

Produção de peneiras moleculares (zeólitas) como alternativa de desidratação do etanol

Vinicius Gomes Penedo Braga
(vinyg2@yahoo.com.br)

Julio César Balarini
Gilson Lemos de Carvalho
Coordenação de curso de Engenharia Química

Resumo- Neste artigo foi realizado um estudo sobre a desidratação do etanol comparando-se duas rotas de processos, sendo uma por destilação azeotrópica e outra que por meio do uso de peneiras moleculares. A primeira é a mais antiga e bem estabelecida no Brasil, mas a segunda vem crescendo por apresentar diversas vantagens que compensam seu elevado custo.

Palavras-chave: Azeótropos, zeólitas, etanol anidro, peneiras moleculares.

I. INTRODUÇÃO

Uma alternativa de combustível renovável é o etanol anidro. No processo de obtenção desse álcool são utilizados principalmente dois métodos: destilação azeotrópica e o processo de peneira molecular.

A destilação azeotrópica é uma tecnologia desenvolvida na década de 40 que consiste em adicionar um solvente orgânico, que atua reduzindo o ponto de ebulição da mistura, possibilitando a extração de uma das espécies. O solvente mais utilizado neste processo é o cicloexano. [2]

O método de peneira molecular é baseado na capacidade de adsorção seletiva da peneira molecular. Esse processo é utilizado principalmente na indústria canaveira.

As zeólitas, que também podem ser sintetizadas para ter esta função de peneira molecular, apresentam porosidade definida e capacidade de distinção das moléculas por suas dimensões e geometrias. São sólidos microporosos, com abertura de alguns

angstroms, ou seja, significando dimensões na faixa de “Moléculas”, o que, por sinal, levou os cientistas a batizarem o processo de peneira molecular, como se fosse possível realizar um peneiramento seletivo de moléculas. [1]

Uma zeólita sintética utilizada para a desidratação do álcool tem arranjo cristalino formado de potássio-alumínio-silicato, com poros de 3 Å de diâmetro, ideal para remoção da molécula de água que um diâmetro de 2,8 Å e deixando a molécula de etanol livre devido ao seu diâmetro de 4,4 Å.[3]

O objetivo do presente trabalho é fazer uma revisão bibliográfica, comparando o processo tradicional de desidratação por destilação azeotrópica e por peneiras moleculares.

II. REFERENCIAL TEÓRICO

A primeira zeólita, a estilbita, foi descoberto pelo Barão Axel Cronsted, um mineralogista sueco, em 1756. Cronsted nomeou esses minerais como zeólitas, das palavras gregas, *zeo* (ferver) e *lithos* (pedra), porque eles liberavam vapor d'água quando suavemente aquecidos. [1]

As zeólitas são formados por alteração hidrotérmica da lava depositada, isto é, sob a ação da água em altas temperaturas. Existe uma grande gama de zeólitas naturais e uma classificação específica dos mesmos, segundo a configuração da sua estrutura cristalina. [1] Exemplos de zeólitas estão apresentados na Figura 1.



(a) (b)

Figura 1- Exemplos de zeólitas naturais. (a) natrolita e (b) heulandita.

Os cristais em forma de agulha da zeólita, natrolita (Fig. 1 (a)) são comumente encontrados nos basaltos do Reino Unido. A zeólita heulandita (Fig. 1 (b)) é encontrada em Kilmalcolm na Escócia. Ainda no início da década de 1930, Taylor e Pauling estudaram as estruturas cristalinas da analcima, da natrolita e da cancrinita, graças aos avanços nas técnicas cristalográficas com raios X na década anterior. [5]

Foi identificado que a estrutura era formada por aluminossilicatos que formavam canais e poros, onde “escondiam” moléculas de água e cátions alcalinos, que, por sua vez, balanceavam cargas negativas. [5]

As zeólitas englobam um grande número de minerais naturais e sintéticos que apresentam características comuns. São aluminossilicatos hidretos de metais alcalinos ou alcalinos terrosos. [1]

As primeiras aplicações para zeólitas sintéticas, foram a adsorção de água em gás natural, e em catálise e isomerização e craqueamento e em trocas iônicas em detergentes. [5]

A principal vantagem sobre os adsorventes tradicionais é que as zeólitas podem ser feitas por medida para determinadas aplicações, como exemplo, biotecnologia, indústria petroquímica, indústria canavieira, indústria farmacêutica e na área do ambiente. [1]

Como desvantagens pode-se apontar a sua fraca resistência mecânica e instabilidade na presença de soluções ácidas. [4]

A síntese de zeólita é baseada na conformação espacial de tetraedros de TO, onde T é um elemento qualquer (T= Si, Al, P, etc.) que se ligam entre si através de um átomo de oxigênio comum para formar unidades básicas de construção (u.b.c.), conforme observado na Figura 2. [5]

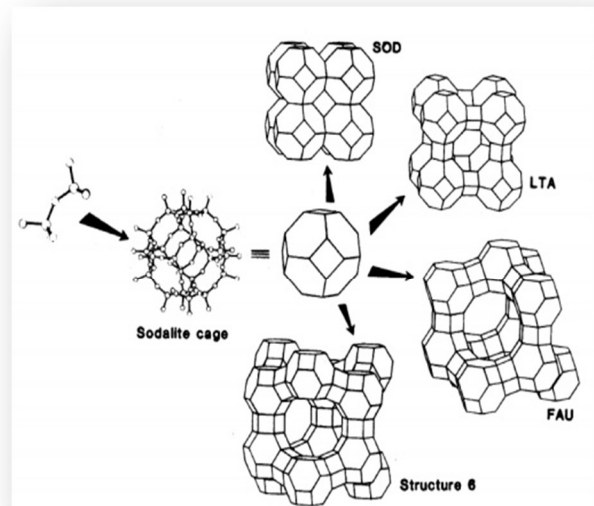


Figura 2- Formação das zeólitas.

