



UNICAMP

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA DE ALIMENTOS
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE ALIMENTOS**

***Estudo do processo de destilação alcoólica
contínua: Simulação de Plantas Industriais de
Produção de Álcool Hidratado,
Álcool Neutro e Cachaça***

Dissertação apresentada à Faculdade de
Engenharia de Alimentos da Universidade Estadual
de Campinas para obtenção do título de Mestre em
Engenharia de Alimentos.

Fábio Rodolfo Miguel Batista

Engenheiro de alimentos

Prof. Dr. Antonio José de Almeida Meirelles

Orientador

Campinas, SP – Fevereiro de 2008.

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA FEA – UNICAMP

B32e Batista, Fábio Rodolfo Miguel
Estudo do processo de destilação alcoólica contínua: simulação de plantas industriais de produção de álcool hidratado, álcool neutro e cachaça / Fábio Rodolfo Miguel Batista. -- Campinas, SP: [s.n.], 2008.

Orientador: Antonio José de Almeida Meirelles
Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de Campinas.
Faculdade de Engenharia de Alimentos

1. Etanol hidratado. 2. Destilação. 3. Álcool. 4. Cachaça. 5. Simulação computacional. I. Meirelles, Antonio José de Almeida. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia de Alimentos. III. Título.

(cars/fea)

Titulo em inglês: Study of the alcoholic continuous distillation process: simulation of industrial plants for production of hydrated alcohol, neutral alcohol and cachaça
Palavras-chave em inglês (Keywords): Hydrated ethanol, Distillation, Alcohol, Cachaça, Computer simulation

Titulação: Mestre em Engenharia de Alimentos

Banca examinadora: Antonio José de Almeida Meirelles

Eduardo Augusto Caldas Batista

Roger Josef Zemp

Luís Augusto Barbosa Cortez

Programa de Pós Graduação: Programa em Engenharia Alimentos

Banca Examinadora

Prof. Dr. Antonio José de Almeida Meirelles
(Orientador – DEA / FEA / UNICAMP)

Prof. Dr. Eduardo Augusto Caldas Batista
(DEA / FEA / UNICAMP)

Prof. Dr. Roger Josef Zemp
(DESQ / FEQ / UNICAMP)

Prof. Dr. Luís Augusto Barbosa Cortez
(CORI / UNICAMP)

Dedicatória

Dedico este trabalho a meus pais Sérgio Batista e Janete Miguel Batista, pela compreensão, apoio e carinho nas horas mais difíceis.

A minha namorada Ana Lopes por sempre me incentivar e nunca me deixar desanimar nessa jornada.

Ao meu póstumo e querido avô Antonio Miguel, que com sua doçura e alegria me contagiou ao longo de toda a sua vida, sempre me ensinando a sorrir mesmo nos momentos mais difíceis, e, junto com minha avó Vicentina Miguel, me mostraram o mais puro sentido do verdadeiro amor.

A minhas tias Judite Braga e Rosa Batista, que sempre foram minhas segundas mães, nunca deixando faltar conforto e carinho quando precisei.

Agradecimentos

Gostaria de agradecer ao meu orientador Professor Tom Zé, que com toda sua sabedoria e paciência foi responsável direto pela execução desse trabalho, além de me servir de fonte de inspiração profissional e pessoal devido ao seu excelente caráter e companheirismo.

Ao professor Eduardo Caldas Batista pela ajuda concedida ao longo de todo o trabalho, além dos ensinamentos adquiridos durante os meses em que trabalhamos juntos.

Aos colegas da salinha 17 do DEA, Roberta, Marcel, Helena, Érica, pelos momentos compartilhados e pelas ajudas ao longo de todo o trabalho.

Aos antigos colegas de graduação que permaneceram na pós, Fabi, Beatriz, Marcos, pelas risadas e trocas de informações ao longo do curso.

Ao CNPq e Fapesp pelo apoio técnico e financeiro

Índice

| | |
|-----------------------------------------------------------------------|-------------|
| RESUMO | XVII |
| ABSTRACT | XIX |
| CAPÍTULO 1. INTRODUÇÃO..... | 1 |
| 1.1 – PRODUÇÃO DE ÁLCOOL COMBUSTÍVEL | 1 |
| 1.1.1 – <i>Tendências do mercado de Etanol</i> | 3 |
| 1.1.2 – <i>Padrões de qualidade do álcool brasileiro</i> | 4 |
| 1.2 – PRODUÇÃO DE CACHAÇA..... | 8 |
| 1.2.1 – <i>O mercado da cachaça</i> | 9 |
| 1.2.2 – <i>Padrão de qualidade da cachaça</i> | 10 |
| CAPÍTULO 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA | 13 |
| 2.1 – SIMULAÇÃO DOS PROCESSOS DE DESTILAÇÃO ALCOÓLICA..... | 14 |
| 2.1.1 – <i>Balanco de Massa e Energia</i> | 15 |
| 2.1.2 – <i>Equilíbrio Líquido-Vapor (ELV)</i> | 19 |
| 2.1.2.1 – <i>Fase Líquida</i> | 24 |
| 2.1.2.2 – <i>Fase Vapor</i> | 27 |
| 2.2 – <i>Simulação Computacional</i> | 32 |
| 2.3 – PLANEJAMENTO FATORIAL | 34 |
| 2.4 – DESCRIÇÃO DO PROCESSO | 37 |
| 2.4.1 – <i>Produção Contínua de Cachaça</i> | 38 |
| 2.4.2 – <i>Produção de Álcool Hidratado</i> | 40 |
| CAPÍTULO 3. MATERIAIS E MÉTODOS..... | 47 |
| 3.1 – EQUILÍBRIO DE FASE DOS COMPONENTES ENVOLVIDOS..... | 47 |
| 3.2 – ESCOLHA DA EQUAÇÃO REPRESENTATIVA DA FASE VAPOR..... | 48 |
| 3.3 – AJUSTE DOS PARÂMETROS DE INTERAÇÃO TERMODINÂMICA..... | 48 |
| 3.4 – SIMULAÇÃO E OTIMIZAÇÃO DA DESTILAÇÃO ALCOÓLICA..... | 50 |
| 3.4.1 – <i>Planejamento experimental</i> | 53 |
| 3.4.2 – <i>Simulação da Planta de Produção de Álcool Neutro</i> | 54 |
| 3.5 – SIMULAÇÃO DA PRODUÇÃO CONTÍNUA DE CACHAÇA..... | 59 |
| CAPÍTULO 4. RESULTADOS E DISCUSSÕES..... | 63 |
| 4.1 – EQUILÍBRIO DE FASE DOS COMPONENTES ENVOLVIDOS..... | 63 |

| | |
|-----------------------------------------------------------------------------|------------|
| 4.2 - ESCOLHA DA EQUAÇÃO REPRESENTATIVA DA FASE VAPOR | 68 |
| 4.3 – AJUSTE DOS PARÂMETROS DE INTERAÇÃO TERMODINÂMICA..... | 72 |
| 4.4 – PRODUÇÃO DE ÁLCOOL HIDRATADO..... | 76 |
| 4.4.1 - <i>Análise do Teor de Etanol na Vinhaça / Flegmaça (CEVF)</i> | 81 |
| 4.4.2 - <i>Análise do Teor de Etanol no Destilado</i> | 82 |
| 4.4.3 - <i>Análise do Consumo de Vapor no sistema</i> | 87 |
| 4.4.4 - <i>Análise da Recuperação de Etanol</i> | 92 |
| 4.4.5 - <i>Determinação das condições ótimas de trabalho</i> | 97 |
| 4.4.6 - <i>Análise do sistema simulado</i> | 102 |
| 4.4.7 - <i>Influência do álcool de segunda</i> | 112 |
| 4.4.8 - <i>Álcool Pasteurizado</i> | 114 |
| 4.4.9 - <i>Álcool Neutro</i> | 116 |
| 4.5 – PRODUÇÃO CONTÍNUA DE CACHAÇA | 125 |
| CAPÍTULO 5. SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS..... | 135 |
| CAPÍTULO 6. CONCLUSÕES..... | 139 |
| BIBLIOGRAFIA | 143 |
| APÊNDICE 1..... | 151 |
| APÊNDICE 2..... | 157 |
| APÊNDICE 3..... | 163 |
| APÊNDICE 4..... | 169 |
| APÊNDICE 5..... | 173 |
| APÊNDICE 6..... | 177 |

Lista de Tabelas

| | |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| TABELA 1 – ESTIMATIVA DA PRODUÇÃO DE ÁLCOOL NO BRASIL – SAFRA 2007/2008 | 4 |
| TABELA 2 – ESPECIFICAÇÃO TÉCNICA DO AEAC E AEHC | 5 |
| TABELA 3 - PADRÕES DE QUALIDADE DOS ÁLCOOIS COPERSUCAR..... | 7 |
| TABELA 4 - PADRÃO DE QUALIDADE DO ÁLCOOL NEUTRO – USINA ESTER..... | 8 |
| TABELA 5 - PADRÃO DE QUALIDADE DA CACHAÇA | 10 |
| TABELA 6 – PRINCIPAIS COMPONENTES DO VINHO INDUSTRIAL..... | 23 |
| TABELA 7 - COMPOSIÇÃO DO VINHO - ÁLCOOL HIDRATADO..... | 52 |
| TABELA 8 – NÍVEIS DAS VARIÁVEIS INDEPENDENTES PARA O PLANEJAMENTO FRACIONADO $2^{(11-7)}$ | 54 |
| TABELA 9 - ESPECIFICAÇÃO DA COLUNA DE HIDROSSELEÇÃO | 57 |
| TABELA 10 - ESPECIFICAÇÃO DA COLUNA DE RETIFICAÇÃO..... | 57 |
| TABELA 11 - ESPECIFICAÇÃO DA COLUNA DEMETILADORA | 58 |
| TABELA 12 – COMPOSIÇÃO DO VINHO - PRODUÇÃO CONTÍNUA DE CACHAÇA | 60 |
| TABELA 13 – COMPARAÇÃO ENTRE AS DIVERSAS EQUAÇÕES DE ESTADOS PARA O BINÁRIO ÁGUA(1) – ÁCIDO ACÉTICO (2) – DADOS EXPERIMENTAIS ISOTÉRMICOS A 323,15 K..... | 69 |
| TABELA 14 – COMPARAÇÃO ENTRE AS DIVERSAS EQUAÇÕES DE ESTADOS PARA O BINÁRIO PROPANOL(1) – ÁCIDO ACÉTICO (2) – DADOS EXPERIMENTAIS ISOBÁRICOS A 760 MMHG | 70 |
| TABELA 15 – DESVIOS MÉDIOS DOS BINÁRIOS, CONTENDO ÁCIDO ACÉTICO, EM RELAÇÃO AOS DADOS EXPERIMENTAIS..... | 71 |
| TABELA 16 – PARÂMETROS DA EQUAÇÃO DE ANTOINE ESTENDIDA | 73 |
| TABELA 17 – DADOS EXPERIMENTAIS ISOBÁRICOS PARA O SISTEMA ETANOL (1) - ÁLCOOL ISOAMÍLICO (2), A 760 MMHG | 74 |
| TABELA 18 – DADOS EXPERIMENTAIS ISOBÁRICOS PARA O SISTEMA ACETONA (1) – ACETATO DE ETILA (2), A 760 MMHG..... | 75 |
| TABELA 19 – MATRIZ DO PLANEJAMENTO FRACIONADO $2^{(11-7)}$ | 77 |
| TABELA 20 – EFEITO DAS VARIÁVEIS SOBRE AS RESPOSTAS CEVF E CED | 78 |
| TABELA 21 – EFEITO DAS VARIÁVEIS SOBRE AS RESPOSTAS CV E RE..... | 78 |
| TABELA 22 – NÍVEIS DAS VARIÁVEIS INDEPENDENTES USADAS NO PLANEJAMENTO COMPLETO (DCCR) | 79 |
| TABELA 23 – MATRIZ DO PLANEJAMENTO COMPLETO (DCCR) 2^3 | 80 |
| TABELA 24 – EFEITOS DAS VARIÁVEIS INDEPENDENTES SOBRE A CEVF..... | 81 |
| TABELA 25 – RESULTADOS DA ANÁLISE DE VARIÂNCIA (ANOVA) PARA CEVF..... | 81 |
| TABELA 26 - EFEITOS DAS VARIÁVEIS INDEPENDENTES SOBRE A CED..... | 83 |
| TABELA 27 - RESULTADOS DA ANÁLISE DE VARIÂNCIA (ANOVA) PARA CED..... | 83 |
| TABELA 28 - EFEITOS DAS VARIÁVEIS INDEPENDENTES SOBRE A CV | 87 |
| TABELA 29 - RESULTADOS DA ANÁLISE DE VARIÂNCIA (ANOVA) PARA CV..... | 87 |

| | |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| <i>TABELA 30 - EFEITOS DAS VARIÁVEIS INDEPENDENTES SOBRE A RE</i> | <i>93</i> |
| <i>TABELA 31 - RESULTADOS DA ANÁLISE DE VARIÂNCIA (ANOVA) PARA RE</i> | <i>93</i> |
| <i>TABELA 32 – CONDIÇÃO ÓTIMA DE TRABALHO DAS COLUNAS DO PROCESSO DE DESTILAÇÃO ALCOÓLICA.....</i> | <i>98</i> |
| <i>TABELA 33 – RESULTADOS ÓTIMOS PARA AS RESPOSTAS ESTUDADAS</i> | <i>98</i> |
| <i>TABELA 34 – COMPARAÇÃO ENTRE ÁLCOOL OBTIDO PELA SIMULAÇÃO E OS DIVERSOS PADRÕES DE QUALIDADE CONSIDERADOS</i> | <i>101</i> |
| <i>TABELA 35 - ESPECIFICAÇÃO PARA O ÁLCOOL NEUTRO PADRÃO AMERICANO</i> | <i>117</i> |
| <i>TABELA 36 - COMPARAÇÃO DO ÁLCOOL NEUTRO SIMULADO COM O PADRÃO DA USINA ESTER</i> | <i>125</i> |

Lista de Figuras

| | |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <i>FIGURA 1 – DIMERIZAÇÃO DO ÁCIDO ACÉTICO.....</i> | <i>29</i> |
| <i>FIGURA 2 - CONFIGURAÇÃO TÍPICA PARA PRODUÇÃO DE CACHAÇA POR SISTEMA CONTÍNUO.....</i> | <i>39</i> |
| <i>FIGURA 3 - COLUNA DE DESTILAÇÃO ALCOÓLICA – CONFIGURAÇÃO AB.....</i> | <i>40</i> |
| <i>FIGURA 4 - COLUNA DE DESTILAÇÃO ALCOÓLICA – CONFIGURAÇÃO ABB₁.....</i> | <i>41</i> |
| <i>FIGURA 5 - COLUNA DE DESTILAÇÃO ALCOÓLICA – CONFIGURAÇÃO INDUSTRIAL.....</i> | <i>45</i> |
| <i>FIGURA 6 – CONFIGURAÇÃO SIMULADA NO ASPEN PLUS PARA PRODUÇÃO DE ÁLCOOL HIDRATADO.....</i> | <i>51</i> |
| <i>FIGURA 7 – CONFIGURAÇÃO DE COLUNAS SIMULADAS NO ASPEN PLUS PARA PRODUÇÃO DE ÁLCOOL NEUTRO.....</i> | <i>58</i> |
| <i>FIGURA 8 - CONFIGURAÇÃO SIMULADA PARA PRODUÇÃO DE CACHAÇA - SEM DEGASAGEM.....</i> | <i>59</i> |
| <i>FIGURA 9 - CONFIGURAÇÃO SIMULADA PARA PRODUÇÃO DE CACHAÇA - COM DEGASAGEM.....</i> | <i>61</i> |
| <i>FIGURA 10 – CURVA DE EQUILÍBRIO LÍQUIDO-VAPOR ETANOL-ÁGUA.....</i> | <i>65</i> |
| <i>FIGURA 11 - VOLATILIDADE DOS DIFERENTES ÁLCOOIS PRESENTES NO VINHO EM FUNÇÃO DO TEOR DE ETANOL LÍQUIDO.....</i> | <i>65</i> |
| <i>FIGURA 12 - VOLATILIDADE RELATIVA DOS DIFERENTES ÁLCOOIS PRESENTES NO VINHO EM RELAÇÃO AO ETANOL.....</i> | <i>66</i> |
| <i>FIGURA 13 - VOLATILIDADE DO ACETALDEÍDO E ACETATO DE ETILA EM FUNÇÃO DO TEOR DE ETANOL LÍQUIDO.....</i> | <i>66</i> |
| <i>FIGURA 14 - VOLATILIDADE RELATIVA DO ACETALDEÍDO E ACETATO DE ETILA EM RELAÇÃO AO ETANOL.....</i> | <i>67</i> |
| <i>FIGURA 15 - VOLATILIDADE DO ÁCIDO ACÉTICO EM FUNÇÃO DO TEOR DE ETANOL LÍQUIDO.....</i> | <i>67</i> |
| <i>FIGURA 16 - VOLATILIDADE RELATIVA DO ÁCIDO ACÉTICO EM RELAÇÃO AO ETANOL.....</i> | <i>68</i> |
| <i>FIGURA 17 - COMPARAÇÃO ENTRE AS DIVERSAS EQUAÇÕES DE ESTADO PARA PREDIÇÃO DO EQUILÍBRIO NA FASE VAPOR DO SISTEMA ÁGUA (1) - ÁCIDO ACÉTICO (2).....</i> | <i>70</i> |
| <i>FIGURA 18 - COMPARAÇÃO ENTRE AS DIVERSAS EQUAÇÕES DE ESTADO PARA PREDIÇÃO DO EQUILÍBRIO NA FASE VAPOR DO SISTEMA PROPANOL(1) - ÁCIDO ACÉTICO (2).....</i> | <i>71</i> |
| <i>FIGURA 19 - EQUILÍBRIO LÍQUIDO-VAPOR PARA O SISTEMA ETANOL (1) – ÁLCOOL ISOAMÍLICO (2) A 760 MMHG.....</i> | <i>74</i> |
| <i>FIGURA 20 - EQUILÍBRIO LÍQUIDO-VAPOR PARA O SISTEMA ACETONA (1) – ACETATO DE ETILA (2) A 760 MMHG.....</i> | <i>75</i> |
| <i>FIGURA 21 - TESTE PARA DETERMINAÇÃO DOS NÍVEIS DA VAH NO DCCR.....</i> | <i>80</i> |
| <i>FIGURA 22 - VALORES PREVISTOS PELO MODELO EM FUNÇÃO DOS VALORES OBSERVADOS NAS SIMULAÇÕES PARA CEVF.....</i> | <i>82</i> |

| | |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| <i>FIGURA 23 - VALORES PREVISTOS PELO MODELO EM FUNÇÃO DOS VALORES OBSERVADOS NAS SIMULAÇÕES PARA CED</i> | 84 |
| <i>FIGURA 24 - SUPERFÍCIE DE RESPOSTA PARA CED EM FUNÇÃO DE VAH E NBB</i> | 85 |
| <i>FIGURA 25 - CURVA DE CONTORNO PARA CED EM FUNÇÃO DE NBB E VAH</i> | 85 |
| <i>FIGURA 26 - SUPERFÍCIE DE RESPOSTA PARA CED EM FUNÇÃO DE VAH E RRB</i> | 86 |
| <i>FIGURA 27 - CURVA DE CONTORNO PARA CED EM FUNÇÃO DE RRB E VAH</i> | 86 |
| <i>FIGURA 28 - VALORES PREVISTOS PELO MODELO EM FUNÇÃO DOS VALORES OBSERVADOS NAS SIMULAÇÕES PARA CV</i> | 88 |
| <i>FIGURA 29 - SUPERFÍCIES DE RESPOSTA PARA CV EM FUNÇÃO DE RRB E NBB</i> | 89 |
| <i>FIGURA 30 - CURVA DE CONTORNO PARA CV EM FUNÇÃO DE RRB E NBB</i> | 89 |
| <i>FIGURA 31 - SUPERFÍCIE DE RESPOSTA PARA CV EM FUNÇÃO DE VAH E NBB</i> | 90 |
| <i>FIGURA 32 - CURVA DE CONTORNO PARA CV EM FUNÇÃO DE VAH E NBB</i> | 90 |
| <i>FIGURA 33 - SUPERFÍCIE DE RESPOSTA PARA CV EM FUNÇÃO DE VAH E RRB</i> | 91 |
| <i>FIGURA 34 - CURVA DE CONTORNO PARA CV EM FUNÇÃO DE VAH E RRB</i> | 91 |
| <i>FIGURA 35 - VALORES PREVISTOS PELO MODELO EM FUNÇÃO DOS VALORES OBSERVADOS NAS SIMULAÇÕES PARA RE</i> | 94 |
| <i>FIGURA 36 - SUPERFÍCIE DE RESPOSTA PARA RE EM FUNÇÃO DE RRB E NBB</i> | 94 |
| <i>FIGURA 37 - CURVA DE CONTORNO PARA RE EM FUNÇÃO DE RRB E NBB</i> | 95 |
| <i>FIGURA 38 - SUPERFÍCIE DE RESPOSTA PARA RE EM FUNÇÃO DE VAH E NBB</i> | 95 |
| <i>FIGURA 39 - CURVA DE CONTORNO PARA RE EM FUNÇÃO DE VAH E NBB</i> | 96 |
| <i>FIGURA 40 - SUPERFÍCIE DE RESPOSTA PARA RE EM FUNÇÃO DE VAH E RRB</i> | 96 |
| <i>FIGURA 41 - CURVA DE CONTORNO PARA RE EM FUNÇÃO DE VAH E RRB</i> | 97 |
| <i>FIGURA 42 - PERFIL DE TEMPERATURA DA COLUNA AA1D</i> | 102 |
| <i>FIGURA 43 - PERFIL DE CONCENTRAÇÃO DA FASE VAPOR DA COLUNA AA1D - ETANOL E ÁGUA</i> | 103 |
| <i>FIGURA 44 - PERFIL DE CONCENTRAÇÃO DA FASE LÍQUIDA DA COLUNA AA1D - ETANOL E ÁGUA</i> | 104 |
| <i>FIGURA 45 - PERFIL DE CONCENTRAÇÃO DA FASE VAPOR DA COLUNA AA1D - COMPONENTES VOLÁTEIS E ÁCIDO ACÉTICO</i> | 104 |
| <i>FIGURA 46 - PERFIL DE CONCENTRAÇÃO DA FASE LÍQUIDA DA COLUNA AA1D - COMPONENTES VOLÁTEIS E ÁCIDO ACÉTICO</i> | 105 |
| <i>FIGURA 47 - PERFIL DE CONCENTRAÇÃO DA FASE VAPOR DA COLUNA AA1D - ÁLCOOIS SUPERIORES</i> | 105 |
| <i>FIGURA 48 - PERFIL DE CONCENTRAÇÃO DA FASE LÍQUIDA DA COLUNA AA1D - ÁLCOOIS SUPERIORES</i> | 106 |
| <i>FIGURA 49 - PERFIL DE TEMPERATURA DA COLUNA BB1</i> | 109 |
| <i>FIGURA 50 - PERFIL DE CONCENTRAÇÃO DA FASE LÍQUIDA DA COLUNA BB1 - ETANOL E ÁGUA</i> | 109 |
| <i>FIGURA 51 - PERFIL DE CONCENTRAÇÃO DA FASE VAPOR DA COLUNA BB1 - ETANOL E ÁGUA</i> | 110 |

| | |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| <i>FIGURA 52 - PERFIL DE CONCENTRAÇÃO DA FASE VAPOR DA COLUNA BB1 - COMPONENTES VOLÁTEIS E ÁCIDO ACÉTICO.....</i> | 110 |
| <i>FIGURA 53 - PERFIL DE CONCENTRAÇÃO DA FASE LÍQUIDA DA COLUNA BB1 - COMPONENTES VOLÁTEIS E ÁCIDO ACÉTICO.....</i> | 111 |
| <i>FIGURA 54 - PERFIL DE CONCENTRAÇÃO DA FASE VAPOR DA COLUNA BB1 - ÁLCOOIS SUPERIORES</i> | 111 |
| <i>FIGURA 55 - - PERFIL DE CONCENTRAÇÃO DA FASE LÍQUIDA DA COLUNA BB1 - ÁLCOOIS SUPERIORES....</i> | 112 |
| <i>FIGURA 56 - VARIAÇÃO DO TEOR DOS MINORITÁRIOS E DA GRADUAÇÃO ALCOÓLICA DO HIDRATADO EM FUNÇÃO DA VAZÃO DE ÁLCOOL DE SEGUNDA</i> | 114 |
| <i>FIGURA 57 - COMPARAÇÃO ENTRE AS CONCENTRAÇÕES DOS COMPONENTES VOLÁTEIS PARA ÁLCOOL PASTEURIZADO E NÃO PASTEURIZADO</i> | 115 |
| <i>FIGURA 58 - PERFIL DE CONCENTRAÇÃO ALCOÓLICA PARA A COLUNA DE HIDROSSELEÇÃO</i> | 118 |
| <i>FIGURA 59 - PERFIL DE CONCENTRAÇÃO DOS COMPOSTOS VOLÁTEIS NA COLUNA DE HIDROSSELEÇÃO.....</i> | 119 |
| <i>FIGURA 60 - PERFIL DE CONCENTRAÇÃO DOS ÁLCOOIS SUPERIORES NA COLUNA DE HIDROSSELEÇÃO....</i> | 119 |
| <i>FIGURA 61 - PERFIL DE CONCENTRAÇÃO DO PROPANOL NA COLUNA DE HIDROSSELEÇÃO.....</i> | 120 |
| <i>FIGURA 62 - PERFIL DE CONCENTRAÇÃO ALCOÓLICA NA COLUNA DE RETIFICAÇÃO.....</i> | 121 |
| <i>FIGURA 63 - PERFIL DE CONCENTRAÇÃO DO METANOL NA COLUNA DE RETIFICAÇÃO.....</i> | 121 |
| <i>FIGURA 64 - PERFIL DE CONCENTRAÇÃO DOS ÁLCOOIS SUPERIORES NA COLUNA DE RETIFICAÇÃO</i> | 122 |
| <i>FIGURA 65 - PERFIL DE CONCENTRAÇÃO DE ETANOL NA COLUNA DEMETILADORA</i> | 123 |
| <i>FIGURA 66 - PERFIL DE CONCENTRAÇÃO DOS ÁLCOOIS SUPERIORES NA COLUNA DEMETILADORA.....</i> | 124 |
| <i>FIGURA 67 - PERFIL DE CONCENTRAÇÃO DO METANOL NA COLUNA DEMETILADORA</i> | 124 |
| <i>FIGURA 68 - GRADUAÇÃO ALCOÓLICA DA CACHAÇA EM FUNÇÃO DA RAZÃO DE REFLUXO E VAZÃO DE DESTILADO.....</i> | 126 |
| <i>FIGURA 69 - PERDA DE ETANOL PELA VINHAÇA EM FUNÇÃO DA RAZÃO DE REFLUXO E VAZÃO DE DESTILADO.....</i> | 127 |
| <i>FIGURA 70 - TEOR DE ACETALDEÍDO E ACETATO DE ETILA NA CACHAÇA EM FUNÇÃO DA VAZÃO DE DESTILADO.....</i> | 128 |
| <i>FIGURA 71 – TEOR DE ÁLCOOL ISOAMÍLICO E ÁLCOOIS SUPERIORES TOTAIS NA CACHAÇA COMO FUNÇÃO DA VAZÃO DE DESTILADO.....</i> | 129 |
| <i>FIGURA 72 - TEOR DE ÁCIDO ACÉTICO NA CACHAÇA EM FUNÇÃO DA RAZÃO DE REFLUXO E VAZÃO DE DESTILADO.....</i> | 129 |
| <i>FIGURA 73 - TEOR DE ACETALDEÍDO E ACETATO DE ETILA NA CACHAÇA EM FUNÇÃO DA DEGASAGEM</i> | 132 |
| <i>FIGURA 74 - GRADUAÇÃO ALCOÓLICA DA CACHAÇA EM FUNÇÃO DA DEGASAGEM</i> | 133 |
| <i>FIGURA 75 - PERDA DE ETANOL NA DEGASAGEM COMO FUNÇÃO DA DEGASAGEM.....</i> | 133 |
| <i>FIGURA 76 - CONFIGURAÇÃO ALTERNATIVA PARA A PRODUÇÃO DE CACHAÇA POR MEIO CONTÍNUO</i> | 136 |

RESUMO

Do processo de industrialização da cana-de-açúcar, obtêm-se diversos produtos de importância econômica para o país como o álcool (anidro e hidratado) e a cachaça. Com o advento do PROÁLCOOL, a produção alcooleira ganhou um grande impulso, fazendo com que o país, em pouco tempo, se tornasse o maior produtor e exportador mundial de álcool combustível. Levando-se em conta a importância econômica do etanol, bem como a grande aceitabilidade da cachaça no mercado externo e interno, esse trabalho tem por objetivo estudar, por simulação computacional, um sistema típico de produção de álcool hidratado e neutro, visando a otimização do primeiro, bem como a produção de cachaça por meio contínuo. Todo o trabalho foi conduzido com auxílio do simulador comercial *Aspen Plus 12.1*. Tanto para a simulação da produção de álcool hidratado como de cachaça, foi considerado um vinho com uma grande quantidade de componentes, a fim de representar, o mais fielmente possível, o processo industrial. Com o auxílio da ferramenta de planejamento experimental, buscou-se otimizar uma configuração industrial típica para produção de álcool hidratado. Variaram-se alguns parâmetros de controle das colunas envolvidas, identificando quais desses parâmetros eram estatisticamente significativos, sendo os mesmo utilizados em seguida em um planejamento experimental completo. Como resultado, não se verificou grandes diferenças em relação à configuração padrão, obtendo-se um álcool com 93,1 %, em massa, de teor alcoólico; 96,96 % de recuperação de etanol como álcool de primeira e 2,82 % como álcool de segunda; 105 mg/kg de teor de etanol na flegmaça e vinhaça e um consumo total de vapor de 2,02 kg de vapor por litro de álcool produzido. Posteriormente, investigou-se a produção de álcool neutro, produto utilizado na indústria de alimentos, a partir da planta otimizada de álcool hidratado. No que se refere à produção contínua de cachaça, foi estudada a influência do refluxo e da vazão de cachaça na coluna, sobre os principais contaminantes da mesma, além de se estudar o papel da degasagem no controle de qualidade da bebida.

ABSTRACT

The sugar cane has a key role in the Brazilian economy. In the process of industrialization of this product, it is possible to get a large number of products of fundamental economic importance like sugar, alcohol (anhydrous and hydrated) and Cachaça. With the advent of PROALCOOL, in the seventies and eighties, the production of alcohol grew to the point of making Brazil the world largest producer and exporter of this fuel. Nowadays, with the global call for the design of an alternative fuel to oil, the production of alcohol gains an even greater weight in the Brazilian economy. Bearing in mind the economic importance of ethanol, and the large acceptability of cachaça in the external and internal market, this work aims to study, by computer simulation, a typical system for the production of hydrated alcohol and neutral alcohol, with the objective of optimization of the process for hydrated alcohol, and study the production of cachaça by continuous distillation. All the work was conducted with the help of the commercial simulator *Aspen Plus 12.1*. Both for the simulation of the production of hydrated alcohol as cachaça, a wine was considered with a lot of minor components, in order to represent, as faithfully as possible, the industrial process. With the aid of the tool of experimental design, some parameters for control of the columns involved, as number of trays, reflux ratio was investigated being selected those parameters which showed statistically significant for a full experimental planning. As a result, wasn't find big differences in relation of default configuration, obtaining a product with 93.1% by weight of ethanol concentration; 97 % of ethanol recovery as first quality alcohol and 2,86 % as second quality alcohol; 105 mg/kg of concentration of ethanol in flegmaça and stillage, and a total consumption of steam 2.02 kg of steam per liter of alcohol produced. After it, was investigated the production of neutral alcohol, a product used in the manufacturing of alcoholic bevarages. For the continuous production of cachaça, it was studied the influence of reflux and the flow of cachaça on the main contaminants of this product. In addition, it was studied the role of degasing in quality control of cachaça.

Capítulo 1. Introdução

O Brasil é hoje o maior produtor mundial de cana-de-açúcar. Segundo a Companhia Nacional de Abastecimento (CONAB), órgão ligado ao Ministério da Agricultura, a previsão para a safra 2007/2008, cuja colheita iniciou-se em abril de 2007 e findará em novembro do mesmo ano, sendo comercializada em 2008, será de aproximadamente 547,2 milhões de toneladas, superando em 15,2 % a safra 2006/2007. Desse total, a indústria sucroalcooleira irá absorver 86,47 %, ou seja, algo em torno de 473,16 milhões de toneladas, enquanto o restante, 13,53 % (74,02 milhões de toneladas), será destinado para a produção de cachaça, alimentação animal, sementes e outros fins.

Em matéria publica no site PORTAL DO AGRONEGÓCIO, em novembro de 2006, Eduardo Pereira de Carvalho, presidente da UNICA (União da Agroindústria canavieira de São Paulo) prevê um crescimento de aproximadamente 55 % na produção de cana-de-açúcar, no período de 2006 a 2011. Segundo ele, isso fará com que a produção nacional chegue a 730 milhões de toneladas, alavancada, principalmente, pelas constantes altas do petróleo, impulsionando a produção de álcool combustível e outros produtos derivados da cana.

A criação de um cenário, tanto externo como interno, tão favorável à produção de cana-de-açúcar e seus derivados, propicia e, de certa forma, impõem, uma necessidade de novas linhas de pesquisas e aprimoramento das tecnologias já conhecidas. É nesse sentido que esse trabalho visa estudar a influência dos contaminantes no processo de produção de álcool hidratado com padrão de qualidade superior, bem como apresentar de forma mais clara o processo de produção de cachaça por via contínua.

1.1 – Produção de Álcool Combustível

Como conseqüência das crises do petróleo e devida à necessidade de substituição do mesmo, criou-se no país, em 1975, o Programa Nacional do Álcool – PROALCOOL, "oficializando" o etanol como combustível em veículos leves.

Desde a implantação deste programa, a produção de álcool no Brasil foi marcada por uma trajetória pontuada por altos e baixos, apresentando seu auge nos anos 80, e posterior declínio, devido a crises de abastecimento (Santos et al., 2000).

A década e meia, compreendida entre 1973 e 1986, foi marcada pelos “choques do petróleo” e seus corolários. Com o primeiro choque, em 1973, a importação de petróleo passou de 769 milhões de dólares para 2.962 milhões de dólares em 1974. Já com o segundo choque, em 1979, essas importações passam para 10.200 milhões de dólares, causando uma desestruturação da economia brasileira, que passou a conviver com uma dívida externa líquida de 46.935 milhões de dólares. Com esse panorama desfavorável, era necessário criar alternativas para a substituição do petróleo na economia brasileira. É neste cenário que nasce o PROALCOOL, promovendo o aparecimento de inúmeras destilarias no país, gerando um “boom” na produção alcooleira, fazendo com que o Brasil passasse a ser, em pouquíssimo tempo, o maior produtor mundial de álcool combustível (Magalhães et al., 1991).

SANTOS et al. (2000) explicam que, como primeira meta, o programa visava chegar a uma produção de 3 bilhões de litros em 1980, contando para isso com um grande incentivo governamental, que subsidiou a produção, além de fazer concessões fiscais. Com o segundo choque do petróleo em 1979, o governo inicia a segunda fase do PROALCOOL, objetivando uma produção de aproximadamente 8 bilhões de litros em 5 anos. O grande objetivo do governo era aumentar substancialmente a produção de alimentos e gêneros rurais exportáveis, transferindo para a agricultura a responsabilidade de sanar as dívidas brasileiras contraídas com os choques do petróleo.

Para NEIVA (1987), o governo considerou como positivo os resultados da primeira década do PROALCOOL. Basicamente devido à criação de uma fonte nova de energia, muito importante do ponto de vista estratégico, com amplo domínio de produção pelo Brasil. A autora destaca também que, nessa primeira década, houve uma considerável melhoria ambiental nos grandes centros, uma vez que a queima do etanol é bem menos prejudicial ao meio ambiente do que a

queima da gasolina, além da geração de um grande número de empregos nos centros produtores de cana e álcool.

A partir de 1986, o programa começa a entrar em colapso devido principalmente a estabilização do preço do petróleo no mercado mundial, fazendo com que a produção de etanol ficasse esquecida na economia brasileira. Esse cenário começa a mudar novamente a partir dos anos 2000, com a nova elevação do preço dos derivados de petróleo e com a grande preocupação com os efeitos dos combustíveis fósseis na degradação do meio-ambiente (Atala, 2004).

1.1.1 – Tendências do mercado de Etanol

Para PAMPLONA (1984), a utilização do álcool no Brasil se dá como combustível automotivo, na forma de álcool hidratado ou anidro e, em menores proporções, nas indústrias químicas, farmacêuticas e de bebidas, na forma de álcool neutro. Apesar de antiga, essa informação permanece atual nos dias de hoje, uma vez que o grande objetivo da produção alcooleira no Brasil é a produção de álcool carburante, para substituição dos derivados do petróleo.

Segundo o site do PORTAL DO BIODIESEL (2006), o Brasil é o país mais avançado, do ponto de vista tecnológico, na produção e no uso do etanol como combustível, seguido pelos EUA. SOUZA (2006) cita que, mesmo tendo perdido a condição de maior produtor mundial de etanol combustível para os Estados Unidos em 2006, o Brasil continua sendo o maior exportador mundial, devido à geração de excedentes e preços mais competitivos, tendo amplas perspectivas de crescimento em sua produção.

De acordo com o segundo levantamento da produção de cana-de-açúcar e seus derivados, realizado pela CONAB em agosto de 2007, estima-se uma produção de 21,3 bilhões de litros de álcool para esta safra 2007/2008, superando em 21,9 % a safra anterior. A Tabela 1 resume a produção nacional de álcool para safra 2007/2008.

Essa produção é suficiente para abastecer o mercado interno e gerar excedentes para a exportação, fazendo assim com que o Brasil permaneça em primeiro lugar na exportação mundial de etanol.

Projeções do Departamento de Cana-Açúcar e Agroenergia, da Secretaria de Produção e Agroenergia, órgão ligado ao Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento, indicam que as exportações de álcool combustível devem ser de 3,6 bilhões/litros em 2007, ante 3,4 bilhões/litros de 2006.

Tabela 1 – Estimativa da produção de álcool no Brasil – Safra 2007/2008

| <i>Região</i> | <i>Álcool Anidro</i> | | <i>Álcool Hidratado</i> | | <i>Álcool Neutro</i> | |
|---------------------|----------------------|-----------------|-------------------------|-----------------|----------------------|-----------------|
| | <i>(em 1000 L)</i> | <i>% Brasil</i> | <i>(em 1000 L)</i> | <i>% Brasil</i> | <i>(em 1000 L)</i> | <i>% Brasil</i> |
| Norte | 46.769 | 0,54 | 26.693 | 0,21 | 215 | 0,94 |
| Nordeste | 983.394 | 11,46 | 905.950 | 7,14 | 16.557 | 72,66 |
| Centro-Oeste | 965.761 | 11,25 | 1.588.903 | 12,52 | - | - |
| Sudeste | 6.045.150 | 70,45 | 8.930.633 | 70,35 | 6.014 | 26,39 |
| Sul | 539.979 | 6,29 | 1.242.156 | 9,78 | - | - |
| Brasil | 8.581.051 | 100,00 | 12.694.335 | 100,00 | 22.786 | 100,00 |

Fonte: CONAB – Levantamento: agosto 2007

1.1.2 – Padrões de qualidade do álcool brasileiro

Como citado anteriormente, no Brasil a utilização do etanol se dá basicamente como combustível automotivo, e em menor escala como álcool neutro nas indústrias farmacêuticas, químicas e de bebidas. No que se refere ao álcool combustível, dois tipos são preferencialmente utilizados: Álcool Etílico Anidro combustível (AEAC), que é adicionado à gasolina na proporção de 25 %, e o Álcool Etílico Hidratado Combustível (AEHC), utilizado em carros a combustão exclusiva a álcool.

O padrão de qualidade dos diferentes tipos de álcool, mesmo aquele de uso exclusivo como carburante, envolve diversos aspectos além do grau alcoólico especificado. Itens como acidez, pH, condutividade elétrica, presença de contaminantes, alguns dos quais podem sofrer reações que diminuem a qualidade do produto durante o armazenamento, precisam ser considerados para se determinar a qualidade do álcool. A Resolução Nº 36, de 6.12.2005 – DOU 7.12.2005, da ANP, Agência Nacional do Petróleo, estabelece os padrões de qualidade para os álcoois carburantes no Brasil, como mostrado na Tabela 2.

Tabela 2 – Especificação técnica do AEAC e AEHC

| CARACTERÍSTICA | UNIDADE | ESPECIFICAÇÕES | |
|-----------------------------------------|-------------------|----------------|---------------|
| | | AEAC | AEHC |
| Aspecto | - | Límpido | Límpido |
| Cor | - | Incolor | Incolor |
| Acidez total (como ácido acético), máx. | mg/L | 30 | 30 |
| Condutividade elétrica, máx | µS/m | 500 | 500 |
| Massa específica a 20 °C | kg/m ³ | 791,5 máx. | 807,6 a 811,0 |
| Teor alcoólico | %INPM | 99,3 mín. | 92,6 a 93,8 |
| Potencial hidrogeniônico (pH) | - | - | 6,0 a 8,0 |
| Resíduo por evaporação, máx. | mg/100ml | - | 5 |
| Teor de hidrocarbonetos, máx. | %vol. | 3,0 | 3,0 |
| Íon Cloreto, máx. | mg/kg | - | 1 |
| Teor de etanol, mín. | %vol. | 99,6 | 95,1 |
| Íon Sulfato, máx. | mg/kg | - | 4 |
| Ferro, máx. | mg/kg | - | 5 |
| Sódio, máx. | mg/kg | - | 2 |
| Cobre, máx. | mg/kg | 0,07 | - |

Fonte: ANP

Com o aumento crescente da demanda de álcool, tanto para o mercado interno como para o externo, a preocupação com a qualidade do produto vem aumentando cada vez mais, principalmente para atender às exigências do mercado externo.

Matéria publicada no site IDEA ONLINE (2006), site especializado em cana de açúcar e seus derivados, indica que os principais importadores do álcool brasileiro são Índia, Estados Unidos, Coreia do Sul, Japão, Suécia, Holanda, Jamaica, Costa Rica, Nigéria, México e Canadá. A mesma matéria nos informa que o padrão de qualidade do álcool tipo exportação é, invariavelmente, definido pelo importador, cabendo ao produtor nacional adequar seu produto a esse padrão. Importadores como Coreia e Japão têm um padrão de qualidade muito próximo ao do álcool hidratado nacional, não sendo necessárias grandes modificações no processo produtivo. Já o álcool importado pela Europa possui

padrões de qualidade muito mais rigorosos que o produto nacional, necessitando assim de processos e controle de qualidade mais rigorosos. Dessa forma, o aperfeiçoamento do processo de destilação se torna cada vez mais importante, no sentido de produzir um álcool com qualidade superior ao atual (Tabela 2), fazendo com que o mesmo tenha a menor quantidade possível de contaminantes.

Algumas destilarias nacionais produzem álcool de qualidade superior ao álcool combustível. Dentre essas destilarias, pode-se destacar aquelas associadas à Copersucar que produzem álcool com padrões de qualidade próprios. Dentre esses álcoois podemos destacar três tipos de Álcool Hidratado, ou seja, o “Álcool H0”, muito semelhante ao padrão de álcool hidratado combustível, e dois álcoois de qualidade superiores, o “Álcool H1” e o “Álcool H2”, e os Álcoois Anidros A0, A1 e A2, cujas especificações podem ser vistas na Tabela 3.

Na mesma linha da Copersucar, a Usina Açucareira Ester S.A, produtora de álcool neutro ou extra fino, também possui sua própria especificação de qualidade, como mostrado na Tabela 4.

Tanto as especificações da Copersucar quanto as da Usina Ester serão utilizados nesse trabalho para comparação da qualidade do álcool obtido através das simulações.

