

**UFRRJ**

**INSTITUTO DE TECNOLOGIA**

**CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA  
QUÍMICA**

**DISSERTAÇÃO**

**Estudo da destilação extrativa salina em coluna  
recheada para a produção de etanol**

**Renan Barroso Soares**

**2010**



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

**ESTUDO DA DESTILAÇÃO EXTRATIVA SALINA EM COLUNA  
RECHEADA PARA A PRODUÇÃO DE ETANOL**

**RENAN BARROSO SOARES**

*Sob a Orientação da Professora*  
**Dr<sup>a</sup>. Marisa Fernandes Mendes**

*e Co-orientação do Professor*  
**Dr. Fernando Luiz Pellegrini Pessoa**

Dissertação submetida como requisito parcial para obtenção do grau de **Mestre em Ciência**, no curso de Pós Graduação em Engenharia Química, Área de concentração em Processos de Separação e Termodinâmica Aplicada

Seropédica, RJ  
Setembro de 2010

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

**RENAN BARROSO SOARES**

Dissertação/Tese submetida como requisito parcial para obtenção do grau de **Mestre em Ciências**, no Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química, área de Concentração em Processos de Separação e Termodinâmica Aplicada

DISSERTAÇÃO APROVADA EM 09/09/2010

---

Profª. Marisa Fernandes Mendes (D.Sc. / Departamento de Engenharia Química/IT/UFRRJ)  
(Orientador)

---

Prof. Fernando Luiz Pellegrini Pessoa (D.Sc. / Departamento de Engenharia  
Química/EQ/UFRRJ)

---

Prof. Leonardo de Gil Torres (Ph.D. / Departamento de Engenharia Química/IT/UFRRJ)

*Dedico este trabalho aos  
meus pais, que estiveram  
presentes, com amor e  
zelo, em todos os  
momentos da minha vida.*

## AGRADECIMENTOS

À vida, que me dotou de saúde e inteligência.

Ao meu pai, Uilians Roberto Soares, amigo sábio e conselheiro, fundamental em meu crescimento pessoal e profissional.

À minha mãe, Luciana Nazaré Barroso Soares, amorosa e solidária, ensinou-me valores de humanidade, sem os quais nada é possível.

Ao meu irmão, Vinícius Barroso Soares, amigo fiel, acompanhou-me em todos os momentos de minha caminhada até aqui, aliviando dificuldades e somando conquistas.

À toda minha família, tios, tias, avôs, avós, primos e primas, por todo apoio recebido. Em louros tio Kim e madrinha Carla, extremamente queridos e importantes para mim.

Aos amigos, que compartilharam alegrias e consolaram tristezas, sendo indispensáveis em todas as fases de minha vida. Em especial Róger, Romero, Jefinho e Robson.

À Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Marisa Fernandes Mendes, por ter acreditado em mim, pela orientação e pela amizade construída e consolidada nesses anos.

Ao Prof. Dr. Fernando Luiz Pellegrini Pessoa pela co-orientação.

À aluna Aldavilma Cardoso Lima, pela ajuda nos experimentos e simpatia contagiante.

Ao coordenador do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química e à todo o corpo docente da UFRRJ, que de alguma forma contribuíram para a minha formação.

À todo o corpo técnico do Instituto de Tecnologia da UFRRJ que ajudou na realização deste trabalho.

Ao CNPq pela aquisição da coluna de destilação e à FAPERJ, por todos os insumos e demais equipamentos utilizados neste trabalho.

À CAPES, pela bolsa concedida.

À Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, pela oportunidade.

À todos que, de alguma forma, direta ou indireta, colaboraram na realização deste trabalho e que, embora não citados aqui, não deixam de merecer o meu agradecimento.

## RESUMO

SOARES, Renan Barroso. **Estudo da destilação extrativa salina em coluna recheada para a produção de etanol**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química, Processos de Separação e Termodinâmica Aplicada). Instituto de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ, 2010.

Esta dissertação teve a finalidade de avaliar a destilação extrativa salina, na produção de etanol. O combustível renovável possui vantagens que estimulam seu uso, em substituição aos combustíveis fósseis e, por isso, apresenta perspectivas de crescimento na sua produção. Diferentemente do método vigente de desidratação de etanol, em que se emprega solvente, a destilação com o emprego de sais não engloba problemas relacionados à toxicidade e apresenta menor consumo de energia, visto que o sal não é volatilizado no interior da coluna de destilação. Para este estudo, uma unidade de destilação experimental foi montada, com seção recheada, (37 cm de altura e 5,9 cm de diâmetro interno) preenchida, randomicamente, com anéis de Raschig (feitos de vidro e com tamanho característico de 0,73 cm), e testada com o sistema água-ácido acético, para que as condições operacionais pudessem ser estabelecidas. As análises dos produtos da destilação foram feitas por refratometria e apresentaram pequenos desvios para as concentrações dos produtos obtidos. Comprovada a eficiência da unidade e da metodologia experimental, duas cargas de etanol de concentração 0,02 e 0,25 molar foram destiladas sob pressão atmosférica. Essas concentrações foram definidas para representar, de maneira mais aproximada, o vinho delevedurado e o flegma, respectivamente. Ambas as cargas estão presentes em uma típica usina de produção de etanol, sendo o vinho delevedurado a carga alimentada na primeira coluna de destilação e o flegma a carga alimentada na segunda coluna de destilação. Cloreto de sódio, cloreto de cálcio, acetato de sódio, acetato de potássio, nitrato de cálcio e uma mistura de acetatos de sódio e potássio foram adicionados às cargas e os resultados foram comparados aos experimentos sem a presença dos sais, revelando um enriquecimento de etanol, no produto de topo da destilação, em todos os sistemas salinos estudados. Quando possível, os dados experimentais foram comparados aos dados de equilíbrio publicados na literatura. Para os sistemas salinos em que não se dispunha destes dados, um modelo termodinâmico, baseado no estudo de MACEDO *et al.* (1990), validado com sistemas definidos na literatura (desvios médios obtidos inferiores a 10%, tanto para a concentração da fase vapor como para a temperatura), foi usado para a predição dos mesmos. Correlações de HETP foram adotadas e os resultados obtidos foram confrontados com os resultados pseudo-experimentais, calculados pela razão entre a altura da seção recheada e o número de estágios teóricos, obtidos pelo método de McCabe-Thiele. O modelo de BOLLES e FAIR (1982) estimou o HETP de forma mais próxima do pseudo-experimental, com desvios intimamente relacionados ao número de estágios teóricos calculados. A predição termodinâmica dos dados de equilíbrio líquido-vapor não comprometeu a determinação do HETP, visto que o comportamento geral foi o mesmo. Verificou-se que os modelos para cálculo do HETP são altamente dependentes das vazões do topo e fundo, da área efetiva de transferência de massa e do tipo de recheio utilizado. Uma carga de vinho delevedurado, obtida em uma usina de produção de etanol, também foi avaliada e os resultados indicaram uma tendência, ainda maior, de enriquecimento de etanol com o emprego da destilação extrativa salina.

**Palavras-chave:** anéis de Raschig, destilação extrativa salina, correlações de HETP.

## ABSTRACT

SOARES, Renan Barroso. **Estudo da destilação extrativa salina em coluna recheada para a produção de etanol**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química, Processos de Separação e Termodinâmica Aplicada). Instituto de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ, 2010.

This work aimed the evaluation of a saline extractive distillation for the ethanol production. The renewable fuel has advantages that encourages its use to replace fossil fuels and therefore has potential for growth in their production. Unlike the current method of dehydration of ethanol, which uses a solvent, distillation with the use of salt does not include problems related to toxicity and has lower power consumption, since salt is not volatilized within the distillation column. For this study, an experimental distillation unit was assembled, with packed section (37 cm of height and 5.9 cm of internal diameter) filled, randomly, with Raschig rings (made of glass with nominal size of 0.73 cm), and initially tested with the water-acetic acid system, so that operating conditions would be established. The products of distillation were analyzed by refractometry and showed low deviations for the products concentrations obtained, compared to liquid-vapor data reported in the literature. Due to the efficiency of the unit and the experimental methodology, two charges of ethanol, at concentrations of 0.02 and 0.25 molar, were distilled under atmospheric pressure. These concentrations were chosen to represent unyeast wine and the flegma, respectively. The charges are products in a typical ethanol production plant. The unyeast wine charge is fed in the first distillation column and the flegma charge is fed in the second distillation column. Sodium chloride, calcium chloride, sodium acetate, potassium acetate, calcium nitrate and a mixture of sodium and potassium acetates were added to the charges and the results were compared to experiments without the presence of salts, showing an enrichment of ethanol in the top product of distillation, in all the systems studied with salt. When possible, the experimental data were compared with equilibrium data from literature. For systems in which the liquid-vapor data was not present in the literature, a thermodynamic model, based in the study of MACEDO *et al.* (1990), validated with systems defined in the literature (average deviations obtained below 10% for both the concentration of vapor phase as for temperature) was used for the prediction of the data. HETP correlations were adopted and the results were compared with the pseudo-experimental results, calculated by the ratio between the height of the packed section and the number of theoretical stages, obtained by the method of McCabe-Thiele. The model of BOLLES and FAIR (1982) gave predicted values of HETP more closely than pseudo-experimental, with deviations strongly related to the number of theoretical stages calculated. The prediction of thermodynamic data for liquid-vapor did not affect the determination of the HETP, since the general behavior was the same. It was verified that all the models used to calculate HETP are dependent on the top and bottom mass flow, on the effective area of mass transfer and on the packing type utilized. A load of unyeast wine, obtained in an ethanol production plant, was also evaluated and the results indicated a trend, even greater than charge at concentration of 0.02 molar, enrichment of ethanol with the use of the saline extractive distillation.

**Keywords: Raschig ring, saline extractive distillation, HETP correlations.**

## NOMENCLATURA

Alimentação - concentração molar alimentada na coluna de destilação

D - difusividade

DRMT - desvio relativo médio na temperatura da fase vapor

DRMy - desvio relativo médio na composição da fase vapor

Fundo - concentração molar no produto de fundo da seção recheada

IC - intervalo de confiança

k - coeficiente de transferência de massa

M - peso molecular

T - temperatura

Topo - concentração molar no produto de topo da seção recheada

W - vazão mássica

x - concentração molar na fase líquida

y - concentração molar na fase vapor

$\mu$  - viscosidade

$\rho$  - massa específica

$\sigma$  - tensão superficial

Subscritos:

F – fundo da seção recheada

L – fase líquida

T – topo da seção recheada

V – fase vapor



## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Características do álcool etílico	5
Tabela 2 – Especificação para álcool absoluto	5
Tabela 3 – Comparação entre o consumo de energia para diversos processos de produção de etanol anidro	17
Tabela 4 – Consumo de energia obtido na simulação de PINTO <i>et al.</i> (2000)	19
Tabela 5 – Resultados experimentais para o sistema água-ácido acético	36
Tabela 6 – Desvios entre os dados de ELV experimentais e os dados de ELV obtidos na literatura para o sistema água-ácido acético	36
Tabela 7 – Resultados experimentais para a carga de 7 °GL	37
Tabela 8 – Resultados experimentais para a carga de 52 °GL	37
Tabela 9 – Desvios entre os dados de ELV experimentais e os dados de ELV obtidos na literatura para o sistema água-etanol 7 °GL	37
Tabela 10 – Desvios entre os dados de ELV experimentais e os dados de ELV obtidos na literatura para o sistema água-etanol 52 °GL	37
Tabela 11 – Resultados experimentais para a carga de 7 °GL-CaCl <sub>2</sub>	38
Tabela 12 – Resultados experimentais para a carga de 52 °GL-CaCl <sub>2</sub>	38
Tabela 13 - Desvios entre os dados de ELV experimentais e os dados de ELV obtidos na literatura para a carga de 7 °GL-CaCl <sub>2</sub>	39
Tabela 14 - Desvios entre os dados de ELV experimentais e os dados de ELV obtidos na literatura para a carga de 52 °GL-CaCl <sub>2</sub>	39
Tabela 15 – Resultados experimentais para a carga de 7 °GL-KAc	39
Tabela 16 – Resultados experimentais para a carga de 52 °GL-KAc	40
Tabela 17 - Desvios entre os dados de ELV experimentais e os dados de ELV obtidos na literatura para a carga de 7 °GL-KAc	40
Tabela 18 - Desvios entre os dados de ELV experimentais e os dados de ELV obtidos na literatura para a carga de 52 °GL-KAc	40
Tabela 19 – Resultados experimentais para a carga de 7 °GL-Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	41
Tabela 20 – Resultados experimentais para a carga de 52 °GL-Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	41
Tabela 21 – Resultados experimentais para a carga de 7 °GL-KAc-NaAc(2:1)	41
Tabela 22 – Resultados experimentais para a carga de 52 °GL- KAc-NaAc(2:1)	42
Tabela 23 - Desvios entre os dados de ELV experimentais e os dados de ELV obtidos na literatura para a carga de 7 °GL-KAc-NaAc(2:1)	42
Tabela 24 - Desvios entre os dados de ELV experimentais e os dados de ELV obtidos na literatura para a carga de 52 °GL-KAc-NaAc(2:1)	42
Tabela 25 – Resultados experimentais para a carga 7 °GL-NaAc	43
Tabela 26 – Resultados Experimentais para a Carga 52 °GL-NaAc	43
Tabela 27 – Resultados experimentais para a carga de 7 °GL-NaCl	44
Tabela 28 – Resultados experimentais para a carga de 52 °GL-NaCl	44
Tabela 29– Resultados experimentais para o vinho de levedurado	47
Tabela 30 – Resultados experimentais para o vinho de levedurado-KAc	48
Tabela 31– Resultados experimentais para o vinho de levedurado-CaCl <sub>2</sub>	48
Tabela 32 – Resultados experimentais para o vinho de levedurado-Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	48
Tabela 33 – Cálculo do ELV para o sistema água-etanol-KAc 0,06 molar, a 766mmHg	55
Tabela 34 – Cálculo do ELV para o sistema água-etanol-CaCl <sub>2</sub> 16,7% massa (base livre de sal), a 760 mmHg	56
Tabela 35 – Cálculo do ELV para o sistema água-etanol-Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 30 g sal por 100 g etanol + água, a 700 mmHg	57
Tabela 36 – Cálculo do ELV para o sistema água-etanol-Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	58

Tabela 37 – Predição do ELV para o sistema água-etanol-NaAc 0,06 molar, a 760mmHg 30 g sal por 100 g etanol + água, a 760 mmHg	59
Tabela 38 – Predição do ELV para o sistema água-etanol-NaCl 0,10 molar, a 760mmH	60
Tabela 39 – Predição do ELV para o sistema água-etanol-NaCl 0,14 molar, a 760mmHg	60
Tabela 40 – Resultados preditos pela correlação de ONDA <i>et al.</i> (1968 a, b)	70
Tabela 41 – Resultados preditos pela correlação de BOLLES e FAIR (1982)	71
Tabela 42 – Resultados preditos pela correlação de BRAVO e FAIR (1982) com $k_L$ e $k_V$ obtidos por ONDA <i>et al.</i> (1968 a, b)	72
Tabela 43 – Resultados preditos pela correlação de BRAVO e FAIR (1982) com $k_L$ e $k_V$ obtidos por SHULMAN <i>et al.</i> (1955)	73
Tabela 44 – Resultados preditos pela correlação modificada de BRAVO e FAIR (1982) com $k_L$ e $k_V$ obtidos por ONDA <i>et al.</i> (1968 a, b)	74
Tabela 45 – Resultados preditos pela correlação modificada de BRAVO e FAIR (1982) com $k_L$ e $k_V$ obtidos por SHULMAN <i>et al.</i> (1955)	75

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Equilíbrio líquido-vapor para a mistura água-etanol, a 760 mmHg	6
Figura 2 – Fluxograma simplificado de uma destilação extrativa usando um sal dissolvido como agente separador	14
Figura 3 – Recheios Randômicos	22
Figura 4 – Descrição da unidade experimental	29
Figura 5 – Foto da unidade experimental	30
Figura 6 – Seção recheada da unidade experimental	31
Figura 7 – Índice de refração em função da fração molar da água no sistema água-ácido acético	32
Figura 8 – Índice de refração em função da fração molar de etanol no sistema água-etanol	33
Figura 9 – Índice de refração em função da fração molar de etanol no sistema água-etanol em baixas concentrações de etanol	34
Figura 10 – Concentrações molares obtidas nas destilações da carga de 7 °GL para os produtos de topo e fundo	45
Figura 11 – Concentrações molares obtidas nas destilações da carga de 52 °GL para os produtos de topo e fundo	46
Figura 12 – Concentrações molares obtidas nas destilações da carga de 7 °GL e do vinho devedurado para o produto de topo	49
Figura 13 – Curva de ELV para o sistema água-etanol-acetato de potássio 0,06 molar, calculada pelo modelo e mensurada por VERCHER et al. (1991)	56
Figura 14 – Curva de ELV para o sistema água-etanol-cloreto de cálcio 16,7% em massa (base livre de sal), a 760 mmHg, calculada pelo modelo e mensurada por NISHI, 1975	57
Figura 15 – Curva de ELV para o sistema água-etanol-nitrato de cálcio 30 g de sal por 100 g de álcool e água, a 700 e 760 mmHg, calculada e predita pelo modelo e mensurada por MIRÓ et al., 1962	58
Figura 16 – Curva de ELV para o sistema água-etanol-acetato de sódio 0,06 molar, a 760mmHg, predito pelo modelo	59
Figura 17 – Curva de ELV para o sistema água-etanol-cloreto de sódio 0,10 e 0,14 molar, a 760 mmHg, predita pelo modelo	61
Figura 18 – Curvas de ELV do sistema água-etanol sob diferentes concentrações dos sais estudados	61

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO</b>	1
<b>2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b>	3
2.1 Histórico e Perspectivas do Etanol no Brasil	3
2.2 O Etanol e suas Propriedades	4
2.3 O Processo de Produção de Etanol no Brasil	6
2.4 Efeito Salino	9
2.5 Separação de Misturas Através da Destilação	12
2.6 Destilação Extrativa Salina	13
2.7 Colunas de Destilação Recheadas	21
2.8 Equilíbrio Líquido-Vapor para Sistemas Água-Etanol-Eletrólitos	24
2.9 Escolha do Sal	27
<b>3. MATERIAIS E MÉTODOS</b>	28
3.1 Materiais	28
3.2 Procedimento Experimental	28
3.3 Metodologia de Análise	31
3.3.1 Análise do sistema água-ácido acético	31
3.3.1 Análise do sistema água-etanol	32
3.4 Resultados Experimentais	34
3.4.1 Sistema água-ácido acético	35
3.4.2 Sistema água-etanol	36
3.4.3 Sistema água-etanol-cloreto de cálcio	38
3.4.4 Sistema água-etanol-acetato de potássio	39
3.4.5 Sistema água-etanol-nitrato de cálcio	40
3.4.6 Sistema água-etanol-acetato de potássio-acetato de sódio	41
3.4.7 Sistema água-etanol-acetato de sódio	42
3.4.8 Sistema água-etanol-cloreto de sódio	43
3.4.9 Discussão dos resultados obtidos na destilação extrativa salina	45
3.4.10 Sistema vinho delevedurado	46
3.4.11 Sistema vinho delevedurado com acetato de potássio, cloreto de cálcio e nitrato de potássio	47
3.4.12 Comparação entre o vinho delevedurado e a carga de 7 °GL	48
<b>4. MODELAGEM TERMODINÂMICA DO SISTEMA ÁGUA-ETANOL-ELETRÓLITOS</b>	50
4.1 Fundamentos Termodinâmicos para o Equilíbrio Líquido-Vapor de Solventes	50
4.2 Predição do Equilíbrio Líquido-Vapor para a Mistura Solvente-Eletrólito	52
4.3 Resultados da Modelagem Termodinâmica	54
<b>5. MODELOS PARA ESTIMATIVA DE HETP EM COLUNAS DE DESTILAÇÃO CONTENDO RECHEIOS RANDÔMICOS</b>	63
<b>6. RESULTADOS E DISCUSSÕES DOS MODELOS PARA O CÁLCULO DE HETP</b>	70
<b>7. CONCLUSÕES E SUGESTÕES</b>	78
<b>8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b>	80

<b>ANEXOS</b>	84
A – Propriedades Físico-Químicas Tabeladas	85
B – Dados de Equilíbrio Líquido-Vapor Citados	86
C – Parâmetros Necessários para a Modelagem Termodinâmica Usando MACEDO <i>et al.</i> (1990)	87
D – Métodos para Determinar as Propriedades Físico-Químicas	88
E – Propriedades Físico-Químicas Calculadas	94
F – Parâmetros Referentes ao Recheio	97

## PUBLICAÇÕES E PARTICIPAÇÕES CIENTÍFICAS 1. INTRODUÇÃO

A separação dos componentes de uma mistura é de grande importância na indústria química, sendo a destilação o método de separação mais usado atualmente. Algumas misturas, no entanto, apresentam características que dificultam ou, até mesmo, impedem a total separação de seus componentes. São os casos dos sistemas, cujos pontos de ebulição são muito próximos ou possuem pontos de azeótropo, como a mistura água-etanol, por exemplo. Para estas misturas, a total separação dos componentes requer a adição de uma terceira substância na coluna de destilação, capaz de alterar o comportamento do equilíbrio líquido-vapor da mistura. Normalmente, a substância adicionada é um solvente e este tipo de destilação é denominado destilação extrativa ou azeotrópica, a depender da volatilidade do mesmo.

Alguns sais também podem modificar o equilíbrio líquido-vapor de misturas, pela formação de complexos com os elementos a serem separados. Diferentemente dos solventes, os sais não são vaporizados no processo de destilação e, por isso, diminuem o consumo de energia na destilação, motivando seu uso em substituição aos solventes, já que poupar energia é uma meta para qualquer processo, principalmente no contexto atual. Além disso, com as restrições ambientais cada vez mais rígidas, a toxicidade dos solventes tem prejudicado sua utilização e o interesse pelos sais vem se tornando crescente. Para o processo de destilação, em que se emprega um sal como agente separador, dá-se o nome de destilação extrativa salina.

A produção de combustíveis renováveis vem sendo estimulada no Brasil, em detrimento aos combustíveis fósseis que, além de mais poluentes, têm, geralmente, um aumento nos preços ocasionado por oscilações no mercado internacional.

Além de possuir extensa área para o cultivo de biomassas e condições climáticas favoráveis à cana-de-açúcar, o Brasil possui uma tecnologia pioneira na produção de etanol. Mesmo ficando em segundo lugar na produção mundial de etanol, atrás dos Estados Unidos, pesquisas no setor sucroalcooleiro, desde o melhoramento genético da cana-de-açúcar até a etapa de destilação, vêm proporcionando um etanol brasileiro mais competitivo no mercado internacional, cada vez mais aberto ao combustível renovável. No mercado interno, mais de 90% da frota de automóveis vendidos possuem motor *flex*, impulsionando a produção do álcool combustível.

Apesar das condições favoráveis à produção de combustíveis renováveis, a engenharia de destilação, para produção de etanol no Brasil, pouco evoluiu nas últimas décadas. Grande parte dos projetos tradicionais está correlacionada aos equipamentos franceses do início do século XX. Novas pesquisas para o setor, portanto, podem minimizar os custos de produção de álcool, tornando-o ainda mais competitivo frente a outros combustíveis. As colunas de destilação recheadas, com diâmetros inferiores a 76 cm, por exemplo, poderiam ser empregadas em pequenas destilarias, visto que, nestas dimensões, estas colunas são mais

baratas do que as colunas de pratos, adotadas em, praticamente, todas as usinas de produção de etanol no país.

Assim sendo, este trabalho consiste no estudo de uma unidade experimental, que possibilite avaliar a eficiência da destilação extrativa salina, na desidratação do etanol, usando cloreto de sódio, cloreto de cálcio, acetato de sódio, acetato de potássio, nitrato de cálcio e uma mistura de acetatos de sódio e potássio, em uma coluna de destilação recheada. Correlações foram usadas para a predição do HETP a partir dos resultados experimentais, na unidade de destilação proposta. Como alguns sistemas água-etanol-sal não possuem dados de equilíbrio líquido-vapor na literatura, necessários para determinar o número de estágios teóricos e, portanto, o HETP pseudo-experimental, um modelo termodinâmico foi usado para predizê-los. Com isso, este trabalho tem como objetivo a avaliação técnica da destilação extrativa salina, em colunas de destilação recheadas, para a produção de etanol.

No capítulo 2, uma revisão bibliográfica, acerca do início da produção de álcool no Brasil e suas perspectivas, dos processos de obtenção e das características do combustível, é discutida. Também neste capítulo, são comentados o efeito salino e os princípios da destilação, direcionando para as colunas recheadas, o processo de destilação extrativa salina e as mensurações de dados de equilíbrio líquido-vapor-eletrólito, justificando as escolhas dos sais, usados neste trabalho. No capítulo 3, todos os materiais e procedimentos experimentais, adotados neste estudo, são explicitados. Os resultados obtidos nos experimentos são comentados. No capítulo 4, uma rápida revisão nos fundamentos termodinâmicos é feita e o modelo, usado na predição de dados de equilíbrio líquido-vapor-eletrólito, é apresentado. No capítulo 5, os modelos mais comuns para estimativa de HETP, em colunas de destilação randomicamente recheadas, são apresentados. No capítulo 6, uma discussão é feita sobre os resultados obtidos.

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A revisão bibliográfica a ser apresentada contempla o início da produção industrial de etanol no Brasil e se estende até as tendências futuras para este combustível. Dentro deste capítulo, são comentadas as características do álcool e suas formas de obtenção. Uma ênfase é dada para a produção de etanol via destilação extrativa salina, justificando seu uso e a escolha dos sais empregados neste trabalho.

### 2.1 Histórico e Perspectivas do Etanol no Brasil

Até os anos de 1930, a produção de álcool, feita com a utilização do melaço residual, era destinada ao uso doméstico e das indústrias alimentícia e farmacêutica. Com a gravidade da crise mundial de 1929 e a queda nas exportações de açúcar neste período, o Estado interferiu pela primeira vez no setor açucareiro. Através do Decreto nº. 19.717, de 1931, passava a ser obrigatório adicionar 5% de álcool à gasolina. O problema de superprodução de açúcar não foi resolvido pelo Decreto, contudo, a produção de álcool combustível permitiu gerar economias e, simultaneamente, absorveu a expansão da produção de cana-de-açúcar. Esta intervenção trouxe impactos sobre o processo produtivo, visto que o álcool para uso doméstico e industrial não exigia o mesmo padrão do álcool para mistura combustível. Com isso, foram realizados investimentos nas usinas, contribuindo para a melhoria tecnológica do setor (MOREIRA, 2007).

Nos anos seguintes, com os preços da gasolina elevados devido à Segunda Guerra Mundial, a produção de etanol continuou crescente. Por isso, usar cana-de-açúcar para produzir álcool em adição ao açúcar é uma questão política e econômica. As diferenças nos processos de produção de açúcar e de álcool só ocorrem após o passo de extração do suco, que pode ser fermentado para produzir etanol ou tratado para produzir açúcar. Se a produção de açúcar estiver menos atrativa devido às reduções nos preços do mercado internacional, direciona-se o processo para a produção de etanol, ou o contrário (MOREIRA e GOLDEMBERG, 1999).

A queda significativa no consumo de açúcar de cana-de-açúcar e de beterraba, diante da ascensão no consumo de adoçantes de milho, foi o primeiro fator que colaborou para o aumento da produção de etanol. O segundo fator foi a utilização de álcool anidro como aditivo à gasolina, em substituição ao chumbo. O terceiro fator está relacionado à elevação substancial dos preços do petróleo, ocasionada pela política da organização dos países exportadores de petróleo (OPEP) e pelos conflitos nos países produtores do oriente médio. Com os preços crescendo exponencialmente, a busca por fontes alternativas de energia se intensificou. O Banco Mundial passou a incentivar a produção de etanol aditivo, apoiando pesquisas e concedendo grandes empréstimos a taxas de juros favoráveis (MOREIRA, 2007).

Todos esses fatores criaram as condições para a criação do Programa Nacional do Álcool – Proálcool, em 1975, pelo Decreto nº. 76.593/75. Dentro da política do programa estavam estímulos de preço, créditos e garantia de comercialização da produção de álcool anidro para mistura em até 22% na gasolina. O aumento na produção e uso do etanol como combustível foi possível, basicamente, por três ações governamentais: compra de uma quantidade garantida de etanol pela Petrobras; incentivos econômicos para o setor agro-industrial disposto a produzir etanol, oferecendo quase 30% do total de investimento necessário para atingir a capacidade instalada e atrativos para o consumidor, como preços a 59% do valor da gasolina, o que só foi possível pelo preço fixo da gasolina em,

aproximadamente, o dobro do preço nos Estados Unidos (MOREIRA e GOLDEMBERG, 1999).

Nenhum país do mundo produzia álcool nas dimensões propostas pelo programa. A indústria automobilística passou a desenvolver adaptações nos motores para melhorar o rendimento da mistura gasolina-álcool e um motor exclusivo para álcool combustível. A produção atingiu as metas das duas fases do programa: 3 bilhões de litros para 1980 e 10,7 bilhões de litros para 1985. Contudo, estas metas só foram alcançadas devido aos altos subsídios e financiamentos, que viabilizaram destilarias em áreas sem nenhuma tradição e qualificação (MOREIRA, 2007).

A partir de 1987, por conta do déficit na conta do álcool, a Petrobras passou a adotar uma política de retardamento da coleta de álcool e de pagamento aos produtores, diminuindo seus estoques e pressionando a redução da demanda de álcool. Com isso, a produção de etanol sofreu uma estagnação, e a falta de álcool hidratado, para abastecimento da frota, obrigou os consumidores de automóveis a voltarem a comprar veículos a gasolina. As vendas de carros movidos apenas a álcool caíram para quase zero em 1996, entretanto, a mistura de álcool à gasolina não foi afetada devido à existência de uma regularização federal no país. Desde 1980, nenhuma gasolina de petróleo pura é usada, apenas a mistura gasolina-etanol vem sendo usada como combustível no Brasil (POUSA *et al.*, 2007). O conteúdo de álcool na mistura iniciou em 5% e foi aumentando ao longo dos anos, estando entre 20 e 25% nos dias atuais. Em outros países, a mistura contém, tipicamente, 10% ou menos (MOREIRA e GOLDEMBERG, 1999).

Atualmente, por preocupações ambientais e de segurança energética, novamente o etanol aparece como opção de energia. Em março de 2003, a introdução de veículos com motores *flex* - movidos por gasolina ou álcool - impulsionou a demanda doméstica pelo combustível. Em 2008, o percentual de carros *flex* chegou aos 90%. Com isso, o país registrou um consumo de etanol superior ao de gasolina (AGÊNCIA SAFRAS, 2009). Neste contexto favorável ao combustível renovável, o Brasil está se deparando com o desafio de consolidar o etanol como uma *commodity* internacional. Órgãos governamentais, relacionados ao setor energético, afirmam que investimentos em biocombustíveis, desde o cultivo da biomassa até a tecnologia final de produção, levarão o país para um melhor nível mundial.

## 2.2 O Etanol e suas Propriedades

Os álcoois são compostos que têm grupos hidroxila ligados a átomos de carbono sp<sup>3</sup>. O etanol, de forma molecular CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH, é o mais comum dos álcoois. Também chamado álcool etílico e, na linguagem popular, simplesmente álcool, é uma substância orgânica que pode ser obtida a partir da fermentação de açúcares, hidratação do etileno ou redução do acetaldeído. Sua gama de aplicação é vasta, podendo ser usado em bebidas, na indústria farmacêutica, como solvente químico e como combustível.

Na produção do álcool, através da fermentação de açúcares, além do etanol, produtos secundários também são formados e constituem a impureza do álcool. Dentre eles estão: ácidos orgânicos, principalmente o ácido acético; ácidos minerais de enxofre; aldeídos etílicos; ésteres, principalmente acetato de etila; alcoóis superiores como o propílico e o butílico; traços de metanol; substâncias constituídas de aminas, que se liberam no ambiente alcoólico e outros. Todas estas impurezas não passam de 1% do álcool (RASOVSKY, 1973).

O álcool é um líquido incolor, de fácil inflamação, apresentando chama azulada pálida, e com odor ardente. Também é muito higroscópico e consegue coagular albuminas e conservar tecidos animais nele submersos. No estado desidratado é perfeitamente solúvel em diversas substâncias orgânicas ou minerais, como ésteres, cetonas e outras, tendo sua solubilidade diminuída com o aumento da presença de água. Dissolve, com razoável



facilidade, sulfatos, carbonatos, cloretos e acetatos de potássio e não dissolve sulfatos, carbonatos, sais alcalinos e acetatos de sódio e, quando misturado ao cloro, forma acetaldeídos (RASOVSKY, 1973). As características gerais do álcool etílico estão dispostas na Tabela 1.

**Tabela 1** – Características do álcool etílico

Peso molecular	46,5
Massa específica (20 °C)	0,7894 g/cm <sup>3</sup>
Massa específica (15 °C)	0,7942 g/cm <sup>3</sup>
Índice de refração (20 °C)	1,3619
Ponto de ebulição	78,32 °C
Ponto de inflamação	12,00 °C
Ponto de congelamento	-130,00 °C
Estável até	300,00 °C
Calor específico (0 °C)	0,548 kcal/kg
Calor específico (20 °C)	0,615 kcal/kg
Calor específico (80 °C)	0,769 kcal/kg
Calor latente	209 kcal/kg
Calor total de ebulição	264,92 kcal/kg
Pressão de vapor (0 °C)	12,00 mmHg
Pressão de vapor (20 °C)	44,00 mmHg
Pressão de vapor (80 °C)	812,91 mmHg
Pressão de vapor (100 °C)	1.697,55 mmHg
Pressão de vapor (150 °C)	7.318,00 mmHg

Fonte: RASOVSKY, 1973

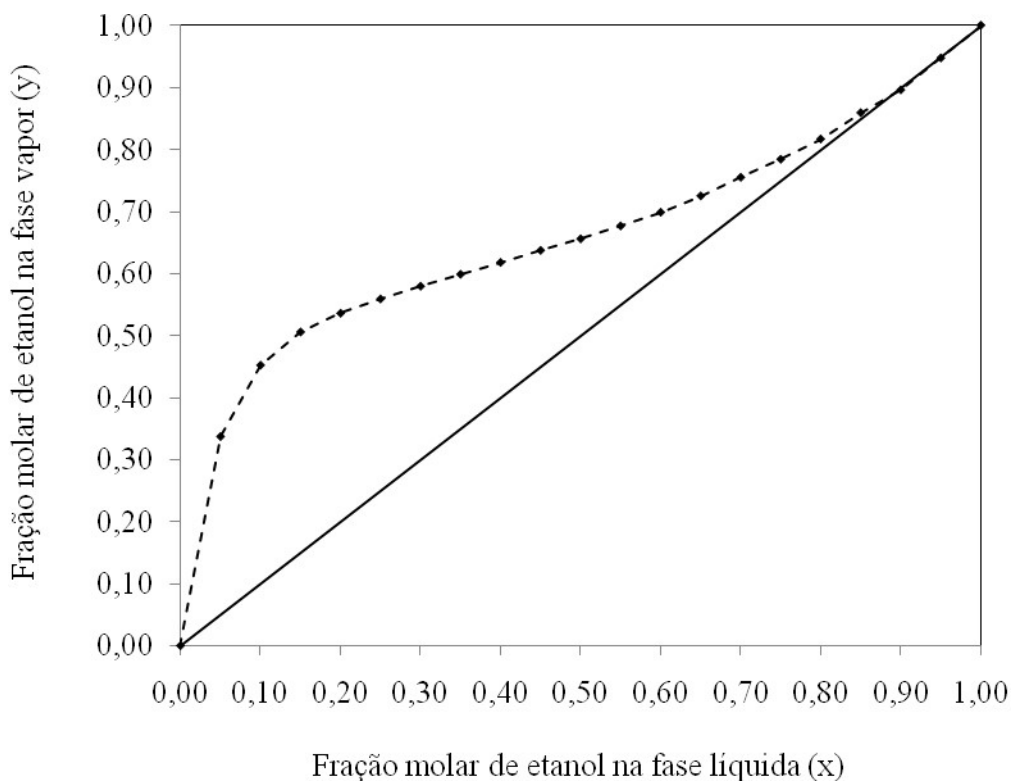
A mistura água-etanol, na composição de 97,2 °GL (grau Gay Lussac ou porcentagem volumétrica), apresenta comportamento peculiar durante a sua vaporização. Nesta concentração, o ponto de ebulição permanece constante e a temperatura e a composição da fase vapor passa a se igualar a da fase líquida que a originou. Essa característica é denominada de azeotropia e não permite a separação dos componentes por destilação simples. Desse modo, a obtenção do álcool absoluto requer um método especial para a desidratação total do álcool. A especificação deste álcool pode ser vista na Tabela 2.

A Figura 1 ilustra o equilíbrio líquido-vapor (ELV), retirado do DECHEMA, para a mistura água-etanol na pressão atmosférica, onde o ponto de azeótropo pode ser constatado em concentrações molares de etanol, na fase líquida, próxima de 0,88.

**Tabela 2** – Especificação para álcool absoluto

Massa específica à 20 °C	0,7918 g/cm <sup>3</sup>
Porcentagem em peso (°INPM) mínima	99,2
Porcentagem em volume (°GL) à 15 °C mínima	99,5
Acidez máxima	3,0 mg/100 cm <sup>3</sup>
Concentração de cloro máxima	1,0 mg/1000 cm <sup>3</sup>
Concentração de resíduos fixos máxima	5,0 mg/1000 cm <sup>3</sup>

Fonte: RASOVSKY, 1973



**Figura 1** – Equilíbrio líquido-vapor para a mistura água-etanol, a 760 mmHg

### 2.3 O Processo de Produção de Etanol no Brasil

Diferentemente da produção de etanol nos Estados Unidos (maiores produtores de álcool na atualidade), que utiliza milho para produzir o combustível, através da fermentação de açúcares, a produção de álcool no Brasil advém da cana-de-açúcar. A biomassa norte americana apresenta um desempenho inferior ao da cana-de-açúcar para a produção de etanol. De acordo com um estudo realizado por PIMENTEL e PATZEK (2007), o etanol norte americano, além de mais caro, tem um retorno energético inferior ao etanol brasileiro. Para cada 1 kcal consumida na produção do álcool, tem-se, apenas, 1,03 kcal de energia produzida com o etanol. No Brasil, o retorno é de 1,38 kcal para cada 1 kcal utilizada. Além do mais, estima-se que 1 bilhão de dólares seja acrescentado anualmente nos preços dos produtos dependentes do milho como ração animal, por exemplo a carne, o leite, ovos e outros. Por outro lado, a cana-de-açúcar brasileira, usada na produção de etanol, não influenciou no aumento abrupto dos preços dos alimentos registrados em 2007 (GRUPO INTERNACIONAL DE GRÃOS - *FAO - Food and Agriculture Organization of the United Nations*).

Originária da Nova Guiné, a cana-de-açúcar foi introduzida no Nordeste Brasileiro no século XVII, para quebrar o monopólio mundial francês no fornecimento de açúcar, que era produzido nas ilhas do Caribe. Desde então, a cana-de-açúcar tem sido uma importante atividade agrícola no país, concentrando as maiores plantações no Estado de São Paulo, em substituição às áreas destinadas ao plantio tradicional de café (MOREIRA e GOLDEMBERG, 1999).

A cadeia de produção de etanol no Brasil se inicia no plantio da cana-de-açúcar, que requer a aplicação de herbicidas, pesticidas e fertilizantes. Uma vez plantada, a cana-de-

açúcar pode ser colhida várias vezes, até que o declínio no rendimento justifique um novo plantio (SMEETS *et al.*, 2008). Geralmente, 4 ou 5 rebrotas são esperadas (RIBEIRO, 2009). Após a plantação, ocorre uma espera de, aproximadamente, 72 meses para que a cana-de-açúcar possa ser colhida (AGRICULTURA e PECUÁRIA, 2010). Sob o ponto de vista econômico, a cana-de-açúcar é considerada apta a ser industrializada a partir do momento em que atinge um teor mínimo de 13% em sacarose do peso do colmo (VIANA *et al.*, 2007).

No Centro-Sul do Brasil, região que responde por 50% do etanol produzido no Brasil, a safra dura, em média, oito meses, de abril a novembro. Por isso, a produção anual de etanol também ocorre nesse período (UNICA, 2010). As condições climáticas no sudeste do Brasil, principalmente no Estado de São Paulo, são extremamente favoráveis à maturação natural da cana-de-açúcar. Nos meses de abril e maio, as precipitações pluviais são determinantes para o início do processo. Nos meses seguintes, com o declínio das temperaturas e o fim das precipitações pluviais, o crescimento da planta é reduzido. No entanto, a fotossíntese continua ocorrendo normalmente, produzindo sacarose, que se acumula nos colmos (VIANA *et al.*, 2007).

A colheita da cana-de-açúcar pode ser manual ou mecanizada, através de máquinas cortadeiras. Na primeira maneira, a colheita é antecedida pela queima dos canaviais, para que as folhas e pontas dos caules sejam queimadas e, assim, os custos de colheita e transporte sejam reduzidos (SMEETS *et al.*, 2008). Todavia, a prática de queimadas acelera a deterioração da cana-de-açúcar, além de acumular cinzas nas dornas de fermentação (SANTOS, 2009).

