules*, v. 24, n. 19, p. 3584, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/su13116092>.

LOULI, Vassiliki; TASSIOS, Dimitrios. Vapor–liquid equilibrium in polymer–solvent systems with a cubic equation of state. *Fluid Phase Equilibria*, v. 168, n. 2, p. 165-182, 2000. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S0378-3812\(99\)00339-8](https://doi.org/10.1016/S0378-3812(99)00339-8).

LIU, Gongping; JIN, Wanqin. Pervaporation membrane materials: Recent trends and perspectives. *Journal of Membrane Science*, v. 636, p. 119557, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2021.119557>.

MARTINS, Cláudia Rocha; LOPES, Wilson Araújo; ANDRADE, Jailson Bittencourt. Solubilidade das substâncias orgânicas. *Química Nova*, v. 36, n. 5, 2013. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/qn/a/9q5g6jWWTM987mDqVFjnSDp/#>.

McCABE, W. L.; SMITH, J. C.; HARRIOTT, P. Unit Operations of Chemical Engineering. 5. ed. McGraw-Hill, 1993.

MIRANDA, N. T.; MACIEL FILHO, R.; MACIEL, M. R. Wolf. Comparison of complete extractive and azeotropic distillation processes for anhydrous ethanol production using Aspen Plus™ simulator. *Chemical Engineering Transactions*, v. 80, p. 43-48, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.3303/CET2080008>.

MORI, Naila Ribeiro. Etanol celulósico a partir da palha e do bagaço de cana-de-açúcar: pré-tratamentos e conversão biotecnológica não convencionais. 2015. Tese (Doutorado em Conversão de Biomassa) - Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2015. Disponível em: https://www.academia.edu/104094599/Etanol_celul%C3%B3sico_a_partir_da_palha_e_do_baga%C3%A7o_de_cana_de_a%C3%A7%C3%BAcar_pr%C3%A9_tratamentos_e_convers%C3%A3o_biotecnol%C3%B3gica_n%C3%A3o_convencionais.

MORIGAMI, Yoshio; KONDO, Masakazu; ABE, Jun; KITA, Hidetoshi; OKAMOTO, Kenichi. The first large-scale pervaporation plant using tubular-type module with zeolite NaA membrane. *Separation and Purification Technology*, v. 25, p. 251–260, 2001. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S1383-5866\(01\)00109-5](https://doi.org/10.1016/S1383-5866(01)00109-5)

NANGARE, Doulat Maruti; PATIL, Sachin Jagonda; PATIL, Ganesh Sampatrao; DUM, Amar Appasaheb; PATIL, Prashant Pandurang. Comparison of energy consumption in pervaporation with molecular sieve processes for ethanol water azeotrope separation. *Indian Journal of Science and Technology*, [s.l.], v. 10, n. 16, p. 1-8, 2017. Disponível em:

<https://indjst.org/articles/comparison-of-energy-consumption-in-pervaporation-with-molecular-sieve-processes-for-ethanol-water-azeotrope-separation>.

NATIONAL CENTER FOR BIOTECHNOLOGY INFORMATION. PubChem Compound Summary for CID 702, Ethanol. *PubChem*, 2025. Disponível em: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Ethanol>.

NEEL, J.; APTEL, P.; CLEMENT, R. Basic aspects of pervaporation. *Desalination*, v. 53, p. 297-326, 1985.

NITSCH, M. O programa de biocombustíveis Proálcool no contexto da estratégia energética brasileira. *Revista de Economia Política*, v. 11, n. 2, p. 274-299, abr./jun. 1991. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/0101-31571991-0712>.

ORGANIZAÇÃO MUNDIAL DA SAÚDE (OMS). *Exposure to Benzene: A Major Public Health Concern*. Geneva: WHO, 2019. Disponível em: <https://www.who.int/publications/i/item/WHO-CED-PHE-EPE-19.4.2>

PARK, Jaedeuk; KIM, Seong-Joong; LEE, Inkyu; SHIN, Jae-Wook; PARK, You-In; KIM, Kiwoong; PARK, Yong-Ki. Techno-economics and sensitivity analysis of hybrid process combining carbon molecular sieve membrane and distillation column for propylene/propane separation. *Chemical Engineering Research and Design*, v. 172, p. 204-214, 2021. DOI: 10.1016/j.cherd.2021.06.009. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2021.06.009>.

PERRY, R. H.; GREEN, D. W. Perry's Chemical Engineers' Handbook. 8. ed. New York: McGraw-Hill, 2008.

SAJI, V. S.; SHUKLA, S. K.; SIDDIQUEE, A. N. *A Brief Review on the Development of Alginate Extraction Process and Its Sustainability*. *Sustainability*, v. 14, n. 9, p. 5181, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/su14095181>.