Tabela 3 - Padrões de qualidade dos álcoois Copersucar

| Característica | Unidade | | Hidratado | | | Anidro | | |
|---------------------------------|---------|------|--------------------|---------------------|---------------------|-----------|-----------|-----------|
| | | | H0 | H1 | H2 | A0 | A1 | A2 |
| Teor Alcoólico ("INPM a 20 °C") | % m / m | mín. | 92,6 / 93,8 | 92,8 | 93,8 | 99,8 | 99,7 | 99,7 |
| Teor Alcoólico ("GL a 20 °C") | % v / v | mín. | - | 95,3 | 96,0 | - | - | - |
| Acidez Total | mg / L | máx. | 30 | 20 | 10 | 30 | 30 | 30 |
| Condutividade | uS / m | máx. | 500 | 500 | 500 | 500 | 500 | 500 |
| pH | - | - | 6,0 a 8,0 | 6,0 a 8,0 | 6,0 a 8,0 | 6,5 a 9,0 | 6,5 a 9,0 | 6,5 a 9,0 |
| Ferro | mg / kg | máx. | 5 | 5 | 5 | - | - | - |
| Sódio | mg / kg | máx. | 2 | 2 | 2 | - | - | - |
| Sulfato | mg / kg | máx. | 4 | 4 | 4 | 4 | 4 | 4 |
| Cloretos | mg / kg | máx. | 1 | 1 | 1 | - | 10 | 10 |
| Cobre | mg / kg | máx. | - | - | - | 0,07 | 0,07 | 0,07 |
| Nitrogênio | mg / kg | máx. | - | - | - | - | 1 | 1 |
| Fósforo | mg / L | máx. | - | - | - | - | 0,5 | 0,5 |
| Enxofre | mg / Kg | máx. | - | - | - | - | 10 | 10 |
| Aspecto | - | - | LI | LI | LI | LI | LI | LI |
| Cor Visual | - | - | - | - | INCOLOR | - | - | - |
| Alcalinidade | - | - | - | - | NEGATIVA | - | - | - |
| Mat. Não Volátil | mg / L | máx. | - | 30 | 15 | 30 | - | - |
| Acetaldeído | mg / L | máx. | - | 50 | 10 | - | - | - |
| Metanol | mg / L | máx. | - | 40 | 20 | - | 300 | 300 |
| Acetato Etila | mg / L | máx. | - | 120 | 80 | - | - | - |
| Isopropanol | mg / L | máx. | - | 20 | 5 | - | - | - |
| N-Propanol | mg / L | máx. | - | 180 | - | 300 | - | - |
| N-Butanol | mg / L | máx. | - | 10 | - | - | - | - |
| Isobutanol | mg / L | máx. | - | 120 | - | - | - | - |
| Acetal | mg / L | máx. | - | 100 | 50 | 450 | - | - |
| Isoamílico | mg / L | máx. | - | 200 | - | - | - | - |
| Alc. Superiores | mg / L | máx. | - | 400 | 50 | 750 | 750 | 750 |
| Benzeno UV | mg / kg | - | < 0,1 ¹ | < 0,1 ¹ | < 0,1 ¹ | - | - | - |
| Ciclohexano | mg / L | - | < 0,1 ¹ | < 0,1 ¹ | < 0,1 ¹ | 400 | - | - |
| Hidrocarbonetos | % v / v | - | < 1 ² | < 1 ² | < 1 ² | - | - | - |
| Hidrocarbonetos | - | - | - | - | AUSENTE | - | - | - |
| Crotonaldeído | mg / kg | - | - | < 0,5 ¹ | < 0,5 ¹ | - | - | - |
| Dioxano | mg / L | - | - | < 0,05 ¹ | < 0,05 ¹ | - | - | - |
| MEG | mg / L | máx. | - | 1,0 | 1,0 | - | - | - |
| DEG | mg / L | máx. | - | 1,0 | 1,0 | - | - | - |

Fonte: COPERSUCAR

(¹) - Abaixo do nível de detecção do método

(²) - Abaixo do nível de detecção do método NBR 13993

(LI) - Límpido e isento de impurezas

Tabela 4 - Padrão de qualidade do álcool neutro – Usina Ester

| Parâmetros | Especificação |
|----------------------------------|------------------|
| Massa específica a 20 °C, g/mL | 0,8071 (máximo) |
| Grau Alcoólico, % massa | 94 (mínimo) |
| Grau Alcoólico, °GL (v/v) | 96,1 (mínimo) |
| Acidez como Ácido Acético, mg/L | 10 (máximo) |
| pH | 5,5 - 7,5 |
| Condutividade, µS/m | 30 (máximo) |
| Teste Permanganato, min. a 15°C | 35 (máximo) |
| Aldeídos, mg/L | 5 (máximo) |
| Acetona, mg/L | 2 (máximo) |
| Metanol, mg/L | 10 (máximo) |
| Ésteres, mg/L | 5 (máximo) |
| Acetal, mg/L | 2 (máximo) |
| Crotonaldeído, mg/L | 1 (máximo) |
| Álcoois Superiores (total), mg/L | 5 (máximo) |
| N-propanol, mg/L | Não especificado |
| I-Butanol, mg/L | Não especificado |
| N-Butanol, mg/L | Não especificado |
| I-Amílico, mg/L | Não especificado |

Fonte: Usina Ester

1.2 – Produção de Cachaça

Segundo o site TONÉIS & CIA, a cachaça é uma bebida tipicamente brasileira e de origem paulista. Nasceu a partir da cana-de-açúcar trazida do sul da Ásia pelos portugueses, num engenho na Capitania de S. Vicente, por volta de 1540. Produzida com resíduos da fabricação de rapadura, era inicialmente chamada de garapa azeda. De meados do Século XVI até a metade do Século XVII, as “casas de cozer méis” – como eram chamados os alambiques – multiplicaram-se e a cachaça chegou até mesmo a ser moeda corrente para a compra de escravos na África.

No Século XIX e início do Século XX, a elite e a classe média, buscando enfatizar sua identificação com a cultura européia, desenvolveram um forte preconceito contra os hábitos e os costumes brasileiros, e com isso a cachaça passou a ser considerada uma bebida de baixa qualidade, destinada ao consumo das classes menos favorecidas. No entanto, com a Semana de Arte Moderna, em 1922, São Paulo começou a resgatar o prestígio dessa bebida típica brasileira. A cachaça passou a ser um símbolo da insubmissão à cultura européia. Como os

participantes do movimento eram intelectuais que freqüentavam a alta sociedade paulistana e, muitos deles, de famílias quatrocentonas, a cozinha brasileira e a cachaça foram inseridas novamente em solares das fazendas e palacetes urbanos de todo o país, principalmente dos estados de São Paulo e Minas Gerais.

Com o passar dos anos, essa bebida ganhou o mundo e é hoje apreciada em diversos países. Através do site do SESC-SP, pode-se ter uma dimensão da citação anterior. Para esse, a cachaça é hoje a segunda bebida mais consumida do país (cerca de 7 litros per capita por ano), perdendo apenas para a cerveja, e o terceiro destilado mais bebido do mundo, atrás apenas da vodca e do soju, uma bebida coreana à base de arroz, batata-doce e trigo, muito consumida na Ásia.

De acordo com o Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento, através da Instrução Normativa nº 13, de 29 de Junho de 2005, tecnicamente a cachaça é uma bebida destilada tipicamente brasileira, obtida através da destilação do mosto fermentado do caldo de cana-de-açúcar, podendo ter uma graduação alcoólica variável entre 38 °GL e 54 °GL em álcool a 20°C.

1.2.1 – O mercado da cachaça

O IBRAC, Instituto Brasileiro da Cachaça, órgão público com a finalidade de promover, organizar e regulamentar diversas atividades ligadas ao setor da cachaça no Brasil, mostra que o país possui capacidade instalada de produção de cachaça (empresas registradas) de aproximadamente 1,2 bilhões de litros ao ano. Atualmente, são mais de 40 mil produtores (4 mil marcas). As micro-empresas, ou empresas familiares, constituem grande parcela desse total. Suas atividades agropecuárias incluem a produção de milho, feijão, café, e leite, entre outras, e a produção de cachaça, responde por cerca de 50 % da renda da propriedade. Este setor é responsável por mais de 600 mil empregos, podendo chegar a 1,3 milhão, com um faturamento estimado em US\$ 600 milhões de dólares.

O mesmo IBRAC aponta que os estados brasileiros com maior destaque na produção da cachaça são: São Paulo (44 %), Pernambuco (12 %), Ceará (12 %), Minas Gerais (8 %) e Paraíba (8 %). Ainda, encontra-se produção significativa

de cachaça nos estados do Rio Grande do Sul, Santa Catarina, Paraná, Rio de Janeiro, Espírito Santo, Goiás, Mato Grosso do Sul, Tocantins, Bahia, Alagoas, Pernambuco e Piauí.

Atualmente, menos de 1 % do volume de cachaça produzido pelo Brasil é exportado. A base exportadora é formada de aproximadamente 140 empresas, em geral médias e grandes, que exportam para mais de 60 países. Em 2006, foram exportados mais de 11 milhões de litros, gerando uma receita de US\$ 14,4 milhões. Segundo os dados do Ministério do Desenvolvimento, Indústria e Comércio Exterior, os principais destinos das exportações brasileiras em 2006 foram Europa (Alemanha, Portugal, Espanha, França) e Estados Unidos.

1.2.2 – Padrão de qualidade da cachaça

A mesma Instrução Normativa nº 13, de 29 de Junho de 2005, do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento, mencionada anteriormente, estabelece os padrões de qualidade da cachaça, apresentados na Tabela 5.

Tabela 5 - Padrão de qualidade da cachaça

| Característica | Teor Máximo |
|-----------------------------------------------------------------------------|--------------------|
| Acidez Volátil, expressa em Ácido Acético, em mg / 100 mL de álcool anidro. | 150 |
| Ésteres, expresso em Acetato de Etila, em mg / 100 mL de álcool anidro | 200 |
| Aldeídos totais, expresso em Acetaldeído, em mg / 100 mL de álcool anidro | 30 |
| Soma de Furfural e Hidroximetilfurfural em, mg / 100 mL de álcool anidro | 5 |
| Álcoois Superiores, em mg / 100 mL de álcool anidro | 360 |

Fonte: MAPA

Além dos padrões mencionados acima, o teor de metanol não deve ultrapassar cerca de 0,250 mL por 100 mL de álcool anidro e a água utilizada em todo o processo de fabricação, deve seguir as normas estabelecidas para água potável.

A correta observação dos contaminantes presentes na bebida é de fundamental importância para a qualidade da mesma, mas principalmente, para a saúde do consumidor apreciador da cachaça. Isso porque os diversos compostos minoritários presentes nesse destilado podem trazer danos à saúde humana. NYKANEN (1986) e CABRAL et al. (2006) apresentam uma síntese dos principais

compostos secundários presentes em cachaças e bebidas destiladas em geral, apresentados a seguir:

- **Acidez**

Dentre os ácidos, produtos secundários da fermentação alcoólica, o ácido acético tem sido quantitativamente o principal componente da fração ácida das aguardentes, tendo sido expresso em acidez volátil. O levedo *Sacharomyces cerevisiae* na presença de oxigênio pode converter até 30 % do açúcar do mosto em ácido acético. Existe ainda os ácidos graxos que são produzidos durante o período de aeração das leveduras para a formação do mosto fermentativo, sendo esses altamente indesejáveis, porque seu arraste durante a destilação acarreta turvação e aromas desagradáveis na bebida. A alta acidez presente em aguardentes pode ser atribuída à contaminação da cana ou do próprio mosto fermentado por bactérias acéticas e outras, seja na estocagem da cana ou no próprio caldo de cana, fazendo com que parte do substrato sofra fermentação acética, elevando, assim, a acidez e diminuindo o rendimento da produção de etanol.

- **Aldeídos**

Podem ter origem como resultado da ação das leveduras durante estágios preliminares do processo de fermentação, principalmente o acetaldeído, que tende a desaparecer no final através de oxidação a ácido acético. São compostos muito voláteis, de odor penetrante, que afetam o aroma das bebidas alcólicas; são ainda, compostos intermediários da formação dos álcoois, sendo formados pela descarboxilação de oxo-ácidos, ou então pela oxidação dos respectivos álcoois, como ocorre com o furfural e o hidroximetilfurfural. A intoxicação por aldeídos pode levar a sérios problemas relacionados com o sistema nervoso central.

- **Ésteres**

O aroma típico, agradável, pungente e suave que a aguardente adquire com o envelhecimento, deve-se principalmente à formação de ésteres relativamente aromatizantes, os quais contribuem para a formação do buquê. São formados em reações de esterificação entre álcoois e ácidos carboxílicos durante

o processo oxidativo. O principal éster encontrado na cachaça é o acetato de etila que, em pequenas quantidades na aguardente, incorpora um aroma agradável de frutas; no entanto, em grandes quantidades, confere à cachaça um sabor indesejável e enjoativo.

- **Álcoois superiores**

São álcoois com mais de dois átomos de carbono, formados durante o processo oxidativo. São provenientes, em grande parte, das transformações dos aminoácidos durante o processo de fermentação. Os álcoois com até cinco átomos de carbono apresentam odores característicos (buquê) tradicionalmente associados com bebidas destiladas. Estes são responsáveis diretos pelo odor da bebida, possuindo aromas característicos, destacando-se os álcoois amílico e propílico, e seus respectivos isômeros. São formados a partir do desvio do metabolismo dos aminoácidos pelas leveduras, ocasião em que cetoácido envolvido é descarboxilado a aldeído, com posterior redução a álcool superior. Com o aumento do número de carbonos, o aroma modifica-se substancialmente e os álcoois tornam-se oleosos; alguns deles lembram fortemente aroma de flores. Esse óleo formado é chamado de óleo fúsel, o qual diminui o valor comercial e a qualidade da aguardente. Semelhante ao metanol e etanol esses álcoois também apresentam propriedades biológicas, sendo depressores do sistema nervoso central; entretanto, não provocam acidose nem lesão na retina.

- **Metanol**

O metanol é um álcool particularmente indesejável na aguardente. É originado da degradação da pectina, um polissacarídeo presente na cana-de-açúcar. A molécula de pectina é um composto formado pela associação de centenas de moléculas de ácido galacturônico, que possuem fragmentos de moléculas de metanol, as quais são liberadas durante o processo de fermentação. No organismo, o metanol é oxidado a ácido fórmico e posteriormente a CO_2 , provocando acidose grave (diminuição do pH sangüíneo), afetando o sistema respiratório, e podendo levar ao coma e até mesmo à morte.

Capítulo 2. Revisão Bibliográfica

Como citado anteriormente, os produtos derivados da cana-de-açúcar possuem um importante peso para a economia nacional, principalmente devida à produção de açúcar e álcool, e em menor escala, mas não menos importante, devido à produção de cachaça.

Segundo o site da AGÊNCIA PAULISTA DE TECNOLOGIA DOS AGRONEGÓCIOS (APTA), órgão público do estado de São Paulo que tem como objetivo procurar criar ou adaptar tecnologias que promovam o desenvolvimento dos agronegócios nas diversas regiões do Estado de São Paulo, a cachaça pode ser dividida em dois tipos: cachaça artesanal e cachaça industrial.

Artesanalmente, a produção de cachaça ocorre através da destilação do mosto fermentado de cana-de-açúcar, ou vinho, em regime de batelada, ou seja, todo o vinho é colocado ao mesmo tempo no equipamento (alambique), destila-se e, por fim, o equipamento é completamente esvaziado. Em função do grau de volatilidade, o destilado é dividido em três frações: "cabeça", que é a primeira fração, (5 % a 10 % do destilado total), e contém a maior parte do metanol e parte dos aldeídos e álcoois superiores; "coração", com teor alcoólico variável de 45 a 48 % em volume de etanol, a 20°C, é a fração nobre da destilação, isto é, a cachaça (80 % do destilado total); "cauda", é a terceira fração, que corresponde aos cerca de 10 % a 15 % finais do destilado total e contém ácidos voláteis e parte dos álcoois superiores, entre outros. O resíduo remanescente na caldeira do alambique é a vinhaça.

O alambique funciona como um reator químico, favorecendo a formação de alguns componentes voláteis do produto final. O cobre presente no condensador do alambique funciona como um catalisador, favorecendo a formação de aromas e buquês.

Na produção da cachaça industrial, a destilação é feita em colunas de aço inox, sem a separação das frações cabeça, coração e cauda. O volume de produção é maior, com fluxo contínuo, onde a todo momento entra no

equipamento o mosto fermentado (vinho) e sai um destilado bruto, com porcentagem alcoólica em torno de 47,5 %, em volume de etanol, a 20°C. Posteriormente, esse destilado é comercializado junto às standardizadoras, unidades industriais que realizam a mistura entre destilados de diferentes procedências, ajustando o teor alcoólico ao grau de consumo (geralmente entre 38 a 40 % em volume de etanol). O destilado recém obtido apresenta sabor seco e ardente e o aroma não é muito agradável, embora o produto esteja perfeitamente dentro das especificações legais e seja de boa qualidade tecnológica.

Portanto, a grande vantagem da cachaça artesanal em relação à industrial é o aroma e o buquê, enquanto a vantagem da cachaça industrial em relação a artesanal é a padronização do produto, requisito importante para uma bebida que começa a dar seus primeiros passos na exportação.

Com uma produção muito mais expressiva, principalmente nos dias atuais, está a produção alcooleira.

O aumento crescente da demanda de álcool tanto para o mercado interno como para o externo, bem como a grande aceitabilidade da cachaça fora do país, fez crescer no Brasil a preocupação com a qualidade do produto a ser produzido, principalmente para atender as exigências do mercado externo. Dessa forma, um bom entendimento do processo de destilação alcoólica, tanto para a produção alcooleira, quanto para a produção de cachaça, é de fundamental importância para a melhoria da qualidade dos mesmos. É nessa direção que a simulação computacional desses processos, objetivo de estudo desse trabalho, se torna uma ferramenta importantíssima para a melhoria dos padrões de qualidade dos produtos acima mencionados.

2.1 – Simulação dos Processos de Destilação Alcoólica

Destilação é um processo de separação física baseado na diferença de volatilidade entre as substâncias a serem separadas. Os processos de destilação alcoólica contínua, tanto para a produção dos diferentes tipos de álcoois quanto para a produção de cachaça, são realizados, no Brasil, em colunas de pratos ou

bandejas, contendo válvulas ou borbulhadores. Essas colunas de destilação podem ser divididas em duas regiões distintas. A primeira região, localizada entre o prato de alimentação e o topo da coluna, é conhecida como *seção enriquecedora* ou *seção retificadora*, onde a vazão de vapor ascendente é maior que o líquido descendente, fazendo com que esse vapor seja enriquecido do(s) componente(s) mais volátil(eis). A segunda região, localizada abaixo do prato de alimentação, sem a inclusão do mesmo, é conhecida como *seção de exaustão* ou *seção de esgotamento*, onde a vazão do líquido descendente se torna maior que o vapor ascendente, concentrando o(s) elemento(s) menos volátil(eis) no líquido descendente.

A simulação desse tipo de processo envolve a resolução de um sistema de equações contendo balanços de massa, de energia e relações de equilíbrio de fases. Uma síntese deste conjunto de equações é discutida nos itens a seguir:

2.1.1 – Balanço de Massa e Energia

Todo processo de simulação computacional está baseado na solução de equações que representem o processo desejado. Assim, para a simulação de qualquer processo de destilação contínua, deve-se lançar mão de um modelo capaz de representar, na íntegra, os balanços globais e por estágio, de massa e energia do sistema de destilação em questão.

Esse modelo baseia-se nas equações MESH, que é um método rigoroso capaz de descrever a coluna como um conjunto de equações matemáticas (Kister, 1992^a). A solução dessas equações possibilita determinar as condições de operação de uma coluna.

Estas equações definem completamente a coluna através de um balanço global de massa e de energia, além das equações de somatória que definem a composição das correntes de saída da coluna. Internamente à coluna, estas definem condições de equilíbrio de fase, composição estágio a estágio, balanço material e de energia em cada estágio. Sendo assim, as equações MESH convertem a coluna num conjunto de equações que devem ser satisfeitas para a

resolução da mesma.

As variáveis independentes dessas equações MESH são freqüentemente referenciadas como:

- Temperatura do estágio;
- Vazão interna de líquido e vapor;
- Composição do estágio ou vazão por componentes de líquido e vapor;

A seguir serão apresentadas as equações MESH que regem uma coluna de destilação, admitindo a idealidade dos estágios. Toda a discussão será baseada em KISTER (1992^a).

a) Equação da somatória

A equação da somatória nada mais é que a soma das frações molares de cada componente em cada estágio da coluna. Portanto ela nos diz que a soma das frações molares de líquido e vapor em cada estágio deve ser igual à unidade. Assim temos:

- Para o líquido:

$$\sum_{i=1}^c x_{ij} - 1 = 0 \quad (1)$$

- Para o vapor:

$$\sum_{i=1}^c y_{ij} - 1 = 0 \quad (2)$$

Onde o índice i representa um determinado elemento da mistura, o índice j representa o estágio analisado, x a fração molar do líquido, y a fração molar do vapor.

Para todas as outras equações a seguir, os índices e as variáveis serão as mesmas representadas aqui. Caso haja uma nova variável, a mesma será identificada.

b) Equação de Equilíbrio

A equação de equilíbrio líquido-vapor é dada por:

$$y_{ij} = K_{ij} x_{ij} \quad (3)$$

A constante de equilíbrio, K_{ij} , pode ser representada pela relação:

$$K_{ij} = \frac{\gamma_i P_i^{vp}}{\phi_i P} \quad (4)$$

São as equações de equilíbrio que sofrem as correções da não idealidade dos pratos da coluna, através da *Eficiência de Murphree*. Essas equações podem ser remodeladas, podendo ser escritas da seguinte forma (Kister, 1992^a):

$$y_{ij} = E_{MVij} K_{ij} x_{ij} + (1 - E_{MVij}) y_{ij+1} \quad (5)$$

Onde a Eficiência de Murphree E_{MVij} pode ser representada por:

$$E_{MVij} = \frac{y_{ij} - y_{ij+1}}{y_{ij}^* - y_{ij+1}} \quad (6)$$

Sendo y_{ij}^* é a composição do vapor se o vapor estivesse em equilíbrio com o líquido atual no estágio, e y_{ij} e y_{ij+1} são composições reais do vapor nos estágios correspondentes.

c) Balanço de componentes

O principal objetivo dos métodos rigorosos é resolver o balanço de componentes em uma coluna.

Para isso, a construção adequada das equações e a escolha correta do método numérico de resolução são de suma importância.

Para uma coluna genérica, com apenas uma corrente de alimentação, tem-se que o balanço global para o componente i , contando-se o número dos estágios do topo da coluna para sua base, é:

$$f_i - d_i - b_i - l_i \quad (7)$$

Onde f_i é a vazão molar do componente i na corrente de alimentação, d_i a vazão molar do componente i no destilado, b_i a vazão molar do componente i no produto de fundo e l_i é a vazão molar do componente i na corrente de retirada

lateral. Vale ressaltar que pode haver mais de uma retirada lateral ou mais de uma corrente de alimentação. Da mesma forma, pode-se equacionar o balanço de massa para um determinado estágio j da coluna. Assim temos:

$$v_{ij-1} + l_{ij+1} - v_{ij} - l_{ij} = 0 \quad (8)$$

Onde v_{ij-1} é a vazão molar do componente i no vapor do estágio $j-1$, l_{ij+1} é a vazão molar do componente i no líquido do estágio $j+1$, v_{ij} é a vazão molar do componente i no vapor do estágio j e l_{ij} é a vazão molar do componente i no líquido do estágio j .

Se o estágio em que se processa o balanço de massa for o estágio de alimentação, então teremos a adição da vazão molar do componente i da corrente alimentação. Assim tem-se:

$$v_{if-1} + l_{if+1} - l_{iF} - v_{if} - l_{if} = 0 \quad (9)$$

Onde l_{iF} é a vazão molar do componente i na corrente de alimentação da coluna. Se existir retirada lateral no estágio em questão, a vazão do componente deve ser subtraída do balanço acima, seja na fase vapor ou na fase líquida.

d) Balanço Material total de um estágio

O balanço material total de um estágio é feito da mesma forma que foi realizado para o balanço por componente. Assim tem-se:

$$V_{j+1} + L_{j-1} - V_j - L_j - W_j = 0 \quad (10)$$

Onde V_{j+1} é a vazão de vapor do estágio $j+1$, L_{j-1} é a vazão de líquido do estágio $j-1$, V_j é a vazão de vapor do estágio j , L_j a vazão de líquido do estágio j e W_j a vazão da retirada lateral no estágio j , normalmente expressas como vazões molares.

e) Equação do balanço de energia

As equações de balanço de energia são requeridas em qualquer método rigoroso existente. Assim, tem-se que o balanço de energia global da coluna é:

$$FH_F - DH_D - Bh_B - \sum WH_w + Q_R - Q_C = 0 \quad (11)$$

Onde F é a vazão de alimentação, H_F a entalpia da corrente de alimentação, D o destilado, H_D a entalpia do destilado, B a vazão do produto de fundo, H_B a entalpia do produto de fundo, W a vazão das retiradas laterais, H_W a entalpia da retirada lateral, Q_R o calor fornecido pelo refeedor, Q_C o calor retirado no condensador.

Da mesma forma, pode-se escrever o balanço de energia para um determinado estágio sem alimentação e retiradas laterais. Assim tem-se:

$$V_{j-1}H_{j+1} + L_{j-1}h_{j-1} - V_jH_j - L_jh_j = 0 \quad (12)$$

O balanço de energia não é necessariamente resolvido da mesma maneira como o balanço material por componente ou total. Com alguns métodos de solução, eles são simultaneamente resolvidos com outras equações MESH para obter as variáveis independentes da coluna. Já em outros métodos, eles são usados posteriormente para obter um novo conjunto de vazões.

2.1.2 – Equilíbrio Líquido-Vapor (ELV)

Conhecida as equações de balanço de massa e energia de uma coluna, é necessário agora um entendimento das propriedades do equilíbrio de fase das fases líquida e vapor, fases estas que estão presentes nos processos de destilação.

Antes de iniciarmos a discussão do ELV, vale a pena comentar brevemente sobre algumas propriedades físico-químicas de extrema importância para o cálculo do ELV bem como para a resolução das equações MESH. Dentre elas podemos destacar a *Calor específico*, *Entalpia de Vaporização*, *Pressão de Vapor*.

Para o cálculo da pressão de vapor, uma extensão da equação de Antoine é comumente usada em muitos softwares de simulação, como o caso do *Aspen Plus*. Essa forma extendida é dada por:

$$\ln P_i^{vp} = C_1 + \frac{C_2}{T + C_3} + C_4 T + C_5 \ln T + C_6 T^{C_7} \quad (13)$$

Os parâmetros $C_1 - C_7$ são previamente ajustados e estão presentes no banco de dados do simulador.

Outra propriedade importante é o *calor específico* (C_p). Essa propriedade está envolvida diretamente no cálculo de balanços de energia no projeto de processos químicos, estando, portanto, relacionado ao consumo energético de sistemas de destilação. O simulador utiliza a seguinte relação para o cálculo dessa propriedade,

$$C_p = A + B \left(\frac{C}{T \times \sinh(C/T)} \right)^2 + D \left(\frac{E}{T \times \cosh(E/T)} \right)^2 \quad (14)$$

Onde T é a temperatura do sistema em K, A , B , C , D e E são constantes ajustadas para cada componente da mistura a ser destilada, presentes no banco de dados do simulador, e C_p é dado em cal/mol.K.

O *calor latente de vaporização* (λ) de um composto, ou ainda *entalpia de vaporização*, também está relacionado com o consumo de energia nos sistemas de destilação. Sendo assim, essa propriedade torna-se muito importante para a otimização do consumo energético do processo. No *Aspen Plus*, a relação utilizada para o cálculo dessa propriedade é:

$$\lambda = A(1 - T_r)^{(B + CT_r + DT_r^2 + ET_r^3)} \quad (15)$$

Onde λ é o calor latente de vaporização dado em kcal/mol, T_r é a temperatura reduzida de um determinado componente, e A , B , C , D e E são constantes previamente ajustadas, presentes no banco de dados do simulador.

REID et. al. (1990) discutem uma série de metodologias, baseadas em métodos de contribuição de grupos ou dados experimentais, para a predição, ou cálculo, das propriedades apresentadas acima.

Identificada algumas das propriedades relevantes, vamos então discutir o ELV. O grande objetivo do cálculo do equilíbrio de fase de uma mistura é determinar as quantidades de cada componente nas fases líquida e vapor em equilíbrio. Sendo assim, equilíbrio entre a fase vapor e líquida de um determinado componente, à mesma temperatura, é dada pela igualdade das fugacidades em cada fase (Prausnitz et al, 1980), ou seja:

$$f_i^v = f_i^L \quad (16)$$

É possível expandir a Equação (16) através do conhecimento dos conceitos de coeficiente de fugacidade e coeficiente da atividade. O coeficiente de fugacidade é dado por (Sandler, 1999):

$$\Phi_i = \frac{f_i^v}{y_i P} \quad (17)$$

Onde y_i é a fração molar do componente i no vapor e P a pressão total do sistema.

De forma análoga o coeficiente de atividade é dado por (Sandler, 1999):

$$\gamma_i = \frac{f_i^L}{x_i f_i^0} \quad (18)$$

Onde x_i é a fração molar do líquido e f_i^0 é a fugacidade do líquido i puro à temperatura e pressão do sistema, dado por:

$$f_i^0 = P_{vpi} \phi_i^S \exp \int_{P_{vpi}}^P \frac{V_i^L}{RT} dP \quad (19)$$

Substituindo as Equações (17), (18) e (19) na Equação (16) tem-se:

$$y_i P = \gamma_i x_i P_{vpi} F_i \quad (20)$$

Sendo F_i dado por:

$$F_i = \frac{\phi_i^S}{\phi_i} \exp \int_{P_{vpi}}^P \frac{V_i^L}{RT} dP \quad (21)$$

A expressão $\exp \int_{P_{vpi}}^P \frac{V_i^L}{RT} dP$ é conhecida como Fator de Poynting e representa a influência da pressão na fugacidade da fase líquida. Assim, a temperaturas abaixo da crítica, um líquido pode ser considerado incompressível, sendo o efeito da pressão na fugacidade da fase líquida desprezível, de forma que o Fator de Poynting se aproxima da unidade. Da mesma forma, um líquido puro não associado, a pressões não muito elevadas, também apresenta um ϕ_i^S próximo à unidade. Sendo assim, a Equação que rege todo o cálculo do equilíbrio líquido-vapor em um sistema de destilação, a baixas pressões, pode ser resumida a:

$$\phi_i y_i P = \gamma_i x_i P_i^{vp} \quad (22)$$

Onde P_i^{vp} é a pressão de vapor do líquido.

A Equação (22) é a equação de maior interesse para os processos de destilação aplicados a indústria de alimentos, como por exemplo, a produção de cachaça, e a indústria sucroalcooleira.

Tanto para a produção de álcool como para a produção de cachaça, a matéria-prima é mosto fermentado de cana de açúcar, também conhecido com “vinho”. Sendo assim, um ótimo caminho para o entendimento da Equação (22) é tomar como base uma composição típica desse “vinho”, apresentado na Tabela 6. O “vinho” é composto basicamente por dois componentes majoritários, água e etanol, contendo uma série de outros componentes minoritários em baixas concentrações. Esses componentes minoritários são conhecidos como “congêneres” e o valor do teor dos mesmos no produto final é de extrema importância para a determinação da qualidade do produto.

Como é possível perceber pela Tabela 6, a maioria dos compostos minoritários são álcoois que, exceto o metanol, possuem volatilidade menor do que a do etanol. Alguns componentes não alcoólicos, como acetaldeído, ácido

acético, acetato de etila e crotonaldeído, também fazem parte dessa mistura, apresentando, exceto o crotonaldeído, uma volatilidade maior que a do etanol.

Em geral, o principal objetivo da destilação alcoólica, tanto para produção de álcool como para a produção de bebidas destiladas, é a concentração do etanol do “vinho” até níveis desejados e, ao mesmo tempo, diminuir a concentração dos congêneres no produto final, até que a concentração dos mesmos alcance os níveis estabelecidos na legislação, ou estejam de acordo com as características sensoriais desejadas.

Tabela 6 – Principais componentes do vinho industrial

| Componente | Peso Molecular (kg/kmol) | Ponto de Ebulição (°C) | Faixa de Concentração (w/w) | Referência |
|-------------------|--------------------------|------------------------|-----------------------------|-----------------------|
| Água | 18,02 | 100,0 | 0,92–0,95 | Obtido por diferença |
| Etanol | 46,07 | 78,40 | 0,05–0,08 | Oliveira (2001) |
| Metanol | 32,04 | 64,70 | $0,0–3,0 \cdot 10^{-8}$ | Boscolo et al. (2000) |
| Isopropanol | 60,10 | 82,40 | $1,020 \cdot 10^{-6}$ | Cardoso et al. (2003) |
| Propanol | 60,10 | 97,10 | $(2,1–6,8) \cdot 10^{-5}$ | Oliveira (2001) |
| Isobutanol | 74,12 | 108,00 | $(1,3–4,9) \cdot 10^{-5}$ | Oliveira (2001) |
| Álcool Isoamílico | 88,17 | 132,00 | $(2,7–18,8) \cdot 10^{-5}$ | Oliveira (2001) |
| Acetato de Etila | 88,12 | 77,10 | $(5,5–11,9) \cdot 10^{-6}$ | Oliveira (2001) |
| Acetaldeído | 44,05 | 20,20 | $(1,0–8,3) \cdot 10^{-5}$ | Oliveira (2001) |
| Acetona | 58,09 | 56,53 | - | Estimado |
| Crotonaldeído | 70,09 | 102,00 | - | Estimado |
| Ácido Acético | 60,05 | 118,10 | $(3,3–99,3) \cdot 10^{-4}$ | Oliveira (2001) |

O sucesso da separação por destilação depende da *volatilidade relativa* dos componentes. Essa grandeza é definida como a relação entre a volatilidade de um componente em relação a outro (Buckley et al., 1985) dada por:

$$\alpha_{jk} = \frac{y_j/x_j}{y_k/x_k} = \frac{\gamma_j P_j^{vp}}{\gamma_k P_k^{vp}} \quad (23)$$

Onde α_{jk} é a volatilidade relativa do componente j em relação ao componente k , y é a fração molar da fase vapor do elemento correspondente, x é a fração molar do líquido do componente correspondente, γ é o coeficiente de atividade do composto na mistura e P^{vp} é a pressão de vapor do mesmo.

Volatilidades relativas muito maiores ou menores do que 1 indicam que o componente pode ser separado facilmente por destilação. Quando a volatilidade se aproxima de 1, a separação fica comprometida, sendo necessários um maior número de estágios para a realização do processo, ou um aumento substancial na razão de refluxo, levando a um alto consumo energético.

Nos processos de destilação estudados nesse trabalho, ou seja, destilação alcoólica e produção de cachaça por meio contínuo, a volatilidade relativa entre o etanol e a água é de extrema importância, porém, a volatilidade entre os minoritários e a água, bem como a volatilidade entre os minoritários e o etanol, também são bastante relevantes, na medida em que se faz necessário que esses elementos minoritários estejam presentes no produto final dentro de uma faixa de composição previamente estabelecida pela legislação. Sendo assim, um estudo dos métodos de cálculo da fugacidade da fase vapor e da atividade da fase líquida se faz necessário.

2.1.2.1 – Fase Líquida

Existe na literatura uma grande variedade de metodologias para a predição e cálculo do coeficiente de atividade, baseados tanto em modelos moleculares, diretamente ajustados a dados experimentais (NRTL, UNIQUAC), como em métodos de contribuições de grupos (ASOG, UNIFAC). Esses métodos de contribuições de grupos baseiam-se na idéia de que os coeficientes de atividade nas misturas estão relacionados com as interações entre os grupos estruturais, tratando as moléculas envolvidas como uma soma de grupos químicos.

Nesse trabalho, optou-se pelo uso do modelo NRTL devido a sua boa capacidade de reproduzir os dados experimentais, trazendo uma maior confiança no cálculo do comportamento da fase líquida. Porém, como esse trabalho envolve uma mistura multicomponente complexa, é grande a possibilidade de que não haja dados experimentais de equilíbrio para todos os binários que compõem o vinho a ser destilado. Sendo assim, nos casos de ausência de dados experimentais será empregado o modelo de contribuição de grupo UNIFAC, para a geração de dados

pseudo-experimentais de equilíbrio líquido-vapor, para então ajustar o modelo NRTL a estes dados. Tal procedimento só será empregado no caso dos binários para os quais não se disponha de dados experimentais

Segundo REID (1987) as equações do modelo NRTL são:

$$\ln \gamma_i = \frac{\sum_j x_j \tau_{ij} G_{ji}}{\sum_k x_k G_{ki}} + \sum_j \frac{x_j G_{ij}}{\sum_k x_k G_{kj}} \left(\tau_{ij} - \frac{\sum_m x_m \tau_{mj} G_{mj}}{\sum_k x_k G_{kj}} \right) \quad (24)$$

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

O Simulador *Aspen Plus* insere uma dependência da temperatura nos parâmetros de ajuste da equação. Dessa forma, os três parâmetros convencionais da equação NRTL para cada binário são aumentados, como mostrado abaixo:

$$\tau_{ij} = a_{ij} + \frac{b_{ij}}{T} + e_{ij} \ln T + f_{ij} T$$

$$\alpha_{ij} = c_{ij} + d_{ij} (T - 273.15)$$

$$\tau_{ii} = 0$$

$$G_{ii} = 1$$

$$a_{ij} \neq a_{ji}$$

$$b_{ij} \neq b_{ji}$$

$$c_{ij} \neq c_{ji}$$

$$d_{ij} \neq d_{ji}$$

Onde, a_{ij} , a_{ji} , b_{ij} , b_{ji} , c_{ij} , c_{ji} , d_{ij} , d_{ji} , e_{ij} , e_{ji} , f_{ij} , f_{ji} , são constantes ajustadas a dados experimentais que dependem do sistema binário em estudo e T é a temperatura do sistema. Por definição do simulador, c_{ji} , d_{ij} , d_{ji} , e_{ij} , e_{ji} , f_{ij} , f_{ji} , são normalmente nulos.

O coeficiente de atividade, para o modelo UNIFAC, pode ser separado em duas partes: uma relacionada à contribuição combinatorial, que provem das diferenças no tamanho e formato das moléculas, e a residual, que provem das interações moleculares (Reid, 1987). A contribuição de um grupo i em qualquer

molécula que o contenha será sempre a mesma. Dessa forma, a equação que determina o coeficiente de atividade de um determinado componente i será:

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^C + \ln \gamma_i^R \quad (25)$$

Sendo que $\ln \gamma_i^C$ é a contribuição combinatorial e $\ln \gamma_i^R$ corresponde à contribuição residual do coeficiente de atividade do componente i . A porção combinatorial da Equação (25) é determinada da seguinte forma:

$$\ln \gamma_i^C = \ln \frac{\tau_i}{x_i} + 1 - \frac{\tau_i}{x_i} - 5 \cdot q_i \cdot \left(\ln \frac{\Phi_i}{\theta_i} + 1 - \frac{\Phi_i}{\theta_i} \right) \quad (26)$$

Sendo:

$$\tau_i = \frac{x_i \cdot r_i}{\sum_j x_j \cdot r_j} \quad \Phi_i = \frac{x_i \cdot r_i}{\sum_j x_j \cdot r_j} \quad \theta_i = \frac{x_i \cdot q_i}{\sum_j x_j \cdot q_j} \quad r_i = \sum_k v_k^{(i)} \cdot R_k \quad q_i = \sum_k v_k^{(i)} \cdot Q_k$$

Onde x_i é a fração molar do componente i , r_i é o parâmetro de volume para a molécula i , Φ_i é a fração de volume para a molécula i , q_i é o parâmetro da área para a molécula i , θ_i é a fração de área para a molécula i , $v_k^{(i)}$ é o número de grupos do tipo k na molécula, R_k é o parâmetro volumétrico para o grupo k , Q_k é o parâmetro de área para o grupo k .

O termo residual pode ser obtido da seguinte forma:

$$\ln \gamma_i^R = \sum_k v_k^{(i)} (\ln \Gamma_k - \ln \Gamma_k^{(i)}) \quad (27)$$

Onde Γ_k e $\Gamma_k^{(i)}$ são o coeficiente de atividade residual de grupo e o coeficiente de atividade residual, do grupo k na mistura em estudo contendo apenas moléculas do tipo i . O coeficiente de atividade de grupo Γ_k pode ser calculado por:

$$\ln \Gamma_k = Q_k \left[1 - \ln \left(\sum_m \theta_m \Psi_{mk} \right) - \sum_m \frac{\theta_m \Psi_{km}}{\sum_n \theta_n \Psi_{nm}} \right] \quad (28)$$

A mesma expressão também é válido para $\ln \Gamma_k^{(i)}$. Na Equação (28), θ_m é a fração de área do grupo m , representada por:

$$\theta_m = \frac{X_m \cdot Q_m}{\sum_n X_n \cdot Q_n} \quad (29)$$

Onde X_m é a fração molar do grupo m na mistura.

O parâmetro de interação de grupo Ψ_{mn} é dado por:

$$\Psi_{mn} = \exp\left(-\frac{a_{mn}}{T}\right) \quad (30)$$

Onde a_{mn} e T são, respectivamente, o parâmetro que mede as interações energéticas entre os grupos n e m e a temperatura do sistema.

Uma metodologia rigorosa no cálculo do coeficiente de atividade é de extrema importância nos processos de simulação, uma vez que estes refletem as interações que ocorrem entre os diferentes compostos químicos presentes em uma mistura, além das diferenças de tamanho e forma das moléculas presentes na solução. Assim, quando prevalecem interações repulsivas, os coeficientes de atividade tornam-se maiores que a unidade, aumentando a volatilidade dos componentes. Portanto, em soluções alcoólicas diluídas, as moléculas de etanol estão envoltas em água, devido a maior presença deste componente, apresentando coeficiente de atividade elevado, tornando-se mais volátil. Com o aumento do teor alcoólico, essas interações repulsivas são diminuídas, reduzindo a volatilidade do mesmo. O comportamento da volatilidade da água é exatamente o inverso do álcool. Aumentando o teor alcoólico temos o aumento da volatilidade da água e a diminuição da volatilidade do etanol.

2.1.2.2 – Fase Vapor

A discussão do equilíbrio de fase para a fase vapor deve levar em consideração principalmente as interações que podem ocorrer nessa fase, fazendo com que a mesma se distancie de um gás ideal. Assim, para sistemas onde a fase vapor pode ser considerada ideal, ou seja, sistemas a pressões moderadas, baixas temperaturas e sem a presença de compostos capazes de formarem dímeros (baixa interação), o coeficiente de fugacidade pode ser

negligenciado no cálculo do equilíbrio de fases, uma vez que o mesmo é muito próximo da unidade.

Em muitos casos, mesmo a pressões moderadas e temperaturas não muito elevadas, vários sistemas apresentam um forte desvio da idealidade na fase vapor. É o caso de sistemas contendo ácidos orgânicos que, por serem extremamente polares, são capazes de se associar formando dímeros na fase vapor, provocando um desvio da idealidade desta fase. A Equação do Virial truncada no segundo termo é um método simples, porém exato a moderadas densidades, para o cálculo do coeficiente de fugacidade.

A Equação do Virial é uma expansão em série de potências, que relaciona o fator de compressibilidade a variáveis intensivas e independentes da composição, temperatura e pressão (Reid et. al., 1987). Muitos desses termos estão relacionados com a repulsão ou atração das moléculas envolvidas, porém, como dito anteriormente, costuma-se truncar essa equação no segundo termo. Esta equação fornece a fugacidade da fase vapor.

Como os sistemas são geralmente especificados por temperatura, composição e pressão, a forma mais conveniente da Equação do Virial é:

$$Z = \frac{PV}{RT} = 1 + \frac{BP}{RT} \quad (31)$$

Onde:

$$B = \sum_{i=1}^M \sum_{j=1}^M y_i y_j B_{ij}(T) \quad (32)$$

Partindo das equações anteriores, o coeficiente de fugacidade pode ser expresso por:

$$\ln \phi_i = \left[2 \sum_{j=1}^M y_j B_{ij} - B \right] \frac{P}{RT} \quad (33)$$

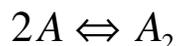
A Equação (33), não é válida quando compostos fortemente polares (ácidos carboxílicos, álcoois e aldeídos) e capazes de formar pontes de hidrogênio, estão presentes na mistura. Isso porque essas pontes de hidrogênio são capazes de

dimerizar os compostos na fase vapor, proporcionando o surgimento de novas espécies na fase vapor. Para esses casos, é necessário envolver a *Teoria Química* no cálculo do equilíbrio da fase vapor.

De fato, se ocorrem associações na fase vapor, um modelo baseado apenas em forças físicas para descrever a fase vapor (Equação (33)) não é suficiente.

A aplicação da “teoria química” é justificada para sistemas com fortes forças de atração entre as moléculas, sendo ótimos exemplos os ácidos orgânicos, álcoois e outras espécies capazes de estabelecer pontes de hidrogênio. Essas pontes de hidrogênio estabelecidas fazem com que novas espécies sejam formadas (dímeros), acarretando o desvio da idealidade (Prausnitz et al., 1999).

Vários equilíbrios podem ser estabelecidos para compostos capazes de formarem dímeros:



Como exemplo, pode-se considerar dimerização do ácido acético:

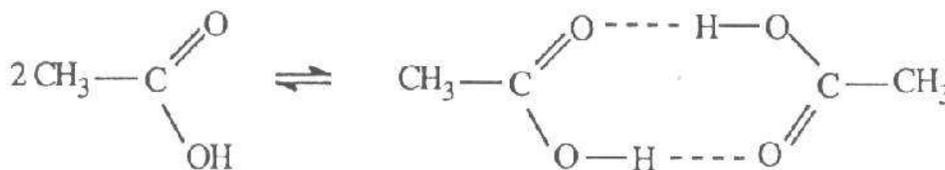


Figura 1 – Dimerização do Ácido Acético

Como toda reação química, podemos definir uma constante de equilíbrio para esse processo de dimerização. Assim, essa constante na fase vapor é definida em termos das fugacidades dos compostos envolvidos:

$$K = \frac{f_{A_2}}{f_A^2} \quad (34)$$

Onde f_{A_2} é a fugacidade do dímero formado e f_A , a fugacidade do monômero.

A fugacidade da fase vapor pode ser descrita por:

$$f_i^v = \varphi_i^v \cdot y_i \cdot P \quad (35)$$

Onde φ_i^v é o coeficiente de fugacidade da fase vapor, podendo ser aproximado para a unidade, y é fração molar do componente e P a pressão total.

Dessa forma, a baixas pressões a constante de equilíbrio se torna:

$$K = \frac{y_{A_2}}{y_A^2 P} \quad (36)$$

As equações (33) e (34) são expressas em termos das propriedades das espécies verdadeiras. Porém, a composição dessas espécies não é conhecida. Pelo contrário, a composição é dada em termos dos compostos não reagidos ou das espécies aparentes (Abbott e van Ness, 1992), que representam o estado imaginário do sistema se não ocorresse a reação de dimerização.

K na Equação (36) é apenas função da temperatura. Se a pressão se aproxima de zero a temperatura constante, a razão $\frac{y_{A_2}}{y_A^2}$, que é a medida do grau de associação, deve cair.

A constante de equilíbrio esta relacionado com uma série de propriedades termodinâmicas da reação, da seguinte forma:

$$\ln K = -\frac{\Delta_r G}{RT} = \frac{\Delta_r H}{RT} + \frac{\Delta_r S}{R} \quad (37)$$

A Equação (37) é importante no cálculo do equilíbrio e para reportar a fração molar em termos dos componentes aparentes. O ELV em termos dos componentes aparentes requer o coeficiente de fugacidade aparente. O coeficiente de fugacidade das espécies verdadeiras é negligenciado por serem próximos a unidade (ideal) a pressões moderadas. No entanto, o coeficiente de fugacidade aparente precisa refletir o decréscimo da pressão parcial aparente,

causada pela diminuição no número de espécies na fase vapor. A pressão parcial aparente é representada pelo termo $y_i^a P$ na equação da fugacidade da fase vapor aplicado aos componentes aparentes:

$$f_i^{a,v} = \phi_i^{a,v} \cdot y_i^a P \quad (38)$$

O coeficiente de fugacidade aparente $\phi_i^{a,v}$ pode ser expresso pela equação a seguir :

$$\phi_i^{a,v} = \phi_i^{t,v} \frac{y_i^t}{y_i^a} \quad (39)$$

Onde $\phi_i^{a,v}$ é o coeficiente de fugacidade aparente, $\phi_i^{t,v}$ é o coeficiente de fugacidade verdadeiro, y_i^t é a fração molar do vapor verdadeira e y_i^a é a fração molar do vapor aparente.