Devido aos impactos ambientais e às condições de trabalho precárias realizados no corte manual da cana-de-açúcar, há uma forte tendência na extinção da prática de queimadas em canaviais já nos próximos anos. No Estado de São Paulo, por exemplo, foi assinado um Protocolo Agroambiental entre o governo do Estado e o setor sucroenergético paulista em 2007, através do qual os prazos legais, para o fim da queima na colheita da cana-de-açúcar, são antecipados e uma série de diretivas de boas práticas agrícolas e industriais são estabelecidas. O acordo prevê a eliminação completa da queima da palha de cana no Estado até 2014 nas áreas mecanizáveis, prevista por lei para acabar em 2021. Em áreas onde a mecanização não pode ser adotada devido à topografia do terreno, a data para o fim da queima, que por lei foi determinada em 2031, foi antecipada para 2017 (UNICA, 2009).

Após ser colhida, a cana-de-açúcar precisa ser moída num prazo de 24 a 36 horas. Mesmo após o corte, o colmo continua respirando a custa de sacarose. Além da respiração, também ocorre transpiração, onde parte da água é perdida, levando consigo uma parcela do açúcar contido no colmo e elevando o teor de fibras, o que dificultará a moagem e a extração do caldo, acarretando em mais perdas de sacarose, desta vez pelo bagaço. Somado a estes inconvenientes, os microorganismos presentes na cana-de-açúcar se proliferam, provocando uma diminuição do pH, sendo prejudicial ao desenvolvimento da fermentação (SANTOS, 2009).

No moinho, a cana-de-açúcar é picada, desfiada, misturada com água e triturada. A sacarose, contida no caldo extraído, é transformada em álcool pela ação das leveduras, através do processo de fermentação (SMEETS *et al.*, 2008). Antes, no entanto, o caldo extraído da cana-de-açúcar deverá passar por um processo de filtração, para que os restos finos de bagaço e a areia presente sejam removidos, e por um processo de preparação do mosto (denominação de qualquer líquido açucarado apto a ser fermentado). No tanque de preparação do mosto, ajusta-se o teor de açúcar em 16 °Brix, geralmente por diluição, visto que o caldo extraído da cana-de-açúcar contém entre 15 e 22 °Brix. Concentrações de açúcar superiores a 16 °Brix acarretam em uma fermentação lenta e incompleta, pois as leveduras são inibidas em grandes quantidades de álcool e parte do açúcar não é fermentado. De maneira oposta, se a concentração de açúcar for inferior a 10 °Brix, o volume de mosto é demasiadamente alto,

exigindo um maior número de dornas de fermentação e um maior consumo de energia na destilação (SANTOS, 2009).

Tomando-se o cuidado de manter as condições propícias para permitir a atividade da levedura, tais como temperatura e pH, a fermentação segue por horas, até que o mosto seja transformado em vinho. Seu acompanhamento é feito através do grau Brix, que em valores baixos, indica a transformação do açúcar em álcool. Quando o teor de açúcar é baixado, o mosto fermentado, nomeado de vinho ou garapa e com teor alcoólico entre 7 e 8% (RASOVSKY, 1973), segue para centrífugas, onde as leveduras são recuperadas. A partir desta etapa, o vinho, agora denominado de vinho de levedurado, é encaminhado para a seção de destilação. Vale ressaltar que, com o incremento tecnológico no processo da fermentação, o teor de álcool no vinho pode atingir valores mais altos, próximos a 12%, porém não mais que isso, devido ao efeito anti-séptico do álcool (RIBEIRO, 2009).

A etapa de produção de álcool, que abrange a destilação, pode ser dividida em três partes, conforme o produto obtido em cada coluna de destilação.

Na primeira etapa, propriamente dita destilação, o objetivo é extrair todo o álcool contido no vinho de levedurado. Suas impurezas voláteis também são obtidas no produto de topo, produzindo assim o álcool denominado fraco, bruto ou flegma, com graduação alcoólica entre 50 e 94 °GL.

A segunda etapa é a retificação, que tem a função de eliminar todas as impurezas do flegma e concentrar o álcool em até 97 °GL, sendo este denominado de álcool retificado. Estas impurezas se concentram em zonas apropriadas e são retiradas da coluna para não interferir na qualidade do álcool. Estes subprodutos da destilação do etanol, também conhecidos como óleo fúsel, ganham importância em outros segmentos da indústria, como a indústria de perfume, por exemplo (LUCAS, 1981).

A terceira etapa é a desidratação e tem o intuito de eliminar a fração de água contida no álcool retificado, não separado pelo fracionamento simples. Por meio de um agente separador adicionado à coluna de destilação, consegue-se produzir, nesta etapa, o álcool desidratado ou álcool absoluto, com teor mínimo de etanol de 99,95 °GL e, portanto, apropriado para a mistura com a gasolina (RASOVSKY, 1973). Tendo em vista que o álcool usado diretamente como combustível é o álcool retificado, a etapa de produção de álcool absoluto é feita apenas em parte da produção. Usualmente, uma tonelada de cana-de-açúcar produz, cerca de, 42 litros de etanol e 67 quilogramas de açúcar, para um mix de produção de 50% para açúcar e 50% para álcool. As usinas atuais podem produzir até um milhão de litros do combustível diariamente (RIBEIRO, 2009.)

A escolha do agente desidratante deve ser feita de modo a minimizar os custos de produção. Assim sendo, além do baixo custo do mesmo, são desejadas características que possibilitem um melhor desempenho do processo como um todo. Portanto, é esperado que o agente de desidratação arraste o mínimo de álcool e o máximo de água possível; tenha um baixo calor de vaporização; separe-se facilmente do álcool e da água e seja inerte ao material de construção da coluna (LUCAS, 1981).

Os agentes separadores adicionados à coluna de destilação, para desidratar o álcool, podem ser líquidos ou sólidos. Inicialmente, por não serem conhecidos produtos químicos eficazes na separação da mistura água-etanol, tentou-se desidratar o etanol usando como agente separador a cal. O funcionamento deste processo está baseado na absorção da água pela cal. No entanto, grande parte do álcool também era retida pelo agente sólido ao final da operação. Como se não bastasse a perda de etanol, o processo era feito de forma descontínua, com a necessidade de agitação mecânica, alto consumo de cal, impossibilidade de recuperação do agente separador e, ainda, requerimento de filtração, devido às substâncias sólidas da cal.

Na tentativa de eliminar os inconvenientes encontrados no processo descontínuo, o gesso foi usado como agente separador, visto que o gesso possui a capacidade de absorver a água rapidamente, principalmente quando na forma de vapores. Ainda assim, estes processos foram suprimidos com a introdução de agentes separadores líquidos.

O agente líquido empregado, inicialmente, foi o benzeno, também conhecido como benzol. Após a destilação total da água, uma mistura de benzol (67,4%) e álcool (32,4%), com ponto de ebulição de 68,25 °C, é introduzida na coluna e a destilação se segue até a eliminação total do benzol. Com ele, parte do álcool e toda a água são arrastadas e, com isso, o álcool pode ser desidratado e removido no fundo da coluna.

Para se obter um resultado positivo, a concentração de benzol deveria ser, no mínimo, 10 vezes a concentração da água, sendo também limitado o teor de álcool na água, no mínimo, 73% em peso. A concentração do álcool antes da mistura com benzol não poderia ser inferior a 80% em peso. Inicialmente, a desidratação por este processo apresentava um rendimento em torno de 30%.

Com o surgimento de novas pesquisas para elevar o rendimento do processo, foram testados diversos agentes separadores para se obter um processo satisfatório. Os mais usados foram: benzol, 2 partes de benzol e 1 parte de gasolina especial BSP (*Bowling Shell Point*), 2 partes de benzol e 1 parte de Special Boiling Point Spirit da ESSO, benzinas, tricloroetileno e *destilline*. Este último tinha uso restringido devido ao seu alto custo e elevado consumo de vapor e, por isso, só era usado em substituição ao benzol quando se desejava obter um álcool que não fosse usado como mistura carburante, visto que traços de benzol, presentes no álcool, restringiam seu uso. Além desses, ainda podem ser citados como agentes de desidratação do álcool, o clorofórmio, ciclohexano, éter etílico, tetracloroeto de carbono, acetato de etileno, etc. (RASOVSKY, 1973).

Com o surgimento de diversos problemas relacionados ao uso destes agentes, órgãos ambientais restringiram o uso de diversos solventes. O benzol foi abolido e, na produção brasileira de etanol absoluto vigente, 70% das usinas fazem uso de ciclohexano, que, embora permitido, também pode causar sérios danos à saúde humana, além de ser extremamente inflamável (RIBEIRO, 2009).

Neste contexto, abre-se um espaço para a pesquisa de outros agentes desidratantes, menos tóxicos e mais eficazes. Além disso, segundo BARRETO *et al.* (2008), a engenharia de destilação, para produção de etanol no Brasil, pouco evoluiu nas últimas décadas. Os projetos tradicionais resultam da herança dos aparelhos franceses da primeira metade do século XX e seus periféricos seguiram paradigmas inexplicáveis, com incoerências nos elementos de engenharia citados nos procedimentos. Ao longo de 30 anos, mais de uma centena de modificações proporcionaram um aumento na produtividade, atingindo até 210% sobre a capacidade nominal de produção e ressaltando a importância de novas pesquisas relacionadas ao setor sucroalcooleiro.

## 2.4 Efeito Salino

A nomenclatura comumente usada no estudo do efeito salino no equilíbrio líquido-vapor define o sal como soluto e a mistura de líquidos como solventes. Entretanto, a maioria das investigações tem sido feita em sistemas em que um dos componentes voláteis é a água e, devido à maioria dos sais serem mais solúveis em água do que nos outros componentes, é comum denominar o sal como eletrólito, a água como solvente e o outro componente líquido como não-eletrólito (FURTER e COOK, 1967).

Quando um sal é dissolvido em uma solução de componentes líquidos em ebulição, existem muitos efeitos que podem ocorrer. Nestes, podem-se incluir alterações no ponto de bolha, na solubilidade mútua dos componentes e na composição da fase vapor. As referências

mais antigas do efeito de um sal em um líquido influenciando na composição da fase vapor datam do século XIII, quando experimentos químicos com destilação de fermentado alcoólico registraram que a presença de carbonato de potássio enriquecia o conteúdo de álcool na fase vapor (FURTER, 1972).

Um sal dissolvido em uma mistura de solventes é capaz, através de efeitos sobre a estrutura da fase líquida, de alterar a composição do equilíbrio líquido-vapor, fornecendo assim uma técnica potencial para a destilação extrativa. Neste tipo de operação, um agente separador pode modificar a relação de equilíbrio líquido-vapor dos componentes a serem separados, se o agente puder realizar uma associação molecular seletiva com um dos componentes da fase líquida. Quando isto ocorre, as moléculas ou íons do agente separador tendem a formar associações de complexos com as moléculas de um dos componentes alimentados preferencialmente. Isso pode alterar o valor de volatilidade relativa, deslocar ou eliminar azeótropos e, conseqüentemente, facilitar a separação do sistema a ser destilado. Como o agente adicionado complexa, provavelmente, ambos os componentes alimentados, a volatilidade de cada componente é reduzida. O agente separador para a destilação extrativa, normalmente, é escolhido para complexar, preferencialmente, o componente menos volátil. Assim, a volatilidade relativa aumenta, apesar da volatilidade individual dos componentes diminuírem. Sucintamente, o chamado “efeito salino no equilíbrio líquido-vapor” se refere à habilidade de um sal dissolvido em uma fase líquida, constituída de dois ou mais componentes, alterar a composição do equilíbrio na fase vapor, sem a presença do sal na mesma (FURTER, 1972; 1992).

A técnica de usar um sal como agente separador na destilação extrativa, ao invés de um líquido, não é nova, mas tais processos não têm sido amplamente usados. Os sistemas, onde um sólido dissolvido como agente separador pode ser aplicado, são limitados pelas restrições de solubilidade e complexidade do fenômeno. Os efeitos salinos podem variar, não somente a cada sistema, mas também, com a concentração de um ou todos os componentes do sistema. Um sistema definido, aparentemente simples, consiste em dois componentes voláteis somados a um sal dissolvido, que pode variar na gama de totalmente dissociado em dois íons a totalmente associado. As três espécies contribuem para o efeito salino sobre a atividade de cada componente volátil e, suas partes são, possivelmente, todas diferentes e interligadas. Por isso, o efeito salino em um dado sistema é função do grau de dissociação, que está relacionado à composição da fase líquida, que varia em cada ponto da coluna de retificação. As forças que causam a formação de complexos de associação, por exemplo, forças de van der Waals, interações eletrostáticas de repulsão ou de interação, pontes de hidrogênio, ou combinações de tais forças, também podem diferir em cada sistema e de sal para sal. Para complicar ainda mais, as tendências de associação dos íons de sal, em formar complexos associativos, com moléculas dos componentes alimentados, além de alterar suas volatilidades, tendem a reduzir a solubilidade dos componentes entre si. O sal, certamente, poderia alterar ou destruir interações intra e inter-moleculares já existentes. Portanto, no âmbito experimental, o efeito de sais em soluções não-eletrolíticas é um fenômeno muito complexo e sua complexidade é ainda maior quando o não-eletrólito é polar. Em muitos não-eletrólitos polares, o efeito de cada sal é diferente. Além do mais, a intensidade do efeito salino frequentemente varia. Esta complexidade não surpreende quando se considera o grande número de interações moleculares entre íons e solventes, íons e não-eletrólitos e não-eletrólitos e solventes (FURTER, 1972; FURTER e COOK, 1967).

O efeito salino depende da concentração de sal na solução e do parâmetro do efeito salino, que é função de fatores como o grau de diferença de solubilidade entre os componentes puros, grau de dissociação do sal na solução, carga do íon, raio do íon e outros (JOHNSON e FURTER, 1960).

No século XIX, alguns autores observaram os efeitos de vários sais dissolvidos na fase líquida, na relação do equilíbrio líquido-vapor do sistema água e etanol. A maioria dos sais investigados foi mais solúvel em água do que em etanol, enriquecendo a fase vapor no álcool. Contudo, um sal, cloreto de mercúrio, mais solúvel em etanol do que em água, teve o resultado inverso. Assim sendo, o estudo concluiu que um sal tende a enriquecer a fase vapor no componente líquido em que foi menos solúvel (LONG e McDEVIT, 1952).

Em uma mistura binária de dois líquidos, se um sal é muito solúvel em um componente, mas não no outro, a pressão de vapor do líquido em que o sal é solúvel diminuirá, enquanto que a do outro componente não será consideravelmente afetada (RIEDER e THOMPSON, 1950). Em outras palavras, se o sal for mais solúvel no componente menos volátil, o valor de volatilidade relativa aumentará pelo sal, ou diminuirá se o sal for mais solúvel no componente mais volátil (MERENDA e FURTER, 1974). Tal predição é resultado da combinação da probabilidade que os íons do sal tendem a se associar preferencialmente com as moléculas do componente mais polar, reduzindo sua volatilidade em relação ao outro, com a probabilidade que o sal será mais solúvel no primeiro componente que tender a se assemelhar quimicamente com ele mais do que o último. As moléculas do componente mais polar tendem a se aglomerar na vizinhança dos íons, forçando o outro componente para regiões de menor concentração de íons e, conseqüentemente, aumentando sua concentração nessas regiões. Com isso, a presença do sal diminui o volume da solução acessível para o componente menos polar, diminuindo sua solubilidade na solução (FURTER e COOK, 1967). As causas e efeitos da atração preferencial de um sal dissolvido por um componente da solução (não-eletrólito e solvente) sobre o outro componente têm sido explicados por várias teorias do efeito salino, algumas quantitativas, mas a maioria qualitativa. Entre elas estão: hidratação, interação eletrostática, forças de van der Waals e pressão interna, que foram amplamente discutidas por LONG e McDEVIT (1952). Em geral, o efeito salino é causado pela solvatação preferencial de íons pelo componente menos volátil da mistura. Neste caso, denomina-se que o componente mais volátil é *salted out* da fase líquida para a fase vapor (RESTREPO e ARIAS, 2003). Mais precisamente, os termos *salting out* e *salting in* são usados para denotar, respectivamente, um aumento e uma diminuição no coeficiente de atividade de não-eletrólitos, com o aumento da concentração de eletrólito (LONG e McDEVIT, 1952).

MERENDA e FURTER (1974) discutiram algumas anomalias da regra geral de que um sal tende a enriquecer a fase vapor no componente líquido em que foi menos solúvel. O acetato de cálcio no sistema metanol-água é um exemplo. Claramente mais solúvel em água do que em metanol, o sal enriqueceu a fase vapor em água em toda a gama de composição do sistema binário. Este efeito, que também existe para o sistema etanol-água-acetato de cálcio, está em total contradição com a predição de que o sal enriquece o vapor no componente em que é menos solúvel. O mesmo ocorreu no sistema etanol-água-cloreto cúprico. O sal, ligeiramente mais solúvel em etanol do que em água, concentrou a fase vapor no álcool. O acetato de bário em etanol-água apresentou outra exceção na predição do efeito salino. O sal aumentou a volatilidade relativa do sistema em uma dada composição e diminuiu em outra região de composição. Uma possível explicação para a incoerência da regra geral é que o efeito salino também é função da proporção dos componentes presentes e pode ter o resultado inverso quando um ou outro componente estiver em concentração diluída. Como já foi escrito, o cloreto cúprico é ligeiramente mais solúvel em etanol do que em água, entretanto o efeito salino foi pronunciado o suficiente para quebrar o azeótropo. O fato contraria a previsão de que o efeito salino é maior em sistemas onde a diferença de solubilidade do sal nos compostos puros é maior.

Assim, o estudo do equilíbrio líquido-vapor para sistemas salinos deve ser extensamente elucidado, para que o efeito salino aconteça de forma esperada.

## 2.5 Separação de Misturas Através da Destilação

A separação de misturas em seus componentes puros é de vital importância na indústria química. A maioria dos equipamentos nas plantas químicas tem o propósito de purificar materiais brutos e intermediários. Dentre os métodos de separação de misturas, a destilação é o mais usado nas indústrias e se baseia na diferença de volatilidade dos componentes de uma mistura líquida (HENLEY e SEADER, 1981).

Para separar dois componentes que formam um azeótropo, como a mistura água-etanol, por exemplo, um método de destilação especial precisa ser aplicado, tal como a destilação extrativa ou a destilação azeotrópica. Na destilação extrativa, quando um componente não ideal é adicionado à mistura, os componentes da mistura são distribuídos diferentemente no equilíbrio das fases líquida e vapor. Neste tipo de separação, um solvente relativamente não volátil é introduzido na parte superior da coluna, acima da alimentação, e permanece em concentrações apreciáveis no líquido em todo o interior da coluna. A presença deste solvente, em altas concentrações no líquido, aumenta a volatilidade de um componente mais do que o outro, tornando possível a completa separação dos componentes da mistura alimentada. O solvente, então, é removido com um dos componentes como produto de fundo. Na destilação azeotrópica, um componente não ideal também é introduzido na coluna, porém, o componente adicionado é volatilizado mais facilmente do que os outros componentes, sendo separado no topo da coluna (BLACK e DITSLER, 1972; BLACK 1980).

A tecnologia mais usada na indústria, para separar misturas azeotrópicas, é a destilação extrativa ou azeotrópica com um agente separador líquido. Existem muitos agentes líquidos que podem ser usados na desidratação do etanol, como benzeno, pentano, furfural, etileno glicol, éter dietílico e tolueno. O mais usado é o benzeno que, devido aos seus efeitos cancerígenos, tem sido eliminado progressivamente (LIGERO e RAVAGNANI, 2003). Além dos problemas toxicológicos associados ao uso de solventes, como agente separador na destilação, outra desvantagem inerente ao processo é a grande quantidade de solvente empregada. Esta grande quantidade causa um aumento no consumo de energia e no peso da carga líquida na coluna, acarretando em maiores custos operacionais, tempo de residência mais curto, menor eficiência dos pratos e um maior número requerido dos mesmos (FU, 2004a).

Além dos processos de destilação azeotrópica e extrativa, com um agente separador líquido, muitos outros processos são usados na desidratação do etanol, como a destilação extrativa salina, adsorção com peneiras moleculares e processos que incluem o uso de membranas. Todos estes processos têm tido aplicação industrial, mas não estão amplamente em uso devido ao alto custo operacional e à problemas técnicos (GIL *et al.*, 2008).

Do ponto de vista energético, o gargalo de todo o processo de obtenção do etanol é a destilação, onde grande parte da energia é requerida (BARBA *et al.*, 1985). O método convencional de recuperação de etanol anidro a partir do caldo da fermentação é, no mínimo, um processo de três etapas: 1- destilação da solução de etanol diluída para a composição do azeótropo (95,57% em peso de etanol); 2- destilação extrativa ou azeotrópica usando um terceiro componente para quebrar o azeótropo e remover a água remanescente; 3- destilação para separar água do terceiro componente, de modo que ele possa ser reciclado. Este método consome de 50 a 80% da energia usada em um típico processo de produção de etanol. A maior parte da energia consumida ocorre na destilação do etanol em concentrações superiores a 85%. Com o aumento da concentração do produto, a linha de operação da seção de retificação se aproxima da linha de equilíbrio e requer mais estágios teóricos para produzir etanol em alta pureza. Para minimizar o número de estágios teóricos, uma alta razão de refluxo é necessária, elevando o consumo de energia. A partir de concentrações de etanol superiores a 90% em massa, tem-se uma aproximação do azeótropo e o consumo de energia aumenta demasiadamente (LEE e PAHL, 1985).



BLACK (1980) comparou seis processos de destilação para recuperar etanol anidro a partir de soluções aquosas diluídas, na concentração mássica de 2,6% de etanol: destilação azeotrópica com pentano, benzeno e éter dietílico; destilação extrativa com gasolina e etileno glicol e destilação sob baixas pressões. Os menores custos foram obtidos na destilação azeotrópica com benzeno e na destilação extrativa com gasolina. Ainda assim, o melhor resultado teve um custo energético de 35% da energia produzida pelo etanol.

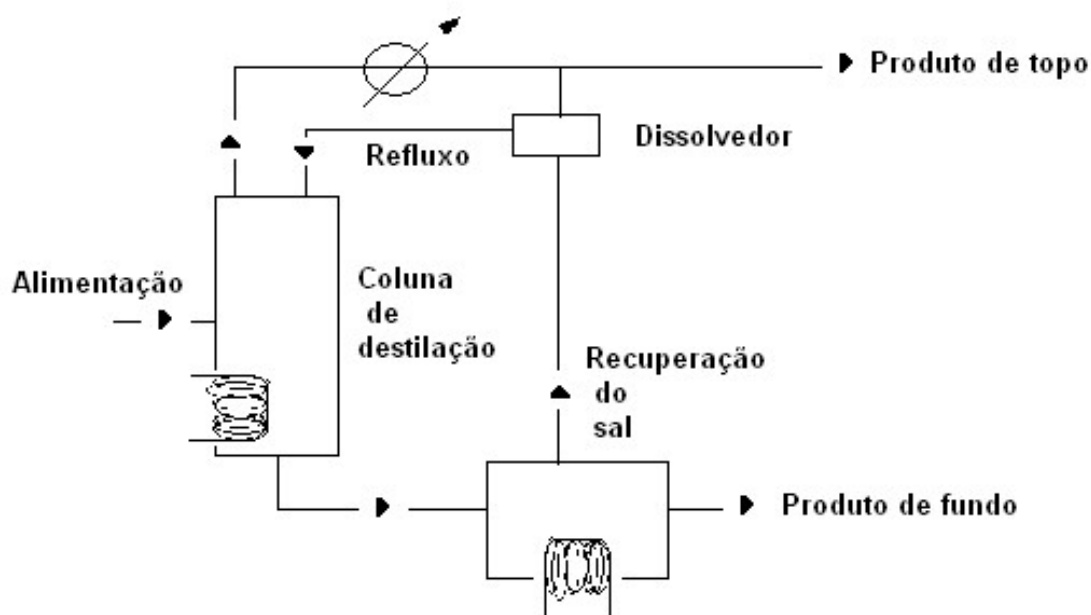
O interesse recente em pesquisar processos mais limpos e econômicos, somado ao aumento nas restrições ambientais, restringiu o uso de solventes tóxicos e os processos de destilação extrativa levaram a um novo interesse pela destilação extrativa salina.

## 2.6 Destilação Extrativa Salina

A destilação extrativa, usando um sal efetivo e dissolvido como agente separador ao invés de um solvente líquido, é uma operação unitária relativamente negligenciada, que pode ser aplicada a diversos sistemas, visto que pequenas concentrações de sal são capazes de aumentar, consideravelmente, a volatilidade relativa do componente mais volátil da mistura a ser destilada (FURTER, 1972).

Um agente separador líquido é superior a um agente separador sólido no transporte de massa do sistema, no grau de solubilidade dos componentes alimentados e na taxa de mistura no ponto da alimentação. Enquanto líquidos se misturam rapidamente, sólidos precisam primeiramente dissolver. Isto pode dificultar a rápida difusão do sal após sua alimentação. Devido às restrições nos limites de solubilidade para a escolha do sal, é mais provável que um agente líquido efetivo e solúvel exista para um dado sistema. Todavia, no número relativamente limitado de sistemas, que existe um sal solúvel e efetivo, maiores vantagens são obtidas no uso do sal. Sendo totalmente não volátil, todo o sal flui pelo fundo da coluna, deixando o produto de topo isento do agente separador. Portanto, não há necessidade de outras etapas de separação do produto de topo com o agente separador, como ocorre com agentes líquidos. O consumo de energia na operação é menor, pois parte do agente separador não é vaporizado e condensado em seu ciclo, através da coluna de destilação extrativa, como ocorre quando se utilizam agentes líquidos. Outra principal vantagem é que o efeito pode ser muitas vezes maior do que é possível com agentes separadores líquidos. Isto pode ser explicado pelo fato das forças de associação serem muito mais fortes por íons salinos do que por moléculas de líquidos. O resultado é que bem menos agente separador é requerido. Enquanto poucas quantias de sal são usadas, agentes líquidos são usados, geralmente, em concentrações de 50-90% da fase líquida. Esta redução acarreta em menores dimensões nos equipamentos, como diâmetro da coluna, capacidade de recuperação e reciclo do agente separador (FURTER, 1972).

O fluxograma do processo salino é, basicamente, o mesmo que uma destilação extrativa normal. A única diferença real é que o agente separador é um sal ao invés de um líquido. Como o sal não é volátil, todo ele permanece na fase líquida e flui pelo fundo da coluna. Devido a isto, o sal precisa ser alimentado no topo ou próximo a ele. O lugar normal de alimentação do sal é no refluxo de vapor. O sal removido no fundo da coluna é recuperado para reuso, como um agente separador líquido, entretanto, neste caso, em evaporadores ou por agentes secantes com subsequente passo de retificação, e não por destilação. Por outro lado, a introdução, o uso, a recuperação e o reciclo do sal são os mesmos que um solvente líquido (FURTER, 1972; 1992). A Figura 2 mostra um fluxograma simplificado da destilação extrativa usando um sal dissolvido como agente separador.



**Figura 2** – Fluxograma simplificado de uma destilação extrativa usando um sal dissolvido como agente separador  
Fonte: FURTER (1972)

O número de aplicações industriais em larga escala da destilação extrativa salina tem sido pequeno. A primeira foi o processo conhecido como HIAG (*Holz Industrie Actien Gesellschaft*), licenciado pela DEGUSSA e baseado em duas patentes de Adolph Gorhan, no período de 1932-1934. Por muitos anos, a DEGUSSA, na Alemanha, licenciou esta técnica para a produção de etanol absoluto. O etanol produzido não necessitava de purificações posteriores e a etapa de recuperação do solvente não era necessária. Mais de 100 plantas, baseadas no processo e com capacidade de produção acima de 43 kt/ano, foram construídas entre 1930 e 1950 na Europa. O etanol anidro, produzido a partir de açúcar de beterraba, visava reduzir custos de combustível, visto que a gasolina apresentava elevados preços entre a Primeira e a Segunda Guerra Mundial. Neste período, muitos automóveis vendidos na Europa continham 10% de etanol adicionado à gasolina (FURTER, 1972; 1992; RESTREPO e ARIAS, 2003).

O método de desidratação do álcool, baseado na proposta de Gorhan, empregava uma mistura de sais de acetatos (70% acetato de potássio e 30% acetato de sódio) que podiam ser manuseados tão facilmente quanto soluções aquosas ou alcoólicas destes sais (FURTER, 1992). Durante sua circulação, a desidratação do álcool e a regeneração da mistura salina avançavam inteira e automaticamente sem dificuldade. Com isso, o custo e o espaço requerido eram correspondentemente menores do que os outros processos. A solução salina não se misturava ao álcool absoluto. Mais do que isso, algumas impurezas do álcool eram retidas, de modo que a desidratação era acompanhada de purificação do produto final. Não ocorria produção de frações de álcool diluído, todo produto obtido em um único processo era considerado anidro. Nenhuma perda de sal foi detectada e a perda de álcool era em torno de 0,2 a 0,4%. O refluxo na coluna era necessário apenas para manter o sal em solução e, portanto, tinha-se um menor consumo de água e energia do que em outros processos. Outro fato importante é que o processo podia ser adaptado para plantas já existentes (PRODUCTION OF ABSOLUTE ALCOHOL BY HIAG PROCESS, 1933).

O uso do processo HIAG requeria menos capital e custos operacionais em comparação com a destilação azeotrópica convencional usando benzeno ou com a destilação extrativa usando etileno glicol. Entretanto, apesar dos benefícios documentados, este processo nunca foi realmente um sucesso devido à problemas técnicos encontrados na dissolução e na subsequente recristalização do sal, e devido à necessidade de materiais especiais de construção para evitar problemas de corrosão. A última planta encerrou suas atividades em 1965, no Brasil (FURTER, 1972; 1992; BARBA *et al.*, 1985).

Enquanto que sólidos, como agente separador na destilação extrativa, precisam estar dissolvidos em uma fase líquida em um ponto próximo ao topo da coluna, acarretando em problemas físicos de operação, agentes líquidos apresentam maior facilidade de transporte, manuseio e mistura, justificando a maior procura por estes no passado. Outras limitações para alimentar o sal na coluna, segundo COOK e FURTER (1968), são:

- ✓ Para ser efetivo como agente separador, o sal normalmente é altamente solúvel no componente menos volátil e muito pouco solúvel no componente mais volátil. Por isso, a solubilidade de um sal é baixa no refluxo;
- ✓ Para manter a operação em regime permanente, o sal precisa ser introduzido em uma taxa constante;
- ✓ O sal pode tender a depositar em seu reservatório;
- ✓ Perdas de vapor no refluxo através do mecanismo de alimentação do sal precisam ser evitadas;
- ✓ O vapor do refluxo não pode entrar no mecanismo de alimentação e reservatório de sal, onde sua condensação causaria entupimentos;
- ✓ Na dissolução, o refluxo precisa ser mantido na temperatura, ou na mais próxima possível, do ponto de bolha, para que a maior solubilidade do sal possa ser alcançada e, para prevenir que sais dissolvidos se precipitem na linha do refluxo;
- ✓ Se um sal higroscópico for usado, ele precisará ser mantido fora do contato da atmosfera até ser introduzido no refluxo;
- ✓ Para realizar um efeito salino completo no topo da coluna, a dissolução do sal precisa ser completa antes de alimentar a coluna. Também é requerido que a etapa não aumente indevidamente o volume do *holdup*, diminuindo a taxa de aproximação do estado estacionário. Assim, o equipamento de dissolução do sal deve ser do menor *holdup* quanto possível.

Os problemas de alimentar o sólido numa taxa constante, de obter rápida e completa dissolução no refluxo, de prevenir perdas de vapor no dispositivo de alimentação do sal e de manter o volume do *holdup* do refluxo o menor possível são no mínimo substanciais e, provavelmente, foram as principais causas do abandono do processo HIAG. Por outro lado, naquele tempo, poupar energia não era uma prioridade que encorajasse novas pesquisas para solucionar estes problemas.

A viabilidade de executar uma destilação extrativa salina tem sido criticada pela possibilidade do sal entupir a coluna, o que não está correto. O sal é normalmente mais solúvel no componente menos volátil do que no mais volátil. Como o componente menos volátil está numa concentração mínima no refluxo de topo e aumenta progressivamente em direção ao fundo da coluna, a concentração do sal contido no líquido descendente decresce da saturação para níveis cada vez menores e, por isso, tenderia fortemente a permanecer na solução. Resumidamente, pode-se afirmar que, embora a concentração do sal dissolvido na fase líquida permaneça relativamente constante em cada estágio, sua solubilidade aumenta regularmente, diminuindo seu grau de saturação gradativamente até o fundo da coluna (COOK e FURTER, 1968).

O sucesso industrial do efeito salino na destilação extrativa está condicionado à recuperação do agente sólido. Uma das técnicas para manter um sal higroscópico isento de

água, durante a alimentação no refluxo de vapor, como foi relatado no processo HIAG, é como sal fundido. Por esta maneira, a economia do processo depende fortemente do ponto de fusão do sal. Sendo assim, um bom agente sólido para retificar a mistura água-etanol precisa ser suficientemente solúvel em ambos os componentes, produzindo um importante *salt out*, e ter um baixo ponto de fusão. Gorhan sugeriu a mistura de acetato de sódio e potássio como agente separador na destilação do etanol, mas não relatou os dados de equilíbrio líquido-vapor para este sistema. A explicação para a mistura de sais talvez possa ser encontrada em um estudo feito por VERCHER *et al.* (1991). Estes autores verificaram que a mistura de acetato de potássio e sódio, na razão molar de 2:1, tem um ponto de fusão mínimo de, aproximadamente, 245 °C, enquanto que somente o acetato de potássio apresenta ponto de fusão de 292 °C. Esse fato deveria tornar a mistura viável como agente separador na recuperação de etanol. Os autores também concluíram que não há diferença na intensidade do efeito salino sobre o equilíbrio líquido-vapor quando o acetato de potássio se apresenta puro ou misturado ao acetato de sódio na razão de 2:1. Por fim, o uso da mistura de sais não afetou o efeito salino, pelo contrário, a mistura apresentou algumas vantagens, como na recuperação do sal, visto que o ponto de fusão é menor para a mistura. A única desvantagem que o uso da mistura apresentou foi a baixa solubilidade no sistema água-etanol, que não permitiu o uso de concentrações tão altas, como no caso do acetato de potássio puro.

COOK e FURTER (1968) consideraram várias técnicas de alimentação e dissolução para o acetato de potássio no refluxo. Alimentar o sal em uma solução aquosa concentrada vai de oposto ao objetivo da operação: concentrar etanol a partir de soluções aquosas diluídas. Alimentar o sal dissolvido em etanol também seria insatisfatório, devido à baixa solubilidade da maioria dos sais, efetivos para o processo, em etanol, resultando em um alto requerimento de etanol no reciclo. Os autores decidiram que o sal deveria ser introduzido no refluxo como um sólido, ao invés de dissolvido em soluções tanto de um quanto de outro componente da alimentação. O método de adicionar sal fundido foi testado. Como no processo HIAG, as vantagens inerentes que esta técnica possui são manusear um líquido e manter um sal higroscópico anidro durante a alimentação. Os autores utilizaram ar comprimido para deslocar o sal fundido do reservatório para a linha de refluxo, mas o método foi abandonado depois de vários testes, devido à problemas de precipitação do sal e de decomposição, ocasionado pelo aquecimento irregular. Este método poderia ser viável para sais mais termicamente estáveis e com ponto de fusão mais baixo do que o acetato de potássio. A solução foi encontrada acoplando-se um leito fluidizado ao lado da coluna. O refluxo do topo era aquecido em um trocador de calor na forma de tubo-U e se misturava ao sal. Desse modo, a solução salina era atingida rapidamente em um leito fluidizado de sal e refluxo de líquido, e alimentava a coluna na temperatura próxima ao ponto de bolha.

Vários autores atestaram a eficácia da destilação extrativa salina no que diz respeito à suas vantagens energéticas, ora por ensaios laboratoriais ora por simulações. Comparações com os processos que utilizam solventes ratificaram os benefícios no uso de sais [COOK e FURTER (1968), BARBA *et al.* (1985), MORSCHBACKER e ULLER (1985), PINTO *et al.* (2000), LIGERO e RAVAGNANI (2002), LIGERO e RAVAGNANI (2003), RESTREPO e ARIAS (2003), FU (2004a), GIL *et al.* (2008)].

COOK e FURTER (1968) estudaram a destilação extrativa salina em uma coluna de 12 pratos em escala piloto (10,16 cm de diâmetro e espaçamento entre pratos de 10,80 cm). O sal, acetato de potássio, foi introduzido no refluxo de topo da coluna. Através de um leito fluidizado, o sal era dissolvido rapidamente no refluxo de líquido do topo e alimentava a coluna de destilação, que operava em regime permanente. O acetato de potássio causou consideráveis quantidades de espuma, principalmente nos pratos da base da coluna. Vários agentes anti-espumantes foram testados em várias concentrações até que o nível de espuma permanecesse idêntico ao do sistema água-etanol sem sal. Amostras do topo foram separadas

em frações de água-etanol e sal, e analisadas pela gravidade específica. O sal foi introduzido em várias concentrações e os resultados comprovaram a eficiência da destilação extrativa salina na desidratação de etanol. Os autores ainda compararam o processo com a destilação azeotrópica com benzeno. Enquanto que esta requer um volume de benzeno de 50% do volume alimentado e utiliza uma alimentação concentrada no ponto de azeótropo, 88,7% em mol de etanol, pequenas quantidades de acetato de potássio conseguiram quebrar o azeótropo e permitiram obter álcool anidro a partir de soluções diluídas. Além disso, nenhum sal foi detectado no produto, o que não ocorre na destilação com benzeno, já que traços do agente separador contaminam o produto, limitando-o para fins comburentes.

BARBA *et al.* (1985) estudaram a redução do consumo de energia na destilação extrativa para a produção de etanol anidro usando o efeito salino. Processos convencionais, como a destilação azeotrópica com benzeno ou pentano, consumiam entre 31 a 64% do calor fornecido pelo etanol. Isto representava de 2200 a 4500 kcal/kg de etanol anidro. O processo desenvolvido pelos autores consistia em duas seções de destilação, uma operando sem sal, para pré-concentração, e a outra para obtenção de álcool anidro, através do uso de cloreto de cálcio. No processo estudado, após um pré-aquecimento, uma solução diluída de etanol, 7,5% em peso, vinda do fermentador, alimentava a base da torre de esgotamento, operando sem sal. Nesta, um grau de concentração de, aproximadamente, 50% em peso de etanol era alcançado. O vapor do topo, após recuperação do seu conteúdo energético, era introduzido na seção superior da coluna, que operava em menor pressão do que a primeira seção. O sal dissolvido alimentava a seção superior no refluxo e possibilitava a obtenção de etanol absoluto como produto de topo. A solução aquosa salina era encaminhada a um cristalizador evaporativo e, após secagem final, o cloreto de cálcio era reciclado. As condições de operação foram testadas em uma coluna recheada de escala piloto, com duas ou três seções recheadas, nas dimensões de 5 cm para o diâmetro interno e de 60 cm para a altura, conectadas. Por meio do efeito salino, foi possível produzir álcool anidro com um ganho energético muito maior do que aqueles obtidos pelos processos tradicionais e a energia requerida na etapa de cristalização e recuperação do sal anidro ficou em torno de 10% do total.

Em termos quantitativos, o estudo de BARBA *et al.* (1985) é usado na literatura como base, para comparações energéticas com outros processos de desidratação do etanol. Na Tabela 3, são mostrados valores de consumo de energia para os processos de destilação do álcool, estudados por BLACK (1980) e por BARBA *et al.* (1985).

**Tabela 3** – Comparação entre o consumo de energia para diversos processos de produção de etanol anidro

Agente separador do processo	Consumo de energia (kcal/kg etanol)
Cloreto de cálcio	1200
Gasolina	2200
Pentano	2400
Vácuo	2800
Éter dietílico	3000
Benzeno	3700
Etileno glicol	4500

MORSCHBACKER e ULLER (1985) estudaram o emprego da uréia na separação do sistema etanol-água. Além dos benefícios relatados no uso de um sólido, como agente separador na destilação extrativa, outro benefício obtido pelo uso da uréia é a aplicação direta da solução de fundo da coluna, na adubação da lavoura canavieira. Os testes experimentais

foram realizados em uma unidade em escala piloto. A coluna, com 15 cm de diâmetro e 60 cm de altura, foi preenchida com anéis de Pall de polipropileno, com diâmetro nominal de 16mm. Os testes foram feitos para o sistema etanol-água sem e com a presença da uréia. Com concentrações de uréia em torno de 12%, alcançou-se uma concentração molar próxima a 97%. Apesar do deslocamento do azeótropo, a especificação de álcool anidro não foi alcançada pela pequena altura do recheio. Uma análise econômica do processo foi feita e demonstrou uma redução no valor de investimento, correspondente a etapa de desidratação, em torno de 26,2%, quando comparada a destilação com benzeno.