A zeólita do tipo ‘LTA’ é uma das mais importantes zeólitas industriais geralmente aplicada na secagem de gases industriais e na separação de moléculas ramificadas e lineares. [14]

Sua estrutura pode conter diferentes cátions compensadores (K^+ , Na^+ , Ca^{2+}). Devido à posição que esses cátions ocupam e sua mobilidade na estrutura os poros da zeólita podem variar de diâmetro efetivo. Os cátions compensadores podem ser substituídos dependendo da utilização da zeólita. [14]

Em 1949, foram desenvolvidas as primeiras zeólitas sintéticas. O auge dessa produção ocorreu nas décadas de 80 e 90 quando espécies com microporos eram desenvolvidas para atender às exigências das mais variadas reações, o que nem sempre era possível com as zeólitas naturais, já que apresentam muitos defeitos e impurezas ao longo de suas estruturas, com o desenvolvimento de novas técnicas. [5]

Estes sólidos podem ser obtidos através de diferentes métodos de síntese, usando ou não a técnica de nanomoldagem. [15]

Alguns podem ser usados para produzir diferentes tipos de materiais. [15]

Geralmente, os métodos que empregam a técnica de nanomoldagem tornam possível ajustar o tamanho dos poros através do uso de um molde de mesoporos com um tamanho característico que, ao ser removido, permite a formação de poros com o mesmo tamanho e forma do molde.[15]

No método de moldagem sólida, a cristalização controlada da fase zeolítica ocorre em presença de um material sólido, que é posteriormente removido para gerar a porosidade. Portanto, o sólido atua como um molde dos mesoporos e pode ser removido por combustão ou por dissolução. [15]

Essas técnicas, que possibilitaram o avanço na produção zeólitas corrigindo os erros de impureza e desenvolvendo várias características e vantagens em relação as zeólitas naturais, como área superficial que é proporcional à capacidade adsorviva, canais e cavidades de dimensões favoráveis para reações envolvendo a maioria das moléculas de uso industrial, e a possibilidade de criação de sítios ativos, possibilitando assim sua utilização em diversos processos industriais. [5]

No processo de desidratação do etanol por peneira molecular utiliza-se zeólitas como elemento desidratante. Esta zeólita, em determinadas condições de pressão e de temperatura, tem a capacidade de adsorver a água contida na mistura água-etanol. Esta capacidade é maior ou menor de acordo com a variação dos parâmetros descritos acima. Ao passar a corrente de vapor da mistura etanol-água em uma coluna preenchida com zeólitas isso faz com que a molécula de água se ligue nos sítios ativos dentro dos poros da zeólita. [5]

Na Figura 3, está um exemplo de um processo de adsorção de água em uma zeólita.

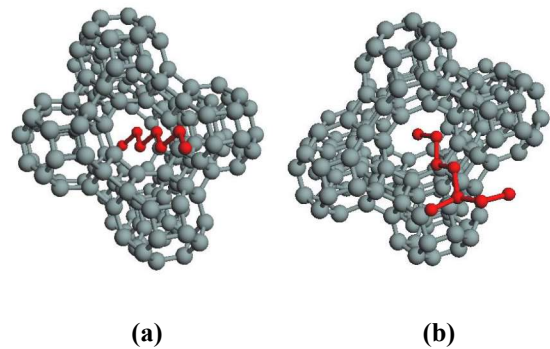


Figura 3-peneira molecular de alumínio-silicato.

Na Figura 3 (a), está apresentada uma molécula linear entrando nos canais da Zeólita e a Figura 3 (b), uma molécula ramificada que é incapaz de entrar na estrutura. [5]

No processo de produção de etanol anidro pela indústria canavieira, a aplicação da peneira molecular representa uma alternativa para os atuais processos de desidratação do etanol que se utilizada destilação azeotrópica através do ciclo-hexano, ou outras substâncias, que são misturadas no etanol hidratado retificado. Nesse caso são utilizados zeólitos denominados tipo 3A, significando que o diâmetro nominal dos microporos tem 3 Å.[6]

Visto que a molécula de etanol tem uma dimensão maior que 3 Å enquanto a molécula de água tem dimensão menor que os 3 Å. A mistura alcoólica, passando pela peneira molecular, deixa a água adsorvida nessa peneira e o etanol, por ser maior, passa sem interação. [6]

Este processo apresenta uma série de vantagens comparado com o processo convencional da destilação azeotrópica. O produto final no processo de peneira molecular apresenta uma pureza maior devido a não utilização de substâncias tóxicas no processo. Economicamente também apresenta uma vantagem, pois não utiliza insumos para realizar a desidratação deixando o processo com um custo menor. [6]

2.1 Peneira molecular

Para esta técnica de desidratação foi desenvolvida algumas zeólitas, sendo umas delas a zeólita 3^a, que tem uma boa eficiência na desidratação do etanol.