Portanto, os coeficientes de fugacidade aparente e verdadeiro estão relacionados um com o outro pela mudança no número de componentes (NOTHNAGEL et al., 1973; ABBOUTT e van NESS, 1992), devido aos coeficientes de fugacidade aparente das espécies associadas serem bem abaixo da unidade.

A teoria química pode ser usada com qualquer equação de estado para computar o coeficiente de fugacidade verdadeiro. A baixas pressões, a lei dos gases ideais pode ser usada. Porém, quando da ocorrência de dimerização, que é o caso desse trabalho, podem ser usadas as equações de estado como, por exemplo, a Equação de Hayden-O'Connell.

HAYDEN e O'CONNELL (1975) usaram a Equação do Virial truncada após o segundo termo. Eles desenvolveram uma correlação para o segundo coeficiente do virial de espécies polares, não polares e associativas baseadas na temperatura e pressão críticas no momento dipolo e no raio médio de gravitação.

2.2 – Simulação Computacional

A simulação computacional de processos vem sendo usada com cada vez mais frequência tanto na indústria, pois permite a determinação, ainda que teórica, de dados muito difíceis de serem obtidos na planta de processamento, como no meio acadêmico, com o objetivo de possibilitar um conhecimento mais aprofundado do processo em questão.

Essa ferramenta permite o estudo de alternativas de processamento, possibilitando ajustes de entradas, das condições de operação e do projeto de equipamento que não poderiam ser feitos em escala industrial, pois, pequenas variações nas condições de operação, poderiam gerar alterações indesejáveis à rentabilidade do processo na planta de processamento (Scanavini et al., 2005).

Devido à complexidade dos processos de engenharia, o uso de simulações, tanto para o conhecimento do funcionamento de plantas já existentes, quanto para os projetos de novas plantas, podem trazer inúmeros benefícios como (Himmelblau & Bischoff, 1968):

- *Economia de experimentos*, permitindo o estudo de processos já existentes de forma mais rápida e econômica do que na planta real;
- *Extrapolação*, pois, com o uso de ferramentas matemáticas é possível testar condições extremas de operação, difíceis de serem testadas numa planta real;
- Estudo da estabilidade do sistema, uma vez que é possível avaliar a resposta do sistema a distúrbios;
- Estudo da comutabilidade e determinação de políticas alternativas, sendo possível à introdução ou remoção de novos elementos no sistema, enquanto o mesmo é examinado.

Para o estudo do processo de destilação, a simulação computacional torna-se uma excelente ferramenta uma vez que, essa operação unitária, possui um grande número de variáveis envolvidas no seu funcionamento. Portanto, com o aumento da disponibilidade de ferramentas computacionais, bem como com o crescimento da importância dos processos de simulação no campo industrial e

acadêmico, um grande número de artigos presentes na literatura, vem ampliando o conhecimento sobre o uso dessas ferramentas.

Existe hoje no mercado uma grande quantidade de softwares para simulação de processos. Dentre eles podemos citar o HYSYS e o *Aspen Plus*, software a ser utilizado nesse trabalho, sendo ambos comercializados pela Aspen Tech, bem como o Pro/II da Invensys. Esses softwares vêm sendo empregados na investigação de muitos processos industriais na indústria de alimentos (bebidas, recuperação de aromas) e na indústria química (produção de álcool, destilações extrativas).

GAISER et al (2002) estudaram a viabilidade do simulador comercial *Aspen Plus* para a predição do comportamento de uma típica unidade de destilação contínua para a produção de whisky, comparando os resultados com dados experimentais, obtendo uma boa concordância.

OSÓRIO et al. (2004) desenvolveram um modelo para simular a destilação de Pisco como uma destilação reativa multicomponente em batelada, com a utilização de refluxo.

DECLoux e COUSTEL (2005) simularam uma planta típica utilizada para a destilação contínua de álcool neutro. Álcool neutro é um álcool com uma pureza extremamente elevada, utilizada na indústria de alimentos, farmacêutica e química para processos específicos. A planta simulada era composta por 7 colunas que concentravam o etanol e reduziam a níveis muito baixos os principais contaminantes, como metanol, álcoois superiores, acetaldeído. Os autores utilizaram o simulador ProSim Plus.

SCANAVINI et al. (2005) enfatizaram, via simulação computacional, um sistema de destilação em batelada para a produção de cachaça, analisando o efeito de uma série de contaminantes na qualidade do produto.

Da mesma forma, ou seja, por simulação computacional, pode-se encontrar na literatura uma série de outros processos estudados, como controle de colunas de destilação (JESUS et al, 2003), processos de destilação alcoólica extrativa

(MUÑOZ et al., 2005; PINTO et al., 2000), e destilação reativa (SMEJKAL e SOÓS, 2001; BOLUN et al., 2006; PLAT e MEDEIROS, 1999).

HAYPEK et al (2000) estudaram, com o software Pro/II, a recuperação de compostos aromatizantes de óleo essencial de laranja, baseados em dados experimentais da CUTRALE (Indústria brasileira de suco de laranja concentrado), com o objetivo de reproduzir a planta industrial e promover a recuperação dos óleos essenciais através de uma extração multicomponente líquido-líquido.

BATISTA e MEIRELLES (1997) estudaram, via simulação, a produção de álcool anidro por destilação extrativa, enfatizando o uso de integração térmica SRV para a redução do consumo de energia.

CERIANI e MEIRELLES (2004^{a,b}; 2005) estudaram a desacidificação e desodorização de óleos vegetais empregando uma coluna de esgotamento contínua, recorrendo a simulação computacional do processo que envolve um grande número de compostos.

Em função da grande aplicabilidade dessa ferramenta para estudos de sistemas complexos, esse trabalho visa aplicar a metodologia de planejamento fatorial combinado com a simulação computacional, para estudar a destilação alcoólica de um sistema multicomponente contendo água e etanol como componentes majoritários, e um sistema de produção de cachaça por meio de destilação contínua.

2.3 – Planejamento Fatorial

O avanço computacional vem permitindo que, a análise de processos por simulação, possibilite o estudo e a otimização dos mesmos sem grandes custos ou, pelo menos, com uma grande redução desses. Porém, estudos por simulação, normalmente envolvem um grande número de variáveis, além da necessidade de avaliar a influência de cada uma delas sobre o processo, bem como qual será o resultado da interação das mesmas sobre este mesmo processo (Batista, 2001).

A necessidade de otimizar produtos e processos, com minimização de tempo e custo, maximizando rendimento, produtividade e qualidade dos produtos,

tem levado profissionais de diferentes áreas a buscarem técnicas sistemáticas de planejamento experimental e otimização de processos (Rodrigues e Lemma, 2005).

Diversas ferramentas de otimização de processos podem ser encontradas na literatura. O próprio simulador utilizado para o desenvolvimento do trabalho, possui boas ferramentas de otimização, destacando-se os métodos SQP (Sequencial Quadratic Programming Method) e o COMPLEX. O primeiro é um dos métodos matemáticos mais utilizados para otimização de processos, sendo baseado no algoritmo quasi-Newton de programação não linear. Essa metodologia permite definições explícitas de limitações, resolvendo o problema através das funções de Lagrange. Normalmente é possível, com esse método, convergir com poucas interações, porém sempre é necessária derivação numérica para solução do problema. O segundo modelo, baseia-se no bem conhecido algoritmo COMPLEX, no qual o sistema a ser otimizado pode ser tratado como uma espécie de “caixa-preta”, sendo possível analisar limites de desigualdade e proximidade entre as variáveis estudadas. Dependendo da complexidade do sistema, esse método necessita de um maior número de interações, porém não é necessária derivação numérica (Aspen Technology, 2003; Ceriani et al., 2008).

Um outro método eficiente de otimização de processo é o conhecido por Scatter Search. Esse método trabalha com um “pool” de soluções que, através de alguns princípios de unificação, proporciona o cruzamento dessas soluções. Cada nova solução é gerada via combinação das soluções existentes sendo adicionada ao “pool” de soluções, desde que satisfaça a função objetivo definida, ou contribua para a diversidade do mesmo. A manutenção dessa diversidade é importante para a rápida conversão do método. (Ceriani et al., 2008).

Juntamente com as ferramentas de otimização acima citadas, podemos incluir o planejamento fatorial. A metodologia do planejamento fatorial, associada à análise de superfície de respostas, é uma ferramenta fundamentada na teoria estatística, que fornece informações seguras sobre o processo, minimizando o empirismo que envolve técnicas de tentativa e erro (Box et al, 1978).

Para o desenvolvimento desse trabalho optou-se pela utilização da metodologia de planejamento fatorial, basicamente devido a simplicidade e eficiência do método, e ao grande conhecimento dessa metodologia pelo grupo de pesquisa envolvido, com diversos trabalhos já publicados. Somado a esses fatos tem-se, como mais uma justificativa da metodologia escolhida, o fato de que CERIANI et al (2008) em seu trabalho sobre o refino físico de óleo de girassol, visando otimizar o processo no que diz respeito ao conteúdo final de ácidos graxos do tipo trans, ter comparado as metodologias de otimização SQP, Scatter Search e Planejamento Fatorial, não identificando diferenças significativas nos resultados ótimos gerados. Além disso, diversas vantagens podem ser listadas para justificar o uso do planejamento experimental como estratégia para otimização ou desenvolvimento de um novo processo e/ou produto. Rodrigues e lemma (2005) ressaltam que:

- É possível a redução do número de experimentos ou repetições melhorando a qualidade da informação obtida. Isso significa uma sensível diminuição do trabalho e, conseqüentemente, do tempo e custo final.
- Os fatores são analisados simultaneamente. Assim, podemos verificar e quantificar efeitos sinérgicos e antagônicos entre os fatores de interesse.
- É possível otimizar mais de uma resposta ao mesmo tempo. Esta é uma das grandes vantagens do planejamento fatorial. Podemos maximizar variáveis como rendimento, produtividade e pureza, e/ou minimizar variáveis como custo, contaminação, entre outras, de maneira individual ou simultânea.

Portanto, o planejamento experimental fatorial foi utilizado nesse trabalho como uma ferramenta estatística, a fim de possibilitar uma otimização do processo de destilação alcoólica, através da determinação das condições mais adequadas de trabalho para se obter um álcool destilado com o menor teor de contaminantes possível e com o menor consumo de energia.

Como mencionado anteriormente, o grupo de pesquisa envolvido nesse trabalho possui grande experiência em combinar o planejamento experimental com simulação na otimização de processos de contato líquido-vapor e líquido-líquido, com diversos artigos já publicados dentre eles:

BATISTA *et al.* (1998) promoveram o estudo do processo de destilação SRV por simulação computacional, otimizando o mesmo através da análise de superfície de resposta.

BATISTA *et al.* (1999) simularam, com ajuda das ferramentas de planejamento experimental, a desacidificação de óleo vegetal através da extração líquido-líquido.

CERIANI e MEIRELLES (2004a) simularam um desodorizador contínuo, analisando o efeito nas correntes de produto, com o auxílio da análise de superfície de resposta.

SCANAVINI (2005) estudou a destilação em batelada para recuperação de aroma natural de caju e óleo essencial de manjeriço, utilizando análise de superfície de resposta para otimizar o processo em termos da taxa de destilado, razão de refluxo e número de estágios.

2.4 – Descrição do processo

Todo o processo de destilação alcoólica, seja ele para produção de cachaça ou álcool carburante, inicia-se com a concentração do vinho. A fermentação do mosto gera uma solução hidroalcoólica, extremamente complexa, contendo componentes sólidos, líquidos e gasosos.

Vinhos industriais, em geral, possuem uma concentração de 5,0 a 10,0 % de etanol em volume, variando de acordo com o mosto que lhe deu origem. Atualmente há uma tendência industrial na direção de vinhos mais concentrados, com 11 ou até 12 % de volume de álcool. O principal componente líquido do vinho é a água que aparece em quantidades que podem variar de 85 a 95 % em volume. Em pequenas proporções temos alguns outros contaminantes de natureza líquida,

como álcoois (metanol, propanol, butanol, álcool isoamílico), aldeídos (acetaldeído), ésteres, ácido acético, crotonaldeído, entre outros.

Além dos contaminantes de natureza líquida, temos também os de natureza sólida e gasosa. Os principais sólidos presentes no vinho são células mortas de levedura e bactérias, açucares não fermentescíveis, bagacilhos de cana-de-açúcar, entre outros. Já entre os contaminantes gasosos, o principal é gás carbônico (CO₂), que se encontra dissolvido no vinho.

O produto da destilação do vinho é sempre uma mistura hidroalcoólica impura que encerra, em sua composição, praticamente todas as substâncias voláteis que se encontravam no vinho. Dentre essas substâncias podemos encontrar aldeídos, ésteres, cetonas, álcoois mais leves que o etanol, como por exemplo, o metanol, entre outras substâncias (Marquini, 2007).

Assim, produzir álcool hidratado ou cachaça significa concentrar o etanol presente no vinho até níveis especificados pela legislação, bem como controlar a concentração dos contaminantes presentes no destilado final. Todo esse processo é realizado por colunas de destilação contínua que pode ser configurada de acordo com a necessidade do produto a ser destilado.

2.4.1 – Produção Contínua de Cachaça

A produção contínua de cachaça é um processo restrito apenas aos grandes produtores, cujo principal objetivo é a exportação.

Uma configuração típica de planta para destilação contínua de cachaça é mostrada na Figura 2. Nessa configuração tem-se uma única coluna formando uma seção de retificação composta por 2 ou 3 bandejas (3 a 4 estágios incluindo o condensador) e uma seção de esgotamento formada por 16 a 18 bandejas (17 a 19 estágios incluindo o refeedor). Contrapondo-se à planta para produção de álcool hidratado, a coluna para produção contínua de cachaça não possui retirada lateral de álcoois superiores (propanol, isopropanol, isobutanol e álcool isoamílico). A coluna opera com uma pequena razão de refluxo, influenciada diretamente pela graduação alcoólica do vinho alimentado à coluna. Quanto maior

for a graduação alcoólica do vinho, menor será a razão de refluxo requerida para atingir as especificações da legislação. A fonte de calor utilizada é o vapor, sendo em algumas plantas injetada diretamente na coluna como vapor “vivo”, não sendo necessária a presença de refeedor. No entanto, pelos mesmos motivos já explicados, a melhor opção é utilizar vapor indireto no refeedor.

Praticamente todo etanol alimentado no vinho é recuperado no destilado, sendo admitido uma concentração máxima de 0,02 % na corrente de fundo da coluna, que corresponde a aproximadamente 0,3 a 0,6 % de todo o etanol alimentado no vinho. Conectado diretamente ao sistema de condensação no topo da coluna, tem-se uma corrente de vapor utilizada para controlar a concentração dos elementos mais voláteis na cachaça, principalmente o acetaldeído que, durante a estocagem, pode facilmente se oxidar a ácido acético e comprometer a acidez do produto. Esse sistema de retirada de vapor no condensador é denominado degasagem, utilizado apenas para controle de qualidade da cachaça produzida, sendo uma corrente de vazão extremamente pequena a fim de não comprometer a graduação alcoólica da cachaça produzida.

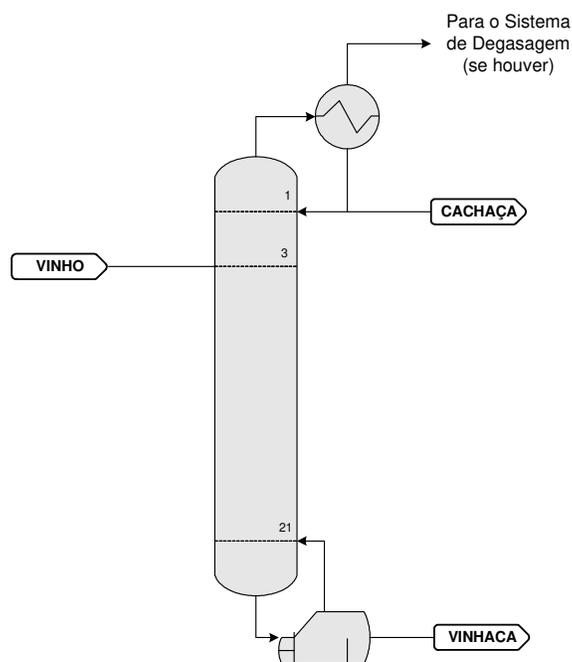


Figura 2 - Configuração típica para produção de cachaça por sistema contínuo

2.4.2 – Produção de Álcool Hidratado

Um esquema simplificado de produção do álcool etílico é mostrado na Figura 3. Nessa configuração, conhecida como configuração AB, a instalação é organizada com duas colunas separadas, embora ambas trabalhem como uma única coluna, sendo a coluna A a seção de esgotamento do vinho e a coluna B a seção de enriquecimento e retificação da flegma.

O vinho é alimentado no topo da coluna A, a uma temperatura de aproximadamente 90 °C. Nessa coluna costuma-se empregar de 16 a 24 bandejas, quantidade suficiente para garantir um bom esgotamento do vinho e perdas muito baixas de etanol pela corrente de fundo, conhecida como vinhaça. Essa corrente deve conter, no máximo, um teor de 0,02 % em massa de etanol ($\approx 0,000078$ de etanol em fração molar).

A energia necessária para evaporar os voláteis no interior da coluna A é fornecida, normalmente, pelo borbulhamento direto de vapor de baixa pressão em sua base, num processo conhecido como borbotagem. Esse vapor é saturado, podendo ter pressão manométrica variando na faixa de 0,7 kgf/cm² a 1,7 kgf/cm².

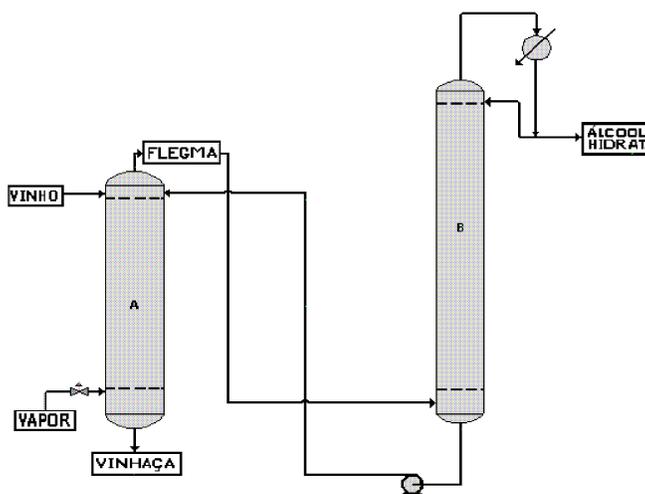


Figura 3 - Coluna de destilação alcoólica – Configuração AB

No topo da coluna A retira-se a flegma na forma de vapor contendo um teor alcoólico próximo a 50° GL ($\approx 44,16$ % em massa ou 0,236 em fração molar). Essa

flegma é alimentada na base da coluna B, que possui um número de bandejas em torno de 45, permitindo alcançar concentrações de álcool hidratado, retirado pelo topo, próximas a 93 % em massa ($\approx 94,4$ °GL ou 0,839 em fração molar). O produto de fundo da coluna B retorna à coluna A, sendo alimentada no topo da mesma, a fim de sofrer novamente o processo de esgotamento.

Esse esquema de colunas pode ser suficiente se o vinho a ser destilado for apenas uma solução água/etanol. Porém, como a fermentação alcoólica gera uma série de outros componentes que não são apenas água e etanol, algumas modificações se fazem necessárias.

Como alternativa ao primeiro esquema de colunas apresentado, tem-se a configuração ABB_1 ou ABB' , apresentada abaixo na Figura 4. Nessa configuração emprega-se uma seção a mais de esgotamento denominada coluna B_1 ou B' . Neste caso, a corrente líquida que deixa a base da coluna B não retorna a coluna A, mas é esgotada na coluna B_1 . A corrente de fundo da coluna B_1 é denominada flegmaça e deve conter um teor mássico máximo de 0,02 % de etanol, da mesma forma que a vinhaça. O aquecimento da coluna B_1 é também feito por injeção direta de vapor.

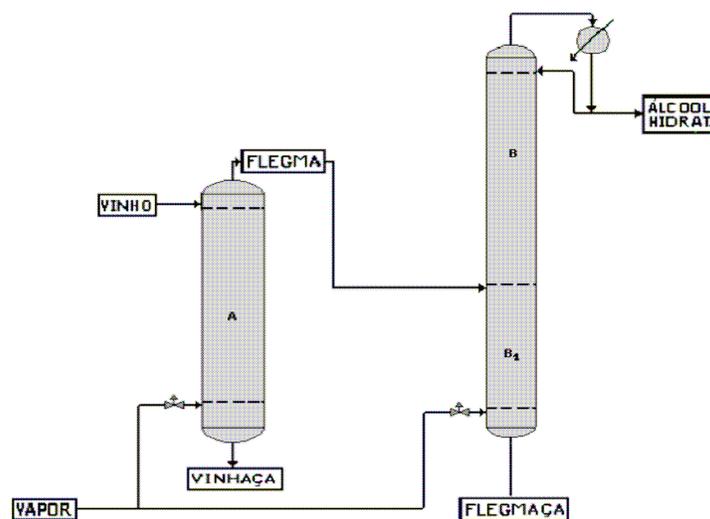


Figura 4 - Coluna de destilação alcoólica – Configuração ABB_1

As configurações AB e ABB_1 são esquemas simplificados do processo de destilação do álcool etílico, sendo necessárias etapas adicionais para garantir os padrões previstos na legislação. A Figura 5 representa o esquema completo do processo de destilação em estudo.

Nessa configuração temos a presença de uma coluna A_1 , denominada *coluna de epuração do vinho*, normalmente contendo 4 bandejas, tendo como objetivo purificar o vinho de substâncias de maior volatilidade e gases contaminantes, além de complementar o seu aquecimento. Nota-se também a presença da coluna D, denominada *coluna de concentração de álcool de segunda*, que, contendo geralmente 6 bandejas, é utilizada para obtenção do álcool de segunda, no qual se concentra os produtos de cabeça, mais voláteis, extraídos para a fase vapor na coluna A_1 . Os vapores do topo da coluna D são condensados no trocador de calor R e no condensador auxiliar R1, sendo divididos em uma corrente de álcool de segunda e uma de refluxo realimentado ao topo da coluna. O vinho alimentado ao processo é pré-aquecido no condensador E com os vapores oriundos do topo da coluna B, sendo seu aquecimento completado nos trocadores de calores K, recuperando parte do calor da vinhaça e atingindo temperaturas próximas à 90 °C, sendo então alimentado no topo da coluna A_1 .

A coluna A trabalha com aproximadamente 22 bandejas, podendo ter de 16 a 24 bandejas, tendo por finalidade esgotar o álcool contido no vinho, saindo pela base como vinhaça. A flegma é retirada pelo topo dessa coluna com uma concentração de aproximadamente 50 % em massa de álcool etílico.

A função da coluna de retificação B é proporcionar uma purificação e concentração do álcool, eliminando as substâncias originadas por reações paralelas no decorrer da fermentação. A coluna B é composta por aproximadamente 45 bandejas. Os vapores retirados acima da região de extração do álcool são enviados ao condensador E onde trocam calor com o vinho, que após este pré-aquecimento é enviado ao trocador de calor K.

A coluna B_1 possui em torno de 18 bandejas, tendo como função exaurir o álcool contido na flegma que vem da coluna B. O produto de topo volta para a

coluna B e o produto drenado no fundo recebe o nome de flegmaça a qual é utilizada para limpeza de equipamentos do processo, sendo posteriormente incorporada à vinhaça e enviada à fertirrigação.

Quase todo o vapor produzido na coluna B é condensado e retorna a coluna, sendo a retirada do álcool hidratado realizada, como líquido, em bandejas pouco abaixo do topo e então esfriado no trocador de calor J. Esse procedimento permite retirada de álcool hidratado da coluna B com melhor qualidade, isso porque no topo dessa coluna também se retira uma pequena quantidade de álcool de segunda, na qual se concentram produtos mais voláteis, denominados produto de cabeça, reduzindo assim sua concentração no hidratado.

Na parte inferior da coluna B, é retirada a corrente chamada de óleo fúsel, também denominado óleos baixos ou pesados. Segundo PÉREZ et al. (2000) e SALIS et al. (2005), o óleo fúsel tem baixo valor comercial, sendo utilizado basicamente na indústria de cosméticos. Esse produto pode ser dividido em alto e baixo, sendo o óleo fúsel baixo, rico em álcoois amílicos, como o isoamílico, e o óleo fúsel alto, rico em álcoois de segunda, como o butanol e isobutanol. Além disso, ao longo da coluna B é possível retirar diversos contaminantes do álcool etílico hidratado. Em regiões mais próximas do topo é possível retirar os elementos mais voláteis como metanol, propanol, entre outros. Já nas regiões inferiores, além do óleo fúsel, é possível a retirada de contaminantes mais pesados.

O aumento do mercado exportador de álcool brasileiro vem ampliando a demanda por álcoois de melhor qualidade, normalmente produzidos por destilação adicional ou por modificações nas instalações descritas anteriormente. Tradicionalmente se produz álcool extrafino ou neutro, para fins alimentícios e farmacêuticos, empregando-se uma coluna adicional para retirada de metanol e outra para a retirada de álcoois superiores (hidro-seleção). Por outro lado, importadores de diferentes países, tem demandado álcoois de qualidade superior ao hidratado carburante e inferior ao extrafino tradicional, levando as empresas importadoras a definirem seus próprios padrões de qualidade, como já discutido

anteriormente.

Uma discussão interessante e altamente pertinente nos dias de hoje é a da substituição dos processos de borbotagem por vapor indireto. Nas plantas de destilação mais modernas, a utilização do vapor indireto no refeedor da coluna vem sendo cada vez mais utilizado. Isso porque, apesar de promover uma troca de calor mais eficiente devido ao contato direto entre o vapor e os produtos no interior da coluna, a borbotagem apresenta algumas desvantagens em relação ao vapor indireto, como:

- *Aumento da massa de vinhaça:* A vinhaça é um resíduo do processo de destilação. Com a utilização da borbotagem, a massa de vapor injetada na coluna diretamente contribui para o aumento do resíduo do processo. Com a preocupação, cada vez mais acentuada, com os problemas causados ao meio ambiente em decorrência das atividades industriais, o aumento da massa de descarte se torna um grande problema para a indústria.
- *Custo do vapor:* Nos processos de borbotagem o vapor deve ser extremamente puro, livre de qualquer tipo de contaminante. Isso porque o mesmo entra em contato direto com o produto no interior da coluna. Sendo assim, visando evitar a contaminação do produto a ser destilado, a pureza desse vapor deve ser muito elevada. Processos de purificação de vapor são muito caros, contribuindo assim para o encarecimento do processo como um todo.

MARQUINI (2007) estudou, por simulação computacional, o processo de destilação alcoólica para a produção de álcool carburante, utilizando uma configuração mais simplificada do que a mostrada na Figura 5, considerando vinho como sendo uma mistura binária composta por apenas etanol e água. No presente trabalho, pretende-se examinar detalhadamente a configuração mais usual de destilação alcoólica, representado pela Figura 5, utilizando vapor indireto e considerando o maior número de contaminantes possível, para posterior otimização do processo.

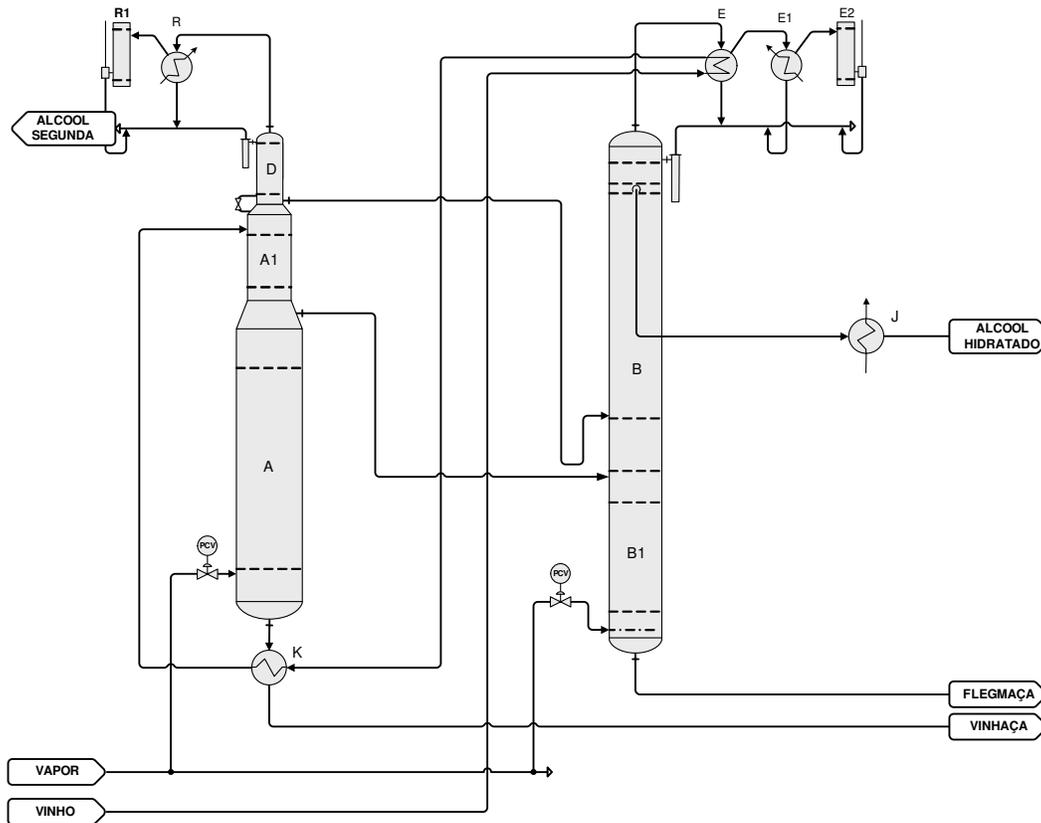


Figura 5 - Coluna de destilação alcoólica – Configuração Industrial

A volatilidade dos diversos componentes do vinho em relação ao teor de etanol da mistura, discutida detalhadamente no Capítulo 4, item 4.1, permite justificar a disposição das colunas apresentadas na Figura 5. Dessa forma é possível inferir que:

1. A coluna D (Coluna de concentração de álcool de segunda) se faz necessária, uma vez que sua função é retirar do vinho, contaminantes mais voláteis como metanol, acetaldeído, acetona e acetato de etila, poupando esse trabalho nas colunas subsequentes. Como o vinho é uma solução rica em água, todos os outros componentes minoritários, inclusive o metanol, estão em uma solução altamente diluída. Dessa forma, ao entrar no topo da coluna A, os componentes acima mencionados apresentam uma

volatilidade muito maior que as dos demais. Sendo assim, tendem a se concentrar no topo da coluna A, sendo então passados, através de uma corrente de vapor, para a base da coluna D, onde serão concentrados, saindo no topo da mesma, como álcool de segunda.

2. A retirada lateral de óleo fúsel (álcoois de cadeia longa, pesados) na coluna B é indispensável para o bom funcionamento da coluna e obtenção de álcool hidratado de boa qualidade. Estes álcoois encontram-se diluídos no topo das colunas A e B₁, concentrando-se na fase vapor e sendo conduzidos a coluna B. Nessa coluna, o teor de etanol aumenta rapidamente a medida que se sobe do fundo para o topo da coluna, de forma que a volatilidade desses álcoois superiores diminui e eles tendem a se concentrar na fase líquida. Dessa forma, a concentração dos álcoois que compõem o óleo fúsel atinge os maiores valores na região próxima a base da coluna B, de onde devem ser retirados. Sua não retirada através das bandejas dessa região, provoca o seu acúmulo no interior da coluna, prejudicando a operação do equipamento e mesmo a obtenção de um álcool hidratado com teor alcoólico desejado.

Capítulo 3. Materiais e métodos

Todas as simulações realizadas nesse trabalho foram feitas com o auxílio do simulador comercial *Aspen Plus 12.1* da Aspen Technology, Inc.

Em uma etapa anterior à simulação do processo de produção contínua de cachaça, bem como à simulação e otimização do processo de produção de álcool hidratado, realizou-se uma série de simulações preliminares a fim de estudar o equilíbrio de fase dos componentes envolvidos no vinho, a seleção do modelo termodinâmico a ser utilizado e a verificação ou determinação dos parâmetros de interação termodinâmica dos binários envolvidos no processo. Esse capítulo visa descrever a metodologia aplicada para a realização das etapas acima mencionadas.

3.1 – Equilíbrio de fase dos componentes envolvidos

Como já mencionado anteriormente (Capítulo 2), a volatilidade relativa é um dos principais parâmetros que regem o processo de destilação, sendo altamente eficaz para determinar o quão fácil ou o quão difícil é o processo de separação.

Através do uso do simulador *Aspen Plus* investigou-se o equilíbrio de fase do mosto fermentado, considerando todos os componentes listados na Tabela 6.

O modelo NRTL foi utilizado para o cálculo do coeficiente de atividade, com a fase vapor sendo calculada pela Equação de Hayden-O'Connell. Sendo assim, o modelo termodinâmico escolhido no simulador *Aspen Plus* foi o NRTL-HOC.

Especialmente com relação aos componentes minoritários, para alguns binários não foi possível encontrar dados de equilíbrio, sendo então esses calculados pelo modelo UNIFAC e posteriormente o modelo NRTL foi ajustado a estes valores.

Primeiramente, foi realizada uma investigação através da variação da fração molar de etanol ao longo de toda a faixa de interesse no processo de destilação alcoólica, mantendo os componentes minoritários em concentrações extremamente baixas, para que os mesmos fossem considerados em diluição infinita.

Através da simulação de um separador com flash líquido-vapor, investigaram-se os valores das volatilidades (K_i) dos diferentes compostos presentes no vinho, em função da concentração de etanol, bem como a volatilidade relativa (α_i) entre as diferentes espécies envolvidas.

3.2 – Escolha da equação representativa da fase vapor

Como previamente explicado (Capítulo 2), em sistemas nos quais se fazem presentes ácidos orgânicos, o desvio da idealidade da fase vapor deve ser considerado, mesmo a pressões moderadas, como é o caso deste estudo. Dessa forma, a partir de dados de equilíbrio líquido-vapor (isobáricos e/ou isotérmicos) obtidos na literatura, três equações de estado foram testadas para a predição da fase vapor do equilíbrio líquido-vapor contendo ácidos orgânicos, e assim foi determinada a equação que melhor se ajustava aos dados experimentais.

Esses testes foram feitos com o simulador *Aspen Plus 12.1*, através do *Aspen Plus Data Regression*.

As três equações testadas foram as equações de estado de Hayden-O'Connell (HAYDEN e O'CONNELL, 1975), Nothagel (NOTHAGEL et. al., 1973) e Redlich-Kwong, todas elas presentes no banco de dados do simulador *Aspen Plus*, além de se testar a fase vapor como sendo ideal.

Para a escolha da equação mais viável para utilização nas simulações, foram comparados os desvios entre os valores calculados pelo simulador e os experimentais, sendo escolhida aquela que apresentou o menor desvio. Esse cálculo do equilíbrio foi feito com os parâmetros já presentes no banco de dados do simulador, sem que os mesmos fossem reajustados sendo comparados apenas os binários contendo ácido acético.

3.3 – Ajuste dos parâmetros de interação termodinâmica

A escolha de um bom modelo para a representação do equilíbrio líquido-vapor, de nada adiantará se os parâmetros utilizados por esses modelos não estiverem bem ajustados. A eficiência dos modelos, bem como a confiabilidade

das simulações realizadas, depende diretamente de um bom ajuste dos parâmetros utilizados nessas equações.

A composição do vinho industrial a ser utilizado nesse trabalho possui 12 componentes, como mostrado na Tabela 6. Dessa forma pode-se formar 66 binários, que deverão ter seus parâmetros muito bem ajustados para uma boa representação do equilíbrio entre eles.

Como a quantidade de binários envolvidos é bastante grande, foram encontrados dados experimentais de equilíbrio para 50 binários em pesquisas bibliográficas realizadas, dentre as quais a principal fonte foi o *DECHEMA DATABANK* (Gmehling e Onken, 1980).

Para alguns desses binários, um vasto conjunto de dados de equilíbrio foram encontrados. Sendo assim, para a determinação de qual conjunto utilizar nos cálculos e posterior ajuste, algumas regras foram determinadas seguindo as seguintes prioridades:

1. Dados de equilíbrio isobáricos a 760 mmHg (1 atm).
2. Conjunto de dados com o maior número de pontos experimentais.
3. Dados isotérmicos.

Primeiramente, foram selecionados, para um mesmo binário, todos os conjuntos de dados, cujo equilíbrio era isobárico a 1 atm de pressão. Em seguida escolhia-se o conjunto de dados com maior número de pontos experimentais e com este foi realizado todo o cálculo de equilíbrio. Vale ressaltar que, para o conjunto de dados escolhido, realizou-se o teste de consistência termodinâmica. Caso o resultado fosse negativo, um outro conjunto de dados era escolhido. Como para alguns binários só se dispunha de dados isotérmicos, os mesmos foram utilizados para o cálculo do equilíbrio seguindo critérios idênticos aos isobáricos.

Com o conjunto de dado experimental escolhido, através do *Aspen plus 12.1 data regression*, realizou-se o cálculo do equilíbrio líquido-vapor para o binário em questão, utilizando os parâmetros do modelo termodinâmico escolhido (NRTL) presentes no banco de dados do simulador. Em seguida, comparou-se a diferença entre o resultado obtido pelo simulador em relação ao dado experimental

em questão com a diferença entre o resultado obtido pela referência utilizada (principalmente DECHEMA Data Bank) em relação a esse mesmo conjunto de dados experimentais. Se o cálculo do simulador apresentasse uma menor diferença, de tal forma que a diferença média da fase vapor fosse menor que 10 %, os parâmetros já presentes no banco de dados eram aceitos. Do contrário, caso o cálculo do simulador apresentasse uma diferença maior em relação à referência utilizada, ou se a diferença média da fase vapor fosse maior que 10 %, um novo ajuste dos parâmetros do modelo NRTL era realizado com o auxílio do simulador. Dessa forma, era gerado um novo conjunto de parâmetros, que então eram utilizados nas simulações subseqüentes.

No caso dos outros 16 binários para os quais não foi possível encontrar dados experimentais de equilíbrio líquido-vapor, primeiramente foi verificado para quais desses binários o simulador já possuía parâmetros NRTL em seu banco de dados. Dessa forma, para esses binários, esses parâmetros foram aceitos diretamente. Para aqueles binários que não possuíam parâmetros, mais uma vez através do *Aspen plus 12.1 data regression*, utilizou-se o modelo UNIFAC para gerar dados de ELV preditos, sendo então os parâmetros do modelo NRTL ajustados a esses dados.

3.4 – Simulação e otimização da destilação alcoólica

A configuração típica utilizada na simulação da destilação alcoólica é semelhante à apresentada na Figura 5. Algumas adaptações foram realizadas a fim de propiciar um melhor caminho para o desenvolvimento das operações. Como pode ser observado na Figura 6, as colunas A, A1 e D foram reunidas em uma única coluna, assim como as colunas B e B1. Dessa forma, as primeiras bandejas da coluna AA1D representam a coluna D, as bandejas do meio a coluna A1 e as últimas bandejas representam a coluna A. Da mesma forma, as primeiras bandejas da coluna BB1 representam a coluna B e as últimas a coluna B1. Outra adaptação importante é o fato de utilizarmos vapor indireto nas colunas, com a presença do refeedor.

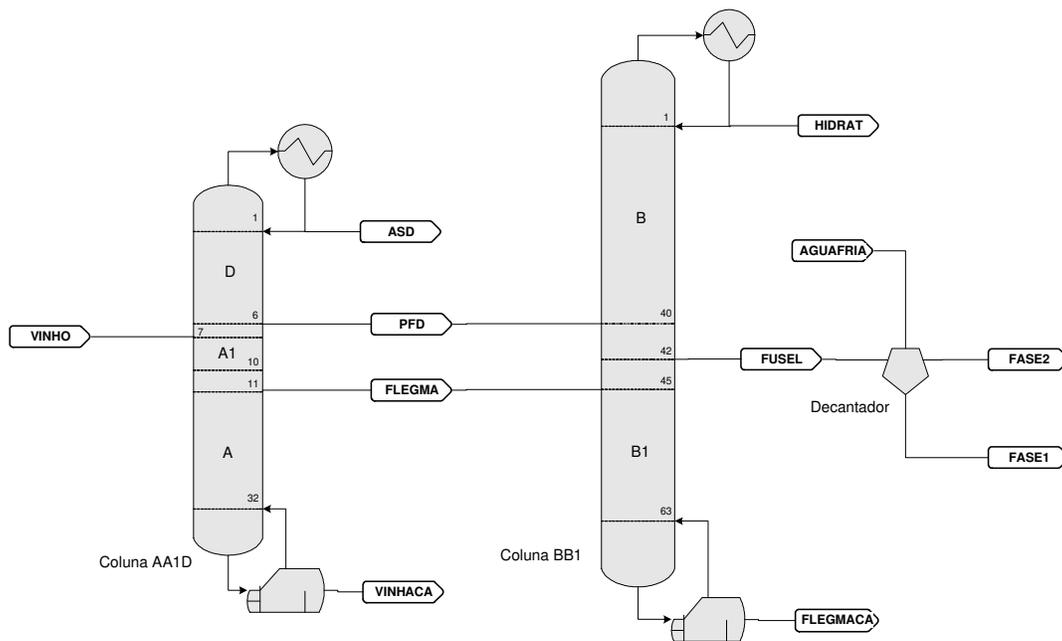


Figura 6 – Configuração simulada no Aspen Plus para produção de álcool hidratado

Sendo um dos objetivos desse trabalho o estudo de uma configuração típica de planta para produção de álcool hidratado, as vazões das correntes foram todas baseadas em MARQUINI (2007). A corrente de vinho foi fixada em 202542 kg/h, a uma pressão de 1 atm e temperatura de 94 °C, com uma concentração de etanol de 0,0645 em massa, representando um vinho de 8 °GL. Esse vinho foi alimentado sempre no topo da coluna A1, tendo sua posição de alimentação na coluna AA1D variada de acordo com o planejamento experimental proposto. A composição da corrente de vinho esta descrita na Tabela 7.

Da coluna AA1D saem 2 correntes laterais denominadas produto de fundo da coluna D, representada na Figura 6 pelo símbolo PFD, e a corrente de flegma. A corrente PFD tem concentração de etanol em torno de 39-40 % em massa e vazão fixa de 3387 kg/h, sendo alimentada na bandeja 6, contando-se de baixo para cima, da coluna B (Marquini, 2007). Já a corrente de flegma, é uma corrente

na forma de vapor com concentração de etanol em torno de 36 a 39 % em massa e vazão de 28535 kg/h, que é alimentada na base da coluna B (Marquini, 2007).

Tabela 7 - Composição do vinho - álcool hidratado

| Componente | Concentração (w/w) |
|-------------------|---------------------------|
| Água | 0,93482925 |
| Etanol | 0,0645 |
| Metanol | 3,2e-07 |
| Isopropanol | 1,02e-06 |
| Propanol | 3e-05 |
| Isobutanol | 2,775e-05 |
| Álcool Isoamílico | 0,0001425 |
| Acetato de Etila | 7,69e-06 |
| Acetaldeído | 1,577e-05 |
| Acetona | 1,5e-05 |
| Crotonaldeído | 1,2e-05 |
| Ácido Acético | 0,0004351 |

A corrente de hidratado, representado na Figura 6 pelo símbolo HIDRAT, foi retirada no estágio 1 da coluna B, sendo posteriormente testada uma configuração com uma retirada de álcool hidratado em bandejas um pouco abaixo do topo da coluna. Sua vazão foi variada de acordo com o planejamento experimental proposto, como será discutido mais adiante.

Um corrente de álcool de segunda, representada pelo símbolo ASD, é retirada no topo da coluna AA1D, sendo sua vazão também variada de acordo com o planejamento experimental.

Assim como a corrente de hidratado, a corrente de óleo fúsel, representada na Figura 6 pelo símbolo FUSEL, teve sua vazão e sua bandeja de retirada variadas segundo o planejamento experimental proposto, como será mostrado adiante.

Todas as outras correntes de saídas foram determinadas automaticamente pelo simulador por simples balanço de massa.

É possível observar a presença de um decantador alimentado pela corrente de óleo fúsel. Esse decantador é utilizado para separar o etanol presente na corrente de óleo fúsel, dos álcoois superiores. Para esse propósito, o mesmo foi fixado a uma temperatura de 45 °C, recebendo um corrente de água fria,

representado pelo símbolo AGUAFRIA, de 1200 kg/h a 1 atm de pressão e 25 °C de temperatura. Duas correntes saem desse decantador. A corrente FASE1 contém uma mistura alcoólica em torno de 6 a 8 °GL que pode ser retornada como vinho às colunas do processo. A corrente FASE2 é composta basicamente por álcoois superiores concentrados. Vale ressaltar que a análise do decantador foi simplesmente qualitativa, ou seja, apenas verificou-se se havia ou não separação de fase no mesmo, de tal forma que a corrente FASE1 não foi retornada a coluna.

Todas as bandejas das colunas envolvidas no processo, tiveram sua eficiência fixadas em 0,6.

Todos os demais estudos feitos em torno dessa configuração serão discutidos após apresentação dos resultados do planejamento experimental no Capítulo 4, item 4.4.

3.4.1 – Planejamento experimental

Com o intuito de otimizar o processo de destilação alcoólica, foi elaborado uma metodologia de planejamento experimental para a realização das simulações. Para tal propósito, definiu-se como funções-objetivo, ou seja, variáveis dependentes do processo, o *teor de etanol na vinhaça/flegmaça* (CEVF), *teor de etanol no destilado em massa* (CED), *consumo de vapor nos refeedores* (CV) e a *recuperação de etanol no destilado* (RE). O objetivo era minimizar CEVF e CV, e maximizar CED e RE.

Em uma primeira etapa, devido ao grande número de variáveis independentes a serem estudadas, foi realizado um planejamento experimental fracionado $2^{(11-7)}$, com o objetivo de selecionar as variáveis estatisticamente significativas. Os níveis utilizados para esse primeiro planejamento estão mostrados na Tabela 8.

