

Escola Politécnica da Universidade de São Paulo
Departamento de Engenharia Química

PQI-2000 – Trabalho de Conclusão de Curso II



Desidratação do etanol por pervaporação com membranas

Cristina Sobreira Taberner

Raquel Bianchi da Cunha

Orientador: Profº Drº José Carlos Mierzwa

São Paulo, 2010

Sumário

LISTA DE FIGURAS

LISTA DE TABELAS

1. Introdução.....	1
2. Justificativa.....	5
2.1 Aspectos Econômicos.....	5
2.2 Aspectos Ambientais.....	8
3. Objetivos.....	9
4. Revisão Bibliográfica.....	10
4.1 Processo de Pervaporação.....	10
4.1.1 Membranas Moleculares.....	12
4.2 Impacto Ambiental.....	16
5. Resultados.....	18
5.1 Impactos dos Solventes.....	18
5.1.1 Ciclohexano.....	18
5.1.2 Monoetilenoglicol.....	19
5.2 Produção de Etanol Anidro.....	19
5.2.1 Destilação Azeotrópica.....	21
5.3 Utilidades.....	23
5.3.1 Vapor.....	25
5.3.2 Energia Elétrica.....	27
5.3.3 Água para Resfriamento.....	28
5.4 Análise dos Impactos Ambientais.....	32
5.5 Análise Econômica.....	34
6. Conclusões.....	38
7. Bibliografia.....	39

Lista de Figuras

Figura 1 - Esquema de produção de etanol.....	1
Figura 1 – Diagrama esquemático da destilação extrativa com MEG.....	3
Figura 3: Produção mundial de etanol por país. Dados de 2008 (RFA, 2010)....	6
Figura 4: Produção brasileira de etanol. Os dados da safra 2008/2009 referem-se a posição em 16/05/09 (UNICA, 2010).....	6
Figura 5 - evolução do teor de etanol anidro na gasolina.....	7
Figura 6 - Esquema do processo de pervaporação com vácuo ou corrente de gás inerte.....	10
Figura 7: Instalação para destilação azeotrópica.....	23
Figura 8: Uso de utilidades na destilação azeotrópica.....	24
Figura 9: Uso de utilidades na pervaporação.....	24
Figura 10 – Destilação azeotrópica.....	29

Lista de Tabelas

Tabela 1 - Dados da literatura para sorções preferenciais [3].....	13
Tabela 2 - Fluxo e seletividade etanol/água [3].....	14
Tabela 3: Custos considerando diferentes fontes energéticas.....	26
Tabela 4: Resultados das análises de sensibilidade de três variáveis em função do custo médio total por tonelada de vapor de uma agroindústria.....	27
Tabela 5: Consumos operacionais dos processos.....	34
Tabela 6: Custos das utilidades por litro de etanol produzido.....	35
Tabela 7: Custos totais operacionais.....	37

1. Introdução

O etanol anidro, além de ser empregado como matéria-prima na fabricação de polietileno, estireno, cetona, acetaldeído, poliestireno, ácido acético, éter, acetona e toda a gama de produtos que se extraem do petróleo, na produção de fibras sintéticas, vernizes, solventes e plastificantes, é utilizado como aditivo oxigenante na gasolina, para aumentar a octanagem [17].

As principais fontes para obtenção do etanol são o processo fermentativo do açúcar presente no caldo de cana-de-açúcar e melaço, ou do amido presente em diversos cereais. Normalmente, o etanol é obtido na forma de uma solução aquosa diluída, de modo que é necessário o emprego de uma técnica de separação adequada para que praticamente toda água seja removida do etanol.

O álcool hidratado pode ser comercializado desta forma ou passar por processos de desidratação. Este é utilizado para abastecer os veículos flex, ou seja, que podem ser abastecidos tanto com álcool quanto com gasolina.

O fluxograma da Figura 1 representa o esquema de produção de etanol mencionado acima:

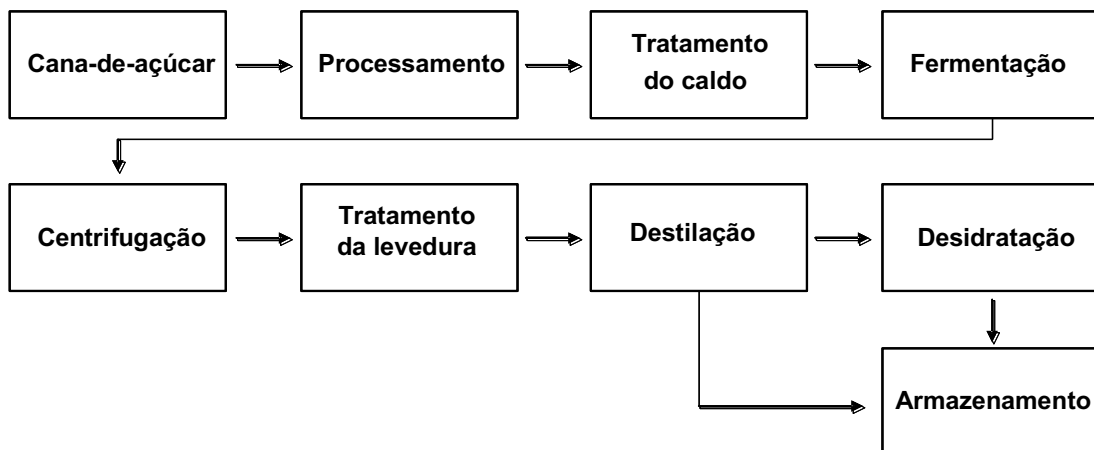


Figura 1 - Esquema de produção de etanol

A existência de um azeótropo na mistura etanol-água oferece uma barreira à separação completa dos componentes da mistura através da destilação convencional sendo necessário o emprego de técnicas que a modifiquem.

As principais técnicas empregadas industrialmente na separação de misturas azeótropicas são a destilação azeotrópica, a destilação extrativa e destilação por adsorção com peneira molecular. Sendo as duas primeiras baseadas na adição de um agente de separação líquido capaz de alterar a volatilidade relativa do sistema favoravelmente à separação.

O processo de destilação azeotrópica utiliza uma coluna de desidratação, sendo o ciclohexano alimentado no topo da coluna e o álcool a ser desidratado alimentado a um terço abaixo do topo da coluna. Neste processo, o ciclohexano tem a característica de formar com o álcool e a água uma mistura ternária (azeótropo) com um ponto de ebulição de 63°C.

Este menor ponto de ebulição da mistura em relação ao do álcool (78°C), faz com que a água seja retirada no topo da coluna. Por condensação, esta mistura azeotrópica irá se separar em duas fases, sendo a fase inferior, mais rica em água, enviada para uma outra coluna onde ocorre a recuperação do ciclohexano, que retorna ao processo de desidratação. O álcool anidro obtido, com um teor alcóolico em torno de 99,3% p/p, é retirado na parte inferior da coluna de desidratação, de onde é encaminhado para armazenamento.

Similarmente ao processo anterior, na destilação extrativa, Figura 2, utiliza-se uma coluna de desidratação, onde o mono etileno glicol (MEG) é alimentado no topo desta coluna e o álcool a ser desidratado também a um terço abaixo do topo da coluna. Inversamente ao processo do ciclohexano, o MEG absorve e arrasta a água para o fundo da coluna e os vapores de álcool anidro saem pelo topo da coluna, de onde o álcool é condensado e enviado para armazenamento nos tanques. A mistura contendo água, MEG e uma pequena quantidade de álcool, é enviada para uma coluna de recuperação do MEG, o qual retorna ao processo de desidratação. Como o MEG concentra as impurezas retiradas do álcool e se torna mais corrosivo, é necessária a sua purificação pela passagem através de uma coluna de resinas de troca iônica, que retém os sais e reduz a acidez.

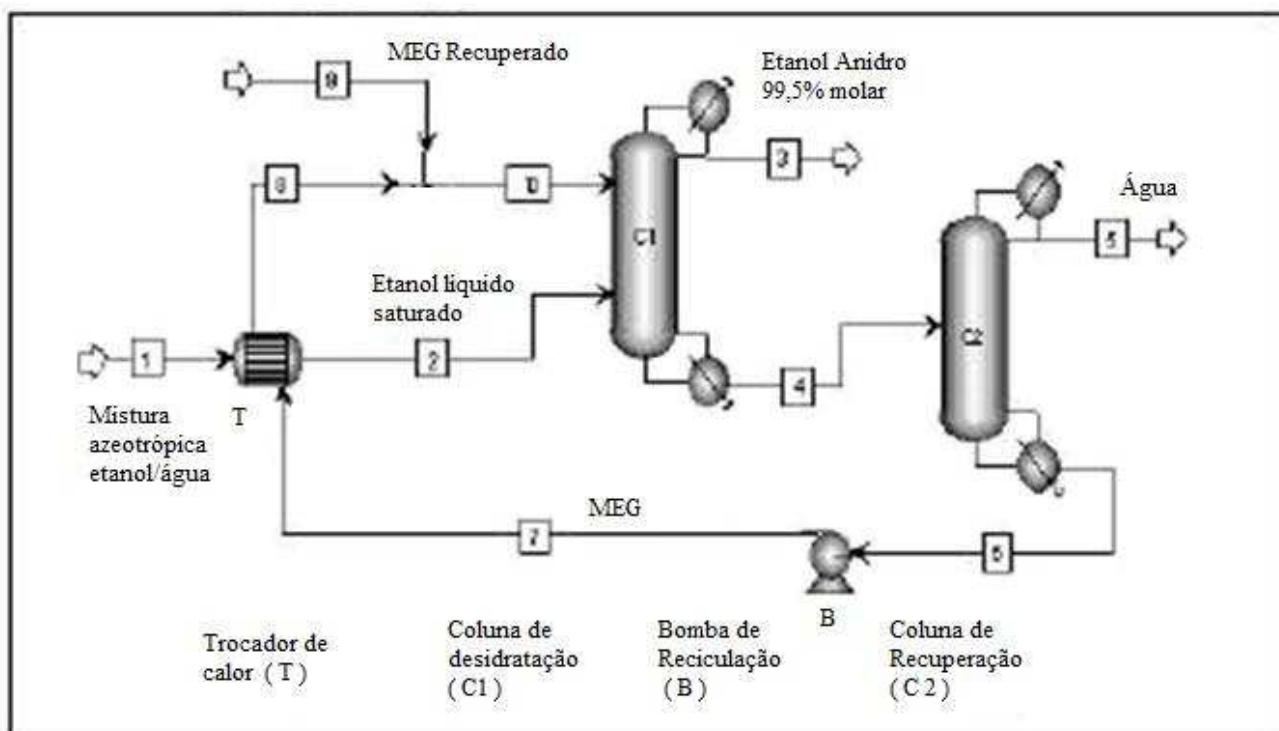


Figura 2 – diagrama esquemático da destilação extrativa com MEG

Por fim, na desidratação por adsorção, utilizando peneira molecular, o álcool a ser desidratado é inicialmente vaporizado e superaquecido antes de ser enviado para as colunas de desidratação, que contém em seu interior um material constituído basicamente por hidrosilicato de alumínio contendo micro-poros, denominado zeólita, mais popularmente conhecido como peneira molecular. Esta rede de micro-poros absorve a água e deixa passar os vapores de álcool que são posteriormente condensados na forma de álcool anidro. Periodicamente é realizada a regeneração da zeólita pela passagem sob vácuo de vapores alcóolicos que são posteriormente destilados para recuperação do álcool neles contido.