2.1.1 Zeólita 3 A

A zeólita 3A é formada alumino-silicatos cristalinos porosos, cuja estrutura consiste na união de tetraedros de SiO₄ e AlO₄, dispostos juntos em vários arranjos através de átomos de oxigênio compartilhados, formando um esqueleto cristalino aberto, contendo poros internos com dimensões moleculares bem definidas, os quais retêm moléculas que possam penetrá-los. [10]

São três tamanhos de zeólitas 3 A. Para a desidratação da mistura água- etanol é utilizada a zeólita com tamanho de poros inferiores à de 12 Å apresentadas na Tabela 1. [10]

Tabela 1 – Tamanhos dos poros das zeólitas 3 A.

Mesh	nm	Å
4 a 8	2,5 a 4,5	25 a 45
8 a 12	1,2 a 2,5	12 a 25
12 a 16	>1,2	>12

A partir do momento em que a estrutura microporosa é determinada através do esqueleto cristalino, esta é precisamente uniforme sem nenhuma distribuição de poros ao longo do mesmo. Esta é a principal característica que distingue a zeólitas 3 A.[10]

A razão Si e Al nas zeólitas é bastante variada, apesar de não haver nenhuns limites superior ou inferior, fato este que pode ser verificado através da preparação de sílicas com estruturas análogas as das zeólitas. As principais propriedades são adsortivas e microporosas, conforme a seguir:

- Adsortivas apresentam uma transição sistemática a partir de peneiras ricas em alumínio, as quais possuem

grande afinidade por água e outras moléculas polares, até as sílicas;

- Microporosas que são hidrofóbicas, adsorvendo preferencialmente moléculas apolares. [10]

A estrutura da zeólita, é composta basicamente por dois tipos de poliedros, sendo um deles arranjado em cubos simples C4-C4, formados pela união de dois anéis de quatro tetraedros, e o outro estruturado em um octaedro truncado, formado pela combinação de 24 tetraedros, mais conhecido como cavidade β, ou sodalita. Esta estrutura da zeólita A é gerada através do arranjo de quatro cavidades sodalita e por quatro de suas faces quadradas, com anéis duplos de quatro tetraedros. [11]

Este arranjo produz um poliedro que envolve uma grande cavidade interna de diâmetro aproximadamente igual a 11,4 Å e conhecida como super. Cavidade α, a qual se tem acesso por meio de uma abertura de oito átomos de oxigênio de diâmetro igual a 3 Å, caracterizando assim a zeólita 3 A como é demonstrado na Figura 4. [11]

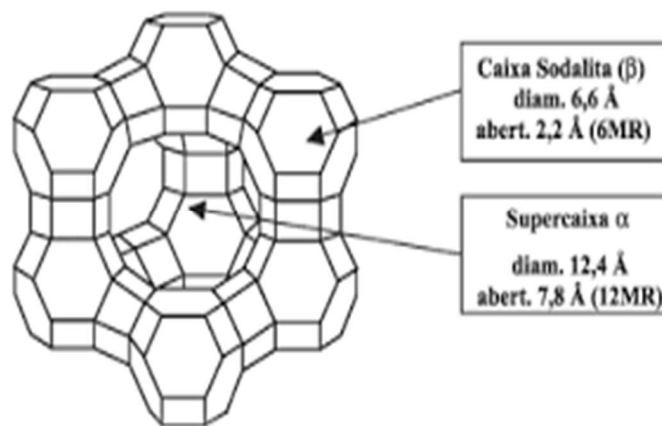


Figura 4 - Zeólita 3A com destaque na caixa sodalítica β e na supercaixa α

A composição química da zeólita empregada como objeto de estudo deste trabalho está apresentada na Tabela 2.

Tabela 2 – Composição química da zeólita 3 A

Compostos Químicos	Composição Percentual (%g.g ⁻¹)
SiO ₂	32,40

Al₂O₃	30,70
K₂O	8,90
Na₂O	5,60
MgO	2,30
CaO	0,71

A peneira 3A é largamente empregada na secagem de hidrocarbonetos, tais como olefinas, e na desidratação de compostos orgânicos, como o etanol. Este fato ocorre devido ao pequeno tamanho de poro, o qual impede a penetração de moléculas maiores, servindo inclusive na prevenção de possíveis reações. [11]

2.1.2 Adsorção

A adsorção é um fenômeno espontâneo, onde ocorre a diminuição da energia livre de Gibbs (ΔG_0). [7]

O fato das moléculas adsorvidas perderem a mobilidade leva a uma diminuição da desordem do sistema (diminuição dos graus de liberdade) e, portanto, a uma diminuição da entropia (ΔS_0). [7]

Logo, a entalpia do sistema (ΔH_0) também terá que diminuir, segundo a Equação 1, mostrando que o processo de adsorção é sempre exotérmico [7]

$$\Delta G_0 = \Delta H_0 - T\Delta S_0 \quad (1)$$

Para um melhor entendimento do fenômeno de adsorção faz-se necessário adotarmos a seguinte nomenclatura: adsorvente, o sólido onde ocorre a adsorção; adsorbato, o componente adsorvido pelo sólido; e adsortivo, que representa a espécie que compõe a fase do fluido que podem ser adsorvidas. [7] Estes termos estão mostrados na Figura 5.

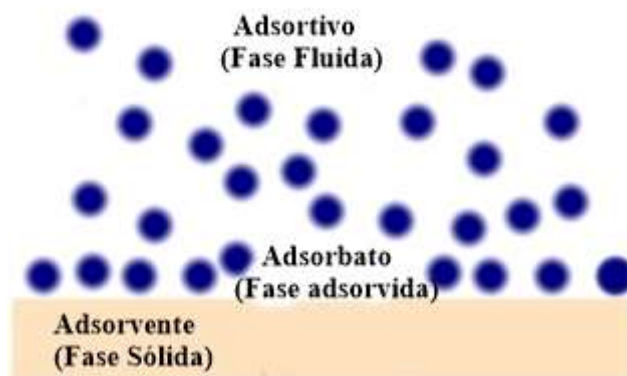


Figura 5-Exemplo das possíveis fases em um processo de adsorção.