Tabela 8 – Níveis das variáveis independentes para o planejamento fracionado $2^{(11-7)}$

| Variável Independente | Sigla | -1 | 0 | 1 |
|-----------------------------------------------|--------------|-----------|----------|----------|
| Numero de bandejas da coluna A1 | NBA1 | 2 | 4 | 6 |
| Numero de bandejas da coluna A | NBA | 18 | 22 | 26 |
| Numero de bandejas da coluna D | NBD | 3 | 6 | 9 |
| Numero de bandejas da coluna B | NBB | 40 | 45 | 50 |
| Numero de bandejas da coluna B1 | NBB1 | 14 | 18 | 22 |
| Razão de refluxo da coluna D | RRD | 30 | 35 | 40 |
| Razão de refluxo da coluna B | RRB | 3 | 4,5 | 6 |
| Bandeja de retirada de óleo fúsel | BROF | 2 | 4 | 6 |
| Vazão de óleo fúsel (kg/h) | VOF | 13 | 26 | 39 |
| Vazão de Hidratado (kg/h) | VAH | 13000 | 14500 | 16000 |
| Vazão de Álcool de segunda da coluna D (kg/h) | VASD | 195 | 276 | 390 |

Para a variável BROF, os níveis foram considerados contando a partir da base da coluna B, sendo assim, BROF igual a 2 significa que a bandeja de retirada de óleo fúsel se deu na penúltima bandeja da coluna B, uma vez que a contagem do *Aspen* se dá do topo para a base.

Com os resultados obtidos nesse planejamento fracionado, foi realizado um planejamento completo, denominado Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR), para a otimização do processo através da análise de superfície de resposta. Todos os detalhes de planejamento estão demonstrados no Capítulo 4, item 4.4.

Todos os cálculos estatísticos necessários para a otimização do processo foram realizados através do software *STATISTICA 5.0* da StatSoft.

3.4.2 – Simulação da Planta de Produção de Álcool Neutro

Segundo DECLoux e COUSTEL (2005), a produção de álcool neutro se dá em duas partes: em primeiro lugar tem-se a produção de um produto intermediário e em seguida a sua purificação. Esse produto intermediário é um álcool hidratado comum, podendo ser um álcool carburante ou um álcool com um padrão de qualidade mais elevado. Sendo assim, a produção do álcool neutro obrigatoriamente passa pela produção de álcool carburante. Dessa forma, a prévia otimização do processo de produção de álcool carburante realizada anteriormente,

facilita o estudo do processo de produção de álcool neutro. Um esquema contendo a planta simulada está apresentado na Figura 7.

De acordo com SICCHIERI e BARCI (2007), a produção desse tipo de álcool se dá pela introdução de mais três colunas ao sistema de produção de álcool hidratado simulado, mostrado na Figura 6.

A primeira coluna, denominada *Coluna de Hidrosseleção*, é responsável por eliminar grande parte dos álcoois superiores presentes no álcool combustível. Através de uma destilação extrativa realizada com água injetada no topo dessa coluna, ocorre a separação desses álcoois pesados. A diluição realizada com a introdução da água promove um aumento no coeficiente de atividade desses álcoois superiores, fazendo com que os mesmos tendam a se concentrar na fase vapor. Assim, a corrente de fundo da coluna concentra o produto purificado que será alimentado à coluna subsequente, enquanto o destilado da coluna de hidrosseleção concentra os álcoois pesados.

A segunda coluna, que recebe como alimentação a corrente de fundo da coluna de hidrosseleção, é denominada *Coluna de retificação*. Essa coluna tem por objetivo eliminar os componentes voláteis, como acetaldeído, acetato de etila e acetona, completar a eliminação dos álcoois pesados que por ventura não foram esgotados na hidrosseleção, e concentrar o etanol oriundo também da hidrosseleção. Nessa coluna, esses componentes voláteis se concentram no destilado, enquanto que o álcool hidratado, livre dos voláteis e concentrado é retirado como álcool pasteurizado, em alguma bandeja próxima ao topo da coluna.

A terceira e última coluna, conhecida como *Coluna Demetiladora*, tem por função eliminar o metanol presente no álcool pasteurizado. Dessa forma, o destilado dessa coluna encerra quase todo o metanol presente no álcool pasteurizado, enquanto que o álcool neutro é produzido no fundo da mesma.

Como se pode observar pelas Tabelas 9, 10 e 11 apresentadas adiante, não existe muita diferença estrutural na configuração das colunas entre as duas referências citadas. Nesse trabalho, optou-se pela configuração da Usina Ester.

Sendo assim, a partir da configuração otimizada para a produção de álcool hidratado, acrescentou-se mais três colunas, como explicado acima, com o objetivo de simular a produção do álcool neutro.

Como informado na Tabela 9, a coluna de hidrosseleção foi composta por 50 bandejas sendo 20 bandejas acima da alimentação, formando a região de enriquecimento, e 30 bandejas abaixo, formando a seção de esgotamento, mais condensador e refeedor, totalizando 52 estágios. Uma corrente de água pura, com alta vazão, é introduzida no topo da coluna, sendo a mesma alimentada pela corrente de álcool hidratado proveniente do topo da coluna B. Suas bandejas trabalharam com eficiência de 0,7 sendo fixadas a perda de etanol no destilado (2 % do etanol alimentado a coluna) e a graduação alcoólica do produto de fundo (10 °GL), com um consumo total de vapor de 2 kg de vapor por litro de álcool alimentado a coluna.

A coluna retificadora (Tabela 10) simulada foi composta por 80 bandejas sendo 60 acima da alimentação (seção de enriquecimento) e 20 abaixo da mesma (seção de esgotamento). Essa coluna foi alimentada com o resíduo oriundo da coluna hidrosseletora (produto de fundo), que corresponde ao álcool diluído e purificado. Suas bandejas trabalharam com uma eficiência de 0,7, sendo fixadas a perda de etanol no destilado da coluna (1 % do etanol alimentado), a perda de etanol na corrente de óleo fúsel (1 % do etanol alimentado) e o consumo de vapor na coluna (2 kg vapor / L de álcool alimentado), garantindo uma graduação alcoólica mínima de 94%, em massa, na corrente de álcool pasteurizado.

Por fim, a coluna demetiladora (Tabela 11) tem por função eliminar todo o metanol ainda restante no álcool pasteurizado da coluna retificadora. A coluna trabalha com 50 bandejas sendo 19 na seção de retificação e 31 na seção de esgotamento, sendo alimentada pelo álcool pasteurizado proveniente da coluna de retificação. O álcool neutro é retirado pela base da coluna e todo o metanol ainda restante se concentra no destilado da mesma. As bandejas trabalham com uma eficiência de 0,7, sendo fixados a perda de etanol pelo topo da coluna (1 % do etanol alimentado) e o consumo de vapor na coluna (1 kg vapor / L de álcool

alimentado), garantindo uma concentração mínima de etanol no álcool neutro de 94% em massa.

Tabela 9 - Especificação da coluna de Hidrosseleção

| | Coluna de Hidrosseleção | |
|--------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------|
| | Sicchieri e Barci (2007) | Decloux e Coustel (2005) |
| Coluna | - Condensador total - 50 bandejas (20 acima e 30 abaixo da alimentação) | - Condensador total - 50 bandejas (20 acima e 30 abaixo da alimentação) |
| Entrada | - Álcool Combustível Hidratado - Água Pura | - Álcool combustível Hidratado - Água Pura |
| Saída | - Destilado - Produto purificado pela base | - Destilado - Produto purificado pela base |
| Parâmetros da simulação | - 700 kg/h de destilado - 140423 kg/h de água pura | - 55,31 kg/h de destilado - 58694 kg/h de água pura |
| Especificações | - Eficiência das bandejas = 0,7 - 1 kg vapor / L de álcool alimentado à coluna - Destilado deve conter 2 % do álcool alimentado - Produto de fundo deve ter graduação de 10 °GL | - Eficiência das bandejas = 0,7 - 1 kg vapor / L de álcool alimentado à coluna |

Tabela 10 - Especificação da coluna de Retificação

| | Coluna Retificadora | |
|--------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| | Sicchieri e Barci (2007) | Decloux e Coustel (2005) |
| Coluna | - Condensador total - 80 bandejas (60 acima e 20 abaixo da alimentação) | - Condensador Parcial - 66 bandejas (44 acima e 22 abaixo da alimentação) |
| Entrada | - Produto de fundo da Hidrosseletora - Destilado | - Produto de fundo da Hidrosseletora - Destilado |
| Saída | - Álcool pasteurizado na bandeja 4 - Óleo fúsel na bandeja 58 - Produto de fundo | - Álcool pasteurizado na bandeja 4 - Óleo fúsel pesado na bandeja 42 - Óleo fúsel leve na bandeja 37 - Produto de fundo |
| Parâmetros da simulação | - 130 kg/h de destilado - 10880 kg/h de álcool pasteurizado - 146 kg/h de óleo fúsel - 2 kg vapor / L de álcool alimentado a coluna | - 74,7 kg/h de destilado - 6080 kg/h de álcool pasteurizado - 253 kg/h de óleo fúsel leve - 330 kg/h de óleo fúsel pesado |
| Especificações | - Eficiência das bandejas = 0,7 - 2 kg vapor / L de álcool alimentado à coluna - Destilado deve conter 1 % do álcool alimentado - Óleo fúsel deve conter até 1 % do álcool alimentado - Álcool pasteurizado deve ter no mínimo 94 % de etanol em massa | - Eficiência das bandejas = 0,7 - 2,7 kg vapor / L de álcool alimentado à coluna |

Tabela 11 - Especificação da coluna Demetiladora

| Coluna Demetiladora | | |
|--------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|
| | Sicchieri e Barci (2007) | Decloux e Coustel (2005) |
| Coluna | - Condensador total - 50 bandejas (19 acima e 31 abaixo da alimentação) | - Condensador parcial - 50 bandejas (20 acima e 30 abaixo da alimentação) |
| Entrada | - Álcool pasteurizado da coluna retificadora | - Álcool pasteurizado da coluna retificadora |
| Saída | - Destilado - Álcool Neutro | - Destilado - Álcool Neutro |
| Parâmetros da simulação | - 85 kg/h de destilado | - 232 kg/h de destilado |
| Especificações | - Eficiência das bandejas = 0,7 - 1 kg vapor / L de álcool alimentado à coluna - Destilado deve conter 1 % do álcool alimentado - Álcool neutro deve conter no mínimo 94 % de etanol | - Eficiência das bandejas = 0,7 - 0,7 kg vapor / L de álcool alimentado à coluna |

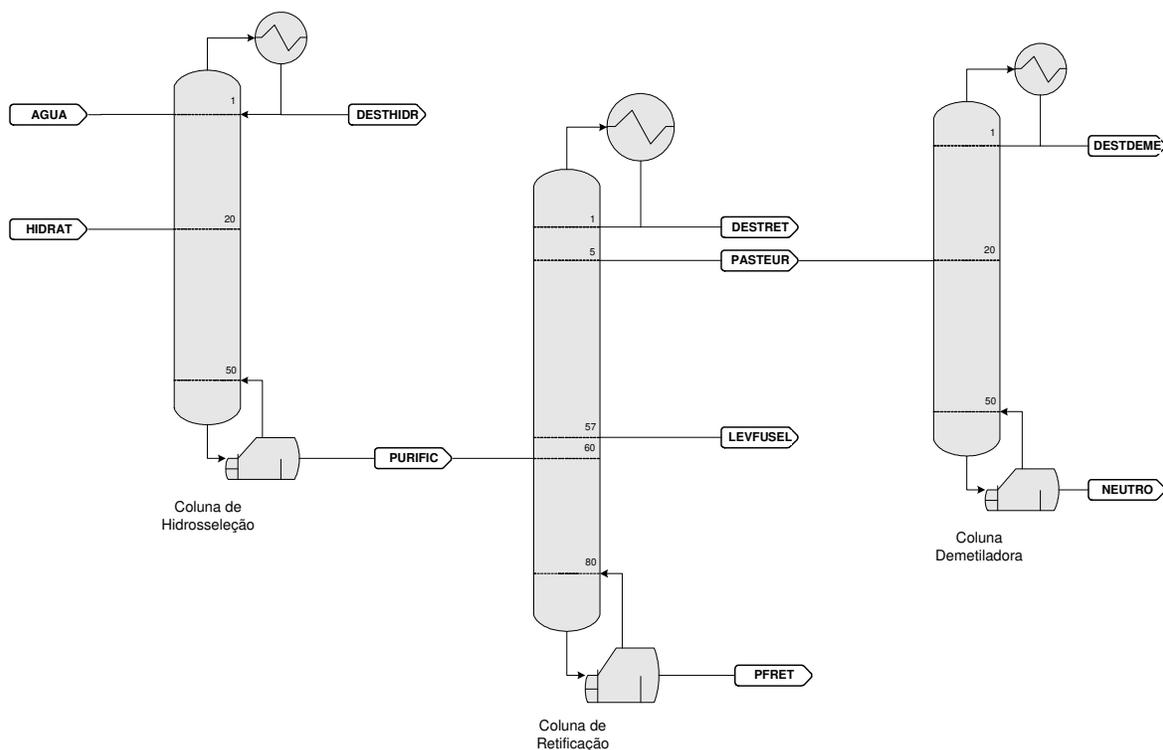


Figura 7 – Configuração de colunas simuladas no Aspen Plus para produção de álcool neutro

3.5 – Simulação da produção contínua de cachaça

Para a simulação da produção contínua de cachaça, utilizou-se uma configuração como mostrado na Figura 8. Essa configuração é formada por apenas uma coluna com 23 estágios, incluindo o condensador e o refeedor, sendo o vinho alimentado no estágio 4, constituindo 3 estágios acima da alimentação (seção de retificação) e 19 estágios abaixo da alimentação (seção de esgotamento). Todas as bandejas da coluna trabalham com eficiência de 100 %, sem perda de carga na coluna.

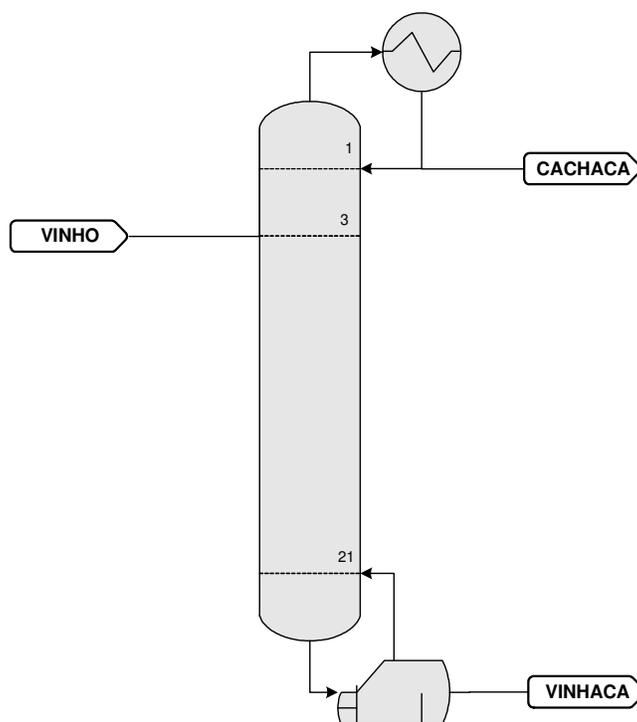


Figura 8 - Configuração simulada para produção de cachaça - Sem degasagem

Para esse estudo, o vinho alimentado à coluna possui uma composição ligeiramente diferente da composição utilizada para a simulação da produção de álcool hidratado. Sua nova composição é mostrada na Tabela 12. É possível notar a ausência do crotonaldeído e da acetona. Sua vazão foi fixada em 10000 kg/h, a 1 atm de pressão e 92 °C.

Tabela 12 – Composição do vinho - produção contínua de cachaça

| Componente | Concentração (w/w) |
|-------------------|---------------------------|
| Água | 0,93813617 |
| Etanol | 0,06615 (8,2 °GL) |
| Metanol | 3,2e-07 |
| Isopropanol | 1,02e-06 |
| Propanol | 3,36e-05 |
| Isobutanol | 2,78e-05 |
| Álcool Isoamílico | 0,0001425 |
| Acetato de Etila | 7,69e-06 |
| Acetaldeído | 1,577e-05 |
| Ácido Acético | 0,0004351 |

O intuito de não acrescentar os componentes crotonaldeído e acetona ao vinho para simulação da produção contínua de cachaça foi a padronização com outros estudos já realizados por membros do grupo de pesquisa (SCANAVINI et al., 2005), utilizando destilação em batelada.

Em uma primeira etapa, sem a presença da corrente de degasagem (DEGAS), variou-se a razão de refluxo desde 0,001 até 1,5 e a vazão de cachaça de 1000 kg/h até 2000 kg/h, analisando o comportamento da graduação alcoólica da cachaça, da perda de etanol pela vinhaça e da concentração de alguns minoritários na cachaça.

Posteriormente, selecionou-se, desse primeiro conjunto de simulação, uma configuração aceitável para a produção de cachaça, ou seja, que atendesse os requisitos da legislação, para estudar a influência da degasagem sobre a graduação alcoólica da cachaça, e sobre a concentração dos componentes mais voláteis na cachaça. Para tanto, a concentração de acetaldeído no vinho foi aumentada para 26 mg/kg, de tal forma a fazer com que a concentração deste na cachaça ficasse fora dos níveis estabelecidos na legislação, com o propósito de mostrar como a degasagem influencia na concentração do mesmo no produto.

Para realizar tal estudo, uma pequena modificação foi introduzida no esquema apresentado na Figura 8, acrescentando-se um condensador a mais, como mostrado na Figura 9. Sendo assim, fixou-se a retirada de vapor no condensador da coluna a 5 % do vapor de topo da coluna que alimenta o primeiro

condensador, variando a temperatura do segundo condensador na faixa de 25 °C a 80 °C. Do segundo condensador são retiradas duas correntes, sendo uma de vapor, representando a degasagem, e uma de líquido, que retorna à coluna de cachaça. Uma outra alteração importante, foi a adição do gás carbônico (CO₂) no vinho, importante composto produzido durante o processo de fermentação do caldo de cana-de-açúcar, na concentração de 1000 mg/kg, ou seja, 1000 ppm. Assim, com a variação da temperatura do segundo condensador, mais ou menos massa de acetaldeído era eliminada pela degasagem, variando sua a concentração na cachaça.

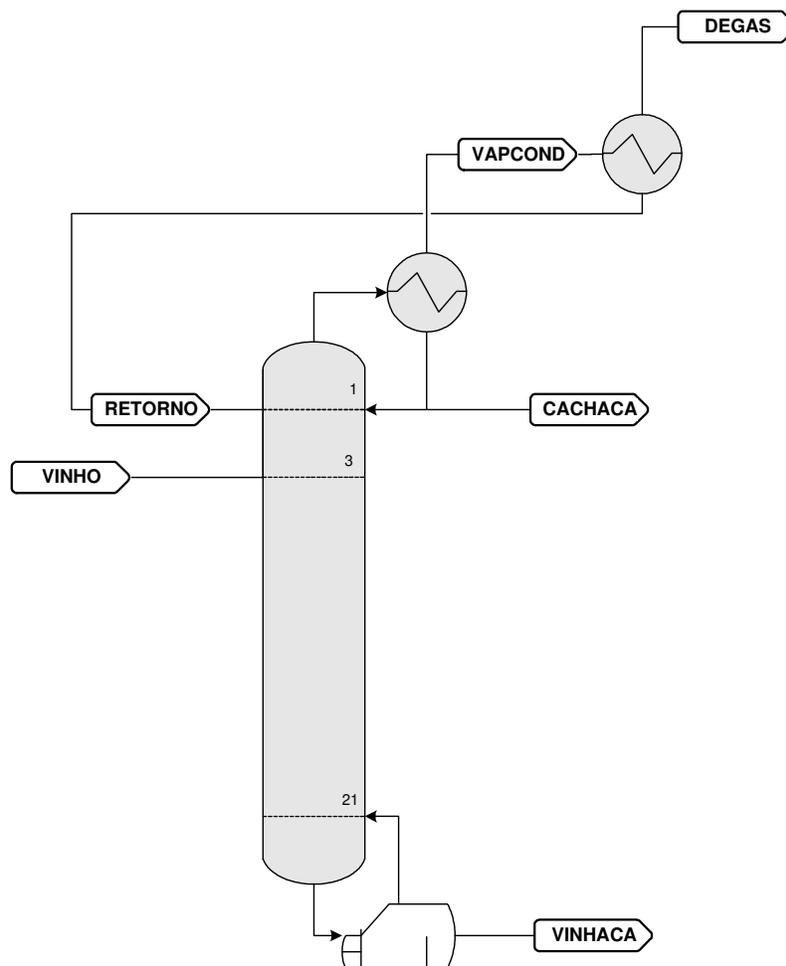


Figura 9 - Configuração simulada para produção de cachaça - Com degasagem

Capítulo 4. Resultados e Discussões

4.1 – *Equilíbrio de fase dos componentes envolvidos*

As principais bebidas destiladas presentes no mercado, possuem teor de etanol na faixa de 38 a 54 °GL, o que corresponde, aproximadamente, a um máximo de 0,48 em fração mássica e 0,27 em fração molar. Uma análise dessa faixa de concentração, baseada na curva de equilíbrio mostrada na Figura 10, nos mostra que a faixa de concentração relevante esta concentrada na primeira parte da curva de equilíbrio, justamente onde o etanol tem uma alta volatilidade. Por essa razão, a produção de bebidas destiladas pode ser realizada facilmente, tanto em batelada sem refluxo, como em colunas contínuas com baixo número de pratos e baixa razão de refluxo. Para a produção de etanol hidratado, tanto para fins carburantes quanto para fins farmacêuticos e alimentícios, a concentração de etanol se aproxima muito do ponto azeotrópico (aproximadamente 96.5 °GL, 95.6 em fração mássica ou 89.5 fração molar). Nesse caso, parte do processo de concentração do etanol acontece numa região na qual a volatilidade do etanol decresce acentuadamente, aproximando-se da volatilidade da água. Esse fato indica que, para a produção de etanol hidratado, são requeridas colunas com número elevado de pratos e maiores razões de refluxo.

Baseado nos fatos relatados acima, a análise da volatilidade e da volatilidade relativa dos diferentes compostos presentes no vinho, se torna de fundamental importância para um melhor entendimento do processo. Seguindo a metodologia previamente explicada, a Figura 11 mostra a volatilidade dos diferentes álcoois em função da concentração de etanol. Como é possível observar, a pequeníssimas concentrações de etanol, todos os álcoois têm alta volatilidade. De fato, misturas binárias de água e álcool têm desvio positivo da lei de Raoult, indicando que atrações repulsivas prevalecem, incrementando a volatilidade dos álcoois em ambiente rico em água. Este efeito é especialmente maior em álcoois com alta cadeia carbônica como o álcool isoamílico. Como a concentração de água no vinho decresce, o coeficiente de atividade dos

componentes alcoólicos também decresce e o efeito da cadeia carbônica torna-se predominante como indicado na Figura 11, para frações molares de etanol maiores que 0,5. Esse fato pode ser confirmado pela Figura 12, na qual se representa a volatilidade relativa dos diversos componentes alcoólicos do vinho em relação ao etanol. É possível notar que, exceto nas regiões de alta concentração de água, o etanol tem volatilidade maior que o propanol, isopropanol, isobutanol e álcool isoamílico e menor que o metanol. Como observado, a volatilidade relativa metanol-etanol se aproxima de 1,7, o que torna difícil o decréscimo do nível desse contaminante no etanol destilado. Felizmente, a concentração de metanol no vinho é bastante baixa, não implicando em grandes problemas. Por outro lado, álcoois superiores como propanol, isopropanol, isobutanol e álcool isoamílico, devem ser classificados como componentes de volatilidade relativa intermediária: eles são mais pesados que o etanol, porém em ambientes ricos em água se tornam componentes leves de alta volatilidade.

Na Figura 13, apresenta-se a volatilidade dos componentes minoritários não alcoólicos. Tanto o acetaldeído como o acetato de etila, são componentes leves ao longo de toda faixa de concentração de etanol, podendo ser comprovado pela volatilidade relativa desses componentes em relação ao etanol, mostrada na Figura 14. A exceção dos componentes minoritários é o ácido acético, que é sempre mais pesado que o etanol, na faixa de concentração de interesse, com fator de separação menor que 0,1 e volatilidade relativa do etanol em relação ao ácido acético maior do que 10, como indicado nas Figuras 15 e 16.

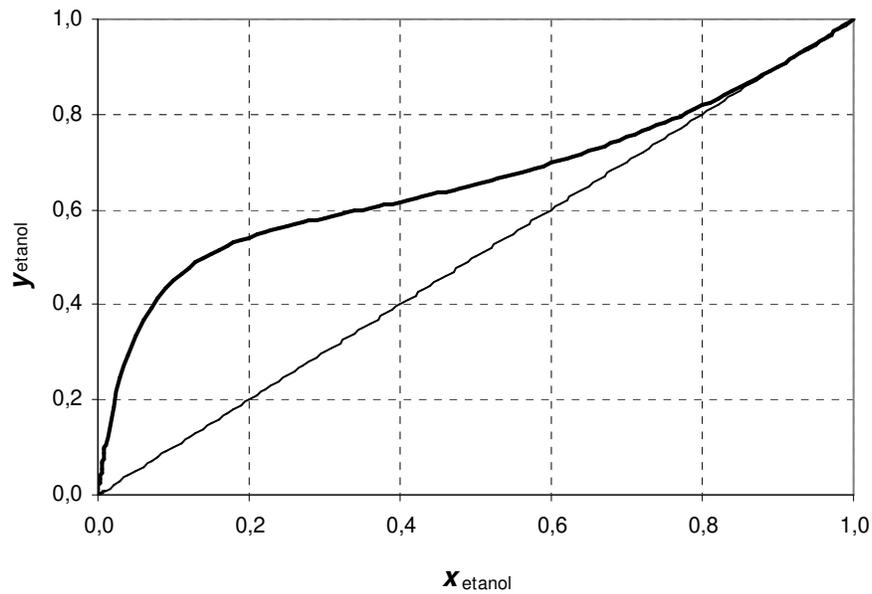


Figura 10 – Curva de equilíbrio líquido-vapor etanol-água

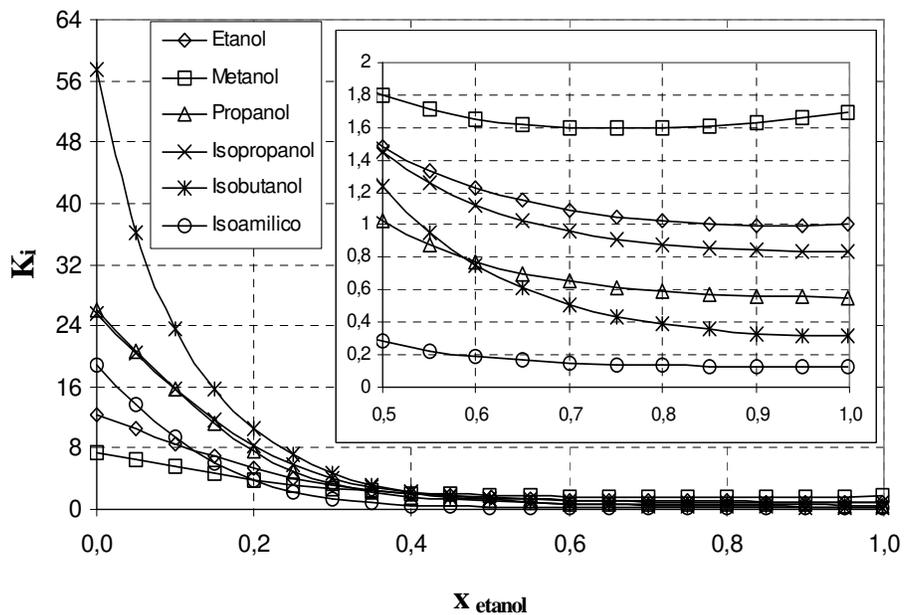


Figura 11 - Volatilidade dos diferentes álcoois presentes no vinho em função do teor de etanol líquido

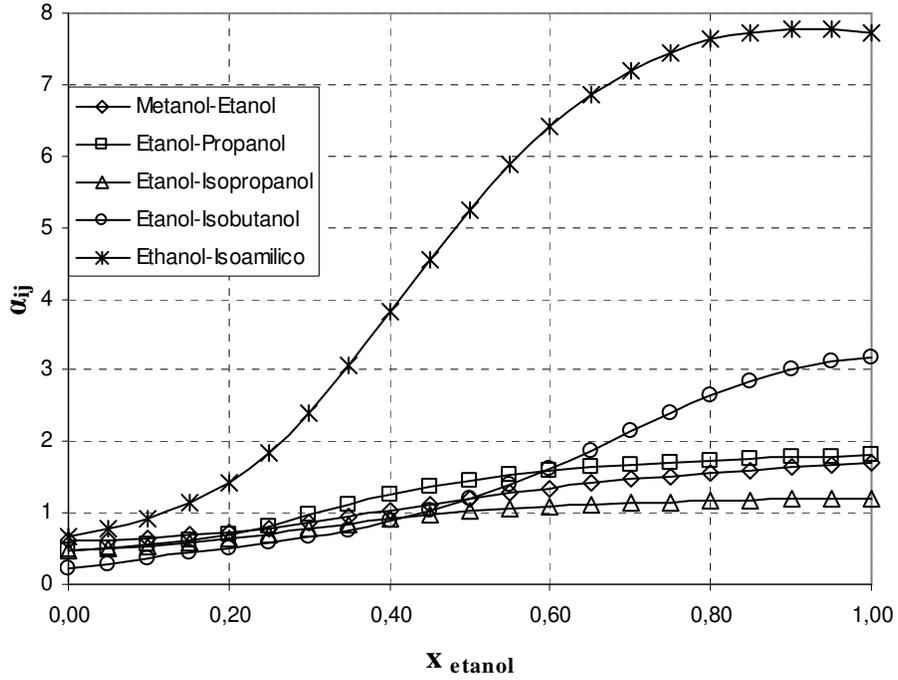


Figura 12 - Volatilidade relativa dos diferentes álcoois presentes no vinho em relação ao etanol

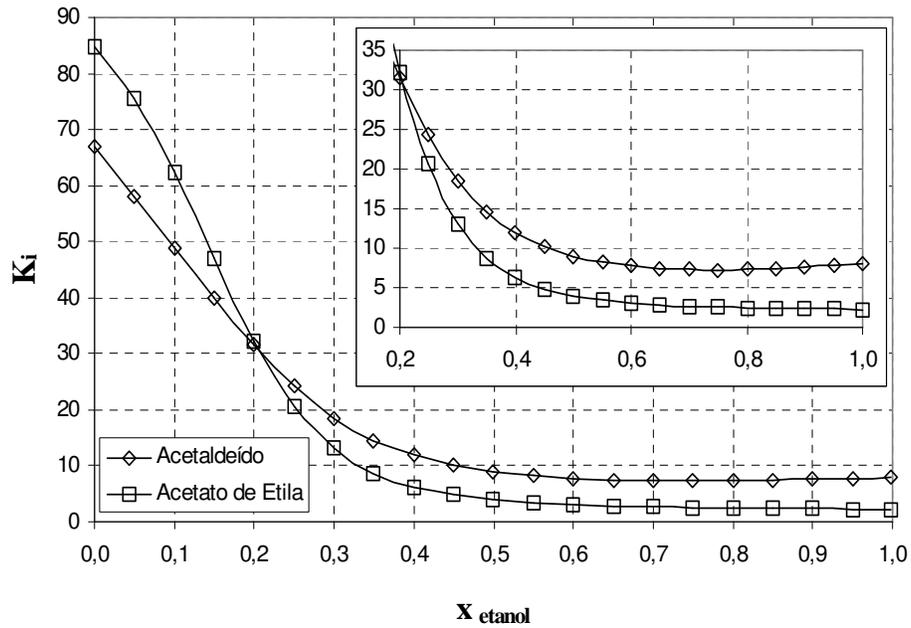


Figura 13 - Volatilidade do acetaldeído e acetato de etila em função do teor de etanol líquido

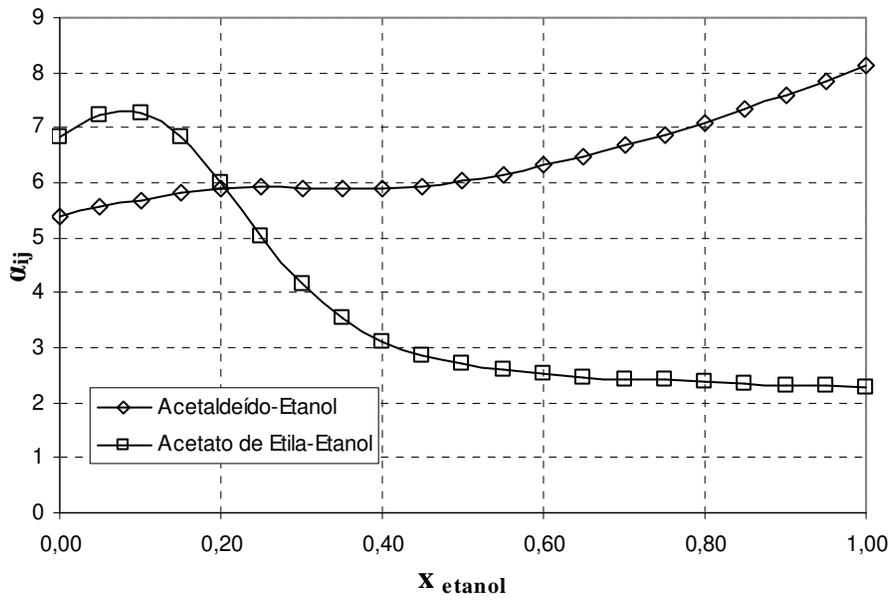


Figura 14 - Volatilidade relativa do acetaldeído e acetato de etila em relação ao etanol

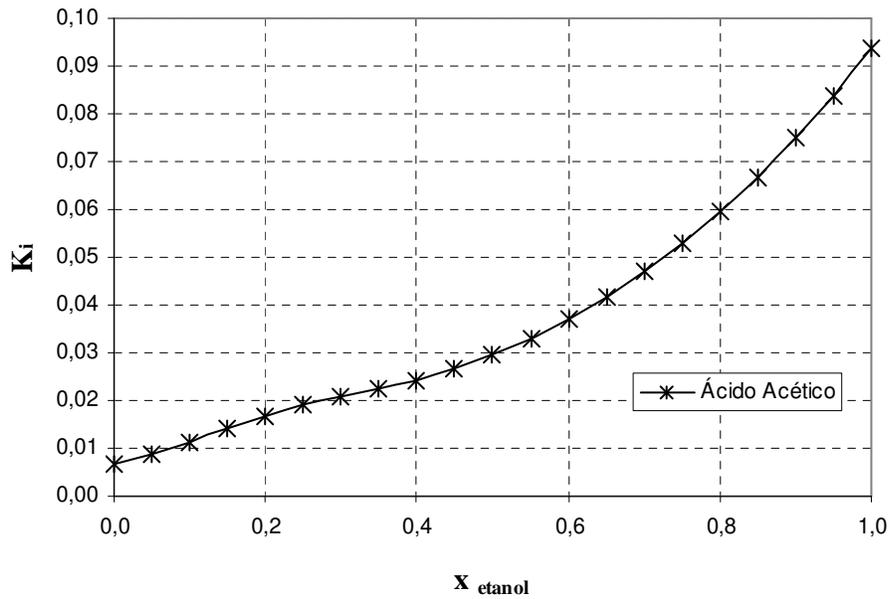


Figura 15 - Volatilidade do ácido acético em função do teor de etanol líquido

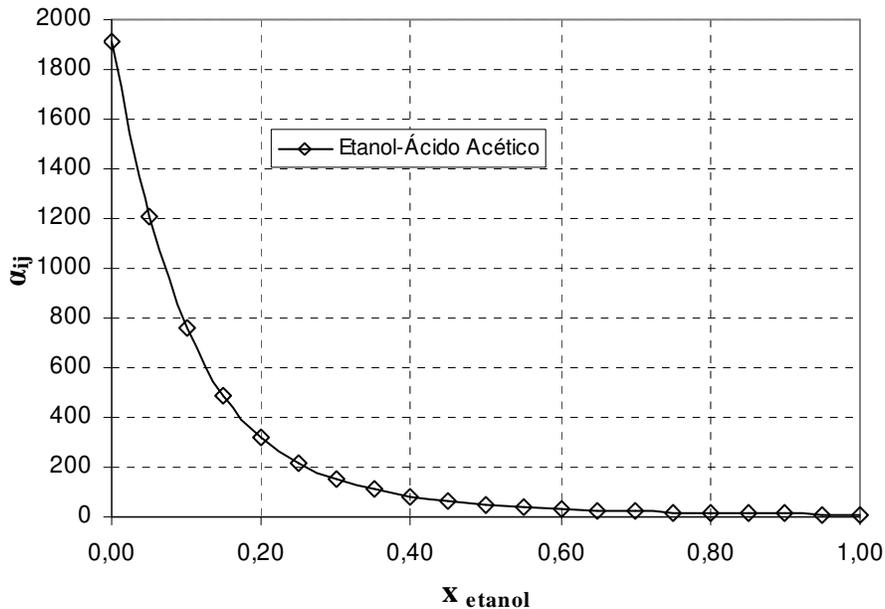


Figura 16 - Volatilidade relativa do ácido acético em relação ao etanol

4.2 - Escolha da Equação representativa da fase vapor

Seguindo a metodologia previamente explicada, realizou-se a escolha da equação representativa da fase vapor. As Tabelas 13 e 14 e as Figuras 17 e 18, apresentam os resultados obtidos para o binário água (1) – ácido acético (2) e para propanol (1) – ácido acético (2), respectivamente.

Como informado anteriormente, devido ao grande número de binários envolvidos na mistura do vinho industrial, não foi possível encontrar dados experimentais para todos os binários. Assim, os testes para determinação da melhor equação de estado a ser utilizada nas simulações foram realizados apenas com os binários, contendo ácido acético, que dispunham de dados experimentais.

Nas Tabelas 13 e 14 podemos observar os desvios médios absolutos das grandezas envolvidas (concentração da fase vapor, pressão e temperatura do sistema), entre 2 dos binários contendo ácido acético, para as diferentes equações

de estados já discutidas. Para o cálculo dos desvios médios, foi usada a seguinte relação:

$$\Delta_{\text{medio_absoluto}} = \frac{\sum ABS(\text{Experimental} - \text{Calculado})}{n} \quad (40)$$

Onde n é o número de pontos experimentais, e ABS representa o valor absoluto da subtração entre o valor experimental e o valor calculado pelo simulador.

A Tabela 15 apresenta um resumo dos resultados obtidos para cada binário envolvido. Nessa tabela temos o binário contendo Ácido Acético em questão e os desvios, em relação aos dados experimentais, para todas as equações de estado testadas, e para a fase vapor ideal. Nessa tabela temos a grandeza Δ_{relativo} , calculada segundo a equação abaixo:

$$\Delta_{\text{relativo}} = \frac{\sum \Delta_{\text{medio_absoluto}}}{nb} \quad (41)$$

Onde nb é o número total de binários contendo ácido acético, ou seja, 9 binários.

Tabela 13 – Comparação entre as diversas equações de estados para o binário água(1) – ácido acético (2) – Dados experimentais isotérmicos a 323,15 K

| Experimental^a | | | NRTL-IG | | NRTL-HOC | | NRTL-RK | | NRTL-NH | |
|-------------------------------------------|-----------|-----------|----------------|--------------|-----------------|--------------|----------------|--------------|----------------|--------------|
| P(kpa) | X1 | Y1 | P(kpa) | Y1 | P(kpa) | Y1 | P(kpa) | Y1 | P(kpa) | Y1 |
| 7,720 | 0,000 | 0,000 | 7,714 | 0,000 | 7,714 | 0,000 | 7,714 | 0,000 | 7,714 | 0,000 |
| 7,800 | 0,009 | 0,019 | 7,797 | 0,028 | 7,795 | 0,017 | 7,797 | 0,019 | 7,795 | 0,018 |
| 8,200 | 0,035 | 0,073 | 8,196 | 0,103 | 8,190 | 0,064 | 8,196 | 0,069 | 8,191 | 0,066 |
| 8,850 | 0,099 | 0,164 | 8,853 | 0,245 | 8,840 | 0,169 | 8,853 | 0,178 | 8,842 | 0,174 |
| 8,910 | 0,103 | 0,172 | 8,912 | 0,252 | 8,899 | 0,175 | 8,913 | 0,184 | 8,901 | 0,181 |
| 9,440 | 0,185 | 0,272 | 9,458 | 0,378 | 9,436 | 0,290 | 9,458 | 0,300 | 9,439 | 0,297 |
| 9,920 | 0,278 | 0,372 | 9,953 | 0,479 | 9,922 | 0,401 | 9,953 | 0,412 | 9,926 | 0,408 |
| 10,330 | 0,386 | 0,475 | 10,379 | 0,565 | 10,338 | 0,509 | 10,379 | 0,521 | 10,343 | 0,513 |
| 10,690 | 0,482 | 0,574 | 10,748 | 0,625 | 10,700 | 0,591 | 10,748 | 0,604 | 10,706 | 0,593 |
| 11,010 | 0,578 | 0,663 | 11,071 | 0,676 | 11,019 | 0,666 | 11,071 | 0,680 | 11,025 | 0,666 |
| 11,310 | 0,667 | 0,757 | 11,367 | 0,722 | 11,316 | 0,733 | 11,368 | 0,747 | 11,322 | 0,731 |
| 11,580 | 0,768 | 0,829 | 11,630 | 0,778 | 11,583 | 0,811 | 11,631 | 0,821 | 11,589 | 0,807 |
| 12,350 | 1,000 | 1,000 | 12,350 | 1,000 | 12,350 | 1,000 | 12,350 | 1,000 | 12,350 | 1,000 |
| Δ médio absoluto | | | 0,0266 | 0,050 | 0,006 | 0,012 | 0,027 | 0,016 | 0,008 | 0,015 |

^a Valores experimentais reportados por BERNATOVÁ et al. (2006)

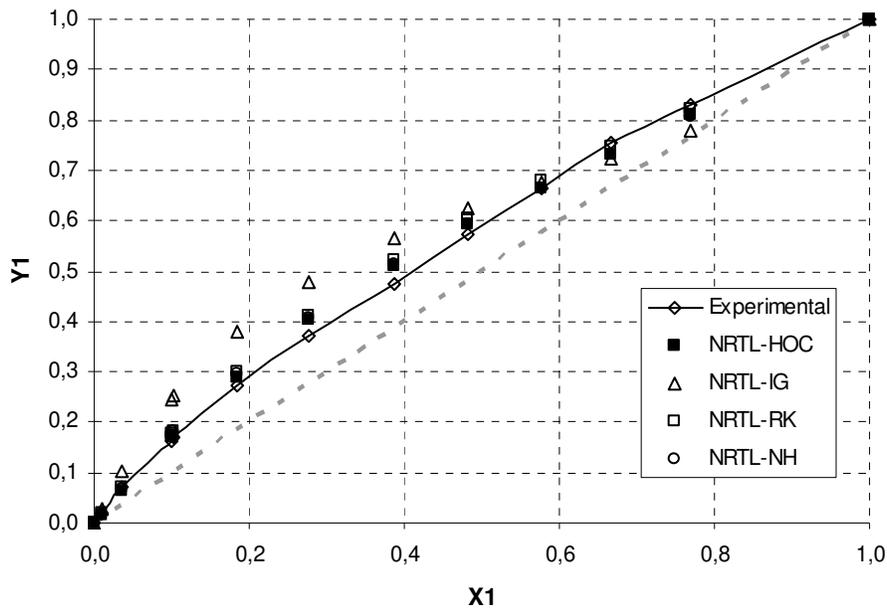


Figura 17 - Comparação entre as diversas equações de estado para predição do equilíbrio na fase vapor do sistema água (1) - ácido acético (2)

Tabela 14 – Comparação entre as diversas equações de estados para o binário propanol(1) – ácido acético (2) – Dados experimentais isobáricos a 760 mmHg

| Experimental^a | | | NRTL-IG | | NRTL-HOC | | NRTL-RK | | NRTL-NH | |
|---------------------------------|-------|-------|----------------|--------------|-----------------|--------------|----------------|--------------|----------------|--------------|
| T (°C) | X1 | Y1 | T (°C) | Y1 | T (°C) | Y1 | T (°C) | Y1 | T (°C) | Y1 |
| 115,8 | 0,000 | 0,000 | 115,602 | 0,000 | 115,602 | 0,000 | 115,602 | 0,000 | 115,602 | 0,000 |
| 114,1 | 0,126 | 0,159 | 112,899 | 0,206 | 114,608 | 0,151 | 112,934 | 0,204 | 114,190 | 0,160 |
| 114,1 | 0,132 | 0,154 | 112,906 | 0,215 | 114,543 | 0,159 | 112,940 | 0,213 | 114,140 | 0,168 |
| 113,3 | 0,205 | 0,256 | 111,232 | 0,321 | 113,632 | 0,258 | 111,281 | 0,318 | 113,067 | 0,269 |
| 111,3 | 0,312 | 0,397 | 108,803 | 0,461 | 111,854 | 0,411 | 108,867 | 0,457 | 111,174 | 0,420 |
| 109,9 | 0,377 | 0,493 | 107,267 | 0,537 | 110,552 | 0,505 | 107,339 | 0,533 | 109,841 | 0,510 |
| 108,5 | 0,437 | 0,578 | 105,909 | 0,602 | 109,234 | 0,588 | 105,987 | 0,598 | 108,530 | 0,590 |
| 107,8 | 0,488 | 0,638 | 104,857 | 0,653 | 108,105 | 0,654 | 104,934 | 0,649 | 107,426 | 0,653 |
| 107,2 | 0,500 | 0,651 | 104,584 | 0,664 | 107,796 | 0,669 | 104,660 | 0,661 | 107,126 | 0,668 |
| 105,5 | 0,586 | 0,745 | 102,836 | 0,742 | 105,735 | 0,767 | 102,908 | 0,740 | 105,132 | 0,762 |
| 103,1 | 0,669 | 0,831 | 101,170 | 0,810 | 103,554 | 0,847 | 101,238 | 0,808 | 103,051 | 0,839 |
| 101,1 | 0,757 | 0,900 | 99,545 | 0,872 | 101,279 | 0,911 | 99,601 | 0,871 | 100,897 | 0,903 |
| 99,2 | 0,823 | 0,940 | 98,345 | 0,913 | 99,554 | 0,947 | 98,388 | 0,912 | 99,271 | 0,941 |
| 98,4 | 0,868 | 0,960 | 97,551 | 0,938 | 98,438 | 0,966 | 97,584 | 0,938 | 98,218 | 0,961 |
| 97,3 | 0,908 | 0,976 | 96,844 | 0,959 | 97,432 | 0,979 | 96,867 | 0,958 | 97,272 | 0,976 |
| 95,3 | 1,000 | 1,000 | 95,222 | 1,000 | 95,251 | 1,000 | 95,222 | 1,000 | 95,222 | 1,000 |
| Δ médio absoluto | | | 1,645 | 0,028 | 0,360 | 0,009 | 1,597 | 0,027 | 0,138 | 0,009 |

^a Fonte: DECHEMA DATABANK

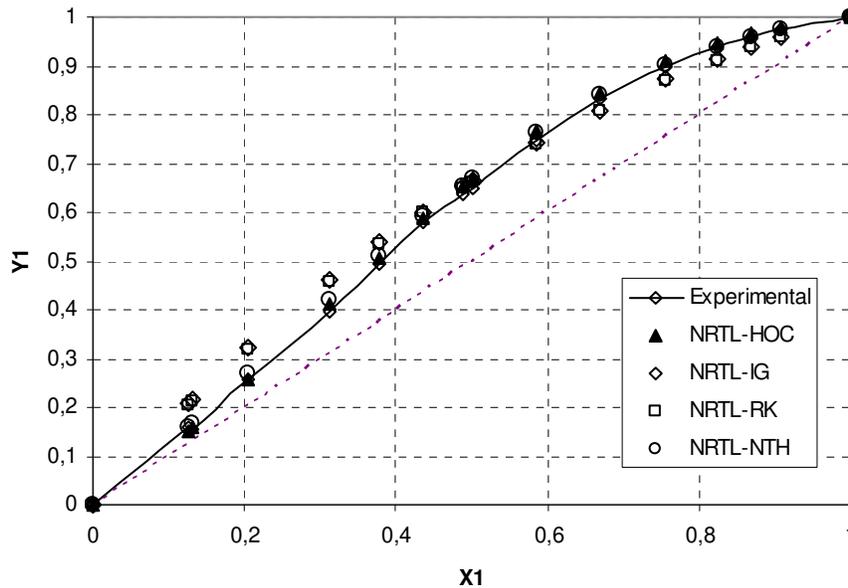


Figura 18 - Comparação entre as diversas equações de estado para predição do equilíbrio na fase vapor do sistema propanol(1) - ácido acético (2)

Tabela 15 – Desvios médios dos binários, contendo Ácido Acético, em relação aos dados experimentais

| Binários | ΔY_1 | ΔY_1 | ΔY_1 | ΔY_1 |
|-------------------------------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| | NRTL-IG | NRTL-HOC | NRTL-RK | NRTL-NTH |
| Água(1)-Ác. Acético(2) | 0,050 | 0,012 | 0,016 | 0,015 |
| Etanol(1)-Ác. Acético (2) | 0,042 | 0,008 | 0,038 | 0,011 |
| Metanol(1)-Ác. Acético (2) | 0,046 | 0,009 | 0,045 | 0,011 |
| Isopropanol(1)-Ác. Acético (2) | 0,035 | 0,031 | 0,031 | 0,029 |
| Propanol(1)-Ác. Acético (2) | 0,028 | 0,009 | 0,027 | 0,009 |
| Isobutanol(1)-Ác. Acético (2) | 0,029 | 0,018 | 0,028 | 0,015 |
| Acetato Etila(1)-Ác. Acético (2) | 0,011 | 0,005 | 0,011 | 0,005 |
| Acetaldeído(1)-Ác. Acético (2) | 0,052 | 0,012 | 0,043 | 0,019 |
| Acetona(1)-Ác. Acético (2) | 0,075 | 0,014 | 0,065 | 0,024 |
| Δ Relativo | 0,041 | 0,013 | 0,034 | 0,015 |

Como podemos observar através da Tabela 15, a diferença relativa ($\Delta_{relativo}$) para a Equação de Hayden-O'Connell apresentou um menor desvio em relação aos dados experimentais. Isso nos indica que essa equação de estado consegue reproduzir melhor o equilíbrio na fase vapor para sistemas que possuem forte interação nessa fase, sendo capazes de formarem dímeros e, assim, afastando a

mesma da idealidade. Com isso, a Equação de *Hayden-O'Connell* foi escolhida para ser utilizada ao longo de todas as simulações.

