

**UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO
INSTITUTO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

DISSERTAÇÃO

**DADOS DE EQUILÍBRIO LÍQUIDO-VAPOR DO SISTEMA TERNÁRIO ETANOL-
ÁGUA-PROPILENOGLICOL À PRESSÃO NORMAL: AVALIAÇÃO
EXPERIMENTAL E MODELAGEM TERMODINÂMICA**

LUANA FERREIRA DA SILVA

2020



**UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO
INSTITUTO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

**DADOS DE EQUILÍBRIO LÍQUIDO-VAPOR DO SISTEMA TERNÁRIO ETANOL-
ÁGUA-PROPILENOGLICOL À PRESSÃO NORMAL: AVALIAÇÃO
EXPERIMENTAL E MODELAGEM TERMODINÂMICA**

LUANA FERREIRA DA SILVA

Sob a Orientação da Professora Dr.^a

Marisa Fernandes Mendes

e Coorientação da Professora Dr.^a

Cristiane de Souza Siqueira Pereira

Dissertação submetida como requisito parcial para a obtenção do grau de **Mestre em Engenharia Química**, no Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química, Área de concentração em Tecnologia Química.

Seropédica, RJ
Abril, 2020

Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro
Biblioteca Central / Seção de Processamento Técnico

Ficha catalográfica elaborada
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

S586d Silva, Luana Ferreira da, 1992-
Dados de Equilíbrio Líquido-Vapor do Sistema
Ternário Etanol-Água-Propilenoglicol à Pressão Normal:
Avaliação Experimental e Modelagem Termodinâmica /
Luana Ferreira da Silva. - Seropédica, 2020.
103 f.: il.

Orientadora: Marisa Fernandes Mendes.
Coorientadora: Cristiane de Souza Siqueira Pereira.
Dissertação (Mestrado). -- Universidade Federal
Rural do Rio de Janeiro, Programa de Pós-Graduação em
Engenharia Química, 2020.

1. etanol anidro. 2. azeótropo. 3. destilação
extrativa. 4. NRTL. 5. consistência termodinâmica. I.
Mendes, Marisa Fernandes, 1972-, orient. II. Pereira,
Cristiane de Souza Siqueira, 1982-, coorient. III
Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro.
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. IV.
Título.

UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO
INSTITUTO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

LUANA FERREIRA DA SILVA

Dissertação submetida como requisito parcial para obtenção do grau de **Mestre em Engenharia Química**, no Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química, área de Concentração em Tecnologia Química.

DISSERTAÇÃO APROVADA EM: 30/04/2020.

Conforme deliberação número 001/2020 da PROPPG, de 30/06/2020, tendo em vista a implementação de trabalho remoto e durante a vigência do período de suspensão das atividades acadêmicas presenciais, em virtude das medidas adotadas para reduzir a propagação da pandemia de Covid-19, nas versões finais das teses e dissertações as assinaturas originais dos membros da banca examinadora poderão ser substituídas por documento(s) com assinaturas eletrônicas. Estas devem ser feitas na própria folha de assinaturas, através do SIPAC, ou do Sistema Eletrônico de Informações (SEI) e neste caso a folha com a assinatura deve constar como anexo ao final da tese / dissertação.

Membros da banca:

Marisa Fernandes Mendes. Dra. UFRRJ. (Orientadora/Presidente da banca)

Cláudia Ferreira da Silva Lirio. Dra. IFRJ

Glauco Favilla Bauerfeldt. Dr. UFRRJ



Emitido em 2020

TERMO N° 511/2020 - PPGEQ (12.28.01.00.00.00.42)

(N° do Protocolo: NÃO PROTOCOLADO)

(Assinado digitalmente em 10/12/2020 16:30)

GLAUCO FAVILLA BAUERFELDT

PROFESSOR DO MAGISTERIO SUPERIOR

DQF (11.39.00.25)

Matrícula: 1716351

(Assinado digitalmente em 10/12/2020 13:52)

MARISA FERNANDES MENDES

PROFESSOR DO MAGISTERIO SUPERIOR

PPGEQ (12.28.01.00.00.00.00.42)

Matrícula: 1522432

(Assinado digitalmente em 15/12/2020 18:29)

CLÁUDIA FERREIRA DA SILVA LIRIO

ASSINANTE EXTERNO

CPF: 080.684.557-01

Para verificar a autenticidade deste documento entre em <https://sipac.ufrj.br/documentos/> informando seu número:
511, ano: **2020**, tipo: **TERMO**, data de emissão: **10/12/2020** e o código de verificação: **ac86de98db**

*Dedico este trabalho aos meus pais e ao meu
namorado Ramon, por sempre me apoiarem
incondicionalmente.*

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente à Deus, pelo seu infinito amor e misericórdia. Obrigada por sempre estar comigo e me guiar. Sem Ele nada seria possível.

Agradeço aos meus pais, Ana Lúcia e Valdemar, que sempre me motivaram e me apoiaram. Obrigada por estarem ao meu lado, por cada palavra de conforto e por cada oração. Obrigada por se preocuparem e cuidarem de mim. Sem vocês, nada disso seria possível. Eu amo vocês, sou muito grata por tudo!

Agradeço ao meu namorado Ramon, pelo apoio incondicional. Obrigada por sempre estar disposto a me ouvir e por sempre me fazer acreditar que tudo iria dar certo. Nos momentos mais estressantes, você de alguma forma me acalmou e me confortou. Obrigada por cada abraço, por sonhar os meus sonhos e por dividir sua vida comigo. Eu te amo muito!

Agradeço às minhas orientadoras, Marisa Fernandes Mendes e Cristiane de Souza Siqueira Pereira, por todos os anos de orientação. Obrigada por acreditarem em mim e sempre estarem dispostas a me ouvir e orientar.

Agradeço à equipe do Laboratório de Termodinâmica Aplicada e Biocombustíveis (LTAB), em especial a Ana e a Vanessa, que fizeram parte de toda a minha caminhada. Obrigada por todo apoio, amizade, e por deixarem toda a rotina mais leve. Agradeço também ao Igor e a Larissa por todo esforço e por me ajudarem na realização dos experimentos.

O presente trabalho foi realizado com o apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.

This study was financed in part by the Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Finance Code 001.

RESUMO

SILVA, Luana Ferreira. **Dados de Equilíbrio Líquido-Vapor do Sistema Ternário Etanol-Água-Propilenoglicol à Pressão Normal: Avaliação Experimental e Modelagem Termodinâmica.** Dissertação (Mestre em Engenharia Química, Tecnologia Química). Instituto de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ, 2020.

A produção de etanol anidro, devido à presença do azeótropo no sistema etanol-água, é inviável usando a destilação convencional, sob pressão atmosférica. Um dos métodos utilizados é a destilação extrativa, que consiste na adição de um terceiro componente ao processo, capaz de alterar a volatilidade relativa dos compostos da mistura inicial e assim, promover a desidratação do etanol. Diante disso, este trabalho propõe o uso do propilenoglicol como terceiro componente na destilação, uma vez que esses dados não foram encontrados na literatura. Para isso, é necessário o conhecimento dos dados de equilíbrio líquido-vapor do sistema etanol - água - propilenoglicol, que foram medidos utilizando um ebuliômetro semelhante ao de Othmer, a pressão atmosférica. As soluções foram preparadas variando a fração molar de etanol de 0,1 a 0,9, em base livre de solvente. A fração mássica de propilenoglicol variou conforme a razão solvente/alimentação (S/F), sendo de 0,10; 0,20 e 0,50. Os experimentos foram realizados em triplicata e as análises das amostras foram feitas em um densímetro digital. Os resultados experimentais mostraram que o uso de propilenoglicol, como agente de separação no sistema etanol-água, promoveu a “quebra” do azeótropo e, conseqüentemente, o enriquecimento do etanol na fase de vapor. Para todas as relações estudadas, a fração molar de etanol na fase vapor foi superior a 0,99, sendo favorável ao processo de destilação a utilização da razão S/F de 0,10, devido ao menor consumo de propilenoglicol. A modelagem termodinâmica foi realizada usando os modelos de NRTL e Wilson, e ambos apresentaram boa correlação aos dados experimentais. Os maiores desvios obtidos foram de 5,01% para a fração molar da fase vapor e 0,48% para a temperatura, para o modelo de NRTL e de 2,76% para a fração molar da fase vapor e 0,38% para a temperatura, para o modelo de Wilson. A simulação do processo de destilação extrativa foi feita no simulador ProSimPlus, e os resultados obtidos mostraram que uma coluna extrativa com 13 estágios é necessária para produzir um destilado com 99,6% molar em etanol.

Palavras-chave: etanol anidro, azeótropo, destilação extrativa, NRTL, consistência termodinâmica

ABSTRACT

SILVA, Luana Ferreira. **Vapor-Liquid Equilibrium Data of the Ternary System Ethanol-Water-Propylene glycol at Normal Pressure: Experimental Evaluation and Thermodynamic Modeling**. Dissertation (Master in Chemical Engineering, Chemical Technology). Technology Institute, Chemical Engineering Department, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ, 2020.

The production of anhydrous ethanol, due to the presence of an azeotrope in the ethanol-water system, is difficult using conventional distillation at atmospheric pressure. One of the methods used is the extractive distillation that consists in the addition of a third component in the process, capable to change the relative volatility of the compounds of the initial mixture, dehydrating the ethanol. In this way, this work proposed the use of propylene glycol as the third component in the distillation, because there weren't information in the literature concerning this application. Due to that, the vapor-liquid equilibrium data of the ethanol-water-propylene glycol system was measured in a similar Othmer's ebulliometer, at normal pressure. The solutions were prepared varying the molar fraction of ethanol from 0.1 to 0.9, on a solvent free basis. The mass fraction of propylene glycol varied according to the solvent to feed ratios (S/F), of 0.10, 0.20 and 0.50. The experimental data was measured in triplicate, and the analyses of the samples were done in a digital densimeter. The experimental results showed that the use of propylene glycol as a separation agent for the ethanol-water system, promoted the "break" of the azeotrope, and consequently the enrichment of ethanol in the vapor phase. All of S/F ratios promoted a molar fraction of ethanol in the vapor phase higher than 0.99, being favorable a distillation process with S/F of 0.10, due to the lower consumption of propylene glycol. The thermodynamic modeling was performed using the NRTL and Wilson models. The models showed a good correlation with the experimental data. The highest deviations observed were 5.01% for the vapor molar fraction and 0.48% for the temperature, for the NRTL model, and 2.76% for the vapor molar fraction and 0.38% for the temperature, for the Wilson model. The simulation the extractive distillation process was done in ProSimPlus simulator, and the results obtained showed that an extractive column with 13 stages was necessary to produce a distilled with 99.6% molar in ethanol.

Keywords: anhydrous ethanol, azeotrope, extractive distillation, NRTL, thermodynamic consistency.

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO	17
2.	OBJETIVOS	19
2.1	Objetivo geral.....	19
2.2	Objetivos específicos.....	19
3.	REVISÃO BILIOGRÁFICA	20
3.1	Etanol	20
3.2	Processo de produção do etanol.....	23
3.3	Métodos de separação.....	26
3.4	Agentes de separação	29
3.4.1	Sais	30
3.4.2	Líquido iônico.....	32
3.4.3	Demais solventes	35
3.4.4	Propilenoglicol	38
3.5	Considerações finais.....	42
4.	MATERIAIS E MÉTODOS	44
4.1	Materiais.....	44
4.2	Metodologia experimental dos dados de ELV	44
4.2.1	Preparo das soluções	44
4.2.2	Procedimento experimental.....	45
4.2.3	Análise das amostras.....	46
5.	MODELAGEM TERMODINÂMICA E SIMULAÇÃO DO PROCESSO	47
5.1	Modelagem Termodinâmica.....	47
5.1.1	NRTL.....	50
5.1.2	Wilson.....	51
5.2	Consistência termodinâmica.....	53
5.3	Simulação do Processo	54
6.	RESULTADOS E DISCUSSÕES	56
6.1	Caracterização Físico-Química dos Materiais.....	56
6.2	Dados de equilíbrio líquido-vapor do sistema etanol - água - propilenoglicol.....	56
6.3	Modelagem termodinâmica	65
6.4	Simulação do Processo	74
7.	CONCLUSÕES.....	80
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	82

ANEXO A. Cálculo do Ponto de Bolha em T.....	92
ANEXO B. Curvas de ELV do sistema etanol – água - propilenoglicol.....	93
ANEXO C: Dados de ELV do sistema etanol + água (GMEHLING <i>et al.</i> , 1981).....	95
ANEXO D: Massa específica das amostras da fase vapor para as razões S/F de 0,10; 0,20 e 0,50.	96
ANEXO E: Dados de ELV do sistema etanol + água: experimental (Lai <i>et al.</i> , 2014) e calculados pelo modelo de Wilson	97
ANEXO F: Dados de ELV do sistema etanol - água - propilenoglicol obtidos na modelagem termodinâmica (NRTL)	98
ANEXO G: Dados de ELV do sistema etanol - água - propilenoglicol obtidos na modelagem termodinâmica (Wilson)	101

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Produção de etanol em m ³ no Brasil (Adaptado de ANP, 2019).....	22
Figura 2. Maiores países produtores de etanol no ano de 2018 (Adaptado de STATISCA, 2019).....	23
Figura 3. Processo de produção do etanol (Adaptado de SALAZAR, 2012).....	25
Figura 4. Equilíbrio líquido-vapor do sistema etanol-água a 101,3 kPa (Adaptado de GMEHLING et al., 1981).	25
Figura 5. Diagrama esquemático da produção de etanol anidro via destilação azeotrópica: (I) coluna azeotrópica, (II) coluna de recuperação, (1) etanol, (2) água, (3) reposição de solvente, (X _f) composição da alimentação (Adaptado de FIGUEROA, 2011).	27
Figura 6. Diagrama esquemático da produção de etanol anidro via destilação extrativa:	28
Figura 7. Equilíbrio líquido-vapor do sistema etanol-água com e sem a influência de solvente (Adaptado de LEE e PAHL, 1985).....	30
Figura 8. Estrutura molecular do propilenoglicol (Adaptado de MERCK, 2013).	38
Figura 9. Processo de hidratação do óxido de propileno para produção do propilenoglicol (Adaptado de SARA et al., 2016).....	40
Figura 10. Rotas da hidrogenólise do glicerol (Adaptado de ZHENG et al., 2008).....	40
Figura 11. Representação esquemática do ebulliômetro - (A) medição de temperatura da fase líquida, (B) célula de equilíbrio, (C) condensador secundário, (D) condensador primário, (E) saída para amostra da fase vapor, (F) saída para o ar atmosférico, (G) medição de temperatura da fase vapor (Adaptado de Souza <i>et al.</i> , 2013).	45
Figura 12. Curva de calibração da solução etanol-água, representando a variação da densidade em função da fração molar de etanol.	46
Figura 13. Esquema ilustrativo do processo de simulação obtido no ProSimPlus.....	55
Figura 14. Curva de ELV do sistema etanol (1) + água (2) + propilenoglicol (3): ●: sistema binário etanol-água (GMEHLING et al., 1981); ●: S/F=0,10; ■: S/F=0,20; ▲: S/F=0,50.....	59
Figura 15. Curva de ELV maximizada para as composições ricas em etanol: ●: sistema binário etanol-água (GMEHLING et al., 1981); ●: S/F=0,10; ■: S/F=0,20; ▲: S/F=0,50.....	59
Figura 16. Curvas do ponto de bolha e ponto de orvalho em função da fração molar de etanol na fase líquida (x' ₁) e fase vapor (y ₁) para S/F=0,10: -----: sistema binário etanol-água (GMEHLING et al., 1981); ■: T-x ₁ ; ▲: T-y ₁	60

Figura 17. Curvas do ponto de bolha e ponto de orvalho em função da fração molar de etanol na fase líquida (x'_1) e fase vapor (y_1) para $S/F=0,20$: -----: sistema binário etanol-água (GMEHLING et al., 1981); ■: $T-x_1$; ▲: $T-y_1$.	61
Figura 18. Curvas do ponto de bolha e ponto de orvalho em função da fração molar de etanol na fase líquida (x'_1) e fase vapor (y_1) para $S/F=0,50$: -----: sistema binário etanol-água (GMEHLING et al., 1981); ■: $T-x_1$; ▲: $T-y_1$.	61
Figura 19. Volatilidade relativa do sistema etanol (1) + água (2) + propilenoglicol (3) em função da fração de etanol, a 101,3 kPa: -----: sistema binário etanol-água (GMEHLING et al., 1981); ●: $S/F=0,10$; ■: $S/F=0,20$; ▲: $S/F=0,50$.	62
Figura 20. Coeficiente de atividade do etanol em função da fração molar de etanol na fase líquida para o sistema etanol (1) + água (2) + propilenoglicol (3): ●: $S/F=0,10$; ■: $S/F=0,20$; ▲: $S/F=0,50$.	64
Figura 21. Coeficiente de atividade da água em função da fração molar de etanol na fase líquida para o sistema etanol (1) + água (2) + propilenoglicol (3): ●: $S/F=0,10$; ■: $S/F=0,20$; ▲: $S/F=0,50$.	65
Figura 22. Dados de ELV do sistema etanol (1) + água (2): ●: sistema binário etanol-água (LAI et al., 2014); —: ($x'_1 = y_1$); -----: dados calculados por Wilson.	67
Figura 23. Dados de ELV do sistema etanol (1) + água (2) + propilenoglicol (3) para $S/F=0,10$: ●: sistema binário etanol-água (GMEHLING et al., 1981); —: ($x'_1 = y_1$); ▲: dados experimentais; dados calculados por: ---- NRTL; ---- Wilson.	68
Figura 24. Dados de ELV do sistema etanol (1) + água (2) + propilenoglicol (3) para $S/F=0,20$: ●: sistema binário etanol-água (GMEHLING et al., 1981); —: ($x'_1 = y_1$); ▲: dados experimentais; dados calculados por: ----NRTL; ---- Wilson.	69
Figura 25. Dados de ELV do sistema etanol (1) + água (2) + propilenoglicol (3) para $S/F=0,50$: ●: sistema binário etanol-água (GMEHLING et al., 1981); —: ($x'_1 = y_1$); ▲: dados experimentais; dados calculados por: ---- NRTL; ---- Wilson.	69
Figura 26. Fração molar, experimental e calculada, de etanol na fase vapor: A) NRTL; B) Wilson; ●: $S/F=0,10$; ■: $S/F=0,20$; ▲: $S/F=0,50$.	70
Figura 27. Dispersão dos desvios de y_1 obtidos experimentalmente e para o modelo de NRTL: ●: $S/F=0,10$; ■: $S/F=0,20$; ▲: $S/F=0,50$.	71
Figura 28. Dispersão dos desvios de y_1 obtidos experimentalmente e para o modelo de Wilson: ●: $S/F=0,10$; ■: $S/F=0,20$; ▲: $S/F=0,50$.	72

Figura 29. Energia livre de Gibbs em excesso em função da fração molar de etanol na fase líquida, em base livre de solvente. Calculada por A) NRTL; B) Wilson; —: S/F=0,10; —: S/F=0,20; —: S/F=0,50.....	73
Figura 30. Gráfico do perfil da pressão ao longo da coluna de destilação extrativa do sistema etanol - água - propilenoglicol.	77
Figura 31. Gráfico do perfil da fração molar de etanol na fase vapor ao longo da coluna de destilação extrativa do sistema etanol - água - propilenoglicol: —●—: etanol; —■—: água; —▲—: propilenoglicol.	77
Figura 32. Gráfico do perfil da temperatura ao longo da coluna de destilação extrativa do sistema etanol - água - propilenoglicol.	78
Figura 33. Curva de ELV do sistema etanol - água - propilenoglicol com os dados gerados na simulação.....	79
Figura 34. Curva de ELV do sistema etanol - água - propilenoglicol: -----: sistema binário etanol-água (GMEHLING et al., 1981); ●: dados experimentais para S/F=0,10.	93
Figura 35. Curva de ELV do sistema etanol - água - propilenoglicol: -----: sistema binário etanol-água (GMEHLING et al., 1981); ●: dados experimentais para S/F=0,20.	93
Figura 36. Curva de ELV do sistema etanol - água - propilenoglicol: -----: sistema binário etanol-água (GMEHLING et al., 1981); ●: dados experimentais para S/F=0,50.	94

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Propriedades Físico-Químicas do etanol.	20
Tabela 2. Vantagens e desvantagens dos agentes de separação	38
Tabela 3. Propriedades Físico-Químicas do propilenoglicol.....	39
Tabela 4. Vantagens do propilenoglicol (Adaptado de JÚNIOR, 2010).....	39
Tabela 5. Vantagens e desvantagens dos glicóis usados como agente de separação no sistema etanol - água.....	43
Tabela 6. Constantes de Antoine para o cálculo da pressão de vapor dos componentes puros.	48
Tabela 7. Exemplo de aplicação dos modelos de NRTL e Wilson em diferentes sistemas etanol-água-solventes.	49
Tabela 8. Parâmetros do modelo NRTL para o sistema binário etanol (1) + água (2) (Adaptado de DENG et al., 2011).	51
Tabela 9. Propriedades dos componentes puros.	52
Tabela 10. Índice de consistência termodinâmica para dados de equilíbrio líquido-vapor (Adaptado de Van Ness, 1995).....	53
Tabela 11. Propriedades experimentais e da literatura dos componentes puros: densidade (ρ), índice de refração (n_D) e temperatura de ebulição (T_e).	56
Tabela 12. Dados de equilíbrio líquido-vapor para o sistema etanol + água + propilenoglicol, à $P=101,31$ kPa, para razão S/F=0,10.	57
Tabela 13. Dados de equilíbrio líquido-vapor para o sistema etanol + água + propilenoglicol, à $P=101,31$ kPa, para razão S/F=0,20.	57
Tabela 14. Dados de equilíbrio líquido-vapor para o sistema etanol + água + propilenoglicol, à $P=101,31$ kPa, para razão S/F=0,50.	58
Tabela 15. Parâmetros de energia de interação estimados para o modelo de NRTL para o sistema ternário etanol (1) + água (2) + propilenoglicol (3).	66
Tabela 16. Parâmetros de energia de interação estimados para o modelo de Wilson para o sistema binário etanol (1) + água (2) com dados experimentais mensurados por Lai et al. (2014).	66
Tabela 17. Parâmetros de energia de interação estimados para o modelo de Wilson para o sistema ternário etanol (1) + água (2) + propilenoglicol (3).	67
Tabela 18. Índice de consistência termodinâmica para os modelos de NRTL e Wilson.....	71

Tabela 19. Dados de entrada, condições operacionais e dados de saída utilizando a coluna shortcut.	75
Tabela 20. Resultado das simulações com a coluna Two-phase distillation with total condenser.	76
Tabela 21. Resultado dos dados de ELV apresentados pelo simulador para o sistema etanol - água - propilenoglicol.	79
Tabela 22. Dados de ELV do sistema etanol-água (Adaptado de GMEHLING et al., 1981).	95
Tabela 23. Massa específica das amostras da fase vapor para as razões S/F de 0,10; 0,20 e 0,50.	96
Tabela 24. Dados de ELV do sistema etanol-água: experimental (LAI et al., 2014) e calculados pelo modelo de Wilson.	97
Tabela 25. Dados de ELV do sistema etanol - água - propilenoglicol obtidos na modelagem termodinâmica pelo modelo de NRTL para razão S/F=0,10.	98
Tabela 26. Dados de ELV do sistema etanol - água - propilenoglicol obtidos na modelagem termodinâmica pelo modelo de NRTL para razão S/F=0,20.	99
Tabela 27. Dados de ELV do sistema etanol - água - propilenoglicol obtidos na modelagem termodinâmica pelo modelo de NRTL para razão S/F=0,50.	100
Tabela 28. Dados de ELV do sistema etanol - água - propilenoglicol obtidos na modelagem termodinâmica pelo modelo de Wilson para razão S/F=0,10.	101
Tabela 29. Dados de ELV do sistema etanol - água - propilenoglicol obtidos na modelagem termodinâmica pelo modelo de Wilson para razão S/F=0,20.	102
Tabela 30. Dados de ELV do sistema etanol - água - propilenoglicol obtidos na modelagem termodinâmica pelo modelo de Wilson para razão S/F=0,50.	103

1. INTRODUÇÃO

A busca por fontes alternativas e renováveis de energia tornou-se uma preocupação global, devido aos impactos negativos sobre o meio ambiente registrados pelo uso excessivo de combustíveis fósseis. Nesse contexto, há um aumento significativo no desenvolvimento de tecnologias para geração de energia utilizando fontes renováveis. Entre os biocombustíveis, o etanol tem sido tratado como uma alternativa promissora para substituir os combustíveis fósseis, sendo um combustível de queima limpa e que reduz a emissão de gases na atmosfera.

A maioria das aplicações do etanol tem sido utilizada em sua forma hidratada. O etanol hidratado, utilizado como combustível, pode ser produzido por destilação simples, visto que é permitida uma porcentagem de água nesse combustível. No entanto, aproximadamente 20-25% de etanol anidro é adicionado à gasolina, apresentando no mínimo 99,6% de álcool, de acordo com a legislação (ANP, 2010). Apenas o etanol anidro pode ser adicionado à gasolina, pois a água presente no etanol hidratado, proveniente de sua produção, provoca a formação de duas fases quando misturado à gasolina em determinada proporção, resultando em problemas no motor.

Diante disso, o mesmo vem ganhando destaque ao longo dos anos, permitindo o aumento da produção e novos desafios tecnológicos. Isso ocorre porque a produção de etanol anidro não é viável por destilação convencional, a pressão normal, devido ao ponto azeotrópico, localizado em composições próximas a 0,88, em base molar. A fim de romper o azeótropo formado no sistema etanol-água, torna-se necessária a aplicação de métodos alternativos para a melhor separação dos componentes do sistema e a completa desidratação do etanol.

A destilação extrativa tem sido considerada um método alternativo para a produção de etanol anidro devido ao baixo consumo energético e custos operacionais. O processo ocorre na presença de um solvente não volátil e de alto ponto de ebulição, conhecido como agente de separação, que é adicionado à mistura azeotrópica com o objetivo de modificar a volatilidade relativa da mistura original, promovendo a desidratação do etanol.

A escolha do solvente na destilação extrativa, utilizado como agente de separação, deve ser feita de modo a minimizar os custos de produção, não reagir com nenhuma das espécies da mistura a ser fracionada, não ser corrosivo e apresentar baixa toxicidade. Além disso, deve ter baixa pressão de vapor, não apresentar azeótropo com os componentes do sistema, ter maior afinidade com a água, de modo que arraste o mínimo de álcool e o máximo de água possível, e proporcionar a separação desejada empregando uma quantidade mínima de solvente.

Diferentes agentes de separação foram propostos, como sais, líquidos iônicos e diferentes solventes líquidos. Devido à frequente aplicação de solventes tóxicos e poluentes como agente de separação, e com a busca de solventes menos tóxicos, a fim de gerar processos mais limpos, este trabalho tem a motivação de usar o propilenoglicol. O propilenoglicol é um composto não tóxico e pode ser produzido a partir da conversão de glicerol, subproduto da produção de biodiesel, sendo considerado um solvente “verde”, dada a sua fonte renovável.

Diante disso, no presente estudo será avaliada a influência do propilenoglicol no equilíbrio líquido-vapor do sistema etanol-água, a pressão normal, uma vez que esses dados não foram encontrados na literatura. A principal motivação encontra-se no fato de que o conhecimento do equilíbrio de fases é essencial para os processos de separação, sendo importantes para estabelecer condições de temperatura e pressão, para fins de projeto e design de processos, e para o desenvolvimento de modelos termodinâmicos.

Portanto, a dissertação está dividida em 7 capítulos. O capítulo 2 apresenta os objetivos, geral e específicos, deste trabalho. O capítulo 3 apresenta a revisão bibliográfica, contextualizando o processo de produção e as características do etanol, assim como a diferença entre o etanol hidratado e anidro, e os dados de equilíbrio líquido-vapor presentes na literatura. Mais ainda, este capítulo mostra a obtenção do etanol anidro via processo de destilação extrativa com o uso do solvente propilenoglicol. Os materiais que foram utilizados, assim como a metodologia adotada e o procedimento experimental realizado, são detalhadamente descritos no capítulo 4. O capítulo 5 descreve a modelagem termodinâmica, abordando os modelos de NRTL e Wilson, assim como são descritos os métodos para o cálculo da consistência termodinâmica e para a simulação de uma coluna de destilação extrativa. Todos os resultados experimentais e calculados pelos modelos e suas discussões estão presentes no capítulo 6. Por fim, no capítulo 7 são apresentadas as conclusões e as sugestões para trabalhos futuros.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

- Avaliar a influência do propilenoglicol no equilíbrio líquido-vapor do sistema etanol-água.

2.2 Objetivos específicos

- Analisar o potencial do propilenoglicol na quebra do azeótropo;
- Avaliar diferentes razões solvente/alimentação;
- Medir dados de equilíbrio líquido-vapor do sistema ternário etanol-água-propilenoglicol;
- Modelar termodinamicamente o equilíbrio líquido-vapor deste sistema ternário;
- Simular o processo de destilação extrativa do sistema etanol-água-propilenoglicol.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo será apresentada uma breve revisão bibliográfica, contextualizando o processo de produção e as características do etanol, assim como a diferença entre o etanol hidratado e anidro, e os dados de equilíbrio líquido-vapor presentes na literatura. Uma ênfase é dada para a obtenção do etanol anidro via processo de destilação extrativa com uso do solvente propilenoglicol, a fim de justificar a aplicação neste trabalho.

3.1 Etanol

O álcool etílico, também denominado de etanol, é um líquido incolor, inflamável, que apresenta chama azulada e odor ardente. Em condições ambientes, é miscível em água (SOLOMONS e FRYHLE, 2005). Algumas propriedades físico-químicas do etanol são apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1. Propriedades Físico-Químicas do etanol.

Fórmula Molecular	CH ₃ CH ₂ OH	Solomons e Fryhle (2005)
Massa Molecular	46,068 g/mol	Lide (2004)
Densidade	0,789 g/cm ³	Solomons e Fryhle (2005)
Ponto de Ebulição	351,45 K	Solomons e Fryhle (2005)
Ponto de Fusão	156,15 K	Solomons e Fryhle (2005)
Índice de Refração	1,3611	Lide (2004)
Temperatura Crítica	513,92 K	Poling <i>et al.</i> (2001)
Pressão Crítica	6148	Poling <i>et al.</i> (2001)

No Brasil, até os anos de 1930, a produção de álcool era destinada ao uso doméstico e das indústrias alimentícia e farmacêutica. A primeira medida de intervenção do Estado ocorreu com a gravidade da crise mundial de 1929 e a queda de exportação de açúcar que, por meio do decreto nº. 19.717, de 1931, tornou-se obrigatória a adição de 5% de álcool à gasolina (MOREIRA, 2007).