PINTO *et al.* (2000) simularam e otimizaram o processo de destilação extrativa salina para obter etanol 99,7% a partir de soluções diluídas de etanol-água. Todo o trabalho foi desenvolvido pelo programa ASPEN-PLUS e, para o cálculo dos coeficientes de atividade, o modelo termodinâmico NRTL, desenvolvido para sistemas eletrolíticos foi usado. O processo foi constituído por uma única coluna, foram testados quatro sais (NaCl, KCl, KI, CaCl<sub>2</sub>) e verificadas a influência da temperatura e o estágio da alimentação, a concentração do sal e a razão de refluxo. Foi concluído que não existe grande influência da temperatura de alimentação; a pureza do etanol diminui quando a alimentação de sal se aproxima do fundo da coluna; aumentando a razão de refluxo até certo ponto, ocorre um aumento na pureza do etanol e, em seguida, uma diminuição na concentração final do produto é observada. O fato é explicado por uma diluição do solvente na coluna, acarretando em um pequeno efeito sobre a volatilidade relativa do par etanol-água. A máxima quantidade de sal adicionada foi fixada em função da sua solubilidade e dos limites impostos pelos modelos termodinâmicos. Para os quatro sais estudados, o cloreto de cálcio apresentou o maior efeito salino e os outros sais apresentaram comportamento semelhante. Uma possível explicação pode vir do cátion divalente, com maior esfera de hidratação do que os sais monovalentes. Simulações da destilação extrativa convencional, usando etileno glicol como solvente, também foram realizadas para efeito de comparação. Os resultados foram obtidos pelos modelos termodinâmicos NRTL e UNIQUAC. O processo convencional foi constituído por três etapas: uma coluna de destilação para concentrar a solução no ponto de azeótropo, uma coluna de destilação extrativa para obter o etanol anidro e uma coluna para recuperação do etileno glicol. Ainda para efeito de comparação, os autores usaram os dados experimentais obtidos por BARBA *et al.* (1985) para simular, nas mesmas condições descritas pelos autores, o processo otimizado. O ganho de energia através da otimização do processo de destilação foi consideravelmente superior àquele obtido por BARBA *et al.* (1985). Os resultados, que são mostrados na Tabela 4, mostraram, também, que o processo de destilação extrativa salina apresenta maiores vantagens para se produzir etanol anidro a partir de soluções oriundas da fermentação, quando comparado à destilação extrativa com etileno glicol. Isto é devido ao fato de que usando um componente eletrólito no sistema, é possível obter álcool anidro a partir de soluções diluídas sem o uso de colunas pré-concentradoras, resultando em um menor consumo de energia. Os autores puderam concluir que, embora os custos iniciais possam ser mais altos para prevenir corrosões, os ganhos nas condições operacionais favorecem o uso de sal na desidratação do etanol.

LIGERO e RAVAGNANI (2002) averiguaram a destilação extrativa salina através de duas etapas de simulação, uma para produção de etanol e a outra para recuperação do sal, acetato de potássio. A primeira etapa foi constituída por duas colunas de destilação, sendo que apenas a segunda utilizava o acetato de potássio, limitando-se a primeira, que operava sob pressão atmosférica, para fins de pré-concentração da carga de alimentação (2,4% molar) para próximo da concentração do azeótropo. Nesta etapa, o sal foi empregado na concentração de 10% molar e a fração de etanol no produto de topo da segunda coluna foi fixada em 98,9% molar (composição mínima para ser usado como aditivo à gasolina). A segunda etapa foi constituída por um *spray dryer*, onde o sal era recuperado e, após, introduzido junto com o

refluxo de topo da coluna de destilação. Nesta etapa, a solução salina, oriunda do produto de fundo da coluna de destilação e contendo 17% molar de sal, era submetida a uma corrente de ar dentro de uma câmara, que entrava na temperatura de 650,15 K e saía na temperatura de 420,15 K. As duas etapas de simulação foram unidas para fornecer um resultado global. Este resultado revelou que o acetato de potássio é apropriado para produzir etanol anidro, requerendo um menor consumo de energia quando comparado aos agentes separadores líquidos. Além disso, a baixa quantidade de sal utilizada acarreta em um menor diâmetro da coluna e menor consumo de energia na etapa de recuperação.

**Tabela 4** – Consumo de energia obtido na simulação de PINTO *et al.* (2000)

Agente separador do processo	Consumo de energia (kcal/kg etanol)
CaCl <sub>2</sub>	706,7998
NaCl	710,5201
KCl	734,0851
KI	737,575
CaCl <sub>2</sub> (Barba <i>et al.</i> , 1985)	1038,1359
Etileno glicol (UNIQUEAC)	1629,608
Etileno glicol (NRTL)	1781,399

Em 2003, LIGERO e RAVAGNANI simularam e compararam dois processos para a produção de etanol anidro, em uma coluna de destilação extrativa salina. Em ambos, utilizou-se o acetato de potássio. No primeiro processo, uma solução de etanol diluída foi alimentada em uma única coluna de destilação salina para produzir etanol na concentração de 98,9%. A solução salina diluída, produzida no fundo da coluna, foi enviada para a seção de recuperação, que se constituía de múltiplos estágios de evaporadores e um secador. O propósito do múltiplo estágio era remover parte da água antes de introduzir a solução no secador, onde a completa desidratação do sal ocorria. Assim, o sal era completamente reciclado no estado sólido para o topo da coluna e alimentado no refluxo do vapor, de maneira que o nível de pureza do destilado não era afetado. O segundo processo apresentava duas colunas de destilação. A primeira operava sem sal e tinha a finalidade de concentrar a alimentação em etanol para a concentração próxima a do azeótropo. Uma grande quantidade de água era removida no fundo desta coluna. O produto do topo, concentrado em etanol, era enviado para a segunda coluna que, com a presença do sal, produzia etanol anidro no topo e uma solução aquosa salina concentrada no fundo da coluna. Esta era introduzida na seção de recuperação que, diferentemente do primeiro processo, não requeria múltiplos estágios de evaporadores, já que a solução salina já estava concentrada. Após a secagem completa do sal, este era introduzido no topo da coluna, como no primeiro processo. Os autores concluíram que a alimentação concentrada em etanol oferecia maiores vantagens. Embora este processo precisasse de duas colunas de destilação, a necessidade de múltiplos estágios de evaporadores para recuperação do sal não se fazia presente. Comparado com a alimentação diluída, o segundo processo requeria menor razão de refluxo, o que significa menor diâmetro da coluna e menor consumo de sal. Além do mais, seria mais fácil implementar mudanças em plantas de destilação de etanol anidro já existentes, partindo do processo com alimentação concentrada.

RESTREPO e ARIAS (2003) propuseram um modelo rigoroso de estágio de equilíbrio permanente, para simular a destilação extrativa salina, e aplicaram para a produção de etanol anidro, usando cloreto de cálcio como agente separador. O modelo termodinâmico NRTL-E foi empregado para calcular o coeficiente de atividade, e os parâmetros do modelo foram obtidos dos dados experimentais reportados por NISHI (1975), para uma concentração

mássica do sal de 16,7% (em base livre de sal). A condição para a solução alcoólica foi de vapor saturado e a pressão de operação foi fixada em 1 atm. A fração molar de etanol na alimentação foi de 0,2 e 0,9996 no destilado. O número de estágios teóricos requeridos foi de 22, sendo a alimentação introduzida no 16º estágio. Os resultados da simulação mostraram que é possível produzir etanol anidro com menor consumo de energia quando se faz uso do efeito salino.

Mais recentemente, alguns autores vêm estudando a combinação de sal aos agentes separadores líquidos, como o etileno glicol, por exemplo. Com a combinação do sal a um solvente, é possível contornar os problemas associados ao transporte, dissolução e corrosão encontrados quando se utiliza apenas o sal.

FU (2004a) simulou a destilação extrativa salina para o sistema quaternário água-etanol-etileno glicol-acetato de potássio. O processo consistia em duas colunas de destilação. A primeira era uma coluna de destilação extrativa, onde a mistura alcoólica era introduzida na concentração do azeótropo, e a mistura de solvente e sal, introduzida no topo da coluna, possibilitava a desidratação do álcool, sendo este último, separado do etileno glicol posteriormente. O produto de fundo (sal, água e solvente) era encaminhado para a segunda coluna de destilação, onde a mistura de agentes separadores era recuperada e reintroduzida na primeira coluna. A simulação da primeira coluna foi realizada para uma coluna recheada com HETP fixado em 20 cm. Os resultados da simulação foram comparados com dados de uma planta industrial, reportadas por outros autores, e apresentaram boa concordância. Para as condições otimizadas da simulação, 20 estágios teóricos e concentração molar de etanol, no produto de topo, de 0,9991 foram obtidos, enquanto que os valores industriais foram de 28 estágios teóricos e concentração molar de 0,9950 no produto de topo. De acordo com o autor, em sua análise do equilíbrio líquido-vapor para este sistema, um menor número de estágios teóricos é requerido para a desidratação do etanol, quando se adiciona acetato de potássio ao etileno glicol, diminuindo assim os custos de projeto.

GIL *et al.* (2008) simularam e analisaram um processo de desidratação do etanol através da mistura cloreto de cálcio e etileno glicol. O trabalho foi desenvolvido com o simulador Aspen Plus. Para descrever o equilíbrio líquido-vapor do sistema etanol-água-etileno glicol-cloreto de cálcio, foi empregada a equação NRTL-E, validada com dados experimentais reportados em trabalhos anteriores. O processo estudado pelos autores constituía de duas colunas de destilação, a primeira para desidratação do álcool, que era alimentado próximo da concentração do azeótropo, e a segunda para recuperação do produto de fundo da primeira coluna, onde vácuo era aplicado para recuperar o agente separador. A razão de refluxo, número de estágios teóricos necessários para a desidratação, razão molar entre solvente e alimentação, concentração de sal no solvente, estágios para alimentação do agente separador e mistura azeotrópica, e a temperatura de alimentação do solvente foram avaliados. A condição para a solução alcoólica foi de líquido saturado e a pressão de operação foi fixada em 1 atm. As condições operacionais obtidas para a coluna de desidratação do álcool foram: razão molar de solvente/alimentação de 0,3; razão de refluxo de 0,35; concentração de sal de 0,3 g/mL de etileno glicol; fração molar de etanol no destilado de 0,9963; 18 estágios teóricos, sendo a alimentação introduzida no 12º estágio e o agente separador no 3º estágio. Os autores constataram uma redução substancial no consumo de energia, se comparado aos processos de desidratação de etanol convencionais.

Apesar das vantagens relatadas à destilação extrativa, empregando sal como agente separador nos sistemas em que isso é possível, o método de destilação tem sido relativamente negligenciado pela complexidade termodinâmica envolvida, de soluções altamente não-ideais, dificultando correlações e predições do comportamento do equilíbrio líquido-vapor para fins de projeto de colunas. Contudo, com o aumento da importância do etanol como combustível, é esperado um crescimento nas pesquisas envolvendo a destilação extrativa salina.



## 2.7 Colunas de Destilação Recheadas

Colunas recheadas, além de serem usadas na destilação, também podem ser aplicadas na absorção, dessorção, remoção de poeiras, névoas e odores, e para outros fins. Estas colunas são dispositivos úteis na transferência de massa e estão disponíveis em diversos materiais de construção, tais como metal, plástico, porcelana, cerâmica e etc. Também apresentam boa eficiência e capacidade, além disso, são usualmente mais baratas do que outros dispositivos de transferência de massa (ECKERT, 1975).

Os principais requisitos desejáveis para os recheios de colunas de destilação são: promover uma distribuição uniforme do gás e do líquido, possuir grande área superficial (para um maior contato entre as fases líquida e vapor) e ter uma estrutura aberta, proporcionando uma baixa resistência para o fluxo de gás. Recheios de colunas são fabricados de maneira que sejam capazes de se aglomerar, deixando pequenos espaços vazios, sem cobrir uns aos outros. Muitos tipos e formas de recheios podem atender satisfatoriamente estes requerimentos (HENLEY e SEADER, 1981).

Os recheios são divididos em randômicos – distribuídos ao acaso no interior da coluna – e estruturados – distribuídos com uma geometria regular. Este último não será abordado neste trabalho, visto que o recheio utilizado neste estudo é do tipo randômico.

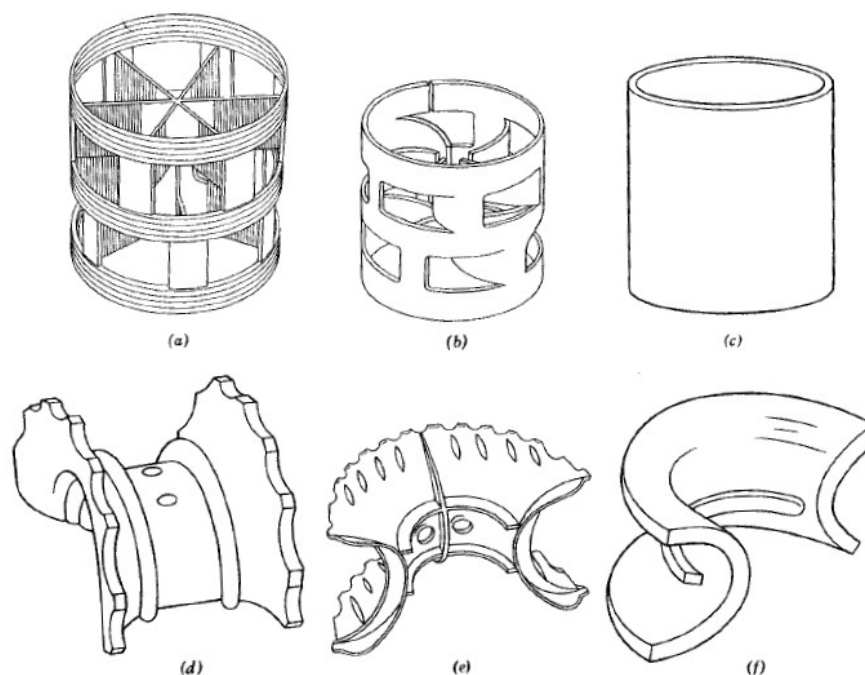
Antes de 1915, colunas de recheios eram preenchidas com carvão ou, randomicamente, com cerâmica ou cacos de vidro. Neste ano, Fredrick Raschig introduziu um grau de padronização na indústria. Os anéis de Raschig, junto com as selas de Berl, foram os recheios mais usados até 1965. Na década seguinte, os anéis de Pall e algumas selas de formato mais exótico ganharam maior importância (HENLEY e SEADER, 1981). Os anéis de Pall são essencialmente anéis de Raschig, em que aberturas e ranhuras foram feitas na superfície do anel para aumentar a área livre e melhorar a distribuição do líquido. Selas de Berl foram desenvolvidas para superar os anéis de Raschig quanto à distribuição do líquido. As selas Intalox podem ser consideradas como um melhoramento das selas de Berl, tendo sua fabricação facilitada pelo seu formato. Os recheios Hypac e Super Intalox podem ser considerados um melhoramento dos anéis de Pall e das selas Intalox, respectivamente (SINNOTT, 1999). Na Figura 3, podem ser visualizados os recheios comentados.

Os recheios podem ser agrupados em gerações que se relacionam com os avanços tecnológicos. Os melhoramentos citados pertencem à segunda geração de recheios. Hoje já existem recheios de quarta geração, como o super anel de Raschig (DARAKCHIEV e SEMKOV, 2008).

Testes de comparação entre recheios não são universalmente significativos. Isto porque a eficiência do recheio não depende, exclusivamente, de sua forma e material, e sim de outras variáveis, como o sistema a ser destilado. Isto significa dizer, por exemplo, que determinado recheio pode não ser efetivo para sistemas viscosos, mas apresentar alta eficiência para sistemas não viscosos. Além disso, a razão de fluxo líquido-vapor e outras variáveis hidrodinâmicas também precisam ser consideradas em comparações entre recheios. Os dados técnicos, avaliados sobre recheios, pertencem, geralmente, às propriedades físicas (área superficial, área livre, resistência à tração, temperatura e estabilidade química), características hidrodinâmicas (queda de pressão e taxa de fluxo permissível) e eficiência do processo (HENLEY e SEADER, 1981). Isso significa dizer que anéis de Raschig podem ser tão eficientes quanto os anéis de Pall, dependendo da velocidade ascendente do gás no interior da coluna, por exemplo. Estas e outras características envolvendo os recheios são extensamente detalhadas no estudo de ECKERT (1970).

Na literatura, alguns estudos, acerca da destilação, apresentam uma comparação entre vários tipos de recheios randômicos e entre recheios randômicos e estruturados. Embora esses

trabalhos possam revelar alguma tendência da eficiência do recheio, para tipos e materiais diferentes, vale novamente ressaltar que não se deve generalizar as comparações.



**Figura 3** - Recheios Randômicos: (a) Anéis de Pall feitos de plástico. (b) Anéis de Pall feitos de metal (Metal Hypac). (c) Anéis de Raschig. (d) Super Selas Intalox. (e) Selas Intalox feitas de plástico. (f) Selas Intalox  
Fonte: HENLEY e SEADER (1981)

BERG *et al.* (1984) questionaram se a destilação extrativa poderia ser efetuada em uma coluna de destilação recheada, ou se apenas colunas de pratos podiam desempenhar tal processo. Quatro recheios diferentes foram usados e dez agentes separadores foram aplicados na separação de acetato de etila da mistura do mesmo com água e etanol, que resulta em uma mistura que apresenta três azeótropos binários e um ternário. Uma série de corridas foi feita em uma coluna de seis pratos perfurados de vidro, com diâmetro de 3,8 cm, e em duas colunas recheadas. As colunas com selas de Berl e selas Intalox (ambas de porcelana e com 1,27 cm) tinham 61 cm de comprimento e 2,9 cm de diâmetro interno. As colunas com recheios de hélices, feitos de vidro pírex e com dimensão de 0,7 cm, e anéis de Raschig, feitos de vidro sílex e tamanho 0,6 cm, tinham 22,9 cm de comprimento e 1,9 cm de diâmetro. Os pratos reais em cada coluna foram determinados com uma mistura de teste de etil benzeno-m-xileno. A célula, alimentada com a mistura, permaneceu sob refluxo total no ponto de bolha por uma hora. Após, a bomba de alimentação foi ligada e o agente separador foi alimentado a 90 °C no topo da coluna. Amostras do topo e do fundo foram analisadas a cada meia hora, até permanecerem constante, duas horas ou menos. Os resultados mostraram, em média, que as colunas recheadas não foram tão eficientes como as colunas de pratos para este sistema. Os melhores recheios, para este estudo, foram, em ordem crescente, hélices de vidros, selas de Berl, selas Intalox e anéis de Raschig. As colunas de pratos perfurados apresentaram os melhores resultados. Hélices de vidro e selas de Berl não foram tão efetivas quanto os pratos perfurados, e selas Intalox e anéis de Raschig foram os piores recheios testados. Quando o agente separador foi o 1,5-pentanodiol, a coluna de pratos apresentou uma volatilidade relativa de acetato de etila/etanol de 3,19. Enquanto que a coluna recheada apresentou 2,32

para Hélices de vidro; 2,08 para selas de Berl; 2,02 para selas Intalox; e 2,08 para anéis de Rachig.

DARAKCHIEV e SEMKOV (2008) estudaram a retificação do etanol com três tipos de recheios randômicos modernos, IMTP, Super Anéis de Raschig e Ralu Flow, em condições próximas às condições reais da operação industrial. Os experimentos foram executados em altas e médias concentrações. A unidade experimental consistiu de uma coluna de diâmetro interno de 21,3 cm, feita de aço inoxidável, com refeedor de 80000 cm<sup>3</sup> de capacidade e resistência máxima de 45 kW, condensador, tubulações, dispositivos para monitoramento e mensuração, e painel de controle. A coluna foi construída por seções separadas e montadas por flanges. A camada de recheio com altura de 2,8 m foi fixada em um suporte. Para limitar o efeito prejudicial dos canais preferenciais, anéis refletores foram montados em 20 cm de distância entre a altura do recheio. Um tipo de chuveiro, distribuidor de líquido, com 21 orifícios de 3 mm com bico de teflon de 1,7 mm, foi acoplado à parte superior da coluna. Para evitar entupimentos, um filtro foi colocado antes do distribuidor. Um diafragma e um manômetro diferencial foram usados para mensurar a vazão de refluxo, que pode ser total ou parcial. A coluna foi isolada por uma camada de 50 mm de fibra de vidro. As corridas foram executadas alimentando 60000 cm<sup>3</sup> de solução ao refeedor. A mínima vazão de líquido no distribuidor necessária para garantir boa distribuição de líquido na coluna foi obtida, experimentalmente, em 58000 cm<sup>3</sup>/h, o que requereu uma potência mínima de 13 kW. Após atingir o equilíbrio, amostras foram retiradas antes e depois do recheio. Um densímetro foi usado para determinar a concentração das amostras, aplicando correções de temperatura. Oito tipos de recheios randômicos foram estudados: 4 Super Anéis de Raschig metálicos, nas dimensões de 1,27, 1,52, 1,78 e 2,54 cm; 1 Super Anel de Raschig, feito de plástico, na dimensão de 1,52 cm; 2 tipos de recheio IMTP e 1 Ralu Flow de plástico. Os resultados mostraram boa eficiência dos recheios na desidratação do etanol. O melhor recheio testado foi o Super Anel de Raschig na menor dimensão, com HETP de 28 cm. Comparando metal com o plástico, observou-se uma eficiência 6% inferior para os recheios de plástico.

A escolha da coluna de destilação está baseada em custo e propriedades do sistema a ser operado. No passado, exceto para colunas de pequenos diâmetros, os pratos eram adotados na maioria das colunas de destilação. Contudo, o desenvolvimento de recheios mais eficientes e as necessidades de aumentar a capacidade, a eficiência, e reduzir as perdas de carga, têm levado a um uso mais extensivo de colunas recheadas para muitas aplicações em maiores escalas nos últimos anos (PERRY e GREEN, 1997).

A diferença no custo e na altura, entre as colunas de prato e recheio, não são tão significativas, se as condições de operação estiverem fornecendo uma eficiência próxima da máxima. De maneira geral, pratos são usados em colunas de diâmetro grande e em colunas que necessitam de 20 a 30 estágios. Já os recheios são amplamente aplicados na absorção gasosa, processos a vácuo e em unidades de escala piloto (HENLEY e SEADER, 1981). Isto pode ser explicado, tendo em vista que: as colunas recheadas podem conter recheios feitos de cerâmica ou de plástico, característica requerida para sistemas corrosivos (muito comum nos processos de absorção gasosa); apresentam características desejáveis de eficiência e queda de pressão, fatores críticos na destilação a vácuo (muito usada para separar misturas termicamente sensíveis, que sofrem decomposição e ou/ polimerização em altas temperaturas); são mais baratas do que as colunas de pratos quando se empregam diâmetros inferiores a 76 cm. Outra recomendação, para o uso preferencial de colunas recheadas, é feita quando se deseja separar sistemas com tendência a formar espumas, já que as colunas de pratos apresentam maior grau de agitação (PERRY e GREEN, 1997).

Segundo PERRY e GREEN (1997), as principais restrições quanto ao uso de colunas de recheios são: 1) quando múltiplas alimentações e/ou retiradas de componentes e condensadores e/ou refeedores intermediários são requeridos (válvulas nos pratos são

desejáveis nestes casos); 2) quando uma limpeza periódica precisa ser feita no interior da coluna devido à certas características do sistema a ser destilado (pratos são mais fáceis de limpar); 3) quando dados para o projeto de colunas de destilação recheada não estão disponíveis para certas misturas (projetos de colunas de pratos são melhor estabelecidos do que para colunas de recheios).

Nenhuma das três restrições limita o uso de recheios para obtenção de etanol anidro, através da destilação extrativa salina. Dúvidas poderiam surgir ao que diz respeito à limpeza periódica do interior da coluna, necessária pela suposta deposição do sal. Isto não seria necessário, pois o sal tenderia fortemente a permanecer em solução. Dispositivos laterais também não são requeridos e os dados de projeto podem ser obtidos através de estudos em escala piloto, ressaltando a importância do presente trabalho.

As colunas de destilação recheadas precisam ser munidas de uma boa distribuição de líquidos através do interior dos recheios, para que estes possam promover turbulência no fluido e transferência de massa pela dispersão do líquido. Isto permite um maior contato entre as fases líquida e vapor, aumentando a eficiência do processo de separação. Em baixos fluxos de vapor e/ ou líquidos, ou se a alimentação do líquido não estiver distribuída regularmente sobre o recheio, o líquido tenderá a descer pelas paredes da coluna, formando canais preferenciais. Com isso, o fluxo de vapor ascendente é *bypassado* pelo meio da coluna, sem que haja o devido contato entre as fases. Em taxas de fluxo muito pequenas, o líquido pode ser insuficiente para umedecer a superfície do recheio. Portanto, é altamente recomendado uma condição de fluxo ajustada e o uso de distribuidores, que, numa idéia simplória, desempenhariam função de chuveiro, irrigando todo o interior da coluna igualmente (HENLEY e SEADER, 1981).

Mesmo sabendo que colunas recheadas são equipamentos regulares e versáteis, existem raras ocasiões em que podem surgir alguns problemas. Se uma coluna não estiver desempenhando sua capacidade normal, o porquê pode ser um dos seguintes: tipo ou tamanho do recheio mal instalado; destruição de parte do recheio no momento de preenchimento da coluna; ocorrência de espuma; acúmulo de líquido no interior da coluna (ECKERT, 1970).

## 2.8 Equilíbrio Líquido-Vapor para Sistemas Água-Etanol-Eletrólitos

A maioria das pesquisas sobre o efeito salino está limitada na apresentação dos dados experimentais, sem qualquer tentativa para desenvolver correlações. Além disso, em quase todos os casos, somente soluções salinas na saturação foram estudadas, com a idéia de que, sob estas condições, um efeito mais pronunciado seria observado.

Vários métodos, para determinar o equilíbrio líquido-vapor (ELV), foram testados no passado, porém, a célula de equilíbrio desenvolvida por OTHMER (1948) foi a de maior destaque. Através do equipamento desenvolvido pelo autor, diversos pesquisadores estudaram o sistema etanol-água-sal.

RIEDER e THOMPSON (1950) utilizaram a célula de Othmer, ligeiramente modificada, e mensuraram dados de ELV para o sistema água-etanol saturado com nitrato de potássio. As paredes da célula foram mantidas na ou acima da temperatura do ponto de bolha. O equipamento foi carregado com uma solução concentrada de água e sal, vaporizando a água em excesso, e adicionando álcool até atingir a concentração desejada. Durante todas as corridas existiram cristais de sal em excesso, garantindo a saturação do sistema. As corridas continuaram até a temperatura do vapor se manter constante, no mínimo, durante 30 minutos. Após o equilíbrio, as amostras do vapor e do líquido foram analisadas medindo-se a densidade. Os resultados mostraram que a adição de sal à mistura líquida enriqueceu a fase vapor em etanol, embora nenhuma alteração no ponto de azeótropo fosse observada. O

experimento foi realizado sob pressão atmosférica e a gama de temperatura mensurada ficou entre 78,3 e 118,2 °C, para o álcool puro e a água pura, respectivamente.

JOHNSON e FURTER (1960) mensuraram dados de ELV através de uma célula de equilíbrio. O sistema água-etanol, saturado com cloretos de sódio e potássio, foi estudado na pressão atmosférica. Para alguns dos sistemas, a concentração de saturação foi determinada por titulação dos íons cloretos (método de Mohr), enquanto que para outros, a concentração foi meramente reportada como sendo a saturação. Em cada experimento, as composições do líquido e do vapor, em estado estacionário, foram calculadas por balanço material a partir dos volumes e das densidades da carga na célula de equilíbrio. Os autores mostraram a incapacidade dos sais de quebrarem o azeótropo.

MIRÓ *et al.* (1962) estudaram a influência quantitativa do nitrato de cálcio sobre a mistura água-etanol, no ponto de ebulição. Onze experimentos foram feitos, todos eles com a concentração de etanol constante, em base livre de sal. Em cada um deles, se estudou o efeito salino, variando-se a concentração de sal e permanecendo constante a composição da fase líquida. As quantidades de sal foram de 5, 10, 20, 30, 44, 50, 60, 70, 80 e 85 gramas de nitrato de cálcio por 100 gramas de solvente (etanol e água), além da saturação. Os experimentos foram realizados na pressão de 700 mmHg e os resultados mostraram que com 5 gramas de sal já é possível quebrar o azeótropo.

MERENDA e FURTER (1966) mensuraram dados de ELV em uma célula de equilíbrio de Othmer com recirculação e adaptada para sistemas salinos, à pressão atmosférica, para o sistema etanol-água saturado com acetato de potássio. As determinações do equilíbrio foram feitas em várias razões de álcool/água. Na primeira corrida, a célula foi preenchida com etanol puro, e o sal foi adicionado até um pequeno excesso de sólido persistir na solução no ponto de bolha. Nas corridas subsequentes, uma quantidade estimada de água, etanol e sal foram introduzidos na célula e, após recirculação, quantidades adicionais de sal foram completadas até a saturação. Amostras do vapor foram analisadas pela determinação da massa específica. A fase líquida foi amostrada e dividida em frações de sal e solução alcoólica, sendo esta última pesada e analisada também pela determinação da massa específica. Os resultados levantados mostraram um forte efeito de *salting out* do etanol para a fase vapor, principalmente em baixas razões de álcool/água.

No ano de 1971, utilizando os mesmos equipamentos e procedimentos de análise, MERENDA e FURTER acrescentaram ao trabalho anterior os acetatos de sódio, cálcio e bário e, novamente, utilizaram o acetato de potássio. Todos os sais estavam isentos de água e foram dissolvidos no ponto de bolha até a saturação. O acetato de sódio, bem menos solúvel em água, não apresentou problemas e, assim como o acetato de potássio, eliminou o azeótropo. Já os acetatos de bário e cálcio não foram capazes de quebrar o azeótropo. Os autores ainda avaliaram brometos e iodetos de sódio e potássio no ano seguinte (1972). Novamente, os dados foram obtidos à pressão atmosférica e na saturação do sal no ponto de bolha, com os mesmos critérios mencionados. O resultado mostrou que os sais de iodo conseguiram eliminar completamente o azeótropo, enquanto que os sais de bromo não tiveram sucesso.

Em 1974, MERENDA e FURTER adotaram uma célula de Othmer com recirculação e mensuraram dados de ELV para o sistema água-etanol, desta vez, usando cloreto cúprico na saturação. O procedimento experimental também foi fiel aos seus trabalhos antecessores. Após o equilíbrio do sistema, amostras da fase líquida foram separadas, por destilação, em frações de sal e solução alcoólica. As frações de sal foram determinadas gravimetricamente e as frações da mistura de solventes foram pesadas e analisadas pela determinação da gravidade específica. Este último procedimento também foi adotado para analisar amostras da fase vapor. O experimento foi realizado sob pressão atmosférica e constatou a eficiência do cloreto cúprico para quebrar o azeótropo.

NISHI (1975) mensurou dados de ELV, à pressão atmosférica, para o sistema etanol-água com cloreto de cálcio anidro e dihidratado, nas concentrações mássicas de 2,0, 4,0, 7,0, 10,0, 13,0 e 16,7%, em base livre de sal. A composição da fase vapor foi analisada pela densidade e os resultados mostraram que ambos os sais são capazes de quebrar o azeótropo na concentração de 16,7%, não havendo diferença entre os sais.

JAQUES e GALAN (1980) introduziram em uma célula de Othmer uma solução concentrada de cloreto de cobalto II com água e etanol no ponto do azeótropo da mistura. A solução foi aquecida e porções adicionais de sal foram adicionadas até a saturação no ponto de bolha. Quando o equilíbrio foi estabelecido, amostras de vapor foram tomadas e analisadas, revelando apenas traços de água e demonstrando a eficiência do sal para quebrar o azeótropo. Os autores relataram que soluções de etanol-água saturadas com cloreto de cobalto II são coloridas, viscosas e muito difíceis de trabalhar. Os experimentos foram conduzidos na pressão de 700 mmHg.

No mesmo ano, GALAN *et al.* mensuraram dados de ELV para o sistema água-etanol, saturados com brometo de estrôncio, nitrato de bário e nitrato de estrôncio, todos na pressão de 700 mmHg. Uma célula de Othmer foi utilizada no experimento. A determinação da composição das amostras da fase líquida e a solubilidade do sal na mistura de solventes, no ponto de bolha, requereram a separação do sal e do solvente por destilação. Este destilado e as amostras da fase vapor foram analisadas por picnometria. O único sal que conseguiu quebrar o azeótropo foi o brometo de estrôncio. Os outros sais tiveram pouco ou nenhum efeito sobre o azeótropo.

ZEMP (1989) desenvolveu um ebuliômetro e mensurou dados de ELV para o sistema água-etanol-acetato de potássio. O equipamento permitiu a recirculação do líquido e do vapor saturado, através do uso de uma bomba. O sistema foi estudado na pressão atmosférica, em toda a faixa de composição do solvente e nas concentrações de sal 0,025, 0,05, 0,066, 0,085 e 0,15 molar, em base livre de sal. Assim que o equilíbrio do sistema era estabelecido, as amostras das fases líquida e vapor foram analisadas por refratometria. A quantidade de sal foi determinada por uma balança, após a evaporação dos solventes em uma estufa, corrigindo-se a água remanescente no sal, mesmo após a evaporação, por um fator de correção pré-determinado. O autor comparou seus resultados com os dados disponíveis na literatura, verificando uma boa concordância na composição da fase vapor e um alto desvio nas temperaturas, onde os valores determinados, experimentalmente, estão abaixo daqueles mencionados na literatura. O desvio foi atribuído à bomba de recirculação introduzida, que permitiu uma determinação mais exata da temperatura. Os resultados revelaram que a partir de concentrações molares de 0,066 de acetato de potássio, em base livre de sal, é possível quebrar o azeótropo.

VERCHER *et al.* (1991) levantaram dados de ELV para o sistema etanol-água com uma mistura de sais de acetato na razão molar de 2:1 (acetato de potássio/acetato de sódio) e com o acetato de potássio puro, à pressão atmosférica. A pressão de vapor da água com uma concentração variável de sal também foi mensurada na célula de equilíbrio. As frações de sal ficaram abaixo da saturação e variaram entre 0,04 e 0,06 para a mistura, e na gama de 0,06 a 0,1 para o acetato de potássio puro. Um densímetro foi usado para calcular a composição da fase líquida e um cromatógrafo foi usado para calcular a composição da fase vapor. Os autores concluíram que o efeito da mistura de acetatos de potássio e sódio, na razão molar de 2:1, sobre o ELV, tem o mesmo efeito que o acetato de potássio sozinho, na fração molar de sal na fase líquida de 0,06. Porém, a mistura dos sais apresenta menor ponto de fusão, uma vantagem na recuperação dos sais.

Mais recentemente, FU (2004b) mensurou dados de ELV para o quaternário água-etanol-etileno glicol-acetato de potássio. Usando uma célula de equilíbrio de Dvorak-Boublik, os dados foram levantados na pressão atmosférica e as concentrações de etileno glicol e sal

foram de 0,320 e 0,022, respectivamente. As composições da fase vapor foram analisadas por cromatografia. As composições do solvente e do sal na fase líquida foram analisadas pela combinação de cromatografia gasosa e titulação. Os resultados mostraram que a volatilidade relativa da mistura água-etanol, com a adição de etileno glicol e acetato de potássio, é consideravelmente maior do que quando só o etileno glicol está presente, para a mesma concentração de solvente. Em outras palavras, menor quantidade de solvente será requerida para efetuar uma mesma desidratação do álcool, se o sal for adicionado ao solvente.

Os trabalhos supracitados se referem aos sais mais comuns adotados na destilação extrativa salina para o sistema água-etanol. Todavia, uma revisão mais abrangente sobre o efeito salino no equilíbrio líquido-vapor pode ser encontrada no trabalho de FURTER e COOK (1967). Os autores analisaram mais de 206 publicações relacionadas ao tema. FURTER (1977) ainda continuou a revisão uma década posterior, analisando 341 publicações.

## 2.9 Escolha do Sal

O sucesso da destilação extrativa salina está diretamente relacionado com a escolha do sal. Muitos sais são corrosivos aos equipamentos e são facilmente decompostos sob altas temperaturas. Na revisão sobre o ELV, para o sistema água-etanol-sal, mostrou-se que alguns sais são capazes de quebrar o azeótropo e, conseqüentemente, podem ser usados na destilação extrativa salina para produzir etanol anidro. Contudo, a escolha correta do sal não está limitada na habilidade de quebrar o azeótropo, mas também em outros fatores como toxicidade, facilidade para manuseio, propriedades resultantes do sistema, tais como viscosidade e temperatura de fusão, disponibilidade e viabilidade no mercado.

Neste trabalho, cinco sais foram utilizados: acetato de potássio, acetato de sódio, cloreto de sódio, cloreto de cálcio e nitrato de cálcio.

Os acetatos de potássio e sódio, assim como o cloreto de cálcio, foram escolhidos devido à sua eficiência para quebrar o azeótropo, deslocando acentuadamente a curva de equilíbrio líquido-vapor do sistema, e ao grande número de citações [MERENDA e FURTER (1966), MERENDA e FURTER (1971), ZEMP (1989), VERCHER *et al.* (1991)].

O nitrato de cálcio foi adotado por ser uma possível alternativa para contornar os problemas ligados à recuperação do sal. Isto porque, a cultura da cana-de-açúcar precisa de compostos nitrogenados, principalmente na fase posterior ao brotamento, quando a adição de nitrogênio é altamente recomendada. Geralmente, esta adição é feita através de soluções concentradas do fertilizante (ANDA, 1972 e FARIA e LIMA, 1979 apud MORSCHBACKER e ULLER, 1985). Sendo assim, a solução salina resultante do processo de destilação poderia ser borrifada diretamente na lavoura, sem a necessidade de recuperar o sal.

A idéia de reaproveitar subprodutos da destilação do álcool para adubar canaviais já é empregada. O resíduo da destilação do vinho de levedurado (solução que alimenta a primeira coluna de destilação na usina), conhecido como vinhoto, vinhaça, restilo ou caldas (RASOVSKY, 1973), é aplicado nos canaviais para suprir a necessidade de potássio da cana-de-açúcar (OLIVEIRA e FARIA, 1980 apud MORSCHBACKER e ULLER, 1985).

Para o emprego do cloreto de sódio, surge uma divergência. Embora JOHNSON e FURTER (1960) tenham verificado, experimentalmente, a incapacidade deste sal para quebrar o azeótropo, a simulação feita por PINTO *et al.* (2000) aponta o contrário. Segundo RESTREPO e ARIAS (2003), esta inconsistência pode estar relatada ao uso de valores não inteiramente validados para os parâmetros do modelo de coeficiente de atividade, escolhidos pelos autores para calcular o ELV. Mesmo com a contradição no que concerne a eliminação do azeótropo, o sal foi escolhido devido ao baixíssimo custo no mercado e ao resultado satisfatório obtido na modelagem termodinâmica deste trabalho.

### 3. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo, além da descrição dos materiais e dos procedimentos experimentais adotados neste trabalho, a unidade experimental é ilustrada e os resultados obtidos na destilação são apresentados.

#### 3.1 Materiais

Água destilada e álcool, adquirido no posto de combustível BR, foram usados para preparar soluções alcoólicas em concentrações de 7 e 52 °GL, teores aproximados do vinho de levedurado e do flegma. Os demais reagentes químicos utilizados na elaboração desta dissertação encontram-se relacionados a seguir e foram usados sem maiores purificações:

- Álcool Etílico, Vetec Química Fina Ltda., dosagem mínima 99,8%;
- Ácido Acético Glacial, Vetec Química Fina Ltda., dosagem mínima 99,7%;
- Acetato de Sódio Anidro P.A., Vetec Química Fina Ltda.;
- Acetato de Potássio Anidro P.A., Vetec Química Fina Ltda.;
- Cloreto de Sódio Anidro P.A., Vetec Química Fina Ltda.;
- Cloreto de Cálcio Dihidratado P.A., Vetec Química Fina Ltda.;
- Nitrato de Cálcio Tetra hidratado P.A., Vetec Química Fina Ltda.

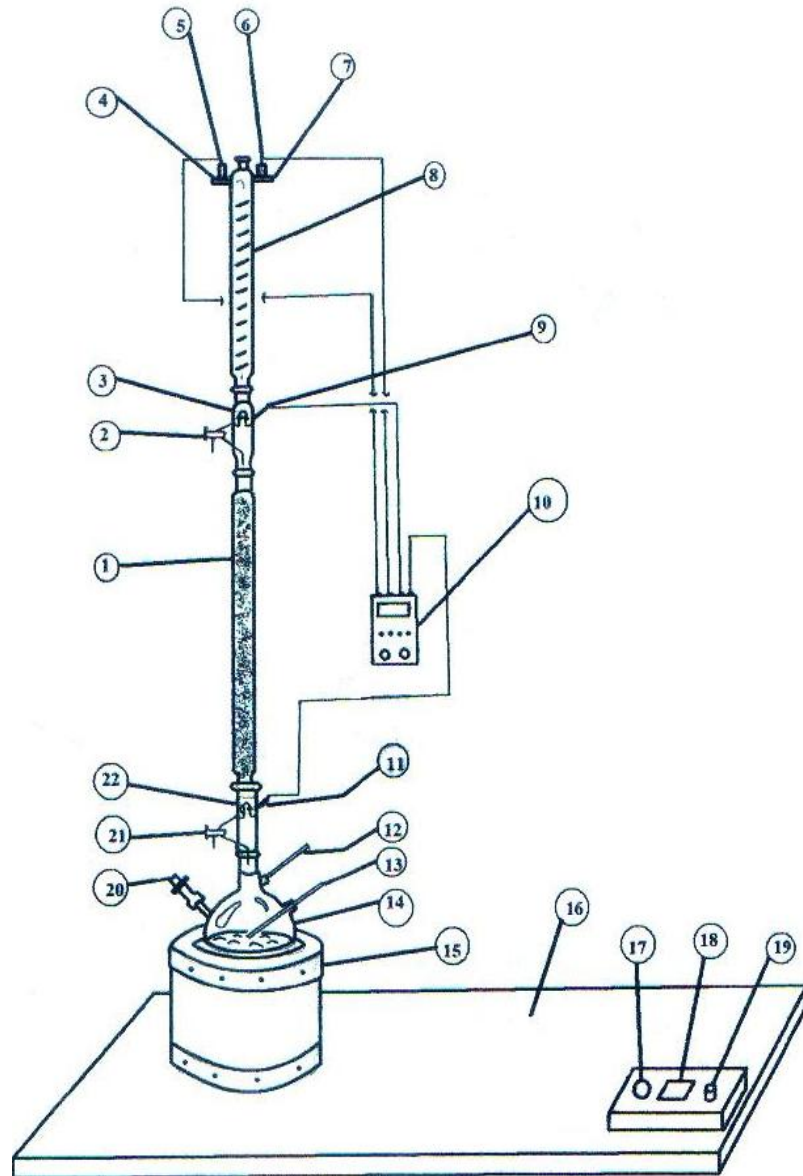
#### 3.2 Procedimento Experimental

Antes de iniciar a desidratação do etanol, a unidade experimental foi testada com um sistema de menor complexidade, realizando-se uma série de experimentos. Com isso, foi possível analisar as condições operacionais e, assim, elaborar um procedimento experimental padrão. O sistema água-ácido acético foi escolhido devido aos dados de equilíbrio líquido-vapor disponíveis na literatura, baixo custo e ausência de azeótropos.