4.3 – Ajuste dos parâmetros de interação termodinâmica

Antes de se discutir os resultados apresentados para essas simulações, vale a pena explicitar os parâmetros utilizados pelo simulador, de uma importante propriedade utilizada nos cálculos do equilíbrio líquido-vapor.

Como já discutido anteriormente, a fase líquida de qualquer componente químico puro exerce uma pressão a uma dada temperatura. Essa pressão é chamada de *Pressão de Vapor* do componente puro, sendo uma propriedade física de cada componente, dependente apenas da temperatura. Quanto maior a pressão de vapor, maior será a volatilidade do composto, fazendo com que essa propriedade seja de fundamental importância para os processos de destilação. Assim, devido a sua relação direta com o cálculo do equilíbrio de fases, é altamente conveniente explicitar a forma da equação utilizada pelo simulador *Aspen Plus 12.1*, bem como os valores das constantes utilizadas, para cada componente presente na mistura do vinho.

O simulador em questão utiliza a Equação de Antoine estendida (Equação (13)), para o cálculo da pressão de vapor de um componente puro. Como esta equação é dependente da temperatura, a Tabela 16 apresenta o valor de cada constante da equação, para cada componente, bem como a faixa de temperatura para qual a mesma é válida, sendo a pressão de vapor dada em bars.

Seguindo-se a metodologia explicada anteriormente, primeiramente realizou-se o teste dos parâmetros já pré-ajustados pelo *Aspen*, ou seja, presentes no banco de dados do simulador, comparando os resultados obtidos com os dados experimentais dos binários em questão. O Apêndice 1 apresenta os resultados obtidos. Nesse apêndice tem-se uma tabela onde consta a fonte bibliográfica dos dados experimentais do pré-ajuste e também temos reportados a diferença média absoluta da pressão ou da temperatura do equilíbrio, dependendo se os dados experimentais eram isotérmicos ou isobáricos, e também a diferença

média absoluta da fração molar da fase vapor tanto da fonte do pré-ajuste, como do cálculo feito pelo simulador.

Tabela 16 – Parâmetros da equação de Antoine estendida

| | Temperatura (K) | A | B | C | D | E | F | G |
|--------------------------|------------------------|----------|----------|----------|----------|----------|-------------|----------|
| Água | 273,60 - 647,13 | 62,1361 | -7258,20 | 0 | 0 | -7,30370 | 0,41653E-05 | 2,0 |
| Metanol | 175,47 - 512,50 | 71,2051 | -6904,50 | 0 | 0 | -8,86220 | 0,74664E-05 | 2,0 |
| Etanol | 159,05 - 514,00 | 61,7911 | -7122,30 | 0 | 0 | -7,14240 | 0,28853E-05 | 2,0 |
| Propanol | 146,95 - 536,80 | 82,6131 | -8604,80 | 0 | 0 | -10,1100 | 0,31334E-05 | 2,0 |
| Isopropanol | 185,28 - 508,30 | 64,9171 | -7607,00 | 0 | 0 | -7,40860 | 0,43986E-17 | 6,0 |
| Isobutanol | 165,15 - 547,80 | 110,267 | -10504,0 | 0 | 0 | -13,9210 | 0,16898E-16 | 6,0 |
| Álcool Isoamílico | 155,95 - 577,20 | 95,5071 | -10237,0 | 0 | 0 | -11,6950 | 0,68003E-17 | 6,0 |
| Ácido Acético | 289,81 - 591,95 | 41,7571 | -6304,50 | 0 | 0 | -4,29850 | 0,88865E-17 | 6,0 |
| Acetato de Etila | 189,60 - 523,30 | 55,3111 | -6227,60 | 0 | 0 | -6,41000 | 0,17914E-16 | 6,0 |
| Acetaldeído | 150,15 - 466,00 | 182,177 | -8036,70 | 0 | 0 | -29,5020 | 0,43678E-01 | 1,0 |
| Acetona | 178,45 - 508,20 | 57,4931 | -5599,60 | 0 | 0 | -7,09850 | 0,62237E-05 | 2,0 |
| Crotonaldeído | 196,65 - 569,00 | 49,6311 | -6352,00 | 0 | 0 | -5,52020 | 0,88635E-17 | 6,0 |

Dos 66 binários envolvidos no processo, 50 dispunham de dados experimentais de fácil acesso na literatura e, dessa forma, foi possível fazer uma comparação entre o pré-ajuste realizado pela fonte bibliográfica e o cálculo do simulador. Para os outros 16 binários, como já explicado anteriormente, utilizou-se o modelo UNIFAC para prever dados de ELV com posterior ajuste do modelo NRTL a esses dados. No Apêndice 2, encontra-se uma tabela com todos os binários envolvidos, mostrando se foi necessário ou não um novo ajuste dos parâmetros, bem como explicitando todos os parâmetros utilizados.

A seguir, nas Tabelas 17 e 18 e nas Figuras 19 e 20, tem-se dois exemplos de como o simulador, após ser realizado um novo ajuste dos parâmetros, consegue calcular com boa precisão o equilíbrio em questão. Como pode-se observar pelas tabelas e figuras mencionadas anteriormente, esse novo ajuste possibilitou uma total adequação do modelo aos sistemas, uma vez que as curvas foram praticamente coincidentes e os desvios em relação ao valor experimental (Apêndice 1) apresentaram-se bastante baixos, mais uma vez mostrando que os novos parâmetros ajustados foram altamente satisfatórios.

1. Sistema Etanol (1) – Álcool Isoamílico (2)

Tabela 17 – Dados experimentais isobáricos para o sistema Etanol (1) - Álcool Isoamílico (2), a 760 mmHg

| Dados Experimentais^a | | | Aspen – Modelo NRTL-HOC | |
|----------------------------------------|-----------|-----------|----------------------------------|-------------------------------|
| T (°C) | X1 | Y1 | T_{calculado}(°C) | Y1_{calculado} |
| 131,0 | 0,000 | 0,000 | 130,9 | 0,000 |
| 130,0 | 0,005 | 0,027 | 130,2 | 0,027 |
| 127,5 | 0,024 | 0,124 | 127,7 | 0,124 |
| 125,0 | 0,044 | 0,213 | 125,1 | 0,214 |
| 122,5 | 0,065 | 0,298 | 122,6 | 0,297 |
| 120,0 | 0,089 | 0,374 | 120,0 | 0,375 |
| 115,0 | 0,141 | 0,510 | 114,9 | 0,511 |
| 110,0 | 0,201 | 0,623 | 109,9 | 0,625 |
| 105,0 | 0,273 | 0,719 | 104,9 | 0,721 |
| 100,0 | 0,357 | 0,798 | 99,9 | 0,799 |
| 95,0 | 0,459 | 0,862 | 94,9 | 0,864 |
| 90,0 | 0,581 | 0,919 | 90,0 | 0,916 |
| 87,5 | 0,652 | 0,935 | 87,6 | 0,937 |
| 85,0 | 0,731 | 0,955 | 85,1 | 0,956 |
| 82,5 | 0,819 | 0,973 | 82,7 | 0,973 |
| 80,0 | 0,917 | 0,989 | 80,2 | 0,989 |
| 78,3 | 1,000 | 1,000 | 78,3 | 1,000 |

^a Fonte: DECHEMA DATABANK

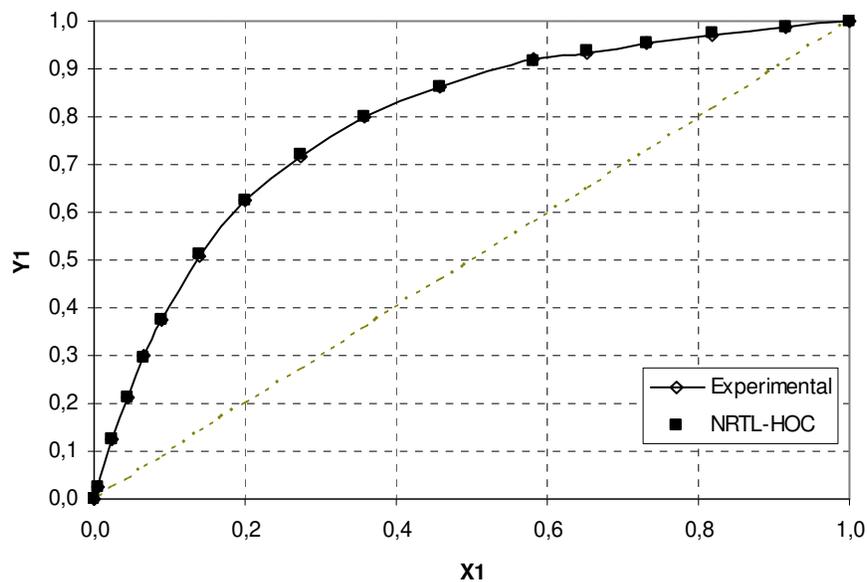


Figura 19 - Equilíbrio líquido-vapor para o sistema Etanol (1) – Álcool Isoamílico (2) a 760 mmHg

2. Sistema Acetona (1) – Acetato de Etila (2)

Tabela 18 – Dados experimentais isobáricos para o sistema Acetona (1) – Acetato de Etila (2), a 760 mmHg

| <i>Dados Experimentais^a</i> | | | <i>Aspen – Modelo NRTL-HOC</i> | |
|----------------------------------------|-------|-------|--------------------------------|-------------------------|
| T (°C) | X1 | Y1 | T _{calculado} (°C) | Y1 _{calculado} |
| 59,4 | 0,000 | 0,000 | 59,0 | 0,000 |
| 57,0 | 0,057 | 0,126 | 57,0 | 0,123 |
| 56,9 | 0,063 | 0,138 | 56,8 | 0,135 |
| 55,2 | 0,118 | 0,238 | 55,1 | 0,235 |
| 51,7 | 0,250 | 0,428 | 51,6 | 0,430 |
| 51,6 | 0,254 | 0,433 | 51,5 | 0,435 |
| 50,5 | 0,302 | 0,490 | 50,3 | 0,494 |
| 48,4 | 0,398 | 0,593 | 48,3 | 0,596 |
| 44,4 | 0,608 | 0,772 | 44,4 | 0,772 |
| 42,2 | 0,739 | 0,860 | 42,2 | 0,859 |
| 40,8 | 0,853 | 0,925 | 40,6 | 0,925 |
| 40,6 | 0,867 | 0,932 | 40,4 | 0,932 |
| 39,7 | 0,947 | 0,973 | 39,2 | 0,974 |
| 39,3 | 1,000 | 1,000 | 38,5 | 1,000 |

^a Fonte: DECHEMA DATABANK

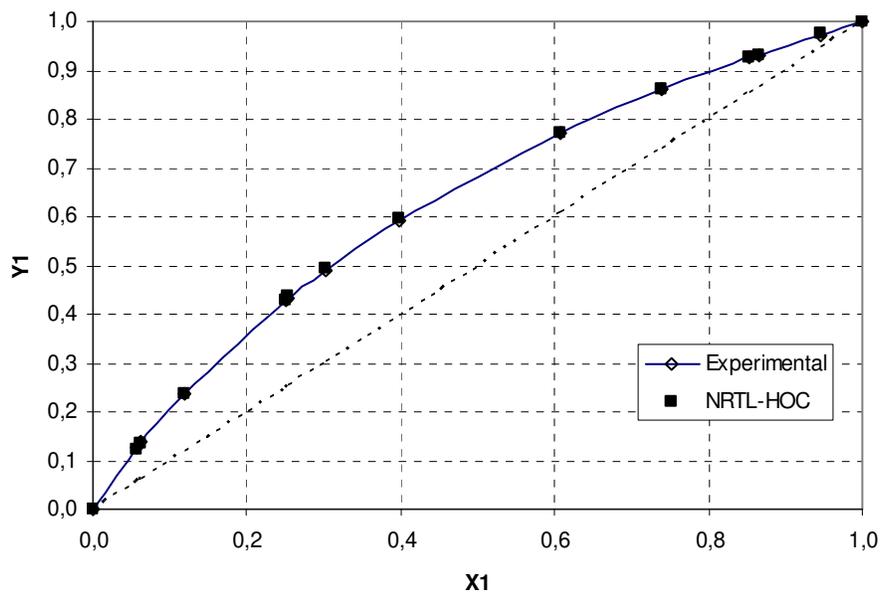


Figura 20 - Equilíbrio líquido-vapor para o sistema Acetona (1) – Acetato de Etila (2) a 760 mmHg

Uma análise cuidadosa do Apêndice 2 mostra que, para a maioria dos binários envolvidos no processo, foi necessário um novo ajuste dos parâmetros,

possibilitando uma melhor representação do equilíbrio pelo modelo adotado. Com isso podemos concluir que os parâmetros já presentes no banco de dados do simulador nem sempre eram a melhor opção e, caso não se tivesse o cuidado de reavaliar esses parâmetros, muitos erros poderiam ser gerados nas simulações, fazendo com que os resultados pudessem não ser satisfatórios.

4.4 – Produção de Álcool Hidratado

Seguindo a metodologia apresentada no Capítulo 3, a otimização do processo foi dividida em 2 etapas:

1º etapa: Planejamento fatorial fracionado $2^{(11-7)}$

De acordo com os níveis apresentados na Tabela 8, foi realizado um planejamento fracionado visando avaliar o efeito das 11 variáveis independentes nas respostas teor de etanol na vinhaça/flegmaça (CEVF) (ppm), teor de etanol no destilado (CED) (% mássica), consumo de vapor (CV) (Mkcal), e recuperação do etanol alimentado (RE) (%).

A Tabela 19 apresenta a matriz do planejamento $2^{(11-7)}$ com as respostas mencionadas acima.

| NBA1 | NBA | NBD | NBB | NBB1 | RRD | RRB | BROF | VOF | VASD | VAH | CEVF (mg/kg) | CED (%kg/kg) | CV x 10 ⁶ (Mkcal) | RE (%) |
|------|-----|-----|-----|------|-----|-----|------|-----|------|-----|-----------------|-----------------|---------------------------------|-----------|
| -1 | -1 | -1 | -1 | -1 | -1 | -1 | -1 | 1 | 1 | 1 | 69,8 | 81,3 | 22,9 | 97,6 |
| 1 | -1 | -1 | -1 | 1 | -1 | 1 | 1 | -1 | -1 | -1 | 1937 | 95 | 23,6 | 95,84 |
| -1 | 1 | -1 | -1 | 1 | 1 | -1 | 1 | -1 | -1 | 1 | 11,6 | 82,2 | 21,5 | 98,8 |
| 1 | 1 | -1 | -1 | -1 | 1 | 1 | -1 | 1 | 1 | -1 | 1094 | 95 | 26,4 | 95,9 |
| -1 | -1 | 1 | -1 | 1 | 1 | 1 | -1 | -1 | 1 | -1 | 933 | 94,9 | 25,7 | 95,81 |
| 1 | -1 | 1 | -1 | -1 | 1 | -1 | 1 | 1 | -1 | 1 | 293 | 81,7 | 21,2 | 98,2 |
| -1 | 1 | 1 | -1 | -1 | -1 | 1 | 1 | 1 | -1 | -1 | 1694 | 95 | 23,4 | 95,85 |
| 1 | 1 | 1 | -1 | 1 | -1 | -1 | -1 | -1 | 1 | 1 | 4,9 | 81,1 | 22,3 | 97,28 |
| -1 | -1 | -1 | 1 | -1 | 1 | 1 | 1 | -1 | 1 | 1 | 31,4 | 81,3 | 37,4 | 97,67 |
| 1 | -1 | -1 | 1 | 1 | 1 | -1 | -1 | 1 | -1 | -1 | 4210 | 92,2 | 16,0 | 92,4 |
| -1 | 1 | -1 | 1 | 1 | -1 | 1 | -1 | 1 | -1 | 1 | 27,62 | 82,1 | 34,1 | 92,83 |
| 1 | 1 | -1 | 1 | -1 | -1 | -1 | 1 | -1 | 1 | -1 | 3773 | 91,8 | 17,3 | 92,95 |
| -1 | -1 | 1 | 1 | 1 | -1 | -1 | 1 | 1 | 1 | -1 | 3600 | 91,6 | 16,7 | 91,73 |
| 1 | -1 | 1 | 1 | -1 | -1 | 1 | -1 | -1 | -1 | 1 | 448,3 | 81,5 | 34,2 | 97,91 |
| -1 | 1 | 1 | 1 | -1 | 1 | -1 | -1 | -1 | -1 | -1 | 4183 | 92,1 | 15,6 | 92,24 |
| 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 41,76 | 88,5 | 23,9 | 98,1 |

Tabela 19 – Matriz do planejamento fracionado 2⁽¹¹⁻⁷⁾

As Tabelas 20 e 21 apresentam os efeitos das variáveis sobre as respostas analisadas.

Tabela 20 – Efeito das variáveis sobre as respostas CEVF e CED

| Variável | CEVF | | | | CED | | | |
|--------------|-----------------|---------------|--------------|---------------|---------------|-------------|---------------|---------------|
| | Efeito | Erro padrão | t (5) | p-valor | Efeito | Erro padrão | t (5) | p-valor |
| Média | 1314,90 | 152,23 | 8,64 | 0,0003 | 87,55 | 0,12 | 755,85 | 0,0000 |
| NBA1 | 151,34 | 313,84 | 0,48 | 0,6500 | -0,14 | 0,24 | -0,58 | 0,5897 |
| NBA | -91,68 | 313,84 | -0,29 | 0,7819 | 0,11 | 0,24 | 0,47 | 0,6574 |
| NBD | 0,34 | 313,84 | 0,00 | 0,9992 | -0,24 | 0,24 | -0,99 | 0,3656 |
| NBB | 1279,62 | 313,84 | 4,08 | 0,0096 | -1,56 | 0,24 | -6,54 | 0,0012 |
| NBB1 | -107,68 | 313,84 | -0,34 | 0,7455 | 0,06 | 0,24 | 0,26 | 0,8040 |
| RRD | -99,71 | 313,84 | -0,32 | 0,7635 | 0,14 | 0,24 | 0,58 | 0,5897 |
| RRB | -1247,38 | 313,84 | -3,97 | 0,0106 | 1,49 | 0,24 | 6,23 | 0,0016 |
| BROF | 46,29 | 313,84 | 0,15 | 0,8885 | -0,06 | 0,24 | -0,26 | 0,8040 |
| VOF | -41,61 | 313,84 | -0,13 | 0,8997 | 0,01 | 0,24 | 0,05 | 0,9603 |
| VASD | -412,19 | 313,84 | -1,31 | 0,2461 | -0,46 | 0,24 | -1,94 | 0,1105 |
| VAH | -2567,06 | 313,84 | -8,18 | 0,0004 | -11,91 | 0,24 | -49,89 | 0,0000 |

Tabela 21 – Efeito das variáveis sobre as respostas CV e RE

| Variável | CV | | | | RE | | | |
|--------------|--------------------|------------------|---------------|---------------|--------------|-------------|---------------|---------------|
| | Efeito | Erro padrão | t (5) | p-valor | Efeito | Erro padrão | t (5) | p-valor |
| Média | 24651021,45 | 86773,51 | 284,08 | 0,0000 | 96,08 | 0,24 | 399,97 | 0,0000 |
| NBA1 | 56081,85 | 178888,16 | 0,31 | 0,7666 | -0,22 | 0,50 | -0,44 | 0,6754 |
| NBA | -32063,11 | 178888,16 | -0,18 | 0,8648 | 0,12 | 0,50 | 0,25 | 0,8145 |
| NBD | -442045,91 | 178888,16 | -2,47 | 0,0565 | -0,33 | 0,50 | -0,68 | 0,5288 |
| NBB | 2622905,59 | 178888,16 | 14,66 | 0,0000 | -1,91 | 0,50 | -3,85 | 0,0120 |
| NBB1 | -223294,62 | 178888,16 | -1,25 | 0,2672 | 0,08 | 0,50 | 0,17 | 0,8742 |
| RRD | 741278,07 | 178888,16 | 4,14 | 0,0090 | 0,16 | 0,50 | 0,33 | 0,7525 |
| RRB | 11009471,28 | 178888,16 | 61,54 | 0,0000 | 1,86 | 0,50 | 3,76 | 0,0131 |
| BROF | 39940,10 | 178888,16 | 0,22 | 0,8322 | -0,08 | 0,50 | -0,16 | 0,8780 |
| VOF | -17579,00 | 178888,16 | -0,10 | 0,9255 | 0,04 | 0,50 | 0,08 | 0,9426 |
| VASD | 1960781,78 | 178888,16 | 10,96 | 0,0001 | -0,61 | 0,50 | -1,22 | 0,2763 |
| VAH | 8197338,80 | 178888,16 | 45,82 | 0,0000 | 3,98 | 0,50 | 8,04 | 0,0005 |

Como podemos observar somente as variáveis, Vazão de Álcool de Hidratado (VAH), Razão de refluxo da coluna B (RRB) e Número de Bandejas da coluna B (NBB), foram estatisticamente significativas para todas as variáveis dependentes analisadas. Analisando a resposta Consumo de Vapor (CV), observamos que a Vazão de álcool de segunda (VASD) e a Razão de Refluxo da coluna D (RRD) também foram significativas. Porém, como estas não se

apresentaram significativas para as demais respostas estudadas, as mesmas foram fixadas em 430 kg/h e 30 respectivamente.

2º etapa: Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR) 2³

Com as variáveis VAH, RRB e NBB, que se apresentaram estatisticamente significativas segundo o planejamento fracionado 2⁽¹¹⁻⁷⁾, partiu-se para um planejamento completo 2³ com uma simulação no ponto central.

Porém, antes da realização do planejamento completo, foi necessário determinar os novos níveis para as variáveis a serem estudadas. Para as variáveis NBB e RRB não existiram problemas, sendo os níveis dessas variáveis os mesmos mostrados na Tabela 8. Porém, para a variável VAH, foi necessário um pouco mais de cuidado para a definição dos níveis. A Tabela 22 apresenta os níveis utilizados nesse planejamento completo

Tabela 22 – Níveis das variáveis independentes usadas no planejamento completo (DCCR)

| Variável Independente | Sigla | -α | -1 | 0 | 1 | +α |
|-----------------------------------------------|--------------|-----------------------------|-----------|----------|----------|-----------------------------|
| Numero de bandejas da coluna A1 | NBA1 | | | 4 | | |
| Numero de bandejas da coluna A | NBA | | | 22 | | |
| Numero de bandejas da coluna D | NBD | | | 6 | | |
| Numero de bandejas da coluna B | NBB | 35 | 40 | 45 | 50 | 55 |
| Numero de bandejas da coluna B1 | NBB1 | | | 18 | | |
| Razão de refluxo da coluna D | RRD | | | 30 | | |
| Razão de refluxo da coluna B | RRB | 3,5 | 4 | 4,5 | 5 | 5,5 |
| Bandeja de retirada de óleo fúsel | BROF | | | 2 | | |
| Vazão de óleo fúsel (kg/h) | VOF | | | 41 | | |
| Vazão de Hidratado (kg/h) | VAH | 13600 | 13700 | 13800 | 13900 | 14000 |
| Vazão de Álcool de segunda da coluna D (kg/h) | VASD | | | 430 | | |

Para definir os níveis de VAH, realizou-se uma série de simulações mantendo todas as variáveis da Tabela 22 no ponto central (representado pelo nível 0), exceto a vazão de álcool hidratado (VAH) que foi variada de 12300 kg/h até 15000 kg/h. Levando em consideração o gráfico da Figura 21, a graduação alcoólica necessária ao álcool hidratado prevista na legislação, bem como a perda máxima admitida pela vinhaça e flegmaça, definiu-se os níveis da variável VAH apresentados na Tabela 22.

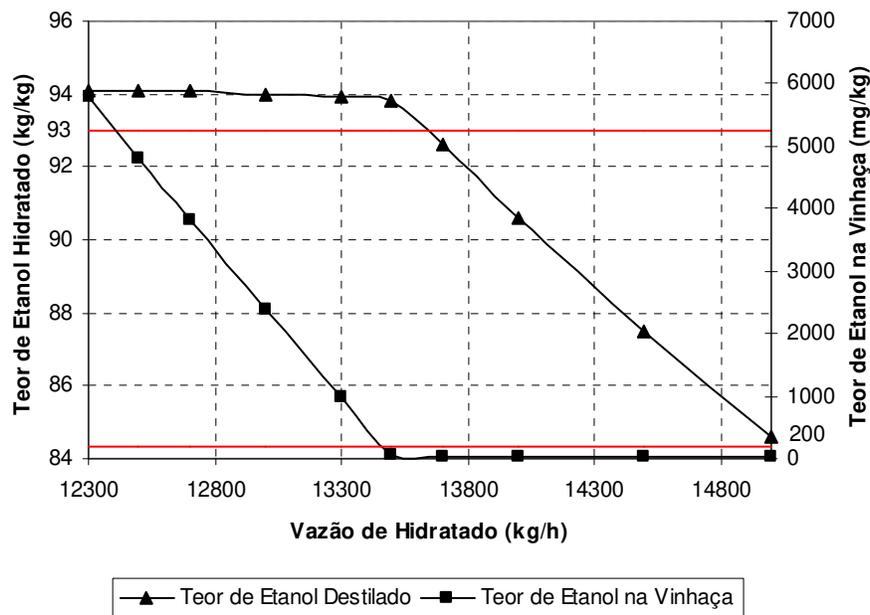


Figura 21 - Teste para determinação dos níveis da VAH no DCCR

Assim, com os níveis das variáveis estatisticamente significativas definidas, e as demais variáveis com seus valores fixados no ponto central (exceção feita a VASD, RRD e VOF), como mostrado na Tabela 22, realizou-se do planejamento completo 2^3 . A Tabela 23 apresenta a matriz utilizada para esse planejamento, bem como os resultados obtidos para as respostas.

Tabela 23 – Matriz do planejamento completo (DCCR) 2^3

| NBB | RRB | VAH | CEVF | CED | CV | RE |
|-------|-------|-------|-------|------|-------|--------|
| -1 | -1 | -1 | 35 | 93 | 19,64 | 97,01 |
| -1 | -1 | 1 | 24 | 91,4 | 20,3 | 97,13 |
| -1 | 1 | -1 | 22,25 | 93,1 | 22,7 | 97,09 |
| -1 | 1 | 1 | 22,2 | 91,4 | 23,5 | 97,13 |
| 1 | -1 | -1 | 29,14 | 93,1 | 19,62 | 97,082 |
| 1 | -1 | 1 | 23,7 | 91,5 | 20,3 | 97,13 |
| 1 | 1 | -1 | 22,16 | 93,2 | 19,56 | 97,12 |
| 1 | 1 | 1 | 22 | 91,5 | 22,8 | 97,1 |
| -1,68 | 0 | 0 | 22,6 | 92,3 | 21,52 | 97,17 |
| 1,68 | 0 | 0 | 22,43 | 92,3 | 21,53 | 97,15 |
| 0 | -1,68 | 0 | 76,6 | 92,2 | 18,4 | 97,04 |
| 0 | 1,68 | 0 | 22 | 92,3 | 24,66 | 97,15 |
| 0 | 0 | -1,68 | 58,8 | 93,8 | 20,83 | 97 |
| 0 | 0 | 1,68 | 22,3 | 90,6 | 22,28 | 97,12 |
| 0 | 0 | 0 | 22,46 | 92,3 | 21,53 | 97,13 |

O objetivo desse planejamento é o mesmo da primeira etapa, ou seja, maximizar CED e RE e minimizar CEVF e CV. A seguir, tem-se uma análise individual dos resultados obtidos no DCCR para cada resposta analisada.

4.4.1 - Análise do Teor de Etanol na Vinhaça / Flegmaça (CEVF)

Como se pode observar pela Tabela 24, nenhuma variável independente, incluindo a média, foi estatisticamente significativa a $p < 0,05$. Isso indica que não existe a possibilidade de retirarmos um modelo matemático que represente a resposta CEVF no processo estudado. Porém, para demonstrar este fato de maneira mais clara, foi realizada a análise de variância (ANOVA) para essa resposta, incluindo todas as variáveis, e suas interações, mostradas na Tabela 25.

Tabela 24 – Efeitos das variáveis independentes sobre a CEVF

| | Coefficiente de Regressão | Erro Padrão | t(5) | p-valor | Limite de confiança -95% | Limite de confiança +95% |
|-------------------|----------------------------------|--------------------|-------------|----------------|---------------------------------|---------------------------------|
| Média | 25,01 | 16,69 | 1,50 | 0,1943 | -17,90 | 67,92 |
| (1)NBB (L) | -0,49 | 4,54 | -0,11 | 0,9178 | -12,17 | 11,19 |
| NBB (Q) | -3,51 | 6,82 | -0,51 | 0,6286 | -21,06 | 14,03 |
| (2)RRB (L) | -8,42 | 4,54 | -1,85 | 0,1229 | -20,10 | 3,25 |
| RRB (Q) | 5,96 | 6,82 | 0,87 | 0,4228 | -11,59 | 23,50 |
| (3)VAH (L) | -5,71 | 4,54 | -1,26 | 0,2641 | -17,39 | 5,97 |
| VAH (Q) | 2,86 | 6,82 | 0,42 | 0,6923 | -14,68 | 20,41 |
| 1L x 2L | 0,73 | 5,94 | 0,12 | 0,9064 | -14,53 | 15,99 |
| 1L x 3L | 0,68 | 5,94 | 0,11 | 0,9131 | -14,58 | 15,94 |
| 2L x 3L | 2,03 | 5,94 | 0,34 | 0,7464 | -13,23 | 17,29 |

Tabela 25 – Resultados da análise de variância (ANOVA) para CEVF

| Fonte de Variação | Soma dos Quadrados | Graus de Liberdade | Quadrado Médio | F_{calc} | p-valor |
|--------------------------|---------------------------|---------------------------|-----------------------|-------------------------|----------------|
| Regressão | 3208,20 | 9 | 356,47 | 4,12 | > 0,0001 |
| Resíduos | 432,43 | 5 | 86,49 | | |
| Total | 3640,63 | 14 | | | |

% variação explicada (R^2) = 61,28 $F_{9; 5; 0,05} = 4,77$

Através da ANOVA mostrada acima, conclui-se que a variação explicada foi extremamente baixa, indicando que não é possível um modelo matemático para

representar essa resposta. Essa situação se confirma através da análise do F_{tabelado} e F_{calc} , uma vez que o primeiro é maior que o segundo.

A Figura 22 mostra os valores preditos, se fossem utilizados todos os coeficientes de regressão para gerar um modelo, em relação aos valores observados pelas simulações. Como se pode observar existe uma discrepância muito grande entre os valores das simulações e preditos pelo planejamento, indicando mais uma vez que não é possível a elaboração de uma modelo para representar essa resposta. Porém, garantiu-se que em todas as simulações, o teor de etanol, tanto na vinhaça quanto na flegmaça, não ultrapassou o limite de 200 ppm.

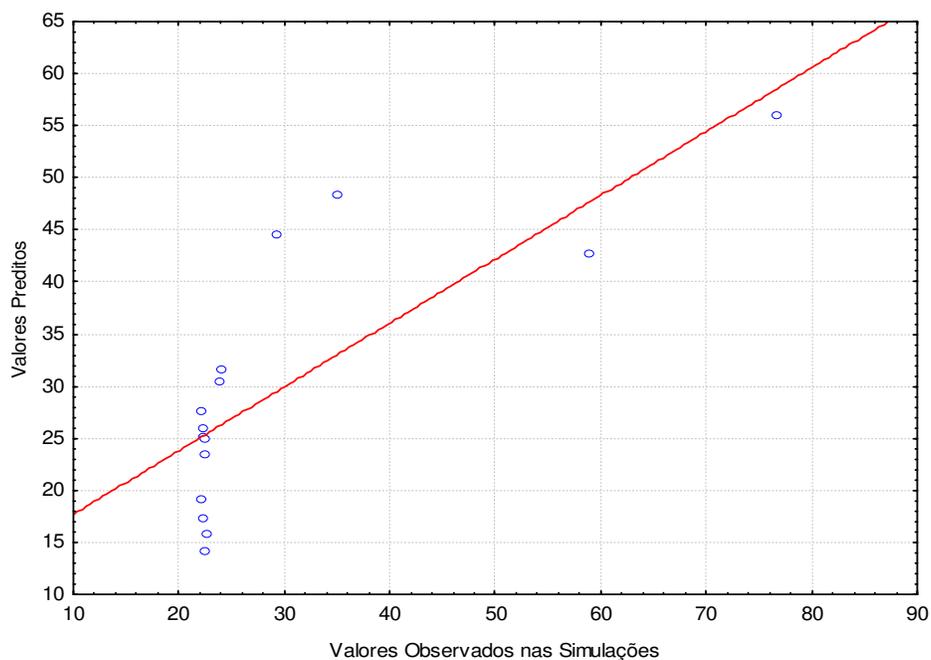


Figura 22 - Valores previstos pelo modelo em função dos valores observados nas simulações para CEVF

4.4.2 - Análise do Teor de Etanol no Destilado

A Tabela 26 apresenta o resultado do DCCR para a resposta CED. Pode-se observar que, junto com a média, apenas a variável independente VAH foi significativa a 5 %. Sendo assim, o modelo matemático representativo da resposta CED, utilizando os valores das variáveis envolvidas na forma *codificada*, pode ser representado por:

$$CED = 92,29 - 0,88 * VAH \quad (42)$$

Para confirmar a confiabilidade do modelo, além de se analisar o gráfico dos valores preditos pelo modelo contra os valores observados (Figura 23), é de extrema importância a análise de variância (ANOVA), considerando apenas as variáveis estatisticamente significativas a p-valor < 0,05, mostrada na Tabela 27.

Tabela 26 - Efeitos das variáveis independentes sobre a CED

| | Coefficiente de Regressão | Erro Padrão | t(5) | p-valor | Limite de confiança -95% | Limite de confiança +95% |
|----------------|----------------------------------|--------------------|---------------|----------------|---------------------------------|---------------------------------|
| Média | 92,29 | 0,11 | 822,12 | 0,0000 | 92,01 | 92,58 |
| (1)NBB (L) | 0,03 | 0,03 | 0,96 | 0,3818 | -0,05 | 0,11 |
| NBB (Q) | 0,01 | 0,05 | 0,16 | 0,8775 | -0,11 | 0,13 |
| (2)RRB (L) | 0,03 | 0,03 | 0,88 | 0,4180 | -0,05 | 0,11 |
| RRB (Q) | -0,01 | 0,05 | -0,22 | 0,8324 | -0,13 | 0,11 |
| (3)VAH (L) | -0,88 | 0,03 | -28,71 | 0,0000 | -0,96 | -0,80 |
| VAH (Q) | -0,03 | 0,05 | -0,61 | 0,5697 | -0,15 | 0,09 |
| 1L x 2L | 0,00 | 0,04 | 0,00 | 1,0000 | -0,10 | 0,10 |
| 1L x 3L | 0,00 | 0,04 | 0,00 | 1,0000 | -0,10 | 0,10 |
| 2L x 3L | -0,03 | 0,04 | -0,63 | 0,5587 | -0,13 | 0,08 |

Tabela 27 - Resultados da análise de variância (ANOVA) para CED

| Fonte de Variação | Soma dos Quadrados | Graus de Liberdade | Quadrado Médio | F_{calc} | p-valor |
|--------------------------|---------------------------|---------------------------|-----------------------|-------------------------|----------------|
| Regressão | 10,51 | 1 | 10,512 | 1349,73 | < 0,0001 |
| Resíduos | 0,10 | 13 | 0,008 | | |
| Total | 10,61 | 14 | | | |

% variação explicada (R^2) = 99,05 $F_{1;13;0,05} = 4,67$

Analisando a Tabela 27, pode-se concluir que o modelo é capaz de representar bem a resposta CED, uma vez que a variação percentual explicada (R^2) mostrou-se extremamente alta, e o F_{calc} foi cerca de 290 vezes maior que o $F_{tabelado}$. Mais uma vez, o resultado descrito pode ser comprovado através da análise do gráfico da Figura 23. Nele observa-se a grande proximidade entre os valores calculados pelo modelo acima apresentado (Equação (42)) e os valores obtidos através das simulações, comprovando a viabilidade do modelo proposto.

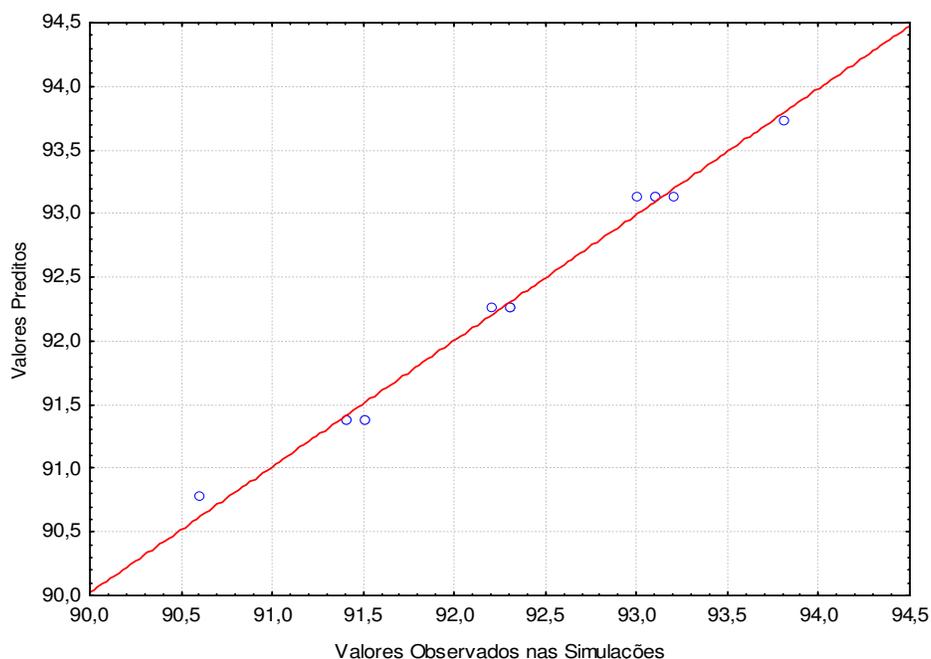


Figura 23 - Valores previstos pelo modelo em função dos valores observados nas simulações para CED

Como o modelo apresentou-se bastante viável, é possível então construir as superfícies de resposta e curvas de contorno para a resposta CED. Uma vez que apenas VAH foi significativa, construiu-se somente duas superfícies de resposta contendo VAH, ou seja, as curvas de CED em função de VAH e NBB, e CED em função de VAH e RRB (vide Figuras 24 a 27).

Com o aumento da vazão de hidratado, tem-se uma diminuição do teor de etanol no hidratado. Caso ocorra o contrário, ou seja, diminuição da vazão de hidratado, ocorre uma concentração do etanol no destilado. Esse fato está em concordância com os princípios físicos do processo de destilação, uma vez que, com o aumento da vazão de hidratado, uma quantidade maior de água também é dirigida para o topo da coluna, diluindo assim o hidratado e diminuindo a concentração de etanol.