Em 1933, houve a criação do Instituto do Açúcar e do Alcool (IAA), contribuindo para o fortalecimento do setor e estabelecendo o equilíbrio entre produção e consumo, determinando cotas para plantio e fabricação de açúcar e álcool. Nesta época, verificou-se o incentivo à expansão do consumo do álcool-motor, tendo como razão principal a criação de condições meio

de cotas estabelecidas pelo IAA. Ainda assim, o álcool permanecia em segundo plano, devido ao baixo preço do barril do petróleo, mesmo após o refino, o que tornava a gasolina mais vantajosa que o álcool. De 1971 a 1973 observou-se um aumento do preço do barril do petróleo, ocasionado pelo fortalecimento da política da organização dos países exportadores de petróleo (OPEP), fazendo com que se intensificasse a busca por fontes alternativas de energia (MORAES, 2018).

Todos os fatores citados contribuíram para a criação do Pró-Álcool, instituída por meio do Decreto 76.593 de 14 de novembro de 1975 (MORAES, 2018). O Pró-Álcool foi criado para garantir o fornecimento de energia e apoiar a indústria açucareira pela diversificação da produção, após a queda do preço do açúcar em 1974. Além disso, também tinha como finalidade estimular a produção de álcool e garantir a adição do etanol anidro à gasolina em substituição ao chumbo (KOHLHEPP, 2010).

A primeira fase do programa consistiu na expansão da produção de álcool anidro para ser adicionado à gasolina. Contudo, em 1979, ocorreu um novo aumento dos preços do petróleo, levando à segunda fase do programa, sendo esta, a produção de álcool hidratado para o uso como combustível. Assim, foi observado no Brasil um movimento acelerado para implementar o uso do álcool hidratado como combustível através da implantação das destilarias autônomas (MOREIRA, 1989 *apud* CHEQUIN, 2018).

Diante disso, foram adotadas medidas de estímulo para o uso de veículos com motores movidos a álcool, como a redução dos impostos. Também foi estabelecido a obrigatoriedade da adição de 22% de álcool anidro à gasolina (CHEQUIN, 2018). O IAA e o Pró-Álcool foram extintos em 1990; entretanto, foi mantida a adição do etanol à gasolina na proporção de 20-25%, a fim de reduzir as emissões de dióxido de carbono (KOHLHEPP, 2010; MORAES, 2018).

Em 2003, foram introduzidos no Brasil os veículos com motores *flex-fuel*, automóveis que podem ser abastecidos com álcool e/ou gasolina, resultando na maior contribuição para o crescimento de álcool combustível. Em 2006, já era predominante a produção deste tipo de veículo, apresentando um crescimento ainda maior em 2010, atingindo cerca de 80,1% (CHEQUIN, 2018). Em 2018, a categoria de veículos com motores *flex-fuel*, apresentou aproximadamente 87,6% da produção (EPE, 2019).

A Figura 1 apresenta a demanda de produção de etanol hidratado e anidro no Brasil no período de 2012 a 2018, em que é possível perceber o crescimento de etanol produzido ao longo dos anos, tanto hidratado como anidro.

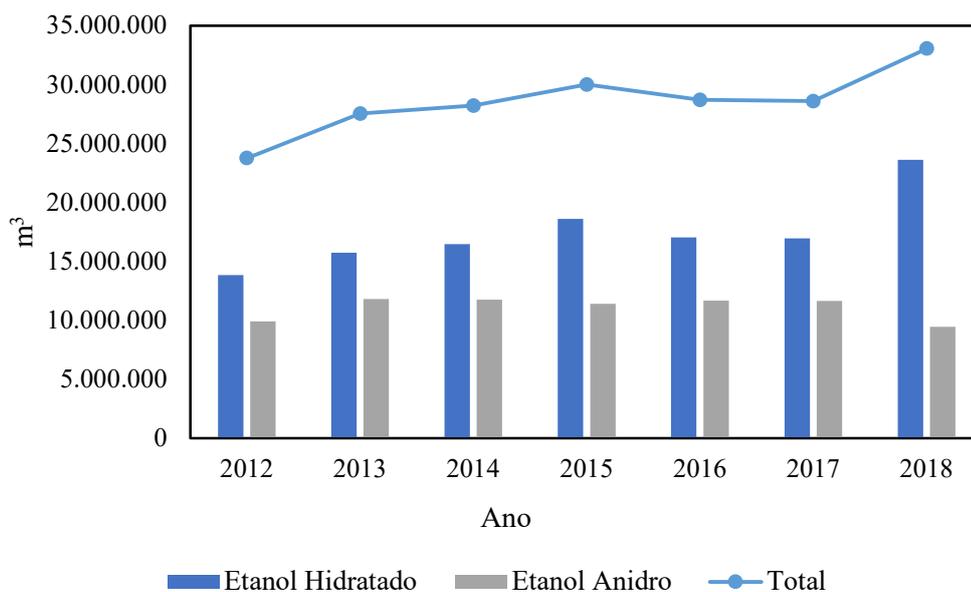


Figura 1. Produção de etanol em m³ no Brasil (Adaptado de ANP, 2019).

Em 2018, foram produzidos aproximadamente 33 bilhões de litros de etanol, sendo 23,6 bilhões de hidratado, representando um aumento de 39% em relação ao ano anterior, e 9,4 bilhões de anidro, o que indica uma queda de 17% em relação à safra anterior. Assim, o volume total de etanol produzido foi 17% superior a 2017, atingindo novo máximo histórico. O aumento na produção de etanol em 2018 ocorreu devido à queda nos preços do açúcar e ao aumento do preço da gasolina, o que tornou mais vantajoso o uso do etanol. A diminuição da produção de etanol anidro foi recorrente à queda na quantidade de gasolina comercializada (EPE, 2019).

Segundo a Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP, 2019), o etanol é um dos principais biocombustíveis produzidos no Brasil. O biocombustível é uma fonte de energia menos agressiva ao meio ambiente e é uma escolha vantajosa devido à biodegradabilidade. Devido à redução da dependência energética em relação aos combustíveis fósseis, é uma alternativa promissora, por ser um combustível de queima limpa, que reduz a emissão de gases para a atmosfera (NIGAM e SINGH, 2011).

A Figura 2 apresenta a estatística para a produção de etanol nos principais países, no ano de 2018. Conforme apresentado, o Brasil foi o segundo maior produtor de etanol do mundo e, junto com os EUA, maior produtor mundial de etanol, produz 85% do etanol do mundo.

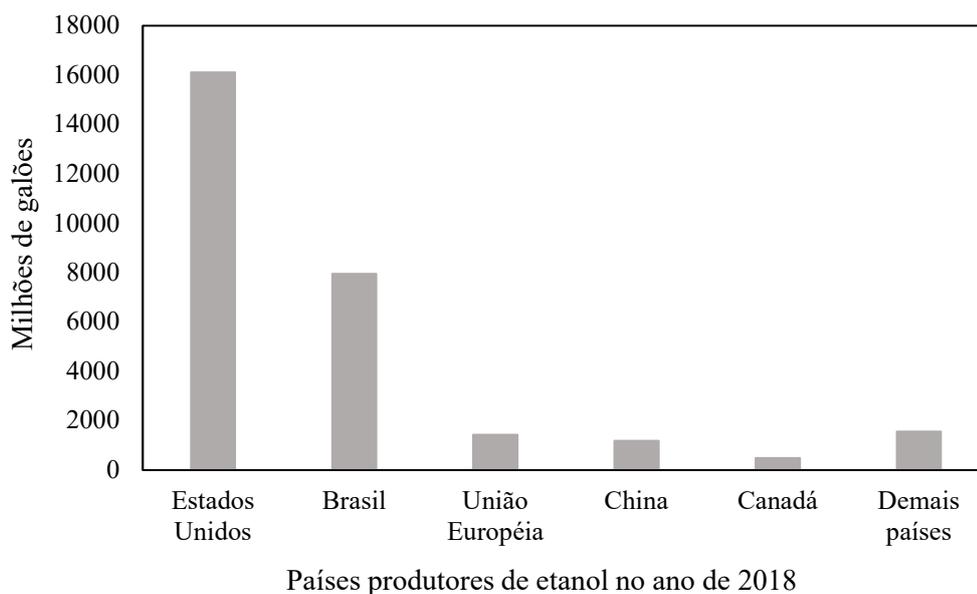


Figura 2. Maiores países produtores de etanol no ano de 2018 (Adaptado de STATISCA, 2019).

3.2 Processo de produção do etanol

O etanol pode ser obtido a partir do processamento e fermentação da cana-de-açúcar, milho, beterraba, batata, entre outros. Na indústria brasileira, a cana-de-açúcar é a matéria prima mais utilizada (ANP, 2019).

A produção de etanol inicia-se com a colheita da cana e, em seguida, segue para a etapa de lavagem para a retirada de impurezas que podem prejudicar a produção por meio do crescimento de microrganismos e desgaste dos equipamentos (NETO, 2009). A mesma é preparada e encaminhada para as moendas para a extração do caldo, que deve acontecer entre o prazo de 24 a 36 horas, a fim de evitar a deterioração do caldo (SANTOS, 2009). O bagaço é usado como combustível na planta de energia da usina.

O caldo obtido no processo de extração ainda apresenta impurezas. Por isso, é tratado, passando por um processo de filtração, para que os restos finos de bagaço e a areia sejam removidos (SOUZA, 2012). Posteriormente, segue-se para o processo de preparação do mosto. É feito o ajuste do teor de açúcar entre 14 e 16 °Brix. Esse ajuste é de suma importância para a etapa da fermentação, pois se o teor de açúcar for maior que este valor, a fermentação torna-se lenta e incompleta devido à inibição das leveduras sob altas concentrações de etanol. Em contrapartida, se o teor de açúcar for baixo, o volume do mosto será alto, exigindo um número maior de dornas de fermentação e maior consumo de energia na destilação (SANTOS, 2009).

O mosto segue para as dornas de fermentação, onde ocorre a adição das leveduras, dando origem ao vinho. Geralmente, a fermentação tem duração entre 12 e 24 horas (SANTOS, 2009). As leveduras são recuperadas e tratadas para novo uso e o vinho segue para a destilação. Segundo Batista (2008), o principal objetivo da destilação é a concentração do álcool do vinho até níveis desejados e diminuir a concentração dos congêneres no produto final, até que a concentração dos mesmos alcance os níveis estabelecidos na legislação ou de acordo com as características sensoriais desejadas.

O processo de destilação abrange três etapas: destilação, retificação e desidratação. A destilação tem como finalidade a separação de todo o álcool contido no vinho. Nesta etapa, as impurezas voláteis também são obtidas no produto de topo, dando origem ao álcool fraco, denominado também de flegma, com graduação alcoólica entre 50 e 94 °GL (SOARES, 2010). O flegma é direcionado à coluna de retificação, que tem como finalidade remover as impurezas e subprodutos do mesmo. Dentre os subprodutos, pode ser citado o óleo fúsel, conhecido por ser a fração menos volátil, obtido em diversos estágios do processo de destilação do etanol (EUSTÁCIO, 2018). De acordo com Batista (2008), o álcool isoamílico é o principal componente na composição do óleo fúsel e a retirada deste álcool é fundamental para o bom funcionamento da coluna retificadora e a obtenção de um etanol de boa qualidade. O destilado obtido nesta etapa é o etanol hidratado, com graduação alcoólica aproximada de 96 °GL.

O etanol hidratado pode ser armazenado como produto final ou encaminhado para a desidratação. O álcool usado diretamente como combustível é o etanol hidratado, e a etapa de desidratação é feita apenas em parte da produção.

A desidratação tem como objetivo a produção de etanol anidro, também denominado de álcool absoluto, que deve estar praticamente isento de água. Esta etapa é necessária para eliminar a fração de água contida na etapa anterior, não separada pelo fracionamento simples, devido à presença do azeótropo (SALAZAR, 2012). Na Figura 3 é apresentado um diagrama que resume o processo da produção do etanol.

O termo azeótropo, de origem grega, pode ser traduzido como “aquele que não sofre mudança ao ferver” (WIDAGDO e SEIDER, 1996). Um azeótropo ocorre quando uma mistura, em determinada temperatura e pressão, produz um vapor com a mesma composição, se comportando como uma única substância líquida com ponto de ebulição constante (SMITH *et al.*, 2005).

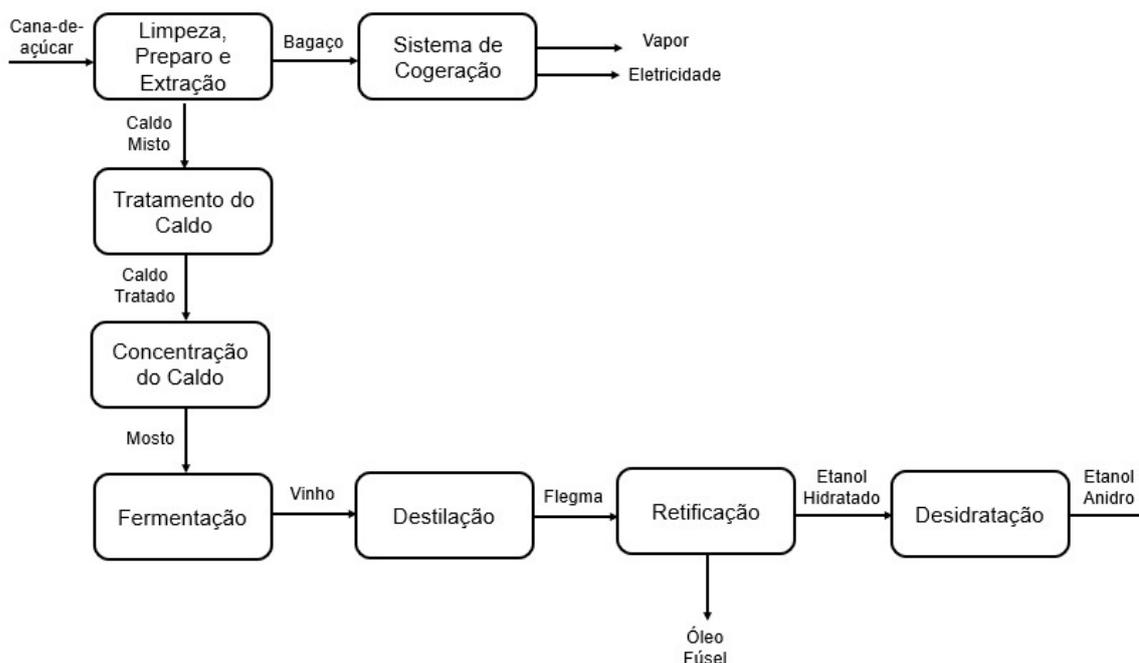


Figura 3. Processo de produção do etanol (Adaptado de SALAZAR, 2012).

Na Figura 4 é apresentada a curva de equilíbrio líquido-vapor da mistura etanol-água, mensurados à pressão atmosférica. A ocorrência do azeótropo pode ser observada quando a curva de equilíbrio encontra a reta de referência $x=y$. O sistema etanol-água forma um azeótropo em composições próximas a 0,88, em base molar, e tem ponto de ebulição de 78,15 °C a 101,3 kPa (PERRY *et al.*, 1997).

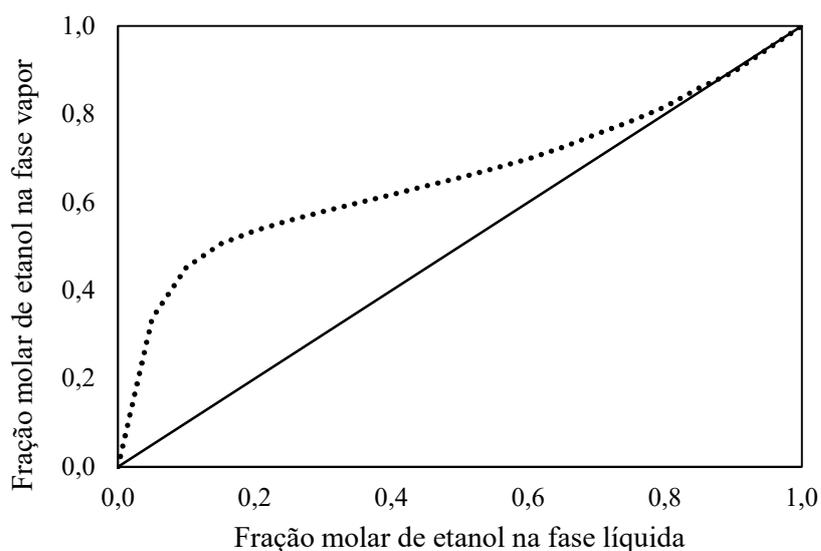


Figura 4. Equilíbrio líquido-vapor do sistema etanol-água a 101,3 kPa (Adaptado de GMEHLING *et al.*, 1981).

Portanto, essa mistura etanol-água tem um comportamento não-ideal, gerando a formação de um azeótropo de mínimo, pois a temperatura de bolha é inferior às temperaturas de ebulição dos componentes puros da mistura. Isto torna o processo de separação complexo, visto ser inviável a separação total dos componentes de uma mistura azeotrópica por meio da destilação simples, à pressão atmosférica. Nesse caso, será sempre produzido um álcool com 88% de composição molar de etanol e 12% de água, devendo assim ser desidratado.

O etanol anidro, que tem como uso principal, a adição à gasolina, ainda apresenta outras aplicações, como: reagente na produção de biodiesel, síntese para outros insumos químicos e matéria prima na produção de tintas, solventes e aerossóis (RAVAGNANI *et al.*, 2010). Diante disso, o mesmo vem ganhando destaque ao longo dos anos, permitindo o aumento da produção e novos desafios tecnológicos. A fim de romper o azeótropo formado no sistema etanol-água, que impede a completa desidratação do mesmo, torna-se necessária a aplicação de métodos alternativos para a melhor separação dos componentes do sistema e a completa desidratação do etanol.

3.3 Métodos de separação

Segundo a ANP (2010), o etanol anidro deve apresentar no mínimo 99,6% de teor alcoólico, apropriado para ser usado como aditivo à gasolina, sendo adicionado na proporção de 20-25%. Segundo Gomis *et al.* (2006), a água presente no etanol, proveniente de sua produção, provoca a formação de duas fases quando misturado à gasolina em determinada proporção, resultando em problemas no motor.

Diante disso, o estudo de técnicas de separação, economicamente viáveis, que sejam aplicadas às misturas azeotrópicas, como por exemplo a mistura etanol-água, vem ganhando destaque (LAI *et al.*, 2014). Entre as técnicas de separação mais conhecidas, encontra-se a destilação azeotrópica e a destilação extrativa (PEREIRO *et al.*, 2012).

A destilação azeotrópica é um processo que consiste na adição de um composto volátil à mistura azeotrópica, a fim de formar um azeótropo com algum componente do sistema, de forma mais favorável para a separação desejada (PERRY *et al.*, 1997). Neste processo, é conveniente a formação de um azeótropo heterogêneo, de modo a provocar a formação de duas fases líquidas após a 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 (JUNQUEIRA, 2010).

Na Figura 5 é apresentado um diagrama esquemático do processo de destilação azeotrópica para a desidratação do etanol. A primeira coluna é denominada de coluna azeotrópica, usada para a produção de etanol anidro, enquanto a segunda coluna é utilizada para recuperar o solvente utilizado no processo. O etanol anidro é retirado pelo fundo, enquanto uma mistura de água, solvente e pequenas quantidades de etanol são retirados pelo topo. Esta mistura é resfriada e alimentada em um decantador, no qual ocorre a formação de duas fases líquidas: orgânica e aquosa. A fase orgânica, rica em solvente, é usada como refluxo para a primeira coluna, enquanto a fase aquosa é encaminhada à coluna de recuperação.

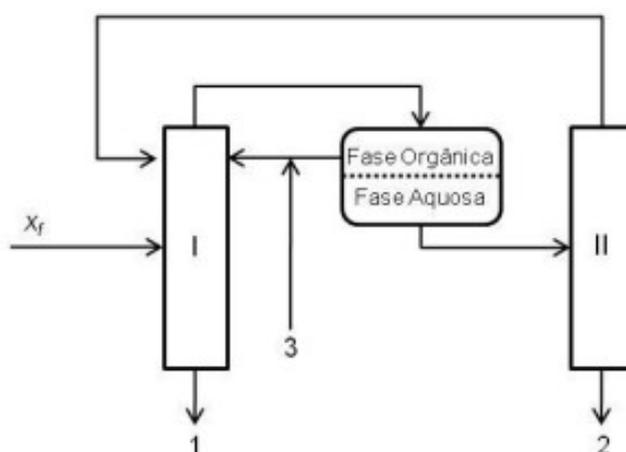


Figura 5. Diagrama esquemático da produção de etanol anidro via destilação azeotrópica: (I) coluna azeotrópica, (II) coluna de recuperação, (1) etanol, (2) água, (3) reposição de solvente, (X_f) composição da alimentação (Adaptado de FIGUEROA, 2011).

Durante muitos anos, o benzeno foi utilizado como componente de arraste na separação do sistema etanol-água. Entretanto, como o benzeno é um composto potencialmente cancerígeno, sua utilização foi proibida (ITO, 2002). Com isso, o ciclohexano tem sido um dos compostos mais utilizados na separação desse sistema via destilação azeotrópica, porém tem alta inflamabilidade e apresenta origem não renovável (FIGUEROA, 2011). Neste processo, o ciclohexano tem a característica de formar o azeótropo com o álcool e a água, com ponto de ebulição de 63 °C, inferior ao ponto de ebulição do álcool puro (78,3 °C), permitindo que a água e o ciclohexano sejam retirados no topo da coluna e o etanol anidro retirado na parte inferior da coluna (ABDALA, 2017).

A destilação extrativa, diferente da destilação azeotrópica, é o processo mais comum para remover um dos componentes na mistura azeotrópica (GUEDES, 2006). Assim como na

destilação azeotrópica, a destilação extrativa faz uso da adição de um composto à mistura azeotrópica, denominado de agente de separação. Neste processo, o solvente adicionado é um componente não volátil, com alto ponto de ebulição e que não deve formar novos azeótropos com os componentes da mistura inicial (PERRY *et al.*, 1997).

A destilação extrativa é o método alternativo mais utilizado para a produção de etanol anidro, devido ao baixo consumo de energia e custos operacionais (SOUZA, 2012). Esta técnica apresenta vantagens em relação à destilação azeotrópica, como a necessidade de menor uso de solvente e maior facilidade de operação e controle (GUTIERREZ-HERNANDEZ, 2013). É importante ressaltar que a recuperação do solvente também é mais fácil na destilação extrativa, devido à diferença de volatilidade entre o solvente e a água, visto que o solvente adicionado não é volátil, sendo necessários poucos estágios para separá-lo da água. Isto associado à ausência de azeótropo, faz da destilação extrativa um processo mais simples.

A Figura 6 apresenta o diagrama esquemático do processo de destilação extrativa para a produção do etanol anidro. A primeira coluna, chamada de coluna extrativa, tem a função de “quebrar” o azeótropo, enquanto a segunda coluna é utilizada para recuperar o solvente usado no processo. Na primeira coluna, o etanol anidro é produzido no topo, enquanto no fundo, são recuperados solvente e água, e destinados à segunda coluna. Na coluna de recuperação, água é recuperada no topo, enquanto no fundo, uma corrente rica em solvente é reciclada para a primeira coluna.

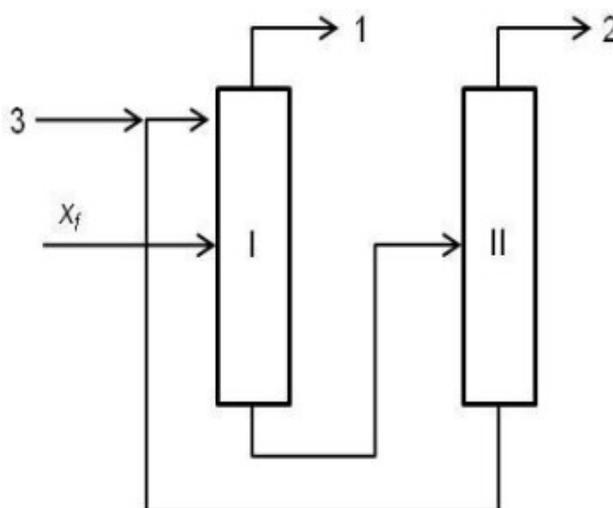


Figura 6. Diagrama esquemático da produção de etanol anidro via destilação extrativa: (I) coluna extrativa, (II) Coluna de recuperação, (1) etanol, (2) água, (3) reposição de terceiro componente, (X_f) composição da alimentação (Adaptado de FIGUEROA, 2011).

Diversos agentes de separação têm sido propostos e testados para a desidratação do etanol, como sais, líquidos iônicos e solventes líquidos, a fim de minimizar o custo energético e/ou substituição de um solvente tóxico. Diante disso, a escolha do agente de separação é uma etapa de suma importância para a concepção do processo.

3.4 Agentes de separação

A escolha do solvente na destilação extrativa, utilizado como agente de separação, deve ser feita de modo a minimizar os custos de produção, não reagir com nenhuma das espécies da mistura a ser fracionada, não ser corrosivo e apresentar baixa toxicidade. Além disso, deve ter baixa pressão de vapor, não apresentar azeótropo com os componentes do sistema, ter maior afinidade com a água, de modo que arraste o mínimo de álcool e o máximo de água possível, e proporcionar a separação desejada empregando uma quantidade mínima de solvente.

Os agentes de separação podem ser líquidos ou sólidos. Inicialmente, era utilizada cal como o agente separador, devido à absorção da água. Entretanto, além do alto consumo de cal, também era retida grande parte do álcool ao final da operação. Além disso, havia necessidade de agitação mecânica e não havia possibilidade de recuperar o agente separador (SOARES, 2010). Como solvente líquido, o benzeno foi o primeiro a ser utilizado, porém, segundo a Agência Internacional de Pesquisa em Câncer (IARC, 2018), o benzeno é tóxico e cancerígeno, sendo abolido pelos órgãos ambientais.

A Figura 7 apresenta a curva de equilíbrio líquido-vapor do sistema etanol-água com e sem a influência do solvente. Sem a influência do solvente, é possível observar a presença do azeótropo na fração molar de etanol próxima a 0,88 molar, enquanto que, com a adição de solvente, pode-se notar a “quebra” do azeótropo, possibilitando a completa desidratação do etanol.

Nesse contexto, diversos solventes são propostos, de forma a selecionar um agente de separação menos tóxico, buscando processos mais limpos (SOUZA, 2012). Mais ainda, o objetivo deste estudo é sugerir uma nova opção de agente de separação para a destilação extrativa, de forma a alterar o equilíbrio líquido-vapor do sistema etanol-água, favorecendo a destilação, a fim de eliminar o azeótropo e obter um condensado rico em etanol, de acordo com as normas ANP.

É importante ressaltar que o deslocamento do azeótropo é observado e comprovado através das medidas de dados de equilíbrio líquido-vapor ou por meio de simulações do comportamento das colunas de destilação. Com isso, serão apresentados diferentes solventes

que têm sido utilizados, seja na medida de dados de equilíbrio líquido-vapor ou em trabalhos envolvendo os processos de produção de etanol anidro.

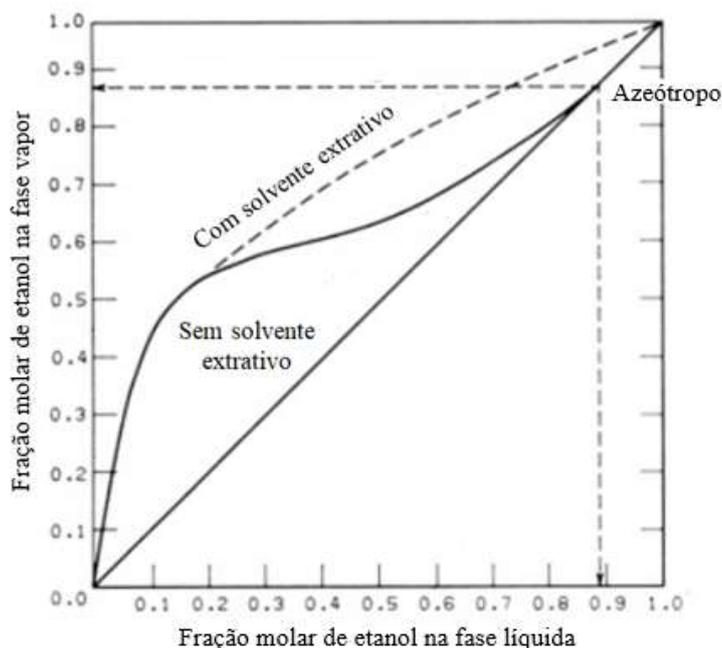


Figura 7. Equilíbrio líquido-vapor do sistema etanol-água com e sem a influência de solvente (Adaptado de LEE e PAHL, 1985).

3.4.1 Sais

Os sais são compostos não tóxicos e com baixa volatilidade usados, como agente de separação, em sistemas de baixa volatilidade relativa ou em sistemas que exibam comportamento azeotrópico. Um sal dissolvido em uma mistura de solventes é capaz, através de efeitos sobre a estrutura da fase líquida, de alterar a composição das fases líquido e vapor, tornando-se uma técnica potencial para a destilação extrativa. Os sais tendem a formar associações de complexos com as moléculas de um dos componentes da mistura, de forma a alterar a volatilidade relativa e facilitar a separação (FURTER e COOK, 1967; KUMAR *et al.*, 2010).

O efeito salino normalmente ocorre devido à solvatação preferencial de íons do componente menos volátil da mistura, podendo ocorrer um efeito *salting in* ou *salting out* na mistura. O efeito *salting in* acontece quando ocorre a diminuição do coeficiente de atividade de não-eletrólitos com o aumento da concentração do sal, enquanto o efeito *salting out*, ocorre o aumento do coeficiente de atividade de não-eletrólitos com o aumento da concentração do sal (LLANO-RESTREPO e AGUILAR-ARIAS, 2003).