2.1.3 Isotermas de adsorção

Na literatura existem centenas de isotermas de adsorção, medidas sobre uma variedade de sólidos, conhecida como classificação BDDT, BET ou simplesmente classificação de Brunauer. Este definiu uma classificação baseada em seis tipos de isotermas conforme apresentado na Figura 5. [11]

No eixo das ordenadas é mostrada a concentração do adsorbato na fase sólida enquanto que no eixo das abscissas temos a pressão normalizada (p/p_0) do adsorativo, variando de 0 a 1. [11]

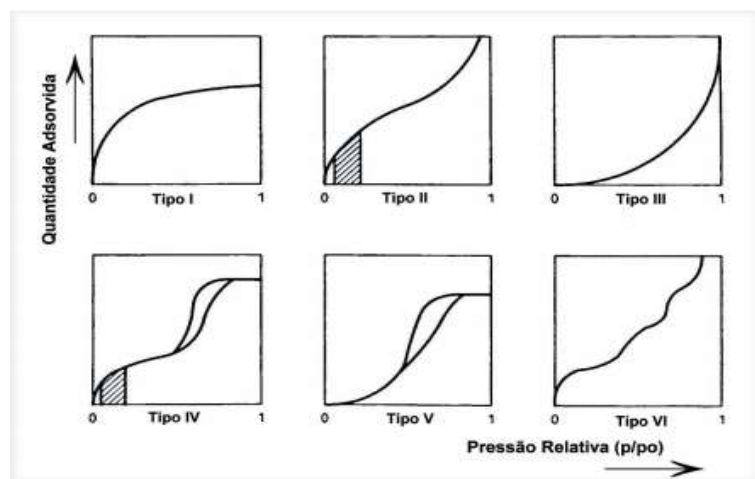


Figura 6-Classificação de isotermas.

As isotermas do tipo I são características de sólidos microporosos com superfícies externas relativamente pequenas. A superfície exposta reside somente dentro dos

microporos, os quais, uma vez cheios com o adsorbato, deixam pouca ou nenhuma superfície para a adsorção adicional. [11]

As isotermas do tipo II ocorrem usualmente em pós não porosos ou com sólidos que possuem macroporos. O ponto de inflexão ocorre quando a primeira camada de cobertura fica completa. Com o aumento da pressão relativa, o sólido ficará coberto de diversas camadas até que na saturação seu número será infinito. [11]

As isotermas do tipo III (bastantes raras), apresentam uma adsorção inicialmente lenta, decorrente das fracas forças de adsorção, entretanto à medida que a área ocupada aumenta, a taxa de adsorção também aumenta, ocorrendo a formação de multicamadas. [11]

Outras características deste tipo de isoterma são as fortes interações adsorbato-adsorbato, quando comparada com as interações adsorbato-adsorvente. [11]

As isotermas do tipo IV e V, ocorrem com adsorventes mesoporosos. A inflexão (a menores valores de p/p_0) corresponde à cobertura de uma monocamada. A segunda inflexão mostra a adsorção devido à condensação capilar, efeito este que provoca a histerese, ou seja, as curvas de adsorção são diferentes das curvas de dessorção, não existindo a reversibilidade no processo. [11]

Nas isotermas do tipo VI a pressão em que a adsorção ocorre, representa dependência das interações superfície-adsorbato, no caso do sólido ser energeticamente uniforme. A adsorção ocorre camada a camada. [11]

2.1.5. Desidratação

A técnica de desidratação consiste, portanto, em passar a mistura hidro alcoólica pelo leito de zeólitas, onde a água fica adsorvida e, em seguida, desidratar o leito de zeólitas e assim sucessiva e alternadamente. Há, portanto a necessidade de se ter sempre dois leitos de zeólitos em operação, um na fase de adsorção e outro na fase de regeneração. [9]

Na Figura 7, estão apresentadas as etapas do processo de desidratação pro peneira molecular.

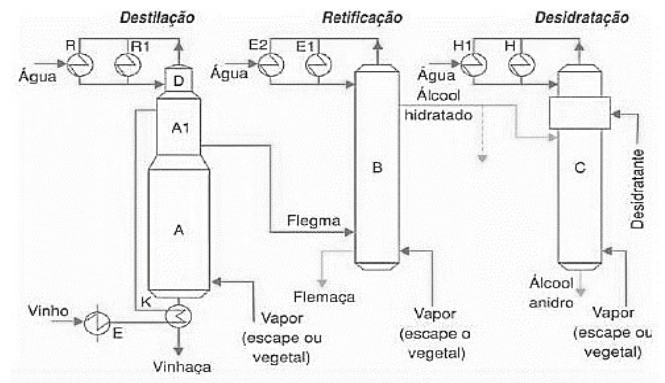


Figura 7–Processo de desidratação por peneira molecular.