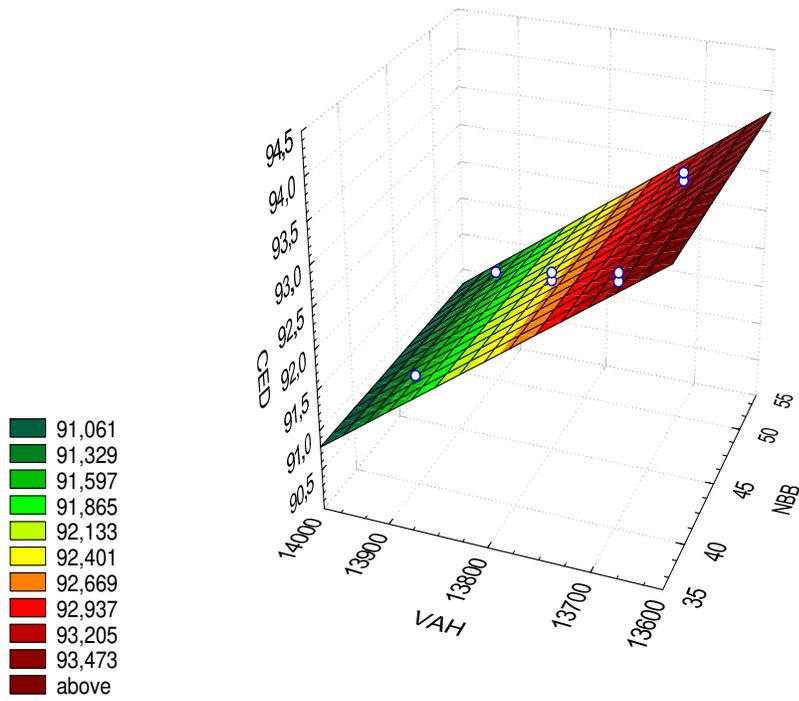


Figura 24 - Superfície de resposta para CED em função de VAH e NBB

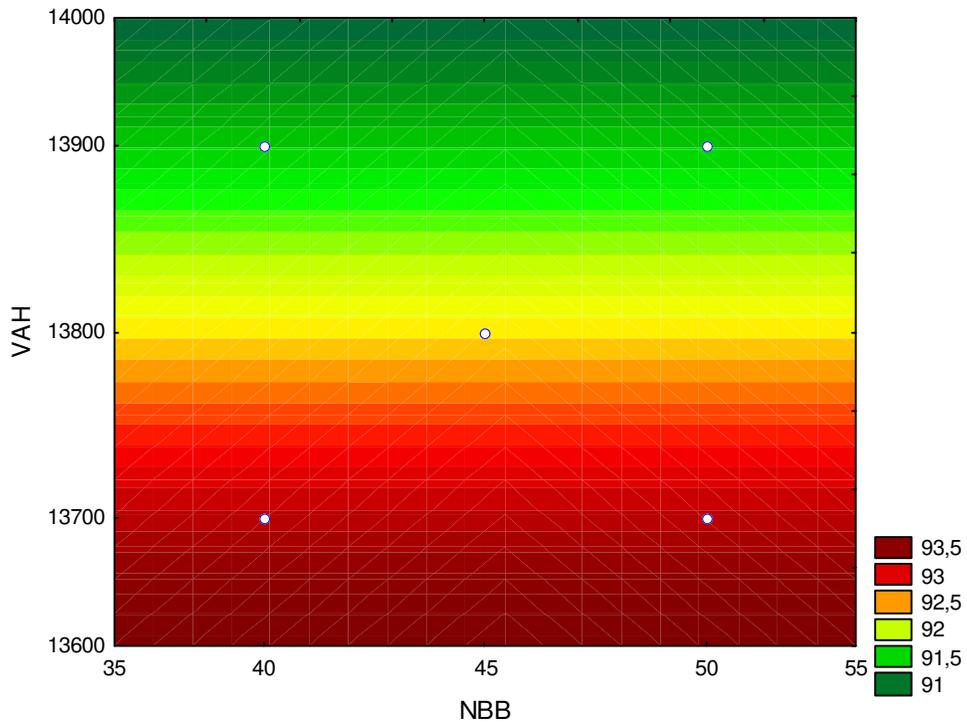


Figura 25 - Curva de contorno para CED em função de NBB e VAH

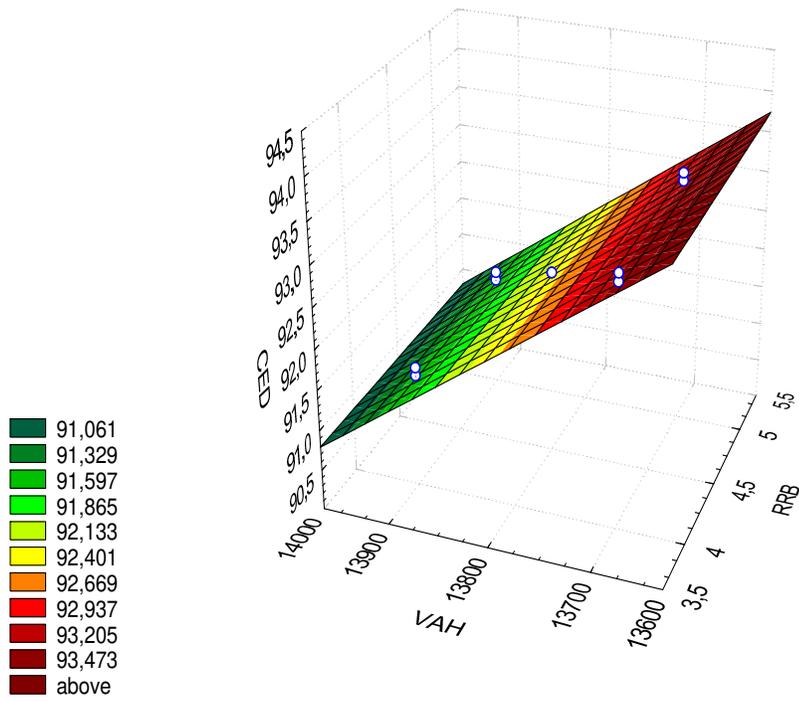


Figura 26 - Superfície de resposta para CED em função de VAH e RRB

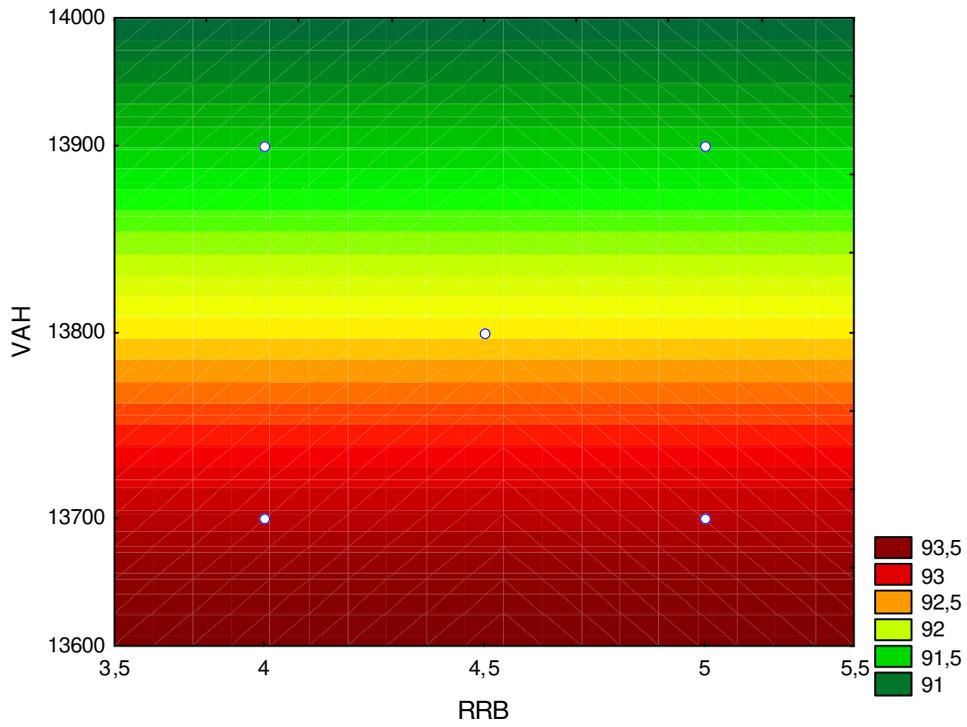


Figura 27 - Curva de contorno para CED em função de RRB e VAH

4.4.3 - Análise do Consumo de Vapor no sistema

A Tabela 28 apresenta o resultado do DCCR para a resposta CV. Pode-se observar que, junto com a média, apenas a variável independente RRB foi significativa a 5 %. Porém, a exclusão das demais variáveis para a obtenção do modelo matemático bem como para a análise de variância, acarreta num baixo valor para a variação explicada (R^2). Sendo assim, optou-se por incluir todas as variáveis na construção do modelo, bem como para a ANOVA.

Tabela 28 - Efeitos das variáveis independentes sobre a CV

| | Coefficiente de Regressão | Erro Padrão | t(5) | p-valor | Limite de confiança -95 % | Limite de confiança +95 % |
|----------------|----------------------------------|--------------------|--------------|----------------|----------------------------------|----------------------------------|
| Média | 21,62 | 0,94 | 23,10 | 0,0000 | 19,22 | 24,03 |
| (1)NBB (L) | -0,28 | 0,25 | -1,10 | 0,3196 | -0,94 | 0,37 |
| NBB (Q) | -0,13 | 0,38 | -0,34 | 0,7471 | -1,11 | 0,85 |
| (2)RRB (L) | 1,41 | 0,25 | 5,53 | 0,0027 | 0,75 | 2,06 |
| RRB (Q) | -0,13 | 0,38 | -0,34 | 0,7504 | -1,11 | 0,86 |
| (3)VAH (L) | 0,57 | 0,25 | 2,25 | 0,0745 | -0,08 | 1,23 |
| VAH (Q) | -0,12 | 0,38 | -0,31 | 0,7668 | -1,10 | 0,86 |
| 1L x 2L | -0,48 | 0,33 | -1,43 | 0,2109 | -1,33 | 0,38 |
| 1L x 3L | 0,31 | 0,33 | 0,92 | 0,3980 | -0,55 | 1,16 |
| 2L x 3L | 0,34 | 0,33 | 1,01 | 0,3571 | -0,52 | 1,19 |

Abaixo tem-se o modelo matemático representativo da resposta Consumo de Vapor (CV) para os níveis *codificados* estudados nesse trabalho.

$$CV = 21,62 - 0,28*NBB - 0,13*NBB^2 + 1,41*RRB - 0,13*RRB^2 + 0,57*VAH - 0,12*VAH^2 - 0,48*NBB*RRB + 0,31*NBB*VAH + 0,34*RRB*VAH$$

Com o modelo em mãos, construiu-se a Tabela 29, que mostra análise de variância para a resposta CV.

Tabela 29 - Resultados da análise de variância (ANOVA) para CV

| Fonte de Variação | Soma dos Quadrados | Graus de Liberdade | Quadrado Médio | F_{calc} | p-valor |
|--------------------------|---------------------------|---------------------------|-----------------------|-------------------------|----------------|
| Regressão | 36,41 | 9 | 4,045 | 4,74 | < 0,0001 |
| Resíduos | 4,27 | 5 | 0,854 | | |
| Total | 40,68 | 14 | | | |

$$\% \text{ variação explicada } (R^2) = 89,11 \quad F_{9; 5; 0,05} = 4,67$$

Como se pode observar, a tabela da ANOVA mostra que o modelo não é capaz de realizar uma descrição muito adequada da resposta CV. Isso ocorre devido ao fato da variação explicada (R^2) não ser tão elevada (89,11 %) e F_{calc} ser muito próximo de F_{tabelado} . Sendo assim, deve-se construir o gráfico dos valores preditos pelo modelo em função dos valores apresentados na simulação.

A Figura 28 nos mostra que os valores preditos pelo modelo não estão tão distantes dos valores apresentados na simulação. Dessa forma, podemos aceitar o modelo matemático, acima mostrado, como representativo da resposta CV. Essa aceitação esta condicionada ao fato de que se use o modelo apenas para se ter uma idéia do comportamento da resposta CV em função das variáveis estudadas, e não como um cálculo exato da mesma. Com isso, é perfeitamente possível a construção das superfícies de resposta e das curvas de contorno em questão (Vide Figuras 29 a 34).

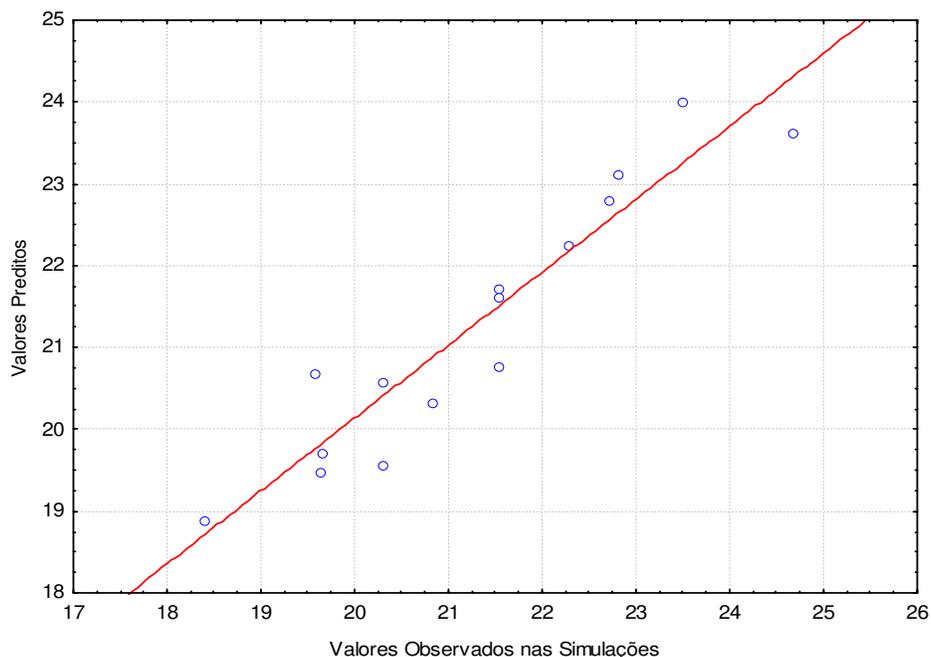


Figura 28 - Valores previstos pelo modelo em função dos valores observados nas simulações para CV

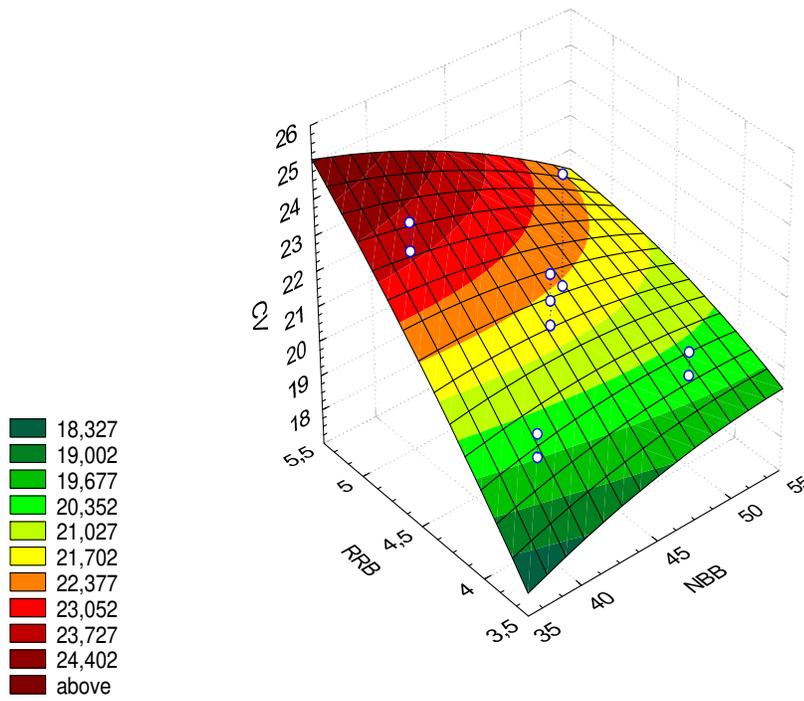


Figura 29 - Superfícies de resposta para CV em função de RRB e NBB

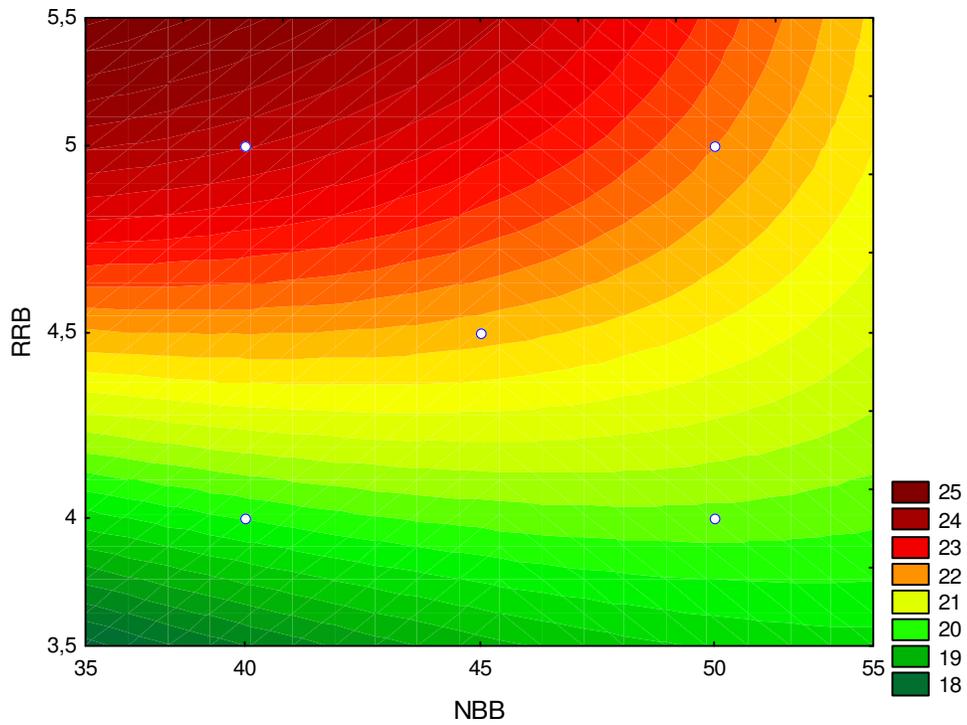


Figura 30 - Curva de contorno para CV em função de RRB e NBB

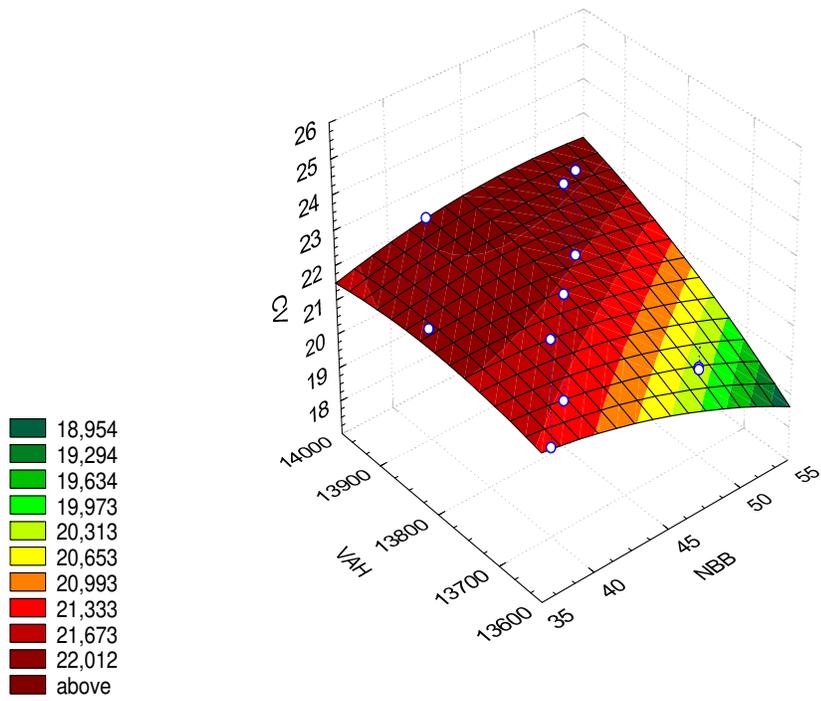


Figura 31 - Superfície de resposta para CV em função de VAH e NBB

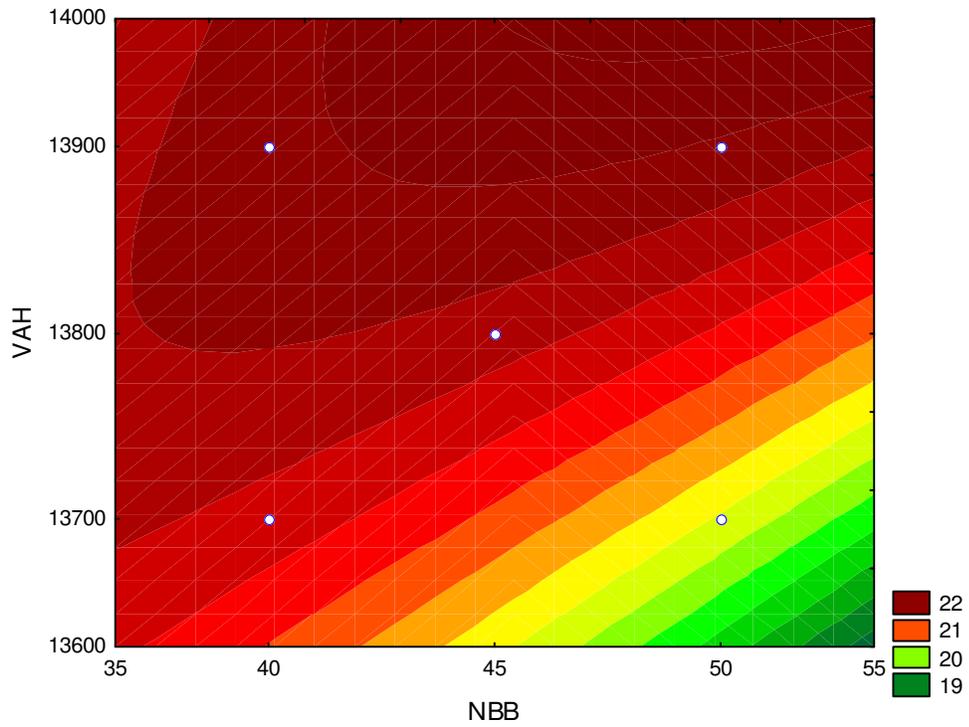


Figura 32 - Curva de contorno para CV em função de VAH e NBB

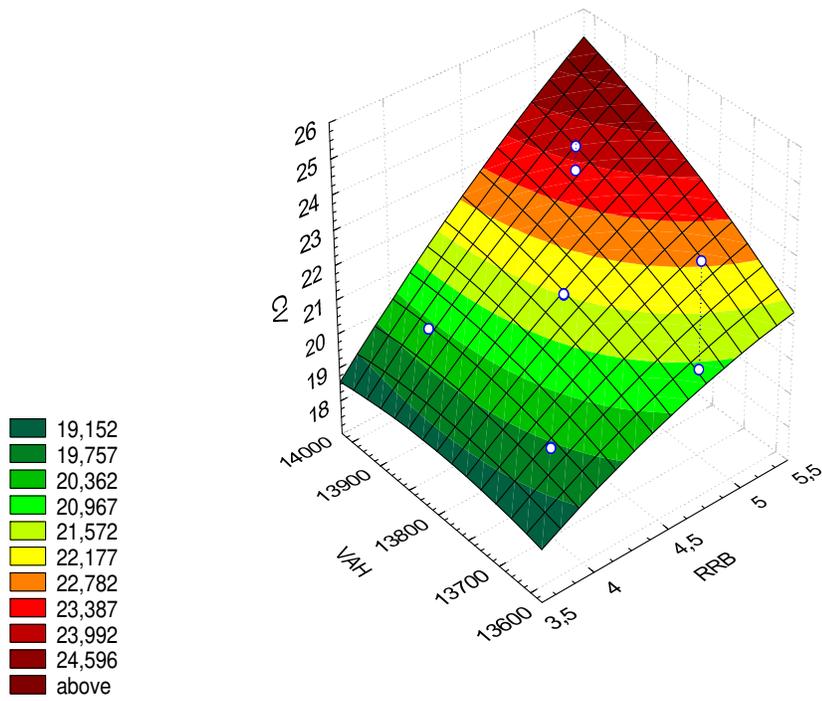


Figura 33 - Superfície de resposta para CV em função de VAH e RRB

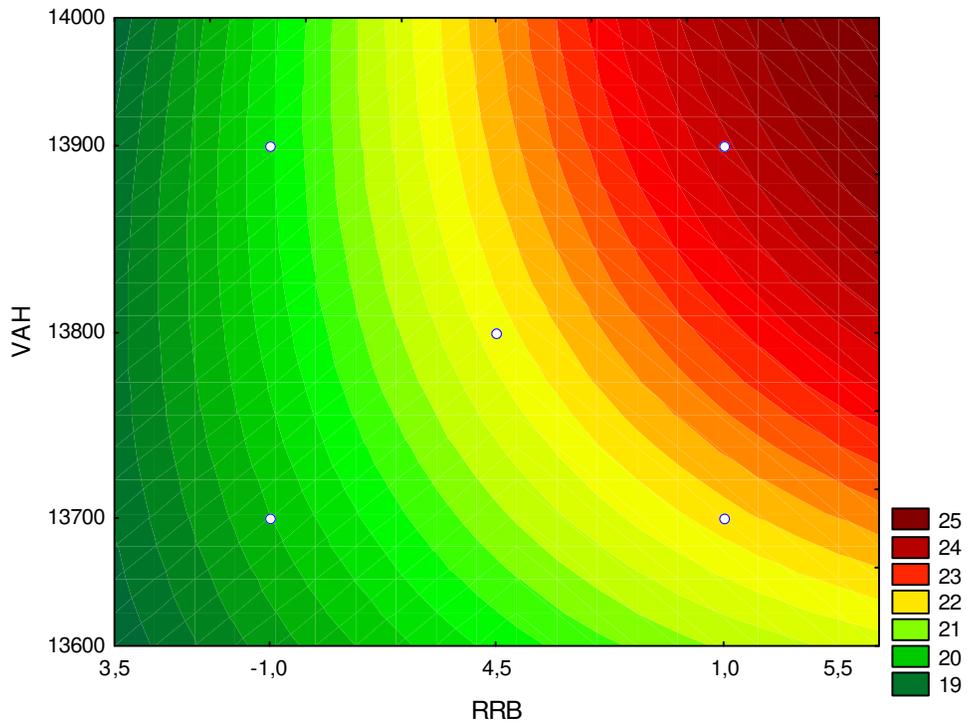


Figura 34 - Curva de contorno para CV em função de VAH e RRB

A análise das superfícies de resposta e curvas de contorno sugere uma interdependência entre as variáveis dependentes analisadas. Através da observação das Figuras 29 e 30 é possível concluir que, para a minimização do consumo de vapor (CV) é necessário trabalharmos com um número de bandejas da coluna B (NBB) baixo e uma razão de refluxo da coluna B (RRB), também baixo. Uma RRB de 3,5 e um NBB entre 35 e 45 bandejas, resultaria em um consumo aceitável. Já através da Figura 31 e 32 observa-se um resultado um pouco conflitante, principalmente em relação ao NBB, quando se compara com o resultado gerado pela análise das Figuras 29 e 30. Das Figuras 31 e 32, conclui-se que a minimização de CV ocorre com valores altos para NBB e vazões de hidratado mais baixas. Possivelmente, um NBB de 55 bandejas com uma vazão de álcool hidratado (VAH) de 13600 kg/h seria revertido em um consumo baixo de vapor. Finalmente, a análise das Figuras 33 e 34 mostra uma dependência bastante baixa do CV em relação a vazão de hidratado (VAH), e muito forte em relação a RRB. Portanto, valores baixos para ambas as variáveis poderiam ser utilizados para atingir a meta da função objetivo em questão, ou seja, 13600 kg/h para VAH e 3,5 para RRB.

Levando em conta as análises descritas no parágrafo acima, pode se concluir que a configuração ideal para a minimização do consumo de vapor pode ser uma vazão de álcool hidratado baixa, 13600 kg/h, uma razão de refluxo da coluna B também baixa, 3,5 e um número de bandejas intermediário, ou seja, no ponto central (45 bandejas).

4.4.4 - Análise da Recuperação de Etanol

A Tabela 30 apresenta o resultado do DCCR para a resposta RE. Pode-se observar através da mesma que, apenas RRB, VAH linear e VAH quadrático apresentaram-se estatisticamente significativos, além da média.

Verificou-se, com a ajuda do software STATISTICA que, se for considerada para a análise da variância, apenas as variáveis significativas, o modelo ficará altamente prejudicado em virtude do baixo valor da variação explicada (R^2). Dessa

forma, optou-se por incluir todos os termos no modelo a ser gerado Assim, a equação abaixo representa o modelo matemático *codificado* para a resposta RE:

$$RE = 97,31 + 0,003*NBB + 0,009*NBB^2 + 0,02*RRB - 0,014*RRB^2 + 0,029*VAH - 0,026*VAH^2 - 0,009*NBB*RRB - 0,016*NBB*VAH - 0,019*RRB*VAH$$

Tabela 30 - Efeitos das variáveis independentes sobre a RE

| | Coefficiente de Regressão | Erro Padrão | t(5) | p-valor | Limite de confiança -95% | Limite de confiança +95% |
|--------------------|----------------------------------|--------------------|----------------|----------------|---------------------------------|---------------------------------|
| Média | 97,131 | 0,02 | 4075,16 | 0,0000 | 97,07 | 97,19 |
| (1) NBB (L) | 0,003 | 0,01 | 0,43 | 0,6831 | -0,01 | 0,02 |
| NBB (Q) | 0,009 | 0,01 | 0,97 | 0,3783 | -0,02 | 0,03 |
| (2) RRB (L) | 0,020 | 0,01 | 3,08 | 0,0274 | 0,00 | 0,04 |
| RRB (Q) | -0,014 | 0,01 | -1,39 | 0,2227 | -0,04 | 0,01 |
| (3) VAH (L) | 0,029 | 0,01 | 4,40 | 0,0070 | 0,01 | 0,05 |
| VAH (Q) | -0,026 | 0,01 | -2,66 | 0,0448 | -0,05 | 0,00 |
| 1L x 2L | -0,009 | 0,01 | -1,06 | 0,3369 | -0,03 | 0,01 |
| 1L x 3L | -0,016 | 0,01 | -1,95 | 0,1091 | -0,04 | 0,01 |
| 2L x 3L | -0,019 | 0,01 | -2,18 | 0,0809 | -0,04 | 0,00 |

Abaixo tem-se a Tabela 31 que apresenta a análise de variância para o modelo acima.

Tabela 31 - Resultados da análise de variância (ANOVA) para RE

| Fonte de Variação | Soma dos Quadrados | Graus de Liberdade | Quadrado Médio | F_{calc} | p-valor |
|--------------------------|---------------------------|---------------------------|-----------------------|-------------------------|----------------|
| Regressão | 0,0280 | 9 | 0,00310 | 1,89 | < 0,0001 |
| Resíduos | 0,0082 | 5 | 0,00164 | | |
| Total | 0,0362 | 14 | | | |

$$\% \text{ variação explicada (R}^2\text{)} = 92,07 \quad F_{9; 5; 0,05} = 4,67$$

Pela análise da Tabela 31, pode-se concluir que o modelo é satisfatório, ou seja, capaz de representar bem a resposta RE, mesmo tendo um F_{calc} menor do que F_{tabelado} . Esse fato pode ser admitido pelo bom valor de R^2 apresentado na análise (92,07 %). Mais uma vez, o resultado descrito pode ser comprovado através da análise do gráfico da Figura 35. Nele observa-se uma boa proximidade entre os valores calculados pelo modelo acima apresentado e os valores obtidos através das simulações, sendo possível a construção das superfícies de resposta e curvas de contorno para resposta RE (vide Figuras 36 a 41).

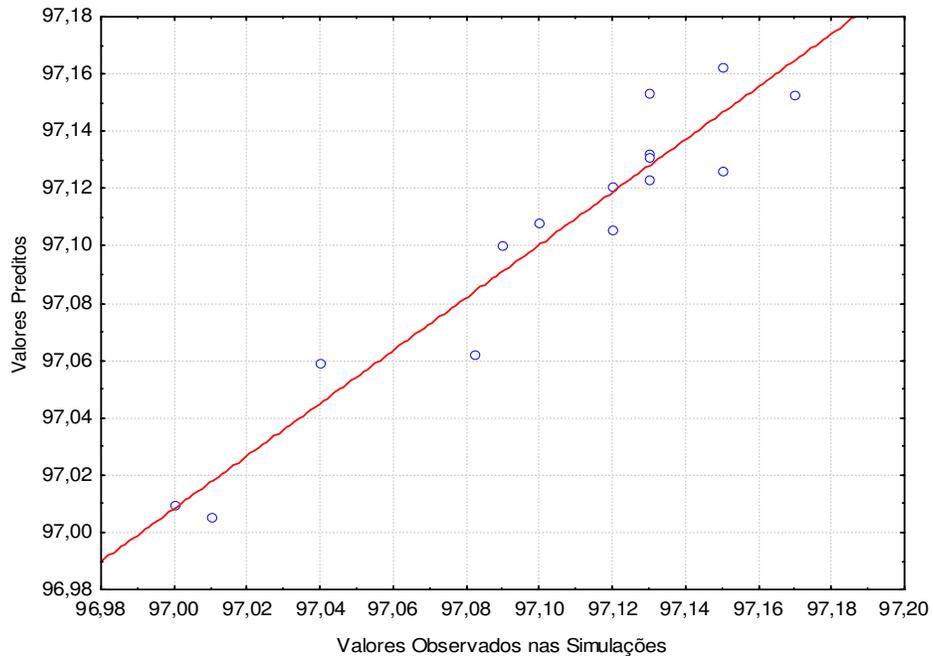


Figura 35 - Valores previstos pelo modelo em função dos valores observados nas simulações para RE

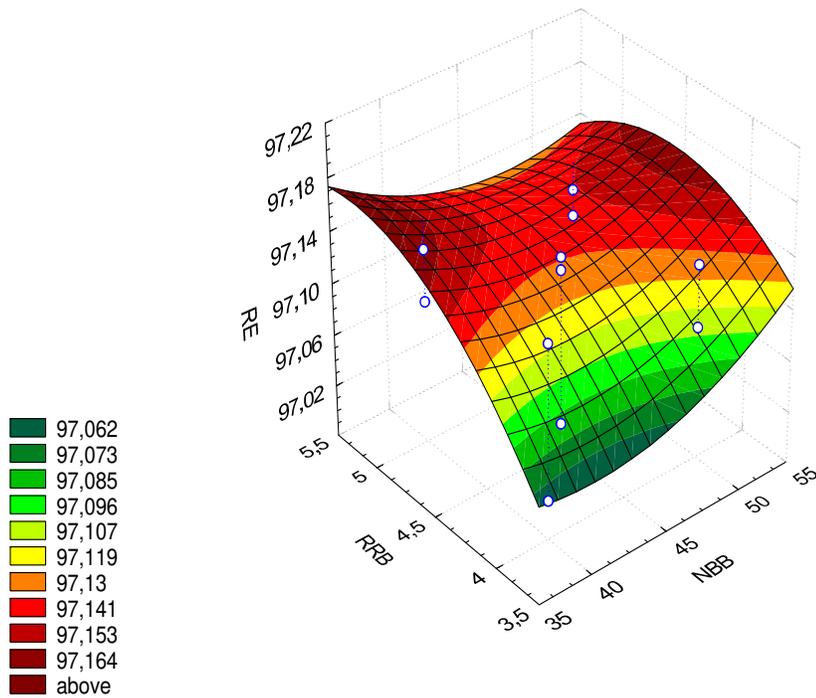


Figura 36 - Superfície de resposta para RE em função de RRB e NBB

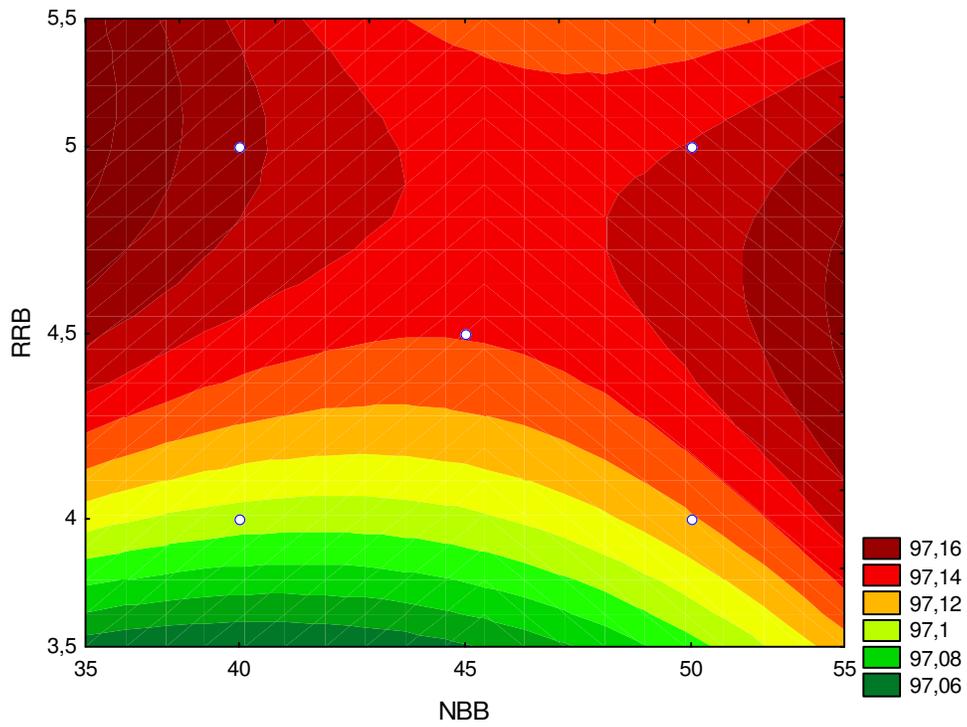


Figura 37 - Curva de contorno para RE em função de RRB e NBB

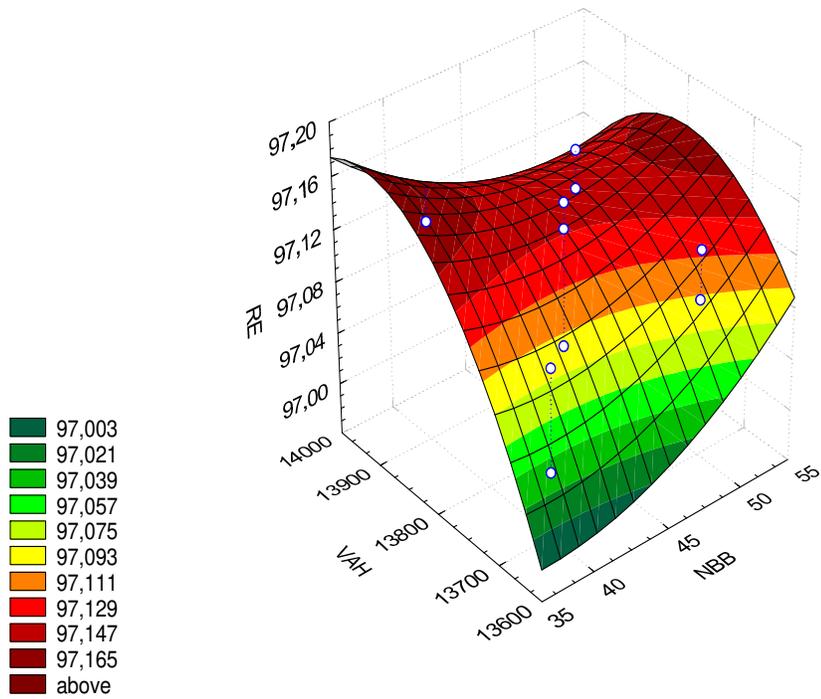


Figura 38 - Superfície de resposta para RE em função de VAH e NBB

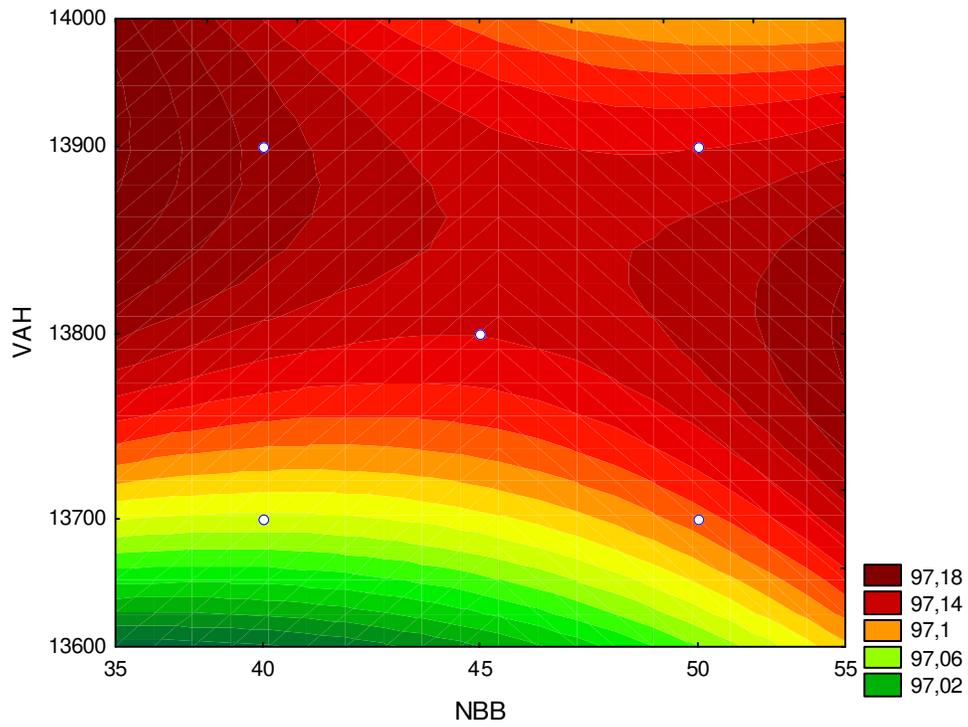


Figura 39 - Curva de contorno para RE em função de VAH e NBB

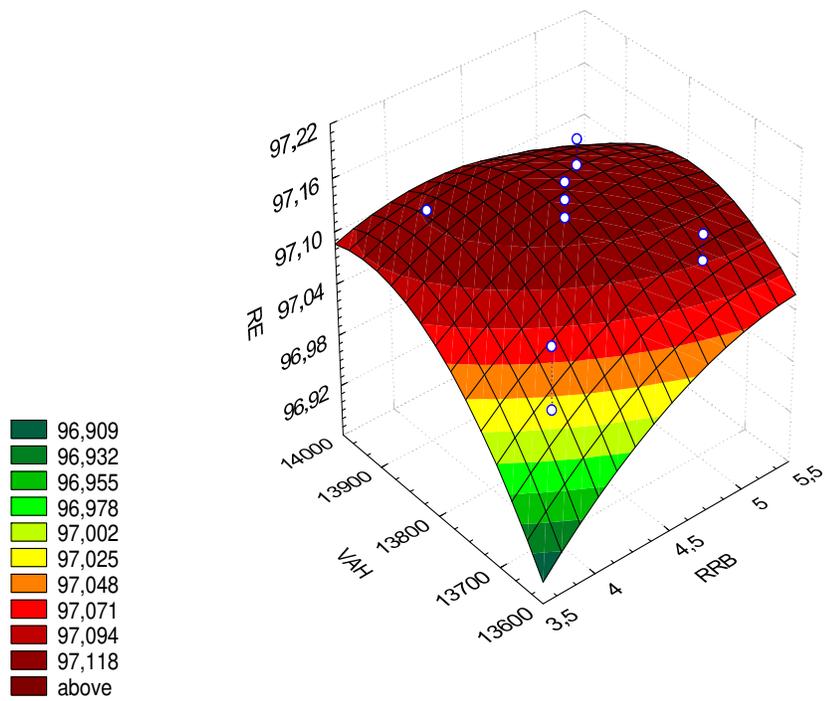


Figura 40 - Superfície de resposta para RE em função de VAH e RRB

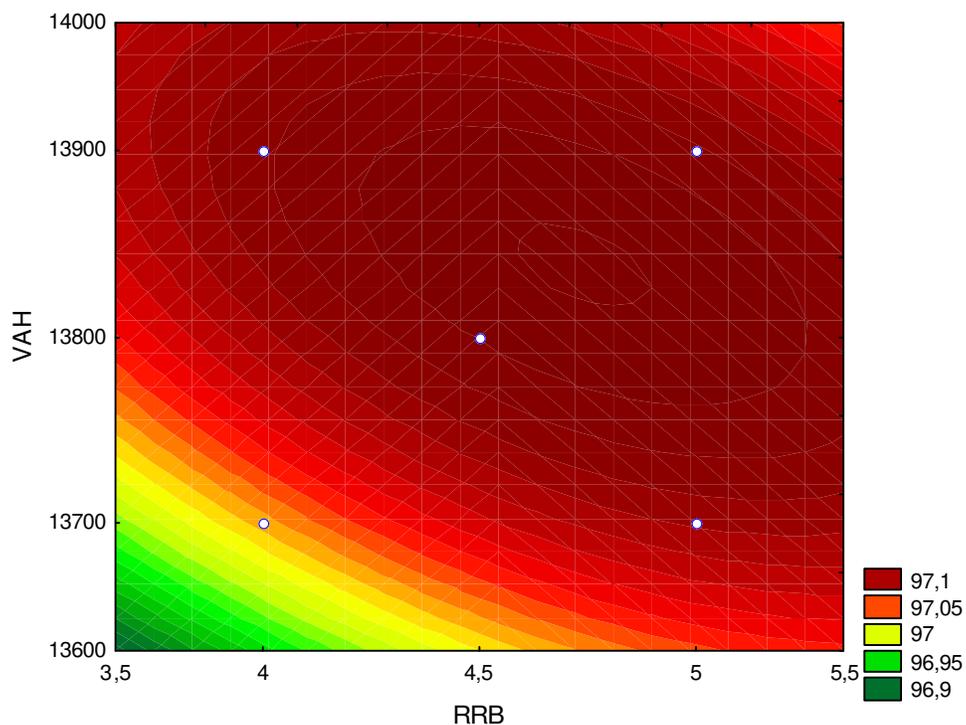


Figura 41 - Curva de contorno para RE em função de VAH e RRB

Analisando as superfícies de resposta e curvas de contorno, com o objetivo de maximizar a recuperação de etanol, pode-se concluir que o ponto ótimo de trabalho, para a resposta RE, corresponde a todas as variáveis dependentes analisadas estarem no ponto central, ou seja, vazão de álcool hidratado em 13800 kg/h, razão de refluxo da coluna B em 4,5 e número de bandejas de B em 45 bandejas, já que nessa região se alcança o máximo de recuperação.

4.4.5 - Determinação das condições ótimas de trabalho

A análise das superfícies de resposta e das curvas de contorno para todas as respostas estudadas, juntamente com os objetivos traçados para o planejamento, ou seja, minimizar CEVF e CV e maximizar CED e RE permitem a determinação das condições ótimas de trabalho do sistema estudado. Assim, mediante a observação das curvas e sobreposição das mesmas, quando necessário, foi possível identificar o ponto ideal de trabalho. Conclui-se então que RRB e NBB devem ficar em seus valores centrais, 4,5 e 45 respectivamente, e VAH deve estar em seu ponto mínimo axial, ou seja, 13600 kg/h. A Tabela 32

resume os valores estabelecidos para a condição ótima de trabalho, de todas as variáveis estudadas, incluindo o planejamento fracionado.

Com a condição ótima de trabalho determinada, realizou-se uma simulação nesse ponto, ou seja, com os valores das variáveis da Tabela 32, a fim de verificar os valores das respostas estudadas e a qualidade do álcool produzido nessa situação.

Tabela 32 – Condição ótima de trabalho das colunas do processo de destilação alcoólica

| Variável Independente | Sigla | Valor |
|-----------------------------------------------|--------------|--------------|
| Numero de bandejas da coluna A1 | NBA1 | 4 |
| Numero de bandejas da coluna A | NBA | 22 |
| Numero de bandejas da coluna D | NBD | 6 |
| Numero de bandejas da coluna B | NBB | 45 |
| Numero de bandejas da coluna B1 | NBB1 | 18 |
| Razão de refluxo da coluna D | RRD | 35 |
| Razão de refluxo da coluna B | RRB | 4,5 |
| Bandeja de retirada de óleo fúsel | BROF | 3 |
| Vazão de óleo fúsel (kg/h) | VOF | 41 |
| Vazão de Hidratado (kg/h) | VAH | 13600 |
| Vazão de Álcool de segunda da coluna D (kg/h) | VASD | 430 |

O Apêndice 3 mostra as propriedades, bem como os valores de todas as correntes, incluindo vazão mássica, molar e volumétrica e fração mássica, molar e volumétrica. A Tabela 33 mostra o resultado obtido através da simulação no ponto ótimo, para as respostas estudadas.

Tabela 33 – Resultados ótimos para as respostas estudadas

| Resposta | Valor |
|---------------------------------------------------|--------------------|
| Concentração de Etanol na vinhaça flegmaça (CEVF) | 105 (mg/kg) ou ppm |
| Concentração de Etanol no Destilado (CED) | 93,1 % em massa |
| Consumo de Vapor (CV) | 20,45 Mkal/hr |
| Recuperação de Etanol (RE) | 97 % |

Se a corrente de álcool de segunda retirada no topo da coluna AA1D, ou seja, no topo da coluna D, for incluída no cálculo da recuperação de etanol do processo, ocorrerá um aumento substancial dessa recuperação. De acordo com o Apêndice 3, pode-se notar que a vazão mássica de etanol no álcool de segunda é de 369,048 kg/h e no vinho é de 13063,959 kg/h. Portanto, a vazão de etanol no álcool de segunda representa 2,8 % de todo o etanol alimentado no vinho. Dessa

forma, se for considerado esse etanol também como etanol recuperado no processo, incluindo o etanol retirado pela corrente de óleo fúsel, a recuperação total do etanol alimentado chega a 99,85 %, com uma perda de apenas 0,15 %, nos indicando uma elevada eficiência para o processo em questão.