Parece ser a solução ideal pois o sistema, além de prometer consumos energéticos modestos e álcool de melhor qualidade, utiliza zeólitas sintéticas com elevado poder de absorção de água como agente desidratante, durável, inerte e inofensivo para a saúde humana.

O tempo, porém, encarregou-se de desmistificar alguns dos seus postulados; em primeiro lugar, a zeólita é um material cuja tecnologia de fabricação, está nas mãos de pouquíssimas empresas a nível mundial e cujo elevado custo pesa sobremaneira nos custos de fabricação do álcool anidro e eleva potencialmente os custos de implantação de novas unidades, tornando inviável seu uso pois encareceria em demasia o produto final .

Tanto a destilação azeotrópica quanto a extrativa fazem uso de agentes desidratantes que podem oferecer elevada toxicidade ao homem e ao meio ambiente, utilizam grandes colunas com custos de operação e implantação ainda muito elevado. O uso de peneiras moleculares apresenta custo proibitivo e elevado gasto energético na recuperação da zeólita.

Deste modo, torna-se evidente a necessidade do desenvolvimento de processos alternativos para a produção de etanol anidro, os quais além de serem ecologicamente aceitáveis devem ser energeticamente econômicos e financeiramente viáveis.

O setor sucroalcooleiro está contando com uma nova alternativa para a desidratação alcoólica. Trata-se da membrana molecular, que apresenta baixo consumo de vapor e possibilita a produção de álcool anidro com elevado grau de pureza, além de ser possível minimizar o número das onerosas torres de destilação.

A pervaporação é hoje considerada uma operação unitária básica com um potencial significativo para a solução dos problemas relacionados com a separação de vários processos industriais. Distingue-se dos outros processos pela ocorrência de mudanças de fase durante o transporte de material e é especialmente rentável para a separação azeotrópica e de misturas com pontos de ebulição próximos, além de ser seguro para a manipulação de compostos sensíveis ao calor e perigosos.

A pervaporação pode ser considerada uma tecnologia em desenvolvimento com propostas em novas aplicações de remediações de impactos ambientais e processos químicos industriais.

2. Justificativa

2.1 – Aspectos Econômicos

Com o lançamento do Proálcool, as usinas de açúcar existentes receberam financiamentos para instalar aparelhos de destilarias maiores. Ao mesmo tempo, foram criadas as Destilarias Autônomas, unidades de produção voltadas exclusivamente para a produção de álcool. Cerca de 180 unidades autônomas foram criadas em vários Estados brasileiros, buscando descentralizar a produção e utilizar novas áreas mais próximas dos centros de uso.

As unidades novas tinham capacidade instalada de produção padrão que ficava entre 120.000 l/dia e 180.000 l/dia. Produziam especialmente álcool hidratado (93% de álcool e 7% de água), destinado a carros movidos a álcool. Com a decisão do governo de misturar álcool na gasolina, para substituir o chumbo tetraetila (aditivo reconhecidamente cancerígeno), algumas usinas passaram a produzir também o álcool anidro (com 99,9% de álcool).

No processo de produção usado no Brasil, faz-se primeiro o álcool hidratado e, caso se deseje fabricar o anidro, o álcool produzido é levado a uma segunda coluna de destilação, que lhe retira o restante da água.

Com o passar do tempo, a maioria das usinas instaladas no Brasil passaram a produzir álcool anidro e hidratado e açúcar, dando ao sistema um grande grau de flexibilidade. Hoje, existem no Brasil 284 usinas fabricando álcool, das quais 234 produzem os dois álcoois, anidro e hidratado.

A Figura 3 e a Figura 4 mostram a produção mundial de 2008 de etanol e a evolução anual da produção brasileira, respectivamente.

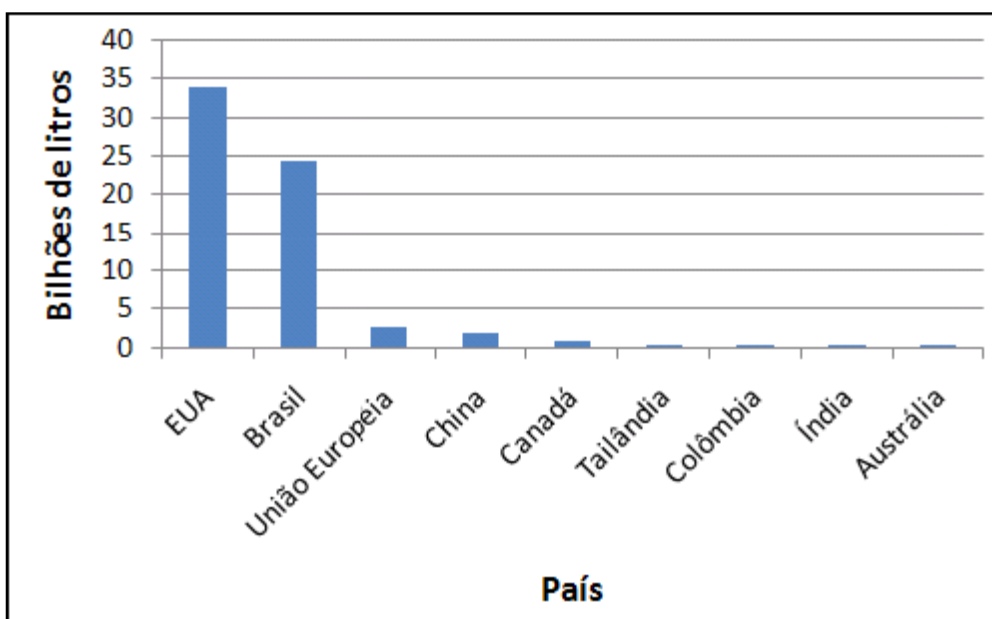


Figura 3: Produção mundial de etanol por país. Dados de 2008 (RFA, 2010).

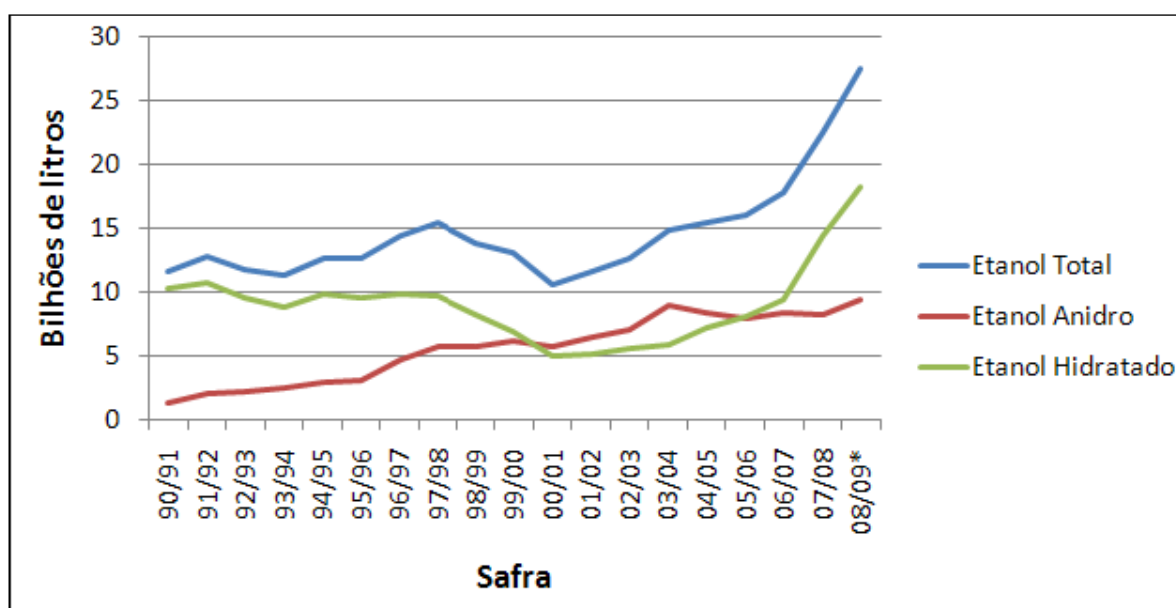


Figura 4: Produção brasileira de etanol. Os dados da safra 2008/2009 referem-se a posição em 16/05/09 (UNICA, 2010).

A Figura 3 e a Figura 4 mostram a posição de destaque que o Brasil ocupa na produção mundial de etanol. Um reflexo da importância do etanol na economia brasileira é o fato da maior parte dos automóveis nacionais desde 2005 possuírem motores funcionando tanto com álcool ou gasolina (UNICA, 2010).

Dados levantados pelo Centro de Estudos Avançados em Economia Aplicada (Cepea) mostram que na paridade de preços entre os produtos do setor sucroalcooleiro no Estado de São Paulo o álcool anidro remunerou 3% a mais que o açúcar e 15% a mais que o álcool hidratado no início de outubro de 2008. A explicação é simples: a maior demanda no mercado interno é por álcool hidratado, com uma oferta mais restrita, os preços do anidro ficam mais atraentes.

Para um programa de expansão da produção de álcool com vistas a exportação, este deverá concentrar-se na produção de álcool anidro, adequado para a mistura em gasolina.

A presença governamental existe na regulamentação da especificação do álcool hidratado e anidro e na definição do teor de etanol na gasolina, situado na maior parte dos últimos anos em 24%, como mostra a Figura 5.