As destilações foram feitas em uma unidade experimental, montada no Laboratório de Termodinâmica Aplicada e Biocombustíveis, no Departamento de Engenharia Química da UFRRJ. A unidade consiste de uma manta de aquecimento de 750 W com controle de voltagem; um balão de 6000 cm<sup>3</sup>; uma seção recheada de 37 cm de altura e diâmetro interno de 5,9 cm; um condensador do tipo Gram de 50 cm de comprimento e 9,5 cm de diâmetro, com tubo em forma de serpentina; duas válvulas de três vias, uma localizada antes e outra após a seção recheada, e quatro termopares, de  $\pm 0,1$  °C de precisão, distribuídos no topo e fundo da coluna e na entrada e saída de água do condensador. A coluna foi preenchida randomicamente com anéis de Raschig, feitos de vidro e tamanho característico de 0,73 cm. A unidade experimental é descrita na Figura 4, e pode ser visualizada na Figura 5. A seção recheada é melhor ilustrada na Figura 6.

O procedimento experimental foi feito em triplicata. O balão foi preenchido com a mistura a ser separada e a potência da manta de aquecimento foi fixada em 650 W. O sistema permaneceu em refluxo total por 2 horas e as temperaturas dos termopares foram monitoradas a cada 15 minutos, até que as temperaturas do topo e fundo permanecessem constantes por, no mínimo, 45 minutos. As amostras do vapor e do líquido foram analisadas, imediatamente, assim que o equilíbrio fosse estabelecido. Todos os experimentos foram feitos sob pressão atmosférica.





**Figura 4** – Descrição da unidade experimental

1) coluna de recheio; 2) válvula de três vias do topo; 3) câmpula do topo; 4) entrada de água do condensador; 5) termopar da entrada do condensador; 6) termopar da saída do condensador; 7) saída de água do condensador; 8) condensador; 9) termopar do topo da coluna; 10) seletor e indicador de temperatura; 11) termopar da base da coluna; 12) termômetro da fase vapor; 13) termômetro da fase líquida; 14) balão de vidro; 15) manta de aquecimento; 16) bancada; 17) indicador de tensão; 18) indicador de corrente e amperagem; 19) controlador de potência do aquecedor; 20) alimentação da mistura em estudo; 21) válvula de três vias da base; 22) câmpula da base.



**Figura 5** – Foto da unidade experimental



**Figura 6** – Seção recheada da unidade experimental

### **3.3 Metodologia de Análise**

Para analisar as amostras do topo e fundo da coluna, foi utilizado um refratômetro de Abbé, conectado a um banho térmico sob temperatura constante de 40 °C.

Antes de fazer uso da refratometria, para a determinação das composições, foi necessário construir uma curva de calibração do tipo composição versus índice de refração. A curva é obtida a partir de amostras de composição conhecida. Neste trabalho, as amostras foram preparadas usando uma pipeta graduada de 10 cm<sup>3</sup> e um balão volumétrico de 50 cm<sup>3</sup>, variando-se os volumes de solvente. As composições molares foram calculadas utilizando-se as propriedades físico-químicas (peso molecular e massa específica na temperatura de 40 °C) contidas no anexo A.

As vazões mássicas do topo e do fundo foram mensuradas usando um cronômetro e uma balança analítica (Marte AS2000C,  $\pm 0,01$  g). A mesma balança foi usada para pesar o sal adicionado à mistura alcoólica.

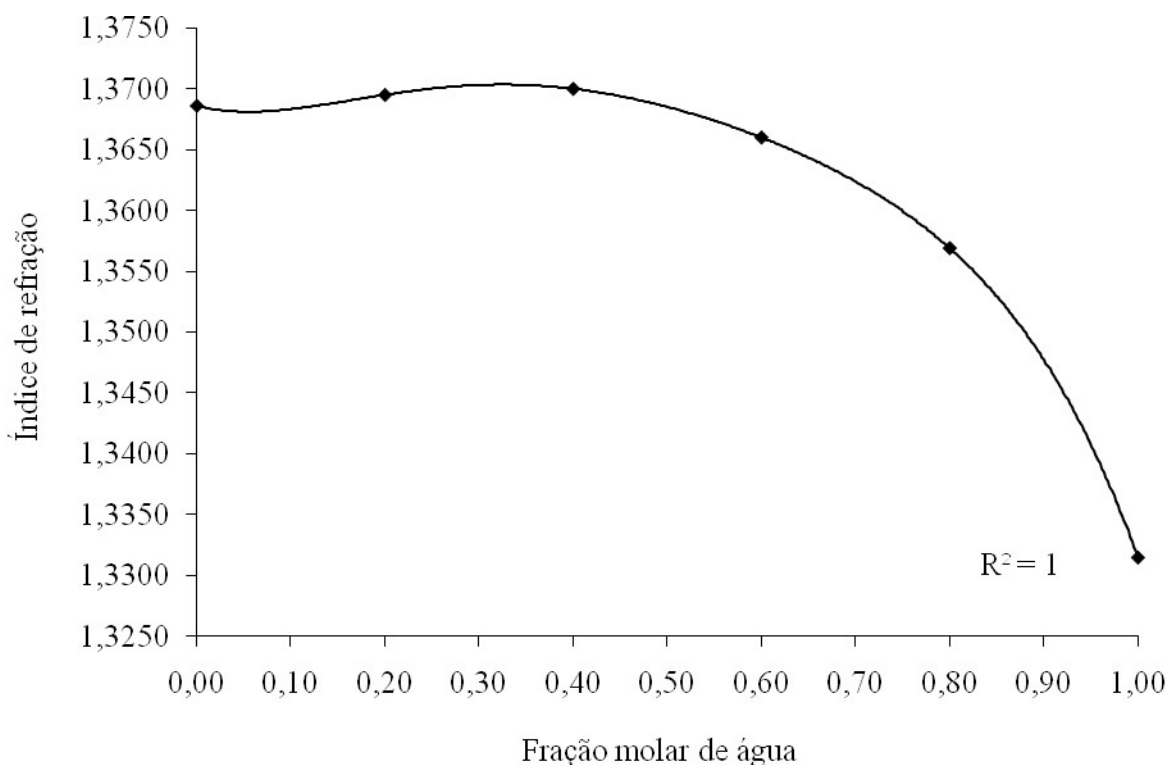
Todas as análises foram feitas em triplicata.

#### **3.3.1 Análise do sistema água-ácido acético**

Para o sistema água-ácido acético, a curva de calibração foi obtida a partir da correlação dos dados de índice de refração, por um polinômio de quinto grau. Os dados se ajustaram bem ao polinômio, apresentando um coeficiente de correlação igual à unidade.

Na curva de calibração construída, mostrada na Figura 7, pode-se notar uma região de máximo, em concentrações molares de água próximas a 0,40. Devido a este comportamento, sua total utilização foi prejudicada, visto que duas leituras de concentração podem ser feitas para o mesmo índice de refração. Além disso, pode-se perceber, nas regiões de baixa concentração de água, que o índice de refração varia de forma extremamente sutil para extensas faixas de concentração, impossibilitando uma determinação precisa da concentração das amostras. Nas regiões de maior concentração de água, tem-se uma variação mais acentuada entre o índice de refração e a composição do sistema, tornando a curva de calibração adequada para se determinar as composições em tal região.

Assim sendo e tendo em vista que o objetivo da destilação do sistema água-ácido acético é apenas para fins de testes operacionais, uma mistura de 0,50 molar de água e ácido acético foi escolhida para testar a unidade experimental. Como a água é o componente mais volátil desta mistura, tanto as amostras do topo quanto do fundo da coluna de destilação apresentam concentração acima de 0,50 molar de água, contornando as dificuldades encontradas nas regiões de menor concentração e possibilitando a análise das concentrações das amostras diretamente na curva de calibração.



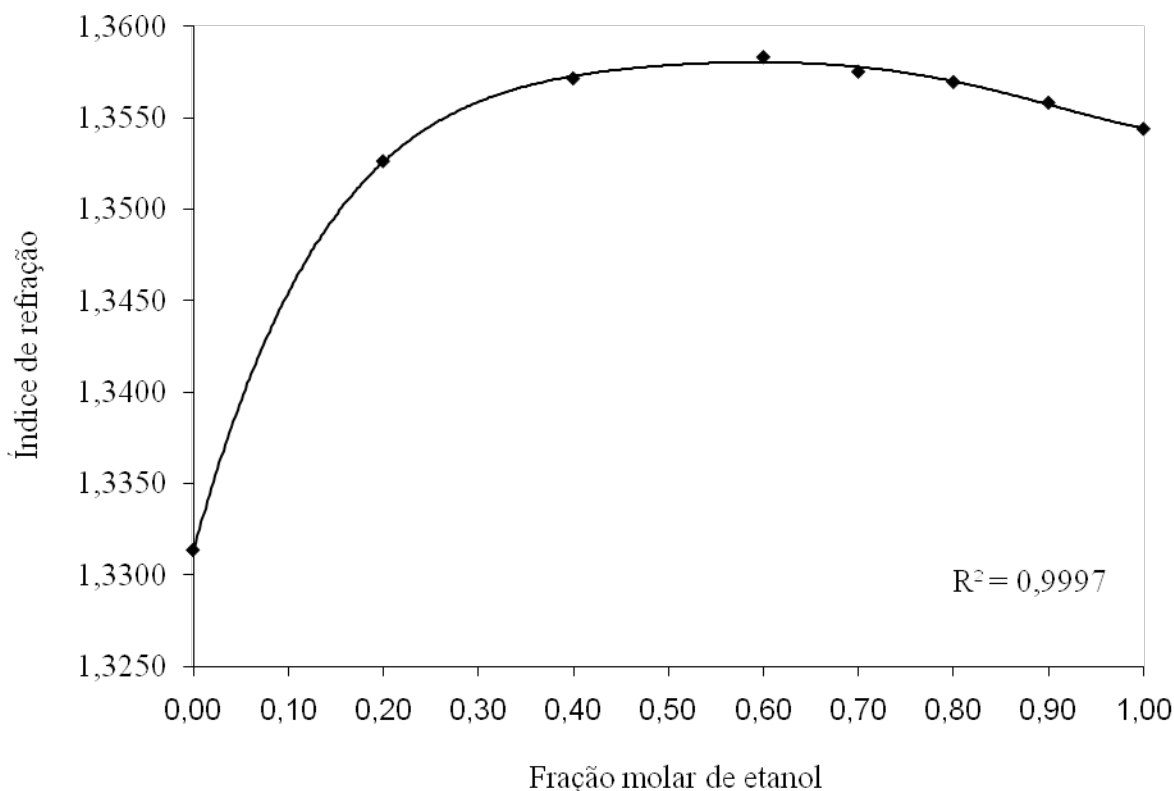
**Figura 7** – Índice de refração em função da fração molar da água no sistema água-ácido acético

### 3.3.1 Análise do sistema água-etanol

Para o sistema água-etanol, a curva de calibração, mostrada na Figura 8, foi obtida a partir da correlação dos dados de índice de refração, por um polinômio de quinto grau. Os dados se ajustaram bem ao polinômio, apresentando um coeficiente de correlação muito próximo de um. No entanto, assim como no sistema água-ácido acético, a curva de calibração apresentou um ponto de máximo no índice de refração. Neste caso, porém, um descarte da região de máximo na curva não é possível, visto que tanto amostras diluídas quanto

concentradas serão estudadas neste trabalho, exigindo uma maior atenção para solucionar este inconveniente.

LANG (2005) e ZEMP (1989) também verificaram que o índice de refração do sistema água-etanol apresenta um ponto de máximo em regiões concentradas em álcool. Os autores contornaram o problema diluindo a amostra, para que a mesma se situasse dentro da região propícia para a análise do índice de refração. A água adicionada era contabilizada nos cálculos realizados pelos autores e a determinação da concentração das amostras podia ser feita sem maiores dificuldades.



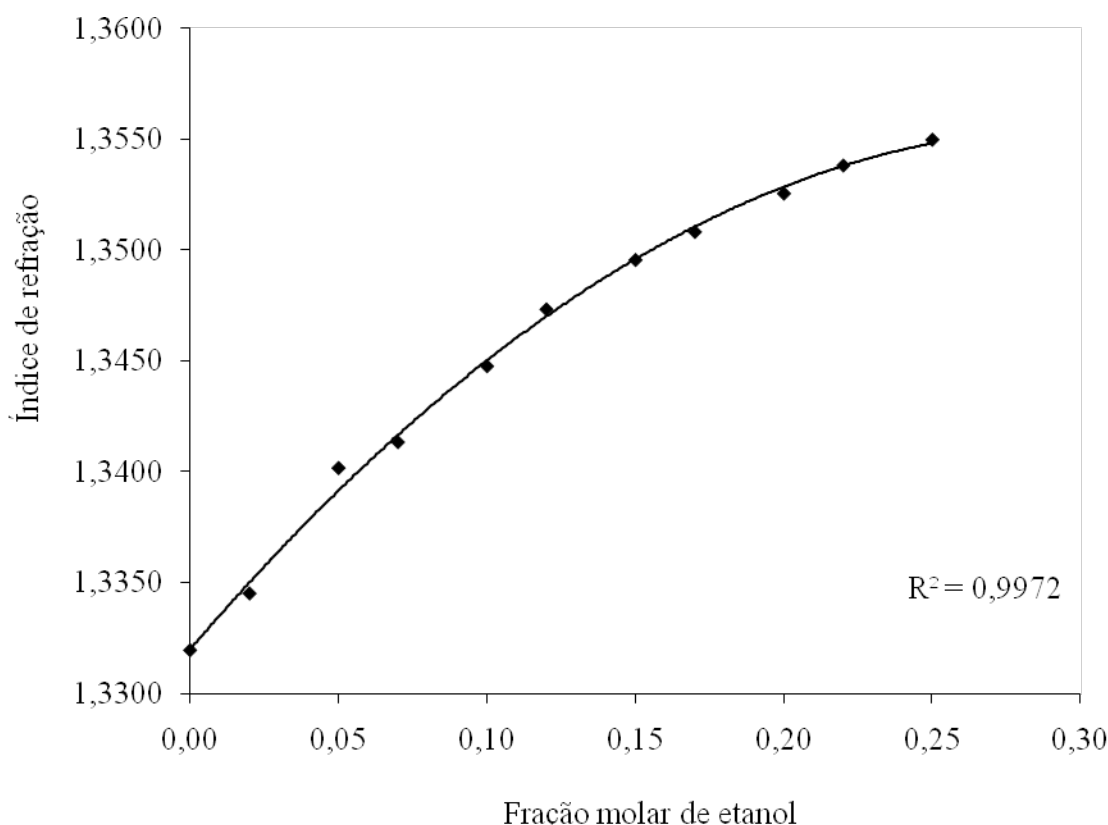
**Figura 8** – Índice de refração em função da fração molar de etanol no sistema água-etanol

Assim, uma nova curva de calibração foi feita, apenas para a região de baixo teor de etanol, onde se tem uma variação mais pronunciada entre o índice de refração e a composição do sistema e, por isso, propícia para a determinação das composições das amostras. A nova curva, mostrada na Figura 9, foi correlacionada por um polinômio de segundo grau e apresentou coeficiente de correlação superior a 0,99.

Diferentemente das determinações de concentração para o sistema água-ácido acético, onde as leituras de concentração eram feitas diretamente na curva de calibração, a determinação da composição foi calculada através da equação polinomial gerada, apresentada na equação 1.

$$y = 313,28 \cdot x^2 - 831,55 \cdot x + 551,79 \quad (1)$$

sendo  $y$  a concentração molar de etanol e  $x$  o índice de refração.



**Figura 9**– Índice de refração em função da fração molar de etanol no sistema água-etanol em baixas concentrações de etanol

Para os sistemas salinos, as análises das concentrações, nos produtos de topo e fundo da coluna de destilação, procederam da mesma forma supracitada, para o sistema água-etanol, visto que o sal não é volatilizado para o interior da coluna e, por isso, não esteve presente nas amostras analisadas.

A fim de verificar a concentração de etanol no álcool oriundo do posto, um densímetro foi usado, conforme resolução - RDC nº. 222, de 29 de julho de 2005 (ANVISA, 2005). Os valores obtidos no densímetro foram confrontados com os valores obtidos pela curva de calibração e o desvio entre eles foi computado.

### 3.4 Resultados Experimentais

Os resultados experimentais foram tratados estatisticamente, conforme COSTA (2010), e, para cada triplicata, a média amostral ( $\bar{X}$ ), o desvio padrão amostral ( $S$ ) e o intervalo de confiança ( $IC$ ) foram calculados através das seguintes equações:

$$\bar{X} = \frac{\sum x_i}{n} \quad (2)$$

$$S = \sqrt{\frac{1}{n-1} \cdot \left( \sum x_i^2 - \frac{(\sum x_i)^2}{n} \right)} \quad (3)$$

$$IC = \pm \frac{t \cdot S}{\sqrt{n}} \quad (4)$$

sendo  $x$  cada ponto experimental mensurado, variando-se  $i$  de 1 a 3,  $n$  o número total de pontos experimentais (3) e  $t$  um fator tabelado, função do nível de confiança e do grau de liberdade. Para este trabalho foi adotado um nível de confiança de 95% (o mais comum em trabalhos estatísticos) e, como o grau de liberdade para 3 pontos amostrais é igual a 2, o valor de  $t$  obtido é de 4,30.

Durante os experimentos, foram registradas as temperaturas do produto de topo ( $T_T$ ) e do produto de fundo ( $T_F$ ), as vazões mássicas do topo ( $W_T$ ) e do fundo ( $W_F$ ) e as concentrações molares da alimentação, do produto de topo e do produto de fundo.

Quando possível, os dados experimentais foram comparados com os dados de equilíbrio líquido-vapor de outros autores (disponíveis no capítulo 4 ou no anexo B) e os desvios foram computados. Para isso, interpolações nos dados de equilíbrio foram feitas nas temperaturas e concentrações experimentais, estimando-se valores de concentração e temperatura, respectivamente, para a literatura. Por fim, obtiveram-se os desvios relativos (DR) através da seguinte equação:

$$DR(\%) = \left( \frac{\text{experimental}_{literatura} - \text{experimental}}{\text{experimental}_{literatura}} \right) \cdot 100 \quad (5)$$

As temperaturas de entrada e saída de água no condensador, embora omitidas nos resultados, também foram mensuradas, visando garantir uma boa troca térmica no mesmo. Assim, foi fixado em, aproximadamente, 10 °C a variação entre a temperatura de saída e a temperatura de entrada, ajustando-se a vazão de água alimentada no condensador. Esta variação de temperatura foi recomendada pelo fornecedor do equipamento.

Todos os sistemas estudados foram preparados dentro do balão da unidade experimental (item 14 da Figura 4), adicionando-se quantidades pré-determinadas dos solventes e dos sais, calculadas a partir do peso molecular e da massa específica contidas no anexo A.

Todos os resultados dos sistemas estudados serão apresentados separadamente.

### 3.4.1 Sistema água-ácido acético

Uma mistura equimolar, de 2500 cm<sup>3</sup> de água e ácido acético, foi destilada, conforme supracitado no procedimento experimental. Os resultados experimentais são mostrados na Tabela 5. Nela, pode-se observar um baixo desvio padrão e, conseqüentemente, um pequeno intervalo de confiança nas concentrações. A vazão mássica do fundo foi maior que o dobro da vazão mássica do topo. Isso pode ser explicado pela baixa potência fornecida para este sistema, visto que o ponto de ebulição normal dos componentes é de 100,0 e 118,3 °C para a água e o ácido acético, respectivamente (PERRY e CHILTON, 1973).

A coluna de destilação foi eficaz nesta separação, alcançando um grau de pureza, do componente mais volátil, próximo a 90% no produto de topo. Os resultados experimentais foram confrontados com os dados de ELV da literatura e apresentaram desvios satisfatórios, tanto na composição quanto na temperatura, concordando com a literatura e comprovando a eficiência do método de análise empregado. Esses desvios estão dispostos na Tabela 6.

Uma análise mais minuciosa nas temperaturas, possivelmente, revela uma perda de energia na coluna de destilação, visto que a temperatura estimada para o produto de topo da

destilação está em quase 1 °C acima do obtido experimentalmente. Deve-se, no entanto, salientar que o desvio é baixo e que dados de ELV apresentados na literatura também apresentam imprecisões. Ainda assim, como o objetivo deste sistema foi testar as condições operacionais e a unidade experimental, um isolamento, feito com lã de vidro, foi acoplado à seção recheada, a fim de diminuir as perdas de energia nos demais experimentos.

**Tabela 5** – Resultados experimentais para o sistema água-ácido acético

	Corrida 1	Corrida 2	Corrida 3	Média	Desvio padrão	IC(±)
Alimentação (água)	0,50	0,50	0,50	0,50	0,00 E+00	0,00
Topo (água)	0,88	0,88	0,86	0,87	1,15 E-02	0,03
Fundo (água)	0,68	0,65	0,68	0,67	1,73 E-02	0,04
W <sub>T</sub> (g/s)	0,14	0,15	0,15	0,15	5,77 E-03	0,01
W <sub>F</sub> (g/s)	0,38	0,33	0,41	0,37	4,04 E-02	0,10
T <sub>T</sub> (°C)	100,30	100,70	100,13	100,38	2,93 E-01	0,73
T <sub>F</sub> (°C)	102,83	103,33	102,70	102,95	3,33 E-01	0,83

**Tabela 6** – Desvios entre os dados de ELV experimentais e os dados de ELV obtidos na literatura para o sistema água-ácido acético

	Estimações dos dados de ELV da literatura nas condições experimentais			
	T <sub>T</sub> (°C)	T <sub>F</sub> (°C)	Topo (água)	Fundo (água)
Desvio (%)	101,44	102,84	0,95	0,66
	1,05	0,11	8,07	1,52

### 3.4.2 Sistema água-etanol

Duas misturas de álcool e água foram destiladas, uma com 7 °GL (0,02 molar de etanol) e outra com 52 °GL (0,25 molar de etanol). As misturas foram preparadas com álcool do posto BR e água destilada, ambas no volume de 2500 cm<sup>3</sup>. O desvio entre a concentração do álcool oriundo do posto BR, obtida pelo densímetro e pela curva de calibração, foi calculado usando a equação 6.

$$Desvio(\%) = \left( \frac{\text{densímetro} - \text{refratômetro}}{\text{densímetro}} \right) \cdot 100 \quad (6)$$

Essa comparação foi feita de forma a se certificar dos métodos de análise empregados.

Os resultados experimentais são mostrados nas Tabelas 7 e 8. Nestas tabelas, podem-se constatar um baixo desvio padrão e, conseqüentemente, um pequeno intervalo de confiança nas concentrações. A vazão mássica do fundo foi menor do que a vazão mássica do topo. Isso pode ser explicado pela maior volatilidade do sistema, se comparado ao resultado oposto obtido no sistema água-ácido acético. Estes resultados foram observados para a maioria dos sistemas alcoólicos estudados.

Os desvios entre os métodos de análise foram menores do que 1% e corroboraram a eficiência da curva de calibração usada neste trabalho, fato que se repetiu para todas as demais análises.

Os desvios entre os resultados experimentais e os dados de equilíbrio líquido-vapor da literatura para este sistema são apresentados nas Tabelas 9 e 10.



**Tabela 7** – Resultados experimentais para a carga de 7 °GL

	Corrida 1	Corrida 2	Corrida 3	Média	Desvio padrão	IC(±)
Alimentação (etanol)	0,02	0,02	0,02	0,02	0,00 E+00	0,00
Topo (etanol)	0,60	0,62	0,61	0,61	1,00 E-02	0,02
Fundo (etanol)	0,06	0,05	0,05	0,05	5,77 E-03	0,01
W <sub>T</sub> (g/s)	0,36	0,34	0,37	0,36	1,53 E-02	0,04
W <sub>F</sub> (g/s)	0,29	0,25	0,28	0,27	2,08 E-02	0,05
T <sub>T</sub> (°C)	77,37	77,63	77,50	77,50	1,30 E-01	0,32
T <sub>F</sub> (°C)	88,07	88,67	88,00	88,25	3,68 E-01	0,91
Desvio (%)	0,19	1,49	0,58	0,75	6,67 E-01	1,66

**Tabela 8** – Resultados experimentais para a carga de 52 °GL

	Corrida 1	Corrida 2	Corrida 3	Média	Desvio padrão	IC(±)
Alimentação (etanol)	0,25	0,25	0,25	0,25	0,00 E+00	0,00
Topo (etanol)	0,70	0,72	0,74	0,72	2,00 E-02	0,05
Fundo (etanol)	0,44	0,51	0,52	0,49	4,36 E-02	0,11
W <sub>T</sub> (g/s)	0,39	0,41	0,41	0,40	1,15 E-02	0,03
W <sub>F</sub> (g/s)	0,38	0,34	0,40	0,37	3,06 E-02	0,08
T <sub>T</sub> (°C)	76,57	76,90	77,07	76,85	2,54 E-01	0,63
T <sub>F</sub> (°C)	79,80	79,70	79,80	79,77	5,77 E-02	0,14
Desvio (%)	1,04	1,04	0,58	0,89	2,66 E-01	0,66

**Tabela 9** – Desvios entre os dados de ELV experimentais e os dados de ELV obtidos na literatura para o sistema água-etanol 7 °GL

	Estimações dos dados de ELV da literatura nas condições experimentais			
	T <sub>T</sub> (°C)	T <sub>F</sub> (°C)	Topo (etanol)	Fundo (etanol)
	80,71	90,00	-	0,07
Desvio (%)	4,0	1,9	-	23,81

**Tabela 10** – Desvios entre os dados de ELV experimentais e os dados de ELV obtidos na literatura para o sistema água-etanol 52 °GL

	Estimações dos dados de ELV da literatura nas condições experimentais			
	T <sub>T</sub> (°C)	T <sub>F</sub> (°C)	Topo (etanol)	Fundo (etanol)
	78,53	79,82	-	0,50
Desvio (%)	2,14	0,07	-	2,00

Nas Tabelas 9 e 10, é possível observar que as temperaturas obtidas no produto de fundo apresentaram pequenos desvios. Apesar de 23,81% ser um número relativamente alto, tratando-se de desvio, a diferença entre a concentração experimental (0,05 molar) e a concentração estimada na literatura (0,07 molar) é aceitável, visto que o método de análise das concentrações (refratometria) acarreta em algumas imprecisões visuais.

Ainda nessas tabelas, no entanto, evidenciam-se problemas relacionados à perda de calor, apesar do isolamento térmico proposto. Assim como no sistema água-ácido acético, as temperaturas experimentais obtidas no produto de topo da coluna foram menores do que as temperaturas previstas na literatura, para a mesma composição. Isto impossibilitou a

comparação das concentrações obtidas no produto de topo da coluna, com os dados de equilíbrio da literatura, visto que as temperaturas mensuradas ficaram fora da região de equilíbrio líquido-vapor, não só para este sistema, mas também para todos os sistemas salinos estudados em que estão disponíveis dados de ELV na literatura.

Além disso, para os sistemas salinos, é salutar recordar que ZEMP (1989) também reportou desvios para a temperatura, nos dados de ELV por ele mensurados, onde os valores determinados, experimentalmente, ficaram abaixo daqueles mencionados por outros autores. Para as concentrações molares de 0,025, 0,05 e 0,085 de acetato de potássio, estudadas por ZEMP (1989), as temperaturas de equilíbrio mensuradas ficaram entre 1 a 3 °C, 2 a 4 °C e até 6 °C, respectivamente, abaixo da temperatura de equilíbrio reportada na literatura. O desvio foi atribuído à bomba de recirculação introduzida em seu trabalho, que permitiu uma determinação mais exata nas mensurações de temperatura, enquanto que o ebuliômetro de Othmer, usado na maioria das determinações de equilíbrio líquido-vapor para os sistemas salinos, na literatura, promoveu um superaquecimento da fase vapor, levando a leituras incorretas da temperatura de equilíbrio.

### 3.4.3 Sistema água-etanol-cloreto de cálcio

Para todos os sistemas salinos estudados neste trabalho, o sal, após ser pesado, foi dissolvido na mistura água-etanol, para que o mesmo pudesse ser introduzido na coluna de destilação. As soluções alcoólicas tiveram a mesma concentração do sistema água-etanol, para que uma comparação entre elas fosse possível, ou seja, 7 e 52 °GL.

Para o sistema água-etanol-CaCl<sub>2</sub>, a quantidade de sal adicionada foi de 16,7% em massa (base livre de sal). Esta concentração é a mesma reportada por NISHI (1975) e foi escolhida, também, para efeito de comparações. Os resultados experimentais são mostrados nas Tabelas 11 e 12.

**Tabela 11** – Resultados experimentais para a carga de 7 °GL-CaCl<sub>2</sub>

	Corrida 1	Corrida 2	Corrida 3	Média	Desvio padrão	IC(±)
Alimentação (etanol)	0,02	0,02	0,02	0,02	0,00 E+00	0,00
Topo (etanol)	0,63	0,66	0,70	0,67	3,89 E-02	0,10
Fundo (etanol)	0,10	0,12	0,13	0,12	1,87 E-02	0,05
W <sub>T</sub> (g/s)	0,28	0,32	0,38	0,33	5,17 E-02	0,13
W <sub>F</sub> (g/s)	0,22	0,24	0,27	0,25	2,51 E-02	0,06
T <sub>T</sub> (°C)	76,60	76,97	77,20	76,92	3,02 E-01	0,75
T <sub>F</sub> (°C)	85,07	85,17	84,50	84,91	3,60 E-01	0,89
Desvio (%)	0,95	1,38	0,67	1,00	3,57 E-01	0,89

**Tabela 12** – Resultados experimentais para a carga de 52 °GL-CaCl<sub>2</sub>

	Corrida 1	Corrida 2	Corrida 3	Média	Desvio padrão	IC(±)
Alimentação (etanol)	0,25	0,25	0,25	0,25	0,00 E+00	0,00
Topo (etanol)	0,71	0,73	0,76	0,73	2,55 E-02	0,06
Fundo (etanol)	0,60	0,62	0,60	0,61	1,05 E-02	0,03
W <sub>T</sub> (g/s)	0,39	0,41	0,36	0,39	2,63 E-02	0,07
W <sub>F</sub> (g/s)	0,36	0,34	0,36	0,35	6,74 E-03	0,02
T <sub>T</sub> (°C)	76,67	77,73	76,50	76,97	6,69 E-01	1,66
T <sub>F</sub> (°C)	78,80	78,83	78,90	78,84	5,09 E-02	0,13
Desvio (%)	0,58	0,23	1,04	0,62	4,08 E-01	1,01

Os desvios entre os resultados experimentais e os dados de equilíbrio líquido-vapor da literatura são apresentados nas Tabelas 13 e 14, podendo-se notar um baixo desvio para a concentração obtida no produto de fundo da destilação, para a carga de 7 °GL. Além dos problemas relacionados à perda de energia, já mencionados e que impossibilitaram a comparação das concentrações obtidas no produto de topo da coluna, com os dados de equilíbrio da literatura, para este sistema na carga de 52 °GL, uma comparação na concentração obtida no produto de fundo também não foi possível, visto que a temperatura mensurada também ficou fora do intervalo dos dados de equilíbrio líquido-vapor.

**Tabela 13** - Desvios entre os dados de ELV experimentais e os dados de ELV obtidos na literatura para a carga de 7 °GL-CaCl<sub>2</sub>

	Estimações dos dados de ELV da literatura nas condições experimentais			
	T <sub>T</sub> (°C)	T <sub>F</sub> (°C)	Topo (etanol)	Fundo (etanol)
	81,50	84,49	-	0,10
Desvio (%)	5,62	0,50	-	18,42

**Tabela 14** - Desvios entre os dados de ELV experimentais e os dados de ELV obtidos na literatura para a carga de 52 °GL-CaCl<sub>2</sub>

	Estimações dos dados de ELV da literatura nas condições experimentais			
	T <sub>T</sub> (°C)	T <sub>F</sub> (°C)	Topo (etanol)	Fundo (etanol)
	81,33	81,50	-	-
Desvio (%)	5,36	3,26	-	-

### 3.4.4 Sistema água-etanol-acetato de potássio

Para o sistema água-etanol-KAc, a quantidade de sal adicionada foi de 0,06 molar de sal. Esta concentração é a mesma reportada por VERCHER *et al.* (1991) e foi escolhida para efeito de comparações. Os resultados experimentais são mostrados nas Tabelas 15 e 16.

**Tabela 15** – Resultados experimentais para a carga de 7 °GL-KAc

	Corrida 1	Corrida 2	Corrida 3	Média	Desvio padrão	IC(±)
Alimentação (etanol)	0,02	0,02	0,02	0,02	0,00 E+00	0,00
Topo (etanol)	0,70	0,69	0,70	0,70	3,94 E-03	0,01
Fundo (etanol)	0,19	0,18	0,15	0,17	1,93 E-02	0,05
W <sub>T</sub> (g/s)	0,33	0,35	0,39	0,36	3,03 E-02	0,08
W <sub>F</sub> (g/s)	0,34	0,41	0,38	0,38	3,60 E-02	0,09
T <sub>T</sub> (°C)	77,07	76,10	76,67	76,61	4,86 E-01	1,21
T <sub>F</sub> (°C)	84,63	81,93	81,97	82,84	1,55 E+00	3,85
Desvio (%)	0,95	0,95	0,95	0,95	0,00 E+00	0,00

Devido à alta solubilidade deste sal em água, o efeito salino foi bastante pronunciado, atingindo o maior valor de concentração no produto de topo para a carga mais diluída, se comparado com os demais sais estudados. Para a carga mais concentrada, o mesmo não ocorreu, embora este sal tenha apresentado, também, um bom resultado.

Os desvios entre os resultados experimentais e os dados de equilíbrio líquido-vapor da literatura são apresentados nas Tabelas 17 e 18. Assim como o sistema água-etanol-CaCl<sub>2</sub>,

para a carga de 52 °GL, não foi possível comparar as concentrações do produto de fundo com os dados disponíveis na literatura pelo mesmo motivo, ou seja, a temperatura mensurada também ficou fora do intervalo dos dados de equilíbrio líquido-vapor.

Da mesma forma que o sistema água-etanol, apesar de relativamente alto um desvio superior a 24% na concentração do produto de fundo não reflete a boa concordância entre as concentrações experimental (0,17 molar) e estimada na literatura (0,14 molar).

**Tabela 16** – Resultados experimentais para a carga de 52 °GL-KAc

	Corrida 1	Corrida 2	Corrida 3	Média	Desvio padrão	IC(±)
Alimentação (etanol)	0,25	0,25	0,25	0,25	0,00 E+00	0,00
Topo (etanol)	0,73	0,72	0,75	0,73	1,45 E-02	0,04
Fundo (etanol)	0,58	0,59	0,61	0,59	1,15 E-02	0,03
W <sub>T</sub> (g/s)	0,38	0,39	0,45	0,41	3,39 E-02	0,08
W <sub>F</sub> (g/s)	0,43	0,45	0,46	0,45	1,36 E-02	0,03
T <sub>T</sub> (°C)	76,90	76,73	76,20	76,61	3,66 E-01	0,91
T <sub>F</sub> (°C)	78,90	77,67	77,80	78,12	6,77 E-01	1,68
Desvio (%)	0,23	0,95	0,95	0,71	4,19 E-01	1,04

**Tabela 17** - Desvios entre os dados de ELV experimentais e os dados de ELV obtidos na literatura para a carga de 7 °GL-KAc

	Estimações dos dados de ELV da literatura nas condições experimentais			
	T <sub>T</sub> (°C)	T <sub>F</sub> (°C)	Topo (etanol)	Fundo (etanol)
	80,32	82,43	-	0,14
Desvio (%)	4,62	0,50	-	24,05

**Tabela 18** - Desvios entre os dados de ELV experimentais e os dados de ELV obtidos na literatura para a carga de 52 °GL-KAc

	Estimações dos dados de ELV da literatura nas condições experimentais			
	T <sub>T</sub> (°C)	T <sub>F</sub> (°C)	Topo (etanol)	Fundo (etanol)
	79,91	79,74	-	-
Desvio (%)	4,13	2,03	-	-

### 3.4.5 Sistema água-etanol-nitrato de cálcio

Para o sistema água-etanol-Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, a quantidade de sal adicionada foi de 30 g de sal para cada 100 g da mistura água-etanol. Esta concentração é a mesma reportada por MIRÓ *et al.* (1962) e foi escolhida para efeito de comparações. Os resultados experimentais são mostrados nas Tabelas 19 e 20.

Apesar do aumento na concentração de etanol no produto de topo, quando comparado ao sistema sem sal, este sal apresentou os menores valores para o enriquecimento do etanol em ambas as cargas estudadas. O menor desempenho pode estar associado ao maior grau de hidratação deste sal, que foi usado na forma tetra hidratado. Exceto o cloreto de cálcio, que foi usado na forma di hidratado, todos os demais sais foram aplicados isentos de água. Para o cloreto de cálcio, todavia, NISHI (1975) reportou não haver diferença entre o efeito salino na forma di hidratado ou isento de água. O estudo de MIRÓ *et al.* (1962) não explicitou a quantidade de água presente no nitrato de cálcio e, por isso, o sal disponível no mercado de menor custo foi usado neste trabalho.

**Tabela 19** – Resultados experimentais para a carga de 7 °GL-Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

	Corrida 1	Corrida 2	Corrida 3	Média	Desvio padrão	IC(±)
Alimentação (etanol)	0,02	0,02	0,02	0,02	0,00 E+00	0,00
Topo (etanol)	0,61	0,62	0,61	0,62	6,64 E-03	0,02
Fundo (etanol)	0,12	0,11	0,07	0,10	2,41 E-02	0,06
W <sub>T</sub> (g/s)	0,32	0,32	0,33	0,32	4,02 E-03	0,01
W <sub>F</sub> (g/s)	0,28	0,27	0,25	0,27	1,30 E-02	0,03
T <sub>T</sub> (°C)	76,97	77,07	77,17	77,07	1,00 E-01	0,25
T <sub>F</sub> (°C)	85,83	85,30	85,10	85,41	3,79 E-01	0,94
Desvio (%)	0,95	0,23	0,23	0,47	4,19 E-01	1,04

**Tabela 20** – Resultados experimentais para a carga de 52 °GL-Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

	Corrida 1	Corrida 2	Corrida 3	Média	Desvio padrão	IC(±)
Alimentação (etanol)	0,25	0,25	0,25	0,25	0,00 E+00	0,00
Topo (etanol)	0,70	0,77	0,71	0,73	3,62 E-02	0,09
Fundo (etanol)	0,57	0,61	0,56	0,58	2,34 E-02	0,06
W <sub>T</sub> (g/s)	0,40	0,39	0,41	0,40	9,23 E-03	0,02
W <sub>F</sub> (g/s)	0,37	0,36	0,37	0,37	7,57 E-03	0,02
T <sub>T</sub> (°C)	76,10	76,77	76,97	76,61	4,54 E-01	1,13
T <sub>F</sub> (°C)	79,30	79,20	79,23	79,24	5,09 E-02	0,13
Desvio (%)	0,95	0,95	0,23	0,71	4,19 E-01	1,04

Para este sistema, apesar de disponíveis os dados de equilíbrio líquido-vapor na literatura, não foi possível fazer uma comparação entre eles e os dados experimentais, visto que MIRÓ *et al.* (1962) não reportaram as temperaturas e sim, somente as concentrações das fases líquida e vapor.

### 3.4.6 Sistema água-etanol-acetato de potássio-acetato de sódio

A mistura de acetatos de sódio e potássio foi motivada pelo processo HIAG, descrito no capítulo 2.

Para o sistema água-etanol-KAc-NaAc, a quantidade de sal adicionada foi de 0,06 molar de sal, na relação de acetato de potássio e acetato de sódio de 2:1. Esta concentração foi a mesma reportada por VERCHER *et al.* (1991) e foi usada para efeito de comparação. Os resultados experimentais são mostrados nas Tabelas 21 e 22.