Usualmente, em indústrias de produção de álcool, é mais comum expressar o consumo de vapor da planta como kg de vapor alimentado por litro de álcool produzido. De acordo com REID (1997), o calor latente de vaporização (λ) de um vapor saturado a 1,7 kgf/cm² de pressão é de 529,2 kcal/kg. Sabendo que o consumo de vapor total foi de 20,45.10⁶ kcal/h e que a vazão total de álcool hidratado é de 13600 kg/h ou 18,816 m³/h (18816 L/h), pode-se usar a expressão abaixo para calcular o consumo de vapor em função da massa ou do volume de hidratado.

$$CV\left(\frac{kg_vapor}{kg_hidratado}\right) = \frac{CV(kcal/h)}{\lambda \times massa_de_hidratado} \quad (43)$$

$$CV\left(\frac{kg_vapor}{L_hidratado}\right) = \frac{CV(kcal/h)}{\lambda \times volume_de_hidratado} \quad (44)$$

Então:

$$CV = \frac{20,45.10^6 \text{ kcal/h}}{529,2 \text{ kcal/kg} \times 13600 \text{ kg/h}}$$

$$\mathbf{CV = 2,84 \text{ kg vapor / kg de hidratado}}$$

Ou:

$$CV = \frac{20,45.10^6 \text{ kcal/h}}{529,2 \text{ kcal/kg} \times 18816 \text{ L/h}}$$

$$\mathbf{CV = 2,05 \text{ kg vapor / L de hidratado}}$$

Os valores de consumo de vapor encontrados concordam com os valores usuais utilizados nas indústrias sucroalcoleiras, indicando mais uma vez que o processo foi bem otimizado.

A Tabela 34 apresenta uma comparação entre os padrões definidos para os diversos tipos de álcool, com a qualidade do álcool obtido pela simulação do sistema no ponto ótimo de trabalho.

É possível observar que o álcool produzido pela simulação no ponto ótimo de trabalho, enquadra-se perfeitamente dentro das especificações de álcool hidratado combustível, segundo os padrões estabelecidos pela agência nacional do petróleo (ANP), órgão federal regulador dos padrões de qualidade exigidos. Porém, quando se trata de padrões de qualidade superiores, ou seja, padrões H1 e H2 da coopersucrar (vide Tabela 3), e padrão álcool neutro da Usina Ester (vide Tabela 4), o álcool produzido não atende a diversos requisitos, sendo necessárias etapas adicionais para que o mesmo se enquadre nesses padrões mais superiores.

Os álcoois padrão H1 e H2 da Coopersucar levam em consideração a presença de outros contaminantes, como íons orgânicos presentes em algum grau na matéria-prima e que poderão ser arrastados para o produto final, ou ainda outros componentes orgânicos, como o cicloexano ou etileno glicol, que poderiam contaminar o álcool hidratado quando as instalações para a produção desse produto for operada em conjunto com unidade de desidratação, já que, por vezes, correntes de subprodutos das instalações de desidratação, são recicladas para as colunas de hidratado. Esses contaminantes não foram considerados no presente trabalho. Em relação aos padrões fixados pela Coopersucar, considerou-se nesse trabalho a presença de acetona, componente não regulamentado pela empresa, mas desconsiderou-se a presença do acetal, que é fixado nos padrões da Coopersucar. O motivo desta desconsideração é a ausência de dados sobre a presença desse composto no vinho. O acetal também pode ser gerado pela reação química do acetaldeído com o etanol, sendo necessárias as constantes da reação para poder considerá-la nas simulações.

Desconsiderando-se o padrão para a presença de acetal, não incluído na simulação, o álcool obtido atende ao padrão H1. No caso do padrão H2, seria necessário elevar o teor alcoólico, algo facilmente alcançado via elevação da

razão de refluxo e pequena diminuição da vazão de produto. O atendimento em relação ao teor de acetaldeído exige um aumento da extração de álcool de segunda ou considerar a degasagem nos condensadores da coluna B, situação não investigada nesse trabalho. Em relação ao isopropanol e ao total dos álcoois superiores, provavelmente seria necessário aumentar a retirada lateral de álcoois superiores (óleo fúsel).

Ainda sobre o álcool padrão carburante, vale ressaltar que a qualidade do álcool hidratado produzido pela simulação é bem superior a exigida pela legislação. Isso se deve a algumas peculiaridades incluídas na simulação, que nem sempre são usadas na indústria. Dentre elas, pode-se destacar a presença de uma corrente de álcool de segunda no topo da coluna D, contribuindo para uma eliminação de componentes voláteis, facilitando a retirada de contaminantes. A análise da composição composta dos álcoois de primeira e segunda, também mostrada na Tabela 34, indica que o padrão carburante é ainda atendido.

Tabela 34 – Comparação entre álcool obtido pela simulação e os diversos padrões de qualidade considerados

| Característica | Unidade | | Especificações do Álcool Etilíco | | | | Simulado | Álcool de 1ª + Álcool de 2ª |
|-------------------------------|---------------------|-----|----------------------------------|-----------------|-----------------|---------------------|----------|-----------------------------|
| | | | Combustível ¹ | H1 ² | H2 ³ | Neutro ⁴ | | |
| Teor Alcoólico (°INPM a 20°C) | % m/m | min | 92,6 a 93,8 | 92,8 | 93,8 | 94 | 93,1 | 92,9 |
| Teor Alcoólico (°GL a 20°C) | % v/v | min | 94,7 a 95,1 | 95,3 | 96 | 96,1 | 95,5 | 95,3 |
| Acidez Total (Ácido Acético) | mg / L | máx | 30 | 20 | 10 | 10 | Traços | Traços |
| Massa específica a 20°C | kg / m ³ | - | 807,6 a 811,0 | - | - | 807,1 | 804,0 | 803,5 |
| Acetaldeído | mg / L | máx | - | 50 | 10 | 5 | 29,9 | 164,7 |
| Metanol | mg / L | máx | - | 40 | 20 | 10 | 3,00 | 3,00 |
| Acetona | mg / L | Máx | - | - | - | 2 | 57,9 | 156,6 |
| Acetato de Etila | mg / L | máx | - | 120 | 80 | 5 | 22,4 | 80,3 |
| Isopropanol | mg / L | máx | - | 20 | 5 | - | 10,4 | 10,6 |
| N-Propanol | mg / L | máx | - | 180 | - | - | 122,4 | 119,9 |
| N-Butanol | mg / L | máx | - | 10 | - | - | - | - |
| Isobutanol | mg / L | máx | - | 120 | - | - | 39,6 | 45,6 |
| Isoamílico | mg / L | máx | - | 200 | - | - | Traços | 0,93 |
| Álcoois Superiores | mg / L | máx | - | 400 | 50 | 5 | 170,0 | 177,0 |
| Crotonaldeído | mg / Kg | - | - | < 0,5 | < 0,5 | 1 (mg/L) | Traços | - |

¹Fonte: ANP

²Fonte: Coopersucar

³Fonte: Coopersucar

⁴Fonte: Usina Ester

Antes de se discutir as etapas adicionais, ou modificações no sistema, necessárias para a produção de um álcool de qualidade superior, é interessante analisar o sistema simulado (Figura 8) de uma forma mais detalhada.

4.4.6 - Análise do sistema simulado

O sistema industrial para produção de álcool hidratado, mostrado na Figura 6, sofreu algumas modificações estruturais para facilitar o processo de otimização e simulação. Basicamente, as colunas A, A1 e D foram unidas em uma única coluna, da mesma forma que as colunas B e B1. Assim, a posição de alimentação do vinho, alimentado no topo da coluna A1, separa a coluna D, acima da alimentação, das colunas A e A1. Esse fato acontece de forma idêntica com as colunas B e B1, nas quais a posição de alimentação da flegma, na base da coluna B, separa as duas colunas.

A Figura 42 mostra o perfil de temperatura da coluna AA1D. A coluna D esta representada pelos estágios de 1 a 7, a coluna A1 pelos estágios de 8 a 11 e a coluna A representada pelos estágios de 12 a 34.

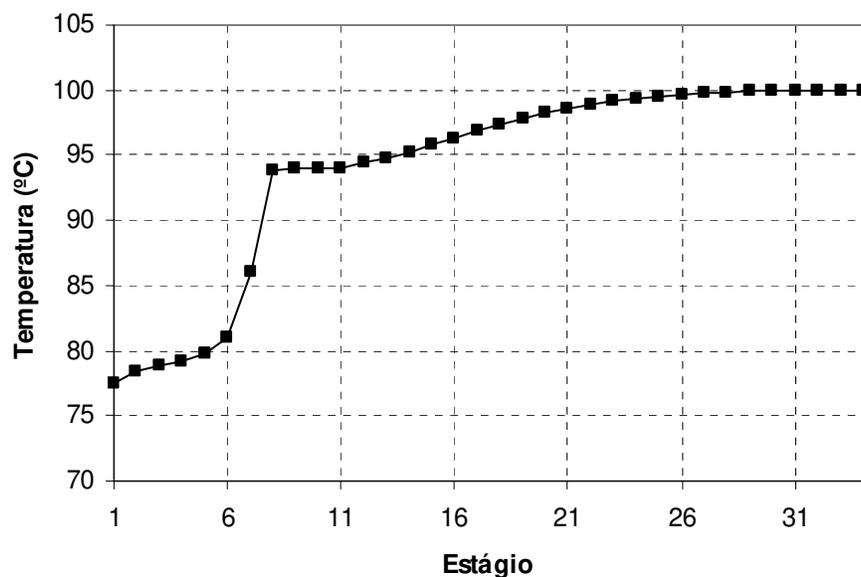


Figura 42 - Perfil de temperatura da coluna AA1D

Como pode-se observar no topo da coluna D (estágio 1), a temperatura do estágio é muito próxima à temperatura de ebulição do etanol, mostrando que a presença de água é muito baixa nessa região. Como a concentração dos componentes minoritários é muito pequena, a temperatura de ebulição dos mesmos não interfere de maneira significativa na temperatura do estágio. Já na base da coluna, ou seja, na base da coluna A, a temperatura é praticamente a temperatura de ebulição da água. Isso indica um bom esgotamento do etanol no vinho, de tal forma que praticamente nada de etanol é perdido na base da coluna.

Da Figura 43 até a Figura 58, temos os perfis de concentração, tanto para fase vapor quanto para a fase líquida, dos diversos componentes presentes na mistura a ser destilada.

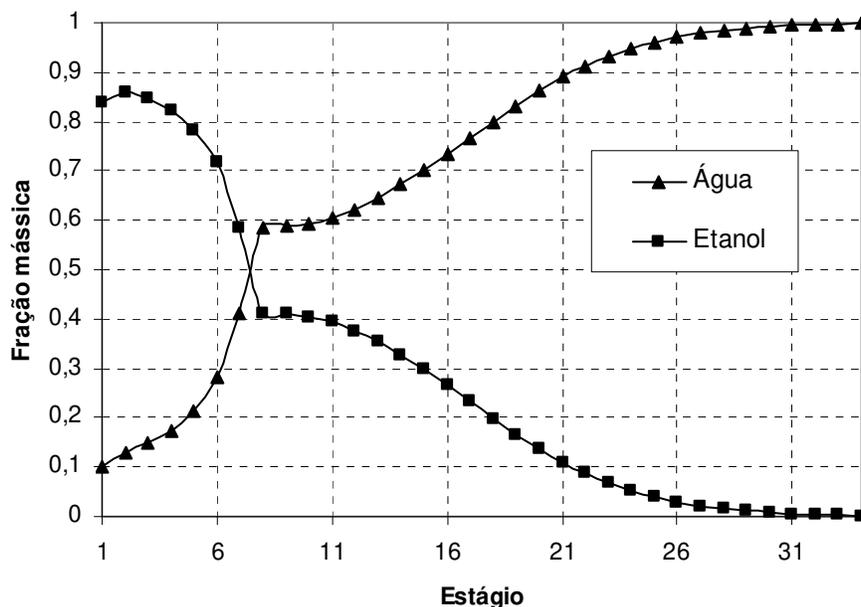


Figura 43 - Perfil de concentração da fase vapor da coluna AA1D - Etanol e Água

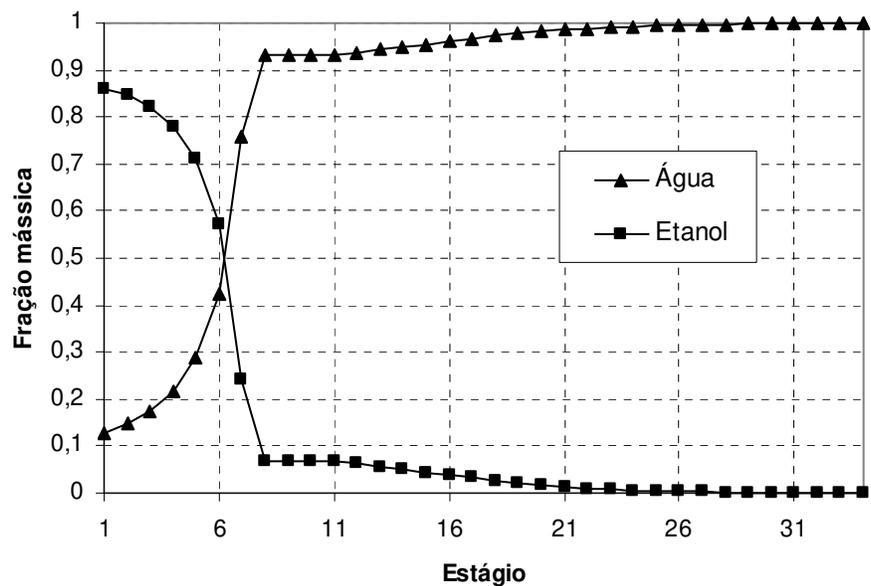


Figura 44 - Perfil de concentração da fase líquida da coluna AAID - Etanol e Água

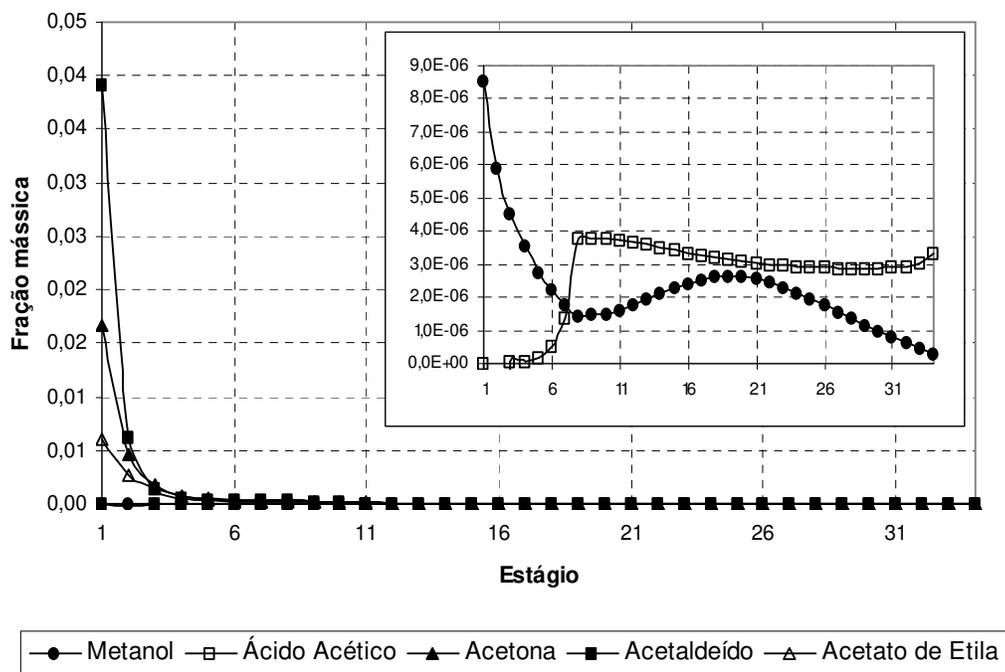


Figura 45 - Perfil de concentração da fase vapor da coluna AAID - Componentes voláteis e ácido acético

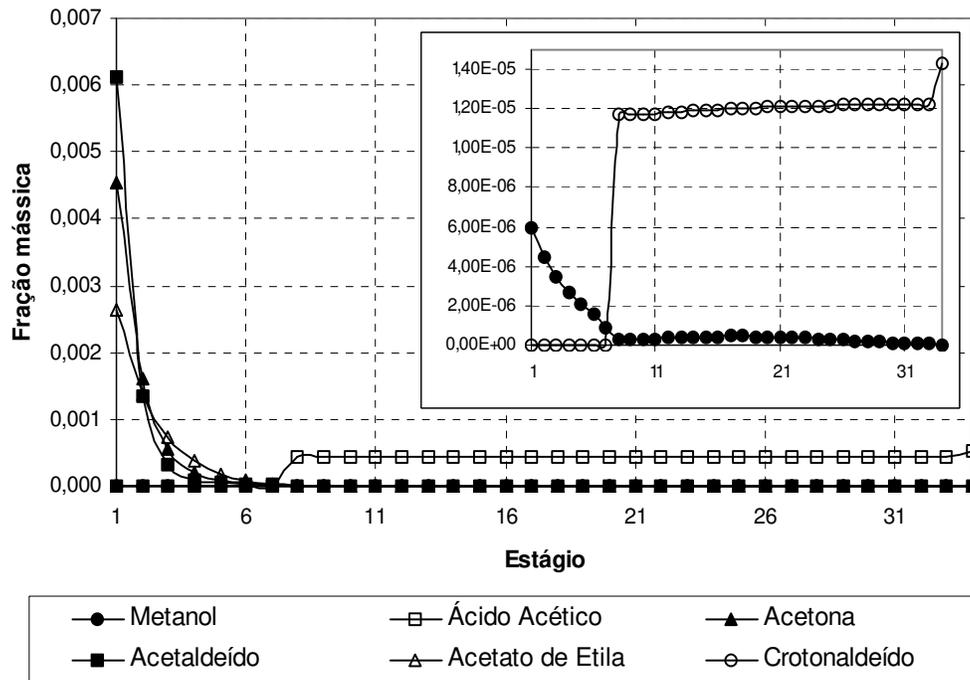


Figura 46 - Perfil de concentração da fase líquida da coluna AA1D - Componentes voláteis e ácido acético

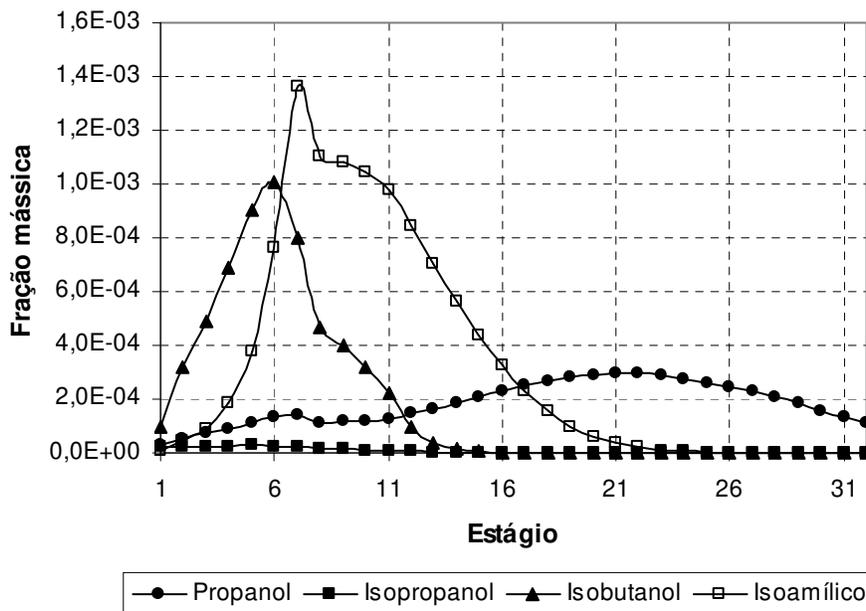


Figura 47 - Perfil de concentração da fase vapor da coluna AA1D - Álcoois superiores

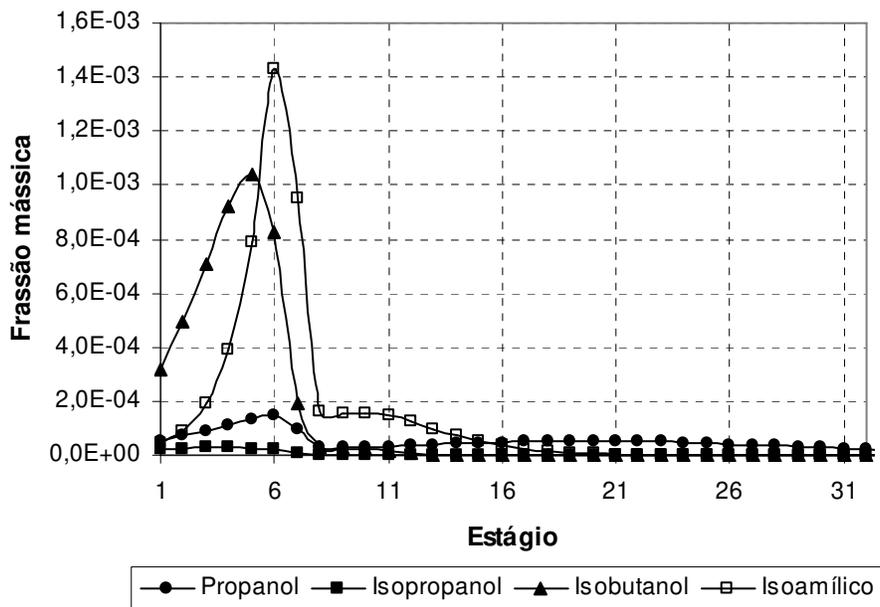


Figura 48 - Perfil de concentração da fase líquida da coluna AAID - Álcoois superiores

Analisando os perfis de composição, pode-se identificar claramente as funções de cada coluna (A, A1 e D) anteriormente descritas.

A coluna D (estágio 1 ao 7), tem por função concentrar o álcool de segunda. Esse álcool é rico em etanol (85 % a 90 % em massa) e também nos componentes mais leves como, metanol, acetaldeído, acetona e acetato de etila. Através das Figuras 43 a 46, pode-se observar que realmente há uma concentração do etanol oriundo da coluna A1 e dos componentes leves anteriormente citados. Já as Figuras 47 e 48, mostram que os álcoois superiores, por serem mais pesados, ou seja, menos voláteis, não conseguem atingir o topo da coluna D, concentrando-se na coluna A1 e A.

A função da coluna A1, coluna de epuração do vinho, é simplesmente promover um aquecimento do vinho, quando necessário, e concentrar os elementos mais voláteis na sua fase vapor, que será então passada à coluna D para a concentração dos mesmos.

Por sua vez, a coluna A, coluna de esgotamento do vinho, tem como principal função esgotar todo o etanol do vinho, fazendo com que, pela vinhaça, saia apenas água e uma pequena quantidade dos componentes mais pesados. Esse etanol esgotado deve ser concentrado, em sua maioria, na corrente de flegma. A análise das Figuras 43 a 46 permite verificar que a coluna A realiza com bom desempenho o seu objetivo.

Partindo para o conjunto de colunas B e B1, alimentado pela corrente de flegma, é possível fazer a mesma análise realizada para a coluna AA1D.

A Figura 49 mostra o perfil de temperatura da coluna BB1. A coluna B esta representada pelos estágios de 1 a 46 e a coluna B1 representada pelos estágios de 47 a 65.

Assim como no perfil de temperatura da coluna AA1D, pode-se observar que, no topo da coluna BB1, ou seja, no topo da coluna B, local de retirada do álcool hidratado, a temperatura se aproxima da temperatura de ebulição do etanol, nos indicando que a coluna foi capaz de realizar uma boa concentração do etanol eliminando boa parte da água que nele poderia estar presente. Da mesma forma, na base da coluna B1 pode-se identificar uma temperatura muito próxima a da ebulição da água. Esse fato nos indica que a coluna B1, conseguiu um ótimo esgotamento do etanol da flegma, possibilitando uma perda de etanol muito pequena pela base da coluna.

Os perfis da coluna BB1 mostram que a coluna B tem por função concentrar o etanol da flegma até o valor especificado na legislação, bem como a coluna B1 tem por função esgotar esse mesmo etanol da flegma, transferindo-o para a coluna B.

Com relação aos álcoois superiores, a análise dos perfis reforça a necessidade de uma corrente de retirada lateral de óleo fúsel. Observando as Figuras 54 e 55, nota-se que existe uma tendência de concentração desses álcoois na parte inferior da coluna B. Sendo assim, caso não houvesse uma corrente de óleo fúsel, esses álcoois ficariam concentrados na coluna, prejudicando a obtenção da concentração de álcool etílico no topo da B.

Especificamente com relação ao álcool isoamílico, o álcool mais pesado dentre os álcoois superiores, podemos observar que o mesmo tende a se concentrar na fase líquida na base da coluna B, e na fase vapor em uma região um pouco mais acima na coluna B. Isso acontece devido a mudança brusca de volatilidade do mesmo em diferentes concentração de etanol (vide Figura 11). Em regiões próximas a base da coluna B, a solução a ser destilada é rica em álcool devido à alimentação da flegma. Sendo assim, a volatilidade do álcool isoamílico decresce, fazendo com que o mesmo se concentre na fase líquida. Na coluna B1, tem-se o processo contrário acontecendo. A corrente líquida que vem da coluna B para a coluna B1, tem uma concentração razoável de etanol, fazendo com que, nas primeiras bandejas da coluna B1, o álcool isoamílico ainda se mantenha mais concentrado na fase líquida. Na medida em que se caminha para o fundo da coluna B1, a mistura no interior da coluna vai ficando mais diluída. Assim, tem-se um aumento do coeficiente de atividade do álcool isoamílico, com conseqüente aumento de sua volatilidade, fazendo com que este se concentre preferencialmente na fase vapor, sendo assim novamente trazido para coluna B. Diante dessa situação, fica claro a formação de um ciclo, fazendo com que a corrente de óleo fúsel seja obrigatória para o escape desses álcoois superiores, principalmente o álcool isoamílico.

Diante dessa análise do sistema simulado, pode-se agora investigar algumas peculiaridades desse sistema e verificar qual o impacto sobre a qualidade do álcool produzido.

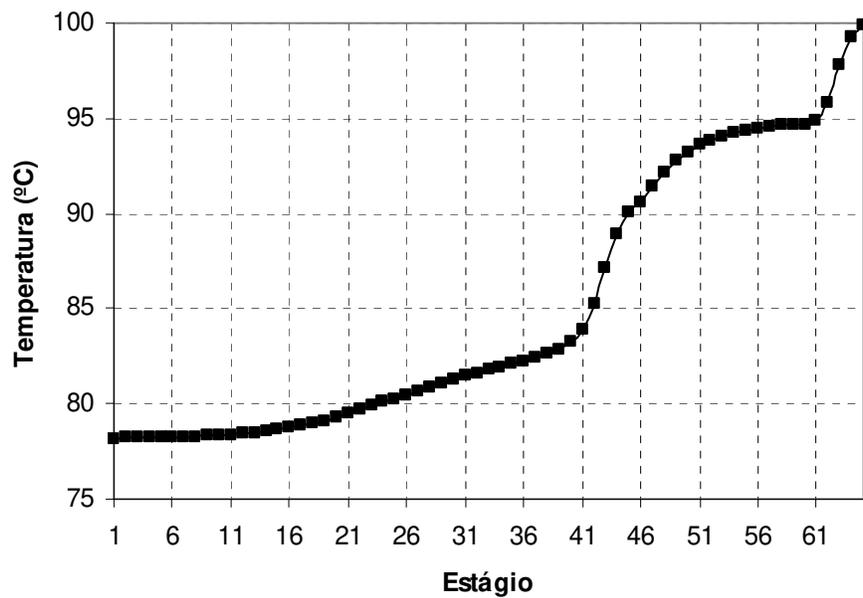


Figura 49 - Perfil de temperatura da coluna BB1

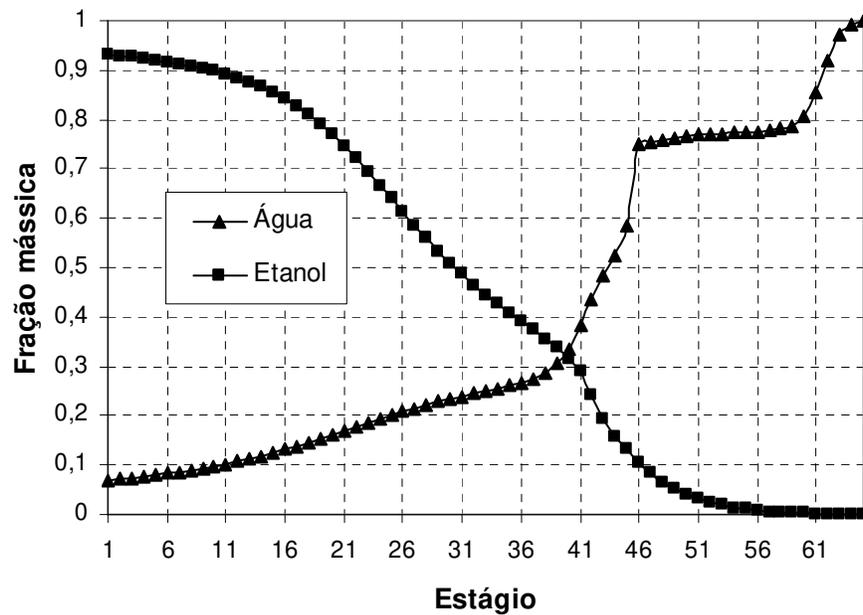


Figura 50 - Perfil de concentração da fase líquida da coluna BB1 - Etanol e Água

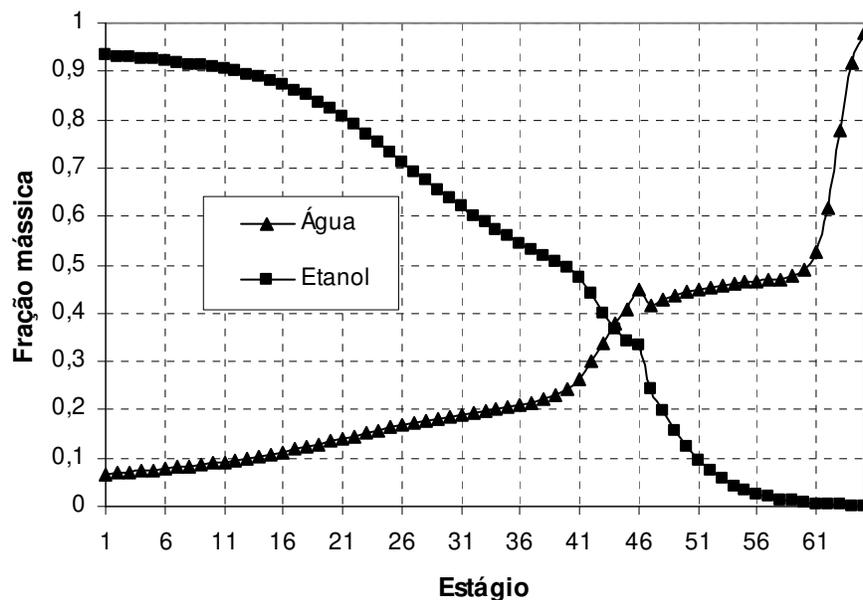


Figura 51 - Perfil de concentração da fase vapor da coluna BB1 - Etanol e Água

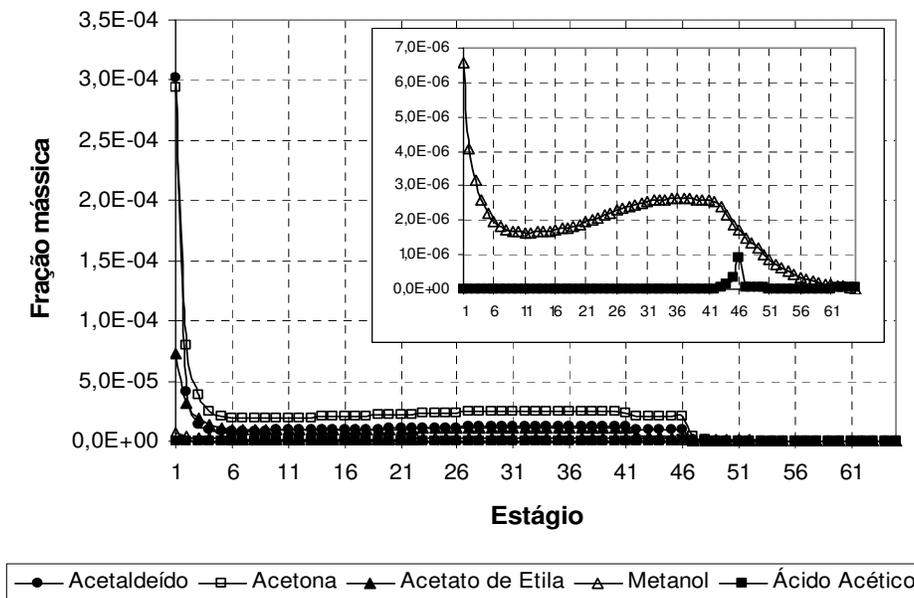


Figura 52 - Perfil de concentração da fase vapor da coluna BB1 - Componentes voláteis e ácido acético

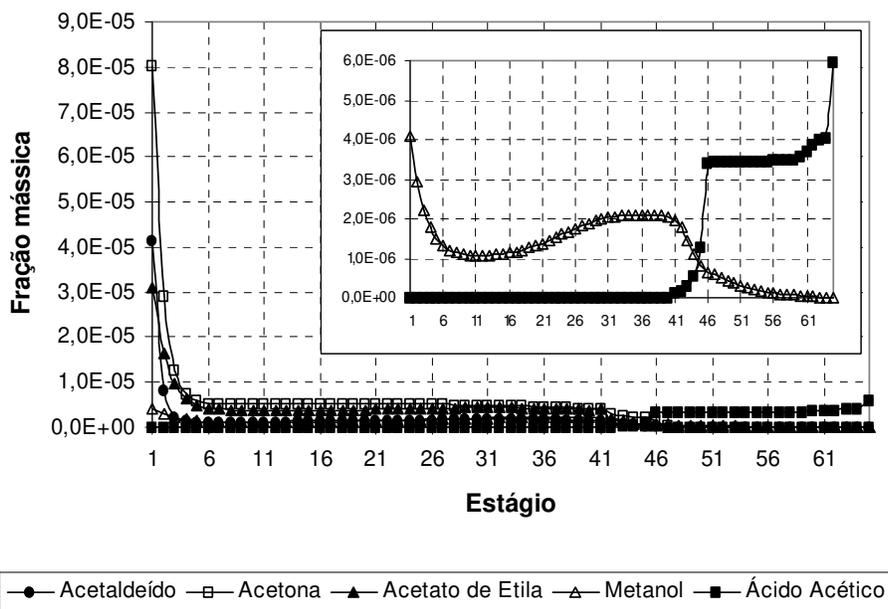


Figura 53 - Perfil de concentração da fase líquida da coluna BBI - Componentes voláteis e ácido acético

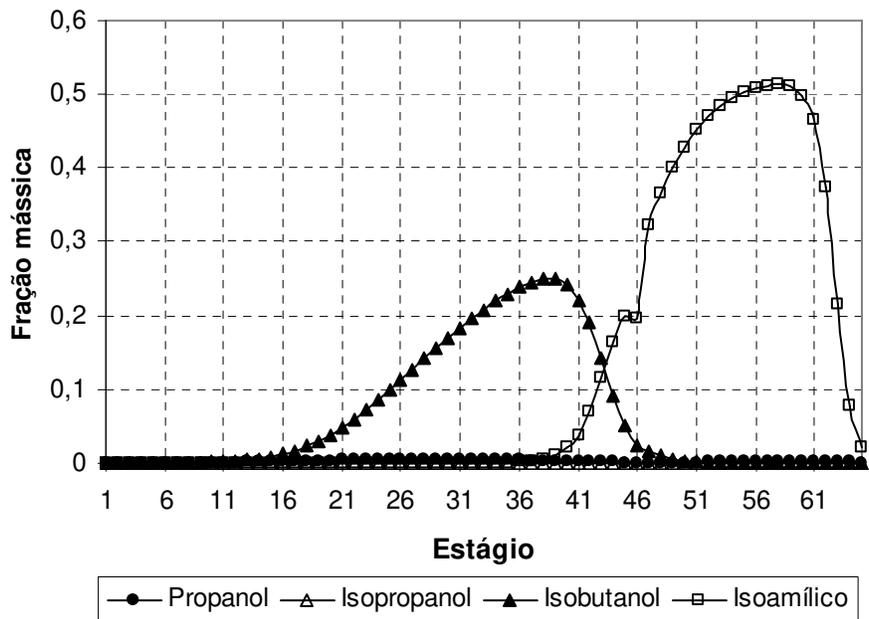


Figura 54 - Perfil de concentração da fase vapor da coluna BBI - Álcoois superiores

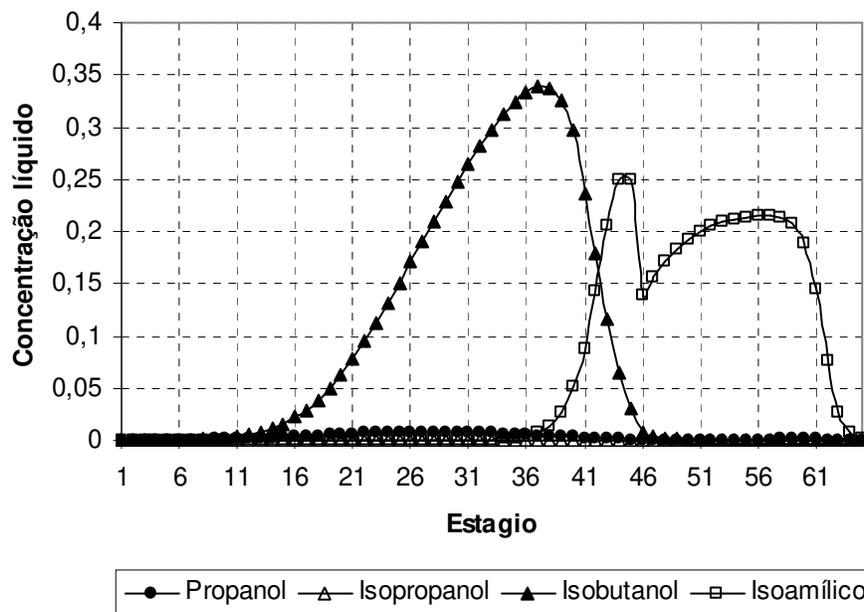


Figura 55 - - Perfil de concentração da fase líquida da coluna BBI - Álcoois superiores

4.4.7 - Influência do álcool de segunda

O álcool de segunda é uma corrente altamente concentrada em etanol (85 % a 90 % em massa), retirada no topo da coluna D, na proporção de aproximadamente 3 % da vazão de álcool hidratado total, rica em componentes voláteis como, acetaldeído, metanol e acetato de etila. Sua principal função é eliminar uma porção desses contaminantes mais voláteis a fim de promover uma maior purificação do álcool produzido. É muito comum encontrarmos plantas de produção de etanol combustível, sem a presença dessa corrente, uma vez que a legislação brasileira não impõe limites para a concentração desses contaminantes voláteis no álcool combustível. Porém, quando se deseja a produção de um álcool com um padrão de qualidade maior, ou quando o álcool produzido tem um alto teor de acetaldeído (pode sofrer oxidação durante a estocagem, transformando-se em ácido acético e aumentando a acidez do álcool), a presença dessa corrente se faz justificável.

Para analisar a influência do álcool de segunda na concentração dos contaminantes voláteis no hidratado e na graduação alcoólica do mesmo, foi realizada uma série de simulações, nas quais a vazão de álcool de segunda foi variada de 430 kg/h a 500 kg/h. A Figura 56 apresenta os resultados obtidos.

O aumento da vazão de álcool de segunda provoca uma diminuição da concentração dos componentes mais voláteis, uma vez que os mesmos tendem a se concentrar na coluna D, acarretando assim uma maior purificação do hidratado produzido. Nota-se também a acentuada queda da graduação alcoólica com o aumento da vazão de álcool de segunda. Isso ocorre devido a uma maior perda de etanol pela coluna D, uma vez que o álcool de segunda é bastante concentrado nesse componente. Uma alternativa para se evitar essa queda brusca na graduação alcoólica seria variar a vazão de hidratado juntamente com a vazão de álcool de segunda. Sendo assim, pode-se concluir que, sendo necessária uma pequena correção na concentração de componentes voláteis no hidratado, ou a produção de um hidratado de maior qualidade, a retirada de álcool de segunda se mostra um mecanismo eficiente, desde que observado os padrões para o álcool hidratado previstos na legislação.

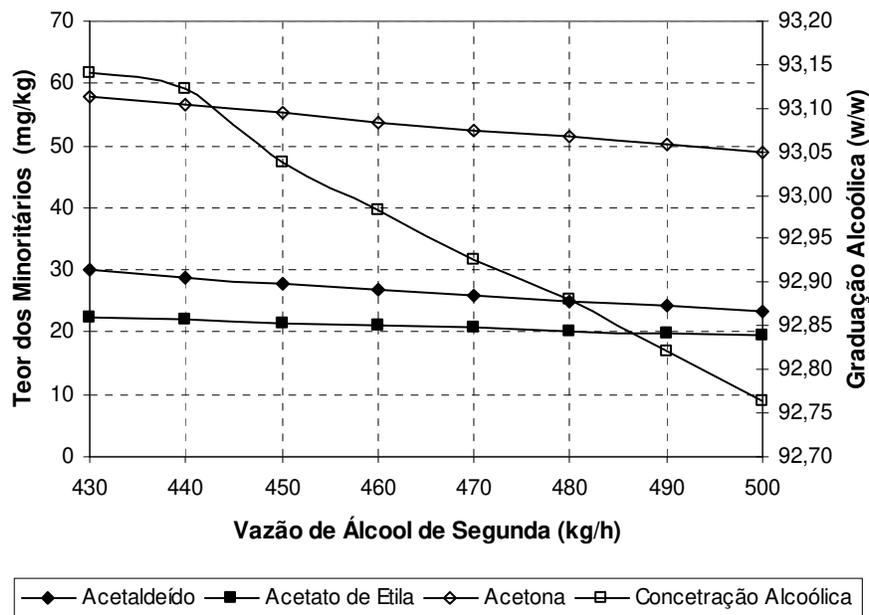


Figura 56 - Variação do teor dos minoritários e da graduação alcoólica do hidratado em função da vazão de álcool de segunda

4.4.8 - Álcool Pasteurizado

Por mais que se faça uma boa retirada dos componentes voláteis ao longo de todo o processo de destilação, sempre acabará restando parte desses componentes que serão concentrados na coluna B, coluna de produção de álcool hidratado. Uma alternativa para uma maior purificação do álcool produzido, é a produção do chamado “Álcool Pasteurizado”.

Esse “Álcool Pasteurizado” é retirado em uma bandeja um pouco abaixo do topo da coluna B, geralmente de 3 a 5 bandejas abaixo do topo, e recebe esse nome devido ao fato do mesmo ser retirado a uma temperatura um pouco maior e em seguida ser resfriado, lembrando um processo de pasteurização. Através desse mecanismo é possível eliminar boa parte dos contaminantes voláteis que se concentram no topo da coluna B, contribuindo para a produção de um álcool de melhor qualidade.

Para a demonstração desse fato, foi realizado uma simulação na qual uma vazão de 20 kg/h foi retirada pelo topo da coluna B e o álcool hidratado retirado a

4 bandejas do topo da coluna B, com a mesma vazão de 13600 kg/h. A Figura 57 mostra os resultados obtidos.

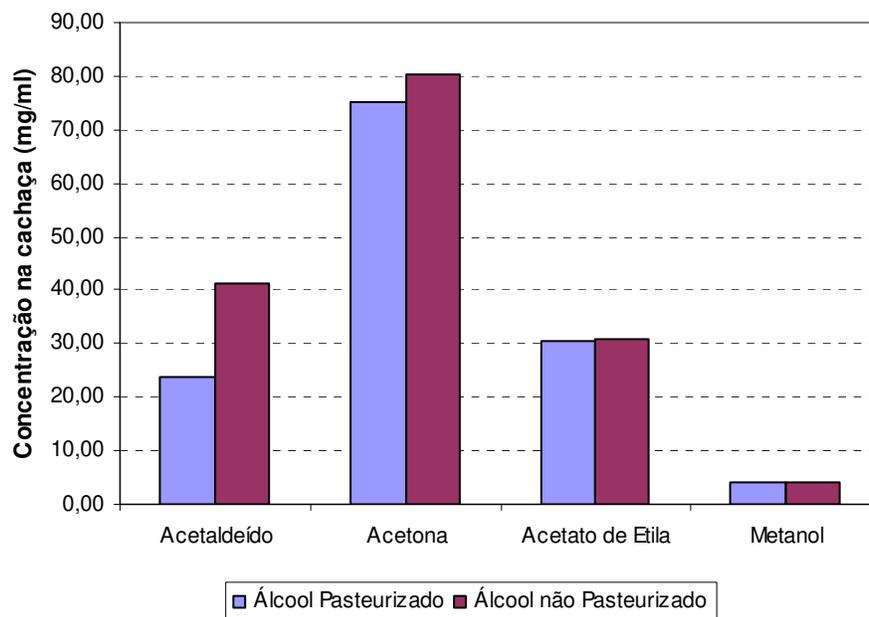


Figura 57 - Comparação entre as concentrações dos componentes voláteis para álcool pasteurizado e não pasteurizado

Como pode-se notar, o álcool pasteurizado trás consigo uma concentração menor de contaminantes voláteis, principalmente de acetaldeído, para o qual a diferença chega a aproximadamente 50 %. A acetona também apresenta uma redução do seu teor no álcool pasteurizado em relação ao não pasteurizado. Ainda que essa diferença não seja assim tão significativa, a mesma representa uma purificação considerável. Para os componentes, acetato de etila e metanol, não se observam diferenças significativas.

Sendo o acetaldeído um dos componentes mais críticos no processo de destilação alcoólica, pode-se concluir que a presença do álcool pasteurizado contribui significativamente para a redução do seu teor no álcool, sendo assim um ótimo mecanismo para obtenção de um padrão de qualidade maior.