Pinto *et al.* (2000) simularam e otimizaram o processo de destilação extrativa salina para a purificação de etanol, a partir de soluções diluídas de etanol-água. Todo o trabalho foi desenvolvido usando o simulador ASPEN PLUS e o modelo de NRTL para o cálculo do coeficiente de atividade. Foi avaliado o processo com quatro agentes salinos (NaCl, KCl, KI e CaCl₂) com o objetivo de obter etanol anidro com 99,7% em peso. Para os quatro sais estudados, o CaCl₂ apresentou o maior efeito salino e os outros sais apresentaram comportamento semelhante entre si. Verificou-se que, utilizando o processo de destilação extrativa salina, foi possível purificar o etanol, obtendo-se um produto com a pureza desejada.

Llano-Restrepo e Aguilar-Arias (2003) também avaliaram o processo de destilação extrativa salina para a produção de etanol anidro com CaCl₂ para a quebra do azeótropo no sistema etanol-água. A simulação foi feita com a alimentação de 20% de etanol, em base molar, e com concentração de CaCl₂ igual a 16,7%, utilizando o modelo termodinâmico NRTL-e, modificado para a aplicação em sistemas eletrolíticos. De acordo com os resultados, foi obtido como produto de topo etanol com 99,9% molar.

Ligero e Ravagnani (2003) investigaram a produção de etanol anidro, a partir de uma solução de etanol diluída e concentrada, por destilação extrativa com acetato de potássio. A simulação foi feita usando duas alimentações: uma com 60% molar em etanol e outra com 2,4%. A concentração do sal utilizada foi de 60%, em peso. O processo de alimentação da corrente concentrada mostrou ser a melhor alternativa, visto que obteve a menor taxa de refluxo, o que significa um menor diâmetro da coluna e menor consumo de sal, comparado com o processo de alimentação de etanol diluído. Os resultados mostraram que, com o uso de acetato de potássio, foi obtido um produto de topo com 98,9% de etanol. Assim, segundo os autores, o acetado de potássio como agente extrativo na produção de etanol anidro foi uma alternativa eficaz.

Soares *et al.* (2014) avaliaram o processo de destilação extrativa salina para produção de etanol anidro, sob pressão normal, em uma unidade experimental contendo uma coluna de destilação recheada. Os autores analisaram duas cargas de etanol nas concentrações de 0,02 e 0,25 mol.L⁻¹, avaliando o potencial de diferentes sais: cloreto de sódio, cloreto de cálcio, acetato de potássio, nitrato de cálcio e uma mistura de acetato de sódio e potássio. Para todas as cargas, a coluna de destilação apresentou bom comportamento na separação, atingindo um fator de concentração de etanol de 30,5 e 2,88, respectivamente, para as concentrações de carga de 0,02 e 0,25 mol.L⁻¹. A destilação extrativa salina com acetato de potássio apresentou a melhor desidratação, o que ocorreu devido à alta solubilidade do mesmo. Todos os sais estudados foram capazes de fornecer um efeito *salting out*, e enriqueceram a concentração de etanol no produto

de topo da destilação. Porém, não foi possível corroborar a capacidade dos sais na quebra do azeótropo, devido à baixa eficiência do recheio, somado à pequena altura da coluna.

Leal *et al.* (2015) avaliaram o potencial do nitrato de cálcio no comportamento dos dados de equilíbrio líquido-vapor do sistema etanol-água, sob pressão normal. Os dados de equilíbrio líquido-vapor foram medidos usando um ebuliômetro do tipo Othmer, usando soluções de água-etanol com frações molares de etanol variando de 0,2 a 0,95, nitrato de cálcio tetra-hidratado com concentrações de 0,06 e 0,15 molar e nitrato de cálcio desidratado em uma concentração de 30% (p/p). As frações molares de etanol obtidas pelos autores para as concentrações de 0,06, 0,15 e 30% de nitrato de cálcio foram, respectivamente, de 0,9480; 0,9538 e 0,9650. Foi observado um enriquecimento de etanol na fase de vapor em todas as concentrações estudadas, indicando o rompimento do azeótropo.

Jurado *et al.* (2017) avaliaram o potencial do nitrato de cálcio e acetato de sódio para a desidratação do etanol. A medida de dados de equilíbrio líquido-vapor foi medida no mesmo ebuliômetro usado por Leal *et al.* (2015), seguindo a mesma metodologia. Os sais foram usados na proporção de 0,06 mol/L. Foi observado o efeito *salting out* em toda curva de equilíbrio líquido-vapor sob a influência dos sais estudados. Para o acetato de sódio, pode ser observado a “quebra” do azeótropo, enquanto para o nitrato de cálcio só ocorreu o deslocamento do azeótropo, enriquecendo o etanol na fase vapor. De forma geral, ambos os sais foram eficazes no enriquecimento do etanol na fase vapor, comportando-se de forma satisfatória, comprovando assim uma maior afinidade dos sais com a água do que com o etanol.

Apesar das vantagens relatadas à destilação extrativa, empregando sal como agente separador no sistema etanol-água, o uso dos sais ainda apresenta algumas desvantagens, como potenciais problemas com diluição, transporte e reciclo do mesmo. Além disso, o uso dos sais apresenta possibilidade de aglomeração e corrosão na coluna (MATUGI, 2013). Devido a isso, é importante conhecer a solubilidade dos sais na solução etanol-água e garantir a completa dissolução.

3.4.2 Líquido iônico

O líquido iônico é definido como um sal líquido, que possuem íons mal coordenados. Em sua estrutura existe um cátion orgânico com pelo menos uma carga descolada, e um ânion inorgânico ou orgânica, resultando em solventes líquidos altamente iônicos em temperaturas inferiores a 100 °C ou mesmo a temperatura ambiente. Os líquidos iônicos apresentam baixo ponto de fusão, baixa pressão de vapor, alta polaridade e baixa inflamabilidade, podendo alguns serem tóxicos (ASIM *et al.*, 2019).

A destilação extrativa usando líquido iônico como agente de separação para o sistema etanol-água é um método eficaz, visto que possui alta capacidade de separação. Como os líquidos iônicos não são voláteis, o produto destilado não é contaminado e proporciona redução no consumo de energia. Além disso, apresentam ampla solubilidade, elevada estabilidade térmica e baixa viscosidade em solução (FIGUEROA, 2011).

Zhao *et al.* (2006) utilizaram cinco diferentes tipos de líquidos iônicos para medida de dados de equilíbrio líquido-vapor no sistema etanol-água, sendo: n-metil-metilimidazólio dimetil-fosfato ([MMIM][DMP]), 1-etil-3-metil-imidazólio dietil-fosfato ([EMIM][DEP]), 1-butil-3-metilimidazólio cloreto ([BMIM][Cl]), 1-butil-3-metil-imidazólio brometo ([BMIM][Br]) e o 1-butil-3-metil-imidazólio hexa-flúorofosfato ([BMIM][PF₆]). Os experimentos foram realizados sob pressão normal, variando os valores de frações mássicas em 0,10, 0,20 e 0,30. Os resultados indicaram que todos os líquidos iônicos estudados mostraram um efeito *salting-out*, o que levou a um aumento da volatilidade relativa do etanol, promovendo a separação do etanol e da água. O efeito *salting-out* ocorreu conforme a ordem de [BMIM][Cl] > [BMIM][Br] > [BMIM][PF₆] e [MMIM][DMP] > [EMIM][DEP].

Calvar *et al.* (2006) realizaram a medida de dados de equilíbrio líquido-vapor para o sistema etanol + água + 1-butil-3-metil imidazólio cloreto ([C₄MIM][Cl]), avaliando o potencial do líquido iônico na quebra do azeótropo do sistema etanol-água. A medida de dados de equilíbrio líquido-vapor foi feita com auxílio do ebuliômetro de Fischer, sob pressão normal, variando a fração mássica de líquido iônico em 10, 20 e 30%. A adição do líquido iônico promoveu o aumento da fração molar da fase vapor de etanol, alterando o comportamento azeotrópico do sistema para todas as frações mássicas estudadas. Os dados foram correlacionados usando o modelo termodinâmico NRTL, em que foi obtido desvio da raiz média quadrática (RMSD) de 1,18 para temperatura e 0,06 para fração molar de etanol na fase vapor, indicando uma boa correlação do modelo com os dados experimentais.

Calvar *et al.* (2007, 2008 e 2010) também avaliaram o potencial do 1-hexil-3-metil imidazólio cloreto ([C₆MIM][Cl]), 1-etil-3-metil imidazólio etil-sulfato (EMISE) e 1-etil-3-metil piridínio etil-sulfato ([EMpy][ESO₄]) para a quebra do comportamento azeotrópico do sistema etanol-água, seguindo a mesma metodologia de Calvar *et al.* (2006). Todos os líquidos iônicos estudados promoveram a “quebra” do azeótropo e a maior desidratação do etanol. Os dados foram correlacionados com o modelo de NRTL, apresentando baixos desvios, com a mesma ordem de grandeza dos resultados obtidos por Calvar *et al.* (2006).

Tsanas *et al.* (2014) realizaram a medida de dados de equilíbrio líquido-vapor no sistema etanol – água - líquido iônico (1-butil-3-metilimidazólio [BMIM][Br] e brometo de 1-etil-3-

metilimidazólio [EMIM][Br]). Os dados foram medidos em um ebuliômetro de Fischer, sob pressão normal, variando a concentração de líquidos iônicos entre 5% e 15%. Os resultados mostraram que ambos os líquidos iônicos estudados resultaram na eliminação do azeótropo do sistema etanol-água, promovendo a desidratação do etanol. Para o [EMIM][Br] foi necessária uma concentração de 8% para eliminar o azeótropo, enquanto para o [BMIM][Br] foi necessária uma concentração de 11%, comprovando o maior efeito *salting out* do [EMIM][Br] sobre o etanol.

Silva (2016) utilizou o 1-etil-3-metilimidazólio cloreto ([EMIM][Cl]) para avaliar a desidratação do etanol. A medida de dados de equilíbrio líquido-vapor foi feita no mesmo ebuliômetro usado por Leal *et al.* (2015), seguindo a mesma metodologia. A Fração mássica de [EMIM][Cl] variou em 0,05 a 0,60. Os resultados mostraram que o líquido iônico proposto é um solvente promissor, visto que foi observado a "quebra" do azeótropo entre a água e etanol a partir de 20% de líquido iônico, e a concentração de etanol na fase vapor foi maior com o aumento da fração mássica de [EMIM][Cl]. O modelo NRTL foi utilizado para correlacionar os dados experimentais, e foi verificado que houve uma boa correlação.

Zhu *et al.* (2016) avaliaram o processo de destilação extrativa do sistema etanol-água, por meio do software ASPEN Plus, aplicando como agente de separação os líquidos iônicos: 1-etil-3-metilimidazólio tetrafluoroborato ([EMIM][BF₄]) e 1-butil-3-metilimidazólio tetrafluoroborato ([BMIM][BF₄]). O modelo termodinâmico NRTL foi utilizado para o cálculo do coeficiente de atividade. Os resultados obtidos mostraram que a composição molar de etanol no destilado foi superior a 99,9% para os dois líquidos iônicos estudados, comprovando a "quebra" do comportamento azeotrópico e maior desidratação do etanol.

Felix *et al.* (2019) também avaliaram o efeito do [BMIM][BF₄] no sistema etanol-água com o software ASPEN Plus, utilizando o modelo NRTL. Os autores obtiveram etanol como produto destilado com grau de pureza de 99,7%, comprovando a eficiência do líquido iônico usado para o enriquecimento do etanol.

Boli e Voutsas (2020) estudaram o efeito do butirato de 2-hidroxietilamônio no sistema etanol-água, variando a fração mássica de líquido iônico em 5, 10 e 15%, em peso, a 101,3 kPa. Os resultados mostraram que a presença do líquido iônico na fase líquida aumentou a volatilidade relativa da mistura etanol-água. Conforme o aumento da fração mássica de solvente, houve o aumento do enriquecimento de etanol na fase vapor, promovendo a eliminação completa do azeótropo.

As vantagens e os benefícios dos líquidos iônicos como agentes de separação na destilação extrativa fizeram com que se tornasse de grande interesse, visto que são capazes de

provocar um efeito *salting out* no equilíbrio líquido-vapor e apresentar vantagens de um bom solvente. Entretanto, os líquidos iônicos apresentam custo elevado e, além disso, podem ser tóxicos (MATZKE *et al.*, 2009).

3.4.3 Demais solventes

O uso de solvente líquido como agente de separação apresenta algumas vantagens frente ao uso de sais e líquidos iônicos. Além de apresentar alto ponto de ebulição, o que favorece a não contaminação do produto de topo, podem ser de baixo custo e de origem renovável.

O agente separador líquido, em comparação com o sólido, também apresenta as vantagens de melhor transporte de massa do sistema e melhor grau de solubilidade. Os sólidos precisam se dissolver primeiro, o que dificulta na rápida difusão do sal na alimentação, enquanto os líquidos se dissolvem mais rápido (FURTER, 1972 *apud* SOARES, 2010).

Diferentes solventes líquidos já foram propostos ao longo dos anos como agente de separação no processo de destilação do sistema etanol-água, como o ciclohexano (GOMIS *et al.*, 2005), o tetraetilenoglicol (OLIVEIRA *et al.*, 2009), o benzeno e o hexano (GOMIS *et al.*, 2007). Devido às consequências negativas ao meio ambiente, causada pelo uso de solventes tóxicos, percebe-se a preocupação crescente com a segurança do meio ambiente. Os problemas que o meio acadêmico e as indústrias químicas tem enfrentado é o grande volume estocado de solventes tóxicos, inflamáveis e prejudiciais ao meio ambiente.

O solvente mais utilizado industrialmente na destilação extrativa da mistura etanol-água é o etilenoglicol, contudo, é ambientalmente perigoso e prejudicial à saúde, devido à sua toxicidade (RAVAGNANI *et al.*, 2010; NEAGU e CURSARU, 2013).

Lee e Pahl (1985) relataram que a adição dos glicóis como solvente, “quebra” o azeótropo presente no sistema etanol-água e altera a curva de equilíbrio líquido-vapor, de forma positiva para a desidratação do etanol. Alguns estudos são encontrados na literatura, comprovando a eficiência dos glicóis no sistema etanol-água e são descritos a seguir.

Errico e Rong (2012) simularam o processo de destilação extrativa para o sistema etanol + água, utilizando o etilenoglicol como agente de separação, a 101,3 kPa. A simulação foi realizada no software ASPEN Plus, selecionando o modelo termodinâmico de NRTL. Os resultados obtidos mostraram que o etilenoglicol é capaz de promover a maior purificação do etanol, obtendo 99,8% molar de etanol na fase vapor.

Gil *et al.* (2012) avaliaram o efeito do glicerol como agente de separação no processo de destilação extrativa do sistema etanol + água. A simulação foi feita no software ASPEN Plus, usando também o modelo NRTL, com o objetivo de obter como produto de topo, rico em

99,5% molar. Os autores verificaram que o glicerol é um solvente potencial para a quebra do azeótropo do sistema etanol + água, promovendo a desidratação do etanol, obtendo-se um produto com a pureza desejada.

Pla-Franco *et al.* (2013) avaliaram o efeito do etilenoglicol e glicerol, como agentes de separação no processo de destilação extrativa do sistema etanol-água. Os dados de equilíbrio líquido-vapor foram mensurados sob pressão normal, em um ebuliômetro de Fischer. Os resultados mostraram que, ambos os solventes utilizados proporcionaram a quebra do azeótropo do sistema etanol-água, entretanto, o glicerol apresentou uma maior seletividade. Os modelos de Wilson, NRTL e UNIQUAC foram utilizados para correlacionar os dados dos dois sistemas ternários. Todos os modelos indicaram boa correlação com os dados experimentais, apresentando baixos desvios para temperatura e fração molar da fase vapor, sendo o menor desvio obtido pelo modelo NRTL.

Ramírez-Márquez *et al.* (2013) também simularam o processo de destilação extrativa para o sistema ternário etanol + água + etilenoglicol. A simulação foi feita no software ASPEN Plus, a 101,3 kPa, com uma razão solvente/alimentação (S/F) de 0,87, utilizando o modelo termodinâmico de NRTL. Foi obtida uma fase vapor 99,9% molar de etanol, mostrando que o etilenoglicol foi capaz de promover uma maior desidratação do etanol.

Souza *et al.* (2013) realizaram o estudo do equilíbrio líquido-vapor do sistema etanol-água usando glicerol como agente de separação. Os dados foram mensurados em um ebuliômetro semelhante ao de Othmer, sob pressão normal, variando o solvente nas razões solvente/alimentação (S/F) em 0,5; 0,7 e 0,9. Os resultados mostraram que o uso do glicerol foi capaz de alterar a curva de equilíbrio líquido-vapor, promovendo a eliminação do azeótropo no sistema etanol-água nas três razões estudadas. Os dados experimentais foram correlacionados usando NRTL, apresentando, respectivamente para razão S/F de 0,5; 0,7 e 0,9, os desvios de 1,09%, 1,48% e 1,56% para a temperatura e de 6,73%, 8,13% e 4,39% para fração molar de etanol na fase vapor.

Lai *et al.* (2014) realizaram o estudo do equilíbrio líquido-vapor para o sistema ternário etanol + água + 1,3-propanodiol. Os dados foram mensurados em um ebuliômetro, sob pressão normal, em três concentrações de solvente (10%, 30% e 50%) em peso. Os resultados experimentais mostraram que o ponto azeotrópico do sistema etanol-água foi deslocado para uma composição mais alta de etanol, e o comportamento azeotrópico pode ser eliminado com a concentração de solvente a partir de 30% em peso. Os dados experimentais foram correlacionados com os modelos de NRTL, Wilson e UNIQUAC, sendo que os modelos de

NRTL e UNIQUAC apresentaram a melhor correlação quando comparado com o modelo Wilson.

Navarrete-Contreras *et al.* (2014) simularam o processo de destilação extrativa para o sistema etanol-água, utilizando glicerol como agente de separação. O processo foi realizado no simulador ASPEN Plus, com o modelo NRTL, avaliando as razões S/F de 0,5 e 2,0. Os resultados mostraram que para a baixa quantidade de glicerol, a composição de etanol no destilado foi ligeiramente superior à composição do ponto azeotrópico (96% em peso). Para a maior quantidade de glicerol, foram obtidos melhores resultados, alcançando destilado superior a 98% em peso. Assim, o uso do glicerol é capaz de promover a “quebra” do azeótropo do sistema etanol-água, obtendo-se uma maior purificação do etanol.

Neves *et al.* (2016) verificaram o efeito do etilenoglicol e do glicerol como solventes na destilação extrativa do sistema etanol-água, visando a obtenção de etanol anidro, por meio do software de simulação ASPEN Plus. A simulação foi realizada em regime estacionário, sob pressão normal, e a corrente de alimentação foi introduzida com 89% de etanol e 11% de água, em base molar. A concentração de solvente utilizada foi de 60%, em base molar e o modelo de NRTL foi aplicado. Os resultados mostraram que a volatilidade relativa do sistema foi modificada com uso de ambos os solventes, possibilitando a “quebra” do azeótropo do sistema etanol-água.

Deboçam *et al.* (2019) avaliaram o processo de destilação extrativa do sistema etanol-água utilizando dipropilenoglicol. Toda a simulação foi feita usando o software ProSimPlus, fazendo a escolha do modelo NRTL, variando a razão S/F em 0,5; 0,7 e 0,9, sob pressão normal. Os resultados indicaram que o dipropilenoglicol promoveu a quebra do azeótropo, obtendo um produto com etanol em 99,95% molar para todas as razões estudadas. Sendo assim, os autores sugerem o uso da razão de 0,5, devido ao baixo consumo de solvente, tornando o processo mais viável economicamente.

Frente ao que foi apresentado, a Tabela 2 mostra de forma resumida algumas vantagens e desvantagens dos sais, líquido iônico e solvente líquido, como agentes de separação no processo de destilação extrativa, com a finalidade de comparação entre eles.

Tabela 2. Vantagens e desvantagens dos agentes de separação

Agente de separação	Vantagens	Desvantagens	Referências
Sais	Baixa volatilidade e baixa toxicidade	Potenciais problemas com diluição e possibilidade de aglomeração e corrosão em colunas com recheio	Kumar <i>et al.</i> (2010); Matugi (2013)
Líquido iônico	Não é volátil e não são corrosivos	Alguns são tóxicos e apresentam custo elevado	Asim <i>et al.</i> (2019); Matzke <i>et al.</i> (2009)
Solvente líquido	Alto ponto de ebulição, baixo custo do solvente e pode ser de origem renovável	Aumento do consumo de energia nas altas razões S/F	Matugi (2013)

Diante das vantagens apresentadas para o solvente líquido, da eficiência comprovada do uso de glicóis como agente de separação no processo de destilação extrativa do sistema etanol-água e da busca contínua por agentes de separação menos tóxicos, a fim de obter processos mais limpos, este trabalho teve como proposta o uso do propilenoglicol como agente de separação do sistema etanol-água.

3.4.4 Propilenoglicol

O propilenoglicol, denominado de 1,2-propanodiol, é um álcool diol (ou glicol), é inodoro, incolor, higroscópico, miscível em água, etanol, acetona, clorofórmio e alguns óleos essenciais (ICHEM, 1994). Na Figura 8 é mostrada a estrutura molecular do propilenoglicol e a Tabela 3 apresenta algumas propriedades deste solvente.

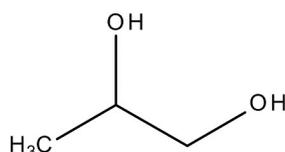
**Figura 8.** Estrutura molecular do propilenoglicol (Adaptado de MERCK, 2013).

Tabela 3. Propriedades Físico-Químicas do propilenoglicol.

Fórmula Molecular	$C_3H_8O_2$	ICHEM (1994)
Massa Molecular	76,10 g/mol	MERCK (2013)
Densidade	1,036 g/cm ³	Lide (2004)
Ponto de Ebulição	461,35 K	ICHEM (1994)
Ponto de Fusão	234,15 K	ICHEM (1994)
Índice de Refração	1,4324	Lide (2004)
Temperatura Crítica	625,0 K	Reid <i>et al.</i> (1987)
Pressão Crítica	6070 kPa	Reid <i>et al.</i> (1987)

O propilenoglicol apresenta algumas vantagens como: ação umectante, baixa toxicidade, ação como solvente e características como odor e cor, que são mostradas na Tabela 4. O elevado ponto de ebulição juntamente com as vantagens apresentadas, faz do propilenoglicol um potencial agente de separação no processo de destilação extrativa.

Tabela 4. Vantagens do propilenoglicol (Adaptado de JÚNIOR, 2010).

Ação umectante	Habilidade de atrair e reter água em um produto. É um dos materiais mais efetivos, sendo superior a outros compostos na retenção de água como: sorbitol, manitol e glicerina.
Baixa toxicidade	A baixa toxicidade do propilenoglicol é única entre os glicóis e permite que seja utilizado como aditivo direto em alimentos e produtos farmacêuticos.
Excelente ação como solvente	É completamente miscível em água, álcoois, ésteres, éteres e aldeídos.
Odor e cor	Estas propriedades facilitam seu uso em formulações.

Tradicionalmente, o propilenoglicol é produzido pela rota petroquímica, pelo processo de hidratação do óxido de propileno, conforme mostrado na Figura 9. As vantagens dessa rota é a alta seletividade para produção do propilenoglicol, gerando um produto com alta pureza.

Como o glicerol é um composto saturado e tem alto teor de carbono/oxigênio quando comparado aos outros produtos químicos, a hidrogenólise do C-O é evidentemente uma das rotas mais atraentes na conversão química do glicerol (NAKAGAWA e TOMISHIGE, 2011).

A produção via hidrogenólise do glicerol é considerada um processo verde, visto que o glicerol é subproduto de uma fonte renovável, fazendo substituição de derivados do petróleo, além de ser atrativo economicamente à produção do biodiesel (NETO, 2012). Isso propicia o desenvolvimento de tecnologias para a valorização do glicerol, que é fundamental para a ampliação da cadeia produtiva do biodiesel (PEITER *et al.*, 2016).

Segundo Dasari *et al.* (2005), converter o glicerol bruto oriundo do processo de biodiesel em propilenoglicol pode ser a tecnologia usada para aumentar a lucratividade do processo, convertendo o glicerol a temperaturas e pressões moderadas. A companhia *Archer Daniels Midland* obteve a primeira planta comercial de produção de propilenoglicol, a partir da glicerina oriunda do biodiesel com capacidade de 100 mil toneladas/ano (NAKAGAWA e TOMISHIGE, 2011).

Mais ainda, o propilenoglicol possui diversas aplicações nos mais diferentes ramos da indústria, como de alimentos, cosméticos, farmacêuticas, entre outras. Entre suas aplicações mais utilizadas incluem: hidratante em medicamentos, cosméticos e alimentos; fixador para perfumes; fluido anticongelante; solvente para aromas, essências e fragrâncias; umectante para resinas naturais e solventes para tintas de impressão (FREITAS, 2013). Além disso, o propilenoglicol também pode ser utilizado como solvente no processo de destilação extrativa do sistema etanol-água, integrando o processo de produção de etanol com a produção de biodiesel, agregando o conceito de biorrefinaria.

Neagu e Cursaru (2013) avaliaram o potencial de dois diferentes solventes no processo de destilação extrativa do sistema etanol-água, por meio da ferramenta de simulação PRO/II. O glicerol e o propilenoglicol foram analisados, sob pressão normal, variando a concentração de solvente de 10% a 90%. Para o cálculo do coeficiente de atividade, foi utilizado o modelo NRTL. Os resultados mostraram que houve a quebra do azeótropo do sistema etanol-água em concentrações superiores a 30% para todos os solventes estudados. Conforme os autores, o propilenoglicol é um agente de separação confiável para separar etanol e água por processo de destilação extrativa, sendo uma escolha vantajosa devido a sua origem renovável.

Silva *et al.* (2017) avaliaram o uso do propilenoglicol como agente de separação extrativa no sistema etanol-água, por meio do software de simulação ProSimPlus, utilizando o modelo de NRTL. O modelo termodinâmico foi validado com o equilíbrio líquido-vapor para os sistemas binários etanol-água, etanol-propilenoglicol e água-propilenoglicol. Assim, foi

possível comprovar que não há formação de azeótropo entre o etanol e o propilenoglicol, e a água e o propilenoglicol, tornando possível o estudo do propilenoglicol como agente extrativo do sistema etanol-água. O sistema ternário foi estudado sob pressão normal, com uso da coluna *short-cut*, variando a fração mássica de propilenoglicol em 0,5, 0,7 e 0,9. Os resultados mostraram a quebra do azeótropo, obtendo um produto com etanol na fração molar de 0,994 para todas as frações mássicas de solvente estudadas. Dessa forma, sugere-se o uso de 0,5, devido ao menor gasto de solvente e por alcançar a composição do destilado com menor consumo de energia.

Apesar dos trabalhos apresentados terem feito uso do propilenoglicol, nenhum trabalho foi encontrado com relação aos dados de equilíbrio líquido-vapor do sistema ternário etanol – água – propilenoglicol.

3.5 Considerações finais

Com base nos trabalhos apresentados, verificou-se que o uso de glicóis é eficaz na separação do sistema etanol-água, promovendo a quebra do azeótropo e maior desidratação do etanol. A Tabela 5 mostrou de forma simplificada algumas vantagens e desvantagens dos glicóis usados como agentes de separação no sistema etanol – água, com a finalidade de comparação entre eles. Vale ressaltar que, para todos os glicóis apresentados, a fração molar de etanol obtida foi superior a 0,99, apresentando alta qualidade do produto.

Diante das vantagens apresentadas e com a busca de agentes de separação menos tóxicos, a fim de obter processos mais limpos, o propilenoglicol exibiu um grande potencial como agente de separação no processo de destilação extrativa. Apenas dois trabalhos foram encontrados utilizando o propilenoglicol como agente de separação na destilação extrativa, e ambos os trabalhos realizaram apenas a simulação do processo.

Outro ponto importante é a ausência de dados de equilíbrio líquido-vapor do sistema etanol-água-propilenoglicol. O conhecimento do equilíbrio de fases é essencial para os processos de separação, sendo importante para estabelecer condições de temperatura e pressão, para fins de projeto de equipamentos e “design” de processos, e para o desenvolvimento de modelos termodinâmicos.

Tabela 5. Vantagens e desvantagens dos glicóis usados como agente de separação no sistema etanol - água.

Solvente	Vantagens	Desvantagens	Referência
Dipropilenoglicol	<ul style="list-style-type: none"> Alto ponto de ebulição 	<ul style="list-style-type: none"> Coproducto de origem não renovável; Tóxico; Alta proporção de solvente para a alimentação. 	MERCK (2018); Deboçam <i>et al.</i> (2019).
Etilenoglicol	<ul style="list-style-type: none"> Alto ponto de ebulição 	<ul style="list-style-type: none"> Tóxico; Alta proporção de solvente para a alimentação. 	Kumar <i>et al.</i> (2010); MERCK (2018).
Glicerol	<ul style="list-style-type: none"> Alto ponto de ebulição; Baixa toxicidade; Subproduto de origem renovável. 	<ul style="list-style-type: none"> Custo com a purificação do glicerol bruto. 	Neves <i>et al.</i> (2016); MERCK (2017).
1,3 Propanodiol	<ul style="list-style-type: none"> Alto ponto de ebulição; Baixa toxicidade; Subproduto de origem renovável. 	<ul style="list-style-type: none"> Custo com a reação de hidrogenólise do glicerol. 	Zheng <i>et al.</i> (2008); MERCK (2017).
Propilenoglicol	<ul style="list-style-type: none"> Alto ponto de ebulição; Baixa toxicidade; Maior seletividade na hidrogenólise; Subproduto de origem renovável. 	<ul style="list-style-type: none"> Custo com a reação de hidrogenólise do glicerol. 	Zheng <i>et al.</i> (2008); MERCK (2013).

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo serão apresentados os materiais que foram utilizados para a realização do presente trabalho, assim como a metodologia adotada para a realização das medidas dos dados de equilíbrio líquido-vapor do sistema ternário etanol - água - propilenoglicol. O procedimento experimental e o aparato experimental utilizados também são detalhados.