**Tabela 21** – Resultados experimentais para a carga de 7 °GL-KAc-NaAc(2:1)

	Corrida 1	Corrida 2	Corrida 3	Média	Desvio padrão	IC(±)
Alimentação (etanol)	0,02	0,02	0,02	0,02	0,00 E+00	0,00
Topo (etanol)	0,63	0,63	0,70	0,66	3,97 E-02	0,10
Fundo (etanol)	0,14	0,15	0,14	0,14	5,25 E-03	0,01
W <sub>T</sub> (g/s)	0,34	0,33	0,36	0,34	1,59 E-02	0,04
W <sub>F</sub> (g/s)	0,25	0,26	0,25	0,25	8,07 E-03	0,02
T <sub>T</sub> (°C)	76,63	76,30	77,50	76,81	6,19 E-01	1,54
T <sub>F</sub> (°C)	84,70	84,77	85,93	85,13	6,94 E-01	1,72
Desvio (%)	0,95	0,95	0,95	0,95	0,00 E+00	0,00

**Tabela 22** – Resultados experimentais para a carga de 52 °GL- KAc-NaAc(2:1)

	Corrida 1	Corrida 2	Corrida 3	Média	Desvio padrão	IC(±)
Alimentação (etanol)	0,25	0,25	0,25	0,25	0,00 E+00	0,00
Topo (etanol)	0,74	0,73	0,71	0,73	1,64 E-02	0,04
Fundo (etanol)	0,62	0,57	0,59	0,59	2,16 E-02	0,05
W <sub>T</sub> (g/s)	0,41	0,39	0,40	0,40	9,31 E-03	0,02
W <sub>F</sub> (g/s)	0,36	0,38	0,37	0,37	8,07 E-03	0,02
T <sub>T</sub> (°C)	76,13	76,37	75,83	76,11	2,67 E-01	0,66
T <sub>F</sub> (°C)	79,00	79,00	79,00	79,00	0,00 E+00	0,00
Desvio (%)	0,95	0,95	0,95	0,95	0,00 E+00	0,00

VERCHER *et al.* (1991) observaram que a mistura de acetatos na concentração de 0,06 molar e na razão supracitada apresenta o mesmo efeito salino que o acetato de potássio puro, na mesma concentração. As concentrações experimentais, tanto para o produto de topo quanto para o produto de fundo estão de acordo com os autores e foram idênticas às concentrações obtidas para o sistema água-etanol-KAc, para a carga de 52 °GL. Para a carga de 7 °GL, a mistura de acetatos apresentou um resultado ligeiramente inferior, se comparado ao acetato de potássio puro.

Os desvios entre os resultados experimentais e os dados de equilíbrio líquido-vapor da literatura são apresentados nas Tabelas 23 e 24.

**Tabela 23** - Desvios entre os dados de ELV experimentais e os dados de ELV obtidos na literatura para a carga de 7 °GL-KAc-NaAc(2:1)

	Estimações dos dados de ELV da literatura nas condições experimentais			
	T <sub>T</sub> (°C)	T <sub>F</sub> (°C)	Topo (etanol)	Fundo (etanol)
	81,16	82,91	-	0,08
Desvio (%)	5,36	2,68	-	77,43

**Tabela 24** - Desvios entre os dados de ELV experimentais e os dados de ELV obtidos na literatura para a carga de 52 °GL-KAc-NaAc(2:1)

	Estimações dos dados de ELV da literatura nas condições experimentais			
	T <sub>T</sub> (°C)	T <sub>F</sub> (°C)	Topo (etanol)	Fundo (etanol)
	80,03	79,86	-	-
Desvio (%)	4,90	1,08	-	-

Novamente, não foi possível um confronto entre as concentrações estimadas na literatura e as mensuradas experimentalmente para a carga mais concentrada de etanol. Os valores de temperatura ficaram fora da faixa de equilíbrio de fases. Para a carga mais diluída, onde foi possível fazer uma comparação, o desvio obtido foi o maior de todos os calculados, atingindo quase o dobro do estimado o valor mensurado experimentalmente. A diferença entre este sistema e o sistema água-etanol-KAc para a carga de 7 °GL, não evidenciado por VERCHER *et al.* (1991), pode justificar os maiores desvios obtidos.

### 3.4.7 Sistema água-etanol-acetato de sódio

Para o sistema água-etanol-NaAc, a quantidade de sal adicionada foi a mesma usada para o acetato de potássio e a mistura de acetatos. Por não se dispor de dados de equilíbrio

líquido-vapor para este sal na literatura, o que impediu uma comparação dos resultados experimentais e uma análise nos desvios dos mesmos, a concentração de 0,06 molar foi escolhida para efeito de comparação entre os sais de acetato.

Os resultados experimentais são mostrados nas Tabelas 25 e 26.

**Tabela 25** – Resultados experimentais para a carga 7 °GL-NaAc

	Corrida 1	Corrida 2	Corrida 3	Média	Desvio padrão	IC(±)
Alimentação (etanol)	0,02	0,02	0,02	0,02	0,00 E+00	0,00
Topo (etanol)	0,69	0,62	0,67	0,66	3,38 E-02	0,08
Fundo (etanol)	0,16	0,16	0,15	0,16	7,39 E-03	0,02
W <sub>T</sub> (g/s)	0,36	0,27	0,40	0,34	6,24 E-02	0,15
W <sub>F</sub> (g/s)	0,44	0,42	0,44	0,43	8,85 E-03	0,02
T <sub>T</sub> (°C)	77,50	77,30	77,40	77,40	1,00 E-01	0,25
T <sub>F</sub> (°C)	81,17	82,23	82,00	81,80	5,61 E-01	1,39
Desvio (%)	0,95	0,95	0,95	0,95	0,00 E+00	0,00

**Tabela 26** – Resultados Experimentais para a Carga 52 °GL-NaAc

	Corrida 1	Corrida 2	Corrida 3	Média	Desvio padrão	IC(±)
Alimentação (etanol)	0,25	0,25	0,25	0,25	0,00 E+00	0,00
Topo (etanol)	0,77	0,78	0,69	0,75	5,15 E-02	0,13
Fundo (etanol)	0,62	0,67	0,57	0,62	5,08 E-02	0,13
W <sub>T</sub> (g/s)	0,42	0,34	0,42	0,39	4,70 E-02	0,12
W <sub>F</sub> (g/s)	0,44	0,45	0,44	0,44	5,72 E-03	0,01
T <sub>T</sub> (°C)	76,50	75,43	76,63	76,19	6,58 E-01	1,63
T <sub>F</sub> (°C)	77,03	77,43	77,27	77,24	2,01 E-01	0,50
Desvio (%)	0,95	0,95	0,95	0,95	0,00 E+00	0,00

O acetato de sódio foi o sal que proporcionou a maior concentração de etanol no produto de topo para a carga de 52 °GL. Para a carga de 7 °GL, o acetato de potássio foi superior no enriquecimento de etanol no produto de topo, provavelmente pela maior diferença no grau de solubilidade deste sal em água e etanol e, por isso, maior efeito salino. Quanto à mistura de acetatos, o acetato de sódio puro apresentou resultado semelhante no produto de topo, para a carga mais diluída.

### 3.4.8 Sistema água-etanol-cloreto de sódio

Para o sistema água-etanol-NaCl, não foram encontrados dados de equilíbrio líquido-vapor na literatura e, por isso, nenhuma concentração de referência deste sal pode ser avaliada. Sendo assim, a saturação deste sal foi adotada neste trabalho, visando o máximo efeito salino possível. Para isso, as equações empíricas de FARELO *et al.* (2004) foram usadas e seguem:

$$S = \frac{C \cdot (1 - X)}{C + X} \cdot S_{\text{água}} \quad (7)$$

$$C = 0,0956424 \cdot \exp(0,0072512 \cdot T) \quad (8)$$

$$S_{\text{água}} = 7,78461 - 0,01566 \cdot T + 0,000034 \cdot T^2 \quad (9)$$

sendo  $S$  a saturação do sal na mistura alcoólica (mol/kg),  $X$  a fração mássica de etanol na mistura,  $T$  a temperatura do sistema (K) e  $S_{\text{água}}$  a solubilidade do sal em água pura.

As temperaturas empregadas na determinação da solubilidade do cloreto de sódio foram retiradas dos dados de equilíbrio líquido-vapor para o sistema água-etanol, nas concentrações das cargas de 0,02 e 0,25 molar, ou 7 e 52 °GL.

Os resultados experimentais são mostrados nas Tabelas 27 e 28, podendo-se perceber a eficiência do sal em enriquecer a fase vapor em etanol.

**Tabela 27** – Resultados experimentais para a carga de 7 °GL-NaCl

	Corrida 1	Corrida 2	Corrida 3	Média	Desvio padrão	IC(±)
Alimentação (etanol)	0,02	0,02	0,02	0,02	0,00 E+00	0,00
Topo (etanol)	0,68	0,63	0,66	0,66	2,32 E-02	0,06
Fundo (etanol)	0,28	0,34	0,30	0,31	3,35 E-02	0,08
$W_T$ (g/s)	0,34	0,32	0,35	0,34	1,26 E-02	0,03
$W_F$ (g/s)	0,30	0,28	0,29	0,29	1,08 E-02	0,03
$T_T$ (°C)	76,67	76,67	77,30	76,88	3,66 E-01	0,91
$T_F$ (°C)	81,63	80,07	81,37	81,02	8,38 E-01	2,08
Desvio (%)	0,95	0,23	0,95	0,71	4,19 E-01	1,04

**Tabela 28** – Resultados experimentais para a carga de 52 °GL-NaCl

	Corrida 1	Corrida 2	Corrida 3	Média	Desvio padrão	IC(±)
Alimentação (etanol)	0,25	0,25	0,25	0,25	0,00 E+00	0,00
Topo (etanol)	0,73	0,75	0,75	0,74	1,02 E-02	0,03
Fundo (etanol)	0,64	0,63	0,62	0,63	9,58 E-03	0,02
$W_T$ (g/s)	0,38	0,40	0,37	0,38	1,70 E-02	0,04
$W_F$ (g/s)	0,38	0,39	0,38	0,38	7,61 E-03	0,02
$T_T$ (°C)	76,93	76,47	76,47	76,62	2,68 E-01	0,67
$T_F$ (°C)	78,80	78,90	78,90	78,87	5,77 E-02	0,14
Desvio (%)	0,23	0,23	0,23	0,23	0,00 E+00	0,00

Pode-se perceber, também, que o cloreto de sódio teve um desempenho similar ao acetato de sódio para a carga mais concentrada, sendo o segundo sal mais eficiente para concentrar etanol no produto de topo. Para a carga menos concentrada, o sal não teve o mesmo desempenho, superando, apenas, o nitrato de cálcio no enriquecimento da fase vapor.

Os desvios entre os dados experimentais e os dados da literatura não puderam ser computados pela ausência dos mesmos.

Para este sistema, esperava-se um enriquecimento de etanol no produto de topo menor do que o obtido no sistema água-etanol- $\text{CaCl}_2$ , visto que o cátion de cálcio é divalente e, por isso, possui uma maior esfera de hidratação do que o cátion de sódio, conforme demonstrado por PINTO *et al.* (2000). Esse resultado, porém, não foi evidenciado e ambos os sais apresentaram desempenho semelhante no enriquecimento de etanol no produto de topo. Provavelmente, o desempenho similar do cloreto de sódio foi, em relação ao cloreto de cálcio, alcançado devido a grande concentração de sal usada. Enquanto que o sal de cálcio foi usado em concentrações abaixo da saturação, o sal de sódio foi empregado em valores saturados para a mistura alcoólica.

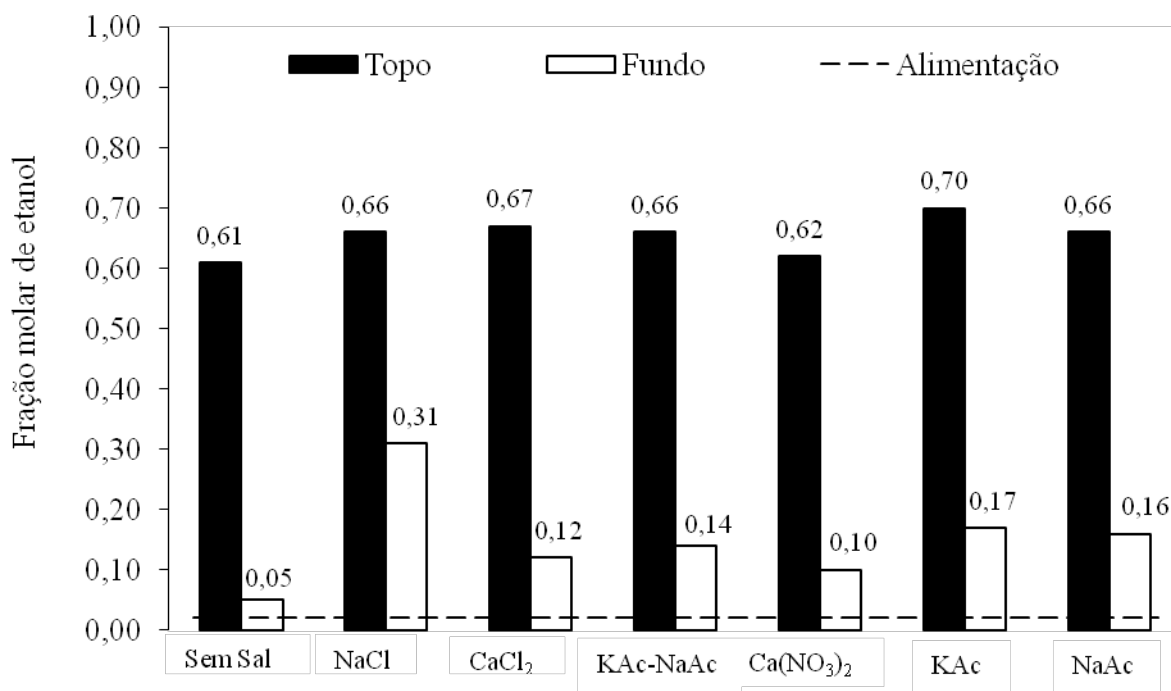
No âmbito experimental, uma pequena dificuldade foi obtida na alimentação do cloreto de sódio na unidade experimental. Isso porque na temperatura ambiente, parte do sal



não se solubilizou na mistura alcoólica, sendo necessário um cuidado extra, para que todo o sal fosse carregado pela mistura para o interior da unidade experimental.

### 3.4.9 Discussão dos resultados obtidos na destilação extrativa salina

As concentrações obtidas nos produtos de topo e fundo de todas as destilações realizadas para a mistura água-etanol-eletrólitos foram compiladas nas Figuras 10 e 11. Para melhor observação quanto à eficiência da coluna recheada, as concentrações da alimentação, 7 e 52 °GL, foram transformadas em fração molar e uma linha pontilhada atravessou este ponto por todo eixo da abscissa.



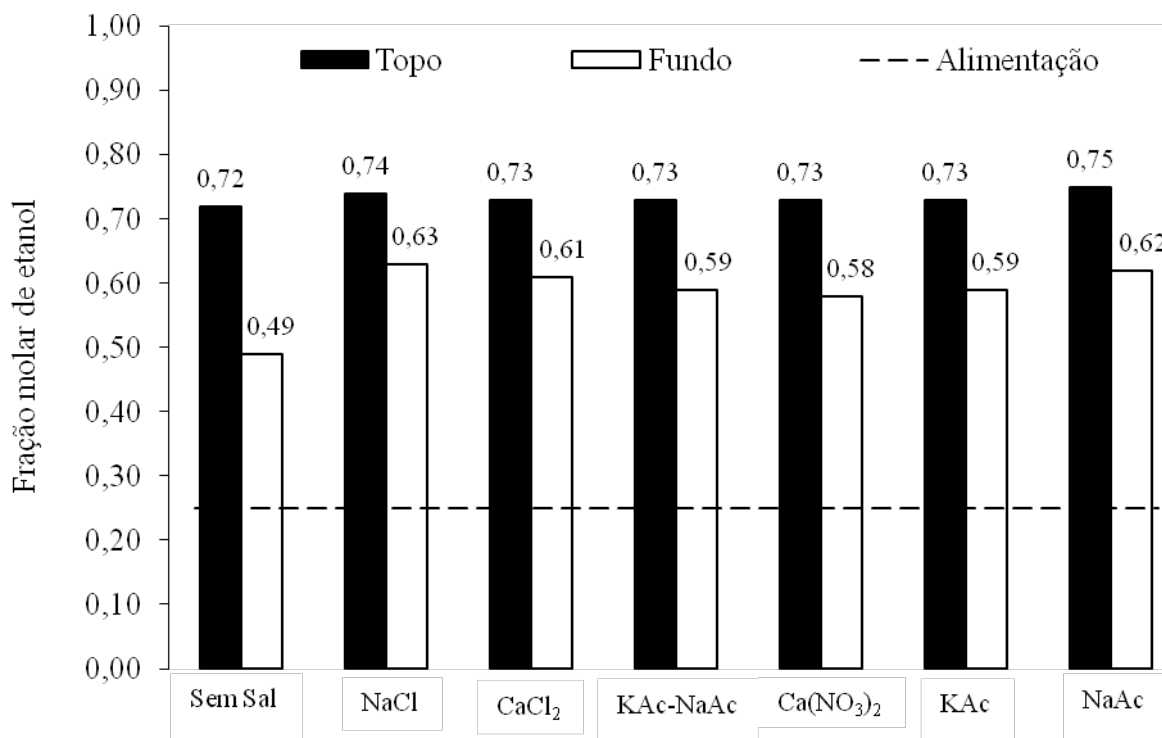
**Figura 10** – Concentrações molares obtidas nas destilações da carga de 7 °GL para os produtos de topo e fundo

Nas Figuras 10 e 11, pode-se verificar que, para ambas as cargas, a coluna de destilação apresentou boa eficiência na separação, atingindo uma razão fração de etanol no produto de topo/fração de etanol na alimentação de 30,5 e 2,88 para as cargas de 7 e 52 °GL, respectivamente.

Todos os sais foram efetivos para enriquecer o produto de topo em etanol, aumentando essa relação. Contudo, não foi possível chegar ao ponto do azeótropo (0,887 molar). Isto pode ser justificado pelo tipo de recheio utilizado ou pelas características da coluna. Apesar dos anéis de Raschig serem os primeiros recheios a serem utilizados pela indústria, são os menos eficientes e apresentam baixa molhabilidade. Somado a isto, a seção recheada possui uma pequena altura e não apresenta distribuidores de líquido, o que facilita a formação de canais preferenciais.

Também foi possível constatar que o efeito salino foi mais pronunciado nas cargas mais diluídas, o que era esperado devido à mais forte interação do sal com o componente mais polar, alterando assim, mais pronunciadamente as propriedades do sistema nas cargas com maior quantidade de água. Para as cargas mais concentradas, a concentração obtida no

produto de topo foi similar para todos os sistemas, devido à pequena altura da seção recheada e, por isso, ao pequeno gradiente de temperatura fornecido por ela, incapaz de promover uma desidratação mais eficaz.



**Figura 11** – Concentrações molares obtidas nas destilações da carga de 52 °GL para os produtos de topo e fundo

Devido ao baixo percentual máximo de utilização da superfície dos anéis de Raschig (27%), CALDAS e LACERDA (1988) afirmaram que colunas preenchidas com este tipo de recheio necessitam de uma maior dimensão, de maneira a compensar a eficiência na separação de misturas. Além disso, para recheios pequenos, o autor concluiu uma maior retenção de líquido, visto que quase todo o líquido se movimenta de forma lenta e, por isso, grande parte da seção recheada é coberta por um líquido que não é efetivo para a transferência de massa. Por fim, a menor dimensão do recheio ainda provoca um maior número de junções entre eles. Esses pontos de contatos retêm parte do líquido, que não forma interface líquido-gás e, por consequência, diminuem a área efetiva para a transferência de massa. Todos esses aspectos contribuem para uma perda na eficiência do recheio, justificando a não obtenção do etanol anidro no produto de topo. Além disso, a pequena altura da seção recheada também foi crucial para o insucesso na completa desidratação do álcool, também mencionado por MORSCHBACKER e ULLER (1985).

### 3.4.10 Sistema vinho de levedurado

Visando reproduzir a destilação de uma carga proveniente, diretamente, de uma usina de produção de etanol, uma amostra de vinho de levedurado foi obtida, em uma visita a uma usina, localizada na cidade de Campos dos Goytacazes, RJ.

O objetivo de estudar este sistema foi avaliar, de forma aproximada, o comportamento da destilação extrativa salina sobre o vinho de levedurado. Esta avaliação não pode ser precisa, visto que o método de análise, para as concentrações dos produtos de topo e de fundo da

destilação, foi o mesmo utilizado para o sistema água-etanol. Diferentemente deste sistema, o vinho delevedurado possui outras substâncias além de água e etanol. Estas substâncias, apesar de representarem uma parcela inferior a 1% do vinho, são facilmente volatilizadas e se misturam aos produtos da destilação (RASOVSKY, 1973). Assim, como a curva de calibração construída neste trabalho foi feita a partir de misturas binárias de água e etanol, espera-se acrescentar um erro nas leituras de concentração, obtidas na curva de calibração, embora este erro não seja suficiente, para impossibilitar uma análise da destilação extrativa salina sobre a carga oriunda da usina de produção de etanol.

A concentração inicial do vinho delevedurado também não é precisa, visto que o densímetro só se aplica para sistemas água-etanol. Portanto, foi considerado uma concentração alcoólica entre 7 e 8 °GL, a mesma descrita na literatura e pela própria usina, que doou o vinho.

Todo o procedimento experimental adotado foi o mesmo descrito para os demais sistemas estudados, acrescentando-se o cuidado de homogeneizar o vinho, antes que o mesmo fosse usado. Novamente, o volume de carga introduzido na unidade experimental foi de 2500cm<sup>3</sup>.

A Tabela 29 mostra os resultados experimentais, podendo-se perceber um baixo desvio padrão e um pequeno intervalo de confiança.

**Tabela 29**– Resultados experimentais para o vinho delevedurado

	Corrida 1	Corrida 2	Corrida 3	Média	Desvio padrão	IC(±)
Alimentação (etanol)	0,02	0,02	0,02	0,02	0,00E+00	0,00
Topo (etanol)	0,76	0,78	0,75	0,76	1,27E-02	0,03
Fundo (etanol)	0,14	0,12	0,10	0,12	1,71E-02	0,04
W <sub>T</sub> (g/s)	0,38	0,37	0,37	0,38	6,65E-03	0,02
W <sub>F</sub> (g/s)	0,29	0,25	0,28	0,27	2,08E-02	0,05
T <sub>T</sub> (°C)	76,10	76,00	75,57	75,89	2,83E-01	0,70
T <sub>F</sub> (°C)	82,73	82,03	82,93	82,57	4,73E-01	1,17

### 3.4.11 Sistema vinho delevedurado com acetato de potássio, cloreto de cálcio e nitrato de potássio

Para os sistemas salinos envolvendo o vinho delevedurado, três sais foram escolhidos e aplicados na destilação. Todos foram usados nas mesmas concentrações definidas para o sistema água-etanol, na carga de 7 °GL, para efeito de comparações. O primeiro sal escolhido foi o acetato de potássio, devido ao maior enriquecimento de etanol, obtido no produto de topo, na destilação da carga de 7° GL. A Tabela 30 apresenta os resultados experimentais.

O segundo sal escolhido para a destilação extrativa salina do vinho delevedurado foi o cloreto de cálcio, que apresentou o segundo maior enriquecimento de etanol no produto de topo para a destilação da carga de 7 °GL. A Tabela 31 apresenta os resultados experimentais.

O último sal escolhido para ser misturado ao vinho delevedurado foi o nitrato de cálcio, que, embora tenha apresentado o menor enriquecimento de etanol no produto de topo, na destilação da carga de 7 °GL, possui a vantagem de ser descartado, junto com a vinhaça, diretamente sobre o canal. A Tabela 32 apresenta os resultados experimentais.

Observa-se, dentre os três sais estudados, que o cloreto de cálcio mostrou ser o melhor para o enriquecimento do etanol, seguido do acetato de potássio e do nitrato de cálcio.

**Tabela 30** – Resultados experimentais para o vinho delevedurado-KAc

	Corrida 1	Corrida 2	Corrida 3	Média	Desvio padrão	IC(±)
Alimentação (etanol)	0,25	0,25	0,25	0,25	0,00E+00	0,00
Topo (etanol)	0,79	0,79	0,78	0,78	2,02E-03	0,01
Fundo (etanol)	0,14	0,12	0,14	0,13	1,01E-02	0,02
W <sub>T</sub> (g/s)	0,36	0,40	0,39	0,38	2,26E-02	0,06
W <sub>F</sub> (g/s)	0,41	0,41	0,36	0,39	3,16E-02	0,08
T <sub>T</sub> (°C)	75,90	75,57	75,57	75,68	1,92E-01	0,48
T <sub>F</sub> (°C)	81,67	80,97	81,00	81,21	3,95E-01	0,98

**Tabela 31**– Resultados experimentais para o vinho delevedurado-CaCl<sub>2</sub>

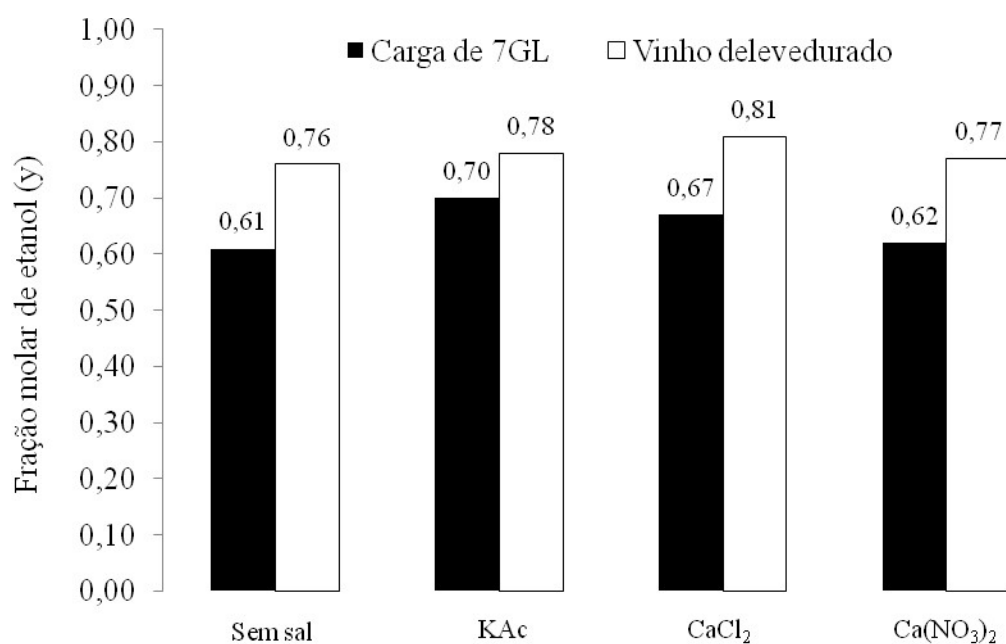
	Corrida 1	Corrida 2	Corrida 3	Média	Desvio padrão	IC(±)
Alimentação (etanol)	0,02	0,02	0,02	0,02	0,00E+00	0,00
Topo (etanol)	0,80	0,83	0,80	0,81	1,63E-02	0,04
Fundo (etanol)	0,12	0,12	0,14	0,13	1,04E-02	0,03
W <sub>T</sub> (g/s)	0,37	0,35	0,38	0,37	1,37E-02	0,03
W <sub>F</sub> (g/s)	0,48	0,45	0,44	0,45	1,94E-02	0,05
T <sub>T</sub> (°C)	76,37	76,10	76,17	76,21	1,39E-01	0,34
T <sub>F</sub> (°C)	81,00	81,33	81,00	81,11	1,92E-01	0,48

**Tabela 32** – Resultados experimentais para o vinho delevedurado-Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

	Corrida 1	Corrida 2	Corrida 3	Média	Desvio padrão	IC(±)
Alimentação (etanol)	0,02	0,02	0,02	0,02	0,00E+00	0,00
Topo (etanol)	0,77	0,76	0,78	0,77	1,22E-02	0,03
Fundo (etanol)	0,12	0,11	0,12	0,12	4,07E-03	0,01
W <sub>T</sub> (g/s)	0,38	0,38	0,38	0,38	2,84E-03	0,01
W <sub>F</sub> (g/s)	0,33	0,38	0,38	0,36	3,23E-02	0,08
T <sub>T</sub> (°C)	73,80	76,30	75,33	75,14	1,26E+00	3,13
T <sub>F</sub> (°C)	83,00	83,00	83,00	83,00	0,00E+00	0,00

### 3.4.12 Comparação entre o vinho delevedurado e a carga de 7 °GL

A Figura 12 traz uma comparação entre as composições molares de etanol, obtidas no produto de topo, nas destilações do vinho delevedurado e da carga de 7 °GL. Pode-se perceber um enriquecimento de etanol para a destilação do vinho. Os erros acumulados nas análises das amostras, referentes às impurezas presentes no produto da destilação, não são suficientes para provocar uma diferença tão acentuada entre os sistemas destilados, como pode ser observada na Figura 12. Isso pode ser afirmado visto que as impurezas voláteis não somam 1% do volume de vinho destilado. Assim, a maior concentração de etanol na destilação do vinho pode ser explicada pela presença de sais no mesmo, principalmente sais de potássio (OLIVEIRA e FARIA, 1980 apud MORSCHBACKER e ULLER, 1985), que auxiliam na separação, através do efeito salino. Além disso, é possível que o vinho delevedurado estivesse em uma concentração, ligeiramente, maior do que 7 °GL, justificando, também, a maior concentração de etanol obtida no produto de topo.



**Figura 12** – Concentrações molares obtidas nas destilações da carga de 7 °GL e do vinho delevedurado para o produto de topo

O nitrato de cálcio apresentou o pior desempenho, na concentração de etanol no produto de topo, para ambas os sistemas destilados, possivelmente pelo alto grau de hidratação deste sal. O cloreto de cálcio, ligeiramente inferior que o acetato de potássio, no enriquecimento de etanol na carga de 7 °GL, apresentou melhor desempenho para o vinho delevedurado. Isto pode estar associado à presença do íon potássio no vinho delevedurado, em comum com o sal. Desta maneira, uma saturação destes íons pode ter impedido um maior efeito salino, o que não se aplica aos íons de cálcio, que ainda possuem uma maior esfera de hidratação, provocando um maior enriquecimento de etanol na fase vapor.

## 4. MODELAGEM TERMODINÂMICA DO SISTEMA ÁGUA-ETANOL-ELETRÓLITOS

Antes de descrever o modelo termodinâmico adotado neste trabalho, faz-se necessário uma revisão sucinta acerca do equilíbrio líquido-vapor.

### 4.1 Fundamentos Termodinâmicos para o Equilíbrio Líquido-Vapor de Solventes

SMITH *et al.* (2000) definem o equilíbrio termodinâmico como um estado do sistema em que não ocorrem modificações, nem tampouco tendências para tais alterações em escala macroscópica. Um sistema binário homogêneo, tal como a mistura água-etanol, com as fases líquida e vapor em equilíbrio, apresenta 2 graus de liberdade, conforme a dedução de J. Willard Gibbs, conhecida como regra de fases. Esse sistema é completamente definido se duas variáveis (pressão, temperatura, composição da fase líquida e composição da fase vapor) forem especificadas.

Para duas fases, nas mesmas condições de temperatura e pressão, a condição para o equilíbrio das fases é a igualdade dos potenciais químicos de cada componente, nas diferentes fases:

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta = \dots = \mu_i^\pi \quad (10)$$

sendo  $\mu$  o potencial químico,  $i$  a representação dos componentes presentes no sistema (variando de 1 a  $n$ ) e  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\pi$ , as representações das diferentes fases.

Como os potenciais para as fases vapor e líquido em equilíbrio são iguais e, após alguns equacionamentos e considerações, tem-se o critério da isofugacidade:

$$f_i^L = f_i^V \quad (11)$$

Portanto, no equilíbrio líquido-vapor, as fugacidades de ambas as fases, para cada espécie, são iguais. Esta relação de equilíbrio é simplificada pela introdução dos coeficientes de fugacidade ( $\phi$ ) e atividade ( $\gamma$ ), definidos, respectivamente, como:

$$\phi_i^V = \frac{f_i^V}{y_i \cdot P} \quad (12)$$

$$\gamma_i = \frac{a_i}{x_i} = \frac{f_i^L}{x_i \cdot f_i^o} \quad (13)$$

sendo  $P$  a pressão total da fase vapor,  $f_i^o$  a fugacidade do componente  $i$  no estado padrão, e  $a_i$  a atividade do componente  $i$  na solução.

O equilíbrio das fases líquido-vapor pode ser escrito como:

$$\phi_i^V \cdot y_i \cdot P = x_i \cdot \gamma_i \cdot f_i^o \quad (14)$$

Com isso, pode-se determinar o equilíbrio, através das grandezas  $\gamma_i$ ,  $\phi_i^V$  e  $f_i^o$ , visto que a pressão e as composições podem ser mensuradas experimentalmente.

A fugacidade do estado padrão é definida como sendo a fugacidade do componente puro, em temperatura e pressão fixadas, podendo ser escrita, para um líquido puro  $i$ , com uma boa aproximação, pela sua pressão parcial na fase vapor em baixas pressões. Por fim, pode-se reescrever a equação 14 da seguinte maneira:

$$\phi_i^V \cdot y_i \cdot P = x_i \cdot \gamma_i \cdot P_i^{SAT} \quad (15)$$

Para o cálculo da pressão de saturação, foi usada a equação de Antoine, descrita em REID *et al.* (1987).

Como os gases tendem a se comportar de forma ideal em baixas pressões, foi considerado o coeficiente de fugacidade como a unidade, reescrevendo a equação 15 como:

$$y_i \cdot P = x_i \cdot \gamma_i \cdot P_i^{SAT} \quad (16)$$

Finalmente, para se determinar o equilíbrio do sistema, basta conhecer o coeficiente de atividade dos compostos presentes na mistura.

A equação UNIQUAC (*UNI*versal *qu*ase-*C*hemical), de Abrams e Prausnitz, descrita em SMITH *et al.* (2000), leva em conta dois termos, um combinatorial (para levar em conta o tamanho e as diferenças de forma das moléculas) e um residual (para levar em conta as interações moleculares), sendo escrita da seguinte maneira:

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^C + \ln \gamma_i^R \quad (17)$$

sendo  $\gamma$  o coeficiente de atividade, os sobrescritos  $C$  e  $R$  os indicativos de combinatorial e residual, respectivamente, e o subscrito  $i$  o indicativo da espécie presente no sistema.

Os termos combinatorial e residual podem ser escritos por:

$$\ln \gamma_i^C = \ln \frac{\phi}{x_i} + \frac{z}{2} \cdot q_i \cdot \ln \frac{\theta_i}{\phi_i} + l_i - \frac{\phi}{x_i} \cdot \sum_j x_j \cdot l_j \quad (18)$$

$$\ln \gamma_i^R = q_i \cdot \left[ 1 - \ln \left( \sum_j \theta_j \cdot \tau_{ji} \right) - \sum_j \frac{\theta_j \cdot \tau_{ij}}{\sum_k \theta_k \cdot \tau_{kj}} \right] \quad (19)$$

sendo:

$$\tau_{ij} = \exp \frac{-(u_{ij} - u_{ii})}{R \cdot T} \quad (20)$$

$$\phi_i = \frac{r_i \cdot x_i}{\sum_j r_j \cdot x_j} \quad (21)$$

$$\theta_i = \frac{q_i \cdot x_i}{\sum_j q_j \cdot x_j} \quad (22)$$

sendo, além do que já foi definido,  $x$  a fração molar e os somatórios, nas equações 18 e 19, de todos os componentes, inclusive  $i$ .  $\theta$  é a fração de área e  $\phi$  é um segmento de fração, que é similar a uma fração de volume. Os parâmetros dos componentes puros,  $q_i$  e  $r_i$ , são medidas do volume molecular de van der Waals e da área superficial molecular, respectivamente. Os

dois parâmetros binários ajustáveis,  $\tau_{ij}$  e  $\tau_{ji}$  precisam ser avaliados a partir de dados de equilíbrio líquido-vapor.

## 4.2 Predição do Equilíbrio Líquido-Vapor para a Mistura Solvente-Eletrólito

Diversos métodos para a predição do efeito salino sobre o equilíbrio líquido-vapor de misturas de solventes podem ser usados. Grande parte dos modelos está fundamentada em equações termodinâmicas utilizadas em sistemas não-eletrolíticos, fazendo-se uso de um ou mais termos adicionais (empíricos ou teóricos) referentes à contribuição do eletrólito. Resumidamente, estas correlações podem ser divididas em: empíricas, baseadas no conceito de contribuição de grupos e baseadas no conceito de composição local, sendo esta última, empregada neste trabalho. Alguns autores têm preferido utilizar correlações empíricas, visando diminuir o número de parâmetros ajustáveis.

SEADER *et al.* (1986) apresentaram um modelo, para o cálculo do efeito salino sobre o equilíbrio líquido-vapor, que combina a equação UNIQUAC modificada com um termo Debye-Hückel, que reflete a atração inter-iônica. A consideração fundamental deste modelo é que todos os eletrólitos estão completamente dissociados. Neste modelo, o coeficiente de atividade  $\gamma_n$  de um solvente  $n$  é calculado como:

$$\ln \gamma_n = \ln \gamma_n^{D-H} + \ln \gamma_n^C + \ln \gamma_n^R \quad (23)$$

onde o primeiro termo,  $\ln \gamma_n^{D-H}$ , é o termo Debye-Hückel e os demais são iguais ao modelo UNIQUAC.

Os parâmetros de interação entre um íon  $i$  e um solvente  $m$  ( $a_{im}$  e  $a_{mi}$ ), propostos pelos autores, foram:

$$a_{im} = a_{im}^* + \theta_i \cdot \sum_{j \neq i} \delta_{ij,m} \cdot \theta_j \quad (24)$$

$$a_{mi} = a_{mi}^* + \theta_i \cdot \sum_{j \neq i} \delta_{ij,m} \cdot \theta_j \quad (25)$$

Nestas equações,  $a_{im}^*$  e  $a_{mi}^*$  representam os parâmetros de interação de referência e  $\delta_{ij,m}$  é um parâmetro de interação entre os íons e solvente. O somatório é de todas as espécies, exceto  $i$ , e  $\theta_i$  corresponde à fração de área superficial do íon  $i$ .

MACEDO *et al.* (1990) realizaram um estudo para o cálculo do equilíbrio de fases para eletrólitos. O modelo proposto se baseia no trabalho de SEADER *et al.* (1986). O termo UNIQUAC não foi modificado e o termo Debye-Hückel é o mesmo proposto pelos autores em 1923.

O termo Debye Hückel, para a energia de Gibbs em excesso, é dado por:

$$G^{*E}_{D-H} = \frac{-k}{3 \cdot \varepsilon} \cdot \sum_{i=1}^{NSOLU} s_i \cdot z_i^2 \cdot e^2 \cdot \tau \cdot (ka) \quad (26)$$

sendo  $s_i$  o número de íons do tipo  $i$  no sistema,  $z_i$  o número da carga do íon  $i$ ,  $e$  a carga do elétron,  $\varepsilon$  a constante dielétrica da mistura de solventes,  $a$  a distância Debye Hückel de maior proximidade dos íons,  $NSOLU$  o número de espécies iônicas,  $\tau$  a função do comprimento Debye reduzido ( $ka$ ), e  $k$  o inverso do comprimento Debye, dado por:



$$k^2 = \frac{8 \cdot \pi \cdot N_o \cdot d_s \cdot I \cdot e^2}{(\varepsilon \cdot K \cdot T)} \quad (27)$$

sendo, além do que já foi definido,  $N_o$  o número de Avogrado,  $I$  a força iônica,  $T$  a temperatura,  $K$  a constante de Boltzmann e  $d_s$  a densidade da mistura dos solventes.

Pela diferenciação da equação 26, obtém-se o termo Debye Hückel para o coeficiente de atividade de um solvente, em uma mistura de solventes:

$$\ln \gamma_n^{D-H} = \frac{V_n}{24 \cdot \pi \cdot N_o \cdot a^3} \cdot (ka)^3 \cdot \sigma \cdot (ka) \quad (28)$$

sendo  $V_n$  o volume parcial molar do solvente  $n$  e  $\sigma$  uma função do comprimento reduzido Debye Hückel, escrito como:

$$\sigma(ka) = \frac{3}{(ka)^3} \cdot \left[ 1 + ka - \frac{1}{1 + ka} - 2 \cdot \ln(1 + ka) \right] \quad (29)$$

O volume parcial molar é, aproximadamente, o volume do solvente  $n$  puro, definido pela razão entre o peso molecular do solvente  $n$  puro ( $M_n$ ), em kg/mol, e a densidade ( $d_n$ ), em kg/m<sup>3</sup>:

$$V_n = \frac{M_n}{d_n} \quad (30)$$

Fixando  $a = 4 \times 10^{-10}$  m e combinando as equações de 27-30, obtém-se o termo correto para a contribuição Debye Hückel, para o coeficiente de atividade de um solvente  $n$ :

$$\ln \gamma_n^{D-H} = \frac{2 \cdot A \cdot M_n \cdot d_s}{b^3 \cdot d_n} \cdot \left[ 1 + b \cdot \sqrt{I} - \frac{1}{1 + b \cdot \sqrt{I}} - 2 \cdot \ln(1 + b \cdot \sqrt{I}) \right] \quad (31)$$

Sendo:

$$A = \frac{1,327757 \cdot 10^5 \cdot d_s^{\frac{1}{2}}}{(\varepsilon \cdot T)^{\frac{3}{2}}} \quad (32)$$

$$b = \frac{6,359696 \cdot d_s^{\frac{1}{2}}}{(\varepsilon \cdot T)^{\frac{1}{2}}} \quad (33)$$

As densidades  $d_s$  e  $d_n$  são aplicadas em kg/m<sup>3</sup> e a temperatura em K.