A produção de etanol anidro via peneira molecular utiliza vasos ou colunas com rígidos controles de pressão e temperatura, preenchidos com partículas de cerâmica, tradicionalmente apelidadas de "resina". [9]

Desse modo, o etanol inicia o processo com 6,7% de umidade e sai com apenas 0,4%. O processo se inverte constantemente, sendo que cada ciclo, dependendo do grau GL do álcool na entrada e da capacidade de adsorção do zeólito, pode durar de 5 a 8 min.[9]

2.2 Destilação azeotrópica

A destilação azeotrópica (ou azeotrópica heterogênea) consiste na adição de um terceiro componente, chamado componente de arraste, com a finalidade de formar um novo azeótropo com um ou mais dos componentes presentes inicialmente na mistura.

O novo azeótropo formado deve ser heterogêneo, de modo a provocar a formação de duas fases líquidas após condensação da corrente de vapor. O novo azeótropo formado é retirado no topo (azeótropo de mínimo) ou no fundo (azeótropo de máximo) da coluna, enquanto um dos componentes da mistura original é obtido puro na outra extremidade da coluna. [15]

Uma segunda coluna deve ser utilizada para recuperação do componente de arraste. [15]

Durante muitos anos, foi utilizado o benzeno como componente de arraste na separação do sistema etanol-água. [15]

Entretanto, como o benzeno é um composto potencialmente cancerígeno, sua utilização foi proibida. Atualmente, a maior parte das usinas que utilizavam o processo de destilação azeotrópica com benzeno como componente de arraste utiliza o ciclohexano, sendo possível a utilização da infraestrutura existente. [15]

Uma das possíveis configurações da destilação azeotrópica é ilustrada pela Figura 8.

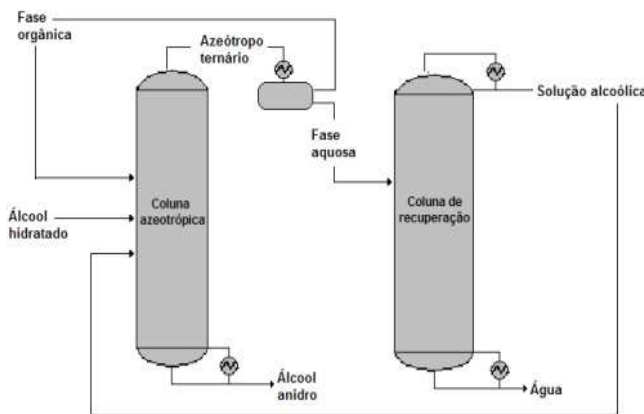


Figura 8- Configuração da destilação azeotrópica.

2.2.1 Azeótropo

Um azeótropo é uma mistura líquida que para uma determinada pressão apresenta um ponto de ebulição constante que não varia com o grau de vaporização (igual acontece com substâncias puras). Assim a composição do líquido evapora no equilíbrio, permanece constante.

O diagrama a seguir mostra o ponto azeotrópico da mistura água e etanol.

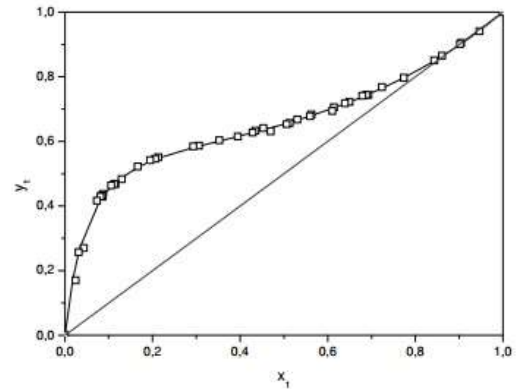


Figura 9 - Relação entre a composição de etanol na fase vapor (y_1) com a fase líquida (x_1).

O diagrama mostra o ponto onde a fase líquida e a de vapor apresenta a mesma concentração do etanol. X_1 tem valor de 0,8 de etanol na fase líquida e Y_1 tem um valor de 0,8 de etanol na fase vapor, assim o processo de destilação comum não consegue mais fazer a separação das espécies, precisando de uma nova técnica de separação.

2.2.2 Adições de hidrocarboneto na destilação azeotrópica

Nestas destilações, um componente externo é usado para modificar a volatilidade relativa dos componentes de carga, facilitando assim, sua separação.

O ciclohexano é um componente volátil, que forma azeótropos de baixo ponto de ebulição com um ou mais componentes da mistura, aumentando a volatilidade relativa dos componentes.

A técnica de desidratação azeotrópica é feita em coluna de desidratação, após a condensação, separa-se esta mistura azeotrópica em duas fases. [9]

A figura abaixo mostra um esquema do processo de destilação azeotrópica.

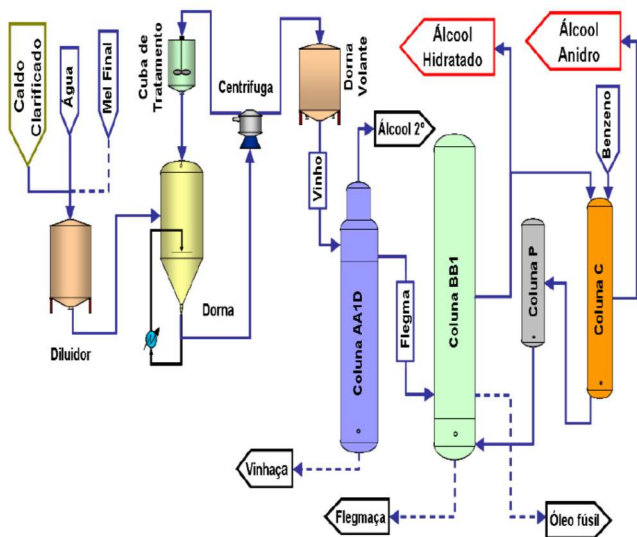


Figura 10- esquema da destilaria azeotrópica

Já o etanol anidro é condensado na parte inferior da coluna de desidratação, daí segue para armazenamento. [9]