4.1 Materiais

Para a realização dos experimentos foram utilizados: etanol absoluto anidro (com 99,8% de pureza mínima) fornecido pela Isofar Indústria e Comércio de Produtos Químicos Ltda (Rio de Janeiro, Brasil); propilenoglicol P.A. (com 99,8% de pureza mínima) fornecido pela Vetec Química Fina Ltda. (Rio de Janeiro, Brasil) e água destilada (obtida do Laboratório de Termodinâmica Aplicada e Biocombustíveis (LTAB), localizado nas dependências do Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro).

Para verificar a qualidade dos materiais usados nos experimentos, foi realizada a caracterização dos mesmos. A caracterização consistiu na medição de três propriedades: densidade, índice de refração e ponto de ebulição. Para a medida da densidade, utilizou-se um densímetro digital (GEHAKA, modelo DSL 920), que utiliza o princípio do empuxo e apresenta incerteza de $\pm 0,0001 \text{ g/cm}^3$. O valor do índice de refração foi obtido através de um refratômetro digital (NOVA, modelo DR500), com incerteza de $\pm 0,00005$. O ponto de ebulição foi mensurado com o auxílio de um ebuliômetro semelhante ao de Othmer. A temperatura de ebulição do propilenoglicol não foi mensurada devido ao alto valor, valor este não suportado pelo equipamento. Os valores obtidos foram comparados com os valores encontrados na literatura, visando confirmar a qualidade do material utilizado.

4.2 Metodologia experimental dos dados de ELV

4.2.1 Preparo das soluções

As soluções foram preparadas pesando-se a massa de etanol e água, de forma que a fração molar variasse de 0,1 a 0,9 em etanol. A fração mássica de propilenoglicol variou conforme a razão solvente/alimentação (S/F), sendo de 0,10; 0,20 e 0,50, sabendo-se que o solvente é o propilenoglicol e a alimentação é a solução da mistura binária etanol-água.

Os valores de S/F foram escolhidos com base no trabalho de Lai *et al.* (2014), que avaliaram a influência do 1,3-propanodiol no sistema etanol-água, variando a concentração do

solvente de 10 a 50% em peso. O solvente utilizado no trabalho citado pertence à mesma família do solvente proposto neste trabalho, devido à ausência de dados na literatura para o sistema etanol-água-propilenoglicol, escolheu-se as mesmas razões S/F nesse trabalho.

4.2.2 Procedimento experimental

Para a medida dos dados de equilíbrio líquido-vapor, o procedimento experimental adotado foi realizado em um ebulliômetro semelhante ao de Othmer (Figura 11). Este ebulliômetro é feito de vidro borossilicato, com refluxo total e capacidade de 300 mL. É composto por uma célula de equilíbrio, dois condensadores e duas saídas para as amostragens das fases líquida e vapor. No condensador de serpentina há uma abertura para o meio externo, garantindo a pressão atmosférica no sistema. As temperaturas das fases líquida e vapor foram medidas através de termômetro e termopar (PT100, com $\pm 0,005$ K de incerteza), respectivamente.

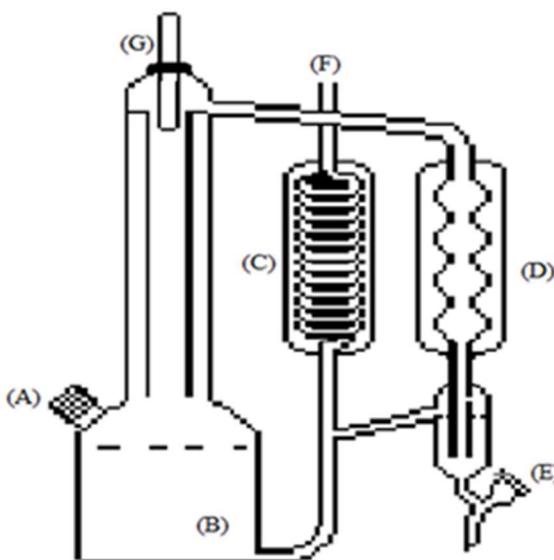


Figura 11. Representação esquemática do ebulliômetro - (A) medição de temperatura da fase líquida, (B) célula de equilíbrio, (C) condensador secundário, (D) condensador primário, (E) saída para amostra da fase vapor, (F) saída para o ar atmosférico, (G) medição de temperatura da fase vapor (Adaptado de Souza *et al.*, 2013).

Este ebulliômetro já foi usado em outros sistemas estudados anteriormente pelo grupo de pesquisa do LTAB, como etanol - água - glicerol (SOUZA *et al.*, 2013), etanol-água-nitrato de cálcio (LEAL *et al.*, 2015), etanol-água-1-etil-3-metilimidazólio cloreto (SILVA, 2016) e isopropanol-água-glicerol (JULIÃO *et al.*, 2019), cuja metodologia é similar.

O procedimento experimental iniciou-se com a alimentação do etanol, água destilada e propilenoglicol, de acordo com as proporções necessárias para as concentrações estudadas. Um agitador magnético e pequenas esferas de vidro foram utilizados para garantir a homogeneidade da solução. Após o início da circulação de água pelos condensadores do ebulliômetro, promoveu-se o aquecimento; o ebulliômetro foi revestido com material isolante, de forma a minimizar a perda de calor. A temperatura de bolha foi monitorada em intervalos de 10 minutos. O equilíbrio foi considerado estabelecido quando a temperatura se manteve estável por 30 minutos. Em seguida, as amostras da fase vapor foram então coletadas e analisadas. Todos os dados de equilíbrio líquido-vapor foram realizados em triplicata.

4.2.3 Análise das amostras

As amostras foram analisadas utilizando um densímetro digital (GEHAKA, modelo DSL 920), que utiliza o princípio do empuxo e apresenta incerteza de $\pm 0,0001 \text{ g/cm}^3$. De posse da massa específica das amostras, a concentração do etanol foi obtida através da curva de calibração, apresentada na Figura 12, que apresenta a variação da massa específica por toda a faixa de concentração do sistema etanol-água. O coeficiente de correlação obtido indicou que houve um bom ajuste da equação aos dados experimentais.

Esta curva de calibração foi construída anteriormente com a mistura de etanol-água com composições molares conhecidas e utilizada nos demais trabalhos gerados pelo mesmo grupo de pesquisa (SOUZA *et al.*, 2013; LEAL, 2015; JURADO *et al.* 2017).

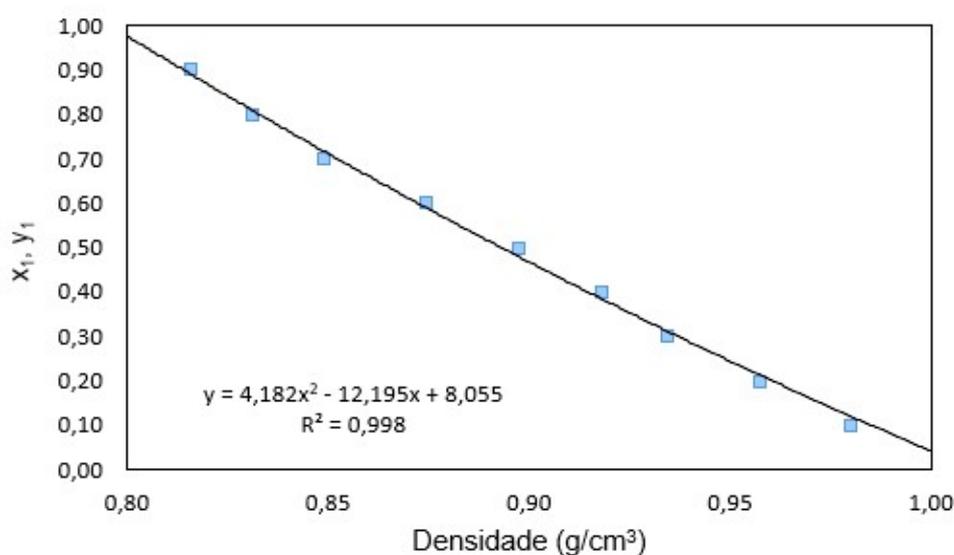


Figura 12. Curva de calibração da solução etanol-água, representando a variação da densidade em função da fração molar de etanol.

5. MODELAGEM TERMODINÂMICA E SIMULAÇÃO DO PROCESSO

Neste capítulo é descrita a modelagem termodinâmica, abordando os modelos de NRTL e Wilson, utilizados neste trabalho, para correlacionar os dados de equilíbrio líquido-vapor do sistema ternário etanol-água-propilenoglicol. Também será apresentada a importância da simulação no projeto de destilação extrativa, assim como o simulador utilizado neste trabalho e as considerações adotadas na etapa de simulação. A consistência termodinâmica também é apresentada neste capítulo.

5.1 Modelagem Termodinâmica

O design e projeto de um processo de destilação necessita do cálculo das propriedades físico-químicas que ajudam a descrever o comportamento termodinâmico dos sistemas. Para o estudo completo do comportamento do equilíbrio líquido-vapor, a obtenção de um modelo termodinâmico adequado é fundamental, de forma a correlacionar os dados experimentais e prever outros. Para isso, é necessário que dados de equilíbrio de fases sejam disponíveis na literatura.

Smith *et al.* (2005) descrevem que um sistema está em um estado de equilíbrio quando não se observa quaisquer modificações no mesmo, ou seja, não há transferência efetiva de massa e de calor ao longo do tempo. Analisando duas fases em equilíbrio, isso significa dizer que a transferência de massa de uma fase para outra é exatamente igual à da transferência no sentido oposto (AZEVEDO e ALVES, 2017). Esse sistema é completamente definido se as variáveis de temperatura, pressão e composição das fases em equilíbrio forem especificadas. Para cada componente i da mistura, a condição de equilíbrio termodinâmico é dada pelo critério de isofugacidade, conforme apresentada na equação 1. A fugacidade de um componente em uma mistura depende da temperatura, pressão e composição dessa mistura.

$$f_i^V = f_i^L \quad (1)$$

Desta forma, afirma-se que a fugacidade do componente i na fase vapor deve ser igual a fugacidade do componente i na fase líquida. A fugacidade do componente i na fase vapor pode ser definida conforme a Equação 2, assim como a fugacidade do componente i na fase líquida pode ser definida conforme a Equação 3.

$$f_i^V = y_i \phi_i^V P \quad (2)$$

$$f_i^L = x_i \gamma_i P_i^{sat} \quad (3)$$

sendo ϕ o coeficiente de fugacidade do componente i , γ o coeficiente de atividade, y_i a fração molar do componente i na fase vapor, x_i a fração molar do componente i na fase líquida, P_i^{sat} a pressão de saturação do componente i , e P a pressão do sistema.

Como o interesse deste trabalho está ligado a problemas que podem ser tratados sob baixas pressões, a abordagem de equilíbrio líquido-vapor $\gamma - \phi$ foi estabelecida, conforme a Lei de Raoult modificada, descrita por Smith *et al.* (2005), mostrada na Equação 4:

$$y_i \phi_i^V P = x_i \gamma_i P_i^{sat} \quad (4)$$

A fase vapor pode ser considerada ideal, visto que os dados foram medidos a pressão atmosférica. Diante disso, o coeficiente de fugacidade pode ser considerado igual a 1 e o cálculo do equilíbrio líquido-vapor pode ser simplificado segundo a Equação 5:

$$y_i P = x_i \gamma_i P_i^{sat} \quad (5)$$

A pressão de vapor dos componentes puros pode ser calculada pela equação de Antoine, conforme mostrado na Equação 6. As constantes de Antoine para os componentes em estudo são apresentadas na Tabela 6.

$$\ln P_i^{sat} = A - \frac{B}{T+C} \quad (6)$$

Tabela 6. Constantes de Antoine para o cálculo da pressão de vapor dos componentes puros.

Componentes	A	B	C	$\Delta T/K$	Referência
Etanol ^a (1)	16,8969	3803,98	-41,68	270 - 369	Deng <i>et al.</i> (2011)
Água ^a (2)	16,2886	3816,44	-46,13	284 - 441	Deng <i>et al.</i> (2011)
Propilenoglicol ^b (3)	19,594	5357,10	-47,54	357-483	Zhang <i>et al.</i> (2013)

P_i^{sat} é a pressão de vapor em: ^a kPa, ^b mmHg; T é a temperatura de equilíbrio em K.

Os coeficientes de atividade dos componentes presentes no sistema em estudo podem ser determinados através de modelos termodinâmicos, usados para correlacionar e prever os dados de equilíbrio líquido-vapor. Neste trabalho, foram utilizados o modelo de NRTL (*Non-Random Two-Liquids*) e o modelo de Wilson, escolhidos por apresentarem boa correlação para o sistema etanol-água. Na Tabela 7 são apresentados trabalhos que fizeram uso dos mesmos para sistemas envolvendo diferentes solventes e a mistura binária etanol-água. Além disso, conforme Renon e Prausnitz (1968), para sistemas envolvendo álcoois, as equações de NRTL e Wilson fornecem as melhores correlações.

Tabela 7. Exemplo de aplicação dos modelos de NRTL e Wilson em diferentes sistemas etanol-água-solventes.

Sistema	Modelo Termodinâmico	Referência
etanol + água + 1-butanol	NRTL	Tan e Gan (2005)
	Wilson	
etanol + água + 1-propanol	NRTL	Tan <i>et al.</i> (2005)
	Wilson	
etanol + água + [MMIM] [DMP]	NRTL	Zhao <i>et al.</i> (2006)
etanol + água + BTBE	NRTL	Arce <i>et al.</i> (2007)
	Wilson	
etanol + água + [BMIM] [SO ₄]	NRTL	Calvar <i>et al.</i> (2009)
etanol + água + [EMpy] [ESO ₄]	NRTL	Calvar <i>et al.</i> (2010)
etanol + água + etilenoglicol etanol + água + glicerol	NRTL	Pla-Franco <i>et al.</i> (2013)
	Wilson	
etanol + água + glicerol etanol + água + propilenoglicol	NRTL	Neagu e Cursaru (2013)
	Wilson	
etanol + água + glicerol	NRTL	Souza <i>et al.</i> (2013)
	Wilson	
etanol + água + 1,3 - propanodiol	NRTL	Lai <i>et al.</i> (2014)
	Wilson	
etanol + água + [BMIM][Br]	NRTL	Tsanas <i>et al.</i> (2014)
etanol + água + frutose	NRTL	Dias (2016)
	Wilson	
etanol + água + [EMIM][Cl]	NRTL	Silva (2016)
etanol + água + propilenoglicol	NRTL	Silva <i>et al.</i> (2017)

5.1.1 NRTL

O modelo *Non-Random Two-Liquids* (NRTL), proposto por Renon e Prausnitz (1968), pode ser aplicado em misturas parcialmente miscíveis e é capaz de prever a miscibilidade parcial de fases. A energia de Gibbs em excesso (G^E) para o modelo de NRTL, em sistemas multicomponentes, é dada pela Equação 7.

$$\frac{G^E}{RT} = \sum_i^N x_i \frac{\sum_j^N \tau_{ji} G_{ji} x_j}{\sum_k^N G_{ki} x_k} \quad (7)$$

O cálculo do coeficiente de atividade para este modelo, para sistemas multicomponentes, é representado pela Equação 8, em que os parâmetros τ_{ij} e G_{ij} , são calculados através das Equações 9 e 10.

$$\ln(\gamma_i) = \frac{\sum_j^n \tau_{ji} G_{ji} x_j}{\sum_k^n G_{ki} x_k} + \sum_i^n \frac{x_j G_{ij}}{\sum_k^n G_{kj} x_k} \left(\tau_{ij} - \frac{\sum_m^n x_m \tau_{mj} G_{mj}}{\sum_k^n G_{kj} x_k} \right) \quad (8)$$

$$\tau_{ij} = \frac{\Delta g_{ij}}{RT} \quad (9)$$

$$G_{ij} = \exp(-\alpha_{ij} \tau_{ij}) \quad (10)$$

sendo R a constante universal dos gases ($R=8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$), T a temperatura de equilíbrio (K) e α_{ij} o parâmetro de não aleatoriedade. Segundo Prausnitz *et al.* (1998), a regressão de um grande número de dados experimentais indica que o parâmetro α_{ij} varia entre 0,2 e 0,47. Para casos em que os dados experimentais são escassos, assume-se o valor de 0,30. Os parâmetros Δg_{ij} e Δg_{ji} representam a energia de interação entres os pares de moléculas e precisam ser estimados. No entanto, os parâmetros Δg_{12} e Δg_{21} para o sistema binário etanol (1) + água (2) estão presentes na literatura (DENG *et al.*, 2011) e foram utilizados, de modo a facilitar o processo matemático da estimação. Os parâmetros energéticos para o sistema etanol-água são mostrados na Tabela 8. Os parâmetros para os sistemas binários etanol (1) + propilenoglicol (3) (Δg_{13} e Δg_{31}), assim como água (2) + propilenoglicol (3) (Δg_{23} e Δg_{32}), precisam ser estimados, visto que são ausentes na literatura.

Tabela 8. Parâmetros do modelo NRTL para o sistema binário etanol (1) + água (2) (Adaptado de DENG *et al.*, 2011).

Parâmetros (NRTL)	
Δg_{12}	$-3791,4 + 4,1451 T/K$
Δg_{21}	$4458,8 + 8,4420 T/K$

5.1.2 Wilson

O modelo, descrito por Wilson (1963), é utilizado para a representação de sistemas líquidos, porém não é capaz de prever a miscibilidade parcial de fases. A energia de Gibbs em excesso (G^E) para o modelo de Wilson, em sistemas multicomponentes, é dada pela Equação 11.

$$\frac{G^E}{RT} = -\sum_i^N x_i \ln\left(\sum_j^N x_j \Lambda_{ij}\right) \quad (11)$$

Os coeficientes de atividade para o modelo de Wilson, em sistemas multicomponentes, são calculados através da equação 12, em que o parâmetro Λ_{ij} é calculado através da Equação 13.

$$\ln(\gamma_i) = -\ln\left(\sum_j^N x_j \Lambda_{ij}\right) + 1 - \sum_k^N \frac{x_k \Lambda_{ki}}{\sum_j^N x_j \Lambda_{kj}} \quad (12)$$

$$\Lambda_{ij} = \frac{V_j^L}{V_i^L} \exp\left(-\frac{\Delta\lambda_{ij}}{RT}\right) \quad (13)$$

sendo V o volume molar para o líquido puro ($L \cdot mol^{-1}$), calculado pela equação de Rackett (REID *et al.*, 1987), mostrada na equação 14.

$$V = \frac{R T_c}{P_c} ZRA^{1+\left(1-\frac{T}{T_c}\right)^2} \quad (14)$$

A constante ZRA, característica de cada substância, foi calculada através da Equação 15. A temperatura crítica (T_c), a pressão crítica (P_c) e o fator acêntrico (ω) são apresentados na

Tabela 9. O fator acêntrico foi calculado para o propilenoglicol através da Equação 16, visto que não foi encontrado na literatura.

$$ZRA = 0,29056 - 008775\omega \quad (15)$$

$$\omega = -\log\left(\frac{p^{sat}}{P_c}\right)_{\frac{T}{T_c}=0,7} - 1,000 \quad (16)$$

Tabela 9. Propriedades dos componentes puros.

Propriedades	Etanol	Água	Propilenoglicol
T _c (K)	513,92 ^a	647,30 ^a	625,0 ^a
P _c (kPa)	6148,0 ^a	22120,0 ^a	6070,0 ^a
ω	0,649 ^a	0,235 ^a	1,2094 ^b

^a Reid *et al.* (1987); ^b Calculado no presente trabalho.

De forma similar ao modelo NRTL, os parâmetros $\Delta\lambda_{ij}$ e $\Delta\lambda_{ji}$ representam a energia de interação entre os pares de moléculas e precisam ser estimados. Os parâmetros $\Delta\lambda_{12}$ e $\Delta\lambda_{21}$ foram estimados a partir dos dados de equilíbrio líquido-vapor para o sistema binário etanol (1) + água (2), mensurados por Lai *et al.* (2014). Em seguida, foram estimados os parâmetros para os sistemas binários etanol (1) + propilenoglicol (3) ($\Delta\lambda_{13}$ e $\Delta\lambda_{31}$), assim como água (2) + propilenoglicol (3) ($\Delta\lambda_{23}$ e $\Delta\lambda_{32}$), visto que não foram encontrados na literatura.

Os parâmetros do modelo NRTL, assim como do modelo de Wilson, foram estimados utilizando o método dos mínimos quadrados não linear, através do cálculo do ponto de bolha em T (Anexo A), em que a minimização foi feita utilizando a função objetivo (FO) apresentada na Equação 17:

$$FO = \sum_{i=1}^N (y_{i,cal} - y_{i,exp})^2 + \sum_{i=1}^N (T_{i,cal} - T_{i,exp})^2 \quad (17)$$

A temperatura e a composição da fase vapor calculadas ($T_{i,cal}$ e $y_{i,cal}$) foram comparadas com a temperatura e a composição da fase vapor obtidas experimentalmente ($T_{i,exp}$ e $y_{i,exp}$), por intermédio do desvio médio relativo, conforme apresentado nas Equações 18 e 19.

$$\delta_y(\%) = \left(\frac{\sum_{i=1}^N \left| \frac{y_{i,exp} - y_{i,cal}}{y_{i,exp}} \right|}{N} \right) * 100 \quad (18)$$

$$\delta_T(\%) = \left(\frac{\sum_{i=1}^N \left| \frac{T_{i,exp} - T_{i,cal}}{T_{i,exp}} \right|}{N} \right) * 100 \quad (19)$$

5.2 Consistência termodinâmica

O teste de consistência termodinâmica tem como finalidade validar os dados de equilíbrio líquido-vapor gerados nesse trabalho. Foi utilizado o teste proposto por Van Ness para verificar a consistência termodinâmica dos dados de equilíbrio medidos do sistema ternário etanol + água + propilenoglicol. Um índice de consistência proposto associado ao teste caracteriza o grau de afastamento de um conjunto de dados da consistência. O índice de consistência varia entre 1 e 10, sendo 1 para dados altamente consistentes e 10 para dados de baixa qualidade, com base na medida do desvio de $\ln(\gamma_1/\gamma_2)$, calculado entre dois conjuntos de coeficientes de atividade provenientes dos valores experimentais e da correlação (VAN NESS, 1995). Na Tabela 10 são apresentados os índices de consistência termodinâmica para dados de equilíbrio líquido-vapor.

Tabela 10. Índice de consistência termodinâmica para dados de equilíbrio líquido-vapor (Adaptado de Van Ness, 1995).

Índice	$\delta \ln(\gamma_1/\gamma_2)$
1	$> 0 \leq 0,025$
2	$> 0,025 \leq 0,050$
3	$> 0,050 \leq 0,075$
4	$> 0,075 \leq 0,100$
5	$> 0,100 \leq 0,125$
6	$> 0,125 \leq 0,150$
7	$> 0,150 \leq 0,175$
8	$> 0,175 \leq 0,200$
9	$> 0,200 \leq 0,225$
10	$> 0,225$

5.3 Simulação do Processo

O projeto de uma coluna de destilação é feito a partir da resolução de balanços de massa e energia em conjunto com a relação de equilíbrio. Os métodos de solução deste sistema são relativamente difíceis, sendo facilitado por meio de auxílio computacional, permitindo avaliar o efeito de cada variável de projeto (HENLEY e SEADER, 1981).

A simulação do processo de destilação extrativa contribui na avaliação da quantidade de solvente e no cálculo do número mínimo de estágios em uma coluna de destilação, necessários para obter a pureza requerida no destilado. Além disso, a simulação pode contribuir na caracterização prévia da mistura a ser separada, sendo essa uma etapa importante do processo, visto que permite avaliar a miscibilidade entre os compostos, uma vez que na destilação extrativa é necessário que não apresente azeótropo entre eles.

Existem diferentes softwares de simulação, utilizados para prever e aperfeiçoar os processos químicos. Entre eles, o ASPEN Plus (NAVARRETE-CONTRERAS *et al.*, 2014; NEVES *et al.*, 2016), CHEMSEP e DWSIM (SANTOS, 2015), PRO/II (NEAGU E CURSARU, 2013), ProSimPlus (EUSTÁCIO *et al.*, 2018; SILVA *et al.*, 2017) e Scilab (SIMONELLI *et al.*, 2017).

Neste trabalho, foi utilizado o simulador ProSimPlus. O software ProSimPlus é um software de engenharia que realiza balanços de massa e energia para uma ampla gama de plantas de processamento industrial. As soluções do ProSimPlus são utilizadas no projeto e na operação de plantas existentes para otimização de desempenho, solução de problemas de unidades ou maximizar a eficiência das plantas industriais, fornecendo mais de 70 operações unitárias (PROSIMPLUS, 2016).

Primeiramente, foram selecionados os componentes da mistura (etanol + água + propilenoglicol), que já estavam inseridos no banco de dados do simulador. A modelagem termodinâmica com abordagem γ - ϕ foi estabelecida para representar o equilíbrio líquido-vapor do sistema. A fase vapor foi considerada ideal devido ao processo ocorrer à pressão atmosférica. O modelo termodinâmico foi escolhido conforme a melhor correlação obtida aos dados experimentais. Após a adição dos componentes e do modelo termodinâmico para representar o comportamento do equilíbrio do sistema ternário, foi possível realizar a simulação do processo da destilação extrativa.

Para a simulação, primeiramente foi considerada a coluna de destilação *short-cut*, com condensador total, que permite projetar uma coluna de destilação simples com uma alimentação e dois produtos: o destilado e o produto de fundo. Esta operação da unidade é usada para o design aproximado de uma coluna de destilação, visto que utiliza o método de cálculo de projeto

de Fenske, Underwood, Gilliland e Kirkbride (FUGK). O método de FUGK é um método de projeto, tendo em vista obter uma primeira estimativa do número de estágios teóricos, da localização do estágio de alimentação, das composições do destilado e do produto de fundo, e das condições limite de operação: razão de refluxo (R) e razão de refluxo mínima (R_{min}) (HENLEY e SEADER, 1981; PROSIMPLUS, 2016).

A partir da estimativa inicial obtida na coluna *short-cut*, o processo de simulação foi feito com uso da coluna indicada no simulador como *Two-phase distillation with total condenser*. A coluna é constituída por um refeedor e condensador total, que permite representar um processo de separação líquido-vapor envolvendo sistemas multicomponentes, operando em estado estacionário e transferência de massa em contracorrente entre a fase líquida e a fase vapor. Neste tipo de coluna, é possível alterar o número de estágios e obter a especificação de temperatura e pressão em casa estágio (PROSIMPLUS, 2016).

Diante disso, as simulações foram realizadas com as condições em que a “quebra” do azeótropo foi alcançada, observada pelos dados medidos de equilíbrio líquido-vapor, em que o projeto da coluna de destilação extrativa foi realizado com o objetivo de obter um produto destilado rico em 99,6% molar em etanol. A Figura 13 apresenta o esquema ilustrativo do processo simulado e apresentado pelo simulador.

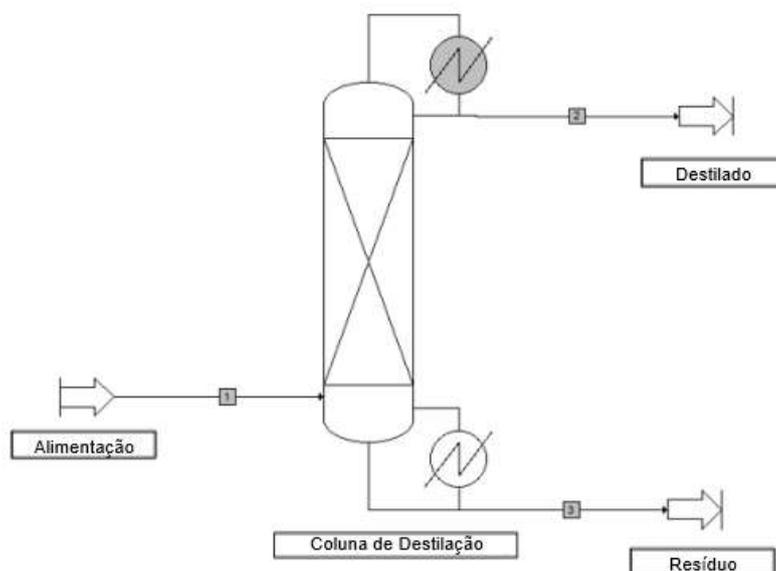


Figura 13. Esquema ilustrativo do processo de simulação obtido no ProSimPlus.

6. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Esse capítulo apresenta os resultados encontrados neste trabalho, assim como as discussões a respeito dos mesmos. A discussão deste capítulo engloba a qualidade dos materiais usados, a influência do propilenoglicol na “quebra” do azeótropo do sistema etanol-água e, conseqüentemente, na volatilidade relativa. Os comportamentos dos modelos termodinâmicos de NRTL e Wilson também são avaliados, assim como a simulação do processo empregando propilenoglicol como solvente.

6.1 Caracterização Físico-Química dos Materiais

A Tabela 11 apresenta as propriedades dos componentes puros mensurados neste trabalho e presentes na literatura, visando comprovar a qualidade dos materiais utilizados. Diante disso, constatou-se que tanto o etanol, como a água e o propilenoglicol, apresentaram valores semelhantes aos encontrados na literatura.

Tabela 11. Propriedades experimentais e da literatura dos componentes puros: densidade (ρ), índice de refração (n_D) e temperatura de ebulição (T_e).

Propriedades	Componentes		
	Etanol ^a	Água ^b	Propilenoglicol ^c
ρ (g/cm ³)	0,7896 ^d ; 0,7893 ^e	0,9973 ^d ; 0,9970 ^e	1,0340 ^d ; 1,0330 ^h
n_D	1,3524 ^d ; 1,3594 ^f	1,3325 ^d ; 1,3325 ^f	1,4320 ^d ; 1,4324 ^e
T_e (K)	351,59 ^d ; 351,45 ^e	373,20 ^d ; 373,15 ^g	-

^a Incerteza padrão: $u(\rho) = 0,0001$ g/cm³; $u(n_D) = 0,0001$; $u(T_e) = 0,01$ K.

^b Incerteza padrão: $u(\rho) = 0,001$ g/cm³; $u(n_D) = 0,00003$; $u(T_e) = 0,005$ K.

^c Incerteza padrão: $u(\rho) = 0,0008$ g/cm³; $u(n_D) = 0,00006$.

^d Medido nesse trabalho; ^e Lide, 2004; ^f Riddick *et al.*, 1986; ^g Souza *et al.*, 2013;

^h Chang *et al.*, 2015.