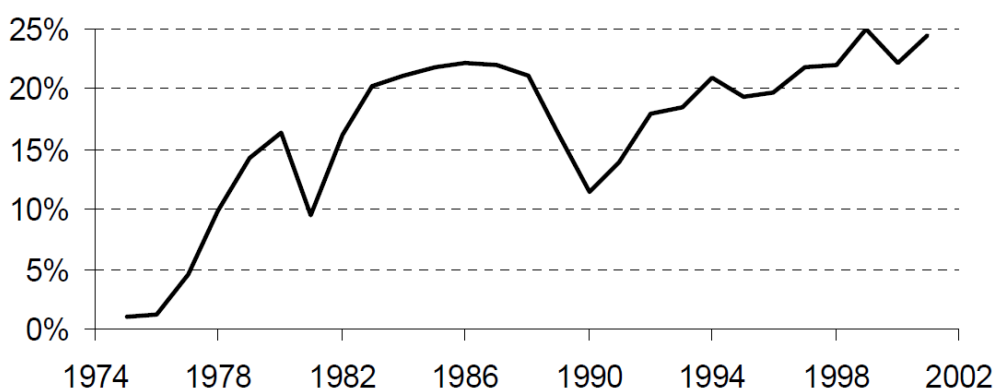


Figura 5 - evolução do teor de etanol anidro na gasolina

A destilação constitui o maior gasto energético de uma planta de fermentação sendo responsável por 50-80% deste consumo (KIRK *et al.*, 2007). Quando se produz etanol anidro, o gasto energético com a destilação se torna ainda mais crítico.

2.2 - Aspectos Ambientais

O processo por pervaporação possui um consumo de água e energia menores que o método industrial clássico, reduzindo os impactos ambientais em relação a preservação de recursos naturais e uso racional da energia.

Além disso, a desidratação do etanol usando membranas, visa substituir duas das três colunas de destilação existentes no processo de produção de etanol, ou seja, a coluna de desidratação e a coluna de recuperação de solvente que promove a quebra do azeótropo água–etanol, por apenas uma única etapa compacta de pervaporação otimizada. Com esta substituição, estas duas colunas seriam eliminadas com um ganho enorme de espaço e sem perda de eficiência.

Por fim, a eliminação do uso dos solventes reduz riscos humanos e ambientais, já que estes solventes orgânicos são tóxicos e podem constituir-se em fontes de contaminações ao meio ambiente e severas intoxicações ao ser humano.

3. Objetivos

Diante dos argumentos apresentados, conclui-se ser pertinente e relevante uma comparação dos impactos ambientais gerados pela tecnologia tradicional de desidratação do etanol e pela pervaporação. A análise de viabilidade financeira também é um ponto importante para que o processo tenha sucesso, e assim, será feito um estudo sobre o mesmo.

Utilizado o conhecimento adquirido sobre os diversos processos de desidratação do etanol e, aliando-o a novas informações de caráter quantitativo, como levantamento do uso de utilidades nos processos mencionados, afim de se calcular os custos fixos e variáveis envolvidos nos processos. Com isso, pode-se efetuar uma análise comparativa afim de justificar a importância e os benefícios ligados a sustentabilidade do processo alternativo estudado.

4. Revisão Bibliográfica

4.1 – Processo de pervaporação

A pervaporação é um processo de membrana em que uma mistura de líquidos fica em contato com a membrana na alimentação à pressão atmosférica e onde o permeado é removido na forma de vapor devido à baixa pressão parcial existente no lado da saída do permeado. Esta baixa pressão parcial pode ser atingida empregando-se uma corrente de um gás inerte ou utilizando-se uma bomba de vácuo. A pressão (parcial) na saída do permeado deve ser menor ou igual à pressão de saturação. Em seguida, o permeado é condensado.

Um esquema deste processo é apresentado na Figura 6

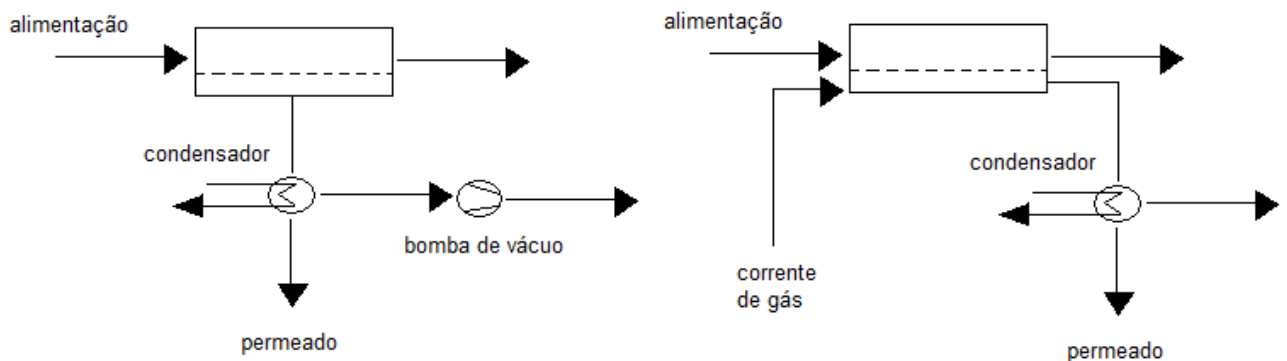


Figura 6 - Esquema do processo de pervaporação com vácuo ou corrente de gás inerte

A força motriz para a transferência de massa é o gradiente de potencial químico criado pela diferença de concentração dos componentes entre os lados da alimentação e do permeado. Na pervaporação, ao contrário de outros processos com membrana, ocorre mudança de fase: a alimentação líquida se difunde seletivamente através da membrana e o permeado é obtido na fase vapor [3].

Essencialmente, o processo de pervaporação envolve uma sequência de três etapas:

- ✓ Sorção seletiva na membrana do lado da alimentação;
- ✓ Difusão seletiva através da membrana;
- ✓ Dessorção a uma fase vapor do lado do permeado.

Pervaporação é um processo complexo em que ocorrem ambas as transferências de massa e calor. A membrana atua como uma camada de barreira separando a fase líquida e vapor, implicando que a mudança de fase ocorra da alimentação para o permeado. Isto significa que o calor de vaporização do componente do permeado deve ser fornecido [3].

O princípio de separação na destilação é baseado no equilíbrio líquido-vapor, enquanto na separação por pervaporação é baseado nas diferenças de solubilidade e difusividade. As características da pervaporação são determinadas pela escolha do material, enquanto as da destilação são fixadas no equilíbrio líquido-vapor.

O transporte pode ser descrito como um mecanismo de difusão de uma solução no qual a seletividade é determinada por uma sorção seletiva e/ou difusão seletiva. De fato, o mesmo tipo de membrana ou material de membrana pode ser usado para a separação de gases ou pervaporação. Contudo, a afinidade de um líquido em relação ao polímero é, geralmente, muito maior do que a de um gás com polímero, pois a solubilidade é muito maior. Porém, a separação de uma mistura de líquidos é muito diferente da separação de uma líquida pura devido às interações termodinâmicas.

A difusividade e a seletividade de uma mistura de líquidos não são constantes, e são fortemente dependentes da composição da alimentação [3].

A massa é medida, a fim de se calcular o fluxo de permeado, de acordo com a seguinte equação:

$$J = m/A.t \quad (1)$$

em que, J é o fluxo de permeado, m é a massa de permeado coletada em um intervalo de tempo t, e A representa a área total de permeação da membrana.

4.1.1 - Membranas moleculares

A chave para o sucesso do processo de pervaporação é a fabricação de membranas adequadas com alta permeabilidade, boa seletividade e resistência mecânica suficiente. É um fato bem conhecido que as membranas de ionômero possuem alta afinidade por moléculas de água devido à presença de sítios iônicos em alguns polímeros.

Para a desidratação de misturas de álcool, novos materiais de membrana, contendo grupos hidrofílicos na matriz polimérica, são os preferidos. Grupos hidrofílicos absorvem moléculas de água, preferencialmente, o que leva tanto ao alto fluxo e à alta separação. No entanto, hidrofílicidade excessiva pode causar inchaço da membrana, resultando em baixa seletividade devido ao efeito de plastificação.

Quando a membrana não apresenta seletividade temos $\alpha = 1$. Generalizando, podemos afirmar que se a seletividade é dada por um valor α A/ B maior que a unidade indica permeação seletiva de A sobre B e um valor menor que a unidade resulta em permeação seletiva de B sobre A . A seletividade ou fator de separação (α A/B) é a medida da eficiência de separação da membrana. Para uma mistura de água e etanol em que a água permeia preferencialmente, a seletividade da membrana é a razão da fração mássica do componente preferencial (água) e não preferencial (álcool) para o permeado e a alimentação, respectivamente.

Onde :

$$\alpha_{\text{H}_2\text{O}} = \left(\frac{Y_{\text{H}_2\text{O}} / Y_{\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}}}{X_{\text{H}_2\text{O}} / X_{\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}}} \right) \quad (2)$$

$Y_{\text{H}_2\text{O}}$ e $Y_{\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}}$ = Fração (em massa ou molar) de água (permeante preferencial) e etanol no permeado.

X_{H_2O} e $X_{CH_3CH_2OH}$ = Fração (em massa ou molar) de água e etanol na alimentação .

A seletividade é adimensional [3].

Na pervaporação de uma mistura binária água / etanol, as membranas indicadas são de Polivinilalcool (PVA), Acetato de Celulose (CA), Poliácridonitrila (PAN) e polidimetilsiloxano. A Tabela 1 relata indicações de membranas para certas misturas binárias.

Mistura binária	Polímero
água/metanol	PMG, PDMS
água/etanol	PVA, CA, PAN, PMM, PDMS
água/propanol	PDMS
água/butanol	PDMS
etanol/1,2-dicloroetileno	PTFE/PVP
etanol/clorofórmio	PTFE/PVP
ácido acético/1,2-dicloroetileno	PTFE/PVP
clorofórmio/água	SBR, NBR
tricloroetileno/água	NBR, BR
benzeno/água	NBR
tolueno/água	NBR, BR
benzeno/ciclohexano	PMG
benzeno/heptano	NBR
o-xileno/p-xileno	CTP
tolueno/metanol	PAA-PVA
tolueno/etanol	PAA/PVA

Tabela 1 - Dados da literatura para sorções preferenciais [3]

A tabela 2, abaixo, apresenta alguns valores ilustrativos de fluxo e seletividade de água/etanol para membranas homogêneas de espessura de, aproximadamente, 50µm com uma alimentação de 90% em massa de etanol a 70°C [3].