III. METODOLOGIA

Com a finalidade de alcançar os objetivos propostos neste estudo, foi realizada uma pesquisa bibliográfica buscando o estudo comparativo das duas técnicas de desidratação do etanol. [13]

Utilizou-se a pesquisa qualitativa para desenvolver comparações da literatura entre duas rotas de desidratação de etanol (azeotrópica e peneira molecular), a fim de identificar o método mais adequado de desidratação levando em consideração parâmetros como custo do processo, eficiência e impactos ambientais. [13]

IV. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A remoção de água presente no etanol hidratado pode ser realizada por dois processos distintos, que é por destilação azeotrópica e pelo uso de peneiras moleculares (zeólitas). Ambos os processos serão descritos mais detalhadamente nos itens subsequentes.

A. Descrição dos processos

Para se iniciar a análise comparativa dos processos de produção de etanol anidro, foi construído o fluxograma apresentado na Figura 11.

Observa-se, neste fluxograma, que até a etapa de desidratação, o processo de produção de etanol anidro é o mesmo para ambas as rotas, consistindo na lavagem, moagem e fermentação da cana-de-açúcar, seguidas da destilação simples. Após a destilação simples, o produto formado é composto por etanol hidratado, com uma composição de aproximadamente 80% mol/mol de etanol, que é fixada pelo ponto azeotrópico formado pela solução etanol/água.

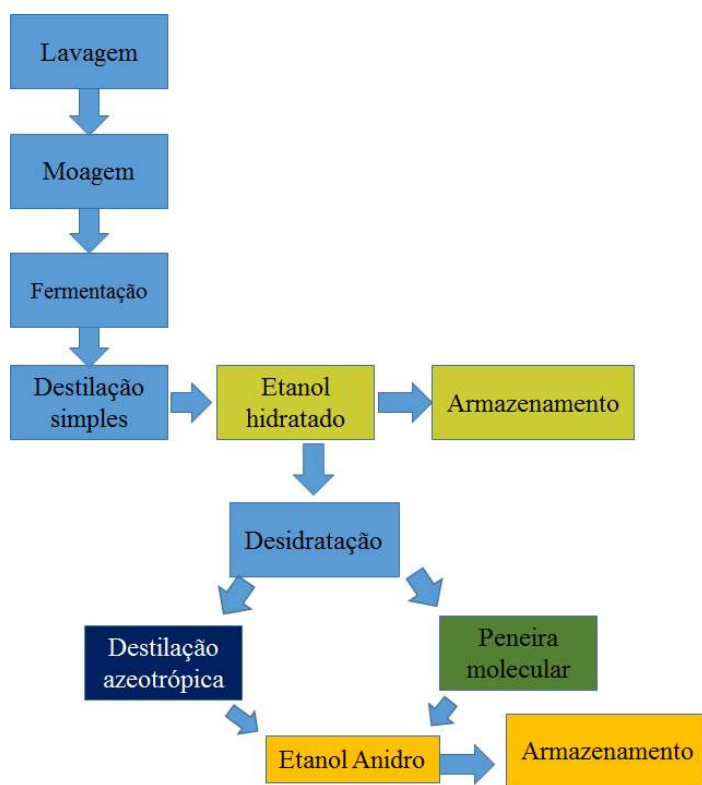


Figura 11 - Fluxograma simplificado do processo de obtenção do etanol.

O etanol hidratado, neste estágio, pode ser tanto encaminhado para a armazenagem, com fins de comercialização, quanto direcionado para o processo de desidratação.

A.1. Destilação azeotrópica

A desidratação por destilação azeotrópica é o método mais antigo, que emprega normalmente um hidrocarboneto como agente desidratante. Inicialmente se utilizava o benzeno, mas, em função da proibição de seu uso por causa da sua toxicidade, este agente foi substituído pelo cicloexano.

Na Figura 12, estão apresentadas as etapas da rota de desidratação do etanol via destilação azeotrópica.

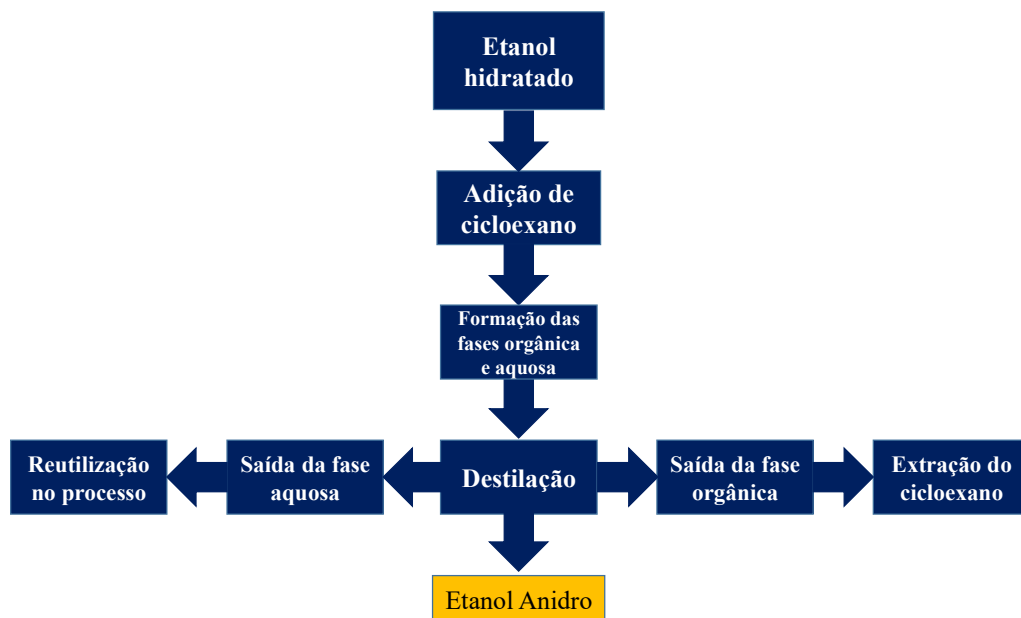


Figura 12- Fluxograma da rota de desidratação por destilação azeotrópica.