6.2 Dados de equilíbrio líquido-vapor do sistema etanol - água - propilenoglicol

Nas Tabelas 12, 13 e 14 são apresentados os dados de equilíbrio líquido-vapor do sistema etanol (1) + água (2) + propilenoglicol (3), para as razões S/F de 0,10; 0,20 e 0,50, respectivamente.

Os dados foram mensurados a P=101,3 kPa, variando a fração molar de etanol de 0,1 a 0,9, em base livre de solvente (x'_1), e o propilenoglicol variando conforme a razão S/F. Os valores apresentados referem-se à média dos dados experimentais medidos em triplicata. Os

resultados são apresentados com as incertezas das variáveis medidas. O cálculo das incertezas foi feito com base no trabalho de Baratto *et al.* (2008). O coeficiente de atividade do etanol (γ_1) e da água (γ_2) e a volatilidade relativa do etanol em água (α_{12}) também são apresentados. A volatilidade relativa foi calculada conforme a Equação 20.

$$\alpha_{12} = \frac{y_1/x_1}{y_2/x_2} \quad (20)$$

Tabela 12. Dados de equilíbrio líquido-vapor para o sistema etanol + água + propilenoglicol, à P=101,31 kPa, para razão S/F=0,10.

x'_1	y_1	T (K)	γ_1	γ_2	α_{12}
0,10	0,5055	362,81	3,28	0,80	9,20
0,20	0,6873	357,60	2,71	0,70	8,79
0,30	0,7447	354,84	2,18	0,73	6,80
0,40	0,7947	353,78	1,81	0,71	5,80
0,50	0,8207	353,27	1,53	0,76	4,57
0,60	0,8506	352,59	1,36	0,82	3,79
0,70	0,8738	352,37	1,21	0,93	2,96
0,80	0,9418	351,97	1,15	0,65	4,04
0,90	0,9959	351,75	1,09	0,09	26,98

$u(y)=0,004$; $u(T)=0,1$ K.

Tabela 13. Dados de equilíbrio líquido-vapor para o sistema etanol + água + propilenoglicol, à P=101,31 kPa, para razão S/F=0,20.

x'_1	y_1	T (K)	γ_1	γ_2	α_{12}
0,10	0,4945	363,90	3,08	0,79	8,80
0,20	0,6801	358,00	2,64	0,70	8,50
0,30	0,7394	355,72	2,09	0,72	6,62
0,40	0,7926	353,96	1,80	0,71	5,73
0,50	0,8201	353,17	1,53	0,77	4,56
0,60	0,8536	352,68	1,36	0,80	3,89
0,70	0,8803	352,28	1,22	0,88	3,15
0,80	0,9520	351,76	1,18	0,54	4,96
0,90	0,9961	351,57	1,11	0,09	28,38

$u(y)=0,006$; $u(T)=0,1$ K.

Tabela 14. Dados de equilíbrio líquido-vapor para o sistema etanol + água + propilenoglicol, à $P=101,31$ kPa, para razão S/F=0,50.

x'_1	y_1	T (K)	γ_1	γ_2	α_{12}
0,10	0,4801	364,39	2,94	0,80	8,31
0,20	0,6728	358,63	2,55	0,70	8,22
0,30	0,7303	356,83	1,98	0,71	6,31
0,40	0,7820	354,58	1,73	0,73	5,38
0,50	0,8270	353,05	1,56	0,72	4,78
0,60	0,8301	352,99	1,30	0,91	3,25
0,70	0,8846	352,60	1,21	0,84	3,28
0,80	0,9415	352,16	1,15	0,65	4,02
0,90	0,9968	352,09	1,08	0,07	34,61

$u(y)=0,006$; $u(T)=0,1$ K.

Na Figura 14 é apresentada a curva de equilíbrio líquido-vapor do sistema ternário, com os dados medidos neste trabalho. A curva de cada razão S/F encontra-se no Anexo B. Também são apresentados os dados do sistema binário etanol-água (GMEHLING *et al.*, 1981), contidos no Anexo C, para melhor comparação da influência do propilenoglicol. Devido à proximidade dos dados de equilíbrio mensurados para as diferentes razões estudadas, optou-se por maximizar a região da figura onde se localizam as composições ricas em etanol, apresentada na Figura 15.

De acordo com os resultados obtidos, pode-se observar que o uso do propilenoglicol como agente de separação no sistema etanol-água, promoveu a “quebra” do azeótropo e o enriquecimento de etanol na fase vapor (y_1) para todas as razões S/F estudadas. Nas regiões ricas em etanol, a fração molar de etanol na fase vapor aumentou conforme o aumento de S/F. Não foi observada a presença do propilenoglicol na fase vapor, visto que a massa específica desta fase sempre permanecia na faixa do esperado para a mistura formada por etanol e água, o que era previsto devido à baixa pressão de vapor do solvente. Caso houvesse propilenoglicol na fase vapor, a massa específica aumentaria, sendo identificada a presença do mesmo nesta fase. As massas específicas para cada razão S/F encontram-se no Anexo D.

O efeito *salting out* foi observado em todas as razões estudadas. Este efeito promoveu um bom enriquecimento do etanol na fase vapor, apresentando quantidade suficiente de propilenoglicol para interagir com as moléculas de água, promovendo a quebra do azeótropo. Outros autores observaram o mesmo comportamento com diferentes agentes de separação

como, Zhao *et al.* (2006) com o uso de líquido iônico, Pla-Franco *et al.* (2013) utilizando etilenoglicol e glicerol, e Peng *et al.* (2017) com solvente eutético.

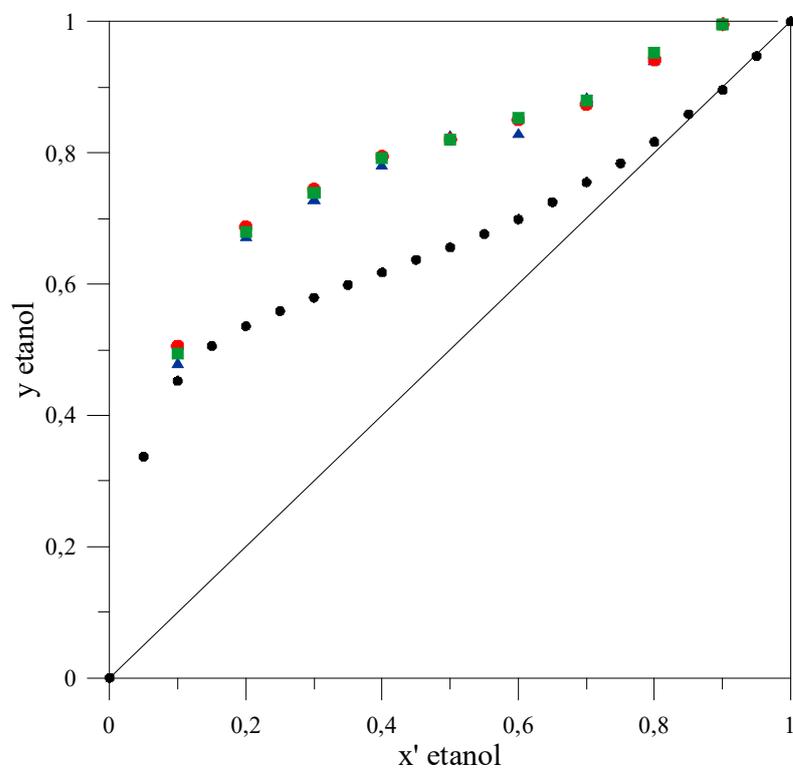


Figura 14. Curva de ELV do sistema etanol (1) + água (2) + propilenoglicol (3): ●: sistema binário etanol-água (GMEHLING *et al.*, 1981); ●: S/F=0,10; ■: S/F=0,20; ▲: S/F=0,50.

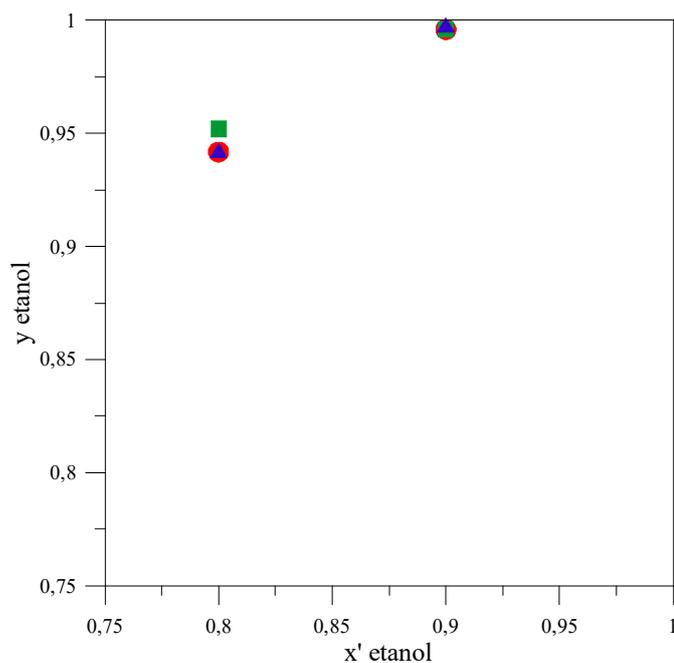


Figura 15. Curva de ELV maximizada para as composições ricas em etanol: ●: sistema binário etanol-água (GMEHLING *et al.*, 1981); ●: S/F=0,10; ■: S/F=0,20; ▲: S/F=0,50.

As moléculas de propilenoglicol apresentam maior interação com as moléculas de água, fazendo com que o etanol se vaporize mais facilmente, favorecendo a quebra do azeótropo. Segundo Thakur *et al.* (2019), os glicóis são associados através de ligações intermoleculares de hidrogênio. As moléculas de água são atraídas pelas ligações de hidrogênio, assim como as moléculas de etanol. Entretanto, as moléculas de água são mais coesas, visto que apresentam mais sítios propensos a estabelecer este tipo de força intermolecular (REIS, 2008).

As Figuras 16, 17 e 18 apresentam os dados de equilíbrio líquido-vapor nos gráficos *T versus x, y* para as razões S/F iguais a 0,10; 0,20 e 0,50, respectivamente. Também são apresentados os dados do sistema binário etanol-água (GMEHLING *et al.*, 1981). Da mesma forma, pode-se observar que, para todas as razões estudadas, ao longo de toda curva, o uso do propilenoglicol promoveu o enriquecimento de etanol na fase vapor. A temperatura diminui com o aumento da fração molar de etanol na fase líquida (x'_1) e na fase vapor (y_1). Isso acontece devido ao aumento da quantidade de etanol em x'_1 e, conseqüentemente em y_1 , fazendo com que a temperatura se aproxime da temperatura de ebulição do etanol (351,45 K), o que mostra que o etanol é o componente predominante na fase vapor.

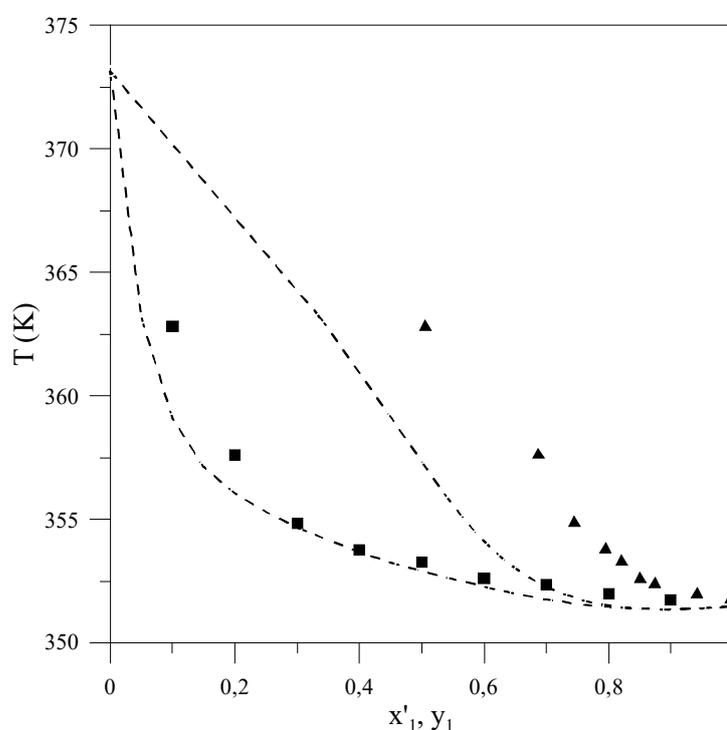


Figura 16. Curvas do ponto de bolha e ponto de orvalho em função da fração molar de etanol na fase líquida (x'_1) e fase vapor (y_1) para S/F=0,10: -----: sistema binário etanol-água (GMEHLING *et al.*, 1981); ■: T- x_1 ; ▲: T- y_1 .

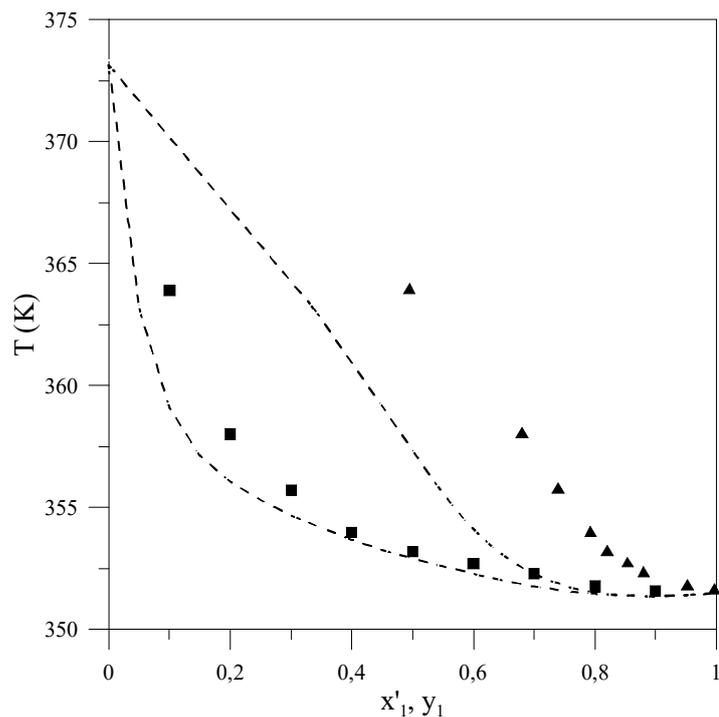


Figura 17. Curvas do ponto de bolha e ponto de orvalho em função da fração molar de etanol na fase líquida (x'_1) e fase vapor (y_1) para $S/F=0,20$: -----: sistema binário etanol-água (GMEHLING *et al.*, 1981); ■: $T-x_1$; ▲: $T-y_1$.

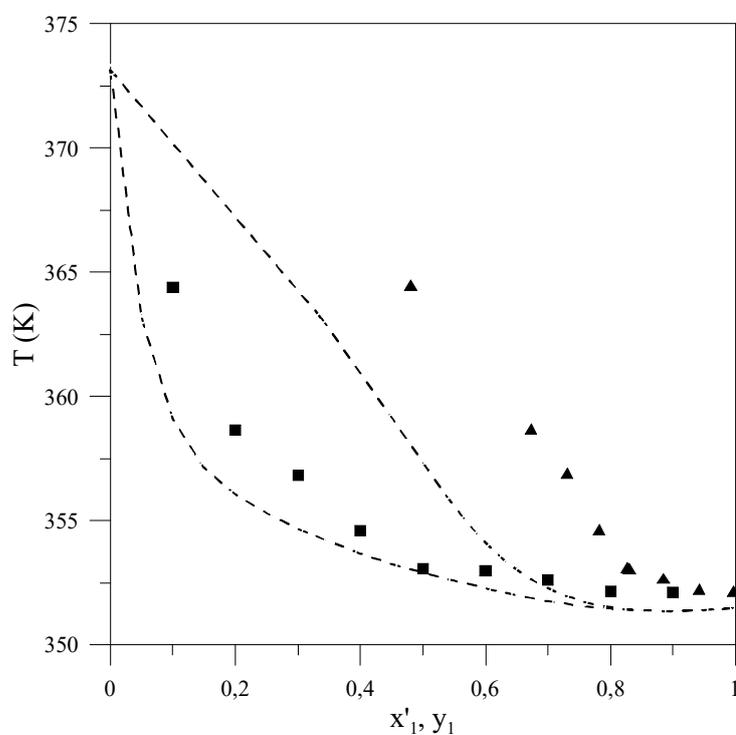


Figura 18. Curvas do ponto de bolha e ponto de orvalho em função da fração molar de etanol na fase líquida (x'_1) e fase vapor (y_1) para $S/F=0,50$: -----: sistema binário etanol-água (GMEHLING *et al.*, 1981); ■: $T-x_1$; ▲: $T-y_1$.

Alguns autores comprovaram a eficiência de diferentes glicóis para a desidratação do etanol. Silva *et al.* (2013) afirmaram que o uso do glicerol é capaz de promover a eliminação do ponto azeotrópico em solução com concentração de 50% de solvente. Lai *et al.* (2014) relataram que o uso do 1,3-propanodiol, como agente de separação do sistema etanol-água, promove a eliminação do azeótropo com concentração de solvente a partir de 30%. Diante disso, pode-se observar a eficiência do propilenoglicol frente aos solventes utilizados nos trabalhos citados, visto que possibilitou a quebra do azeótropo em concentrações menores, a partir de 10% em peso, tornando-se um solvente potencial para a produção de etanol anidro.

O efeito da volatilidade relativa (α_{12}) em função da fração molar do etanol na fase líquida (x'_1) é apresentado na Figura 19. Os valores de α_{12} para o x'_1 igual a 0,9 não foram plotados devido aos altos valores obtidos, com o objetivo de melhorar a visualização do comportamento de α_{12} ao longo de toda a curva. Esses valores estão presentes nas Tabelas 12, 13 e 14. Também são apresentadas as volatilidades relativas calculadas para o sistema binário etanol-água (GMEHLING *et al.*, 1981), em que é possível observar valores inferiores a 1, indicando a presença do azeótropo.

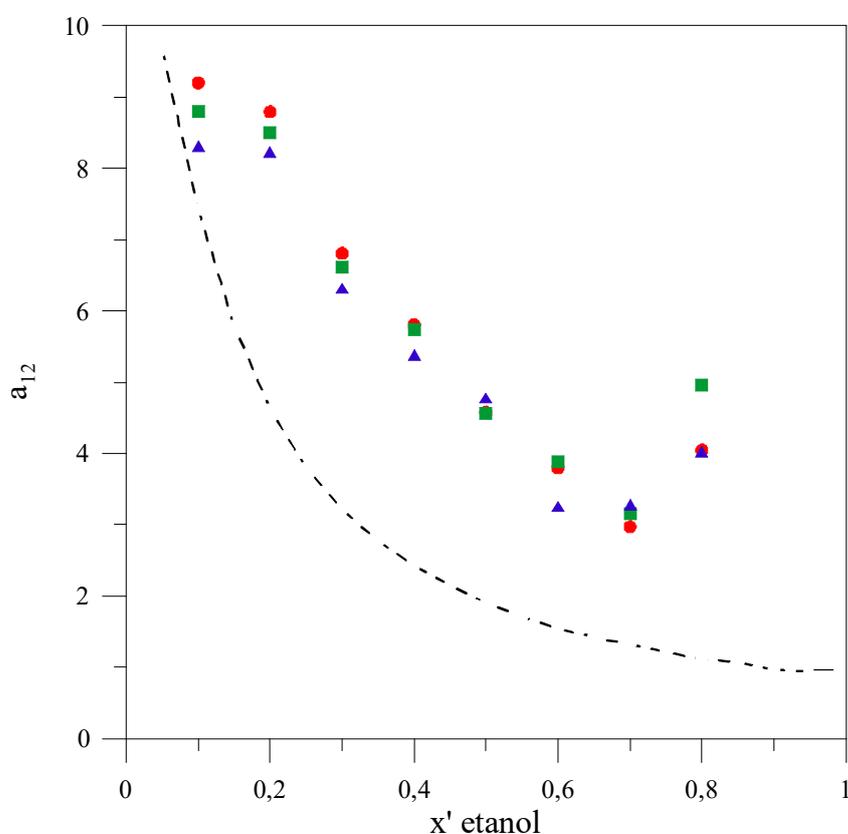


Figura 19. Volatilidade relativa do sistema etanol (1) + água (2) + propilenoglicol (3) em função da fração de etanol, a 101,3 kPa: -----: sistema binário etanol-água (GMEHLING *et al.*, 1981); ●: S/F=0,10; ■: S/F=0,20; ▲: S/F=0,50.

Para todas as razões S/F estudadas, os valores de α_{12} foram superiores a 1, confirmando a quebra do azeótropo e a aplicabilidade do propilenoglicol. Quanto maior for a afinidade do solvente, usado como agente de separação, com a água, maior será a volatilidade relativa, indicando a maior probabilidade do azeótropo da mistura etanol-água ser quebrado. Em todas as razões S/F, o uso do propilenoglicol alterou a volatilidade relativa da mistura inicial, mostrando um efeito *salting-out* na região rica em etanol, assim como foi observado por Geng *et al.* (2010).

Pode ser observado que a curva possui comportamento decrescente com o aumento da fração molar de etanol. Isso ocorreu pois na região rica em água, as moléculas de propilenoglicol tenderam a se ligar preferencialmente às moléculas de água, pois apresentam mais sítios propensos a estabelecer a ligação. Esse comportamento também é justificado com base na alta volatilidade de etanol, fazendo com que o etanol se volatilize mesmo quando a fase líquida é rica em água. Com o aumento da concentração molar de etanol no sistema, ocorre também a interação do mesmo com o propilenoglicol, fazendo com que a volatilidade relativa do etanol diminua. Esse mesmo comportamento também foi observado por Boli e Voutsas (2020), com uso de líquido iônico, e Dias *et al.* (2017), que utilizaram a frutose como agente de separação. Na região rica em etanol (x'_1 de 0,8 e 0,9), a volatilidade relativa aumenta devido à grande quantidade de etanol presente na mistura, assim como foi obtido por Souza *et al.* (2013), quando avaliaram o efeito do glicerol no sistema etanol-água.

Apesar dos valores de volatilidade relativa, para os dados medidos com a razão S/F igual a 0,50, serem maiores que os medidos com S/F igual a 0,10 e 0,20 (o que era esperado, devido ao maior enriquecimento do etanol na fase vapor), pode-se utilizar a menor quantidade de solvente (S/F=0,10) para promover a desidratação do etanol. Os altos valores observados para α_{12} foram obtidos nas soluções com altas composições molares de etanol, mostrando a total solvatação das moléculas de água pelas de propilenoglicol.

O comportamento do coeficiente de atividade do etanol (γ_1) em função da fração molar de etanol (x'_1) é apresentado na Figura 20.

Os coeficientes de atividade do etanol (γ_1) são maiores que uma unidade, o que significa o desvio positivo em relação à lei de Raoult. Isso indica a maior tendência da presença de etanol para a fase vapor. Pode ser observado que com o aumento da fração molar de etanol (x'_1), o γ_1 diminui, o que indica o aumento da interação das moléculas de propilenoglicol com o etanol. Isso possivelmente ocorre devido ao solvente ter forte interação tanto com a água como com o etanol, conforme relatado por Ge *et al.* (2008), e confirmado por meio do comportamento da volatilidade relativa, apresentado anteriormente. Esse mesmo comportamento também foi

obtido por Calvar *et al.* (2010) que utilizaram como solvente o [EMpyESO₄], Pla-Franco *et al.* (2013) com uso de etilenoglicol e glicerol, e Silva (2016) que avaliaram o efeito do líquido iônico [EMIM][Cl] na mistura etanol-água.

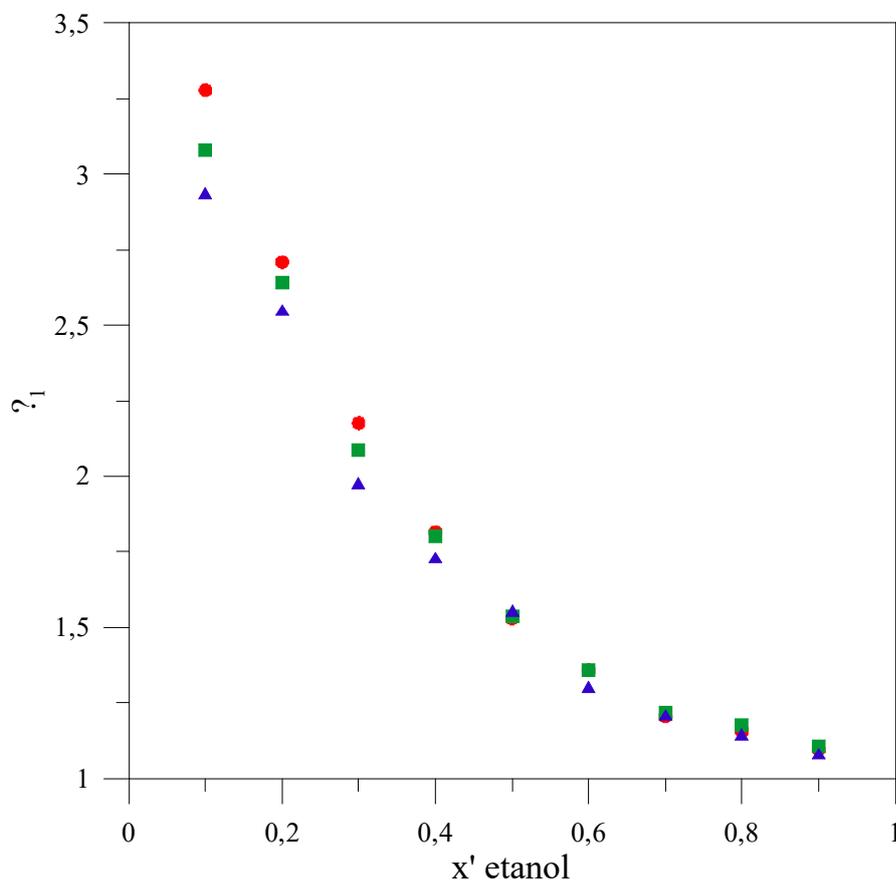


Figura 20. Coeficiente de atividade do etanol em função da fração molar de etanol na fase líquida para o sistema etanol (1) + água (2) + propilenoglicol (3): ●: S/F=0,10; ■: S/F=0,20; ▲: S/F=0,50.

O comportamento do coeficiente de atividade da água (γ_2) em função da fração molar de etanol (x'_1) é apresentado na Figura 21.

Os coeficientes de atividade da água (γ_2) são menores que uma unidade, o que significa o desvio negativo em relação à lei de Raoult, indicando a permanência da mesma na fase líquida. O comportamento de γ_2 ocorre de maneira mais irregular. Para S/F de 0,10 e 0,20, o coeficiente de atividade da água aumenta até $x'_1=0,7$, e para S/F de 0,50, esse aumento ocorre até $x'_1=0,6$. Para a região rica em etanol, ocorre a diminuição de γ_2 em todas as razões estudadas. Esse comportamento (aumento e redução de γ_2) acontece devido à grande quantidade de propilenoglicol presente na solução com a menor quantidade de água. A maior

quantidade de etanol na fase vapor quando o propilenoglicol está presente na fase líquida, explica a diminuição observada do valor do coeficiente de atividade da água.

De acordo com Geng *et al.* (2010), a diminuição de γ_2 é favorável, visto ser benéfico para o aumento da volatilidade relativa do sistema. Zhao *et al.* (2006) e Deng *et al.* (2011) obtiveram o mesmo comportamento obtido neste trabalho, em que foi avaliado, respectivamente, o uso do [BMIM][Br] e [BMIM][OAc] como agentes de separação.

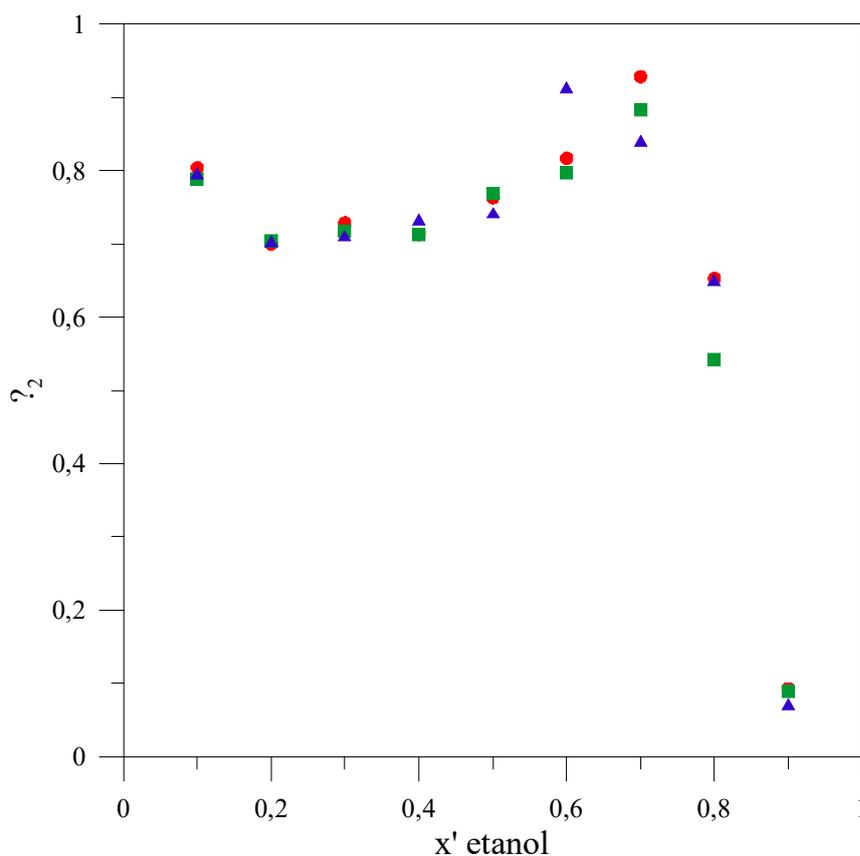


Figura 21. Coeficiente de atividade da água em função da fração molar de etanol na fase líquida para o sistema etanol (1) + água (2) + propilenoglicol (3): ●: S/F=0,10; ■: S/F=0,20; ▲: S/F=0,50.

6.3 Modelagem termodinâmica

Os parâmetros estimados para o modelo de NRTL, nas razões S/F de 0,10; 0,20 e 0,50, e os desvios médios relativos para fração molar da fase vapor (δ_{y1}) e para a temperatura ($\delta_{T/K}$), são apresentados na Tabela 15. Vale ressaltar que os parâmetros para o sistema binário etanol-água (Δg_{12} e Δg_{21}) foram retirados da literatura, conforme apresentado na seção 4.1.1.