SANTOS, F. A.; QUEIRÓZ, J. H.; COLODETTE, J. L.; FERNANDES, S. A.; GUIMARÃES, V. M.; REZENDE, S. T. Potencial da palha de cana-de-açúcar para produção

de etanol. *Química Nova*, São Paulo, v. 35, n. 5, p. 1004-1010, 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/S0100-40422012000500025>.

SAPALIDIS, Andreas A. Porous Polyvinyl Alcohol Membranes: Preparation Methods and Applications. *Symmetry*, v. 12, n. 6, p. 960, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/sym12060960>.

SAYIN, C. The impact of varying spark timing at different octane numbers on the performance and emission characteristics in a gasoline engine. *Fuel*, v. 97, p. 856-861, 2012. ISSN 0016-2361. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2012.03.013>

SILVA, J. S. Processo fermentativo para produção de etanol utilizando glicerol bruto como substrato. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2010. Disponível em: https://repositorio.ufc.br/bitstream/riufc/15771/1/2010_dis_jssilva.pdf.

SILVA, L. G. Composição química e estrutural da lignina e lipídios do bagaço e palha da cana-de-açúcar. 2014. 80 f. Dissertação (Mestrado em Agroquímica) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2014. Disponível em: <https://locus.ufv.br/handle/123456789/8522>.

SOUZA, A. E. C.; CERQUEIRA, D. A.; SOUSA, N. G.; CARDOSO, C. R. Simulation of the extractive distillation process to produce anhydrous ethanol using ethylene glycol as a separating agent. *Research, Society and Development*, [S. l.], v. 10, n. 4, p. e45610414228, 2021. DOI: 10.33448/rsd-v10i4.14228. Disponível em: <https://rsdjournal.org/index.php/rsd/article/view/14228>.

STRATHMANN, H. Membrane Separation Processes. *Journal of Membrane Science*, v. 9, p. 121-189, 1981. Elsevier Scientific Publishing Company.

SULZER CHEMTECH. *Process Plants*. Winterthur: Sulzer Chemtech Ltd, 2018. Disponível em: https://www.sulzer.com/en/-/media/files/products/separation-technology/brochures/english/process_plants_e10557_en_web.pdf.

UNIVERSIDADE FEDERAL DE VIÇOSA – UFV. Diferenças entre o etanol de milho e de cana-de-açúcar. *Centro de Ciências Biológicas e da Saúde – CCBioenergia*, 2020. Disponível em: <https://ccbioenergia.ufv.br/diferencas-entre-o-etanol-de-milho-e-de-cana-de-acucar/>.

WANG, Chao; SUN, Tangcan; CHEN, Wenai; TAN, Ziteng; ZHUANG, Yu; DU, Jian; ZHAO, Jun. Applicability exploration and sustainable assessment of heat integration and vapor recompression heat pump to side-stream extractive distillation processes for separating ternary azeotropic system. *Separation and Purification Technology*, v. 345, 2024, 127251. ISSN 1383-5866. DOI: 10.1016/j.seppur.2024.127251. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1383586624009900>.

WANG, Wenxin; WEI, Ranran; ZHANG, Runqi; WANG, Yumeng; ZHU, Zhaoyou; LI, Xin; WANG, Yinglong; WANG, Shuai; CUI, Peizhe. Design and multiperformance evaluation of the ternary azeotrope separation process via extractive distillation based on different extractants. *Process Safety and Environmental Protection*, v. 191, Parte B, 2024, p. 1982-1993. ISSN 0957-5820. DOI: 10.1016/j.psep.2024.09.100. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0957582024012400>.

XIANGLI, F.; CHEN, Y.; JIN, W.; XU, N. Polydimethylsiloxane (PDMS)/Ceramic Composite Membrane with High Flux for Pervaporation of Ethanol-Water Mixtures. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 46, n. 7, p. 2224-2230, 2007. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/ie0610290>.

YING, G.-G.; WILLIAMS, B.; KOOKANA, R. Environmental fate of ethylene glycol: A review. *Chemosphere*, v. 41, n. 5, p. 731–739, 2000. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(00\)00148-X](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(00)00148-X).

YOUNG, A. F.; MAGALHÃES, G. D. B.; AHÓN, V. R. R.; PESSOA, F. L. P. Modelagem do equilíbrio líquido-vapor de sistemas binários por metodologia de Heidemann-Kokal: aplicação em sistemas simples. *IX Congresso Brasileiro de Termodinâmica Aplicada*, Porto Alegre, 2017. Disponível em: <https://www.ufrgs.br/cbtermo2017/wp-content/uploads/2017/10/C024.pdf>.

ZUORRO, Antonio; MORENO-SADER, Kariana Andrea; GONZÁLEZ-DELGADO, Ángel Darío. Evaluating the feasibility of a pilot-scale shrimp biorefinery via techno-economic analysis. *Journal of Cleaner Production*, v. 320, p. 128740, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.128740>.