Polímero	Fluxo (Kg/m².h)	A
poliacrilonitrila	0.007	12500
poliacrilamida	0.011	4080
poliacrilamida (com carboxila)	0.100	2200
poli (vinil álcool) (98%)	0.080	350
poli (vinil álcool) (100%)	0.060	140
poli (eter sulfona)	0.072	52
polihidrazida	0.132	19

Tabela 2 - Fluxo e seletividade etanol/água [3]

Nota-se que à medida que o fluxo aumenta, a seletividade da membrana diminui, o que pode ser explicado pelo aumento do inchaço da membrana.

Existem muitos estudos e desenvolvimentos de membranas e materiais de membranas que sejam rentáveis para o uso na pervaporação. Para a separação da mistura binária etanol/água, as membranas de polivinilalcool (PVA) já estão em uso comercial em plantas pilotos.

Dentre os materiais poliméricos para a síntese de membranas de pervaporação hidrofílicas merecem destaque os polímeros naturais como a quitosana, alginato de sódio e goma guar. A quitosana, obtida do rejeito da indústria pesqueira (carapaças de crustáceos) e o alginato de sódio já foram bastante utilizados em diversos PSM e apresentam bons valores de fluxo e seletividade para a pervaporação. A goma guar, bastante conhecida da indústria alimentícia, ainda não foi muito explorada na síntese de membranas, apesar de ser também um polissacarídeo com elevada hidrofiliabilidade [18].

Membranas de zeólita têm sido estudadas e desenvolvidas há mais de 15 anos para aplicá-las aos processos de separação na indústria, devido às suas maiores propriedades térmicas e químicas, quando comparadas com membranas poliméricas. Estas membranas mostram altos fluxos de água (5.6 kgm⁻² h⁻¹)

em misturas água (10 wt. %)/etanol (90 wt. %) a 348K [8].

A determinação da espessura da membrana é uma característica importante para a discussão do maior fluxo de permeado, pois a espessura da camada de zeólita deve ser correlacionada com a propriedade de resistência ao transporte de massa. Estas membranas de zeólita apresentam uma camada contínua com menos de 10 μm de espessura [8].

Outro fator que pode justificar a alta performance desse tipo de membrana é a maior abundância de poros não-zeolíticos na camada de zeólita. Isto é consistente com os resultados de experimentos em que quase metade do fluxo de gás hélio atravessa poros não-zeolíticos da membrana em questão. Pode-se dizer que a maior quantidade de permeado de água através dos poros não-zeolíticos da membrana ocorre, provavelmente, devido ao mecanismo de difusão de Knudsen, ou mecanismo de condensação capilar [8].

A busca por novos materiais para membranas e por novas configurações e módulos que proporcionassem maiores fluxos não cessou ao longo dos últimos anos. As membranas de geometria cilíndrica do tipo fibras ocas por serem auto-suportadas e permitirem um maior volume de permeação para uma mesma área de membrana estão entre os grandes resultados desta busca.

Do ponto de vista financeiro, não é apenas o custo das membranas por unidade de área que importa, mas também o custo da configuração e dos módulos em que estas são arranjadas. Basicamente, o problema está em como arranjar a maior área de membrana em um menor volume. Os arranjos básicos são membranas cilíndricas do tipo fibras ocas, módulos em espirais cilíndricas com múltiplas camadas de membranas e o arranjo tipo placa e armação, que apresenta um impressionante e eficiente meio de contatar o fluxo de alimentação com a membrana, arranjada em espiral e suportada por placas porosas [16].

Este último arranjo será adotado no estudo do processo de pervaporação que se segue.

4.2 - Impacto Ambiental

No Brasil, a definição legal é aquela da Resolução Conama n° 1/86, art 1°: qualquer alteração das propriedades físicas, químicas ou biológicas do meio ambiente, causada por qualquer forma de matéria ou energia resultante das atividades humanas, que direta ou indiretamente afetem:

- I. a saúde, a segurança e o bem-estar da população;
- II. as atividades sociais e econômicas ;
- III. as condições estéticas e sanitárias do meio ambiente;
- IV. a qualidade dos recursos ambientais.

Avaliação de impacto ambiental

O significado e o objetivo da avaliação de impacto ambiental prestam-se a inúmeras interpretações. Sem dúvida, seu sentido depende da perspectiva, do ponto de vista e do propósito de avaliar impactos. As principais definições de avaliação de impacto ambiental são encontradas em livros-textos do assunto. Algumas delas são transcritas a seguir:

✓ Atividade que visa identificar, prever, interpretar e comunicar informações sobre as conseqüências de uma determinada ação sobre a saúde e o bem-estar humanos (Munn, 1975, pg.23).

✓ *Procedimento* para encorajar as pessoas encarregadas da tomada de decisões a levar em conta os possíveis efeitos de investimento em projetos de desenvolvimento sobre a qualidade ambiental e a produtividade dos recursos naturais e um *instrumento* para a coleta e a organização dos dados que os planejadores necessitam para fazer com

que os projetos de desenvolvimento sejam mais sustentáveis e ambientalmente menos agressivos (Horberry, 1984, p.269).

✓ Instrumento de política ambiental, formado por um *conjunto de procedimentos*, capaz de assegurar desde o início do processo, que se faça um exame sistemático dos impactos ambientais de uma ação proposta (projeto, programa, plano ou política) e de suas alternativas, e que os resultados sejam apresentados de forma adequada ao público e aos responsáveis pela tomada de decisão, e por eles sejam considerados (Moreira, 1992, p.33).

✓ A apreciação oficial dos prováveis efeitos ambientais de uma política, programa ou projeto; alternativas à proposta; e medidas a serem adotadas para proteger o ambiente (Gilpin, 1995, p. 4-5).

✓ Um processo sistemático que examina antecipadamente as conseqüências ambientais de ações humanas (Glasson, Therivel e Chadwick, 1999, p.4).

✓ O processo de identificar, prever, avaliar e mitigar os efeitos relevantes de ordem biofísica, social ou outros de projetos ou atividades antes que decisões importantes sejam tomadas (IAIA, 1999).

Uma definição sintética é adotada pela *International Association for Impact Assessment* – IAIA : “avaliação de impactos, simplesmente definida, é o processo de identificar as conseqüências futuras de uma ação presente ou proposta.”

5. Resultados

5.1. Impactos dos Solventes

Um aspecto ambiental que deve ser considerado neste estudo é relativo ao uso de solventes. O grande benefício do processo de pervaporação, em relação à destilação azeotrópica e à extrativa, é o fato de não usar solventes para a desidratação do etanol, uma vez que a azeotrópica utiliza o ciclohexano e a extrativa o monoetilenoglicol.

A produção de etanol para usos farmacêuticos, por exemplo, torna-se inviável através da destilação azeotrópica. Além dos problemas de segurança e de saúde que serão mencionados.

O manuseio e o contato com essas substâncias tem efeitos adversos à saúde humana, além de apresentarem riscos ao meio ambiente. As características e toxicidades destes solventes utilizados nas indústrias são apresentadas a seguir a fim de explicitar os benefícios de processos alternativos a seus usos, como a pervaporação.

5.1.1 Ciclohexano

O ciclohexano é um hidrocarboneto altamente inflamável, líquido ou vapor. Os vapores irritam o trato respiratório, a pele e os olhos . A inalação excessiva de vapores pode originar depressão no sistema nervoso central bem como degeneração hepática e renal. O contato prolongado com a pele pode causar irritação ou dermatites, tem efeito narcótico e irrita as membranas mucosas, em baixas concentrações é levemente tóxico a vida aquática. Pode ser perigoso se atingir um reservatório de água, pode atacar plásticos, resinas e borrachas. O ciclohexano deve ser destinado para aterro autorizado pelos órgãos ambientais ou atomizados num incinerador (resíduos líquidos) [19].

5.1.2 Monoetilenoglicol

O monoetilenoglicol (MEG) é prejudicial à saúde humana ou fatal se ingerido. Se inalado ou absorvido pela pele pode causar irritação na pele, nos olhos e no trato respiratório. Pode afetar todo o Sistema Nervoso Central, rins e fígado, inclusive possível risco de defeitos congênitos. Possui inflamabilidade 1, ou seja, não é classificado como produto perigoso, porém, mamíferos e pássaros não metabolizam este material de imediato. Para seu destino final deve-se dissolver ou misturar o MEG com combustível e queimar em um incinerador químico equipado com pós-queimador e lavador de gases [19].

5.2 Produção de etanol anidro

O processo de destilação extrativa com monoetilenoglicol começou a ser utilizado industrialmente em 2001 e no curto espaço de quatro safras tornou-se responsável por aproximadamente 25% da produção nacional de álcool anidro. O processo menos utilizado é a desidratação com peneira molecular, responsável por menos de 10% da produção nacional. A destilação azeotrópica responde por todo o resto, quase 70% do total de álcool anidro produzido no Brasil [10].

Em função do diâmetro das colunas da destilação extrativa ser relativamente menor que as unidades de destilação azeotrópica de capacidade equivalente, as colunas de destilação extrativa costumam ser construídas com maior capacidade de produção. Assim, já existem unidades em operação com capacidade variando na faixa de 300.000 a 700.000 litros/dia e na safra de 2005 deverá entrar em funcionamento uma planta com capacidade de produção diária de 800.000 litros de etanol anidro [10].

Comparando-se os processos de destilação azeotrópica e extrativa e analisando suas vantagens e desvantagens temos, do ponto de vista do custo inicial de investimento, a destilação azeotrópica com ciclohexano deve ser considerada o processo mais barato, entre outros motivos, por ser o método de

uso industrial mais antigo e, portanto, por ter passado por diversos aprimoramentos ao longo do tempo. Sua principal desvantagem está no consumo de vapor, relativamente elevado, já que todo o hidrocarboneto tem que ser evaporado nas duas colunas, assim como a água e parcela do etanol, além de ser um processo que emprega taxas de refluxo relativamente altas. O consumo desse processo gira em torno de 1,5 a 1,6 kg de vapor de aquecimento por litro de álcool produzido [10].

A destilação extrativa com monoetilenoglicol apresenta um custo inicial de investimento maior, cerca de 40% a 50% a mais do que a planta correspondente com ciclohexano. Sua principal vantagem está no menor consumo de vapor, variando na faixa de 0,7 a 0,8 kg de vapor/litro de álcool produzido nas plantas já em operação no Brasil. O baixo consumo global de vapor nesse processo foi alcançado graças a algumas inovações introduzidas no projeto dessas plantas, incluindo a vaporização externa do álcool hidratado alimentado ao equipamento, a recuperação de grande parte da energia térmica disponível na corrente de solvente regenerado e sua realimentação na coluna desidratadora em temperatura apropriada, a instalação de refeedores intermediários nas regiões de temperaturas mais baixas da coluna de destilação, a recuperação, via *flasheamento*, da energia térmica disponível nos condensados de alta pressão gerados nos refeedores das bases das colunas, assim como a operação da coluna regeneradora sob vácuo moderado.