Tabela 15. Parâmetros de energia de interação estimados para o modelo de NRTL para o sistema ternário etanol (1) + água (2) + propilenoglicol (3).

Razão S/F	Parâmetros de NRTL (J.mol ⁻¹)				Desvios médios relativos	
	Δg_{13}	Δg_{31}	Δg_{23}	Δg_{32}	$\delta_{y1}(\%)$	$\delta_{T/K}(\%)$
0,10	44,82	-10663,00	-22765,00	-18692,00	3,48	0,17
0,20	9803,40	-2136,40	-6215,70	-10787,00	3,35	0,23
0,50	7089,50	6845,30	-6350,00	-823,83	5,01	0,48

Pode-se observar que os maiores desvios obtidos foram de 5,01% para y_1 e 0,48% para T, ambos para S/F=0,5. Frente aos baixos desvios obtidos, o modelo de NRTL apresentou boa correlação aos dados experimentais. Souza *et al.* (2013) obtiveram bons resultados ao utilizar o modelo de NRTL, apresentando os maiores desvios de 8,13% para y_1 e 1,56% para T.

Na Tabela 16 são apresentados os parâmetros estimados para a mistura binária etanol (1) + água (2) para o modelo de Wilson. Também são apresentados os desvios médios relativos para a fração molar da fase vapor (δ_{y1}) e para a temperatura ($\delta_{T/K}$). A estimacão foi realizada a partir dos dados experimentais mensurados por Lai *et al.* (2014). Os dados de ELV experimentais e calculados para o sistema binário etanol-água estão contidos no Anexo E. Os desvios obtidos foram de 1,04% para y_1 e 0,031% para T.

Tabela 16. Parâmetros de energia de interação estimados para o modelo de Wilson para o sistema binário etanol (1) + água (2) com dados experimentais mensurados por Lai *et al.* (2014).

Parâmetros de Wilson (J.mol ⁻¹)		Desvios médios relativos	
$\Delta \lambda_{12}$	$\Delta \lambda_{21}$	$\delta_y(\%)$	$\delta_T(\%)$
1824,10	3482,10	1,04	0,031

A Figura 22 apresenta a curva de ELV para o sistema binário, com os dados experimentais e preditos pelo modelo de Wilson. Pode-se observar que os dados de ELV calculados exibiram o mesmo comportamento obtido experimentalmente por Lai *et al.* (2014), apresentando boa correlação aos dados experimentais.

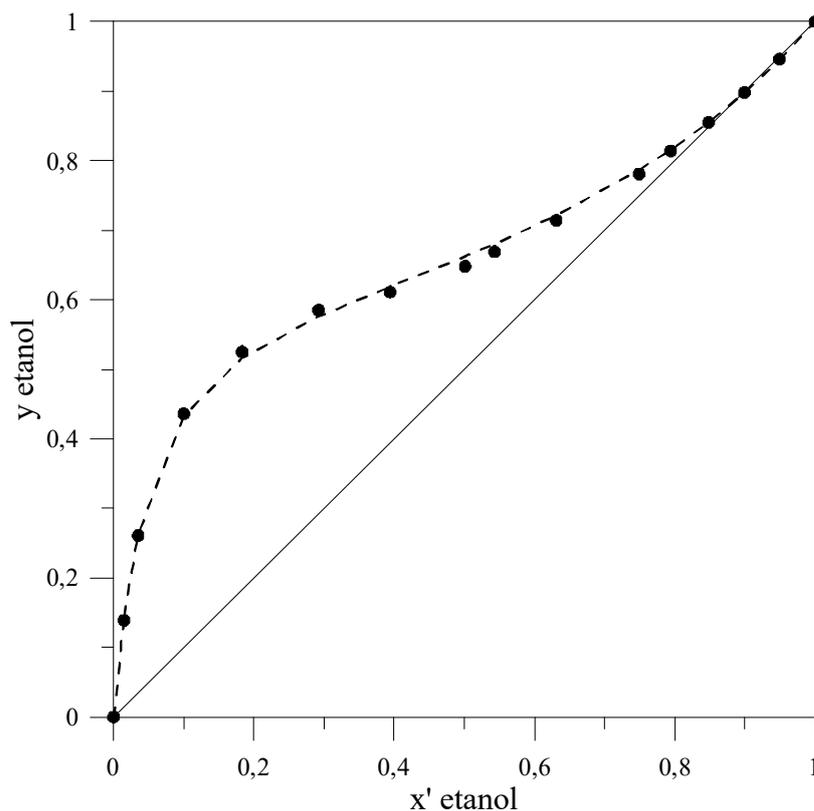


Figura 22. Dados de ELV do sistema etanol (1) + água (2): ●: sistema binário etanol-água (LAI *et al.*, 2014); —: ($x'_1 = y_1$); - - - -: dados calculados por Wilson.

Frente a boa correlação obtida para o sistema binário etanol-água, foram utilizados os parâmetros binários estimados ($\Delta\lambda_{12}$ e $\Delta\lambda_{21}$) para a estimação dos demais parâmetros do sistema ternário etanol (1) + água (2) + propilenoglicol (3), apresentados na Tabela 17. Também são apresentados os desvios médios relativos para fração molar da fase vapor (δ_{y_1}) e para a temperatura ($\delta_{T/K}$).

Tabela 17. Parâmetros de energia de interação estimados para o modelo de Wilson para o sistema ternário etanol (1) + água (2) + propilenoglicol (3).

Razão S/F	Parâmetros de Wilson ($J.mol^{-1}$)				Desvios médios relativos	
	$\Delta\lambda_{13}$	$\Delta\lambda_{31}$	$\Delta\lambda_{23}$	$\Delta\lambda_{32}$	$\delta_y(\%)$	$\delta_T(\%)$
0,10	-3331,90	-32377,00	-8342,30	-1049,00	1,77	0,14
0,20	2730900	-10417,00	-6335,77	-0,6288	1,64	0,31
0,50	4,8546	6866,40	-3904,30	160290	2,76	0,38

Os maiores desvios obtidos foram de 2,76% para y_1 e 0,38% para T, ambos para $S/F=0,5$. Frente aos baixos desvios obtidos, o modelo de Wilson também apresentou boa correlação aos dados experimentais. Dias (2016) também obtiveram bons resultados ao utilizar o modelo de Wilson para o sistema etanol-água, apresentando desvios semelhantes aos obtidos neste trabalho.

As Figuras 23, 24 e 25 apresentam as curvas de ELV para o sistema ternário, em base livre de solvente, para S/F igual a 0,10; 0,20 e 0,50, com os dados experimentais e preditos pelos modelos de NRTL e Wilson (contidos nos Anexos F e G, respectivamente). Também são apresentados os dados do sistema binário etanol-água (GMEHLING *et al.*, 1981).

Os dados de ELV calculados por meio do modelo de NRTL e de Wilson, exibiram comportamento semelhante ao obtido experimentalmente. O efeito de *salting out*, já explicado anteriormente, também foi observado. Para toda a curva de equilíbrio, a presença de propilenoglicol na fase líquida, promoveu o enriquecimento de etanol na fase vapor, demonstrando de forma clara a “quebra” do azeótropo no sistema etanol-água.

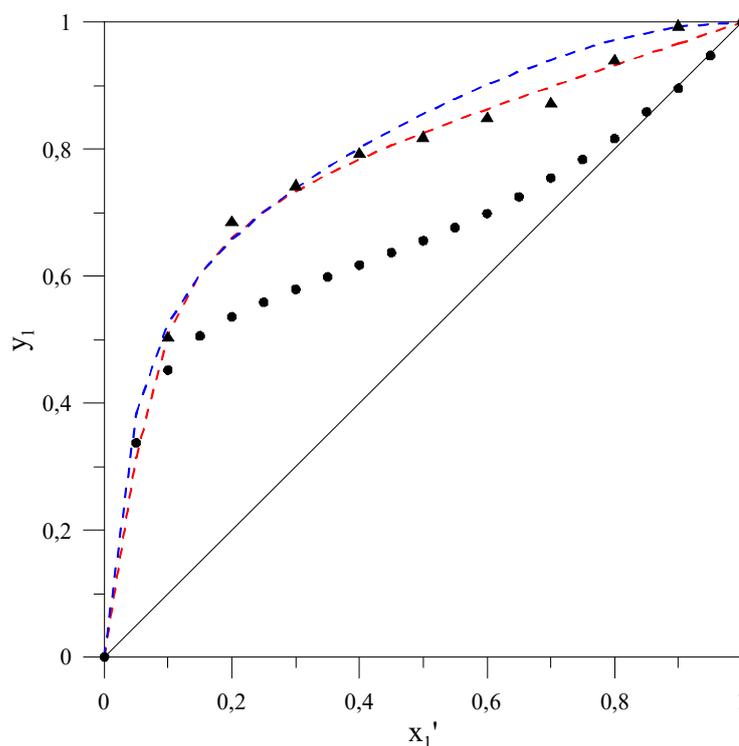


Figura 23. Dados de ELV do sistema etanol (1) + água (2) + propilenoglicol (3) para $S/F=0,10$: ●: sistema binário etanol-água (GMEHLING *et al.*, 1981); —: ($x'_1 = y_1$); ▲: dados experimentais; dados calculados por: --- NRTL; --- Wilson.

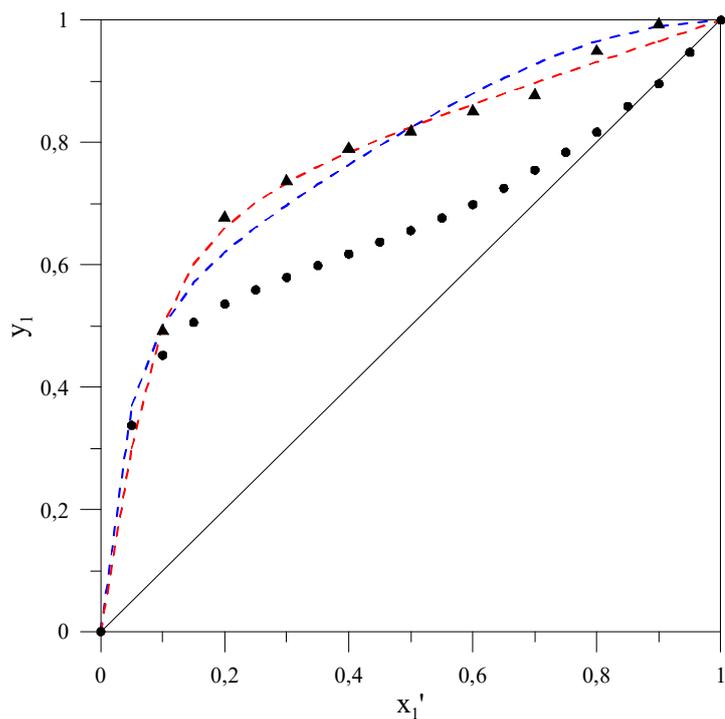


Figura 24. Dados de ELV do sistema etanol (1) + água (2) + propilenoglicol (3) para $S/F=0,20$: ●: sistema binário etanol-água (GMEHLING *et al.*, 1981); —: ($x'_1 = y_1$); ▲: dados experimentais; dados calculados por: - - - NRTL; - - - Wilson.

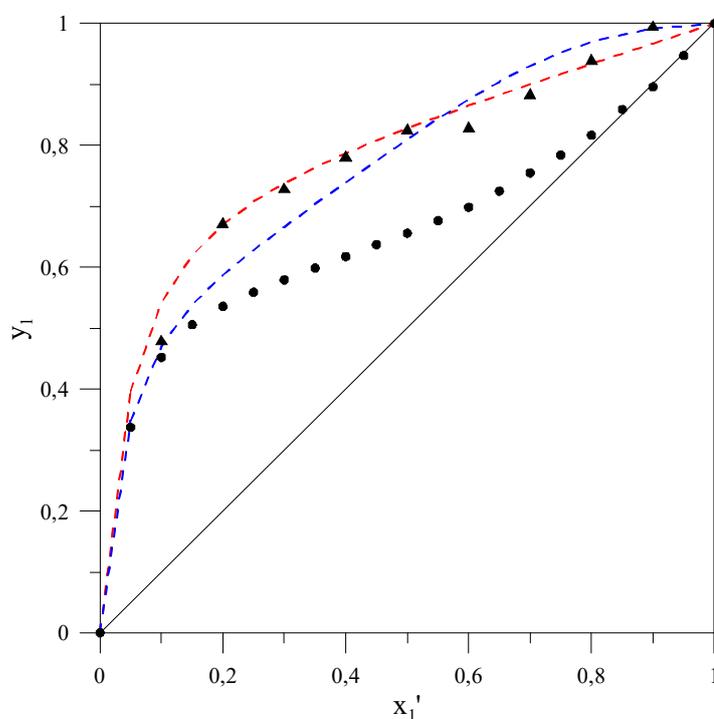


Figura 25. Dados de ELV do sistema etanol (1) + água (2) + propilenoglicol (3) para $S/F=0,50$: ●: sistema binário etanol-água (GMEHLING *et al.*, 1981); —: ($x'_1 = y_1$); ▲: dados experimentais; dados calculados por: - - - NRTL; - - - Wilson.

O modelo de NRTL, assim como o modelo de Wilson, foram capazes de descrever com conformidade os dados experimentais, apresentando boa correlação. Embora o modelo de Wilson seja matematicamente mais simples, quando se comparado ao modelo de NRTL, devido à ausência do parâmetro α_{ij} , o modelo de Wilson se mostrou melhor para o sistema ternário em estudo, apresentando desvios mais baixos, confirmados pelas curvas de equilíbrio apresentadas. Alguns autores conseguiram a melhor correlação para o sistema etanol-água com uso do modelo de NRTL (ARCE *et al.*, 2007; LAI *et al.*, 2014). Entretanto, Tan e Gan (2005), Pla-Franco *et al.* (2013) e Dias (2016), também obtiveram em seus estudos, a melhor correlação com o modelo de Wilson, quando comparado ao modelo de NRTL.

Prausnitz *et al.* (1998) compararam a aplicação de dois modelos, para o mesmo sistema, plotando as frações molares da fase vapor experimentais e calculadas, conforme apresentado na Figura 26, com os dados obtidos neste trabalho. Para o sistema ternário etanol - água - propilenoglicol, é possível confirmar que o modelo de Wilson forneceu a melhor correlação ao ser comparado com o modelo de NRTL.

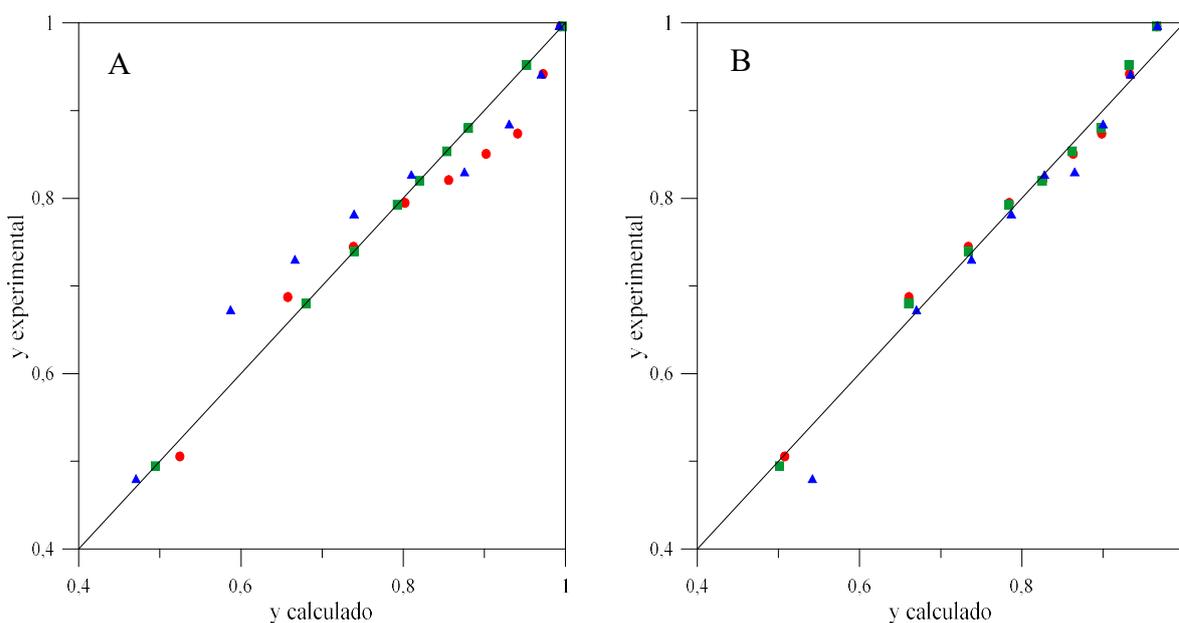


Figura 26. Fração molar, experimental e calculada, de etanol na fase vapor: A) NRTL; B) Wilson; ●: S/F=0,10; ■: S/F=0,20; ▲: S/F=0,50.

A consistência termodinâmica foi avaliada seguindo o teste proposto por Van Ness (1995), conforme apresentado na seção 4.2. Um índice de consistência proposto associado ao teste caracteriza o grau de consistência, variando entre 1 e 10, sendo 1 para dados altamente consistentes e 10 para dados possivelmente de baixa qualidade. A Tabela 18 apresenta os

índices de consistência obtidos para os modelos de NRTL e Wilson. Diante dos resultados obtidos, pode ser concluído que os dados são consistentes termodinamicamente, visto que foram obtidos valores inferiores a 10 para todas as razões estudadas.

Tabela 18. Índice de consistência termodinâmica para os modelos de NRTL e Wilson

Razão S/F	Índice de consistência	
	NRTL	Wilson
0,10	3	1
0,20	4	1
0,50	5	1

Outra maneira para avaliar a consistência termodinâmica dos dados é plotar Δy versus x para determinar se os desvios se distribuem uniformemente em torno de zero, sendo Δy o desvio entre o y experimental e o y calculado. Caso os desvios mostrem uma tendência clara, são provavelmente suspeitos. No entanto, se os desvios forem baixos e se dispersarem em torno de zero, é provável que sejam de boa qualidade (PRAUSNITZ *et al.*, 1998). As Figuras 27 e 28 mostram, respectivamente, os dados plotados para Δy_1 versus x'_1 , para os modelos de NRTL e Wilson e, observa-se que os desvios plotados são dispersos em torno de zero, não apresentando uma tendência clara, confirmando que os dados são consistentes termodinamicamente.

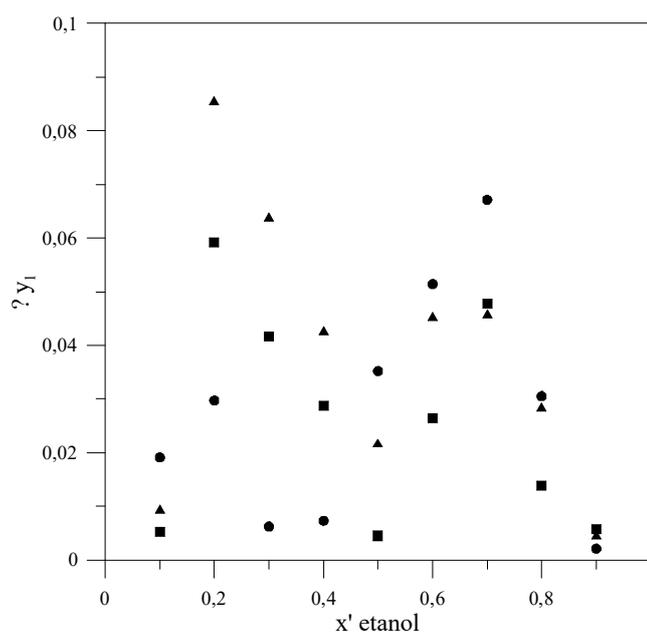


Figura 27. Dispersão dos desvios de y_1 obtidos experimentalmente e para o modelo de NRTL: ●: S/F=0,10; ■: S/F=0,20; ▲: S/F=0,50.

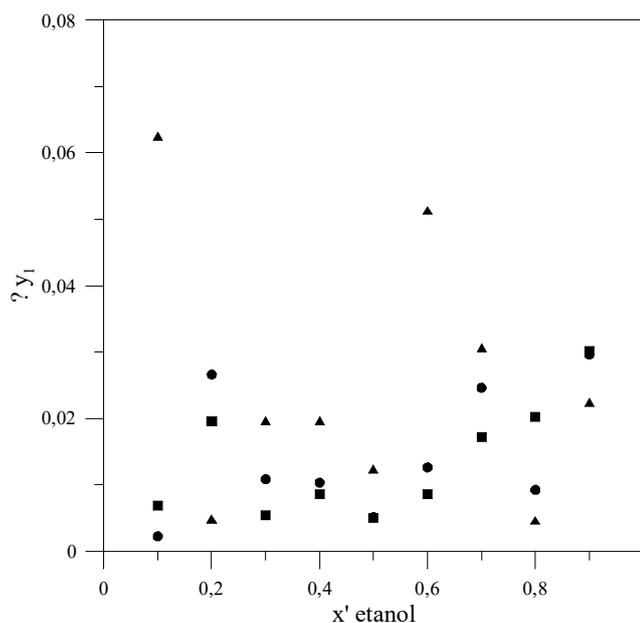


Figura 28. Dispersão dos desvios de y_1 obtidos experimentalmente e para o modelo de Wilson: ●: S/F=0,10; ■: S/F=0,20; ▲: S/F=0,50.

A Figura 29 apresenta a energia livre de Gibbs em excesso (G^E), calculada por NRTL e Wilson, em função da fração molar de etanol na fase líquida, em base livre de solvente, para todas as razões estudadas neste trabalho. A energia livre de Gibbs em excesso representa a diferença entre as variações de energia de Gibbs da solução real e da mesma solução, assumindo o comportamento ideal, para as mesmas condições de temperatura, pressão e composição (PRAUSNITZ *et al.*, 1998).

Segundo Siqueira (2005), quanto mais não ideal for a solução, maior será a contribuição de G^E . Se o valor de G^E for positivo, é possível que a solução se torne instável. Por outro lado, se G^E for negativa, a solução se torna mais estável do que a mesma se o comportamento fosse ideal. Isso ocorre devido as interações energéticas favoráveis entre os componentes do sistema.

De forma geral, foram obtidos valores positivos para G^E entre as composições de etanol de 0,2 a 0,9. Os valores negativos foram obtidos em composições extremas (ricas em água e ricas em etanol). Pode-se observar que, para os dois modelos, a não idealidade da solução foi maior para S/F=0,50, seguido da razão de 0,20 e 0,10. Apesar dos valores de G^E , calculadas por meio do modelo de Wilson, serem muito próximos para S/F igual a 0,10 e 0,20, é possível notar que a não idealidade também aumenta conforme o aumento de S/F. Essa proximidade dos valores deve-se ao fato de que a diferença entre as frações molares de etanol na fase vapor, para as razões S/F, é muito baixa, apesar do maior enriquecimento com o aumento de S/F.

De acordo com Geng *et al.* (2010), com o aumento de solvente, ocorre o aumento da não idealidade da solução, diminuindo a interação entre o etanol e o agente de separação, e conseqüentemente, o aumento da capacidade de escape do etanol para fase vapor. Isso é afirmado neste trabalho, visto que para $S/F=0,50$ foi obtida a maior fração molar de etanol na fase vapor e a maior não idealidade da solução. Zaoui-Djelloul-Daouadji *et al.* (2016) encontraram comportamento semelhante ao obtido neste trabalho, apresentando G^E negativo para os pontos extremos da faixa de composição. Chen *et al.* (2015) e Silva (2016) obtiveram valores positivos para G^E para toda a faixa de composição.

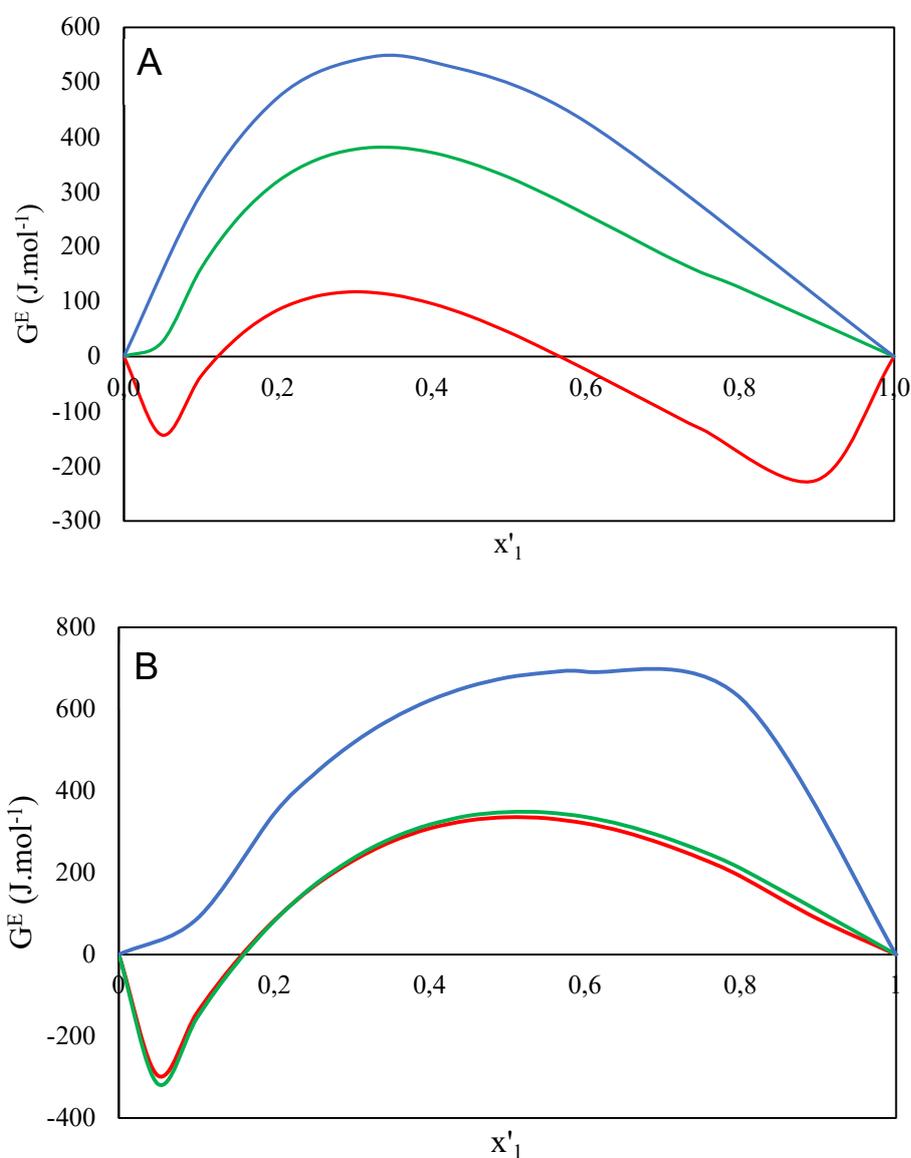


Figura 29. Energia livre de Gibbs em excesso em função da fração molar de etanol na fase líquida, em base livre de solvente. Calculada por A) NRTL; B) Wilson; —: $S/F=0,10$; —: $S/F=0,20$; —: $S/F=0,50$.

6.4 Simulação do Processo

Os primeiros passos para o desenvolvimento da simulação corresponderam à seleção dos componentes químicos e ao conjunto de modelos termodinâmicos a serem utilizados a partir da base de dados do simulador. Conforme mencionado na seção 4.3, as simulações foram realizadas com as melhores condições obtidas experimentalmente. De acordo com os resultados das medidas de dados de ELV e da modelagem termodinâmica, para todas as razões S/F estudadas, a presença do propilenoglicol promoveu a “quebra” do azeótropo e o maior enriquecimento de etanol na fase vapor.

Diante desse resultado, e de forma a minimizar a quantidade de solvente a ser utilizada no processo de destilação, escolheu-se a S/F de 0,10. A partir da composição 80% molar de etanol, em base livre de solvente, já pode ser observado o deslocamento do azeótropo do sistema etanol-água ($y_1 = 0,9418$), visto o enriquecimento de etanol alcançado na fase vapor. Frente a isso, a simulação do processo de destilação extrativa foi realizada com a condição de S/F = 0,10, alimentando uma solução de etanol-água com 80% molar em etanol, em base livre de solvente. O modelo termodinâmico de Wilson foi selecionado para representar a não idealidade da fase líquida, devido aos menores desvios de temperatura e fração molar da fase vapor.

A simulação do processo foi realizada empregando uma coluna da base de dados do simulador, denominada *short-cut*, objetivando uma estimativa inicial do projeto. De acordo com Perry *et al.* (1997), geralmente a razão de refluxo operacional é de 1,1 a 1,5 vezes o valor da razão de refluxo mínima ($1,1 < R/R_{min} > 1,5$) e, para as indústrias de processamento de combustíveis, a R/R_{min} ótima é de 1,3. Os resultados gerados na simulação são apresentados variando a R/R_{min} e a melhor condição de operação é dada pelo simulador.

Na Tabela 19 são apresentados os resultados do melhor cenário gerado pelo simulador para o processo de destilação extrativa do sistema ternário etanol - água - propilenoglicol. Pode-se observar que a melhor condição de R/R_{min} foi de 1,3, conforme relatado por Perry *et al.* (1997). A coluna de destilação extrativa obtida pelo método de FUGK para o processo do sistema ternário é de 17 estágios, incluindo o refeedor e o condensador total, produzindo o destilado com 0,9870 molar em etanol. Vale ressaltar que os dados de entrada inseridos no simulador, apresentados na Tabela 19, foram consideradas as frações molares com o solvente propilenoglicol.

Tabela 19. Dados de entrada, condições operacionais e dados de saída utilizando a coluna *short-cut*.

Dados de entrada	
Fração molar de etanol	0,7596
Fração molar de água	0,1899
Fração molar de propilenoglicol	0,0505
Pressão (kPa)	101,3
Condições operacionais	
R/Rmin	1,30
Razão de refluxo	1,129
Número de estágios de equilíbrio	17
Dados de saída	
Temperatura do topo (K)	351,65
Fração molar de etanol (destilado)	0,9870
Fração molar de água (destilado)	0,0130
Fração molar de propilenoglicol (destilado)	0,0000

A partir dos resultados obtidos para estimativa do projeto apresentados na Tabela 19, procedeu-se à simulação do processo de destilação extrativa utilizando a coluna da base de dados do simulador denominada *Two-phase distillation with total condenser*, tendo como objetivo a obtenção de etanol como produto destilado, rico em 99,6% molar. Primeiramente, a simulação foi realizada considerando o número de estágios de equilíbrio obtido a partir da simulação realizada na coluna *short-cut* (17 estágios). Em seguida, o número de estágios foi alterado, de forma a obter um cenário na simulação que atingisse a concentração de etanol definida.