A densidade molar da mistura de solventes  $d'_s$  (kmol/m<sup>3</sup>) é calculada de acordo com a seguinte equação empírica:

$$d'_s = \frac{1}{\left( \sum_n \frac{x'_n}{d'_n} \right)} \quad (34)$$

sendo  $x'n$  a fração molar (em base livre de sal) do solvente  $n$  na fase líquida. As densidades  $d'n$  estão disponíveis em tabelas de propriedades físicas e termodinâmicas, para os componentes puros (DIPPR, 1984).

A constante dielétrica, da mistura dos solventes, é obtida a partir dos valores para os solventes puros, utilizando a regra de mistura de Oster, descrita em MACEDO *et al.* (1990) por:

$$\varepsilon = \varepsilon_1 + \left[ \frac{(\varepsilon_2 - 1) \cdot (2 \cdot \varepsilon_2 + 1)}{2 \cdot \varepsilon_2 - (\varepsilon_1 - 1)} \right] \cdot x'_2 \cdot \frac{V_2}{V} \quad (35)$$

Esta equação fornece  $\varepsilon = \varepsilon_1$  para o solvente puro 1. Para o solvente puro 2, o resultado obtido é:

$$\varepsilon \approx \varepsilon_1 + \frac{(2 \cdot \varepsilon_2^2 - 1 + \varepsilon_2 - 2 \cdot \varepsilon_1 \cdot \varepsilon_2)}{2 \cdot \varepsilon_2} \quad (36)$$

Considerando  $(\varepsilon_2 - 1)$  desprezível, visto que  $\varepsilon_2 - 1 \ll \varepsilon_2^2$  e  $\varepsilon_1 \varepsilon_2$ , tem-se:

$$\varepsilon \approx \varepsilon_1 + \varepsilon_2 - \varepsilon_1 \quad (37)$$

Para calcular o volume da mistura de solventes, uma simples regra de mistura foi adotada:

$$V = x'_1 \cdot V_1 + x'_2 \cdot V_2 \quad (38)$$

### 4.3 Resultados da Modelagem Termodinâmica

Abordados os fundamentos termodinâmicos, necessários para o entendimento do equilíbrio de fases, e explicado o modelo termodinâmico utilizado neste trabalho, para prever dados de ELV para a mistura solvente-eletrólito, dos sistemas água-etanol-NaCl e água-etanol-NaAc, visto que esses dados não estão disponíveis na literatura e são cruciais para estimativas de projetos de colunas de destilação recheadas, os resultados da modelagem termodinâmica serão, a partir de agora, descritos.

As equações supracitadas foram escritas em uma linguagem de programação em FORTRAN, esquematizando-se um algoritmo de cálculo de ponto de bolha. Todas as propriedades, que precisaram ser utilizadas nos cálculos, estão disponíveis nos anexos A e C.

Para validar o modelo, os sistemas salinos, em que se dispõem dados de equilíbrio na literatura, foram correlacionados e os desvios relativos médios (DRM) foram computados, tanto para a temperatura quanto para a composição do vapor, e foram calculados pelas equações:

$$DRMT = \sum_i^{NEXP} \cdot \frac{\left( \frac{T_{\text{experimental}} - T_{\text{predito}}}{T_{\text{experimental}}} \right)}{NEXP} \cdot 100 \quad (39)$$

$$DRMy = \sum_i^{NEXP} \cdot \frac{\left( \frac{y_{\text{experimental}} - y_{\text{predito}}}{y_{\text{experimental}}} \right)}{NEXP} \cdot 100 \quad (40)$$

sendo NEXP o número de pontos experimentais.

Exceto para o sistema água-etanol com a mistura de sais de acetatos de sódio e potássio, todos os demais sistemas salinos estudados foram preditos pelo modelo termodinâmico, proposto por MACEDO *et al.* (1990). A mistura de acetatos não foi submetida ao modelo termodinâmico, pois o objetivo da correlação dos dados de ELV, para sistemas salinos cujos dados de equilíbrio se encontram disponíveis na literatura, é verificar a eficiência do modelo usado, para então, caso os resultados sejam satisfatórios, prever dados de ELV para o cloreto de sódio e o acetato de sódio em soluções alcoólicas.

A Tabela 33 apresenta os resultados experimentais obtidos por VERCHER *et al.* (1991) e os resultados obtidos pelo modelo termodinâmico, podendo-se evidenciar um desvio relativo médio de 2,35 e 6,40% para a temperatura e a concentração de etanol na fase vapor, respectivamente. Portanto, o modelo termodinâmico foi capaz de prever o comportamento de equilíbrio das fases líquido e vapor para o sistema água-etanol-KAc de forma satisfatória.

**Tabela 33** – Cálculo do ELV para o sistema água-etanol-KAc 0,06 molar, a 766mmHg

T <sub>EXPERIMENTAL</sub> (°C)	X <sub>EXPERIMENTAL</sub>	Y <sub>EXPERIMENTAL</sub>	Y <sub>MODELO</sub>	T <sub>MODELO</sub> (°C)
89,4	0,037	0,512	0,293	96,4
85,7	0,070	0,571	0,462	90,4
84,0	0,102	0,605	0,529	87,8
82,8	0,145	0,620	0,585	85,5
81,7	0,220	0,640	0,642	83,4
81,0	0,301	0,671	0,679	82,4
80,4	0,395	0,694	0,716	81,6
79,9	0,510	0,733	0,758	81,1
79,6	0,659	0,806	0,817	80,7
79,6	0,742	0,842	0,855	80,6
79,6	0,799	0,875	0,881	80,5
79,7	0,829	0,903	0,898	80,5
79,8	0,867	0,932	0,921	80,4
79,8	0,909	0,939	0,946	80,4
79,6	0,919	0,969	0,952	80,4
DRMT (%) 2,35 e DRMy (%) 6,40				

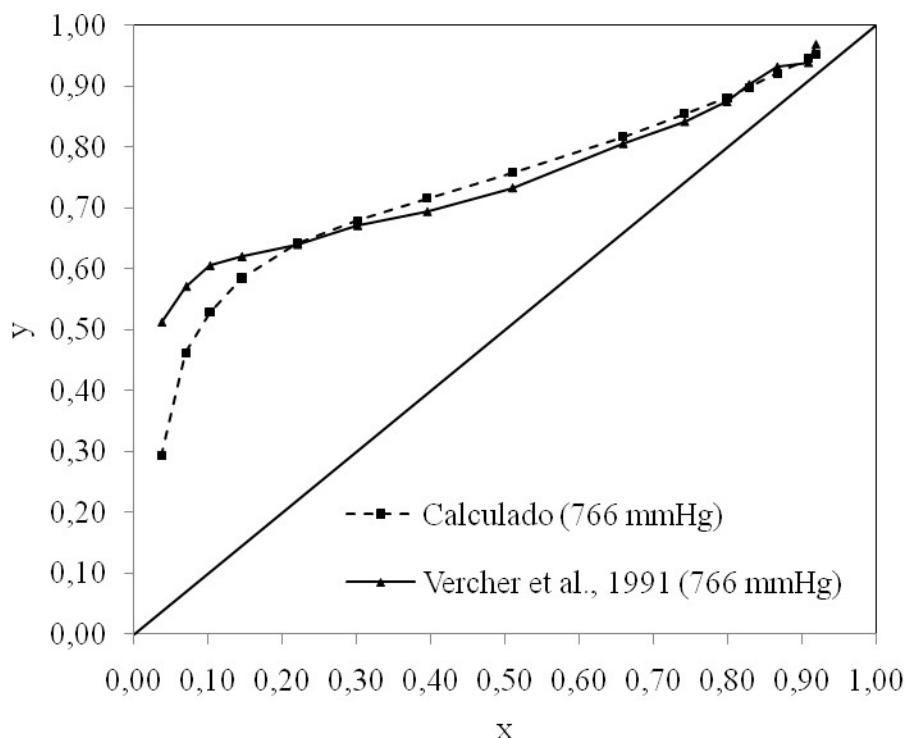
Na Figura 13 estão plotados os dados da Tabela 33 e uma comparação entre os dados de ELV da literatura e correlacionados pelo modelo é melhor ilustrada.

A Tabela 34 apresenta os resultados experimentais obtidos por NISHI (1975) e os resultados obtidos pelo modelo termodinâmico, podendo-se evidenciar um desvio relativo médio de 3,54 e 3,55% para a temperatura e a concentração de etanol na fase vapor, respectivamente. Portanto, o modelo termodinâmico também foi capaz de prever o comportamento de equilíbrio das fases líquido e vapor para o sistema água-etanol-CaCl<sub>2</sub> de forma eficaz, com desvios ainda menores do que os encontrados para o sistema água-etanol-KAc.

Na Figura 14 estão plotados os dados da Tabela 34 e uma comparação entre os dados experimentais e correlacionados é melhor ilustrada.

Para o sistema água-etanol-Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, a correlação foi feita na mesma pressão estudada pelos autores, 700 mmHg. Foi realizada, então, uma predição na pressão

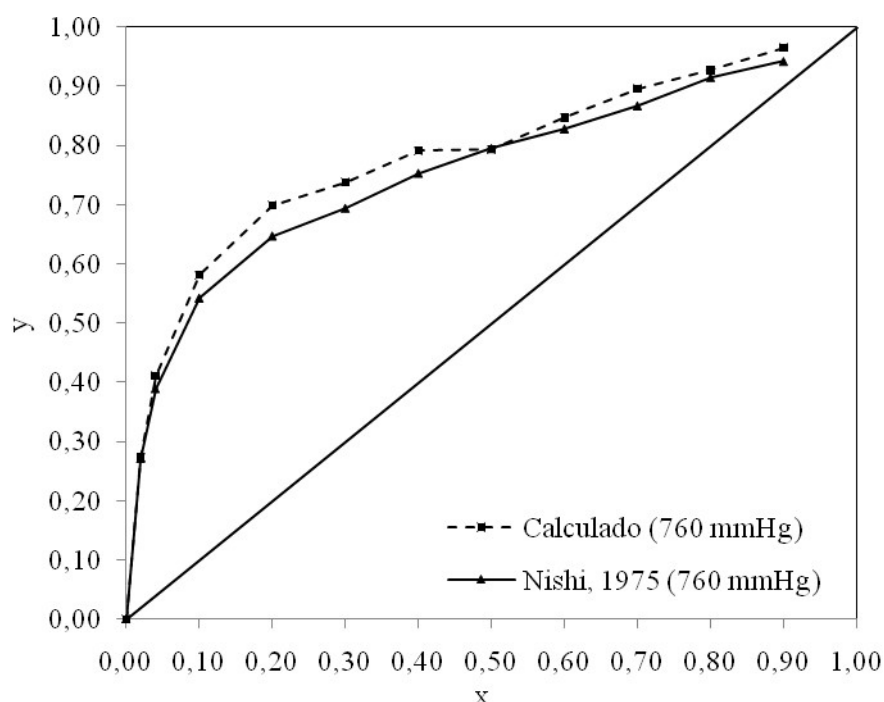
atmosférica, visto que os experimentos realizados neste trabalho foram feitos sob pressão ambiente.



**Figura 13** – Curva de ELV para o sistema água-etanol-acetato de potássio 0,06 molar, calculada pelo modelo e mensurada por VERCHER *et al.* (1991)

**Tabela 34** – Cálculo do ELV para o sistema água-etanol- $\text{CaCl}_2$  16,7% massa (base livre de sal), a 760 mmHg

$T_{\text{EXPERIMENTAL}}$ (°C)	$X_{\text{EXPERIMENTAL}}$	$Y_{\text{EXPERIMENTAL}}$	$Y_{\text{MODELO}}$	$T_{\text{MODELO}}$ (°C)
102,80	0,00	0,00	0,00	102,90
96,00	0,02	0,271	0,273	94,90
91,60	0,04	0,389	0,411	90,00
85,00	0,10	0,542	0,581	83,10
82,45	0,20	0,647	0,699	78,90
81,45	0,30	0,694	0,738	78,00
81,25	0,40	0,753	0,791	77,30
80,70	0,50	0,795	0,793	77,90
81,50	0,60	0,828	0,847	77,50
81,50	0,70	0,867	0,896	77,40
82,40	0,80	0,915	0,927	77,60
81,65	0,90	0,942	0,965	77,90
DRMT (%) 3,54 e DRMy (%) 3,55				



**Figura 14** – Curva de ELV para o sistema água-etanol-cloreto de cálcio 16,7% em massa (base livre de sal), a 760 mmHg, calculada pelo modelo e mensurada por NISHI, 1975

A Tabela 35 mostra os resultados experimentais obtidos por MIRÓ *et al.* (1962) e os resultados obtidos pelo modelo termodinâmico, podendo-se evidenciar um desvio relativo médio de 7,33 na concentração de etanol na fase vapor. O desvio relativo para a temperatura não pode ser calculado, visto que MIRÓ *et al.* (1962) não reportaram valores de temperatura em seu trabalho. A Tabela 36 mostra os resultados obtidos pelo modelo na pressão atmosférica.

**Tabela 35** – Cálculo do ELV para o sistema água-etanol- $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  30 g sal por 100 g etanol + água, a 700 mmHg

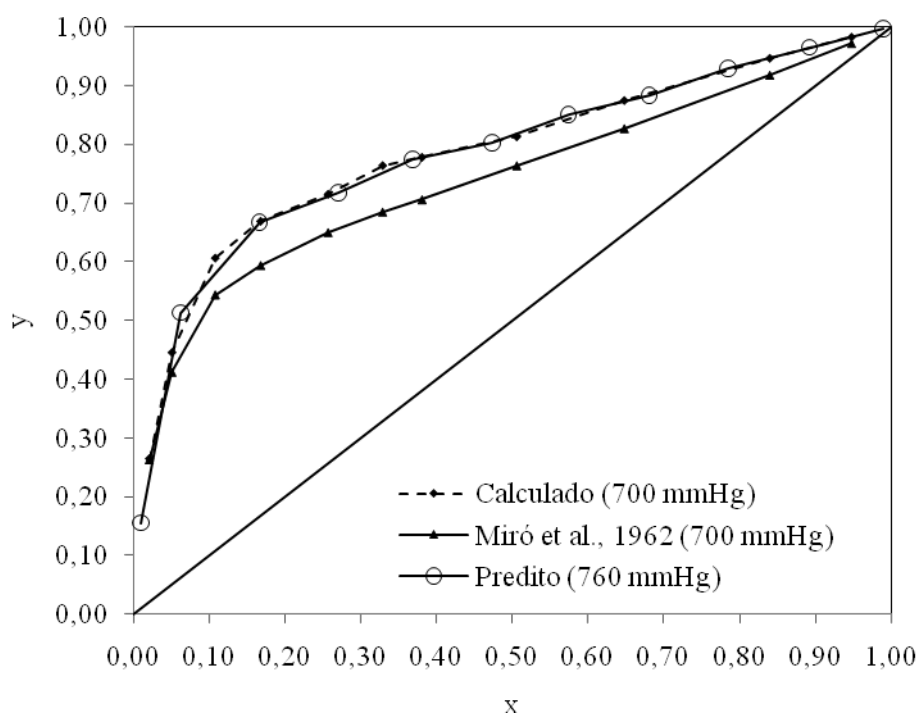
X EXPERIMENTAL	Y EXPERIMENTAL	Y MODELO	T MODELO (°C)
0,021	0,263	0,264	92,8
0,051	0,412	0,445	86,5
0,108	0,544	0,606	80,7
0,168	0,594	0,669	78,0
0,257	0,65	0,715	76,5
0,329	0,685	0,764	75,5
0,381	0,706	0,778	75,4
0,506	0,764	0,813	75,4
0,648	0,827	0,875	75,1
0,84	0,918	0,947	75,1
0,948	0,972	0,983	75,4
DRMy (%) 7,33			

**Tabela 36** – Cálculo do ELV para o sistema água-etanol- $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$   
30 g sal por 100 g etanol + água, a 760 mmHg

X	Y MODELO	T MODELO (°C)
0,99	0,997	77,6
0,89	0,965	77,3
0,78	0,929	77,1
0,68	0,884	77,1
0,57	0,851	77,1
0,47	0,803	77,4
0,37	0,774	77,5
0,27	0,718	78,5
0,17	0,667	80,1
0,06	0,513	86,9
0,01	0,155	98,4

Os resultados obtidos na predição, nas pressões de 700 e 760 mmHg, não apresentaram diferença significativa, havendo sobreposição das curvas de ELV, mostradas na Figura 15. A pequena variação pode ser justificada pela pouca variação na pressão.

Apesar do maior desvio obtido para a concentração de etanol da fase vapor, também é possível observar a boa concordância dos dados experimentais com os dados obtidos na predição termodinâmica para este sistema.



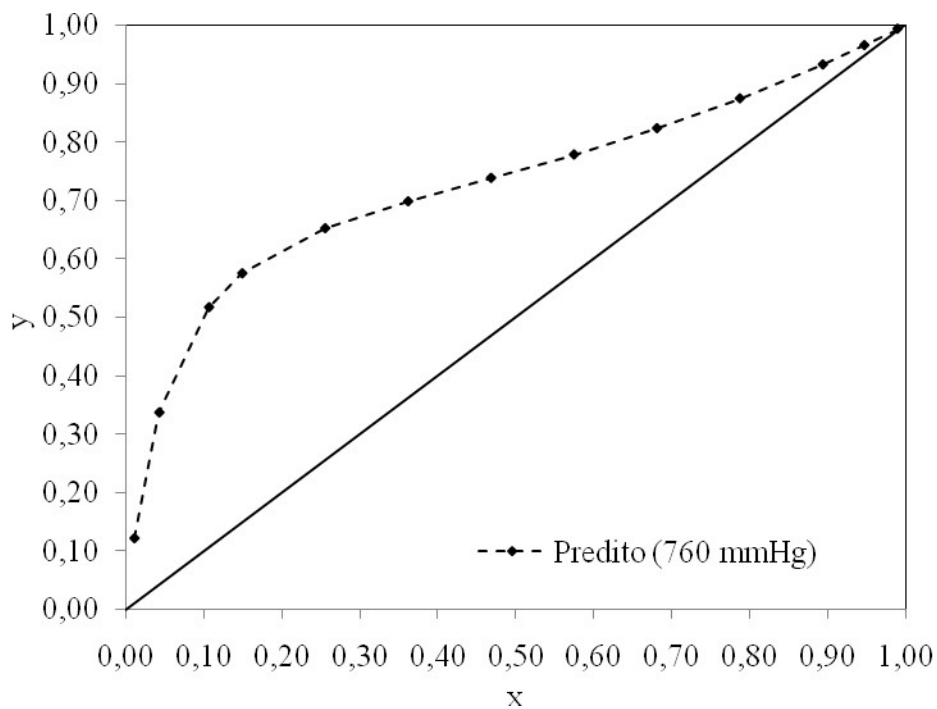
**Figura 15** – Curva de ELV para o sistema água-etanol-nitrato de cálcio 30 g de sal por 100 g de álcool e água, a 700 e 760 mmHg, calculada e predita pelo modelo e mensurada por MIRÓ *et al.*, 1962

Como os resultados da predição dos dados de ELV representaram, de maneira satisfatória, os dados disponíveis na literatura, uma predição do equilíbrio de fases foi realizada para os sistemas água-etanol-NaCl e água-etanol-NaAc.

A Tabela 37 apresenta os resultados preditos para a solução alcoólica contendo acetato de sódio e a Figura 16 ilustra esses resultados.

**Tabela 37** – Predição do ELV para o sistema água-etanol-NaAc 0,06 molar, a 760mmHg

X	Y MODELO	T MODELO (°C)
0,99	0,993	79,0
0,95	0,965	78,9
0,89	0,932	79,0
0,79	0,874	79,1
0,68	0,823	79,3
0,57	0,778	79,6
0,47	0,738	80,0
0,36	0,698	80,7
0,26	0,652	82,0
0,15	0,575	84,8
0,11	0,517	87,1
0,04	0,337	93,9
0,01	0,122	100,7



**Figura 16** – Curva de ELV para o sistema água-etanol-acetato de sódio 0,06 molar, a 760mmHg, predito pelo modelo

Para a solução alcoólica contendo cloreto de sódio, duas predições foram necessárias, visto que duas concentrações do sal foram usadas nos experimentos. A concentração molar, obtida na saturação foi 0,10 e 0,14, para as cargas de 7 e 52 °GL, respectivamente. Os resultados obtidos são mostrados nas Tabelas 38 e 39 e a Figura 17 mostra o comportamento das curvas de equilíbrio.

**Tabela 38** – Predição do ELV para o sistema água-etanol-NaCl 0,10 molar, a 760mmHg

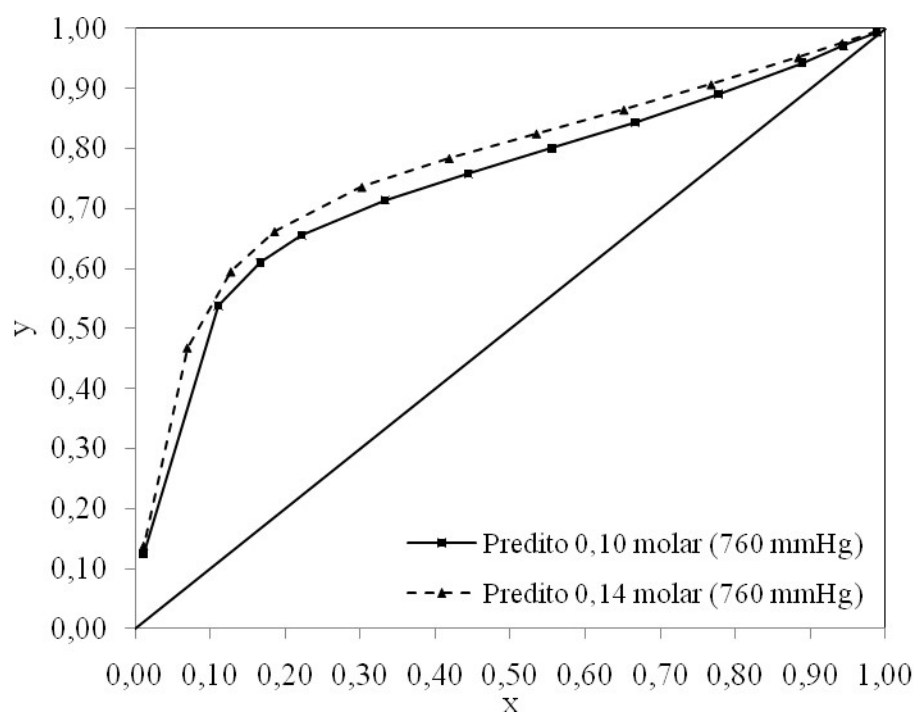
x	Y MODELO	T MODELO (°C)
0,99	0,994	79,9
0,94	0,971	79,8
0,89	0,943	79,8
0,78	0,891	79,9
0,67	0,843	80,0
0,56	0,800	80,4
0,44	0,758	80,8
0,33	0,714	81,6
0,22	0,655	83,4
0,17	0,610	85,1
0,11	0,538	88,1
0,01	0,125	102,4

**Tabela 39** – Predição do ELV para o sistema água-etanol-NaCl 0,14 molar, a 760mmHg

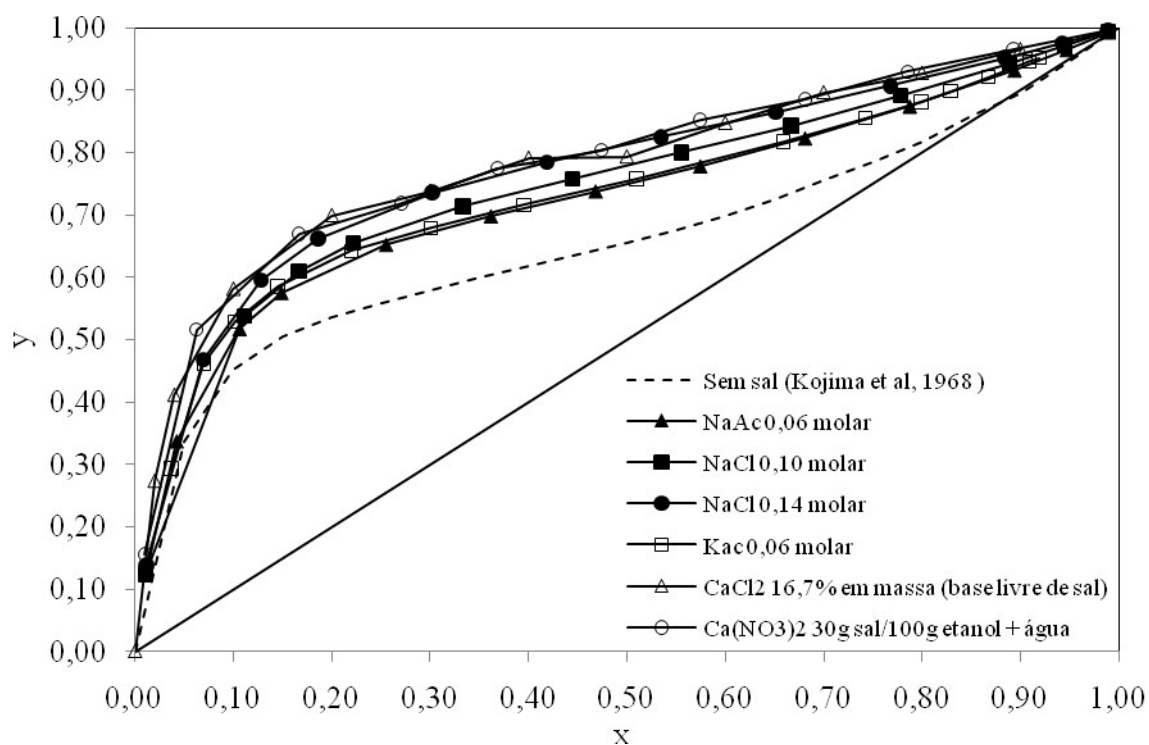
x	Y MODELO	T MODELO (°C)
0,99	0,995	80,0
0,94	0,976	79,9
0,88	0,952	79,9
0,77	0,907	79,9
0,65	0,865	80,0
0,53	0,825	80,3
0,42	0,784	80,5
0,30	0,736	82,1
0,19	0,662	85,0
0,13	0,595	87,9
0,07	0,468	93,4
0,01	0,138	104,7

As curvas de equilíbrio líquido-vapor, obtidas pelo modelo termodinâmico na pressão atmosférica, foram compiladas na Figura 18. A curva de equilíbrio para o sistema água-etanol, sem sal, também foi plotada, para que o efeito salino pudesse ser melhor visualizado. Nesta figura, pode-se constatar a capacidade de todos os sais estudados em quebrar o azeótropo.





**Figura 17** – Curva de ELV para o sistema água-etanol-cloreto de sódio 0,10 e 0,14 molar, a 760 mmHg, predita pelo modelo



**Figura 18** – Curvas de ELV do sistema água-etanol sob diferentes concentrações dos sais estudados

Nas condições estudadas, os sais que apresentaram maiores efeitos salinos, pela predição termodinâmica, foram, em ordem decrescente, os sais de cálcio, provavelmente devido a maior esfera de hidratação do cátion bivalente, o cloreto de sódio na concentração de 0,14 molar, justificado pela grande quantidade de sal empregada. Esta explicação pode ser estendida para o maior efeito salino, observado para o cloreto de sódio na concentração molar de 0,10, quando comparado com os sais de acetato. Para estes últimos sais, é observado um efeito salino praticamente igual, levando uma pequena vantagem o acetato de potássio, em regiões de menor concentração de etanol. O fato pode ser entendido pela maior solubilidade deste sal em água, fornecendo assim, uma maior capacidade de interação dos íons com a água e, por consequência, provocando um maior *salting out*.

Em todos os casos, é notório o benefício em se utilizar sais na desidratação do etanol, não somente pela eliminação do azeótropo, mas também pelo aumento da volatilidade relativa do sistema água-etanol.

## 5. MODELOS PARA ESTIMATIVA DE HETP EM COLUNAS DE DESTILAÇÃO CONTENDO RECHEIOS RANDÔMICOS

O conceito de HETP é usado para calcular a altura de uma coluna de destilação recheada. No início do desenvolvimento de equipamentos de separação, os pratos eram largamente usados e o cálculo do número de estágios ideais, para realizar determinada separação, foi rapidamente estabelecido, considerando a eficiência dos pratos. Para colunas recheadas, esta eficiência está relacionada com as taxas de transferência de massa entre as fases líquido-vapor, em contato contínuo contracorrente. Sendo assim, as colunas de recheio são caracterizadas pela altura de recheio equivalente a um prato teórico, abreviado como HETP (*height of packing equivalent to theoretical stage*), definido como:

$$HETP = \frac{Z}{N} \quad (41)$$

sendo  $Z$  a altura da seção recheada necessária para se obter uma separação equivalente aos  $N$  estágios teóricos. Desta maneira, avaliando-se corretamente o número de estágios teóricos, pode-se estimar a altura da seção recheada, multiplicando pelo HETP (CALDAS e LACERDA, 1988).

A eficiência do recheio é inversamente proporcional ao HETP, que pode ser tão baixo quanto 10 cm, para malhas de recheio de elevada eficiência, ou tão alto quanto 100 cm para anéis de recheios largos.

Os valores de HETP representam a relação complexa de propriedades físicas mensuráveis (temperatura, pressão, composição, densidade, viscosidade, difusividade e tensão superficial), de fatores hidrodinâmicos mensuráveis (queda de pressão e taxas de fluxo do líquido e do vapor), somados a fatores que não podem ser preditos ou mensuráveis precisamente (tendência à formação de espuma, turbulência de gás e líquido, tamanho das gotas e bolhas, fluxo oscilatório, emulsificação, tempo de contato), e outros. Estes valores são, geralmente, medidos em um intervalo limitado de concentração e razão entre as vazões do líquido e do vapor (HENLEY e SEADER, 1981).

A proposta de uma correlação generalizada para o HETP é uma difícil tarefa, porque as colunas recheadas são equipamentos de contato contínuo, de modo que a modelagem do fenômeno é mais representativa quando feitas através de balanços no elemento diferencial do recheio. Contudo, a utilização do HETP em situações específicas fornece resultados confiáveis e, em muitos casos, é a única sistemática possível (CALDAS e LACERDA, 1988).

Através dos anos, diversas regras práticas ou empíricas vêm sendo propostas para a eficiência dos recheios. A maioria lida com recheios dos tipos anel e sela. VITAL *et al.* (1984) mencionaram diversos autores que se propuseram a desenvolver correlações empíricas para a predição da eficiência de colunas recheadas.

Segundo WAGNER *et al.* (1997), o HETP é usado extensamente para caracterizar a capacidade de transferência de massa em colunas recheadas. No entanto, não é teoricamente fundamentado no que concerne ao transporte de massa entre as fases. Opostamente, a altura de uma unidade de transferência de massa global,  $H_{OV}$ , é mais apropriada, pois considera o coeficiente de transferência de massa ( $k$ ) da fase líquida (representada pelo subscrito  $L$ ) e vapor (representada pelo subscrito  $V$ ) individualmente. Assim, o conhecimento da teoria permite representar:

$$H_{OV} = H_V + \lambda \cdot H_L \quad (42)$$

sendo:

$$H_V = \frac{G_V}{k_V \cdot a_e \cdot P \cdot M_V} \quad (43)$$

$$H_L = \frac{G_L}{k_L \cdot a_e \cdot \rho_L} \quad (44)$$

sendo  $\lambda$  a razão da inclinação entre as retas de equilíbrio e de operação,  $P$  a pressão do sistema,  $G$  a vazão mássica,  $M$  o peso molecular,  $\rho$  a densidade,  $H$  a representação da altura da unidade de transferência de massa e  $a_e$  a área interfacial efetiva de transferência de massa.

A área interfacial efetiva de transferência de massa, em um dado sistema, é considerada igual para as fases líquida e vapor, já que consiste da área através da qual ocorre a transferência de massa na interface. É importante notar, também, que  $a_e$  não é composta apenas pela área superficial molhada do recheio ( $a_W$ ), e sim por toda a área que permite o contato entre as fases líquido e vapor (BRAVO e FAIR, 1982). Esta área pode ser menor que a área interfacial real, em decorrência da existência de locais estagnados, onde o líquido atinge a saturação e deixa de participar do processo de transferência de massa. Em virtude desta configuração física complicada, a área interfacial efetiva é difícil de medir diretamente.

As relações teóricas entre o coeficiente de transferência de massa e a definição de eficiência de um recheio, não são fáceis de serem obtidas genericamente. Isto ocorre devido à divergência entre os mecanismos de transferência de massa em uma seção recheada e o conceito de estágio ideal. A relação teórica deduzida, aplicada em situações mais simples e normalmente usada, é descrita como:

$$HETP = H_{OV} \cdot \frac{\ln \lambda}{\lambda - 1} \quad (45)$$

Embora validada apenas para os casos de soluções diluídas, inclinação da linha de equilíbrio constante, vazões molares constantes, sistemas binários e de difusão equimolar contracorrente, esta equação vem sendo aplicada para sistemas com condições bem distintas destas, e até mesmo para sistemas multicomponentes (CALDAS e LACERDA, 1988).

O projeto de colunas recheadas pelo método da “altura da unidade de transferência de massa global” é uma prática estabelecida e aconselhável. Para isto, é necessário o conhecimento da altura da unidade de transferência de massa tanto para a fase líquida quanto para a fase vapor.

Valores de  $H_L$  são, geralmente, obtidos experimentalmente, pela absorção e dessorção de um gás, ligeiramente solúvel, a partir de um filme de líquido fluindo sobre uma torre recheada, em contracorrente com uma corrente de ar. Sob estas condições, mudanças na concentração de gás são negligenciadas e nenhuma resistência no filme de gás é considerada. As variáveis que afetam a altura da unidade de transferência do líquido são altura da seção recheada, velocidade do gás, diâmetro da coluna, propriedades físicas do líquido, tipo e tamanho do recheio.

Os valores da altura de uma unidade de transferência de um filme gasoso,  $H_V$ , precisam ser medidas nas mesmas condições que a resistência do filme de líquido é conhecida. Isto pode ser feito pela absorção de um gás altamente solúvel. Um método alternativo para determinar  $H_V$  envolve a vaporização de um líquido, sob temperatura constante, dentro de uma corrente gasosa. Neste caso, a resistência do filme líquido é zero e  $H_V$  é igual à  $H_{OV}$ . As variáveis que afetam a altura da unidade de transferência de um filme

gasoso são velocidade do gás, velocidade do líquido, propriedades físicas do gás, diâmetro da coluna, altura do recheio, tipo e tamanho do recheio (CORNELL *et al.*, 1960).

CORNELL *et al.* (1960) publicaram o primeiro modelo geral para transferência de massa em colunas recheadas. Diferentes correlações de dados publicados de  $H_L$  e  $H_V$ , juntos com novos dados sobre colunas de destilação recheadas em escala industrial, foram apresentadas para recheios tradicionais, como os anéis de Raschig e selas de Berl, feitos de cerâmica. Os dados obtidos do estudo experimental de  $H_L$  e  $H_V$  foram analisados e correlacionados com o propósito de dimensionar colunas recheadas. As alturas de transferência de massa, para as fases vapor e líquida, são dadas por:

$$H_V = \frac{\psi \cdot Sc_V^{0,5}}{(G_L \cdot f_1 \cdot f_2 \cdot f_3)^n} \cdot \left(\frac{d_C}{12}\right)^m \cdot \left(\frac{Z}{10}\right)^{\frac{1}{3}} \quad (46)$$

$$H_L = \phi \cdot C_{fL} \cdot \left(\frac{Z}{10}\right)^{0,15} \cdot Sc_L^{0,5} \quad (47)$$

sendo:

$$f_1 = \left(\frac{\mu_L}{\mu_W}\right)^{0,16} \quad (48)$$

$$f_2 = \left(\frac{\rho_W}{\rho_L}\right)^{1,25} \quad (49)$$

$$f_3 = \left(\frac{\sigma_W}{\sigma_L}\right)^{0,8} \quad (50)$$

$$Sc_V = \frac{\mu_V}{\rho_V \cdot D_V} \quad (51)$$

$$Sc_L = \frac{\mu_L}{\rho_L \cdot D_L} \quad (52)$$

sendo  $dc$  o diâmetro da coluna,  $Sc$  o número de Schmidt,  $\mu$  a viscosidade,  $\sigma$  a tensão superficial e  $D$  a difusividade. Nos fatores  $f$ , as propriedades do líquido são dadas nas condições da coluna e as propriedades da água são dadas a 20 °C. Os parâmetros  $n$  e  $m$  se referem ao tipo de recheio, sendo 0,6 e 1,24, respectivamente, para anéis de Raschig.  $C_{fL}$  representa o coeficiente de aproximação do ponto de inundação para a transferência de massa da fase líquida. Os valores de  $\phi$  e  $\psi$  são parâmetros do recheio para a transferência de massa nas fases líquida e vapor, respectivamente, e são obtidos graficamente. Nesta correlação, algumas variáveis não obedecem a um sistema de unidade único e, portanto, precisam ser especificadas  $dc(\text{in})$ ,  $Z(\text{ft})$ ,  $H(\text{ft})$ ,  $G(\text{lbm/h.ft}^2)$ .

ONDA *et al.* (1968 a, b) apresentaram um novo modelo para prever a unidade de transferência de massa global. Neste método, as unidades de transferência são expressas pelos coeficientes de transferência de massa das fases líquida e vapor:

$$H_V = \frac{G_V}{k_V \cdot a_W \cdot P \cdot M_V} \quad (53)$$

$$H_L = \frac{G_L}{k_L \cdot a_w \cdot \rho_L} \quad (54)$$

sendo:

$$k_V \cdot \left( \frac{R \cdot T}{a_P \cdot D_V} \right) = \Gamma \cdot \left( \frac{G_V}{a_P \cdot \mu_V} \right)^{0,7} \cdot (Sc_V)^{\frac{1}{3}} \cdot (a_P \cdot d_P)^{-2} \quad (55)$$

$$k_L \cdot \left( \frac{\rho_L}{g \cdot \mu_L} \right)^{\frac{1}{3}} = 0,0051 \cdot \left( \frac{G_L}{a_w \cdot \mu_L} \right)^{\frac{2}{3}} \cdot (Sc_L)^{-\frac{1}{2}} \cdot (a_P \cdot d_P)^{0,4} \quad (56)$$

sendo  $g$  a aceleração da gravidade,  $R$  a constante dos gases,  $a_P$  a área específica do recheio,  $d_P$  o diâmetro (ou tamanho nominal) do recheio e  $\Gamma$  uma constante que pode assumir valores de 5,23 (normalmente usado) ou 2, se os recheios são anéis de Raschig ou selas de Berl com dimensão inferior à 15 mm.

Nota-se, nestas equações, a dependência das unidades de transferência de massa com a área superficial molhada. Considera-se, neste modelo, que a área molhada é idêntica à área de interface líquido-gás, podendo ser equacionada como:

$$a_w = a_P \cdot \left\{ 1 - \exp \left[ -1,45 \cdot Re_L^{0,1} \cdot Fr_L^{-0,05} \cdot We_L^{0,2} \cdot \left( \frac{\sigma}{\sigma_c} \right)^{-0,75} \right] \right\} \quad (57)$$

sendo:

$$Re_L = \frac{G_L}{a_P \cdot \mu_L} \quad (58)$$

$$We_L = \frac{G_L^2}{a_P \cdot \sigma \cdot \rho_L} \quad (59)$$

$$Fr_L = \frac{a_P \cdot G_L^2}{g \cdot \rho_L} \quad (60)$$

sendo  $Re$  o número de Reynolds,  $Fr$  o número de Froude,  $We$  o número de Weber e  $\sigma_c$  a tensão superficial crítica, função do material do recheio. As faixas nas quais a equação deve ser usada são:  $0,04 < Re_L < 500$ ;  $1,2 \times 10^{-8} < We_L < 0,27$ ;  $2,5 \times 10^{-9} < Fr_L < 1,8 \times 10^{-2}$ ;  $0,3 < (\sigma/\sigma) < 2$ .

A equação de área superficial mencionada pode ser aplicada, com desvios de, aproximadamente, 20%, para colunas recheadas com anéis de Raschig, selas de Berl, esferas e varas, feitas de cerâmica, vidro, certos polímeros ou revestidos com parafina.

BOLLES e FAIR (1982) compilaram e analisaram uma grande quantidade de dados de performance de leitos recheados na literatura, e desenvolveram um modelo de transferência de massa em colunas recheadas. Na verdade, os autores expandiram a base de dados de CORNELL *et al.* (1960) e adaptaram o modelo para novos resultados experimentais, medidos em maiores escalas de operação, em outro tipo de recheio (anéis de Pall) e em outro tipo de material (metal).