Três vantagens adicionais podem ainda ser atribuídas a esse processo. As perdas de solvente e, em consequência, as exigências de sua reposição, são menores no processo com glicol, em geral abaixo de 0,15 litros de MEG/m³ de álcool produzido, quando no processo ciclohexano elas podem atingir valores de 0,5 a 0,6 litros de hidrocarboneto/m³ de álcool [10]. Como as taxas de refluxo e vazão de vapor são menores no caso do processo com glicol, o consumo de água de resfriamento nos condensadores também é menor que o correspondente no caso da utilização de ciclohexano. Por fim, as menores taxas de vazão de vapor geram equipamentos de menor diâmetro ou, no caso de se adaptar antigas unidades de ciclohexano para o processo com etilenoglicol, permitem

praticamente duplicar a capacidade produtiva da planta. Desse modo, a despeito de um custo de investimento maior e da exigência de empregar parcela de vapor de aquecimento sob a forma de vapor de alta pressão, a relação custo-benefício acabou-se revelando favorável à destilação extrativa, tendo sido responsável pelo rápido crescimento da participação desse novo processo industrial no total da produção nacional de álcool anidro observado nos últimos anos [10].

Por ser, a destilação azeotrópica, a destilação mais presente nas indústrias atualmente, iremos tomá-la como base de comparação para o estudo do processo por pervaporação.

5.2.1 Destilação Azeotrópica

Na destilação azeotrópica, empregam-se principalmente hidrocarbonetos, pois estes apresentam fortes interações repulsivas com água quando em mistura líquida. Essas interações levam a coeficientes de atividade muito elevados tanto para o hidrocarboneto como para a água, aumentando a volatilidade de ambos e tendendo a concentrá-los na fase vapor do equipamento. Um pouco de etanol é também evaporado, mas grande parte dele permanece na fase líquida e pode ser obtido em uma forma quase isenta de água.

A mistura em fase vapor, contendo o hidrocarboneto, água e etanol, também representa uma mistura azeotrópica, mas com duas particularidades que a diferenciam bastante da mistura azeotrópica etanol-água e tornam esse processo de desidratação viável. Em primeiro lugar, a proporção etanol-água nas duas misturas é muito diferente, com a mistura ternária contendo muito mais água em relação ao etanol do que a mistura azeotrópica binária, de forma que toda a água é jogada para a fase vapor, mas somente parte do etanol é evaporado e o restante permanece na fase líquida praticamente isento de água. Em segundo lugar, a mistura azeotrópica ternária contendo o hidrocarboneto, etanol e água, ao ser condensada, dá origem a duas fases líquidas imiscíveis e por isso ela é

denominada mistura azeotrópica heterogênea. A fase leve, também denominada fase orgânica, é rica no hidrocarboneto e contém quantidades menores de etanol e água, sendo normalmente retornada à coluna desidratadora após a decantação e separação das duas fases. A fase pesada ou aquosa é rica em água e contém quantidades menores de álcool e ainda menores de hidrocarboneto, sendo enviada a uma segunda coluna na qual todo o hidrocarboneto e grande parte do álcool são recuperados, ambos como produto de topo da coluna [10].

Um esquema básico desse tipo de desidratação é apresentado na Figura 7, em que o álcool hidratado é alimentado na região intermediária da coluna D, que atua como desidratadora. O ciclohexano é alimentado nessa coluna, em bandeja localizada próximo ao topo do equipamento, através da própria fase leve do decantador que é bastante rica naquele composto. A atuação do ciclohexano na fase líquida presente nas bandejas do equipamento arrasta a água para a fase vapor e libera etanol como líquido anidro que é retirado no fundo dessa coluna.

A fase vapor da coluna D, após a condensação, é separada no decantador, com a fase orgânica retornando àquela coluna e a fase aquosa sendo conduzida à coluna R, que atua como recuperadora de todo o hidrocarboneto e de grande parte do álcool presentes nessa última fase. Ciclohexano e etanol são concentrados no topo da coluna R, e recirculados ao decantador. O fundo dessa última coluna, contendo água e certa concentração de etanol, é reciclado à coluna de destilação da etapa que antecede a desidratação da coluna D, de forma a evitar perdas de álcool. Note-se também que parte dos vapores condensados no topo da coluna D pode retornar diretamente a essa coluna, sem passar pelo decantador.

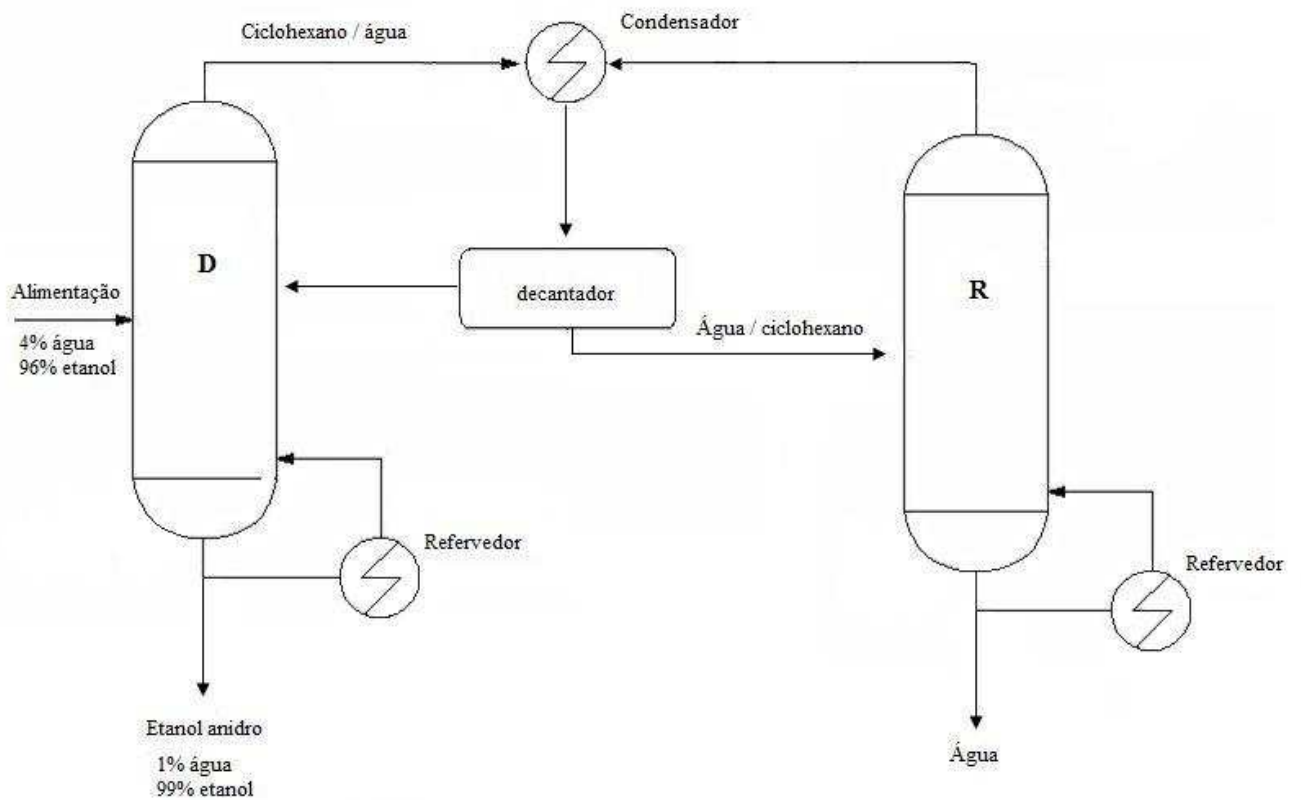


Figura 7: Instalação para destilação azeotrópica

5.3 Utilidades

Realizou-se um levantamento de dados a respeito do consumo de utilidades e seus respectivos custos no processo de desidratação do etanol hidratado via destilação azeotrópica e via pervaporação, afim de ser possível fazer uma comparação entre ambos os processos e assim, expor os benefícios ambientais e econômicos oferecidos pela pervaporação.

A Figura 8 e a Figura 9 mostram quais as utilidades necessárias para a destilação azeotrópica e a para a pervaporação, respectivamente, bem como suas finalidades. Utiliza-se vapor nos refervedores das colunas e no trocador de calor que antecede a membrana, água de resfriamento nos condensadores e energia elétrica na bomba de vácuo, já que nesta há um consumo significativo de energia.