Os dados de entrada para todas as simulações realizadas foram os mesmos apresentados na Tabela 19. A destilação foi feita em batelada e carga foi alimentada no fundo da coluna. Na Tabela 20, são apresentados os resultados das simulações realizadas, com o número de estágios de equilíbrio (alterado para cada simulação) e a respectiva composição obtida como produto de topo. Pode-se observar que, para a produção de etanol anidro, a coluna de destilação extrativa com 13 estágios é satisfatória, visto ter sido alcançada a concentração de etanol definida, obtendo no produto destilado a fração molar de etanol superior à 0,996.

Tabela 20. Resultado das simulações com a coluna *Two-phase distillation with total condenser*.

Número de estágios	Fração molar (destilado)		
	Etanol	Água	Propilenoglicol
17	0,9984	0,0016	0,0000
16	0,9980	0,0020	0,0000
15	0,9976	0,0024	0,0000
14	0,9970	0,0030	0,0000
13	0,9964	0,0036	0,0000
12	0,9955	0,0045	0,0000

Neves *et al.* (2016) simularam o processo de destilação extrativa do sistema etanol-água, utilizando glicerol como solvente. Os autores relataram que, para a produção de uma corrente concentrada em 99,7% molar em etanol, foram necessários 18 estágios na coluna extrativa. Zhu *et al.* (2016) avaliaram, por meio de simulação, o processo de destilação extrativa do sistema etanol - água - [EMIM][BF₄], em que foi obtido uma coluna extrativa com 45 estágios, produzindo etanol com fração molar de 0,999. Pan *et al.* (2019) também realizaram a simulação do sistema etanol-água, utilizando solvente eutético como agente de separação. Os autores obtiveram a produção de etanol com fração molar de 0,995, em uma coluna extrativa de 18 estágios. Todas as simulações citadas foram realizadas no software Aspen Plus. Diante disso, torna-se favorável o uso do propilenoglicol para a “quebra” do azeótropo do sistema etanol-água, visando promover o enriquecimento de etanol com o menor número de estágio de equilíbrio.

Frente ao número de estágios necessários para produzir etanol anidro utilizando propilenoglicol como solvente, são mostrados os perfis da pressão (Figura 30), de fração molar dos componentes da mistura na fase vapor (Figura 31) e da temperatura (Figura 32), durante o processo de destilação. De acordo com os resultados gerados na simulação, o estágio 13 é considerado o estágio do fundo (refervedor) e o estágio 1, o estágio do topo.

Como foi definido nos dados de entrada, e já era esperado, a pressão do sistema é mantida constante ao longo de toda a coluna. Pode-se confirmar na Figura 31, que a presença do propilenoglicol como solvente, promoveu o enriquecimento do etanol na fase vapor, sendo necessários 13 estágios de equilíbrio. Como o propilenoglicol é um composto não volátil, devido ao seu alto ponto de ebulição, sua concentração permaneceu constante, sem contaminar o produto do topo. Na Figura 32, observa-se que a temperatura diminui com o aumento do

número de estágios (do estágio 13, fundo, para o estágio 1, topo) e consequentemente, com o aumento da fração molar de etanol na fase vapor. Isso acontece devido a aproximação da temperatura de ebulição do etanol (351,45 K), o que mostra que o etanol é o componente predominante na fase vapor.

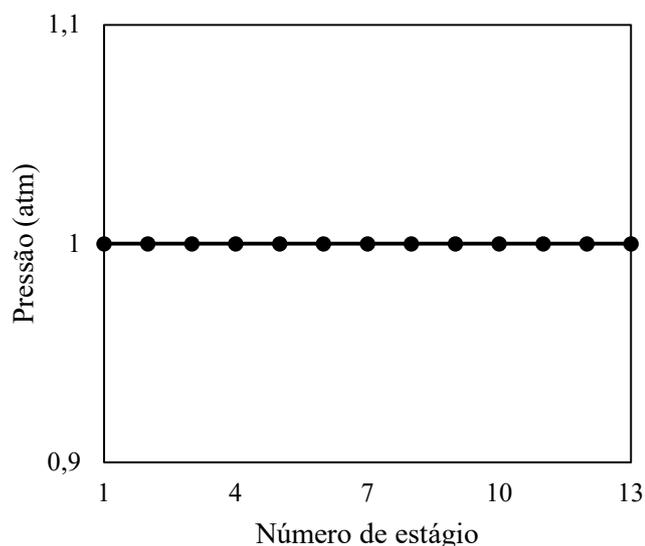


Figura 30. Gráfico do perfil da pressão ao longo da coluna de destilação extrativa do sistema etanol - água - propilenoglicol.

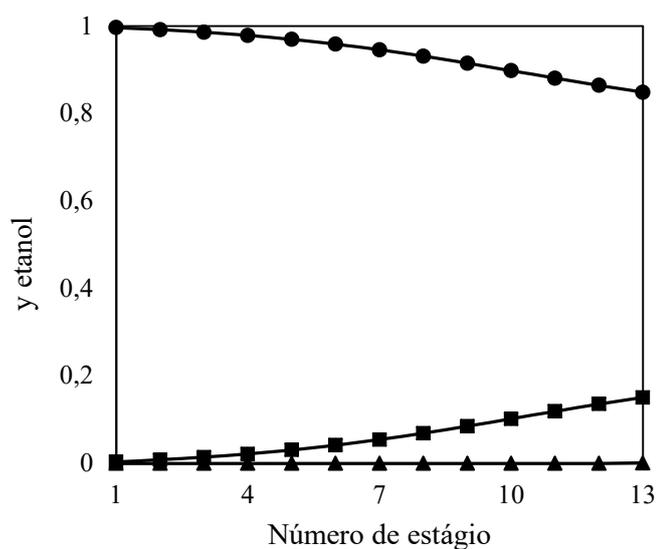


Figura 31. Gráfico do perfil da fração molar de etanol na fase vapor ao longo da coluna de destilação extrativa do sistema etanol - água - propilenoglicol: —●—: etanol; —■—: água; —▲—: propilenoglicol.

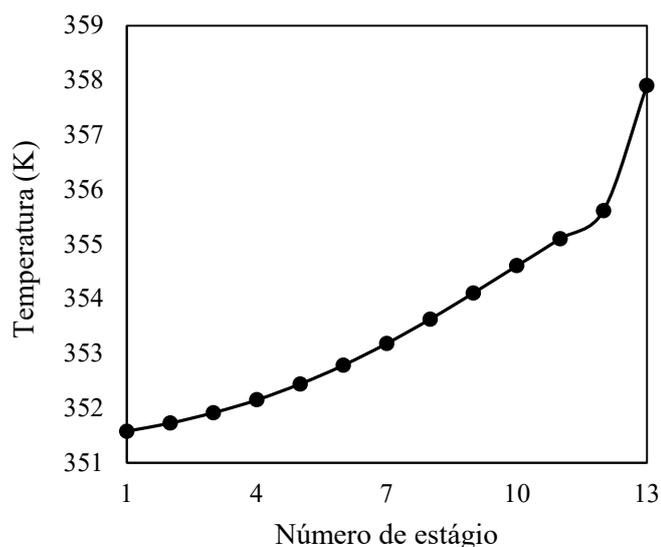


Figura 32. Gráfico do perfil da temperatura ao longo da coluna de destilação extrativa do sistema etanol - água - propilenoglicol.

Com o objetivo de uma melhor comparação com os dados medidos de ELV para o sistema ternário com a razão S/F de 0,10, foram realizadas as simulações variando a fração molar de etanol de 0,0 a 1,0, em base livre de solvente (x'_1), a 101,3 kPa, com a coluna de destilação extrativa de 13 estágios, conforme definido anteriormente. Os resultados gerados pelo simulador são apresentados na Tabela 21. A Figura 33 mostra a curva de ELV com os mesmos dados gerados na simulação e apresentados na Tabela 21. Pode-se observar a ausência do azeótropo, comprovando, mais uma vez, a eficiência do propilenoglicol.

Os desvios médios relativos para fração molar da fase vapor (δ_{y_1}) e para a temperatura ($\delta_{T/K}$) foram calculados para comparação com os dados experimentais. Foi obtido o desvio de 8,65% para y_1 e 0,43% para T. Vale ressaltar que os desvios obtidos são considerados aceitáveis, uma vez que o objetivo da simulação é realizar uma descrição prévia do processo.

Diante disso, o estudo da simulação possibilitou estabelecer condições operacionais prévias para o processo de destilação extrativa para a produção de etanol anidro, aplicando propilenoglicol como solvente. O uso de softwares para a caracterização prévia da mistura a ser separada é de suma importância na indústria, permitindo predizer e aperfeiçoar o processo.

Tabela 21. Resultado dos dados de ELV apresentados pelo simulador para o sistema etanol - água - propilenoglicol.

x' etanol	y etanol	T (K)
0,0	0,0000	373,15
0,1	0,3545	367,16
0,2	0,5933	362,31
0,3	0,7481	358,66
0,4	0,8501	355,97
0,5	0,9181	354,02
0,6	0,9628	352,65
0,7	0,9877	351,86
0,8	0,9964	351,58
0,9	0,9989	351,50
1,0	1,0000	351,48

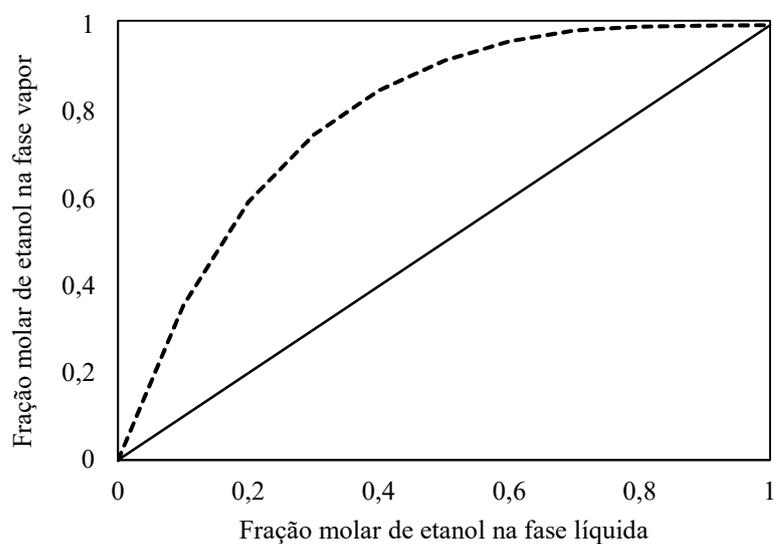


Figura 33. Curva de ELV do sistema etanol - água - propilenoglicol com os dados gerados na simulação.

7. CONCLUSÕES

Os resultados experimentais mostraram que o uso de propilenoglicol como agente de separação para o sistema etanol-água promoveu a “quebra” do azeótropo e, conseqüentemente, o enriquecimento do etanol na fase de vapor para todas as relações estudadas. A fração molar de etanol na fase vapor aumentou com o aumento do S/F, produzindo frações molares de etanol na fase vapor superiores a 0,99. Assim, pode-se favorecer a menor razão, de forma a minimizar a quantidade de solvente a ser utilizada no processo de destilação

A presença de propilenoglicol na fase líquida melhorou a volatilidade do etanol e a volatilidade relativa diminuiu à medida que a fração molar do etanol aumentou. Isso ocorreu devido à interação do solvente com água e etanol, confirmada pela diminuição do coeficiente de atividade do etanol. Na região rica em etanol, a volatilidade relativa aumentou devido à grande quantidade de etanol presente na mistura.

A energia livre de Gibbs em excesso foi maior para o sistema ternário com razão S/F de 0,50, mostrando-se mais não ideal que os demais. Isso pode ser comprovado pelo fato do aumento da quantidade de solvente na solução diminuir a interação entre o etanol e o agente de separação.

A modelagem termodinâmica do sistema etanol - água - propilenoglicol foi realizada com os modelos de NRTL e de Wilson. Os maiores desvios obtidos foram de 5,01% para y_1 e 0,48% para a temperatura, para o modelo de NRTL e de 2,76% para y_1 e 0,38% para a temperatura, para o modelo de Wilson. Ambos os modelos apresentaram boa correlação com os dados experimentais, contudo, o modelo de Wilson forneceu o melhor resultado quando comparado ao modelo de NRTL, apresentando desvios mais baixos, confirmados pelas curvas de equilíbrio. A consistência dos dados também foi avaliada, concluindo que são consistentes termodinamicamente.

A simulação do processo de destilação extrativa do sistema ternário foi feita no simulador ProSimPlus. Os resultados mostraram que uma coluna extrativa com 13 estágios é necessária para produzir um destilado com 99,6% molar em etanol. Portanto, o estudo da simulação permitiu estabelecer as condições operacionais para o processo de destilação extrativa na produção de etanol anidro, aplicando propilenoglicol como solvente.

Para trabalhos futuros, sugere-se a medida de dados de equilíbrio líquido-vapor e a modelagem termodinâmica para os sistemas binários etanol-propilenoglicol e água-propilenoglicol, visto que também não foram encontrados na literatura. A modelagem termodinâmica do sistema ternário, a partir dos parâmetros energéticos estimados para os

sistemas binários, possivelmente resultará em uma melhor correlação dos dados e na obtenção de menores desvios. Mais ainda, sugere-se o estudo do sistema etanol - água - propilenoglicol em colunas de destilação, de pratos e de recheio, e a simulação do processo envolvendo também a coluna de recuperação do solvente.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABDALA, T. O. **Análise comparativa dos processos de produção de etanol anidro**. Monografia (Graduação em Engenharia Química) – Universidade Federal de Uberlândia – Uberlândia, 2017.

AGÊNCIA INTERNACIONAL DE PESQUISA EM CÂNCER (IARC, 2018). Benzeno, 2018. Disponível em: <<https://www.inca.gov.br/exposicao-no-trabalho-e-no-ambiente/solventes/benzeno>>. Acesso 2019.

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS (ANP). Produção de etanol anidro e hidratado (m³), 2019. Disponível em: <http://www.anp.gov.br/images/DADOS_ESTADISTICOS/Producao_etanol/Producao-de-Etanol-m3.xls>. Acesso em 2019.

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS (ANP). Biocombustíveis. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/biocombustiveis>>. Acesso em 2020.

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS (ANP). Resolução ANP nº 23 de 06/07/2010. Disponível em: <<https://www.legisweb.com.br/legislacao/?id=113768>>. Acesso em 2019.

ARCE, A.; ARCE JR, A.; MARTÍNEZ-AGEITOS, J. M.; SOTO, A. Isobaric vapor–liquid equilibria of 1, 1-dimethylethoxy-butane+ methanol or ethanol+ water at 101.32 kPa. **Fluid Phase Equilibria**, v. 259, n. 1, p. 57-65, 2007. DOI: 10.1016/j.fluid.2007.01.038.

ASIM, A. M.; UROOS, M.; NAZ, S.; SULTAN, M.; GRIFFIN, G.; MUHAMMAD, N.; KHAN, A. S. Acidic ionic liquids: promising and cost-effective solvents for processing of lignocellulosic biomass. **Journal of Molecular Liquids**, v. 287, 2019, 110943. DOI: 10.1016/j.molliq.2019.110943.

AZEVEDO, E.G.; ALVES, A.M. **Engenharia de processos de separação**, IST Press, Portugal, 2017.

BARATTO, A. C.; DAMASCENO, J. C.; ALVES, J. A. P.; FILHO, T. J.; COUTO, P. R. G.; OLIVEIRA, S. P. **Avaliação de dados de medição - Guia para a expressão de incerteza de medição**, INMETRO, 2008.

BATISTA, F. R. M. **Estudo do processo de destilação alcoólica contínua: Simulação de Plantas Industriais de Produção de Álcool Hidratado, Álcool Neutro e Cachaça**. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2008.

BOLI, E.; VOUTSAS, E. Ionic liquids as entrainers for the separation of azeotropic mixtures: Experimental measurements and COSMO-RS predictions. **Chemical Engineering Science**, 2020, 115579. DOI: 10.1016/j.ces.2020.115579.

CALVAR, N.; GONZÁLEZ, B.; GÓMEZ, E.; DOMÍNGUEZ, A. Vapor-Liquid Equilibria for the Ternary System Ethanol+Water+1-Butyl-3-methyl imidazolium Chloride and the

Corresponding Binary Systems at 101.3 kPa. **Journal of Chemical & Engineering Data**, n. 51, p. 2178-2181, 2006. DOI: 10.1021/je060293x.

CALVAR, N.; GONZÁLEZ, B.; GÓMEZ, E.; DOMÍNGUEZ, A. Study of the behaviour of the azeotropic mixture ethanol–water with imidazolium-based ionic liquids. **Fluid Phase Equilibria**, n.259, p.51–56, 2007. DOI: 10.1016/j.fluid.2007.03.021.

CALVAR, N.; GONZÁLEZ, B.; GÓMEZ, E.; DOMÍNGUEZ, A. Vapor–Liquid Equilibria for the Ternary System Ethanol + Water + 1-Ethyl-3-methylimidazolium Ethylsulfate and the Corresponding Binary Systems Containing the Ionic Liquid at 101.3 kPa. **Journal of Chemical & Engineering Data**, n. 53, p. 820-825, 2008. DOI: 10.1021/je700710d.

CALVAR, N.; GONZALEZ, B.; GÓMEZ, E.; DOMÍNGUEZ, A. Vapor– liquid equilibria for the ternary system ethanol+ water+ 1-butyl-3-methylimidazolium methylsulfate and the corresponding binary systems at 101.3 kPa. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 54, n. 3, p. 1004-1008, 2009. DOI: 10.1021/je800828y.

CALVAR, N.; GÓMEZ, E.; GONZÁLEZ, B.; DOMÍNGUEZ, A. Experimental Vapor Liquid Equilibria for the Ternary System Ethanol+ Water+ 1-Ethyl-3-methyl pyridinium Ethylsulfate and the Corresponding Binary Systems at 101.3 kPa: Study of the Effect of the Cation. **Journal of Chemical & Engineering Data**, n. 55, p. 2786–2791, 2010. DOI: 10.1021/je900998f.

CHANG, C. W.; HSIUNG, T. L.; LUI, C. P.; TU, C. H. Densities, surface tensions, and isobaric vapor–liquid equilibria for the mixtures of 2-propanol, water, and 1, 2-propanediol. **Fluid Phase Equilibria**, n. 389, p. 28-40, 2015. DOI: 10.1016/j.fluid.2014.12.040.

CHEN, L.; CHEN, J.; SONG, Z.; CUI, G.; XU, Y.; WANG, X.; LIU, J. Densities, viscosities, and excess properties of binary mixtures of two imidazolide anion functionalized ionic liquids with water at T = (293.15 to 313.15) K. **Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 91, p. 292–300, 2015. DOI: 10.1016/j.jct.2015.08.010.

CHEQUIN, B. G. **A agroindústria canavieira em São Paulo: da intervenção estatal à organização empresarial (1933 – 2010)**. Dissertação (Mestrado em História Econômica) – Universidade de São Paulo, São Paulo, 2018.

DASARI, M. A.; KIATSIMKUL, P. P.; SUTTERLIN, W. R.; SUPPES, G. J. Low-pressure hydrogenolysis of glycerol to propylene glycol. **Applied Catalysis A: General**, v. 281, n. 1-2, p. 225-231, 2005. DOI: 10.1016/j.apcata.2004.11.033.

DEBOÇAM, M. H. S.; DA SILVA, H. S. T.; MARRA, E. B.; NETO, M. R. F.; PEREIRA, C. D. S. S. **Simulação do processo de destilação extrativa do etanol utilizando dipropilenoglicol**. Brazilian Journal of Production Engineering, v. 5, n. 2, p. 170-180, 2019.

DENG, D.; WANG, R.; ZHANG, L.; GE, Y.; JI, J. Vapor-Liquid Equilibrium Measurements and Modeling for Ternary System Water + Ethanol + 1-Butyl-3- methylimidazolium Acetate. **Chinese Journal of Chemical Engineering**, n.19, p.703- 708, 2011.

DIAS, R. M. **Estudo de equilíbrio líquido-vapor de soluções hidroetanólicas contendo frutose**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de São Carlos, São Carlos – São Paulo, 2016.

DIAS, R. M.; CHIAVONE-FILHO, O.; BERNARDO, A.; GIULIETTI, M. Vapour-liquid equilibria for (water+ ethanol+ fructose): Experimental data and thermodynamic modelling. **Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 115, p. 27-33, 2017. DOI: 10.1016/j.jct.2017.07.021.

EMPRESA DE PESQUISA E ENERGIA (EPE), Análise Da Conjuntura De Biocombustíveis, Ministério de Minas e Energia, 2019. Disponível em: <http://epe.gov.br/sites-pt/publicacoes-dados-abertos/publicacoes/PublicacoesArquivos/publicacao-402/An%C3%A1lise_de_Conjuntura_Ano%202018.pdf>. Acesso em 2019.

ERRICO, M.; RONG, B. G. Synthesis of new separation processes for bioethanol production by extractive distillation. **Separation and purification technology**, v. 96, p. 58-67, 2012. DOI: 10.1016/j.seppur.2012.05.022.

EUSTÁCIO, R. S.; SILVA, L. F.; SOUZA, C.; MENDES, M. F.; NETO, M. R. F.; PEREIRA, C. S. S. Simulação do processo de destilação da mistura etanol-óleo fúsel utilizando o simulador de processos ProSimPlus. **Revista Eletrônica TECCEN**, v. 11, n. 1, p. 61-67, 2018. DOI: 10.21727/teccen.v11i1.1165.

FELIX, L. S.; VIEIRA, M. M.; MEIRELES, V. C. V.; MELO, E. J.; SILVA, J. I. S. **Simulação do uso do líquido iônico 1-butil-3-metilimidazólio-tetrafluoroborato para produção de bioetanol anidro com o Aspen Plus**. In: Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica, Uberlândia – Minas Gerais. Anais do Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica, 2019.

FIGUEROA, J. E. J. **Análise e otimização do processo de obtenção de etanol anidro, empregando líquidos iônicos**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Faculdade de Engenharia Química da Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2011.

FREITAS, I. C. **Obtenção do propilenoglicol a partir do glicerol utilizando hidrogênio gerado in situ**. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2013.

FURTER, W. F.; COOK, R. A. Salt effect in distillation: a literature review. **International Journal of Heat and Mass Transfer**, v. 10, n. 1, p. 23-36, 1967. DOI: 10.1016/0017-9310(67)90181-0.

GE, Y.; ZHANG, L.; YUAN, X.; GENG, W.; JI, J. Selection of ionic liquids as entrainers for separation of (water + ethanol). **Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 40, p. 1248-1252, 2008. DOI: 10.1016/j.jct.2008.03.016.

GENG, W.; ZHANG, L.; DENG, D.; GE, Y.; JI, J. Experimental measurement and modeling of vapor-liquid equilibrium for the ternary system water+ethanol+1-butyl- 3-methylimidazolium chloride. **Journal of Chemical & Engineering Data**, n.55, p.1679-1683, 2010. DOI: 10.1021/jc900723v.

GIL, I. D.; GÓMEZ, J. M.; RODRÍGUEZ, G. Control of an extractive distillation process to dehydrate ethanol using glycerol as entrainer. **Computers & Chemical Engineering**, v. 39, p. 129-142, 2012. DOI: 10.1016/j.compchemeng.2012.01.006.

GMEHLING, V. J.; ONKEN, U.; ARLT, W.; FRANKFURT, M. Vapor-liquid equilibrium data collection, aqueous-organic system (suppl.1), **Dechema**, vol.1, part 1a, 1981.

GOMIS, V.; FONT, A.; PEDRAZA, R.; SAQUETE, M. D. Isobaric vapor-liquid and vapor-liquid-liquid equilibrium data for the system water + ethanol + cyclohexane. **Fluid Phase Equilibria**, v. 235, n.1, p. 7-10, 2005. DOI: 10.1016/j.fluid.2005.07.015.

GOMIS, V.; FONT, A.; SAQUETE, M. D. Vapor-liquid-liquid and vapor-liquid equilibrium of the system water+ ethanol+ heptane at 101.3 kPa. **Fluid Phase Equilibria**, v. 248, n. 2, p. 206-210, 2006. DOI: 10.1016/j.fluid.2006.08.012.

GOMIS, V.; FONT, A.; PEDRAZA, R.; SAQUETE, M. D. Isobaric vapor-liquid and vapor-liquid-liquid equilibrium data for the water-ethanol-hexane system. **Fluid Phase Equilibria**, v. 259, n.1, p. 66-70, 2007. DOI: 10.1016/j.fluid.2007.04.011.

GUEDES, B. P. **Análise da sensibilidade e do comportamento dinâmico de uma coluna de destilação azeotrópica não-Convencional**. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processos) - Centro de Ciências e Tecnologia, Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, 2006.

GUTIERREZ-HERNANDEZ, J. P. **Extractive distillation with ionic liquids as solvents: selection and conceptual process design**. Technische Universiteit Eindhoven, Eindhoven, 2013. DOI: 10.6100/IR751728.

HENLEY, E. J., SEADER, J. D. **Equilibrium-stage separation operations in Chemical Engineering**. John Wiley & Sons, New York, 1981.

INCHEM. INTERNATIONAL PROGRAMME ON CHEMICAL SAFETY. IPCS INCHEM HOME, 1994. Disponível em: <<http://www.inchem.org/documents/pims/chemical/pim443.htm#PartTitle:3.%20%20PHYSICO-CHEMICAL%20PROPERTIES>>. Acesso em 2019.

ITO, V. M. **Otimização de colunas de destilação complexas**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2002.

JULIÃO, I. B.; MENDES, M. F.; BESSA, M. V.; SOUZA, P. A. P. **Equilíbrio líquido-vapor do sistema isopropanol-água-glicerol à pressão atmosférica**. In: X Congresso Brasileiro de Termodinâmica Aplicada, Nova Friburgo – Rio de Janeiro. Anais do Congresso Brasileiro de Termodinâmica Aplicada, 2019.

JÚNIOR, C. J. C. **Síntese de um processo de conversão de glicerol em propilenoglicol utilizando o Software Hysys®**. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharel em Engenharia Química) - Universidade Federal do Ceará, 2010.

JUNQUEIRA, T.L. **Simulação de colunas de destilação convencional, extrativa e azeotrópica no processo de produção de bioetanol através da modelagem de não-equilíbrio e da modelagem de estágio de equilíbrio com eficiência**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2010.

JURADO, L. V. A.; SILVA, C.S.; MENDES, M. F. **Análise do equilíbrio líquido-vapor do sistema etanol-água na presença de sais e dois líquidos iônicos a pressão atmosférica.** In: Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica, São Carlos – São Paulo. Anais do Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica, 2017.

KOHLLEPP, G. Análise da situação da produção do etanol e do biodiesel no Brasil. **Estudos Avançados**, n. 24, p. 223-253, 2010.

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. DOI: 10.1016/j.rser.2010.03.015.

LAI, H. S.; LIN, Y. F.; TU, C. H. Isobaric (vapor + liquid) equilibria for the ternary system of (ethanol + water + 1,3-propanediol) and three constituent binary systems at P = 101.3 kPa. **Journal of Chemical Thermodynamics**, n. 68, p. 13-19, 2014. DOI: 10.1016/j.jct.2013.08.020.

LEAL, C. **Estudo do equilíbrio líquido-vapor do sistema ternário etanol-água-1-etil-3-metilimidazólio etilsulfato.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Instituto de Tecnologia, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, 2015.

LEAL, C.; MAHIAS, G. B.; MAGALHÃES, W.; MENDES, M. F. Measurement of vapor-liquid equilibrium for ethanol-water-calcium nitrate at normal pressure. **Revista de Ciências Exatas**, v. 34, p. 87-92, 2015.

LEE, F.M.; PAHL, R.H. Solvent screening study and conceptual extractive distillation process to produce anhydrous ethanol from fermentation broth. **Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development**, v. 24, n. 1, p. 168-172, 1985. DOI: 10.1021/i200028a029.

LIDE, D. R. (ed.). **CRC Handbook of chemistry and physics.** CRC press, v. 85, 2004.

LIGERO, E. L.; RAVAGNI, T. M. K. Dehydration of ethanol with salt extractive distillation—a comparative analysis between processes with salt recovery. **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**, v. 42, n. 7, p. 543-552, 2003. DOI: 10.1016/S0255-2701(02)00075-2.

LLANO-RESTREPO, M.; AGUILAR-ARIAS, J. Modeling and simulation of saline extractive distillation columns for the production of absolute ethanol. **Computer & Chemical Engineering**, v. 27, n. 4, p. 527-549, 2003. DOI: 10.1016/S0098-1354(02)00215-6.

MATUGI, K. **Produção de etanol anidro por destilação extrativa utilizando soluções salinas e glicerol.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2013.

MATZKE, M.; STOLTE, S.; ARNING, J.; UEBERS, U.; FILSER, J. Ionic liquids in soils: effects of different anion species of imidazolium based ionic liquids on wheat (*Triticum aestivum*) as affected by different clay minerals and clay concentrations. **Ecotoxicology**, v. 18, p. 197-203, 2009. DOI: 10.1007/s10646-008-0272-3.

MERCK. THE MERCK INDEX. Royal Society of Chemistry, 2013. Disponível em: <<https://www.rsc.org/Merck-Index/monograph/m9238/propylene%20glycol?q=unauthorize>>. Acesso em: 2019.

MERCK. **Ficha de Informações de Segurança de Produtos Químicos – FISPQ: Glicerol**, 2017.

MERCK. **Ficha de Informações de Segurança de Produtos Químicos – FISPQ: 1,3 Propanodiol**, 2017.

MERCK. **Ficha de Informações de Segurança de Produtos Químicos – FISPQ: Dipropilenoglicol (mistura dos isômeros)**, 2018.

MERCK. **Ficha de Informações de Segurança de Produtos Químicos – FISPQ: Etilenoglicol**, 2018.