O banco de dados abrange a destilação e cobre uma ampla gama de condições operacionais, tais como pressões de 0,97 a 315 psia e diâmetros de coluna entre 0,82 a 4,0 ft. Com a inclusão de novos dados, ajustes no modelo original foram necessários e os valores de  $\phi$  e  $\psi$  tiveram que ser recalculados. Todavia, o equacionamento do modelo de BOLLES e FAIR (1982) é escrito da mesma maneira que o modelo de CORNELL *et al.* (1960). A única diferença ocorre na equação referente à altura de transferência de massa para a fase vapor, apenas por mudanças nas unidades de algumas variáveis:

$$H_V = \frac{\psi \cdot Sc_V^{0,5}}{(3600 \cdot G_L \cdot f_1 \cdot f_2 \cdot f_3)^n} \cdot d'_C{}^m \cdot \left(\frac{Z}{10}\right)^{\frac{1}{3}} \quad (61)$$

sendo  $d'_C$  o diâmetro da coluna ajustado, que é o próprio diâmetro da coluna ou 2 ft, se a coluna apresentar um diâmetro maior que este.

Diferentemente dos gráficos para estimação dos valores de  $\phi$  e  $\psi$ , fornecidos por CORNELL *et al.* (1960), onde apenas um tipo de material é analisado (cerâmica) e o percentual de inundação, necessário para a leitura dos parâmetros, é dito ser menor que 50% no trabalho de BOLLES e FAIR (1982), esses gráficos são de maior abrangência, primeiramente porque incluem gráficos para anéis de Raschig, selas de Berl e anéis de Pall de metal, e segundo porque permitem leituras variáveis para diferentes valores de inundação.

O fator de inundação, necessário para determinar a altura de transferência de massa no modelo de BOLLES e FAIR (1982), nada mais é do que a relação entre a velocidade do vapor, baseada na área superficial da coluna, e a velocidade do vapor, baseada na área superficial da coluna no ponto de inundação. O modelo de ECKERT (1970) é usado para obter esses valores.

Os autores compararam a correlação modificada com o modelo original e com a correlação de ONDA *et al.* (1968 a, b), concluindo que os menores desvios foram obtidos pelo modelo proposto, seguido pelo modelo de CORNELL *et al.* (1960) e pelo modelo de ONDA *et al.* (1968 a, b).

BRAVO e FAIR (1982) objetivaram o desenvolvimento de um modelo de projeto geral para aplicações em colunas de destilação recheadas. Uma correlação que não requer validações prévias para os tipos e tamanhos de recheios. Além disso, não era desejado o requerimento de conhecimentos de inundação, um estorvo e uma limitação da confiabilidade do modelo de BOLLES e FAIR (1982). Para tal propósito, os autores usaram o modelo de ONDA *et al.* (1968 a, b), somado à base de dados de BOLLES e FAIR (1982) para fornecer uma correlação melhor, baseado na área interfacial efetiva, para calcular a taxa de transferência de massa.

Combinado as equações 42, 43 e 44, é possível escrever a equação estudada pelos autores:

$$a_e = \frac{(a_e \cdot H_V + \lambda \cdot a_e \cdot H_L)}{H_{OV}} \quad (62)$$

Evidentemente, a seleção dos modelos de  $k_V$  e  $k_L$  é crucial, sendo escolhido pelos autores os modelos de SHULMAN *et al.* (1955) e ONDA *et al.* (1968 a, b), visto que obedecem às funcionalidades comumente aceitas. O equacionamento deste último já foi escrito nas equações 55 e 56. Para o primeiro, tem-se:

$$\frac{k_V \cdot \rho_V \cdot RT}{G_V} = 1,195 \cdot \left[ \frac{d'_p \cdot G_V}{\mu_V \cdot (1 - \varepsilon)} \right]^{-0,36} \cdot (Sc_V)^{-\frac{2}{3}} \quad (63)$$

$$\frac{k_L \cdot d'_p}{D_L} = 25,1 \cdot \left[ \frac{d'_p \cdot G_L}{\mu_L} \right]^{0,45} \cdot (Sc_L)^{0,50} \quad (64)$$

sendo  $\varepsilon$  a fração de espaços vazios do recheio e  $d'_p$  o diâmetro de uma esfera com mesma área superficial do elemento de recheio.

O banco de dados forneceu as variáveis necessárias para o cálculo da área efetiva através de ambos os métodos. Estas áreas foram comparadas com os valores conhecidos das áreas específicas, dos recheios utilizados. Com isso, o modelo de ONDA *et al.* (1968 a, b) foi escolhido, por fornecer valores de áreas mais moderadas, além de abranger uma maior gama de tamanhos e tipos de recheios, e de sistemas testados.

Os autores definiram os pontos principais que deviam ser levados em consideração pelo novo modelo, e testaram vários grupos dimensionais, compreendendo características da coluna, do recheio, do sistema e da hidrodinâmica do processo. A melhor correlação, para todos os sistemas e recheios testados, é dada por:

$$\frac{a_e}{a_p} = 0,498 \cdot \left( \frac{\sigma^{0,5}}{Z^{0,4}} \right) \cdot (Ca_L \cdot Re_V)^{0,392} \quad (65)$$

sendo:

$$Ca_L = \frac{\mu_L \cdot G_L}{\rho_L \cdot \sigma \cdot g_C} \quad (66)$$

$$Re_V = \frac{6 \cdot G_V}{a_p \cdot \mu_V} \quad (67)$$

sendo  $g_C$  o fator de conversão força/massa e  $Ca_L$  o número do capilar.

Recentemente, com o surgimento de recheios mais modernos, outras correlações, para a predição da taxa de transferência de massa em colunas de recheios, vêm sendo estudadas. WAGNER *et al.* (1997), por exemplo, desenvolveram um modelo semi-empírico, levando em conta os efeitos de perda de carga e *holdup* na coluna, para os recheios IMTP, anéis de Nutter, CMR e Flaximax. Estes recheios apresentam maior eficiência e, por isso, têm se tornado mais populares para os novos projetos de colunas recheadas na atualidade. No entanto, para os recheios tradicionais, segundo os autores, apenas as correlações de CORNELL *et al.* (1960), ONDA *et al.* (1968 a, b), BOLLES e FAIR (1982) e BRAVO e FAIR (1982), apresentadas neste trabalho, têm sido geral e viável o suficiente, para receber mérito nos projetos comerciais, tanto para aplicações de absorção quanto para destilação.

Os anéis de Raschig, feitos em vidro, foram os recheios escolhidos para o presente estudo. Apesar da menor eficiência, se comparado com os recheios mais modernos, este tipo de recheio apresenta os menores custos. Além do mais, foram os primeiros recheios padronizados pela indústria, sendo amplamente estudados na literatura. Assim sendo, as correlações estudadas neste trabalho foram as de BRAVO e FAIR (1982), BOLLES e FAIR (1982) e a de ONDA *et al.* (1968 a, b). A correlação de CORNELL *et al.* (1960) não foi abordada, visto que o modelo de BOLLES e FAIR (1982) é o seu melhoramento. Todas as propriedades físico-químicas, requeridas nas equações supracitadas, foram estimadas por



métodos recomendados por REID *et al.* (1987), descritos no anexo D, e estão disponíveis no anexo E. Os parâmetros de recheio, também requeridos pelas equações, podem ser encontrados no anexo F.

Como a carga utilizada foi uma carga sintética e alguns dos dados de equilíbrio líquido-vapor utilizados foram preditos pelo modelo termodinâmico, o HETP experimental foi descrito como pseudo-experimental, para quantificar o número de estágios teóricos.

## 6. RESULTADOS E DISCUSSÕES DOS MODELOS PARA O CÁLCULO DE HETP

O HETP pseudo-experimental foi calculado pela equação 41 e o número de estágios teóricos foi determinado pelo método de McCabe-Thiele, descrito em HENLEY e SEADER (1981). Os dados de equilíbrio líquido-vapor, preditos pelo modelo termodinâmico, foram usados para computar o número de estágios teóricos, para os sistemas em que não se dispõe de dados experimentais. Os desvios entre o HETP pseudo-experimental e o HETP predito por correlações foram calculados da seguinte maneira:

$$Desvio(\%) = \left( \frac{HETP_{pseudoexperimental} - HETP_{predito}}{HETP_{pseudoexperimental}} \right) \cdot 100 \quad (68)$$

Os resultados obtidos para a correlação de ONDA *et al.* (1968 a, b) são mostrados na Tabela 40, podendo-se perceber a pequena variação no HETP calculado, sendo 11,51 cm o menor valor e 16,27 cm o maior. Embora CALDAS e LACERDA (1988) tenham afirmado que a influência da tensão superficial sobre o HETP ainda não é bem explicada, notou-se que o maior valor de HETP, obtido para a carga de 7 °GL está intimamente ligado à tensão superficial do líquido para esta correlação. Esse sistema apresentou uma tensão superficial bem maior do que o restante dos sistemas estudados e, por isso, forneceu o maior HETP. Exceto o valor de 16,27 cm, os demais HETP preditos variaram entre si, aproximadamente, 2 cm, independente do sistema estudado. Assim, pode-se notar uma baixa influência das propriedades físico-químicas sobre este modelo.

**Tabela 40** – Resultados preditos pela correlação de ONDA *et al.* (1968 a, b)

Sistemas	HETP pseudo-experimental (cm)	HETP predito (cm)	Desvio HETP (%)
H <sub>2</sub> O-HAc	12,33	12,23	0,84
7 °GL	12,33	16,27	31,89
52 °GL	18,50	13,07	29,35
7 °GL-NaCl	37,00	12,06	67,40
52 °GL-NaCl	37,00	12,94	65,03
7 °GL-CaCl <sub>2</sub>	18,50	12,14	34,38
52 °GL-CaCl <sub>2</sub>	37,00	12,97	64,95
7 °GL-KAc	18,50	11,51	37,76
52 °GL-KAc	37,00	13,18	64,38
7 °GL-NaAc	18,50	11,77	36,37
52 °GL-NaAc	37,00	13,51	63,48
7 °GL-Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	18,50	12,91	30,21
52 °GL-Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	37,00	13,07	64,68
7 °GL-KAc-NaAc	18,50	11,70	36,73
52 °GL-KAc-NaAc	37,00	13,09	64,62

Os desvios para este modelo ficaram entre 30 e 65%, aproximadamente, para as cargas de 7 e 52 °GL, respectivamente. Os menores desvios foram obtidos para a carga mais diluída de etanol. Isso é devido ao fato de que o maior número de estágios teóricos, requeridos na separação destas cargas, gerou valores de HETP mais baixos, próximos dos fornecidos pela

predição. Por outro lado, as cargas mais concentradas, requereram menos estágios teóricos e, por isso, forneceram valores mais altos de HETP, elevando os desvios dos resultados preditos. O sistema água-ácido acético se comportou de forma semelhante ao sistema água-etanol, revelando uma pequena dependência deste modelo com o sistema destilado. No entanto, devido ao maior número de estágios teóricos requeridos na sua separação, o sistema apresentou um desvio abaixo de 1%.

Cabe ressaltar, que a razão entre a tensão crítica e a tensão superficial, para todos os sistemas estudados, exceto o sistema água-etanol sem sal, na concentração de 7 °GL, ficou acima da faixa de aplicabilidade do modelo. Portanto, se a tensão superficial do líquido, para os sistemas abordados neste trabalho, fosse maior, de modo que a razão  $\sigma_C/\sigma_L$  ficasse inserida no limite de aplicabilidade deste modelo, maiores valores de HETP seriam obtidos e, com isso, reduzindo-se os desvios, como no sistema água-etanol sem sal, na concentração de 7°GL.

Para quase todos os sistemas estudados, pode-se perceber uma subestimação do modelo, fornecendo valores de HETP sempre mais baixos do que o pseudo-experimental.

Para o sistema envolvendo o cloreto de sódio, os valores de HETP pseudoexperimental foram iguais para as cargas de 7 e 52 °GL, visto que o número de estágios teóricos calculados pelo método de McCabe-Thiele foi o mesmo para ambas as cargas.

Os resultados obtidos para a correlação de BOLLES e FAIR (1982) são mostrados na Tabela 41, podendo-se perceber, assim como no modelo de ONDA *et al.* (1968 a, b), a pequena variação no HETP calculado, sendo ainda menor para este modelo.

**Tabela 41** – Resultados preditos pela correlação de BOLLES e FAIR (1982)

Sistemas	HETP pseudo-experimental (cm)	HETP predito (cm)	Desvio HETP (%)
H <sub>2</sub> O-HAc	12,33	20,29	64,54
7 °GL	12,33	22,30	80,83
52 °GL	18,50	18,57	0,38
7 °GL-NaCl	37,00	19,33	47,77
52 °GL-NaCl	37,00	18,29	50,56
7 °GL-CaCl <sub>2</sub>	18,50	19,95	7,86
52 °GL-CaCl <sub>2</sub>	37,00	18,62	49,67
7 °GL-KAc	18,50	17,61	4,82
52 °GL-KAc	37,00	18,62	49,67
7 °GL-NaAc	18,50	17,47	5,56
52 °GL-NaAc	37,00	18,29	50,57
7 °GL-Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	18,50	20,27	9,55
52 °GL-Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	37,00	18,48	50,04
7 °GL-KAc-NaAc	18,50	19,57	5,77
52 °GL-KAc-NaAc	37,00	18,51	49,98

Os resultados preditos, de forma geral, concordaram bem com o HETP pseudo-experimental, obtido para as cargas mais diluídas de etanol, graças ao maior número de estágios teóricos requeridos na separação. Para estas cargas, o desvio calculado foi, em média, próximo de 5%. Por outro lado, as cargas mais concentradas forneceram valores mais altos de HETP, elevando os desvios para, aproximadamente, 50%. O sistema água-ácido acético se comportou de forma semelhante ao sistema água-etanol, revelando uma pequena dependência deste modelo com o sistema destilado. De acordo com KISTER (1992), essa insensibilidade

do HETP frente às propriedades físico-químicas já era esperada em colunas randomicamente recheadas. Assim sendo, o modelo de BOLLES e FAIR (1982) teve um comportamento similar ao modelo de ONDA *et al.* (1968 a, b), com valores preditos mais elevados.

Para a correlação de BRAVO e FAIR (1982), os coeficientes de transferência de massa ( $k_L$  e  $k_V$ ) foram calculados pelo modelo de ONDA *et al.* (1968 a, b) e pelo modelo de SHULMAN *et al.* (1955).

Os resultados obtidos para a correlação de BRAVO e FAIR (1982), com  $k_L$  e  $k_V$  obtidos por ONDA *et al.* (1968 a, b), são mostrados na Tabela 42, podendo-se perceber, assim como os modelos anteriores a pequena variação no HETP calculado. Esta pequena variação nos valores de HETP é resultado das propriedades físico-químicas, que não variam, significativamente, para cada sistema. Para esta correlação, no entanto, pode-se perceber a influência das vazões mássicas, principalmente a do líquido, que afeta, de maneira inversamente proporcional, no HETP calculado. Para o sistema água-ácido acético, o maior valor de HETP predito, está diretamente ligado, além da baixa vazão do gás, ao peso molecular do gás, que afeta, significativamente, também de maneira inversamente proporcional, no HETP calculado. Além disso, os baixos valores de vazão provocam uma menor molhabilidade na seção recheada e, portanto, ocasionam em uma má distribuição do líquido e do vapor no interior da coluna, o que, segundo KISTER (1992), acarreta em um efeito mais prejudicial na eficiência do recheio.

**Tabela 42** – Resultados preditos pela correlação de BRAVO e FAIR (1982) com  $k_L$  e  $k_V$  obtidos por ONDA *et al.* (1968 a, b)

Sistemas	HETP pseudo-experimental (cm)	HETP predito (cm)	Desvio HETP (%)
H <sub>2</sub> O-HAc	12,33	64,89	426,1
7 °GL	12,33	49,08	297,97
52 °GL	18,50	48,92	164,43
7 °GL-NaCl	37,00	51,39	38,88
52 °GL-NaCl	37,00	49,00	32,42
7 °GL-CaCl <sub>2</sub>	18,50	50,19	171,30
52 °GL-CaCl <sub>2</sub>	37,00	49,53	33,86
7 °GL-KAc	18,50	45,99	148,60
52 °GL-KAc	37,00	49,69	34,31
7 °GL-NaAc	18,50	46,11	149,24
52 °GL-NaAc	37,00	48,38	30,77
7 °GL-Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	18,50	50,39	172,36
52 °GL-Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	37,00	49,01	32,45
7 °GL-KAc-NaAc	18,50	50,66	173,84
52 °GL-KAc-NaAc	37,00	49,04	32,54

Para todos os sistemas estudados, o modelo superestimou o HETP pseudo-experimental e forneceu desvios superiores a 100%, para as cargas mais diluídas. Para as cargas mais concentradas, cujo HETP pseudo-experimental foi menor, devido ao menor número de estágios teóricos requeridos na separação, o desvio ficou em torno de 32%.

O modelo de BRAVO e FAIR (1982), fortemente dependente da área efetiva e dos coeficientes para transferência de massa, está mais vulnerável ao percentual máximo de utilização da superfície do recheio. Apesar do recheio utilizado nesse trabalho ser de vidro, para anéis de Raschig feitos em cerâmica na dimensão de 0,5 cm (adotado como comparação neste trabalho), o percentual máximo é de apenas 27% (CALDAS e LACERDA, 1988). Por

isso, algumas imprecisões foram observadas nos cálculos dos coeficientes de transferência de massa, visto que estas correlações foram desenvolvidas a partir de observações experimentais em um universo limitado de sistemas e de condições físicas (CALDAS e LACERDA, 1988).

Os resultados obtidos para a correlação de BRAVO e FAIR (1982), com  $k_L$  e  $k_V$  obtidos por SHULMAN *et al.* (1955), são mostrados na Tabela 43, podendo-se perceber, uma variação mais pronunciada no HETP calculado.

**Tabela 43** – Resultados preditos pela correlação de BRAVO e FAIR (1982) com  $k_L$  e  $k_V$  obtidos por SHULMAN *et al.* (1955)

Sistemas	HETP pseudo-experimental (cm)	HETP predito (cm)	Desvio HETP (%)
H <sub>2</sub> O-HAc	12,33	70,07	468,11
7 °GL	12,33	60,78	392,84
52 °GL	18,50	41,79	125,91
7 °GL-NaCl	37,00	49,51	33,82
52 °GL-NaCl	37,00	41,47	12,08
7 °GL-CaCl <sub>2</sub>	18,50	57,72	211,99
52 °GL-CaCl <sub>2</sub>	37,00	42,68	15,34
7 °GL-KAc	18,50	47,07	154,41
52 °GL-KAc	37,00	41,43	11,97
7 °GL-NaAc	18,50	46,54	151,58
52 °GL-NaAc	37,00	38,74	4,71
7 °GL-Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	18,50	58,80	217,82
52 °GL-Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	37,00	41,69	12,69
7 °GL-KAc-NaAc	18,50	57,56	211,11
52 °GL-KAc-NaAc	37,00	41,68	12,66

Enquanto que para as cargas de 52 °GL, o HETP estimado pelo modelo ficou em torno de 41 cm, com pequenas variações, para a carga de 7 °GL o HETP variou de 60,78 a 46,54 cm. Isso indica que o uso dos coeficientes de transferência de massa, calculados a partir de SHULMAN *et al.* (1955), torna o modelo de BRAVO e FAIR (1982) mais sensível as variações nas propriedades físico-químicas.

Nas cargas de 52 °GL, as frações molares de etanol obtidas, tanto no produto de topo quanto no produto de fundo da destilação, apresentaram pouca variação entre os sistemas estudados e, conseqüentemente, as propriedades físico-químicas calculadas também variaram pouco de sistema para sistema, justificando os valores de HETP próximos uns dos outros. Para as cargas de 7° GL, a maior variação na concentração de etanol, nos produtos da destilação, provocou uma diferença mais significativa nas propriedades físico-químicas e, com isso, resultou em valores de HETP mais distintos entre si.

Pode-se observar, diferentemente do modelo de BRAVO e FAIR (1982) com  $k_L$  e  $k_V$  obtidos por ONDA *et al.* (1968 a, b), uma grande variação entre os HETP calculados para as cargas de 7 e de 52 °GL, também explicada pela maior sensibilidade às propriedades físico-químicas do modelo.

Para este modelo, a dependência do peso molecular do gás, na predição do HETP, continuou marcante, justificando, novamente, o maior valor de HETP predito para o sistema água-ácido acético, cujo peso molecular é o menor, seguido do sistema água-etanol na concentração de 7 °GL. O mesmo ocorreu para a dependência do modelo com a vazão,

destacando-se o sistema água-etanol-NaAc, que apresentou as maiores vazões e os menores valores de HETP.

Se comparado ao modelo de BRAVO e FAIR (1982) com  $k_L$  e  $k_V$  obtidos por ONDA *et al.* (1968 a, b), a introdução dos coeficientes de transferência de massa, pelo método proposto por SHULMAN *et al.* (1955), os desvios computados para este modelo foram maiores para as cargas de 7 °GL, alguns deles acima de 200%. Para a carga de 52 °GL, os desvios foram menores e ficaram na faixa dos 12%.

Devido aos maiores desvios obtidos pelo modelo de BRAVO e FAIR (1982), uma nova correlação envolvendo  $a_e/a_p$  e  $Ca_L Re$  foi descrita, com base em todos os dados experimentais obtidos neste trabalho, e as constantes da equação 65, definidas agora como  $A$  e  $b$ , foram re-estimadas. Essa idéia surgiu do fato das constantes  $A$  e  $b$  serem próprias dos sistemas e condições estudadas, diferentemente das condições estudadas pelos autores.

$$\frac{a_e}{a_p} = A \cdot \left( \frac{\sigma^{0,5}}{Z^{0,4}} \right) \cdot (Ca_L \cdot Re_V)^b \quad (69)$$

Os valores de  $A$  e  $b$  determinados foram 0,112 e 0,193, respectivamente, fazendo-se uma regressão linear dos dados. Os valores ficaram abaixo daqueles mencionados pelos autores, de 0,498 para  $A$  e 0,392 para  $b$ . Com a nova equação proposta, a correlação de BRAVO e FAIR (1982) foi recalculada e os valores de HETP foram computados.

Os resultados obtidos para a correlação de BRAVO e FAIR (1982) modificada, com  $k_L$  e  $k_V$  obtidos por ONDA *et al.* (1968 a, b), são mostrados na Tabela 44.

**Tabela 44** – Resultados preditos pela correlação modificada de BRAVO e FAIR (1982) com  $k_L$  e  $k_V$  obtidos por ONDA *et al.* (1968 a, b)

Sistemas	HETP pseudo-experimental (cm)	HETP predito (cm)	Desvio HETP (%)
H <sub>2</sub> O-HAc	12,33	51,14	314,68
7 °GL	12,33	34,16	176,97
52 °GL	18,50	51,37	177,66
7 °GL-NaCl	37,00	49,55	33,92
52 °GL-NaCl	37,00	51,26	38,54
7 °GL-CaCl <sub>2</sub>	18,50	40,10	116,75
52 °GL-CaCl <sub>2</sub>	37,00	51,44	39,03
7 °GL-KAc	18,50	43,03	132,58
52 °GL-KAc	37,00	51,67	39,65
7 °GL-NaAc	18,50	43,12	133,10
52 °GL-NaAc	37,00	51,81	40,03
7 °GL-Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	18,50	38,92	110,40
52 °GL-Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	37,00	51,50	39,20
7 °GL-KAc-NaAc	18,50	41,93	126,67
52 °GL-KAc-NaAc	37,00	51,54	39,29

Como pode ser constatada na Tabela 44, a correlação modificada alterou os resultados obtidos anteriormente. Para a carga de 52 °GL, os valores de HETP fornecidos pelo novo modelo foram, ligeiramente, maiores do que os calculados pelo modelo original, elevando-se o desvio em 7%, aproximadamente. Para a carga de 7 °GL, o modelo modificado diminuiu, de

maneira mais notória, o HETP estimado e, por isso, reduziu os desvios de forma mais significativa, embora não suficiente para atingir valores inferiores a 100%.

Pode-se perceber a mesma sensibilidade, quanto às propriedades físico-químicas, observadas pelo modelo de BRAVO e FAIR (1982) com  $k_L$  e  $k_V$  obtidos por SHULMAN *et al.* (1955), com valores de HETP mais distintos entre as cargas de 7 e 52 °GL. Esta sensibilidade se deve, principalmente à tensão superficial do líquido, inversamente proporcional ao HETP. A carga de 7 °GL sem sal, por exemplo, apresenta o maior valor de tensão superficial e, por isso, forneceu o menor valor de HETP. Para os sistemas alcoólicos envolvendo o cloreto de sódio, observa-se valores de HETP muito próximos para as cargas de 7 e 52 °GL. Isso ocorre devido aos valores de tensão superficial, também, muito próximos para ambas as cargas.

Os resultados obtidos para a correlação de BRAVO e FAIR (1982) modificada, com  $k_L$  e  $k_V$  obtidos por SHULMAN *et al.* (1955), são mostrados na Tabela 45.

**Tabela 45** – Resultados preditos pela correlação modificada de BRAVO e FAIR (1982) com  $k_L$  e  $k_V$  obtidos por SHULMAN *et al.* (1955)

Sistemas	HETP pseudo-experimental (cm)	HETP predito (cm)	Desvio HETP (%)
H <sub>2</sub> O-HAc	12,33	51,94	321,11
7 °GL	12,33	39,50	220,31
52 °GL	18,50	44,87	142,55
7 °GL-NaCl	37,00	47,12	27,35
52 °GL-NaCl	37,00	44,31	19,75
7 °GL-CaCl <sub>2</sub>	18,50	43,72	136,33
52 °GL-CaCl <sub>2</sub>	37,00	45,09	21,86
7 °GL-KAc	18,50	43,07	132,82
52 °GL-KAc	37,00	43,89	18,62
7 °GL-NaAc	18,50	42,54	129,95
52 °GL-NaAc	37,00	42,96	16,12
7 °GL-Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	18,50	42,83	131,52
52 °GL-Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	37,00	44,83	21,18
7 °GL-KAc-NaAc	18,50	45,49	145,92
52 °GL-KAc-NaAc	37,00	44,82	21,14

Como pode ser constatada na Tabela 45, a correlação modificada não alterou, de maneira expressiva, os resultados obtidos pelo modelo original. Assim como o modelo de BRAVO e FAIR (1982) modificado, com  $k_L$  e  $k_V$  obtidos por ONDA *et al.* (1968 a, b), para a carga de 52 °GL, os valores de HETP fornecidos pelo novo modelo foram, ligeiramente, maiores do que os calculados pelo modelo original, elevando-se o desvio em 12%, aproximadamente. Para a carga de 7 °GL, o modelo modificado diminuiu, de maneira mais notória, o HETP estimado e, por isso, reduziu os desvios de forma salutar. Se comparado ao modelo original, os desvios obtidos com a modificação forneceram um resultado, em torno de, 30% melhor para a carga de 7 °GL, todavia não o suficiente para atingir valores inferiores a 100%.

Também para este modelo, é nítida a influência da tensão superficial do líquido nos HETP preditos. Para as cargas de 52 °GL, onde os valores de tensão são menores do que os obtidos para a carga de 52 °GL, maiores HETP foram preditos pelo modelo. Novamente, a

carga de 7 °GL sem sal apresentou o maior valor de tensão superficial e, por isso, forneceu o menor valor de HETP.

De forma geral, todos os modelos apresentaram o mesmo comportamento, superestimando ou subestimando os valores de HETP pseudo-experimental, independente do sistema estudado, não se observando variações bruscas, entre os resultados preditos, para a mesma correlação empregada.

Mesmo sabendo que a influência das propriedades físico-químicas é pequena, na determinação do HETP em colunas randomicamente recheadas, KISTER (1992) cita que encontra-se um HETP ligeiramente maior para os sistemas mais viscosos, já que a mesma afeta de maneira negativa na difusividade das substâncias, o que de maneira geral, não foi ratificado. As diferenças nas viscosidades dos sistemas não foram capazes de interferir no HETP calculado.

A predição termodinâmica dos dados de equilíbrio líquido-vapor não comprometeu o comportamento do HETP, visto que o comportamento geral é o mesmo.

Os altos desvios estão intimamente relacionados ao número de estágios teóricos, já que o método adotado para este cálculo foi muito simples. Um método mais rigoroso, que fornecesse maiores valores para o número de estágios teóricos requeridos para a separação, por exemplo, diminuiria o HETP pseudo-experimental calculado e, assim, menores desvios seriam obtidos ao se usar a correlação de BRAVO e FAIR (1982). Por outro lado, os desvios obtidos pela correlação de BOLLES e FAIR (1982) ficariam maiores, visto que os valores de HETP pseudo-experimental se reduziram ainda mais.

Para a carga de 7 °GL, o acetato de potássio foi o sal que forneceu a maior eficiência na separação da mistura água-etanol e, devido isto, pode-se relacionar com os menores valores de HETP, obtidos em todos os modelos, evidenciando que, quanto menor o HETP, maior a eficiência do recheio.

Para a carga de 52 °GL, o comportamento mais evidenciado para o HETP na carga de 7 °GL não foi o mesmo, observando-se, praticamente, o mesmo valor de HETP para todos os modelos. Isso pode ser explicado pela proximidade das concentrações de etanol no produto de topo da coluna e, conseqüentemente, pela pouca variação das propriedades físico-químicas.

Os maiores desvios encontrados, para todos os sistemas estudados foram usando o modelo de BRAVO e FAIR (1982), possivelmente pela maior dependência dos coeficientes de transferência de massa e da área efetiva, e os menores foram obtidos pelo modelo de BOLLES e FAIR (1982).

Os valores de HETP preditos pelo modelo de ONDA *et al.* (1968 a, b) corroboraram o comportamento citado pelos autores, que afirmaram erros de  $\pm 30\%$ , exceto para colunas maiores que 1,0 m. Ainda segundo os autores, para colunas recheadas com anéis de Raschig, somente o cálculo de área apresenta 20% de erro. Essa mesma ordem de grandeza nos desvios foi observada para alguns sistemas estudados neste trabalho e, melhores resultados são previstos para sistemas de maior tensão superficial, cujo limite de aplicação do modelo seja respeitado.

De acordo com BOLLES e FAIR (1982), o HETP calculado, para vários sistemas distintos, apresenta alto índice de confiança para dados onde o percentual de inundação está entre 20 e 80%. Em todos os resultados apresentados, este percentual ficou abaixo de 20, o que justifica os desvios acima de 40%, obtidos para alguns sistemas. Em outros, o desvio não ultrapassou 10%.

Apesar de todas as propriedades físico-químicas serem próximas às apresentadas por BRAVO e FAIR (1982) para o sistema água etanol, o modelo apresentou os maiores desvios, superestimando valores de HETP para todos os sistemas analisados, não importando a dependência da transferência de massa, evidenciada nos cálculos de  $k_L$  e  $k_V$ . Isso ressalta que a área efetiva, para a transferência de massa, é uma das variáveis mais importantes nesse



modelo. O autor ainda afirma que boas correlações para o HETP são encontradas para altas vazões, diferentemente dos experimentos realizados na coluna de destilação montada. Diante do arrazoado, vazões mássicas do líquido e do vapor e a área efetiva são as variáveis mais importantes para o sucesso deste modelo. Esta última, fortemente dependente da tensão superficial do líquido neste estudo, visto que as demais propriedades que afetam na área efetiva, como densidade e viscosidade do líquido, não apresentaram grandes oscilações ou não foram alteradas, tal como as características do recheio.

Os resultados da modificação feita no modelo de BRAVO e FAIR (1982), apesar de prover algumas melhorias, não foi capaz de fornecer uma melhora apreciável ao modelo original.

## 7. CONCLUSÕES E SUGESTÕES

Esta dissertação teve a finalidade de avaliar a destilação extrativa salina, na produção de etanol.

A coluna de destilação montada, mesmo com a pequena altura da seção recheada, recheios da primeira geração (de menor eficiência se comparado aos mais modernos) e ausência de distribuidores, capazes de minimizar a formação de canais preferenciais e distribuir, de maneira mais uniforme, o fluxo descendente da coluna, foi satisfatória no estudo da destilação extrativa salina e ratificou a eficiência dos recheios para desidratar a mistura água-etanol.

Todos os sais estudados foram capazes de fornecer um pronunciado *salting out* e, assim, enriqueceram a concentração de etanol no produto de topo da destilação. Contudo, não foi possível corroborar a capacidade dos sais na quebra do azeótropo, devido à baixa eficiência do recheio, somado à pequena altura da coluna. Esta pequena altura, da seção recheada, também foi responsável pela proximidade nos resultados obtidos, nas concentrações dos produtos de topo, para a carga mais concentrada com todos os sistemas salinos, visto que um pequeno gradiente de temperatura não é capaz de prover uma maior separação da mistura. Dentre os sais estudados, mesmo em diferentes concentrações, pode-se perceber a eficiência dos sais de acetato, como mencionado na literatura. A mistura de acetatos apresentou desempenho semelhante, também referido na literatura, embora tenha fornecido um menor *salting out* para a carga mais diluída, quando comparado ao acetato de potássio. A alta solubilidade deste último pode justificar a melhor desidratação obtida, visto que o sal tende a se associar preferencialmente com a água, que é mais polar que o etanol. O cloreto de cálcio também foi bastante efetivo e sua grande capacidade em complexar moléculas de água está atribuída a sua maior esfera de hidratação, fornecida pelo cátion divalente. O cloreto de sódio apresentou um bom desempenho e merece maior atenção nas pesquisas futuras, pois possui um custo de mercado amplamente inferior aos demais e, mesmo assim, é pouco referenciado em publicações. Para o nitrato de cálcio, espera-se um melhor resultado em um menor grau de hidratação. Quatro moléculas de água associadas em uma única molécula deste sal, possivelmente, prejudicaram seu desempenho e, por isso, fizeram dele o sal de menor eficiência na desidratação do álcool. No todo, pode-se constatar um efeito salino menos pronunciado nas cargas de maior concentração de etanol, devido à baixa solubilidade dos sais no mesmo.

Uma carga de vinho delevedurado, obtida em uma usina de produção de etanol, também foi avaliada e os resultados indicaram uma tendência, ainda maior, de enriquecimento de etanol com o emprego da destilação extrativa salina, provavelmente devido à presença de outras substâncias no vinho, além de água e etanol, principalmente sais de potássio.

No entanto, as perdas de energia na coluna e, segundo ZEMP (1989), os valores mais altos de temperatura reportados na literatura, para o equilíbrio líquido-vapor do sistema água-etanol-eletrólito, impossibilitaram uma comparação entre todos os resultados obtidos e os dados de equilíbrio da literatura. Quando isto foi possível, os desvios obtidos ficaram dentro de uma margem satisfatória.

O HETP pseudo-experimental foi confrontado com o HETP calculado, a partir de correlações para colunas de destilação, randomicamente recheadas. Dentre elas, a de BOLLES e FAIR (1982) apresentou os menores desvios no geral e o modelo de BRAVO e FAIR (1982), os maiores, não importando o modelo adotado para determinar a transferência de massa. Para este modelo, a área efetiva para a transferência de massa é de extrema importância e, por isso, os dados experimentais foram usados na tentativa de obter uma relação, entre as condições operacionais e a área efetiva, mais adequada à unidade

experimental e, por consequência, menores desvios. O modelo de ONDA *et al.* (1968 a, b) apresentou desvios dentro da margem de 30%, afirmada pelos autores, em alguns resultados. Para este modelo, espera-se melhores resultados em sistemas de maior tensão superficial, visto que o limite de aplicação do modelo foi extrapolado neste trabalho.

Para trabalhos futuros, recomenda-se um isolamento térmico mais efetivo e o uso de distribuidores, assim como recheios mais eficientes. Também é recomendado um método de determinação de estágios teóricos mais rigoroso, visto que o método de McCabe-Thiele é muito simples e, portanto, tem uma participação considerável nos altos desvios nas correlações de HETP. O uso de uma carga oriunda, diretamente, de uma usina de produção de etanol, revelou uma tendência mais pronunciada para o efeito salino, sugerindo-se assim uma melhor avaliação da mesma nos próximos trabalhos. Além da carga, podem ser usados e testados novos sais, assim como a mistura de sais e solventes, como o glicerol, por exemplo, visto que este faz parte do processo de produção de biodiesel. Assim, poder-se-ia interligar os reagentes e produtos do processo de obtenção de biodiesel, favorecendo mais uma vez a recuperação do etanol presente nessa corrente.

## 8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA (ANVISA) adota a Resolução - RDC N°. 222, de 29 de julho de 2005.

AGÊNCIA SAFRAS. Etanol: correios lançam selo homenageando liderança brasileira. Último segundo, 13 jan. 2009. Disponível em: <<http://ultimosegundo.ig.com.br/economia/safra/2009/01/13/+etanol+correios+lancam+selo+homenageando+lideranca+brasileira+3317998.html>>. Acessado em: 13/01/2009.

AGRICULTURA e PECUÁRIA. Plantação e colheita. Disponível em: <[http://www.agriculturaepecuaria.com.br/joomla/index.php?option=com\\_content&view=article&id=114:producao-de-cana-de-acucar&catid=25:the-project](http://www.agriculturaepecuaria.com.br/joomla/index.php?option=com_content&view=article&id=114:producao-de-cana-de-acucar&catid=25:the-project)>. Acessado em: 26/06/2010.

BARBA, D.; BRANDANI, V.; DI GIACOMO, G. Hyperazeotropic ethanol salted-out by extractive distillation. Theoretical evaluation and experimental check. *Chemical Engineering Science*, v. 40(12), p. 2287-2292, 1985.

BARRETO, T. J. V.; COELHO, A. C. D.; NETO, J. R. L. Otimização do dimensionamento de aparelhos para produção de álcool hidratado. Anais do 9º Congresso Nacional da Stab, p.891-896, Maceió, 2008.

BERG, L.; RATANAPUPECH, P.; YEH, A. I. Use of packed rectification columns in extractive distillation. *AIChE Journal*, v. 30(5), p. 845-849, 1984.

BLACK, C. Distillation modeling of ethanol recovery dehydration processes for ethanol and gasohol. *Chemical Engineering Progress*, v. 76, p. 78-85, 1980.

BLACK, C.; DITSLER, D. E. Dehydration of aqueous ethanol mixtures by extractive distillation. In: R. F. Gould, Extractive and azeotropic distillation. *Advances in Chemistry Series*, v. 115, p. 1-15, 1972.

BOLLES, W. L.; FAIR, J. R. Improved mass-transfer model enhances packed column design. *Chemical Engineering*, v. 89(14), p. 109-116, 1982.

BRAVO, J. L.; FAIR, J. R. Generalized correlation for mass transfer in packed distillation. *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development*, v. 21(1), p. 162-170, 1982.

CALDAS, J. N.; LACERDA, A. I. Torres recheadas. JR Editora Técnica Ltda., Rio de Janeiro, 1988.

COOK, R. A.; FURTER, W. F. Extractive distillation employing a dissolved salt as separating agent. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, v. 46, p. 119-123, 1968.

CORNELL, D.; KNAPP, W. G.; FAIR, J. R. Mass transfer efficiency packed columns part 1. *Chemical Engineering Progress*, v. 56(7), p. 68-74, 1960.

COSTA, J. A. B. Estatística básica aplicada a laboratório. Curso de TQFP, Instituto Federal Fluminense, 2010.

DARAKCHIEV, S.; SEMKOV, K. A study on modern high-effective random packings for ethanol-water rectification. *Chemical Engineering & Technology*, v. 31(7), p. 1-8, 2008.

DECHEMA. VAPOR-LIQUID EQUILIBRIUM DATA COLLECTION, Aqueous-Organic Systems (Supplement 1), v. I, part 1a. GMEHLING, V. J.; ONKEN, U.; ARLT, W. Frankfurt/M., 1981.

DIPPR Tables of physical and thermodynamic properties of pure compounds. *AIChE Journal*, New York, 1984.

ECKERT, J. S. Selecting the proper distillation column packing. *Chemical Engineering Progress*, v. 66(3), p. 39-44, 1970.

ECKERT, J. S. How tower packings behave. *Chemical Engineering*, v. 82, p. 70-76, 1975.

FARELO, F.; LOPES, A. M. C.; FERRA, M. I. Solubilities of Sodium Chloride and Potassium Chloride in Water +Ethanol Mixtures from (298 to 323) K. *Journal of Chemical & Engineering Data*, v. 49(6), p. 1782-1788, 2004.

FU, J. Simulation of salt-containing extractive distillation for the system of ethanol/water/ethanediol/KAc. 2. Simulation of salt-containing extractive distillation. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 43, p. 1279-1283, 2004(a).

FU, J. Simulation of salt-containing extractive distillation for the system of ethanol/water/ethanediol/KAc. 1. Calculation of the vapor-liquid equilibrium for the salt-containing system. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 43, p. 1274-1278, 2004(b).

FURTER, W. F. Extractive distillation by salt effect. *Advances in Chemistry Series*, v. 115, p. 35-45, 1972.

FURTER, W. F. Salt effect in distillation: a literature review II. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, v. 55, p. 229-239, 1977.

FURTER, W. F. Extractive distillation by salt effect. *Chemical Engineering Communication*, v. 116, p. 35-40, 1992.

FURTER, W. F.; COOK, R. A. Salt effect in distillation: a literature review. *International Journal of Heat & Mass Transfer*, v. 10, p. 23-36, 1967.

GALAN, M. A.; LABRADOR, M. D.; ALVAREZ, J. R. Salt effect in liquid-vapor equilibrium: ethanol-water system saturated with strontium bromide, barium nitrate, and strontium nitrate. *Journal of Chemical and Engineering Data*, v. 25(1), p. 7-9, 1980.