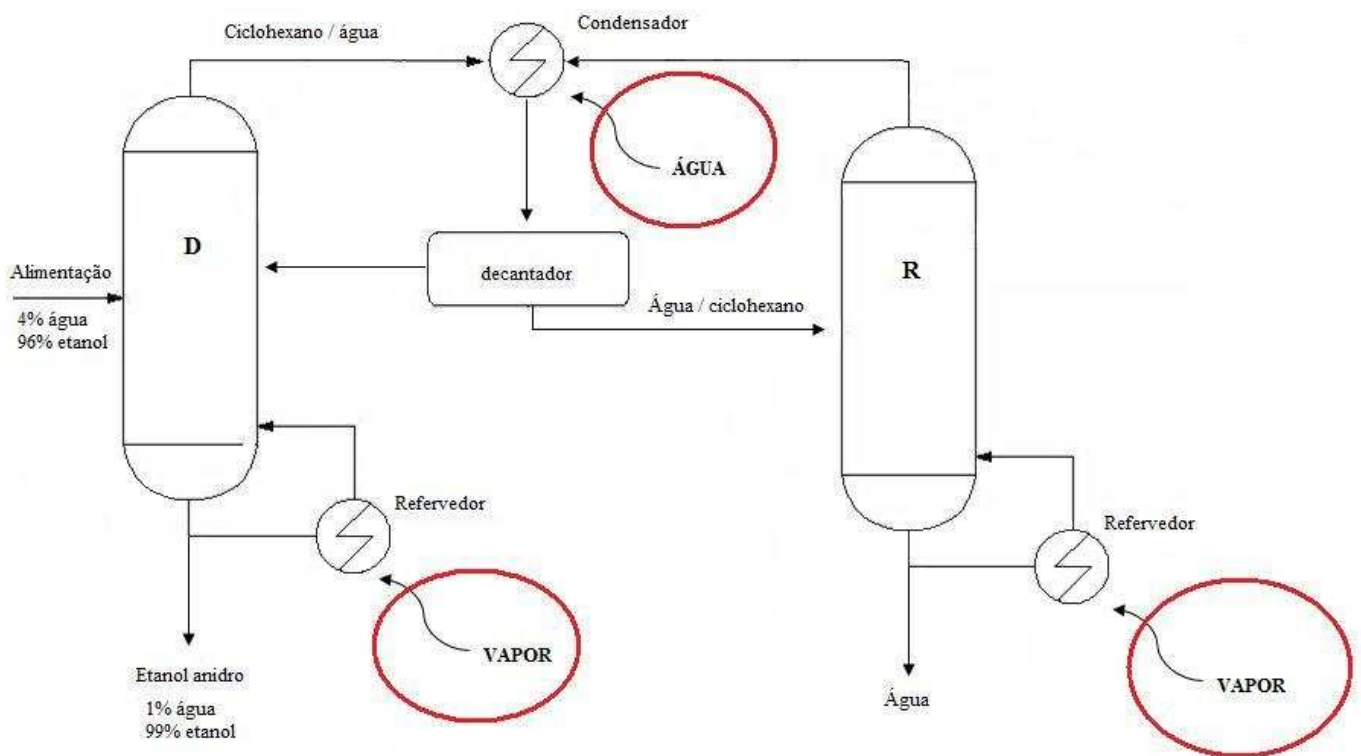


Figura 8: Uso de utilidades na destilação azeotrópica

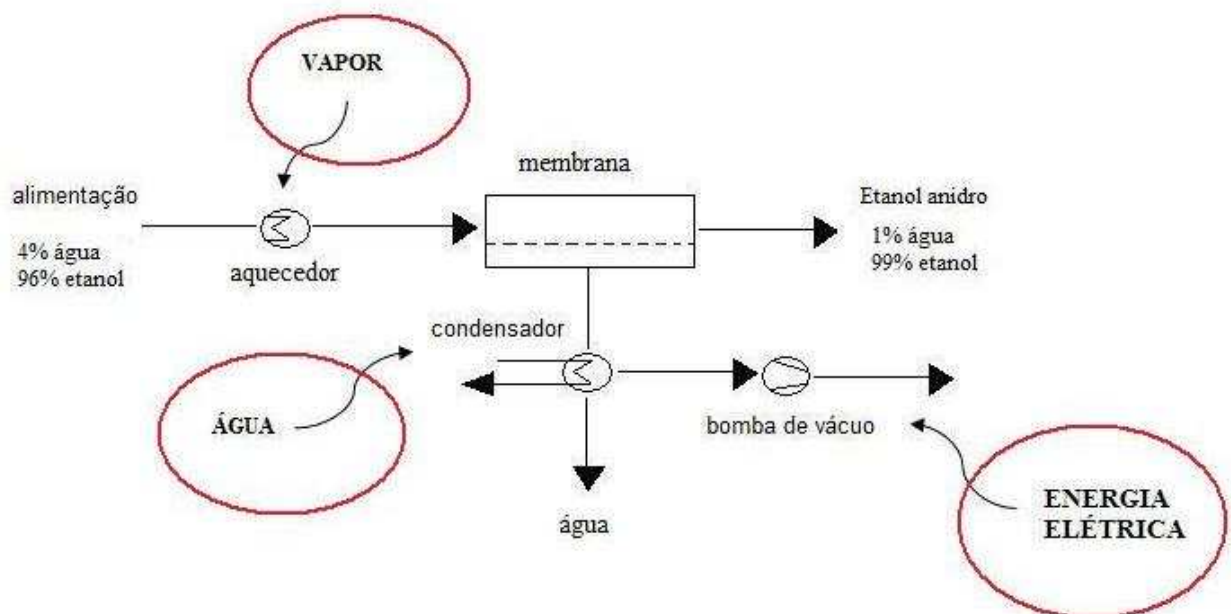


Figura 9: Uso de utilidades na pervaporação

5.3.1 Vapor

A energia necessária para evaporar os voláteis no interior das colunas é fornecida em suas bases, normalmente com vapor de baixa pressão. Dois tipos de vapor de baixa pressão estão normalmente disponíveis nas usinas e destilarias: o denominado vapor vegetal, com pressão manométrica de aproximadamente 0,7 Kgf/cm², e o vapor de escape, cuja pressão manométrica gira em torno de 1,5 Kgf/cm².

Nas destilarias brasileiras, existem em operação unidades pequenas, com capacidade na faixa de 50.000 a 150.000 litros/dia, até unidades de grande capacidade, próximas a 800.000 litros/dia, mas grande parte das mesmas tem capacidade em torno de 300.000 litros/dia. O consumo de vapor nas unidades de etanol hidratado oscila na faixa de 1,8 a 2,6 kg de vapor/litro de álcool produzido, variando com o teor alcoólico do vinho alimentado ao processo e com o número de bandejas das diversas colunas empregadas. Entretanto, considerando apenas a etapa de desidratação via destilação azeotrópica, o consumo de vapor de aquecimento vai de 1,5 a 1,6 Kg vapor/litro de álcool anidro produzido, que representa aproximadamente 35% do consumo total de vapor na produção do etanol anidro [10].

Com base no estudo de ULRICH SANDER e PAVEL SOUKUP [20], que descreve o funcionamento da primeira planta de pervaporação para desidratação do etanol em escala comercial, utilizando uma membrana de polivinilalcool (PVA) para desidratar uma mistura de 96% v/v de etanol e 4% de água, considerou-se o consumo de vapor como sendo de 0,13 kg / L etanol anidro.

A determinação do custo do vapor envolve uma série de variáveis que se comportam de maneira aleatória ou estocástica. Dependendo do seu consumo em algumas indústrias e da fonte energética na qual está baseada a geração de vapor, este insumo, é fator de constante análise e monitoramento com definição de estratégias por parte do departamento de engenharia e controle. Em algumas agroindústrias o vapor chega a ser o terceiro maior item do custo total de produção.

A geração de energia térmica está ligada a uma fonte de energia química que se forma por uma reação de combustão. Para tanto são necessários combustíveis oriundos de diversas formas como os fósseis (óleo combustível – O.C., gás GLP, gás natural – GN) ou as biomassas (bagaço de cana, lenha em tora, cavaco de lenha), entre outros que fazem parte de uma matriz energética [11].

Os resultados apresentados na Tabela 3 permitem comparar o custo total do vapor de diferentes fontes energéticas. O uso de óleo combustível apresenta um custo maior que o dobro do custo quando se utiliza as outras fontes energéticas [12].

Fontes Energéticas	Custo médio total (R\$/ton de vapor)
Bagaço de cana	30,37
Cavaco de lenha	36,92
Lenha em tora	32,75
Óleo combustível	76,77

Tabela 3: Custos considerando diferentes fontes energéticas

Como as indústrias sucroalcooleiras têm como principal fonte energética o bagaço da cana de açúcar, adotou-se para esse estudo o custo médio de R\$30,37 por tonelada de vapor.

Vale ressaltar que a umidade do bagaço da cana é sem dúvida um ponto muito importante pela sua influência no custo total do vapor, como mostra a análise de sensibilidade realizada abaixo, em que três variáveis são consideradas: umidade do bagaço de cana, preço do bagaço de cana e temperatura da água de alimentação, variando ambas em 30% em função do custo do vapor. Os resultados seguem na Tabela 4.

Variáveis	Dados	Variação	Custo médio total (R\$/ton de vapor)	Variação
Umidade do Bagaço de cana	50% de umidade	30%	39,13	11,20%
	65% de umidade		43,55	
Preço do Bagaço de cana	R\$ 38,00/ton	30%	40,02	4,40%
	R\$ 49,60/ton		41,78	
Temperatura da água	960 C	30%	39,64	3,20%
	67,20 C		40,91	

Tabela 4: Resultados das análises de sensibilidade de três variáveis em função do custo médio total por tonelada de vapor de uma agroindústria.

Sabe-se inclusive, que algumas agroindústrias têm negociado a compra destes combustíveis de biomassa estipulando um limite de umidade ou até mesmo pagando por unidade de poder calorífico inferior (kcal/kg) e não por peso que é o mais comum.

Conclui-se então que a geração de vapor para as empresas é algo que envolve muitas variáveis para controle e monitoramento, mas algumas são chaves para o processo, por exemplo, a umidade das biomassas e as manutenções preventivas e corretivas que influenciam o rendimento térmico da caldeira [12].

Será adotado, para uma base de cálculos e fins comparativos, o custo do vapor gerado a partir do bagaço da cana de R\$30,32 por tonelada de vapor.

5.3.2 Energia Elétrica

Tanto no processo de destilação azeotrópica quanto no processo de pervaporação, a energia elétrica é consumida no bombeamento das correntes do processo. Na pervaporação, há um consumo significativo de energia elétrica na bomba de vácuo utilizada para baixar a pressão do lado do permeado, sendo assim, para efeito de cálculos comparativos entre ambos os processos, considerou-se apenas este consumo.

Segundo ULRICH SANDER e PAVEL SOUKUP [20], considerou-se o consumo de energia elétrica como sendo de 0,03 KWh/ L etanol anidro.

Outro estudo realizado por Jimmy L. Humphrey e George E. Keller II, apresentado no livro “Separation Process Technology”, considera um consumo de 1.2 milhões KWh/ano requerido para o funcionamento da bomba de vácuo. Sendo seu estudo baseado na desidratação de etanol a 96% na alimentação visando produzir 3.402 kg/h de etanol a 99.7% via membranas de pervaporação. Considerando que uma planta opera em média 8000h/ano e que a densidade do etanol é cerca de 0,789kg/L chega-se a um consumo de energia elétrica de 0,035KWh/L etanol anidro.

Assim, para efeito de nosso estudo comparativo entre as diferentes tecnologias de desidratação do etanol, adotaremos um consumo de 0,032kWh/ L etanol para o processo de pervaporação.

Em relação ao custo, temos que o preço da energia elétrica para indústrias, baseado na Resolução Homologatória ANEEL Nº 973 de 27 de abril de 2010 (preço com ICMS e PIS/COFINS referente ao mês de Julho de 2010), é de R\$0,44/KWh.

5.3.3 Água para resfriamento

[15] Água é utilizada para a remoção do calor latente dos vapores alcoólicos das colunas de desidratação. Estas operações de condensação são realizadas em equipamentos do tipo casco e tubos, dispostos horizontal ou verticalmente, cuja necessidade de água varia conforme o tipo de etanol a ser produzido.