MORAES, A. P. B. **O etanol como instrumento de desenvolvimento na política energética brasileira**. Tese (Doutorado em Direito Político e Econômico) - Universidade Presbiteriana Mackenzie, São Paulo, 2018.

MOREIRA, E. F. P. **Evolução e perspectivas do comércio internacional de açúcar e álcool**. Tese (Doutorado em Ciências Sociais) – Pontifícia Universidade Católica de São Paulo, São Paulo, 2007.

NAKAGAWA, Y.; TOMISHIGE, K. Heterogeneous catalysis of the glycerol hydrogenolysis. **Catalysis Science & Technology**, v. 1, p. 179-190, 2011. DOI: 10.1039/C0CY00054J.

NAVARRETE-CONTRERAS, S.; SÁNCHEZ-IBARRA, M.; BARROSO-MUÑOZ, F. O.; HERNÁNDEZ, S.; CASTRO-MONTOYA, A. J. Use of glycerol as entrainer in the dehydration of bioethanol using extractive batch distillation: Simulation and experimental studies. **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**, v. 77, p. 38-41, 2014. DOI: 10.1016/j.cep.2014.01.003.

NEAGU, M.; CURSARU, D. Bioethanol dehydration by extractive distillation with propylene glycol entrainer. **Revista de Chimie**, v. 64, n.1, p. 92-94, 2013.

NETO, J. E. B. **Biorrefino da glicerina para a produção de ácido glicérico e propilenoglicol**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2012.

NETO, O. B. **Integração das principais tecnologias de obtenção de etanol através do processamento de celulose (2ª geração) nas atuais usinas de processamento de cana-de-açúcar (1ª geração)**. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Sistemas) – Universidade de São Paulo, São Paulo, 2009.

NEVES, T. G.; VILLAR, S. B. B. L.; FREITAS, H. F. S.; BRITO, R. P. **Obtenção de bioetanol anidro via destilação extrativa utilizando glicerol e etilenoglicol como solventes**. In: Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica, Fortaleza - Ceará. Anais do Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica, 2016.

NIGAM, P. S.; SINGH, A. Production of liquid biofuels from renewable resources. **Progress in energy and combustion science**, v. 37, n. 1, p. 52-68, 2011. DOI: 10.1016/j.peccs.2010.01.003.

OLIVEIRA, A. C.; GON, T. C. R.; MARRAFON, R. D.; REIS, M. H. M. **Simulação do processo de destilação extrativa para Produção de álcool anidro com diferentes solventes**. In: Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica, Uberlândia – Minas Gerais. Anais do Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica, 2009.

PAN, Q.; LI, J.; SHANG, X.; MA, S.; LIU, J.; SUN, M.; SUN, L. Controllability, energy-efficiency, and safety comparisons of different control schemes for producing n-butyl acetate in a reactive dividing wall column. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 58, n. 22, p. 9675-9689, 2019. DOI: 10.1021/acs.iecr.9b01321.

PEITER, G. C.; ALVES, H. J.; SEQUINEL, R.; BAUTITZ, I. R. Alternativas para o uso do glicerol produzido a partir do biodiesel. **Revista Brasileira de Energias Renováveis**, v. 5, n. 4, p. 519-537, 2016.

PENG, Y.; LU, X.; LIU, B.; ZHU, J. Separation of azeotropic mixtures (ethanol and water) enhanced by deep eutectic solvents. **Fluid Phase Equilibria**, v. 448, p. 128-134, 2017. DOI: 10.1016/j.fluid.2017.03.010.

PEREIRO, A. B.; ARAÚJO, J. M. M.; ESPERANÇA, J. M. S. S.; MARRUCHO, I. M.; REBELO, L. P. N. Ionic liquids in separations of azeotropic systems – A review. **Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 46, p. 2-28, 2012. DOI: 10.1016/j.jct.2011.05.026.

PERRY, R. H.; GREEN, D. W.; MALONEY, J. O. **Perry's handbook of chemical engineering**. Perry's Handbook of Chemical Engineering, 1997.

PINTO, R. T. P.; WOLF-MACIEL, M. R.; LINTOMEN, L. Saline extractive distillation process for ethanol purification. **Computers and Chemical Engineering**, v. 24, p. 1689-1694, 2000. DOI: 10.1016/S0098-1354(00)00455-5.

PLA-FRANCO, J.; LLADOSA, E.; LORAS, S.; MONTÓN, J.B. Phase equilibria for the ternary systems ethanol + water + ethyleneglycol or glycerol at 101.3 kPa. **Fluid Phase Equilibria**, n. 341, p. 54-60, 2013. DOI: 10.1016/j.fluid.2012.12.022.

POLING, B. E.; PRAUSNITZ, J. M.; O'CONNELL, J. P. **The Properties of Gases and Liquids**. New York: McGraw-Hill, v. 5, 2001.

PRAUSNITZ, J. M.; LICHTENTHALER, R. N.; DE AZEVEDO, E. G. **Molecular thermodynamics of fluid-phase equilibria**. Pearson Education, 1998.

PROSIMPLUS. ProSimPlus Library (Standard version + rate base option), 2016. Disponível em: <<http://www.prosim.net/bibliotheque/File/Brochures/Unit-Operations-ProSimPlus-Library-3-5-11.pdf>>. Acesso em 2019.

RAMIREZ-MARQUEZ, C.; SEGOVIA-HERNÁNDEZ, J. G.; HERNANDEZ, S.; ERRICO, M.; RONG, B. G. Dynamic behavior of alternative separation processes for ethanol dehydration

by extractive distillation. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 52, n. 49, p. 17554-17561, 2013. DOI: 10.1021/ie402834p.

RAVAGNANI, M. A. S. S.; REIS, M. H. M.; FILHO, R. M.; WOLF-MACIEL, M. R. Anhydrous ethanol production by extractive distillation: A solvent case study. **Process Safety and Environmental Protection**, n. 88, p. 67–73, 2010. DOI: 10.1016/j.psep.2009.11.005.

REID, R. C.; PRAUSNITZ, J. M.; POLING, B. E. **The properties of gases and liquids**. 1987.

REIS, A. S. **Ligações hidrogênio no cotidiano – uma contribuição para o ensino de química**. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2008.

RENON, H.; PRAUSNITZ, J. M. Local compositions in thermodynamic excess functions for liquid mixtures. **AIChE Journal**, v. 14, n. 1, p. 135-144, 1968. DOI: 10.1002/aic.690140124.

RIDDICK, J. A.; BUNGER, W. B.; SAKANO, T. K. **Organic solvents: physical properties and methods of purification**, 1986.

SALAZAR, K. J. M. **Uso de água e análise exergética na produção integrada de etanol de primeira e segunda geração a partir da cana-de-açúcar**. Dissertação (Mestrado em Planejamento de Sistemas Energéticos – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2012.

SANTOS, J. A. **Simulação do sistema de pré-resfriamento de uma planta de fracionamento de ar utilizando os simuladores DWSIM e CHEMSEP**. Monografia (Graduação em Engenharia Mecânica) – Universidade Federal do Espírito Santo – Vitória, 2015.

SANTOS, M. C. R. **Quantificação e remoção de íons de cobre em aguardente de cana-de-açúcar**. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos) - Escola de Engenharia Mauá do Centro Universitário do Instituto Mauá de Tecnologia, São Caetano do Sul, 2009.

SARA, M.; ROUISSI, T.; BRAR, S. K.; BLAIS, J. F. Propylene Glycol: An Industrially Important C3 Platform Chemical. In: Platform Chemical Biorefinery. **Elsevier**, p. 77-100, 2016. DOI: 10.1016/B978-0-12-802980-0.00005-5.

SILVA, C.S. **Equilíbrio líquido-vapor do sistema ternário etanol + água + 1-etil-3-metilimidazólio cloreto: experimental e modelagem termodinâmica**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Instituto de Tecnologia, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, 2016.

SILVA, C. S.; MOREIRA, M. C.; SOUZA, W. L. R.; MENDES, M. F. **Equilíbrio líquido-vapor do sistema etanol-água-glicerol: medidas experimentais a baixa pressão**. In: Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica, Vassouras – Rio de Janeiro. Anais do Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica, 2013.

SILVA, L. F.; EUSTACIO, R. S.; FRAGUAS NETO, M.R.; SILVA, C.S.; MENDES, M. F.; PEREIRA, C.S.S. Simulation of the Extractive Distillation Process of Ethanol-Water-Propylene Glycol System. **Journal of Thermodynamics & Catalysis**, v. 08, p. 1-5, 2017. DOI: 10.4172/2157-7544.1000191.

SIMONELLI, G.; MAI, B. F.; VICHELO, D. R. S.; DE MARCHI, H. F.; DE CARVALHO, R. F. Simulação do controle de uma coluna de destilação descontínua utilizando o Scilab. **Engevista**, v. 19, n. 2, p. 498-519, 2017. DOI: 10.22409/engevista.v19i2.870.

SIQUEIRA, R. N. C. **Modelagem termodinâmica de escórias contendo TiO₂: modelo químico modificado de Kapoor-Frohberg-Gaye**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) – Departamento de Ciência dos Materiais e Metalurgia da PUC-Rio, Rio de Janeiro, 2005.

SMITH, J. M.; VAN NESS, H. C.; ABBOTT, M. M. **Introdução à Termodinâmica da Engenharia Química**. 7^o ed, Rio de Janeiro, LTC Editora, 2005.

SOARES, R. B. **Estudo da destilação extrativa salina em coluna recheada para a produção de etanol**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Instituto de Tecnologia, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, 2010.

SOARES, R. B.; PESSOA, F. L. P.; MENDES, M. F. Dehydration of ethanol with different salts in a packed distillation column. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 93, n. 14, 2015. DOI: 10.1016/j.psep.2014.02.012.

SOLOMONS, T.W.G & FRYHLE, C. **Química Orgânica**, vol. 1, LTC Editora, Rio de Janeiro, RJ, 2005.

SOUZA, W. L. R. **Estudo do desempenho de uma coluna de destilação recheada na produção de etanol anidro usando glicerol como solvente**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Instituto de tecnologia, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, 2012.

SOUZA, W. L. R.; SILVA, C. S.; MELEIRO, L. A. C.; MENDES, M. F. Vapor-liquid equilibrium of the (water + ethanol + glycerol) system: Experimental and modelling data at normal pressure. **Journal of Chemical Thermodynamics**, n. 67, p. 106-111, 2013. DOI: 10.1016/j.jct.2013.07.012.

STATISTICA. Fuel ethanol production worldwide in 2018, by country (in million gallons), 2019. Disponível em: <<https://www.statista.com/statistics/281606/ethanol-production-in-selected-countries/>>. Acesso em 2020.

TAN, T. C.; GAN, S. H. Vapour–liquid equilibrium of water/ethanol/1-butanol/salt: prediction and experimental verification. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 83, n. 12, p. 1361-1371, 2005. DOI: 10.1205/cherd.04206.

TAN, T. C.; TAN, R.; SOON, L. H.; ONG, S. H. P. Prediction and experimental verification of the effect of salt on the vapour–liquid equilibrium of ethanol/1-propanol/water mixture. **Fluid Phase Equilibria**, v. 234, n. 1-2, p. 84-93, 2005. DOI: 10.1016/j.fluid.2005.05.019.

THAKUR, A.; JUGLAN, K. C.; KUMAR, H.; KAUR, K. Investigation on molecular interaction of glycols in methanol solutions of methylparaben (methyl 4–hydroxybenzoate) at different temperatures through thermo-acoustical analysis. **Journal of Molecular Liquids**, v. 288, 111014, 2019. DOI: 10.1016/j.molliq.2019.111014.

TSANAS, C.; TZANI, A.; PAPADOPOULOS, A.; DETSI, A.; VOUTSAS, E. Ionic liquids as entrainers for the separation of the ethanol/water system. **Fluid Phase Equilibria**, n.379, p.148–156, 2014. DOI: 10.1016/j.fluid.2014.07.022.

VAN NESS, H. C. Thermodynamics in the treatment of vapor/liquid equilibrium (VLE) data. **Pure and Applied Chemistry**, v. 67, n. 6, p. 859-872, 1995. DOI: 10.1351/pac199567060859.

WIDAGDO, S.; SEIDER, W. D. Azeotropic Distillation. **AIChE Journal**, v. 42, n. 1, p. 96-130, Janeiro 1996. DOI: 10.1002/aic.690420110.

WILSON, G. M. Vapor-liquid equilibrium. XI. A new expression for the excess free energy of mixing. **Journal of the American Chemical Society**, v. 86, n. 2, p. 127-130, 1963. DOI: 10.1021/ja01056a002.

ZAOUI-DJELLOUL-DAOUADJI, M.; MOKBEL, I.; BAHADUR, I.; NEGADI, A.; JOSE, J.; RAMJUGERNATH, D.; EBENSO, E. E.; NEGADI, L. Vapor-liquid equilibria, density and sound velocity measurements of (water or methanol or ethanol+ 1, 3-propanediol) binary systems at different temperatures. **Thermochimica Acta**, v. 642, p. 111-123, 2016. DOI: 10.1016/j.tca.2016.09.005.

ZHANG, Z.; JIA, P.; HUANG, D.; LV, M.; DU, Y.; LI, W. Vapor–Liquid Equilibrium for Ternary and Binary Mixtures of Tetrahydrofuran, Cyclohexane, and 1, 2-Propanediol at 101.3 kPa. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 58, n. 11, p. 3054-3060, 2013. DOI: 10.1021/je4004993.

ZHAO, J.; DONG, C.; LI, C.; MENG, H.; WANG, Z. Isobaric vapor–liquid equilibria for ethanol–water system containing different ionic liquids at atmospheric pressure. **Fluid Phase Equilibria**, v. 242, n. 2, p. 147–153, 2006. DOI: 10.1016/j.fluid.2006.01.023.

ZHENG, Y.; CHEN, X.; SHEN, Y. Commodity chemicals derived from glycerol, an important biorefinery feedstock. **Chemical Reviews**, v. 108, n. 12, p. 5253- 5277, 2008. DOI: 10.1021/cr068216s.

ZHOU, C. H. C.; BELTRAMINI, J. N.; FAN, Y. X.; LU, G. M. Chemoselective catalytic conversion of glycerol as a biorenewable source to valuable commodity chemicals. **Chemical Society Reviews**, v. 37, n. 3, p. 527-549, 2008. DOI: 10.1039/B707343G.

ZHU, Z.; RI, Y.; LI, M.; JIA, H.; WANG, Y.; WANG, Y. Extractive distillation for ethanol dehydration using imidazolium-based ionic liquids as solvents. **Chemical Engineering and Processing-Process Intensification**, v. 109, p. 190-198, 2016. DOI: 10.1016/j.cep.2016.09.009.

ANEXO A. Cálculo do Ponto de Bolha em T

A metodologia para o cálculo do ponto de bolha em T foi feita conforme proposto por Smith e Van Ness (2005). Como o interesse deste trabalho está ligado a problemas que podem ser tratados sob baixas pressões, a abordagem de equilíbrio líquido-vapor $\gamma - \phi$ foi estabelecida. A fase vapor pode ser considerada ideal, visto que os dados foram medidos a pressão atmosférica. Diante disso, o coeficiente de fugacidade pode ser considerado igual a 1.

De posse dos dados de pressão ($P = 101,3$ kPa) e da fração molar da fase líquida (x), foi calculada a temperatura (T) e fração molar da fase vapor (y). Como a temperatura é desconhecida, a interação é controlada pela mesma, sendo necessária uma estimativa inicial, em que a temperatura de saturação é calculada pela equação modificada de Antoine, conforme apresentada na Equação 21. A temperatura de chute é dada pela Equação 22.

$$T_i^{sat} = \frac{B_i}{A_i - \ln P} - C_i \quad (21)$$

$$T = \sum_{i=1}^N x_i T_i^{sat} \quad (22)$$

Com o valor de temperatura inicial, é possível calcular os parâmetros dos modelos termodinâmicos e os coeficientes de atividade, conforme foi mencionado na seção 4.1. Em seguida, calculou-se as pressões de saturação de cada componente. As pressões de saturação dependem fortemente da temperatura, no entanto, a razão entre as pressões de vapor não dependem tanto da temperatura, como apresentada na Equação 23.

$$P_j^{sat} = \frac{P}{\sum_i (x_i \cdot y_i) \left(\frac{P_i^{sat}}{P_j^{sat}} \right)} \quad (23)$$

O somatório é feito sobre a espécie escolhida, a espécie j . Conhecendo-se P_j^{sat} , um valor de temperatura correspondente pode ser encontrado, com uso da equação 21. Neste momento, avalia-se a diferença entre a nova temperatura calculada e a temperatura anterior (ΔT). O processo iterativo permanece até que $\Delta T \leq 10^{-2}$. Após o processo iterativo, é possível calcular a fração molar da fase vapor, através da lei de Raoult Modificada, apresentada na Equação 5.

ANEXO B. Curvas de ELV do sistema etanol – água - propilenoglicol

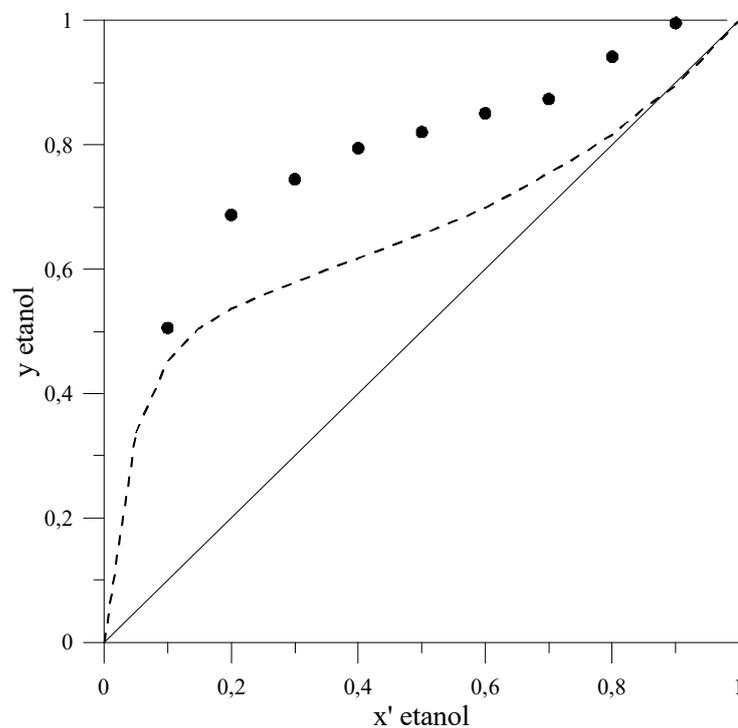


Figura 34. Curva de ELV do sistema etanol - água - propilenoglicol: -----: sistema binário etanol-água (GMEHLING *et al.*, 1981); ●: dados experimentais para S/F=0,10.

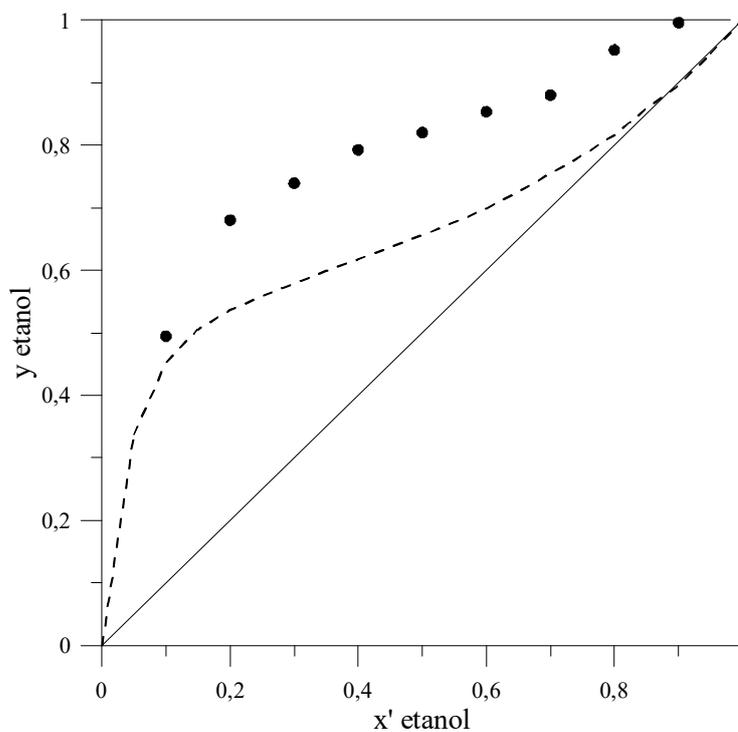


Figura 35. Curva de ELV do sistema etanol - água - propilenoglicol: -----: sistema binário etanol-água (GMEHLING *et al.*, 1981); ●: dados experimentais para S/F=0,20.

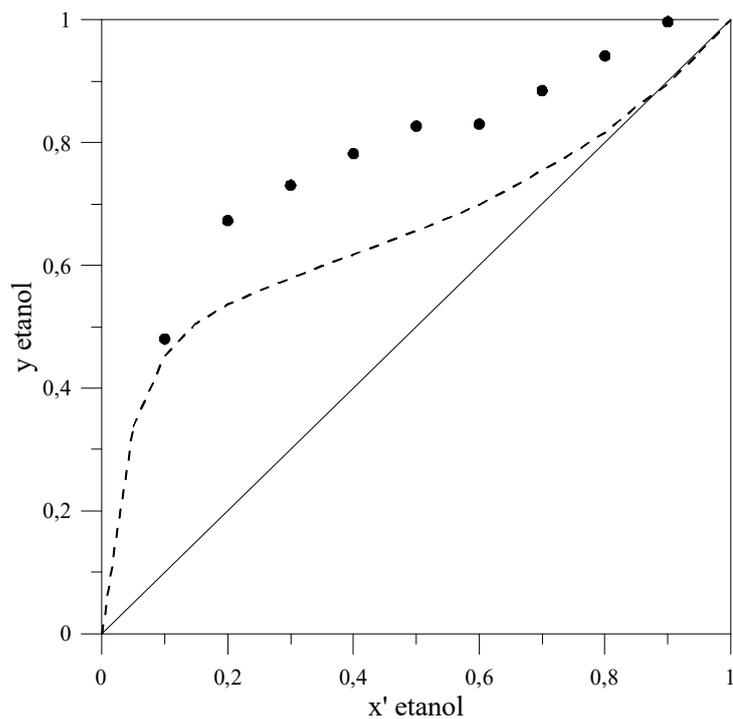


Figura 36. Curva de ELV do sistema etanol - água - propilenoglicol: -----: sistema binário etanol-água (GMEHLING *et al.*, 1981); ●: dados experimentais para S/F=0,50.

ANEXO C: Dados de ELV do sistema etanol + água (GMEHLING *et al.*, 1981)

Tabela 22. Dados de ELV do sistema etanol-água (Adaptado de GMEHLING *et al.*, 1981).

x etanol	y etanol	T (K)
0,00	0,0000	373,15
0,05	0,3372	363,15
0,10	0,4521	359,08
0,15	0,5056	357,12
0,20	0,5359	356,05
0,25	0,5589	355,29
0,30	0,5794	354,67
0,35	0,5987	354,14
0,40	0,6177	353,67
0,45	0,6371	353,25
0,50	0,6558	352,90
0,55	0,6765	352,57
0,60	0,6986	352,28
0,65	0,7250	352,00
0,70	0,7550	351,75
0,75	0,7840	351,57
0,80	0,8167	351,45
0,85	0,8591	351,37
0,90	0,8959	351,35
0,95	0,9474	351,39
1,00	1,0000	351,48

ANEXO D: Massa específica das amostras da fase vapor para as razões S/F de 0,10; 0,20 e 0,50.

Tabela 23. Massa específica das amostras da fase vapor para as razões S/F de 0,10; 0,20 e 0,50.

x'_1	Massa específica ρ (g/cm ³)		
	S/F= 0,10	S/F= 0,20	S/F= 0,50
0,10	0,8918	0,8941	0,8972
0,20	0,8546	0,8561	0,8575
0,30	0,8434	0,8444	0,8461
0,40	0,8337	0,8341	0,8361
0,50	0,8287	0,8289	0,8276
0,60	0,8231	0,8225	0,8270
0,70	0,8187	0,8175	0,8167
0,80	0,8061	0,8043	0,8062
0,90	0,7963	0,7962	0,7961

ANEXO E: Dados de ELV do sistema etanol + água: experimental (Lai *et al.*, 2014) e calculados pelo modelo de Wilson

Tabela 24. Dados de ELV do sistema etanol-água: experimental (LAI *et al.*, 2014) e calculados pelo modelo de Wilson.

x etanol	Experimental (Lai <i>et al.</i> , 2014)		Calculado	
	y etanol	T (K)	y etanol	T (K)
0,000	0,000	373,15	0,000	373,15
0,015	0,139	369,27	0,145	369,20
0,035	0,261	365,61	0,263	365,64
0,100	0,436	359,79	0,433	359,93
0,183	0,525	356,66	0,516	356,97
0,292	0,585	354,88	0,576	355,04
0,394	0,611	353,89	0,619	353,87
0,501	0,648	353,06	0,662	352,93
0,543	0,669	352,73	0,680	352,62
0,631	0,714	352,04	0,721	352,05
0,749	0,781	351,67	0,787	351,50
0,794	0,814	351,64	0,816	351,36
0,848	0,855	351,40	0,855	351,26
0,899	0,898	351,33	0,897	351,25
0,949	0,946	351,37	0,944	351,31
1,00	1,000	351,45	1,000	351,48

**ANEXO F: Dados de ELV do sistema etanol - água - propilenoglicol obtidos na
modelagem termodinâmica (NRTL)**

Tabela 25. Dados de ELV do sistema etanol - água - propilenoglicol obtidos na modelagem termodinâmica pelo modelo de NRTL para razão S/F=0,10.

x etanol	y etanol	T (K)
0,00	0,0000	373,15
0,05	0,3844	365,53
0,10	0,5248	360,97
0,15	0,6031	358,55
0,20	0,6577	357,07
0,25	0,7011	356,08
0,30	0,7383	355,36
0,35	0,7716	354,80
0,40	0,8020	354,35
0,45	0,8300	353,98
0,50	0,8559	353,66
0,55	0,8798	353,38
0,60	0,9020	353,14
0,65	0,9223	352,92
0,70	0,9409	352,72
0,75	0,9576	352,53
0,80	0,9723	352,35
0,90	0,9938	352,15
1,00	1,0000	351,48

Tabela 26. Dados de ELV do sistema etanol - água - propilenoglicol obtidos na modelagem termodinâmica pelo modelo de NRTL para razão S/F=0,20.

x etanol	y etanol	T (K)
0,00	0,0000	373,15
0,05	0,3702	365,22
0,10	0,4998	361,02
0,15	0,5709	358,88
0,20	0,6209	357,61
0,25	0,6615	356,75
0,30	0,6978	356,10
0,35	0,7315	355,56
0,40	0,7638	355,09
0,45	0,7948	354,66
0,50	0,8246	354,25
0,55	0,8531	353,85
0,60	0,8800	353,45
0,65	0,9051	353,07
0,70	0,9281	352,68
0,75	0,9485	352,32
0,80	0,9659	352,00
0,90	0,9904	351,67
1,00	1,0000	351,48

Tabela 27. Dados de ELV do sistema etanol - água - propilenoglicol obtidos na modelagem termodinâmica pelo modelo de NRTL para razão S/F=0,50.

x etanol	y etanol	T (K)
0,00	0,0000	373,15
0,05	0,3481	366,83
0,10	0,4706	363,00
0,15	0,5384	361,09
0,20	0,5872	359,95
0,25	0,6284	359,16
0,30	0,6664	358,53
0,35	0,7031	357,98
0,40	0,7393	357,47
0,45	0,7751	356,96
0,50	0,8100	356,44
0,55	0,8437	355,89
0,60	0,8755	355,32
0,65	0,9047	354,73
0,70	0,9305	354,13
0,75	0,9524	353,53
0,80	0,9700	352,97
0,90	0,9921	352,23
1,00	1,0000	351,48

ANEXO G: Dados de ELV do sistema etanol - água - propilenoglicol obtidos na modelagem termodinâmica (Wilson)

Tabela 28. Dados de ELV do sistema etanol - água - propilenoglicol obtidos na modelagem termodinâmica pelo modelo de Wilson para razão S/F=0,10.

x etanol	y etanol	T (K)
0,00	0,0000	373,15
0,05	0,3148	369,35
0,10	0,5077	362,64
0,15	0,6027	359,06
0,20	0,6607	356,93
0,25	0,7018	355,57
0,30	0,7339	354,67
0,35	0,7608	354,04
0,40	0,7844	353,60
0,45	0,8058	353,30
0,50	0,8258	353,09
0,55	0,8449	352,96
0,60	0,8632	352,88
0,65	0,8809	352,86
0,70	0,8984	352,85
0,75	0,9156	352,88
0,80	0,9326	352,93
0,90	0,9663	353,10
1,00	1,0000	351,48

Tabela 29. Dados de ELV do sistema etanol - água - propilenoglicol obtidos na modelagem termodinâmica pelo modelo de Wilson para razão S/F=0,20.

x etanol	y etanol	T (K)
0,00	0,0000	373,15
0,05	0,3007	370,67
0,10	0,5013	363,72
0,15	0,6009	359,92
0,20	0,6605	357,71
0,25	0,7020	356,34
0,30	0,7340	355,46
0,35	0,7606	354,86
0,40	0,7840	354,47
0,45	0,8052	354,20
0,50	0,8251	354,03
0,55	0,8439	353,94
0,60	0,8622	353,89
0,65	0,8800	353,88
0,70	0,8975	353,92
0,75	0,9147	353,98
0,80	0,9318	354,06
0,90	0,9659	354,28
1,00	1,0000	351,48

Tabela 30. Dados de ELV do sistema etanol - água - propilenoglicol obtidos na modelagem termodinâmica pelo modelo de Wilson para razão S/F=0,50.

x etanol	y etanol	T (K)
0,00	0,0000	373,15
0,05	0,3965	367,08
0,10	0,5418	361,77
0,15	0,6194	358,86
0,20	0,6701	357,10
0,25	0,7077	355,94
0,30	0,7380	355,17
0,35	0,7639	354,63
0,40	0,7870	354,26
0,45	0,8082	354,00
0,50	0,8280	353,83
0,55	0,8469	353,72
0,60	0,8651	353,66
0,65	0,8829	353,65
0,70	0,9002	353,67
0,75	0,9172	353,70
0,80	0,9340	353,77
0,90	0,9672	353,95
1,00	1,0000	351,48