GIL, I. D.; UYAZAN, A. M.; AGUILAR, J. L.; RODRÍGUEZ, G.; CAICEDO, L. A. Separation of ethanol and water by extractive distillation with salt and solvent as entrainer: process simulation. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, v. 25(1), p. 207-215, 2008.

GRUPO INTERNACIONAL DE GRÃOS. FAO: ethanol production does not cause an increase in food prices. O Globo, 22 dez. 2008. Disponível em: <<http://oglobo.globo.com/projetos/biofuel2008/mat/2008/12/22/fao-ethanol-production-does-not-cause-an-increase-in-food-prices-587503013.asp>>. Acessado em: 18/01/2009.

HENLEY, E. J.; SEADER, J. D. Equilibrium-Stage Separation Operations in Chemical Engineering, New York, John Wiley & Sons, 1981.

JAQUES, D.; GALAN, M. A. Isobaric LVE data for alcohol-water systems saturated with a salt with a salt which appear to contradict the Gibbs-Konovolov theorem. *Chemical Engineering Science*, v. 35, p. 1803-1804, 1980.

JOHNSON, A. I.; FURTER, W. F. Salt effect in vapor-liquid equilibrium, part II. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, v. 38, p. 78-87, 1960.

KISTER, H. Z. Distillation design, McGraw-Hill, New York, 1992.

LANG, J. P. Avaliação do efeito dos parâmetros operacionais e geométricos sobre a eficiência de uma coluna de destilação HIGEE. Campinas, 2005. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Faculdade de Engenharia Química, Unicamp.

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(1), p. 168-172, 1985.

LIGERO, E. L.; RAVAGNANI, T. M. K. Simulation of salt extractive distillation with spray dryer salt recovery for anhydrous ethanol production. *Journal of Chemical Engineering of Japan*, v. 35(6), p. 557-563, 2002.

LIGERO, E. L.; RAVAGNANI, T. M. K. Dehydration of ethanol with salt extractive distillation – a comparative analysis between processes with salt recovery. *Chemical Engineering and Processing*, v. 42, p. 543-552, 2003.

LONG, F. A.; McDEVIT, W. F. Activity coefficients of nonelectrolyte solutes in aqueous salt solutions. *Chemical Reviews*, v. 5, p. 119-169, 1952.

LUCAS, S. M. A. Noções de destilação. IAA/PLANALSUCAR COEST, p. 46-50, Campos, RJ, 1981.

MACEDO, E. A.; SKOVBOG, P.; RASMUSSEN, P. Calculation of phase equilibria for solutions of strong electrolytes in solvent-water mixtures. *Chemical Engineering Science*, v. 45(4), p. 875-882, 1990.

MERENDA, D.; FURTER, W. F. Vapor-liquid equilibrium data for system: ethanol-water saturated with potassium acetate. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, v. 44, p. 298-300, 1966.

MERENDA, D.; FURTER, W. F. Vapor-liquid equilibrium in alcohol-water systems containing dissolved acetate salts. *AIChE Journal*, v. 17(1), p. 38-42, 1971.

MERENDA, D.; FURTER, W. F. Vapor-liquid equilibrium in alcohol-water systems containing dissolved halide salts and salt mixtures. *AIChE Journal*, v. 18(1), p. 111-116, 1972.

MERENDA, D.; FURTER, W. F. Salt effects on vapor-liquid equilibrium: some anomalies. *AIChE Journal*, v. 20(1), p. 103-108, 1974.

MIRÓ, A. R.; DE LA GÁNDARA, J. L. O.; GONZÁLEZ, A. HUEDA, U. Efecto salino em El diagrama de equilibrio liquido-vapor Del sistema etanol-agua VI sal: Nitrato de cálcio. *Anales de la Real Sociedad Espanola de Fisica y Quimica, Serie B. Quimica*, v. 58, p. 145-158, 1962.

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

MOREIRA, J. R.; GOLDEMBERG, J. The alcohol program. *Energy Policy*, v. 27, p. 229-245, 1999.

MORSCHBACKER, A. L. R. C.; ULLER, A. M. C. Utilização de uréia na desidratação de etanol por destilação extrativa. *Revista Brasileira de Engenharia, Caderno de Engenharia Química*, v. 3(1), p.83-97, 1985.

NISHI, Y. Vapor-liquid equilibrium relations for the system accompanied by hypothetical chemical reaction containing salt. *Journal of Chemical Engineering of Japan*, v. 8(3), p. 187-191, 1975.

ONDA, K.; TAKEUCHI, H.; OKUMOTO, Y. Mass transfer coefficients between gas and liquid phases in packed columns. *Journal of Chemical Engineering of Japan*, v. 1(1), p. 56-62, 1968(a).

ONDA, K.; SADA, E.; TAKEUCHI, H. Gas absorption with chemical reaction in packed columns. *Journal of Chemical Engineering of Japan*, v. 1(1), p. 62-66, 1968(b).

OTHMER, D. F. Composition of vapors from boiling solutions: improved equilibrium still. *Analytical Chemistry*, v. 20(8), p.763-766, 1948.

PERRY, R. H.; CHILTON, C. H. *Chemical Engineer's Handbook*, 5.ed. New York, Mc Graw-Hill, 1973.

PERRY, R. H.; GREEN, D. *Perry's Chemical Engineer's Handbook*, 7.ed. New York, Mc Graw-Hill, 1997.

PIMENTEL, D.; PATZEK, T. Ethanol production: energy and economic issues related to U.S and brazilian sugarcane. *Natural Resources Research* 16(3), 235-242, 2007.

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.

POUSA, G. P. A. G.; SANTOS, A. L. F.; SUAREZ, P. A. Z. History and policy of biodiesel in Brazil. *Energy Policy*, v. 35, p. 5393-5398, 2007.

PRODUCTION OF ABSOLUTE ALCOHOL BY HIAG PROCESS. *International Sugar Journal*, v. 35, p. 266-268, 1933. Autor desconhecido.

RASOVSKY, E. M. Álcool, destilarias. IAA: Coleção Canavieira, v. 12. Rio de Janeiro, 1973.

REID, R. C.; PRAUSNITZ, J. M., POLING, B. E. The properties of gases & liquids. 4ed, McGraw-Hill, New York, 1987.

RESTREPO, M. L.; ARIAS, J. A. Modeling and simulation of saline extractive distillation columns for the production of absolute ethanol. *Computers and Chemical Engineering*, v. 27, p. 527-549, 2003.

RIBEIRO, E. J. Tecnologia da produção de etanol. Curso oferecido no VIII Congresso Brasileiro de Engenharia Química – Iniciação Científica. Uberlândia, 2009. Trabalho não publicado.

RIEDER, R. M.; THOMPSON, A. R. Salt effect in vapor-liquid equilibria: ethanol-water saturated with potassium nitrate. *Industrial and Engineering Chemistry*, v. 42(2), p.379-382, 1950.

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

SEADER, B.; FREDENSLUNG, A.; RASMUSSEN, P. Calculation of vapor-liquid equilibria in mixed solvent/salt systems using an extended UNIQUAC equation. *Chemical Engineering Science*, v. 41(5), p. 1171-1183, 1986.

SHULMAN, H. J.; ULLRICH, C. F.; PROULX, A. Z.; ZIMMERMAN, J. O. Performance of packed columns. II. Wetted and effective-interfacial areas, gas-and liquid-phase mass transfer rates. *AIChE Journal*, v. 1(2), p. 253-258, 1955.

SINNOTT, R. K., Coulson & Richardson's Chemical Engineering, Chemical Engineering Design, 3 ed. v. 6 Oxford, Butterworth-Heinemann, 1999.

SMEETS, E.; JUNGINGER, M.; FAAIJ, A.; WALTER, A.; DOLZAN, P.; TURKENBURG, W. The sustainability of Brazilian ethanol – an assessment of the possibilities of certified production. *Biomass and Bioenergy*, v. 32, p. 781-813, 2008.

SMITH, J. M.; VAN NESS, H. C.; ABBOTT, M. M. Introdução à termodinâmica da engenharia química, 5 ed. Rio de Janeiro, Editora LTC, 2000.

UNICA, União das Indústrias de Cana-de-açúcar. Comitê avalia compromisso das usinas paulistas com o Protocolo Agroambiental 13/04/2009. Disponível em: <<http://www.unica.com.br/noticias/show.asp?nwsCode={6BE3362C-BBF6-4A77-B21B-A37B7C4F6783}>>. Acessado em 26/06/2010.

UNICA. Cana-de-açúcar 2010. Disponível em: <http://www.unica.com.br/FAQ/>. Acessado em: 26/06/2010.

VERCHER, E.; MUNOZ, R.; ANDREU, A. M. Isobaric vapor-liquid equilibrium data for the ethanol-water-potassium acetate and ethanol-water-(potassium acetate/sodium acetate) systems. *Journal of Chemical & Engineering Data*, v. 36(3), p. 274-277, 1991.

VIANA, R. S.; MUTTON, M. A.; BARBOSA, V.; DURIGAN, A. M. P. R. Maturadores químicos na cana-de-açúcar (*saccharum ssp*) aplicados em final de safra. *Revista de Biologia e Ciência da Terra*, v. 7(2), p. 100-107, 2007.

VITAL, T. J.; GROSSEL, S. S.; OLSEN, P. I. Estimating separation efficiency. *Hydrocarbon Processing*, v. 63, p. 75-78, 1984.

WAGNER, I.; STICHLMAIR, J.; FAIR, J. R. Mass transfer in beds of modern, high-efficiency random packings. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 36(1), p. 227-237, 1997.

ZEMP, R. J. Desenvolvimento de um ebuliômetro com recirculação de ambas as fases para o estudo do equilíbrio líquido-vapor de sistemas salinos. Campinas, 1989. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Faculdade de Engenharia de Campinas, Unicamp.

## ANEXOS

A – Propriedades Físico-Químicas Tabeladas

B – Dados de Equilíbrio Líquido-Vapor Citados

C – Parâmetros Necessários para a Modelagem Termodinâmica Usando MACEDO *et al.* (1990)

D – Métodos para Determinar as Propriedades Físico-Químicas

E – Propriedades Físico-Químicas Calculadas

F – Parâmetros Referentes ao Recheio



## A – Propriedades Físico-Químicas Tabeladas

Todas as propriedades contidas neste anexo foram retiradas de REID *et al.* (1987), exceto quando especificadas.

### Propriedades dos solventes

Propriedade	Água	Etanol	Ácido Acético
Peso molecular, M (g/mol)	18,015	46,069	60,052
Massa específica a 40 °C, $\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )*	0,998	0,772	1,027
Temperatura crítica, T <sub>C</sub> (K)	647,3	513,9	592,7
Pressão crítica, P <sub>C</sub> (bar)	221,20	61,40	57,90
Volume crítico, V <sub>C</sub> (cm <sup>3</sup> /mol)	57,1	167,1	171,0
Fator acêntrico, w	0,344	0,644	0,447
Momento dipolo, $\mu$	1,8	1,7	1,3
Parâmetro de contribuição de grupos, P	51	125,3	129,3
Somatório do volume de difusão atômica, $\Sigma V$	13,1	51,77	53,26
Fator de correção de polaridade, k	0,076	0,175	0,0916
Constante para compostos orgânicos, q	-	2	2
Constante característica da substância, ZRA	0,2338	0,2502	0,2225

\*Fonte: PERRY e GREEN (1997)

Parâmetros para determinar a viscosidade, através de uma correlação empírica contida no anexo D

	A	B	C	D
Ácido	-4,519	1384	0	0
Água	-24,71	4209	0,04527	-0,00003376
Etanol	-6,21	1614	0,00618	-0,00001132

### Peso molecular dos sais

Sal	CaCl <sub>2</sub>	Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	KAc	NaAc	NaCl
M (g/mol)	110,99	164,10	98,14	82,04	58,45

Fonte: PERRY e GREEN (1997)

## B – Dados de Equilíbrio Líquido-Vapor Citados

Sistema água-etanol, mensurado a 760,00 mmHg e retirado do DECHEMA (1981)

T (°C)	x etanol	y etanol
100,00	0,0	0,0
90,00	0,0500	0,3372
85,93	0,1000	0,4521
83,97	0,1500	0,5056
82,90	0,200	0,5359
82,14	0,2500	0,5589
81,52	0,300	0,5794
80,99	0,3500	0,5987
80,52	0,400	0,6177
80,10	0,4500	0,6371
79,75	0,500	0,6558
79,42	0,5500	0,6765
79,13	0,600	0,6986
78,85	0,6500	0,7250
78,60	0,700	0,7550
78,42	0,7500	0,7840
78,30	0,800	0,8167
78,22	0,8500	0,8591
78,20	0,900	0,8959
78,24	0,9500	0,9474
78,33	1,0000	1,0000

Sistema água-ácido acético, a 760,00 mmHg, retirados de PERRY e CHILTON (1973)

T (°C)	x água	y água
118,3	0,0	0,0
110,6	0,1881	0,3063
107,8	0,3084	0,4467
105,2	0,4498	0,5973
104,3	0,5195	0,658
103,5	0,5824	0,7112
102,8	0,675	0,7797
102,1	0,7261	0,8239
101,5	0,7951	0,8671
100,8	0,8556	0,9042
100,8	0,8787	0,9186
100,5	0,9134	0,9409
100,2	0,9578	0,9708
100,0	1,0000	1,0000

**C – Parâmetros Necessários para a Modelagem Termodinâmica Usando MACEDO *et al.* (1990)**

Constantes de Antoine

	A	B	C
Água	8,07131	1730,63	233,426
Etanol	8,1122	1592,964	226,184

Constantes dielétricas

	a	b
Água	1,946	-0,002044
Etanol	1,4531	-0,00270

Constantes de densidade

	c	d	e	f
Água	4,6137	0,26214	647,29	0,23072
Etanol	1,5223	0,26395	516,25	0,23671

Parâmetros de volume ( $r_k$ ) e área superficial ( $q_k$ ) UNIQUAC

	Água	Etanol	K <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Cl <sup>-</sup>	NO <sup>3-</sup>	CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>
$r_k$	0,92	2,1055	3,0	3,0	1,0	0,9861	1,64	2,05
$q_k$	1,40	1,9720	3,0	3,0	1,0	0,9917	1,60	1,90

Parâmetros  $\delta_{ij,m}$  (m = água)

i	j		
	Cl <sup>-</sup>	NO <sup>3-</sup>	CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>
Na <sup>+</sup>	-458	-	3488
K <sup>+</sup>	-	-	1737
Ca <sup>+2</sup>	10,392	1753	-

Parâmetros  $\delta_{ij,m}$  (m = etanol)

i	j		
	Cl <sup>-</sup>	NO <sup>3-</sup>	CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>
Na <sup>+</sup>	54,085	-	4624
K <sup>+</sup>	-	-	4601
Ca <sup>+2</sup>	32,286	93,312	-

## D – Métodos para Determinar as Propriedades Físico-Químicas

A pressão de vapor foi calculada pela equação de Antoine, conforme descrito em PERRY e GREEN (1997), por:

$$\log P^{SAT} = A - \frac{B}{(T + C)}$$

sendo  $P^{SAT}$  a pressão de vapor (torr),  $T$  a temperatura (°C) e  $A$ ,  $B$  e  $C$ , constantes.

Todas as metodologias utilizadas nos cálculos das propriedades físico-químicas necessárias, descritas a seguir, foram recomendadas a partir de REID *et al.* (1987).

As massas específicas dos componentes e suas misturas foram calculadas através do inverso do volume molar:

$$\rho = \frac{1}{V} \cdot M$$

sendo  $\rho$  a massa específica (g/cm<sup>3</sup>),  $V$  o volume molar (cm<sup>3</sup>/mol) e  $M$  o peso molecular (g/mol).

Para líquidos puros, o volume molar foi calculado pela equação de Rackett:

$$V = \frac{R \cdot T_C}{P_C} \cdot Z_{RA} \left[ 1 + (1 - T_r)^{\frac{2}{7}} \right]$$

$$T_r = \frac{T}{T_C}$$

sendo  $V$  o volume molar (cm<sup>3</sup>/mol),  $R$  a constante dos gases (cm<sup>3</sup> bar/mol K),  $T_C$  a temperatura crítica (K),  $P_C$  a pressão crítica (bar),  $Z_{RA}$  uma constante característica de cada substância,  $T_r$  a temperatura reduzida e  $T$  a temperatura do sistema (K).

O volume molar, das misturas binárias de líquidos, foi calculado pela equação de Rackett e sua regra de mistura sugerida:

$$V_m = R \cdot \left( \sum_i \frac{x_i \cdot T_{Ci}}{P_{Ci}} \right) \cdot Z_{RAm} \left[ 1 + (1 - T_r)^{\frac{2}{7}} \right]$$

$$Z_{RAm} = \sum_i x_i \cdot Z_{RAi}$$

$$T_r = \frac{T}{T_{Cm}}$$

$$T_{Cm} = \sum_i \sum_j \phi_i \cdot \phi_j \cdot T_{Cij}$$

$$\phi_i = \frac{x_i \cdot V_{Ci}}{\sum_i x_i \cdot V_{Ci}}$$

$$T_{Cij} = (1 - k_{ij}) \cdot (T_{Ci} \cdot T_{Cj})^{\frac{1}{2}}$$

$$(1 - k_{ij}) = \frac{8 \cdot (V_{Ci} \cdot V_{Cj})^{\frac{1}{2}}}{\left(V_{Ci}^{\frac{1}{3}} + V_{Cj}^{\frac{1}{3}}\right)^3}$$

sendo, além do que já foi definido para líquidos puros,  $x$  a fração molar dos componentes, representados pelos subscritos  $i$  e  $j$ ,  $\phi$  uma fração de volume,  $1-K_{ij}$  uma função do volume e o subscrito  $m$  o indicativo da mistura.

Rackett, H. G.: *J. Chem. Eng. Data*, 15: 514 (1970).

Spencer, C. F., and R. P. Danner: *J. Chem. Eng. Data*, 17: 236 (1972).

Para os componentes gasosos puros, o volume molar foi calculado pela equação de Peng-Robinson:

$$P = \frac{R \cdot T}{V - b} - \frac{a}{V^2 + 2 \cdot V \cdot b - b^2}$$

$$a = \frac{0,45724 \cdot R^2 \cdot T_C^2}{P_C} \cdot \left[ 1 + f_w \cdot \left( 1 - T_r^{\frac{1}{2}} \right) \right]^2$$

$$f_w = 0,37464 + 1,54226 \cdot w - 0,26992 \cdot w^2$$

$$b = \frac{0,07780 \cdot R \cdot T_C}{P_C}$$

sendo  $P$  a pressão do sistema (bar),  $R$  a constante dos gases ( $\text{cm}^3 \text{ bar/mol K}$ ),  $T$  a temperatura do sistema (K),  $V$  o volume molar ( $\text{cm}^3/\text{mol}$ ),  $a$  e  $b$  funções das propriedades críticas,  $T_C$  a temperatura crítica (K),  $P_C$  a pressão crítica (bar),  $T_r$  a temperatura reduzida,  $f_w$  uma função do fator acêntrico e  $w$  o fator acêntrico.

Para as misturas binárias de gases, os volumes molares foram calculados pela equação de Peng-Robinson e regra de mistura:

$$P = \frac{R \cdot T}{V_m - b_m} - \frac{a_m}{V_m^2 + 2 \cdot V_m \cdot b_m - b_m^2}$$

$$b_m = \sum_i y_i \cdot b_i$$

$$a_m = \sum_i \sum_j y_i \cdot y_j \cdot (a_i \cdot a_j)^{\frac{1}{2}} \cdot (1 - k_{ij})$$

sendo, além do que já foi definido para gases puros,  $y$  a fração molar dos componentes, representados pelos subscritos  $i$  e  $j$ ,  $k_{ij}$  um coeficiente de interação binário (desconsiderado neste trabalho) e o subscrito  $m$  o indicativo da mistura.

Peng, D. Y. and D.B. Robinson: *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 15: 59 (1976).

As viscosidades dos componentes líquidos puros foram calculadas através de uma correlação empírica:

$$\ln \eta = A + \frac{B}{T} + C \cdot T + D \cdot T^2$$

sendo  $\eta$  a viscosidade (cP),  $T$  a temperatura (K) e  $A$ ,  $B$ ,  $C$  e  $D$  constantes características de cada substância, validadas em determinada gama de temperatura.

Para as misturas de líquidos, as viscosidades foram calculadas pelo método de Teja e Rice:

$$\ln(\eta_m \cdot \varepsilon_m) = x_i \cdot \ln(\eta \cdot \varepsilon)_i + x_j \cdot \ln(\eta \cdot \varepsilon)_j$$

$$\ln \eta = A + \frac{B}{T_{ref}} + C \cdot T_{ref} + D \cdot T_{ref}^2$$

$$T_{ref} = T \cdot \frac{T_C}{T_{Cm}}$$

$$\varepsilon = \frac{V_C^{\frac{2}{3}}}{(T_C \cdot M)^{\frac{1}{2}}}$$

$$\varepsilon_m = \frac{V_{Cm}^{\frac{2}{3}}}{(T_{Cm} \cdot M_m)^{\frac{1}{2}}}$$

$$M_m = \sum_i x_i \cdot M_i$$

$$V_{Cm} = \sum_i \sum_j x_i \cdot x_j \cdot V_{Cij}$$

$$V_{Cij} = \frac{\left( V_{Ci}^{\frac{1}{3}} + V_{Cj}^{\frac{1}{3}} \right)^3}{8}$$

$$T_{Cm} = \frac{\sum_i \sum_j x_i \cdot x_j \cdot T_{Cij} \cdot V_{Cij}}{V_{Cm}}$$

$$T_{Cij} \cdot V_{Cij} = \psi_{ij} \cdot (T_{Ci} \cdot T_{Cj} \cdot V_{Ci} \cdot V_{Cj})^{\frac{1}{2}}$$

sendo, além do que já foi definido para líquidos puros,  $x$  a fração molar dos componentes, representados pelos subscritos  $i$  e  $j$ ,  $\varepsilon$  um parâmetro de unidade inversa da viscosidade,  $T_{ref}$  a temperatura de referência (K),  $T_C$  a temperatura crítica (K),  $V_C$  o volume molar crítico ( $\text{cm}^3/\text{mol}$ ),  $M$  o peso molecular (g/mol),  $\psi_{ij}$  um parâmetro de interação, fixado em 1,37, e o subscrito  $m$  o indicativo da mistura.

Teja, A.S., and P. Rice: *Chem. Eng. Sci.*, 36: 7 (1981).

Teja, A.S., and P. Rice: *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 20: 77 (1981).

A viscosidade de gases puros foram calculadas pelo método de Chung *et al*:

$$\eta = 40,785 \cdot \frac{F_C \cdot (M \cdot T)^{\frac{1}{2}}}{V_C^{\frac{1}{2}} \cdot \Omega_V}$$

$$F_C = 1 - 0,2756 \cdot \omega + 0,059035 \cdot \mu_r^4 + \kappa$$

$$\mu_r = 131,3 \cdot \frac{\mu}{(V_C \cdot T_C)^{\frac{1}{2}}}$$

$$\Omega_V = \left[ A' \cdot (T^*)^{-B'} \right] + C' \cdot \left[ \text{EXP}(-D' \cdot T^*) \right] + E' \cdot \left[ \text{EXP}(-F' \cdot T^*) \right]$$

$$T^* = 1,2593 \cdot T_r$$

sendo  $\eta$  a viscosidade ( $\mu\text{P}$ ),  $F_C$  um fator que considera a forma da molécula e a polaridade de gases diluídos,  $M$  o peso molecular ( $\text{g/mol}$ ),  $T$  a temperatura ( $\text{K}$ ),  $V_C$  o volume molar crítico ( $\text{cm}^3/\text{mol}$ ),  $\Omega_V$  função da temperatura reduzida,  $w$  o fator acêntrico,  $\mu_r$  o momento dipolo reduzido,  $k$  um fator de correção para substâncias altamente polares,  $\mu$  o momento dipolo,  $T_C$  a temperatura crítica ( $\text{K}$ ),  $A'$ ,  $B'$ ,  $C'$ ,  $D'$ ,  $E'$  e  $F'$  constantes iguais a 1,16145, 0,14874, 0,52487, 0,77320, 2,16178 e 2,43787, respectivamente,  $T^*$  função da temperatura reduzida e  $T_r$  a temperatura reduzida.

Chung, T. H., M. Ajlan, L. L. Lee, and K. E. Starling: *Ind. Eng. Chem. Process Design Develop.*, Submitted 1986.

Chung, T. H., L. L. Lee, and K. E. Starling: *Ind. Chem. Fundam.* 23: 8 (1984).

A viscosidade, para a mistura de gases, foi calculada pelo método de Reichenberg:

$$\eta_m = K_i \cdot (1 + H_{ij}^2 \cdot K_j^2) + K_j \cdot (1 + 2 \cdot H_{ij} \cdot K_i + H_{ij}^2 \cdot K_i^2)$$

$$H_{ij} = \left[ \frac{M_i \cdot M_j}{32 \cdot (M_i + M_j)^3} \right]^{\frac{1}{2}} \cdot (C_i + C_j)^2 \cdot \frac{[1 + 0,36 \cdot T_{rij} \cdot (T_{rij} - 1)]^{\frac{1}{6}} \cdot F_{Rij}}{T_{rij}^{\frac{1}{2}}}$$

$$C_i = \frac{M_i^{\frac{1}{4}}}{(\eta_i \cdot U_i)^{\frac{1}{2}}}$$

$$U_i = \frac{[1 + 0,36 \cdot T_{ri} \cdot (T_{ri} - 1)]^{\frac{1}{6}} \cdot F_{Ri}}{T_{ri}^{\frac{1}{2}}}$$

$$T_{rij} = \frac{T}{(T_{Ci} \cdot T_{Cj})^{\frac{1}{2}}}$$

$$F_{Ri} = \frac{T_{ri}^{3,5} + (10 \cdot \mu_{ri})^7}{T_{ri}^{3,5} \cdot [1 + (10 \cdot \mu_{ri})^7]}$$

$$F_{Rij} = \frac{T_{rij}^{3,5} + (10 \cdot \mu_{rij})^7}{T_{rij}^{3,5} \cdot [1 + (10 \cdot \mu_{rij})^7]}$$

$$\mu_{rij} = (\mu_{ri} \cdot \mu_{rj})^{\frac{1}{2}}$$

$$\mu_{ri} = 52,46 \cdot \frac{\mu_i^2 \cdot P_{Ci}}{T_{Ci}^2}$$

$$Ki = \frac{y_i \cdot \eta_i}{y_i + \eta_i \cdot \left\{ y_j \cdot H_{ij} \cdot \left[ 3 + \left( 2 \cdot \frac{M_j}{M_i} \right) \right] \right\}}$$

sendo, além do que já foi definido para gases puros,  $y$  a fração molar dos componentes, representados pelos subscritos  $i$  e  $j$ ,  $H$ ,  $K$ ,  $C$ ,  $U$  e  $F$  funções que englobam o peso molecular, o momento dipolo reduzido, a viscosidade e a temperatura reduzida e o subscrito  $m$  o indicativo da mistura.

Reichenberg, D.: "The Viscosities of Gas Mixtures at Moderate Pressures," *NPL Rept. Chem.* 29, National Physical Laboratory, Teddington, England, May, 1974.

Reichenberg, D.: *Symp. Transp. Prop. Fluids and Fluids Mixture, Natl. Eng. Lab., East Kilbride, Glasgow, Scotland, 1974.*

Para calcular a tensão superficial de líquidos puros, o método de Macleod Sudgen foi empregado:

$$\sigma^{\frac{1}{4}} = P \cdot (\rho_L - \rho_v)$$

sendo  $\sigma$  a tensão superficial (din/cm),  $\rho$  a densidade molar (mol/cm<sup>3</sup>),  $P$  um parâmetro de contribuição de grupos, determinado para cada molécula, e os subscritos  $V$  e  $L$  os indicativos das fases vapor e líquido, respectivamente.

Macleod, D. B.: *Trans. Faraday Soc.*, 19: 38 (1923).

Para calcular a tensão superficial de misturas líquidas orgânicas-aquosas, o método de Tamura Kurata e Odani foi adotado:

$$\sigma_m^{\frac{1}{4}} = \psi_w \cdot \sigma_w^{\frac{1}{4}} + \psi_o \cdot \sigma_o^{\frac{1}{4}}$$

$$\frac{\psi_w}{\psi_o} = \frac{x_w \cdot V_w}{x_o \cdot V_o}$$

$$\beta = \log \left( \frac{\psi_w^q}{\psi_o} \right)$$

$$\omega = 0,441 \cdot \frac{q}{T} \left( \frac{\sigma_o \cdot V_o^{\frac{2}{3}}}{q} - \sigma_w \cdot V_w^{\frac{2}{3}} \right)$$

$$\zeta = \beta + \omega = \log \left( \frac{\psi_w^q}{\psi_o} \right)$$

$$\psi_w + \psi_o = 1$$

sendo, além do que já foi definido para líquidos puros,  $\Psi$  a fração de volume superficial,  $x$  a fração molar,  $V$  o volume molar (cm<sup>3</sup>/mol),  $q$  uma constante dependente do tipo e do tamanho do composto orgânico,  $\beta$  função da fração de volume superficial,  $\omega$  função da temperatura, do volume molar e da tensão superficial dos componentes puros,  $T$  a temperatura (K),  $\zeta$  função



da fração de volume superficial e os subscritos  $w$ ,  $o$  e  $m$  os indicativos do componente aquoso, orgânico, e da mistura, respectivamente.

Tamura, M., M. Kurata, and H. Odani: *Bull. Chem. Soc. Japan*, 28: 83 (1955).

Para calcular o coeficiente de difusão de misturas binárias líquidas em diluição infinita, foi usado o método de Tyn e Calus:

$$D_{AB} = 8,93 \cdot 10^{-8} \cdot \left( \frac{V_A}{V_B} \right)^{\frac{1}{6}} \cdot \left( \frac{P_B}{P_A} \right)^{0,6} \cdot \frac{T}{\eta_B}$$

sendo  $D$  a difusividade ( $\text{cm}^2/\text{s}$ ),  $V$  o volume molar na temperatura normal de ebulição ( $\text{cm}^3/\text{mol}$ ),  $P$  um parâmetro de contribuição de grupos determinado para cada molécula,  $T$  a temperatura (K),  $\eta$  a viscosidade ( $\mu\text{P}$ ) e os subscritos  $A$  e  $B$  os indicativos dos componentes da mistura.

Tyn, M. T., and W. F. Calus: *J. Chem. Eng. Data*, 20: 106 (1975).

Para misturas gasosas, o coeficiente de difusão foi calculado pelo método de Fuller *et al.*:

$$D_{AB} = \frac{0,00143 \cdot T^{1,75}}{P \cdot M_{AB}^{\frac{1}{2}} \cdot \left[ \left( \sum V_A \right)^{\frac{1}{3}} + \left( \sum V_B \right)^{\frac{1}{3}} \right]^2}$$

$$M_{AB} = 2 \cdot \left[ \left( \frac{1}{M_A} \right) + \left( \frac{1}{M_B} \right) \right]^{-1}$$

sendo  $D$  a difusividade ( $\text{cm}^2/\text{s}$ ),  $T$  a temperatura (K),  $P$  a pressão (bar),  $M$  o peso molecular ( $\text{g/mol}$ ),  $V$  é um fator de contribuição de grupos, determinado para cada molécula, e os subscritos  $A$  e  $B$  os indicativos dos componentes na mistura.

Fuller, E. N., and J. C. Giddings: *J. Gas Chromatogr.*, 3: 222 (1965).

Fuller, E. N., K. Ensley, and J. C. Giddings: *J. Phys. Chem.*, 75: 3679 (1969).

Fuller, E. N., P. D. Schettler, and J. C. Giddings: *Ind. Eng. Chem.*, 58(5), 18 (1966).

## E – Propriedades Físico-Químicas Calculadas

As propriedades foram calculadas nas condições experimentais descritas no capítulo 3 deste trabalho. Os subscritos  $W$ ,  $V$  e  $L$  representam a água, a fase líquida e a fase vapor, respectivamente. O peso molecular  $M$  da mistura foi calculado pela equação:

$$M_V = M_i \cdot y_i + M_j \cdot y_j$$

sendo  $M$  o peso molecular e  $y$  a fração molar dos componentes, representados pelos subscritos  $i$  e  $j$ .

### Sistema água-ácido acético

$\rho_L$ (g/cm <sup>3</sup> )	9,462 E-01
$\rho_V$ (g/cm <sup>3</sup> )	7,687 E-04
$\rho_W$ (g/cm <sup>3</sup> )	9,838 E-01
$\mu_L$ (cP)	6,133 E-01
$\mu_V$ (cP)	2,929 E-02
$\sigma_L$ (din/cm)	2,170 E+01
$D_V$ (cm <sup>2</sup> /s)	2,282 E-01
$D_L$ (cm <sup>2</sup> /s)	4,048 E-05
$M_V$	2,347 E+01

### Sistema água-etanol

Propriedades	Carga de 7 °GL	Carga de 52 °GL
$\rho_L$ (g/cm <sup>3</sup> )	9,644 E-01	8,033 E-01
$\rho_V$ (g/cm <sup>3</sup> )	1,230 E-03	1,339 E-03
$\rho_W$ (g/cm <sup>3</sup> )	1,000 E+00	1,010 E+00
$\mu_L$ (cP)	3,970 E-01	7,633 E-01
$\mu_V$ (cP)	2,755 E-02	2,663 E-02
$\sigma_L$ (din/cm)	4,968 E+01	1,450 E+01
$D_V$ (cm <sup>2</sup> /s)	2,128 E-01	2,121 E-01
$D_L$ (cm <sup>2</sup> /s)	4,351 E-05	3,843 E-05
$M_V$	3,512 E+01	3,821 E+01

Sistema água-etanol-CaCl<sub>2</sub>

Propriedades	Carga de 7 °GL	Carga de 52 °GL
$\rho_L$ (g/cm <sup>3</sup> )	9,265 E-01	7,786 E-01
$\rho_v$ (g/cm <sup>3</sup> )	1,290 E-03	1,348 E-03
$\rho_w$ (g/cm <sup>3</sup> )	1,004 E+00	1,011 E+00
$\mu_L$ (cP)	5,093 E-01	7,325 E-01
$\mu_v$ (cP)	2,706 E-02	2,655 E-02
$\sigma_L$ (din/cm)	2,655 E+01	1,440 E+01
$D_v$ (cm <sup>2</sup> /s)	2,122 E-01	2,122 E-01
$D_L$ (cm <sup>2</sup> /s)	4,148 E-05	3,789 E-05
$M_v$	3,681 E+01	3,849 E+01

Sistema água-etanol-KAc

Propriedades	Carga de 7 °GL	Carga de 52 °GL
$\rho_L$ (g/cm <sup>3</sup> )	9,042 E-01	7,836 E-01
$\rho_v$ (g/cm <sup>3</sup> )	1,320 E-03	1,349 E-03
$\rho_w$ (g/cm <sup>3</sup> )	1,007 E+00	1,012 E+00
$\mu_L$ (cP)	5,856 E-01	7,496 E-01
$\mu_v$ (cP)	2,679 E-02	2,652 E-02
$\sigma_L$ (din/cm)	2,027 E+01	1,449 E+01
$D_v$ (cm <sup>2</sup> /s)	2,118 E-01	2,118 E-01
$D_L$ (cm <sup>2</sup> /s)	4,024 E-05	3,747 E-05
$M_v$	3,765 E+01	3,849 E+01

Sistema água-etanol-Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

Propriedades	Carga de 7 °GL	Carga de 52 °GL
$\rho_L$ (g/cm <sup>3</sup> )	9,369 E-01	7,841 E-01
$\rho_v$ (g/cm <sup>3</sup> )	1,241 E-03	1,351 E-03
$\rho_w$ (g/cm <sup>3</sup> )	1,004 E+00	1,011 E+00
$\mu_L$ (cP)	4,800 E-01	7,420 E-01
$\mu_v$ (cP)	2,745 E-02	2,652 E-02
$\sigma_L$ (din/cm)	3,109 E+01	1,439 E+01
$D_v$ (cm <sup>2</sup> /s)	2,123 E-01	2,118 E-01
$D_L$ (cm <sup>2</sup> /s)	4,178 E-05	3,812 E-05
$M_v$	3,540 E+01	3,849 E+01

Sistema água-etanol-NaAc

Propriedades	Carga de 7 °GL	Carga de 52 °GL
$\rho_L$ (g/cm <sup>3</sup> )	9,102 E-01	7,787 E-01
$\rho_v$ (g/cm <sup>3</sup> )	1,279 E-03	1,370 E-03
$\rho_w$ (g/cm <sup>3</sup> )	1,008 E+00	1,013 E+00
$\mu_L$ (cP)	5,825 E-01	7,442 E-01
$\mu_v$ (cP)	2,717 E-02	2,631 E-02
$\sigma_L$ (din/cm)	2,123 E+01	1,455 E+01
$D_v$ (cm <sup>2</sup> /s)	2,127 E-01	2,114 E-01
$D_L$ (cm <sup>2</sup> /s)	3,962 E-05	3,696 E-05
$M_v$	3,653 E+01	3,905 E+01

Sistema água-etanol-KAc-NaAc

Propriedades	Carga de 7 °GL	Carga de 52 °GL
$\rho_L$ (g/cm <sup>3</sup> )	9,158 E-01	7,824 E-01
$\rho_v$ (g/cm <sup>3</sup> )	1,281 E-03	1,351 E-03
$\rho_w$ (g/cm <sup>3</sup> )	1,004 E+00	1,011 E+00
$\mu_L$ (cP)	5,326 E-01	7,402 E-01
$\mu_v$ (cP)	2,713 E-02	2,649 E-02
$\sigma_L$ (din/cm)	2,330 E+01	1,440 E+01
$D_v$ (cm <sup>2</sup> /s)	2,121 E-01	2,113 E-01
$D_L$ (cm <sup>2</sup> /s)	4,161 E-05	3,798 E-05
$M_v$	3,653 E+01	3,849 E+01

Sistema água-etanol-NaCl

Propriedades	Carga de 7 °GL	Carga de 52 °GL
$\rho_L$ (g/cm <sup>3</sup> )	8,517 E-01	7,747 E-01
$\rho_v$ (g/cm <sup>3</sup> )	1,280 E-03	1,359 E-03
$\rho_w$ (g/cm <sup>3</sup> )	1,009 E+00	1,011 E+00
$\mu_L$ (cP)	7,206 E-01	7,218 E-01
$\mu_v$ (cP)	2,714 E-02	2,643 E-02
$\sigma_L$ (din/cm)	1,547 E+01	1,438 E+01
$D_v$ (cm <sup>2</sup> /s)	2,121 E-01	2,119 E-01
$D_L$ (cm <sup>2</sup> /s)	3,916 E-05	3,790 E-05
$M_v$	3,653 E+01	3,877 E+01

## F – Parâmetros Referentes ao Recheio

Os parâmetros de recheio, usados nos cálculos de HETP, são recomendados para anéis de Raschig, feitos de cerâmica e na dimensão característica de 1,27 cm polegada, visto que não se encontram, na literatura, parâmetros referentes aos recheios usados neste trabalho (anéis de Raschig, feitos de vidro, na dimensão característica de 0,73 cm). Por isso, buscou-se uniformizar os parâmetros de recheio adotados nos cálculos, escolhendo-se a cerâmica como material, pela grande quantidade de parâmetros disponíveis, e 1,27 cm, por ser o menor tamanho de recheio estudado nos trabalhos envolvendo correlações de HETP.

### Parâmetros característicos ao recheio

Parâmetro	
Área superficial, $a_p$ ( $\text{ft}^2/\text{ft}^3$ )	112
Espaço livre, $\varepsilon$ (%)	64
Fator de recheio, $F_p$	580
Tensão superficial crítica, $\sigma$ (din/cm)	73

A tensão superficial crítica do material do recheio, assim como as demais propriedades do recheio, foram retiradas de PERRY e CHILTON (1973), contudo, o valor da tensão referido é para o vidro como material do recheio, e não para a cerâmica, já que se encontra disponível na literatura.

## **PUBLICAÇÕES E PARTICIPAÇÕES CIENTÍFICAS**

SOARES, R. B.; MENDES, M. F.; PESSOA, F. L. P. Estudo da destilação extrativa salina em uma coluna recheada para a separação água-etanol. Anais do XVIII CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA. Foz do Iguaçu, 2010.

SOARES, R. B.; MENDES, M. F.; PESSOA, F. L. P. Efficiency study of a pilot scale packed distillation column in the water-acetic acid separation. Anais do VIII IBEROAMERICAN CONFERENCE ON PHASE EQUILIBRIA AND FLUID PROPERTIES FOR PROCESS DESIGN, EQUIFASE. Algarve, 2009.

SOARES, R. B.; MENDES, M. F.; PESSOA, F. L. P. Uso de sal na produção de álcool absoluto. REVISTA JORNALCANA, Edição 188, página 84, agosto de 2009.

SOARES, R. B.; MENDES, M. F.; PESSOA, F. L. P. Estudo de uma coluna recheada para a produção de etanol anidro. Anais do IV FÓRUM DE PÓS-GRADUAÇÃO DA UFRRJ. Seropédica, 2009.

LIMA, A. C.; SOARES, R. B.; MENDES, M. F. Estudo de uma coluna de destilação recheada para a produção de álcool anidro. Anais do VIII CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA – INICIAÇÃO CIENTÍFICA. Uberlândia, 2009.