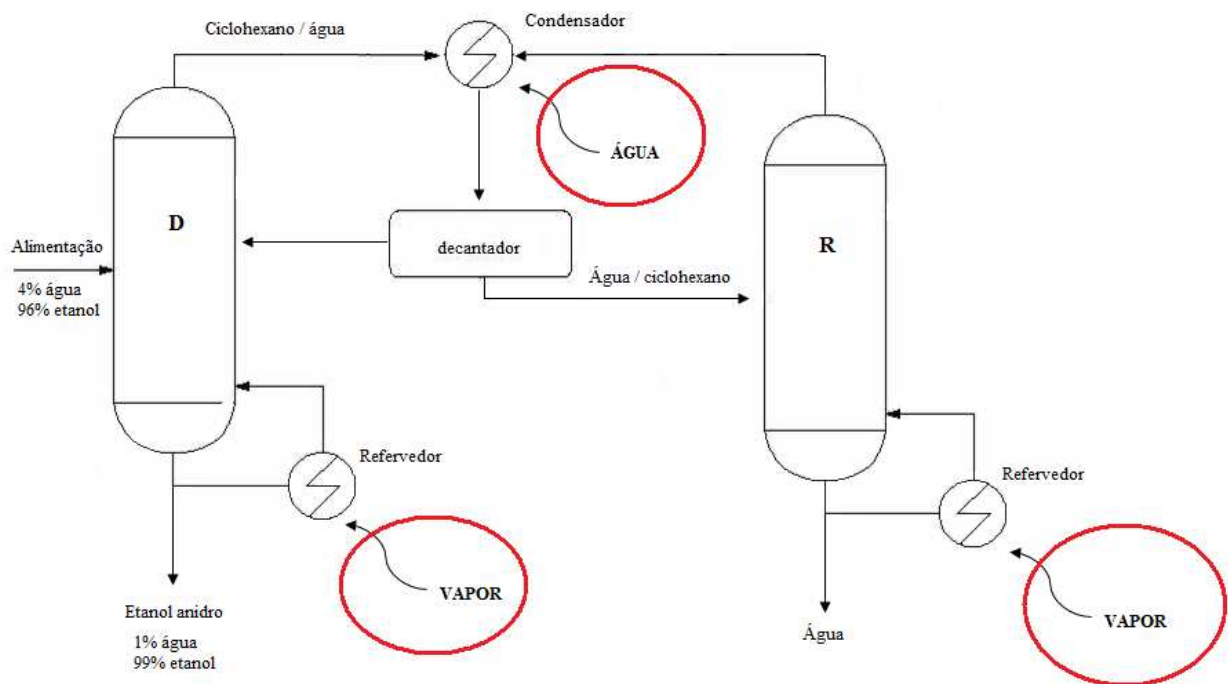


Figura 10 – Destilação azeotrópica

O volume de água de resfriamento pode ser estimado, simplificada, através de balanço de massa e energia, considerando a remoção do calor latente do vapor utilizado na destilaria, tendo-se para a produção de etanol anidro a taxa de água para os condensadores (T_{xcond}) conforme a equação 0 e seu desenvolvimento.

[16] Considerando como volume de controle o esquema da destilação azeotrópica representado na Figura 10, segue o balanço de energia global neste sistema:

$$Q_R - Q_C = D \cdot h_D + B \cdot h_B - F \cdot h_F \quad (3)$$

Onde,

Q_R = energia requerida no reboiler, energia / tempo;

Q_C = energia requerida no condensador, energia / tempo;

D, B, F = taxas da água destilada, do etanol anidro e da alimentação, respectivamente, massa / tempo;

h_D , h_B , h_F = entalpias da água destilada, do etanol anidro e da alimentação, respectivamente, energia / massa.

Em muitas destilações as entalpias da alimentação e dos produtos são aproximadamente iguais, e o termo do lado direito da equação X tende a zero. Assim, a energia provida no refeedor é aproximadamente igual àquela perdida no condensador. A equação 3 se reduz a:

$$Q_R = Q_C \quad (4)$$

A equação 4 mostra que, para destilações tradicionais, a quantidade de energia fornecida no refeedor é removida do processo no condensador. Vapor é tipicamente usado como fonte de energia no refeedor. A relação entre a quantidade de vapor requerida no refeedor e a eficiência do refeedor é dada pela equação 5.

$$Q_{vapor} = \frac{Q_r}{E_r} \quad (5)$$

Onde,

Q_{vapor} = quantidade de vapor necessária, energia / tempo;

Q_R = energia requerida no refeedor, energia / tempo;

E_R = eficiência energética do refeedor, %.

Para efeito de cálculos, adota-se eficiência energética de 100%.

[15] Voltando à equação 4, sabe-se que:

$$Q_C = m_{\text{água}} \cdot C_{p\text{água}} \cdot \Delta T_{\text{água}} \quad (6)$$

$$Q_R = H_{\text{vap}} \cdot m_{\text{vap}} \quad (7)$$

Onde,

$m_{\text{água}}$ = massa de água para condensadores [kg];

m_{vap} = massa de vapor para os refeedores [kg];

$C_{p_{\text{água}}} = \text{calor específico da água} = 1 \text{ kcal / kg} \cdot ^\circ\text{C}$;

$\Delta T_{\text{água}} = \text{diferença de temperatura da água utilizada} = 15^\circ\text{C}$, adotada;

$H_{\text{vap}} = \text{entalpia do vapor saturado à temperatura de } 124^\circ\text{C}$, pela tabela termodinâmica de vapor (VUKALOVITCH, 1967) = 647,8 kcal / kg.

Assim,

$$m_{\text{água}} \cdot C_{p_{\text{água}}} \cdot \Delta T_{\text{água}} = H_{\text{vap}} \cdot m_{\text{vap}} \quad (8)$$

Dividindo a equação 8 pelo volume de etanol anidro produzido, V_{etanol} [L], tem-se:

$$T_{x_{\text{cond}}} \cdot C_{p_{\text{água}}} \cdot \Delta T_{\text{água}} = H_{\text{vap}} \cdot T_{x_{\text{vap}}} \quad (9)$$

Onde,

$T_{x_{\text{cond}}} = \text{taxa de água para condensadores de etanol [kg / L etanol anidro]}$;

$T_{x_{\text{vap}}} = \text{uso de vapor} = 1,5 \text{ kg / L etanol anidro}$.

$$T_{x_{\text{cond}}} = \frac{647,8 \cdot 1,5}{1 \cdot (45 - 30)} \quad (10)$$

$$\boxed{T_{x_{\text{cond}}} = 64,78 \text{ kg água / L etanol anidro}}$$

Na desidratação por pervaporação, a quantidade de água necessária é estimada de forma análoga a destilação, considerando que a quantidade de energia fornecida no trocador de calor para aquecer a mistura etanol-água antes de permeá-la pela membrana é removida do processo no condensador do permeado. Então, utilizando a equação 6, e, considerando a taxa de vapor para o processo de membranas ($T_{x_{\text{vap}}}$) igual a 0,13 kg / L etanol, tem-se que:

$$Tx_{\text{cond}} = \frac{647,8.0,13}{1.(45 - 30)} \quad (11)$$

$$Tx_{\text{cond}} = 5,6 \text{ kg água / L etanol anidro}$$

Cabe destacar que a quantidade de água para resfriamento depende das condições térmicas em que ela se apresenta. Atualmente, como nas usinas se utiliza circuito fechado e, até mesmo, água de reúso proveniente do resfriamento de dornas (sistema em cascata), tem-se uma água mais quente, demandando uma maior quantidade na operação de resfriamento. Para o desenvolvimento do estudo comparativo entre os processos de destilação azeotrópica e pervaporação, utilizaremos as taxas de água acima calculadas, em que a pervaporação apresenta uma economia de 90% no consumo da água.

O valor adotado para a água industrial, média do valor brasileiro, é de R\$8,00 / m³ [19].

5.4 Análise dos Impactos Ambientais

Os benefícios ambientais do processo de desidratação do etanol por pervaporação deve-se, principalmente, pelo fato de não fazer uso de nenhum solvente. O ciclohexano e o monoetilenoglicol, solventes usados nas indústrias atualmente, apresentam riscos ao meio ambiente e à saúde humana.

O armazenamento e descarte dos solventes deve ser rigidamente controlado pois em contato com o meio ambiente podem atingir e contaminar lençóis freáticos ou reservatórios de água e são prejudiciais à vida aquática. O manuseio desses solventes deve ser cauteloso, inclusive, para que a saúde humana seja preservada, pois em contato com a pele ou caso seus vapores sejam inalados, podem implicar em consequências severas à saúde humana.

A pervaporação consome apenas 10% da água e do vapor utilizados na destilação azeotrópica, o que implica na conservação de recursos naturais e

redução do uso de energia, promovendo uma produção mais sustentável e a redução de desperdícios.

O consumo de energia elétrica, porém, é maior na pervaporação devido ao uso da bomba de vácuo. Contudo, a grande maioria das usinas brasileiras são auto-suficientes no emprego de bagaço para a produção da energia elétrica que consomem. Destaca-se a adequação da cogeração e o seu desenvolvimento, ao setor sucro-alcooleiro brasileiro, sendo uma tecnologia que se adapta perfeitamente às condições do setor, que produz o combustível a ser empregado na geração de energia.

O uso do bagaço como alternativa energética apresenta vantagens ambientais tais como a redução da emissão de resíduos no meio ambiente com um grau de poluição atmosférica muito pequeno, se comparado a outros combustíveis, como óleo diesel e carvão, sendo a tendência atual das usinas, produzir energia elétrica para vender no mercado [13].

A moagem de uma tonelada de cana, para qualquer finalidade, produz em média duzentos e cinquenta quilos de bagaço como subproduto. Para a produção de 1 MWh de energia, através do sistema de co-geração, é necessária a queima de 6,5 toneladas de bagaço. O vapor, fonte de energia térmica, alcança as turbinas, de simples ou múltiplos estágios, transformando-se em energia mecânica para movimentar as moendas de cana. E, ao passar pelos geradores, a energia mecânica transforma-se em energia elétrica [14].

5.5 Análise Econômica

Embora seja dito que os custos de capital da primeira planta de pervaporação mostraram-se superiores do que a de uma planta de desidratação comercial baseado na destilação azeotrópica, certa redução de custos ainda é esperado na produção de módulos de membrana quando atingirem a fase de comercialização. O maior potencial para redução dos custos de capital reside, contudo, no desenvolvimento de membranas de pervaporação com maiores fluxos de permeado, enquanto mantém uma elevada seletividade. Isto não só irá reduzir a superfície específica requerida da membrana, mas também diminuir os custos totais da pervaporação proporcionalmente.