A rota inicia-se com a mistura do etanol hidratado, proveniente da etapa de destilação simples, no fundo de uma coluna de desidratação e o cicloexano é adicionado no topo. As três espécies em contato (água, etanol e cicloexano) formam outro azeótropo, cujo ponto de ebulição ($\approx 63^{\circ}\text{C}$) é menor do que o ponto de ebulição do etanol ($\approx 78^{\circ}\text{C}$). Dessa forma, esse novo sistema ternário é vaporizado e sai no topo da coluna, carreando, consigo, a maior parte da água inicialmente presente no etanol hidratado.

O vapor que sai no topo da coluna é condensado e duas fases são formadas, a orgânica e a aquosa. A fase orgânica é composta basicamente por cicloexano e retorna ao processo para ser reutilizado. A fase aquosa é encaminhada para uma outra coluna de destilação em que o cicloexano e etanol remanescentes são recuperados e retornados ao processo.

No fundo da coluna, é retirada uma corrente composta, basicamente, pelo etanol anidro.

A.2. Desidratação via adsorção por peneiras moleculares

A adsorção da água via peneira molecular trata-se do único método de desidratação que não utiliza destilação. Ele emprega as zeólitas (peneiras moleculares) que, em função de sua estrutura porosa e grande área superficial, são capazes de aprisionar as moléculas menores de água, purificando o etanol hidratado.

Na Figura 13, está apresentado um fluxograma do processo de desidratação via peneiras moleculares.

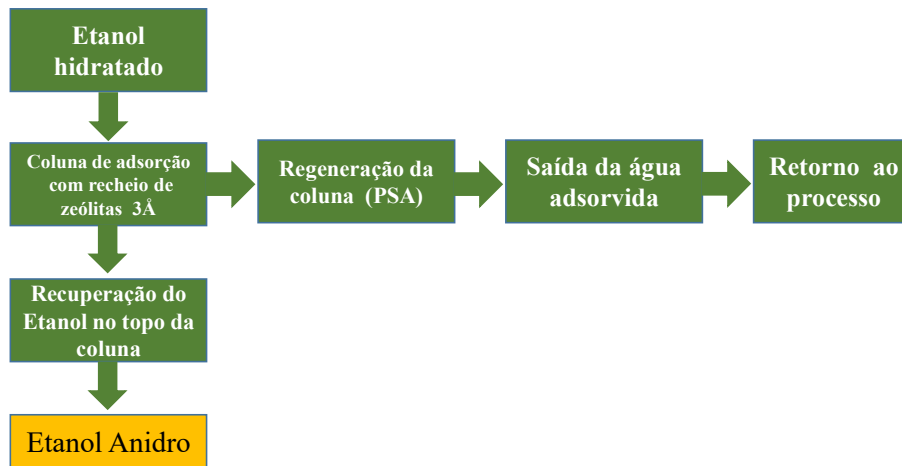


Figura 13 - Fluxograma simplificado do processo de desidratação por peneira molecular para produção do etanol anidro.

Antes de entrar na coluna de adsorção, o etanol hidratado, proveniente da destilação simples, é evaporado até que se atinja um estado superaquecido. O superaquecimento é necessário neste caso porque o contato da água, contida no vapor saturado (etanol/água), pode afetar as zeólitas, diminuindo sua resistência mecânica e, conseqüentemente, aumentando a frequência de reposição de material adsorvente.

O vapor superaquecido (etanol/água) é conduzido para uma coluna de adsorção preenchida com zeólitas de 3 Å. À medida que o vapor percorre a coluna, as moléculas de água vão sendo adsorvidas pelas peneiras moleculares, resultando em um produto cada vez mais livre de umidade (etanol anidro). As zeólitas, com elevado teor de umidade, passam por um processo de regeneração, a fim de que a água adsorvida seja eliminada e que elas estejam prontas para um novo ciclo de adsorção.

Usualmente, a planta de desidratação de etanol por peneira molecular opera em regime de alternância de colunas, de modo que se uma estiver envolvida na etapa de adsorção, a outra estará na de regeneração.