Como, a vantagem econômica mais óbvia do processo de pervaporação já reconhecida hoje, reside na comparação dos consumos específicos de utilidades e seus respectivos custos para os dois processos de desidratação, então fará parte do escopo da análise econômica deste estudo comparar somemos custos operacionais.

Compilando os consumos das utilidades e da reposição de solvente já mencionados e desenvolvidos durante o estudo, segue abaixo a Tabela 5 para ilustrá-los de forma clara:

	DESIDRATAÇÃO	
	Destilação Azeotrópica	Pervaporação
Consumo de vapor (Kg vapor / L etanol anidro)	1,5 a 1,6	0,13
Consumo de energia elétrica (KWh / L etanol anidro)	-	0,03
Consumo de água de resfriamento (L água / L de etanol anidro)	64,78	5,6
Reposição de Solvente (L ciclohexano / m ³ etanol anidro)	0,5 a 0,6	-

Tabela 5: Consumos operacionais dos processos

A tabela 6 demonstra os custos de cada utilidade e do solvente ciclohexano, também já mencionados anteriormente com suas respectivas fontes, assim como os custos que cada um dos itens representam por litro de etanol anidro produzido em ambos os processos.

	Custos	Custo Total (R\$/L etanol)	
		Destilação	Pervaporação
Vapor de escape (R\$/ tonelada de vapor)	R\$ 30,32	R\$ 0,045	R\$ 0,004
Energia elétrica (R\$/ KWh)	R\$ 0,44	-	R\$ 0,01
Água industrial (R\$/ m ³)	R\$ 8,00	R\$ 0,52	R\$ 0,045
Solvente ciclohexano (R\$/ m ³)	R\$ 6,15	R\$ 0,0034	-
Membrana (US\$ / m²)	R\$ 1.400,00	-	R\$ 367.080,00

*O custo da membrana não é por litro de etanol.

Tabela 6: Custos da utilidades por litro de etanol produzido

Como se pode observar há também o custo da membrana utilizada na pervaporação, sendo este o custo de um módulo de membrana do tipo “plate-and-frame” de Polivinilalcoól (PVA) citada no estudo realizado por Jimmy L. Humphrey e George E. Keller II, apresentado no livro “Separation Process Tecnology”. O mesmo equivale a US\$ 800 por m² de área de membrana, e utilizando a taxa de conversão para o Real de R\$1,80/US\$, chega-se a um custo de R\$1.400,00/m². Para estimar a área da membrana, utilizou a seguinte relação:

$$J = \frac{m}{A * t} \quad (1)$$

Em que, J é o fluxo de permeado, m é a massa de permeado coletada em um intervalo de tempo t, e A representa a área total de permeação da membrana.

O fluxo de permeado também foi obtido baseado no estudo de Jimmy L. Humphrey e George E. Keller II, onde se afirma que para misturas de etanol-água, membranas comerciais de Polivinilalcoól tem sido utilizadas com um fluxo de água

(J) de cerca de 0.1-1kg/m²-h (Ho and Sirkar; 1992; Rapin, 1988). E assim, assumiu-se como fluxo médio o valor de 0.5kg/m²-h.

A massa de permeado foi calculada através dos balanços de massa para os componentes etanol e água, baseado na desidratação de etanol a 96% na alimentação visando produzir 3.402 kg/h de etanol a 99.7%. [16]

$$\text{BM:} \quad m_F = m_R + m_P \quad (12)$$

Onde,

m_F = massa da alimentação [kg];

m_R = massa do retido[kg];

m_P = massa do permeado[kg];

Considerando desprezível a quantidade de etanol na corrente de permeado, temos:

- BM etanol:

$$m_{F,e} = m_{R,e} = 0,997 * 3402 = 3391,794 \text{ kg} \quad (13)$$

- BM água:

$$m_{F,a} = m_{R,a} + m_P \quad (14)$$

$$3391,794 * 4/96 = 0,003 * 3402 + m_P$$

$$m_P = 131,1 \text{ kg (para } t=1\text{h)}$$

Então, substituindo estes valores na relação 1, obtém-se a área estimada da membrana:

$$A = \frac{m}{J * t} = \frac{131,1}{0,5 * 1} = 262,2 \text{ m}^2$$

Assim, estimou-se o custo da membrana como sendo de R\$ 367.080,00. Apesar de estar fora do escopo desta análise os custo fixos dos processos, o custo da membrana foi calculado, visto que também representa um custo operacional do processo de pervaporação, já que a membrana deve ser

substituída a cada certo intervalo de tempo, para este estudo considerou-se uma membrana com tempo de vida de 2 anos.

Para comparação final, ilustrada na tabela 7, adotou-se uma capacidade de 120.000 litros de etanol por dia, considerada uma capacidade pequena se comparada a média da capacidade das destilarias nacionais de 300.000 L etanol/dia, mas dentro da capacidade já testada em plantas que utilizam pervaporação no Brasil.

	Operação de 120.000L etanol/dia		Economia
	Destilação	Pervaporação	
Vapor	R\$ 1.817.380,80	R\$ 157.506,34	91%
Energia Elétrica	-	R\$ 527.472,00	-
Água de resfriamento	R\$ 20.708.870,40	R\$ 1.790.208,00	91%
Solvente	R\$ 135.164,70	-	100%
Membrana*	-	R\$ 183.540,00	-
Total	R\$ 22.661.415,90	R\$ 2.658.726,34	88%

Tabela 7: Custos Totais operacionais

Os custos significativamente mais baixos de utilidade para o processo de pervaporação são principalmente devido às exigências de energia relativamente baixas. Na pervaporação apenas o calor de evaporação de pequena quantidade de água tem de ser fornecido. A necessidade de calor dez vezes maior do processo de destilação azeotrópica é devido a alta taxa de refluxo e evaporação do solvente[20].

Embora o consumo de solvente, como resultado de perdas para o ambiente, só contribui com menos de 1% para as despesas de utilidade total de destilação azeotrópica ele pode muito bem causar despesas adicionais para a proteção do ambiente no futuro.

Um item de custo adicional de utilidade em pervaporação é a substituição da membrana. Embora seja assumido um tempo de vida de 2 anos para as membranas de pervaporação isto ainda tem de ser verificado nas condições de

exploração industrial.

No total, os custos totais de utilidade para a desidratação de álcool por pervaporação correspondem a apenas 12% daqueles para destilação azeotrópica. Este permite economias de custo significativas, apesar dos custos de capital atualmente ainda superiores.

6. Conclusões

O estudo demonstrou inúmeras vantagens na utilização de membrana de pervaporação no processo de desidratação do etanol hidratado dando provas de que entrou de vez no cenário onde ela pode tornar-se uma técnica aceita e altamente utilizada.

Na desidratação de etanol, a pervaporação, quando comparada com a convencional destilação azeotrópica, não só oferece um grande número de vantagens técnicas e ecológicas, mas também econômicas.

As melhorias esperadas na fabricação de membrana e no controle de qualidade, bem como nos desenvolvimentos de novos tipos de membranas, com aumento fluxos de permeado e seletividade contribuirá ainda mais para uma redução do capital e os custos operacionais e aumentar ainda mais a atratividade do processo de pervaporação, e, não só para a desidratação de álcool e outros solventes, mas também em muitos outros processos de separação no futuro.

7. Bibliografia

- [1] www.bndes.gov.br
- [2] Relatório “Separação da mistura binária Água –Etanol através de membranas de poliuretanos comerciais por Pervaporação”, Alberto André Rodrigues Drummond; COPPE – PEQ- UFRJ JULHO 2004
- [3] Membrane Process
- [4] Avaliação de Impacto Ambiental: conceitos e métodos, Luis Enrique Sánchez
- [5] High permeability membranes for the dehydration of low water content ethanol by pervaporation, Vasudevan V. Namboodiri, Leland M. Vane
- [6] Etanol: Impactos Socio-Ambientais de uma Commodity em Ascensão, Zelineide N. E. Santo e Luciana T. Almeida
- [7] www.ctc.com.br
- [8] A high reproducible fabrication method for industrial production of high flux NaA zeolite membrane. Kiminori Sato * , Takashi Nakane Bussan Nanotech Research Institute Inc., Tsukuba, Ibaraki 305-0074, Japan
- [9] Y. Morigami, M. Kondo, J. Abe, H. Kita, K. Okamoto, The first large-scale pervaporation plant using tubular-type module with zeoliteNaA membrane, Sep. Purif. Technol. 25 (2001) 251.
- [10] Biomassa para energia. Luis Augusto Barbosa Cortez, Electo Eduardo Silva Lora, Edgardo Olivares Gómez. Ed. Unicamp
- [11] Custo do vapor em agroindústria. KRISHNAMURTI SIMON EVARISTO; REGINALDO SANTANA FIGUEIREDO; Universidade Federal de Goiás
- [12] <http://www.webartigos.com/articles/3770/1/Custo-Do-Vapor-Em-Agroindustria/pagina1.html#ixzz0xFP1mvKZ>
- [13] Alternativas de Cogeração na Indústria Sucro-Alcooleira, Estudo de Caso. Mario Gabriel Sánchez Prieto, 2003
- [14] MUDANÇAS TECNOLÓGICAS E CO-GERAÇÃO DE ENERGIA NA INDÚSTRIA SUCROALCOOLEIRA. Farid Eid, Kelson Chan, Sandro da Silva Pinto, 2002

- [15] Manual de Conservação e Reúso de Água na Agroindústria Sucroenergética – ANA, Agência Nacional de Águas Ministério do Meio Ambiente, 2009.
- [16] Separation Process Technology, Jimmy L. Humphrey, George E. Keller II, 1997.
- [17] Análise de Ecoeficiência: Avaliação do Desempenho Econômico-Ambiental do Biodiesel e Petrodiesel, Fernanda Cristina Vianna, 2006.
- [18] MEMBRANAS ISOTRÓPICAS E ANISOTRÓPICAS DENSAS BASEADAS EM POLÍMEROS NATURAIS PARA DESIDRATAÇÃO DE ETANOL POR PERVAPORAÇÃO, Marco Túlio Cícero Araújo Fernandes, 2010.
- [19] <http://www.cetesb.sp.gov.br>
- [20] Design and operation of a pervaporation plant for ethanol dehydration, ULRICH SANDER and PAVEL SOUKUP, journal of membrane science, 36 (1988)