Dependendo do processo de adsorção, pode-se ter um ou mais tipos de métodos de regeneração do adsorvente. Os processos mais comuns são os processos TSA (ciclos de Adsorção e

dessorção com variação da temperatura) e PSA (ciclos de adsorção e dessorção com variação da pressão).[8]

O processo TSA (*Temperature Swing Adsorption*) consiste em ciclos de adsorção e dessorção variando-se a temperatura de cada etapa, visto que o primeiro ciclo (adsorção) é realizado em baixas temperaturas e segundo ciclo (dessorção) é realizado em elevadas temperaturas. Uma vez concluída a etapa de adsorção, em que o adsorvente (zeólita) se encontra saturado pelo adsorbato (água), um gás de purga a uma temperatura mais elevada é percolado no leito de recheio, promovendo, assim, a regeneração das zeólitas. [8]

As principais limitações desse método são o envelhecimento do adsorvente pelo efeito da temperatura e o tempo necessário para ocorrer os ciclos de aquecimento-resfriamento, que requerem algumas horas. O TSA é usado quase que exclusivamente para purificações de correntes com pequenas quantidades de impurezas. [8]

O processo PSA (*Pressure Swing Adsorption*) também consiste em ciclos de adsorção e dessorção, porém variando-se a pressão de cada etapa. A principal característica do processo PSA é que, durante a etapa de regeneração, as espécies preferencialmente adsorvidas são removidas através da redução da pressão total. Este processo é usado somente quando a regeneração não é fácil, como, por exemplo, quando

uma elevada temperatura no TSA pode causar dano ao produto. [8]

Após a regeneração da coluna, a água retirada é utilizada em outros processos dentro da usina.

A.3. Comparação dos processos

A fim de que se possa realizar uma comparação entre os dois processos de desidratação, foi sumariado na Tabela 3 alguns valores principais relacionados ao consumo e custo.

Tabela 3 - Valores comparativos dos diferentes processos de desidratação [15].

Consumo	Destilação azeotrópica	Peneira molecular
Vapor (kg/L)	1,5 a 1,6	0,55 a 0,80
Água (L/L)	65	55
Desidratante	0,5 a 0,6 L/m ³	10 anos/carga
Energia elétrica (kWh/m ³)	Mín. 11,1	Mín. 9,51
Custo do investimento (proporção)	1	2 a 2,5

Observa-se pelos dados contidos na Tabela 3 que o consumo de vapor, de água, de desidratante e de energia elétrica são menores quando se utiliza peneira molecular. No entanto, seu custo é de 2 a 2,5 vezes em relação à destilação azeotrópica.

No Brasil, ainda é mais utilizada a desidratação por destilação azeotrópica apenas porque é um processo mais tradicional e antigo. Porém, as novas destilarias estão adotando o processo por peneiras moleculares por apresentarem vantagens que compensam seu elevado custo.

VI. CONCLUSÃO

No presente trabalho, foram abordadas duas rotas alternativas de produção de etanol anidro. Os dados da literatura mostram que hoje no Brasil existem destilarias que operam com ciclohexano e peneiras moleculares. O mais utilizado ainda é o método azeotrópico de cicloexano, pelo simples motivo de

que é uma tecnologia mais antiga. No entanto, 100% das destilarias mais novas já operam com peneiras moleculares. E as mais tradicionais, aos poucos, vêm substituindo os antigos processos pelo sistema de peneira molecular porque as vantagens são maiores.

Os processos de peneiras moleculares trazem redução considerável no consumo de energia, baixo consumo de água de resfriamento e vapor, produção de etanol de alta qualidade (sem traços de desidratante), utilização do vapor vegetal (sobra do sistema) e aceitabilidade do etanol em qualquer parte do mundo, porque é ecologicamente correto.

V. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1].LUNA, Fernando. Modificação de zeólita para uso em catálise. Química Nova, Campos dos Goytacazes, v. 24, n. 6, p.885-892, dez. 2001.
- [2].MATUGI, karina. Dissertação-universidade federalde são carlos-(2013)
- [3].<http://sistemas.eel.usp.br/docentes/arquivos/5840855/LOQ4023/ProducaoodeEtanol.destilacao20150RERVES.pdf> Data do aceso 30/03/16 as 15:13 horas.
- [4].Müller ,Júlia Marina. UnB universidade de Brasília. Desenvolvimento de zeólitas por desaluminização para desidratação de álcoois,
- [5].<http://www.zanini.ind.br/produtos/peneira-molecular/> 23/04/2016 as 10:25 horas
- [6] SOUZA, J. R. Dissertação de Mestrado Aspectos Teóricos 4 – UFRN/PPGEQ/ANP PRH 14

[7]. OLIVEIRA, C. R., Adsorção-remoção de íons de sulfato e isopropilxantato em zeólita natural funcionalizada.

[8]. RUTHVEN, D. M. Principles of adsorption and adsorption processes. John Wiley & Sons, 1984. 433p.

[9]. CARMO, M. J. Estudo da separação etanol-água via adsorção através de um processo P.S.A. São Carlos, 1999. 252p. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Federal de São Carlos.

[10]. GREGG, S. J.; SING, K. S. W., Adsorption, surface area and porosity, Academic Press, London, 1982.

[11] RICHARDSON, 1989; ROESCH, 1999.

[12]. Serry e walton, 1967 Borgstedt et al: Rakoczy e Traa, 2003, Zhao et al: 2010

[13]. BRITO, Rodrigo Azevedo Toscano de. A mediação e a arbitragem como forma alternativa de solução de conflitos. In Revista da ESMAPB - Escola da Magistratura da Paraíba. nº 02, 1997.

[14]. Saulo de Tarso Figueiredo Grecco e Maria do Carmo Rangel* Instituto de Química. Universidade Federal da Bahia. Campus Universitário de Ondina, 40170-290 Salvador – BA, Brasil Ernesto Antonio Urquieta-González Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de São Carlos, 13565-905 São Carlos – SP, Brasil

[15] OLIVEIRA, L. M., SERRA, J. C. V., MAGALHÃES, K. B., Estudo Comparativo das Diferentes

Tecnologias Utilizadas para a Produção de Etanol. Geoambiente On-line, UFG, nº 19, Jul.-Dez., 2012.