Após analisar tanto a vazão de álcool de segunda, quanto a produção do álcool hidratado pasteurizado, fica claro a importância desses mecanismos no controle de qualidade do álcool produzido. Porém, cabe ressaltar que ambos os mecanismos devem ser utilizados de maneira conjunta a fim de se maximizar a eficiência do processo de purificação do hidratado.

4.4.9 - Álcool Neutro

Álcool neutro, ou álcool extrafino, é um tipo de álcool hidratado com baixíssimos níveis de contaminantes, destinado à indústria farmacêutica, química, hospitalares e alimentícias. Especificamente sobre a indústria alimentícia, esse álcool é utilizado na fabricação de bebidas como, por exemplo, licores, e na correção de graduação alcoólica de alguns produtos.

Quanto ao padrão de qualidade, é simples concluir que, por se tratar de um produto a ser ingerido, ou utilizado para fins finos, o álcool neutro deve ser extremamente puro. Porém, mesmo com toda essa exigência de qualidade, não existe um padrão de qualidade definido para o álcool neutro. Cada unidade produtora, seja ela uma usina ou um país, define seu próprio padrão. Um exemplo desse padrão de qualidade é dado na Tabela 4, onde tem-se o padrão de qualidade utilizado pela Usina Ester, e na Tabela 35 onde temos o padrão de qualidade americano (EUA) para álcool neutro, segundo o Food Chemical Codex (F.C.C.)_4th Edition (1996). Para o trabalho em questão, optou-se pelo padrão de qualidade da Usina Ester.

Conhecidas todas as especificações das colunas, bem como a planta a ser simulada (Figura 13) procedeu-se a simulação da planta de produção de álcool neutro de acordo com a metodologia explicada no Capítulo 3.4.2. Os resultados serão discutidos a seguir, coluna por coluna.

Tabela 35 - Especificação para o álcool neutro padrão americano

| Parâmetros | Especificação |
|------------------------------------------|--------------------------------------------------|
| Massa específica a 20 °C, g/mL | 0,8071 (máximo) |
| Grau Alcoólico, % massa | 92,3 (mínimo) |
| Grau Alcoólico, °GL (v/v) | 94,9 (mínimo) |
| Acidez como Ácido Acético, PPM | 30 (máximo) |
| Alcalinidade, como NH ₃ , PPM | 3 (máximo) |
| Óleos Fúseis | Passar no teste de odor e resíduos de evaporação |
| Cetonas e Isopropanol | Passar no teste de sulfato de mercúrio |
| Metais pesados, mg/kg | 1 (máximo) |
| Metanol | Passar no teste com ácido cromotrópico |
| Ésteres, mg/L | 5 (máximo) |

- **Coluna de Hidrosseleção**

É possível observar na Figura 58, que o teor de etanol no topo da coluna é de aproximadamente 35,5 % em massa e na base da mesma cerca de 8 % em massa, o que representa aproximadamente 10 °GL estando perfeitamente de acordo com as especificações fornecidas por SICCHIERIE e BARCI (2007). Analisando o Apêndice 4, pode-se observar que a vazão mássica de etanol alimentado à coluna é de 12667 kg/h e vazão mássica de etanol perdida no destilado é de 244,9 kg/h, representando assim uma perda de 1,9 % de todo o etanol alimentado. DECLoux e COUSTEL (2005) relatam uma perda de 6,25 %. Mais uma vez, o resultado se mostra totalmente em concordância com o especificado, e bem melhor do que o resultado apresentado pela fonte bibliográfica.

Essa alta diluição das correntes de saída da coluna hidrosseletora, deve-se a alta vazão da corrente de água pura alimentada à coluna. Essa mesma água é a responsável por fazer uma “lavagem” dos contaminantes voláteis e dos álcoois superiores. Através da Figura 59, é possível observar que existe uma concentração dos componentes voláteis no destilado da coluna de hidrosseleção. Esse fato faz com que o produto de fundo seja purificado em termos desses componentes, uma vez que a concentração dos mesmos no fundo da coluna é praticamente nula. Novamente através do Apêndice 4, é possível concluir que, pelo destilado da coluna, temos uma recuperação de aproximadamente 100 % do

acetaldeído, acetato de etila e acetona alimentada, 99,8 % de isobutanol, 87,3 % de isopropanol e apenas 0,02 % de propanol. Quanto ao metanol, observa-se que, assim como o propanol, praticamente todo ele se encontra na corrente de fundo da coluna, uma vez que sua recuperação no destilado é mínima. Esses resultados são satisfatórios, porém, no que diz respeito à recuperação de propanol, a configuração simulada fica bem abaixo do que a relatada por DECLoux e COUSTEL (2005), que conseguiram uma recuperação de 13,75 % de propanol.

A baixa recuperação de propanol, bem como a altíssima recuperação dos demais álcoois superiores, fica claro através das Figuras 60 e 61.

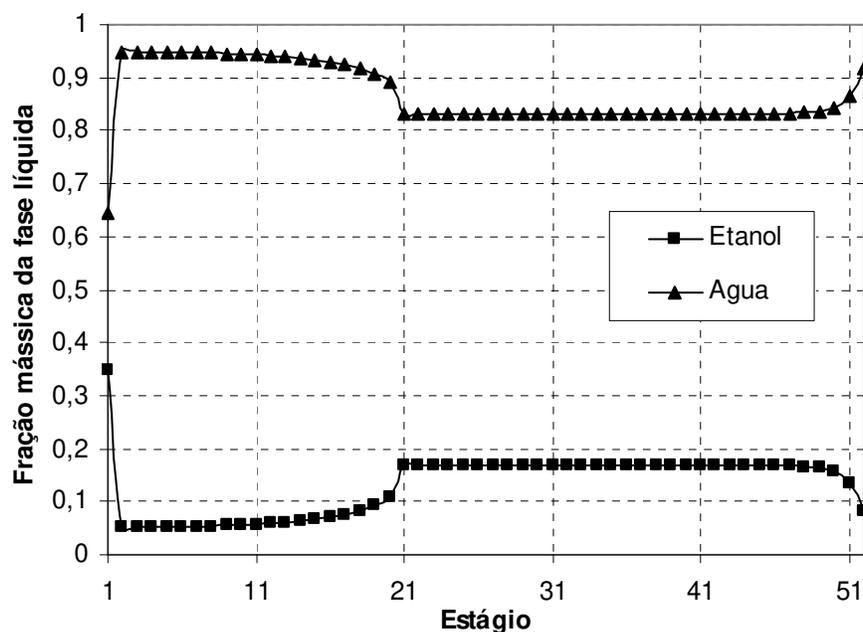


Figura 58 - Perfil de concentração alcoólica para a coluna de Hidrosseleção

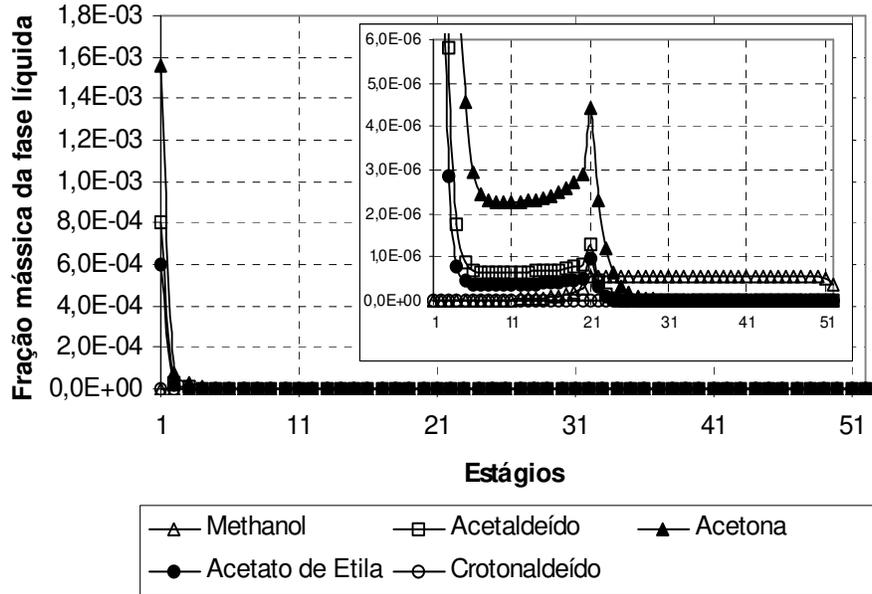


Figura 59 - Perfil de concentração dos compostos voláteis na coluna de Hidrosselação

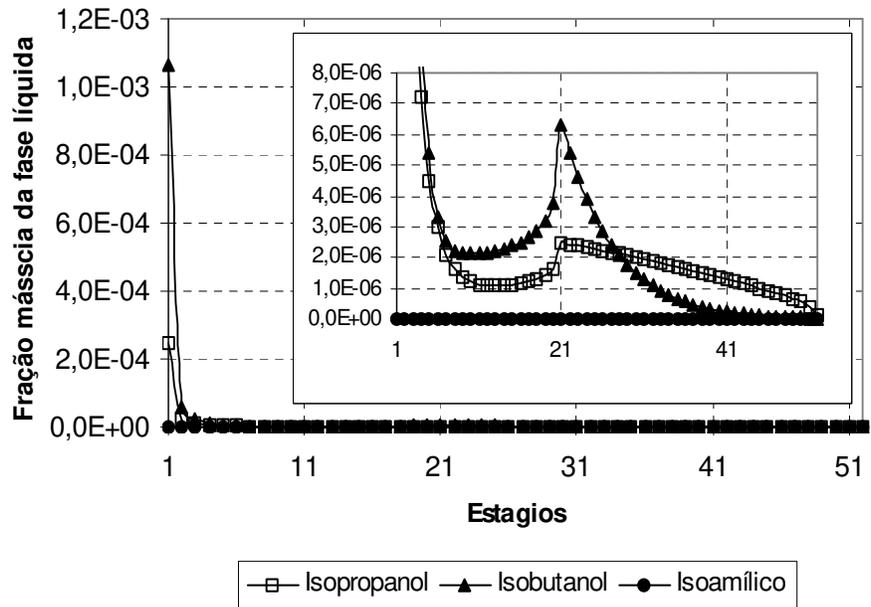


Figura 60 - Perfil de concentração dos álcoois superiores na coluna de Hidrosselação

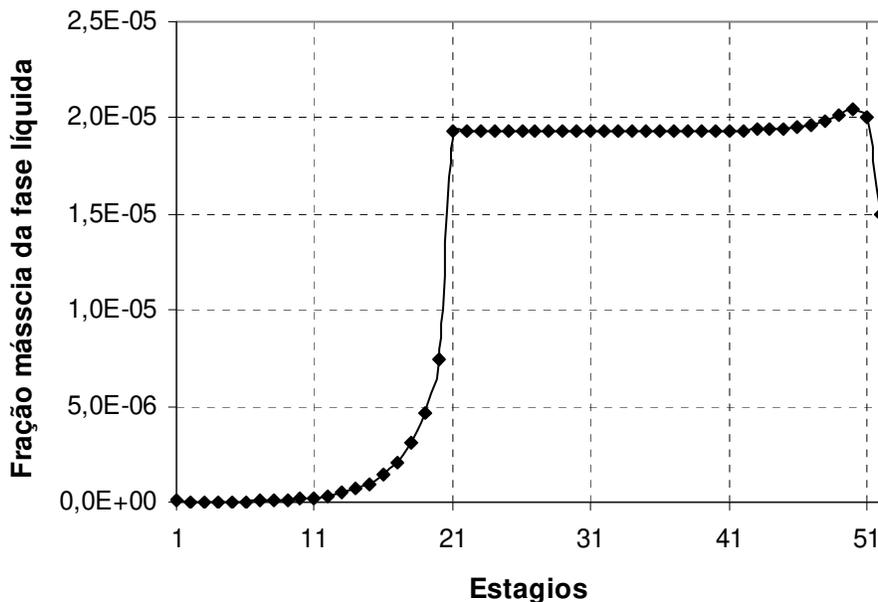


Figura 61 - Perfil de concentração do Propanol na coluna de Hidrosseleção

- **Coluna Retificadora**

Como se pode notar pela metodologia explicada no Capítulo 3, item 4.2, é necessária uma grande quantidade de bandejas para concentrar o etanol até o nível desejado (95,0 % em massa). Esse etanol concentrado é retirado na corrente de álcool pasteurizado, a 4 bandejas do topo da coluna (Figura 7), como mostrado pelo perfil de concentração alcoólica dessa coluna na Figura 62.

Nessa coluna praticamente não se tem a presença de acetaldeído, de acetona e de acetato de etila, todos eles retirados na coluna hidrosseletora. Dos componentes voláteis resta apenas o metanol que, de acordo com a Figura 63, tende a se concentrar no topo da coluna retificadora.

Utilizando como base os valores das correntes de entrada e saída da coluna mostrada no Apêndice 5, é possível verificar que 53,57 % do metanol alimentado na coluna é recuperado na corrente de álcool pasteurizado, 41,07 % na base da coluna e 5,36 % no destilado da mesma. Sendo assim, foi possível uma remoção de 46,43 % do metanol alimentado à coluna. Essa remoção de

metanol é bem mais ampla do que a relatada por DECLoux e COUSTEL (2005), que é de 10 %.

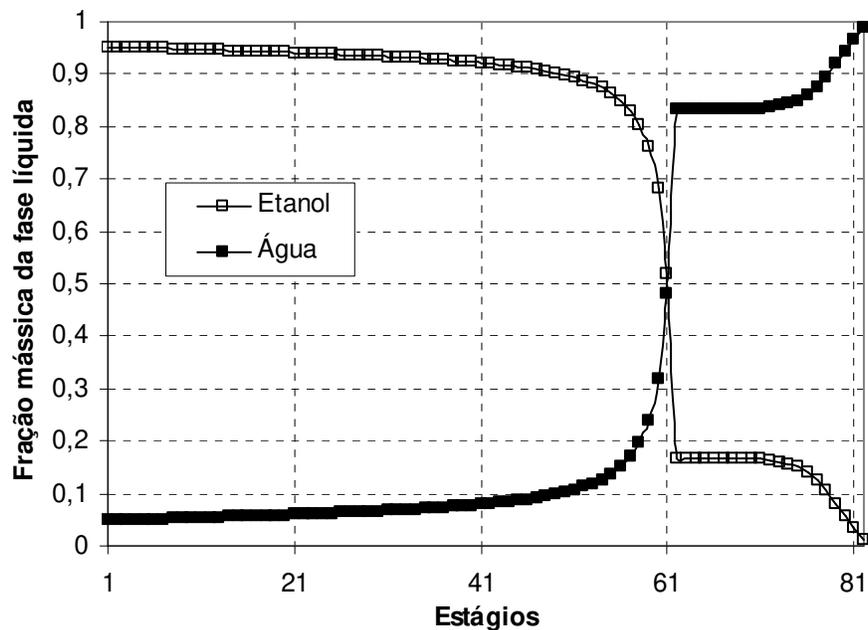


Figura 62 - Perfil de concentração alcoólica na coluna de Retificação

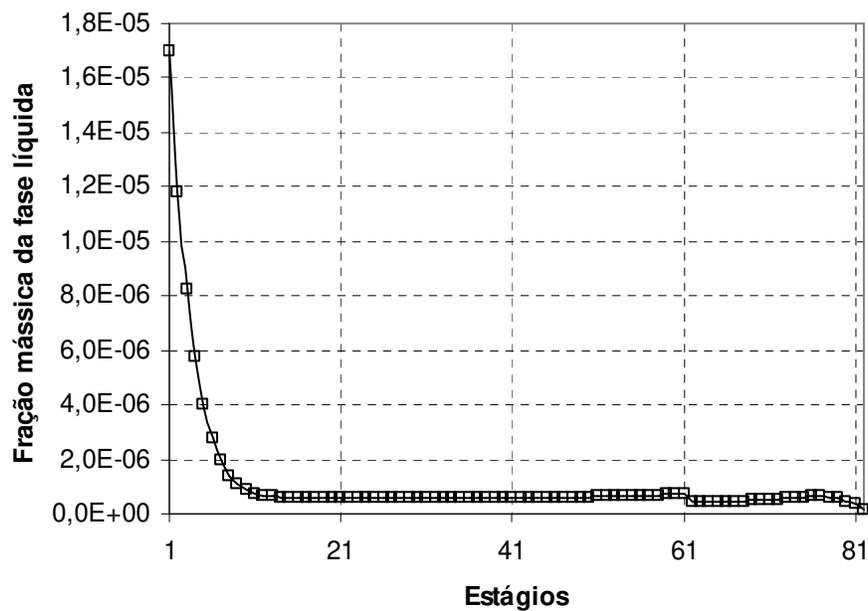


Figura 63 - Perfil de concentração do metanol na coluna de Retificação

Com o alto número de pratos da coluna, bem como a alta concentração de etanol nesses pratos, os álcoois superiores tendem a se concentrar na fase líquida, se dirigindo para pratos mais distantes do topo, como mostrado na Figura 64. Sendo assim, a retirada de óleo fúsel realizada no estágio 6 da coluna (bandeja 5) possibilita a remoção desses álcoois. Mais uma vez, como se pode ver pelo Apêndice 5, todo o isobutanol é removido por essa corrente de óleo fúsel, sendo que o propanol concentra-se na corrente de fundo da mesma e o Isopropanol sai, predominantemente, na corrente de álcool pasteurizado.

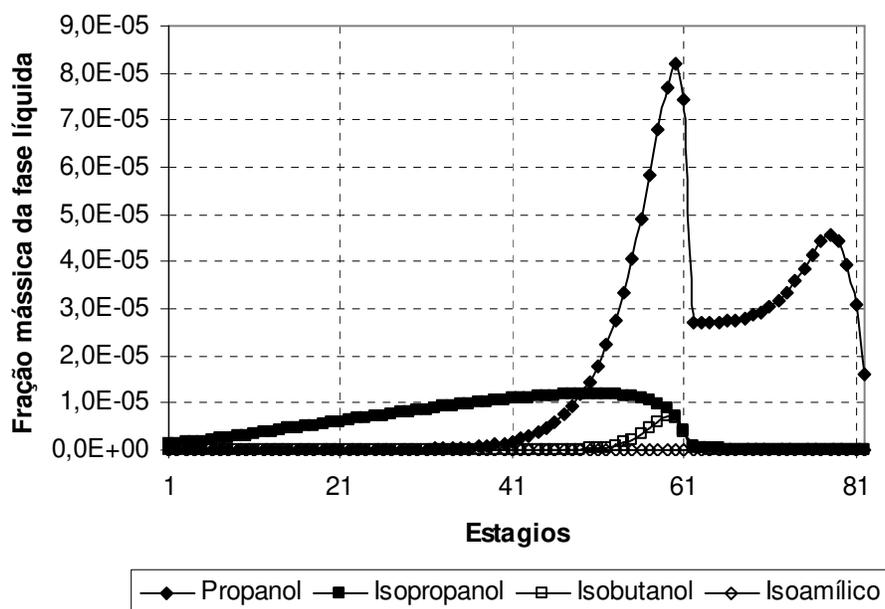


Figura 64 - Perfil de concentração dos álcoois superiores na coluna de Retificação

- **Coluna Demetiladora**

Como explicado anteriormente, essa coluna tem o objetivo de esgotar o metanol da corrente de álcool neutro, concentrando esse componente, em quase sua totalidade, na corrente de topo dessa coluna, como mostrado na Figura 67.

Devido ao fato do metanol tender a se concentrar na seção de enriquecimento da coluna demetiladora, sua concentração passa a ser

suficientemente significativa para que a fração ocupada pelo etanol diminua ligeiramente no topo da coluna, como mostrado na Figura 65.

Quanto aos álcoois superiores, somente o isopropanol foi detectado (Figura 66) nessa etapa, porém a níveis muito baixos, atendendo a especificação para os álcoois superiores totais da Tabela 4, e deixando claro o quão importante é a retirada de óleo fúsel na coluna retificadora.

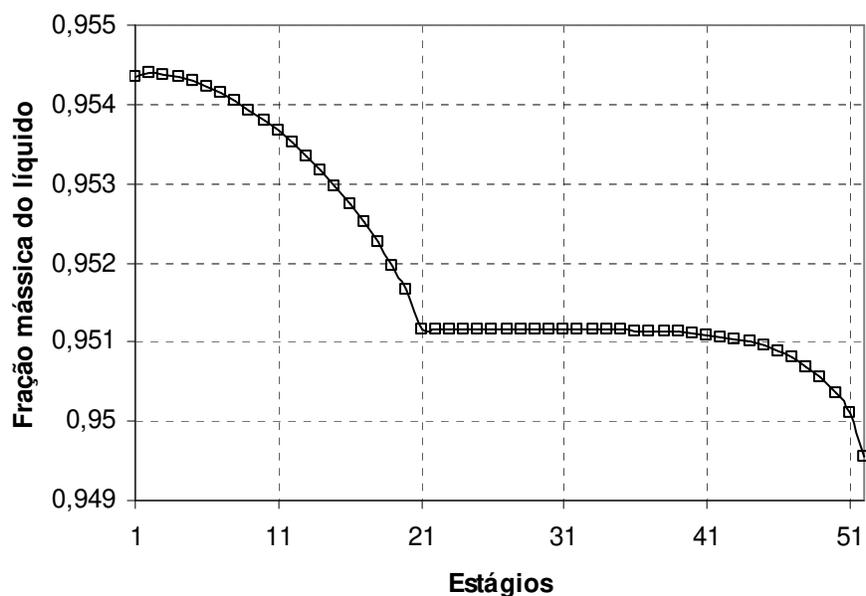


Figura 65 - Perfil de concentração de etanol na coluna Demetiladora

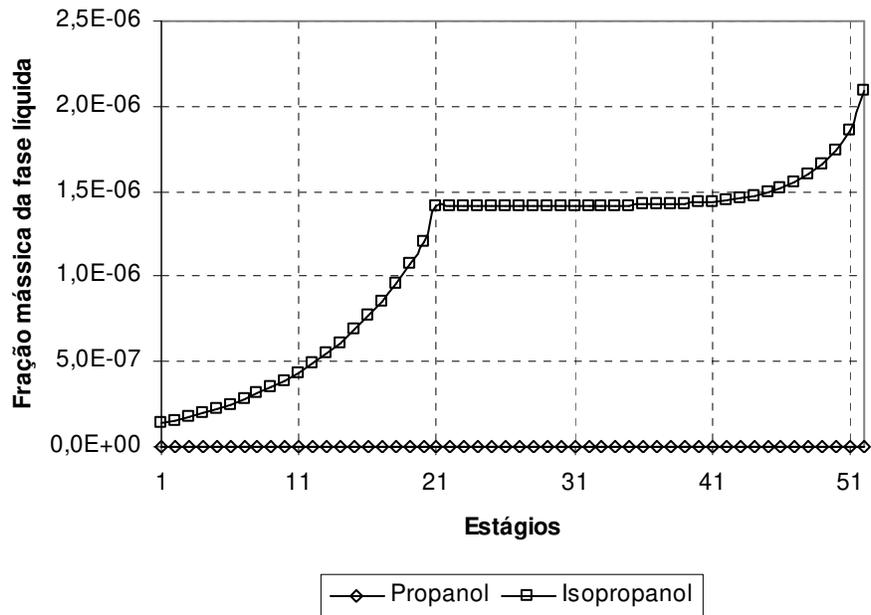


Figura 66 - Perfil de concentração dos álcoois superiores na coluna Demetiladora

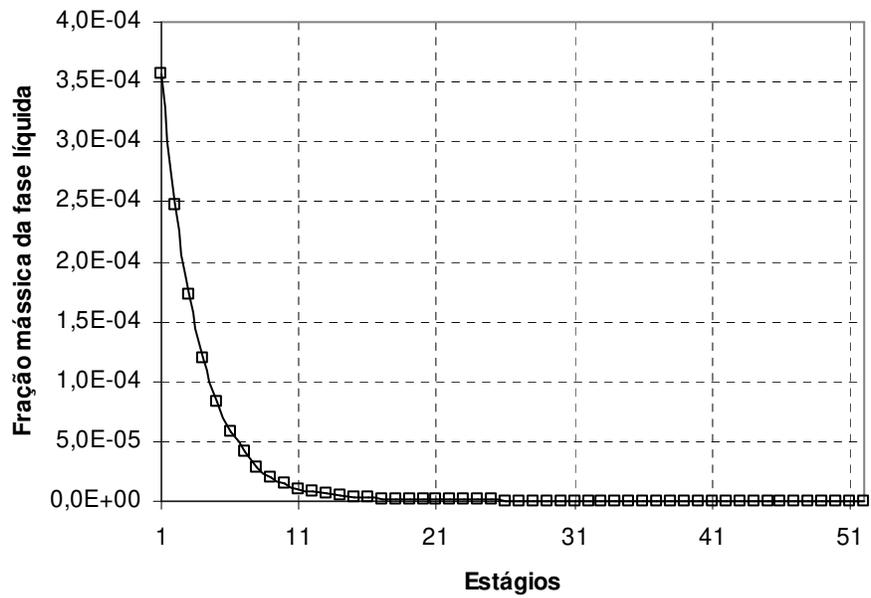


Figura 67 - Perfil de concentração do metanol na coluna Demetiladora

A Tabela 36 resume os resultados obtidos para a simulação do álcool neutro, em termos de qualidade do produto obtido, enquanto que os Apêndices 4, 5, e 6 mostram todas as propriedades, vazões e concentrações das correntes de interesse de cada coluna envolvida no processo de produção de álcool neutro.

Tabela 36 - Comparação do álcool neutro simulado com o padrão da Usina Ester

| Características | Unidade | Álcool Neutro Usina Ester | Simulado |
|--------------------------------|-----------------------|----------------------------------|-----------------|
| Teor Alcoólico (°INPM a 20 °C) | % m/m min | 94 | 95 |
| Teor Alcoólico (°GL a 20 °C) | % v/v min | 96,1 | 96,1 |
| Acidez Total (Ácido Acético) | mg / L máx | 10 | Não detectado |
| Massa específica a 20 °C | kg / m ³ - | 807,1 | 800 |
| Acetaldeído | mg / L máx | 5 | Não detectado |
| Metanol | mg / L máx | 10 | Traços |
| Acetona | mg / L Máx | 2 | Não detectado |
| Acetato de Etila | mg / L máx | 5 | Não detectado |
| Isopropanol | mg / L máx | - | 1,53 |
| N-Propanol | mg / L máx | - | Não detectado |
| N-Butanol | mg / L máx | - | - |
| Isobutanol | mg / L máx | - | Não detectado |
| Isoamílico | mg / L máx | - | Não detectado |
| Álcoois Superiores | mg / L máx | 5 | 1,53 |
| Crotonaldeído | mg / kg - | 1 (mg/L) | Não detectado |

A tabela acima mostra que o padrão de qualidade do álcool neutro simulado atendeu ao padrão da Usina Ester.

4.5 – Produção contínua de cachaça

Seguindo a metodologia anteriormente explicada, foi realizada uma seqüência de simulações, primeiramente sem degasagem e posteriormente com a utilização da mesma, a fim de verificar a influência de algumas variáveis na graduação alcoólica da cachaça, bem como nos parâmetros de qualidade da mesma.

Sem a presença da degasagem e variando a razão de refluxo e a vazão de cachaça de 0,001 até 1,5, e de 1000 kg/h até 2000 kg/h respectivamente, foi possível a construção do gráfico da Figura 68.

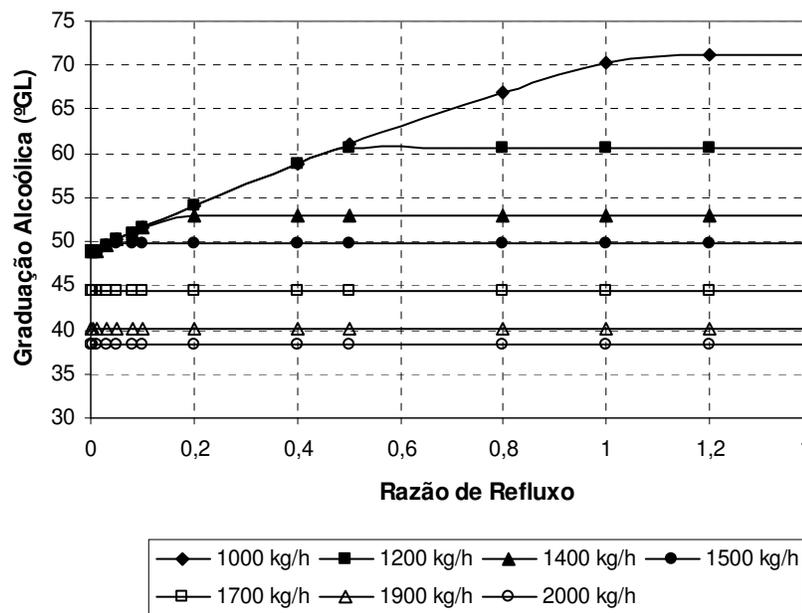


Figura 68 - Graduação alcoólica da cachaça em função da razão de refluxo e vazão de destilado

É possível observar que, para altas vazões de destilado, a graduação alcoólica da cachaça é baixa, porém ainda dentro da faixa requerida pela legislação, não tendo a razão de refluxo influência sobre a mesma. Da mesma forma o gráfico mostra que, para baixas vazões de destilado, um aumento da razão de refluxo aumenta consideravelmente a graduação alcoólica da cachaça, fazendo com que a mesma atinja níveis bem maiores que os especificados pela legislação. Sendo assim, pode-se concluir que a faixa de influência do refluxo sobre a graduação alcoólica da cachaça, depende da vazão do destilado, sendo maior nos casos em que a vazão de destilado é diminuída. Um melhor entendimento dessa análise pode ser conseguido através da observação da Figura 69.

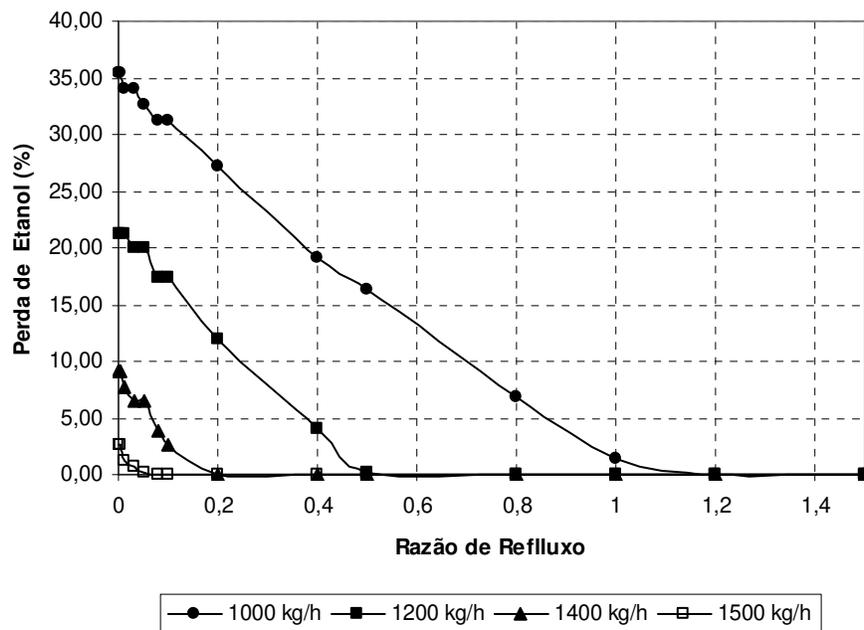


Figura 69 - Perda de etanol pela vinhaça em função da razão de refluxo e vazão de destilado

A Figura 69 mostra a perda de etanol, expressa como a razão entre a vazão de etanol puro que é perdida pela vinhaça e a vazão de etanol puro que é alimentada na coluna, como função da vazão de destilado e da razão de refluxo. Pelo gráfico observa-se que quanto menor é a vazão de destilado, maior será a perda de etanol, ficando a mesma muito acima dos limites sugeridos, ou seja, cerca de 0,3 a 0,6 % do etanol alimentado na coluna. Porém, com o aumento da razão de refluxo é possível verificar que a perda é sensivelmente diminuída, implicando em um maior consumo de vapor. Isso significa que somente bebidas destiladas com alta concentração de etanol requerem altas taxas de refluxo a fim de se minimizar a perda de etanol pela vinhaça. Dessa forma, levando em conta a faixa de graduação alcoólica requerida pela cachaça, razões de refluxo na faixa de 0,001 a 0,2 são perfeitamente aceitáveis.

As Figuras 70, 71 e 72, mostram como variam o teor dos componentes minoritários na cachaça, em função da razão de refluxo e da vazão de destilado. Exceto para a concentração de ácido acético, a razão de refluxo tem pouca

influência no teor desses minoritários, motivo pelo qual os gráficos são representados somente em função da vazão de destilado.

Como mostrado na Figura 70, o teor dos componentes mais leves, como acetaldeído e acetato de etila, decresce com o aumento da vazão de destilado, sendo o mesmo comportamento observado com relação aos álcoois superiores (vide Figura 71).

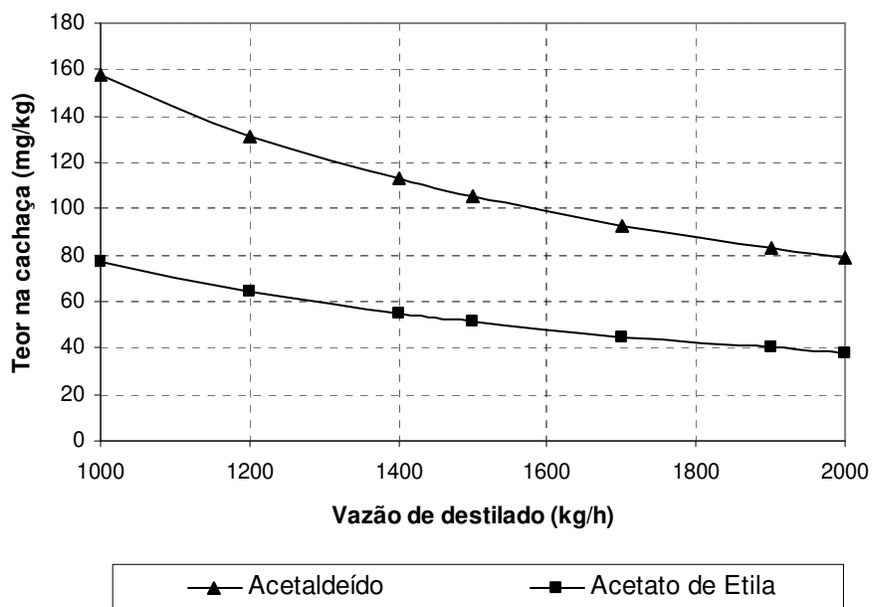


Figura 70 - Teor de acetaldeído e acetato de etila na cachaça em função da vazão de destilado

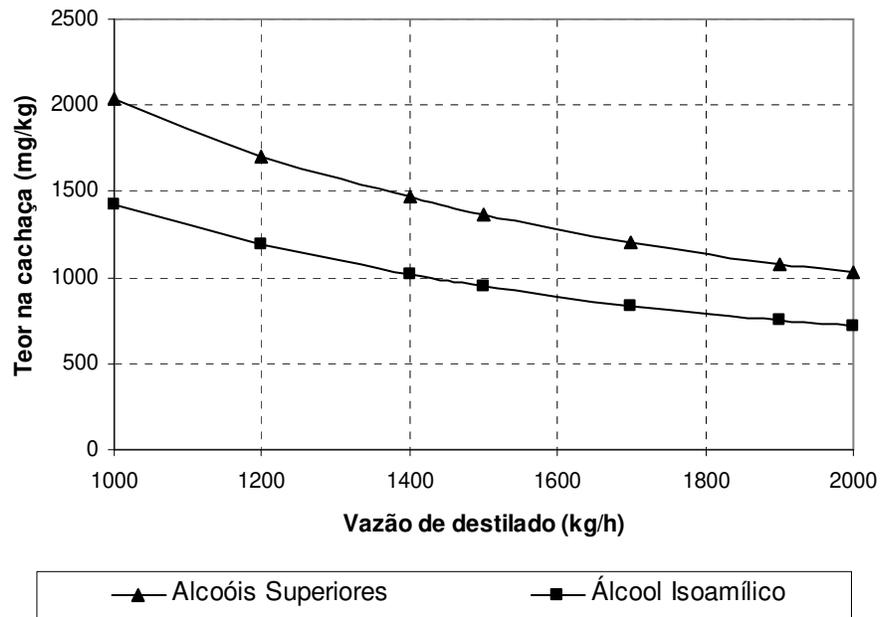


Figura 71 – Teor de álcool isoamílico e álcoois superiores totais na cachaça como função da vazão de destilado

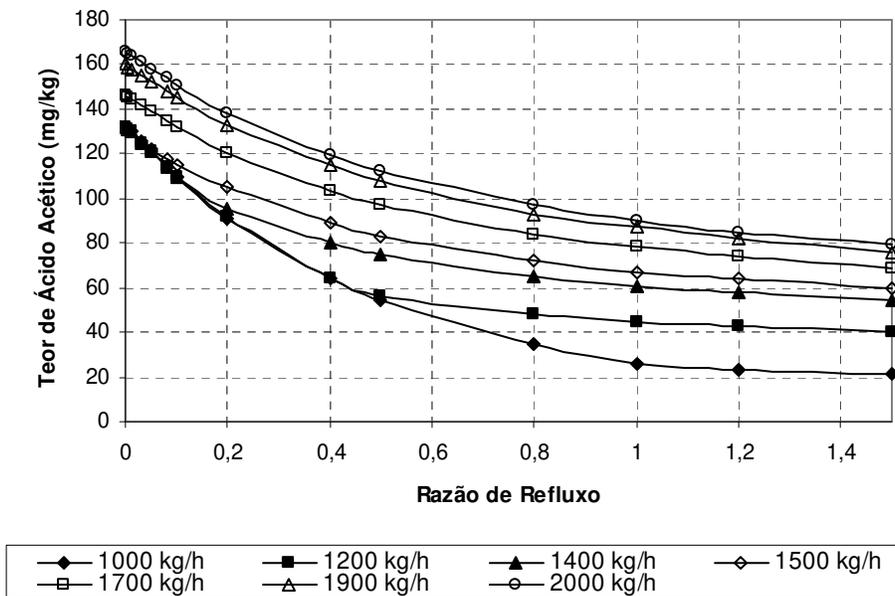


Figura 72 - Teor de ácido acético na cachaça em função da razão de refluxo e vazão de destilado

Para o teor de ácido acético, pode-se observar pela Figura 72, que há um aumento do teor do mesmo na cachaça com o aumento da vazão de destilado, e um decréscimo nesse teor com o aumento da razão de refluxo. Esse comportamento está perfeitamente condizente com o que normalmente é obtido para componentes mais pesados, como é o caso desse ácido nos processos de destilação de bebidas. Os limites exigidos pela legislação foram facilmente alcançados em todas as simulações processadas.

Como mostrado na Tabela 5 (Capítulo 1), a legislação define níveis bem específicos para a concentração dos componentes minoritários na cachaça, em especial metanol e acetaldeído. Esses limites são facilmente atingidos no caso do metanol, desde que a presença de pectina durante o processo de fermentação seja evitada. Para todas as simulações, a concentração de metanol não ultrapassou 1,68 mg/kg, ficando bem abaixo do previsto na legislação.

Para o acetaldeído, a situação é mais complicada. Devido a sua altíssima volatilidade, produzir uma cachaça dentro dos limites exigidos pela legislação requer um controle muito mais rigoroso. Como consequência de sua alta volatilidade, o mesmo tende a se concentrar na cachaça, o que leva a crer que um vinho que seja um pouco mais concentrado em acetaldeído irá produzir uma cachaça fora dos padrões exigidos. Não bastassem os efeitos nocivos à saúde humana, oriundos da alta concentração de acetaldeído na cachaça, esse pode se oxidar a ácido acético, aumentando a acidez do produto. Em virtude desses problemas com acetaldeído, uma investigação mais detalhada se faz necessária.

Para a solução desses problemas com o acetaldeído e outros componentes voláteis, é muito comum a utilização do processo de degasagem. Esse processo consiste na retirada de uma pequena corrente de vapor, da seqüência de condensadores do topo da coluna. Como o acetaldeído é extremamente volátil, o mesmo tenderá a se concentrar no vapor retirado, contribuindo assim para a diminuição de seu teor na cachaça.

Para investigar a influência desse processo sobre a qualidade da cachaça, foi utilizado o esquema apresentado na Figura 9. Uma outra modificação feita foi a

adição do gás carbônico no processo e o aumento da concentração de acetaldeído para 26 mg/kg de tal forma que a cachaça produzida pudesse ficar fora dos padrões estabelecidos na legislação. A concentração de gás carbônico no vinho foi estimada em 1000 mg de CO₂ por kg de vinho, e a concentração do vinho apresentada na Tabela 12 foi alterada, incluindo-se este componente e diminuindo, de forma correspondente, o teor de água. Assim, com um caso previamente selecionado das simulações anteriores, ou seja, 1500 kg/h de vazão de cachaça com uma razão de refluxo de 0,2, fixou-se a retirada de vapor do primeiro condensador em 5 % do valor do vinho alimentado, e variou-se a temperatura do segundo condensador de 25 °C até 80 °C. Dessa forma, nas diferentes temperaturas estudadas, diferentes massas de vapor foram produzidas no segundo condensador, contribuindo assim para uma redução do teor de acetaldeído na cachaça.

Como pode ser visto pela Figura 73, com o aumento da porcentagem da degasagem, ou seja, com o aumento da razão percentual entre a vazão total da degasagem (em kg/h) pela soma da vazão de produto (Cachaça) com a vazão total da degasagem, ocorre uma diminuição significativa no teor de acetaldeído, que cai de 180,5 mg/kg a 25 °C para 137,3 mg/kg a 80 °C, quanto na concentração de acetato de etila, que caiu de 53,1 mg/kg a 25 °C para 34,2 mg/kg a 80°C. Levando-se em consideração o limite máximo de acetaldeído na cachaça admitido pela legislação (167 mg de acetaldeído por kg de bebida para um teor alcoólico de aproximadamente 50 °GL), pode-se concluir que a degasagem se mostrou eficiente para a adequação da bebida a legislação. O limite da concentração de acetaldeído na cachaça foi atingido com uma degasagem de aproximadamente 0,71 %, como pode ser observado na Figura 73, representando uma perda de etanol pela degasagem de aproximadamente 0,56 % (Figura 75).

A Figura 74 mostra o impacto da corrente de degasagem na graduação alcoólica da cachaça. Como pode ser visto, quanto maior a degasagem, menor será o teor alcoólico da cachaça, uma vez que a perda de etanol pela degasagem também será aumentada.

É de extrema importância ressaltar que, com o processo de degasagem, a perda estimada de etanol total, pode atingir valores bastante grandes. Dessa forma, a utilização da degasagem para controle do teor de acetaldeído, ou qualquer outro componente volátil, na cachaça, só é recomendado se a concentração a qual se deseja controlar, não exceder de forma exagerada o previsto em legislação. Caso o excesso seja muito grande, a utilização de uma configuração alternativa será necessária.

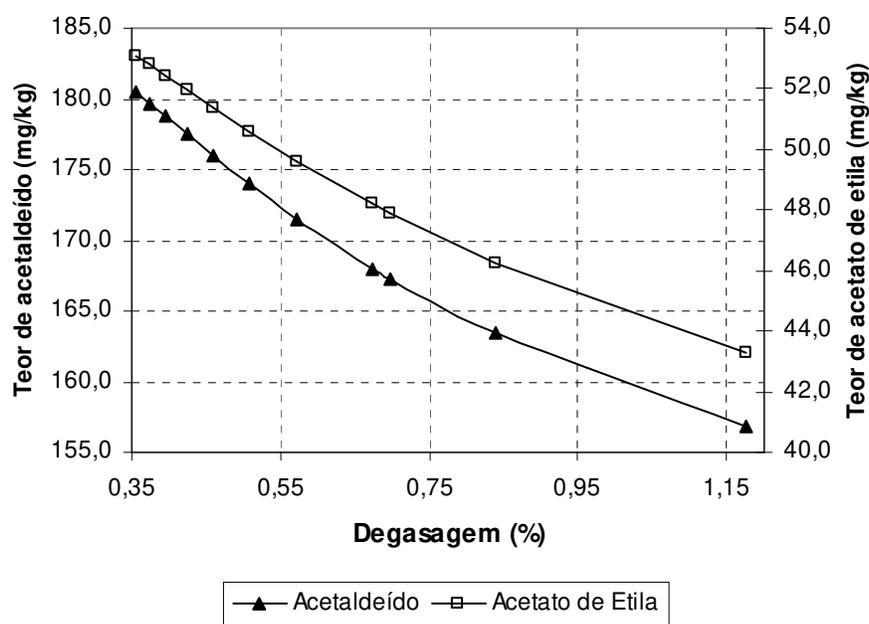


Figura 73 - Teor de acetaldeído e acetato de etila na cachaça em função da degasagem

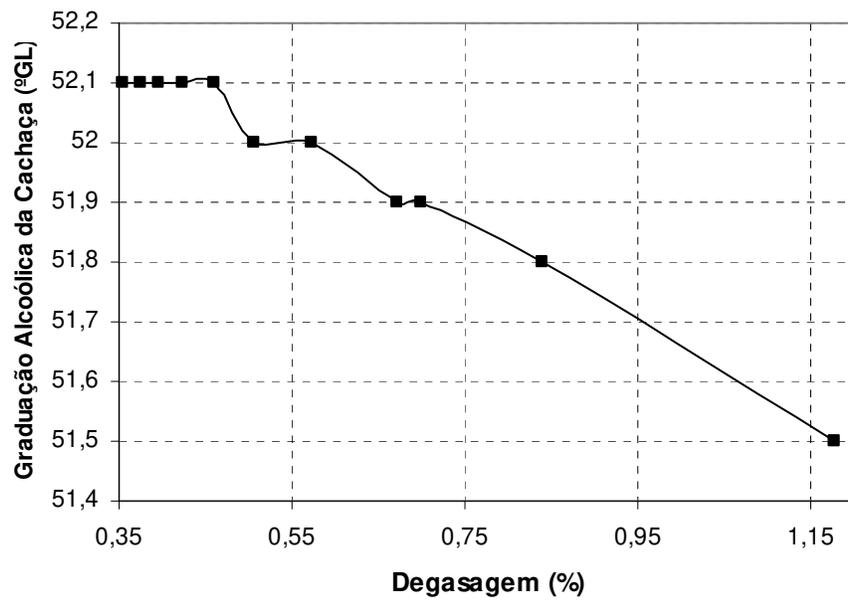


Figura 74 - Gradação alcoólica da cachaça em função da degasagem

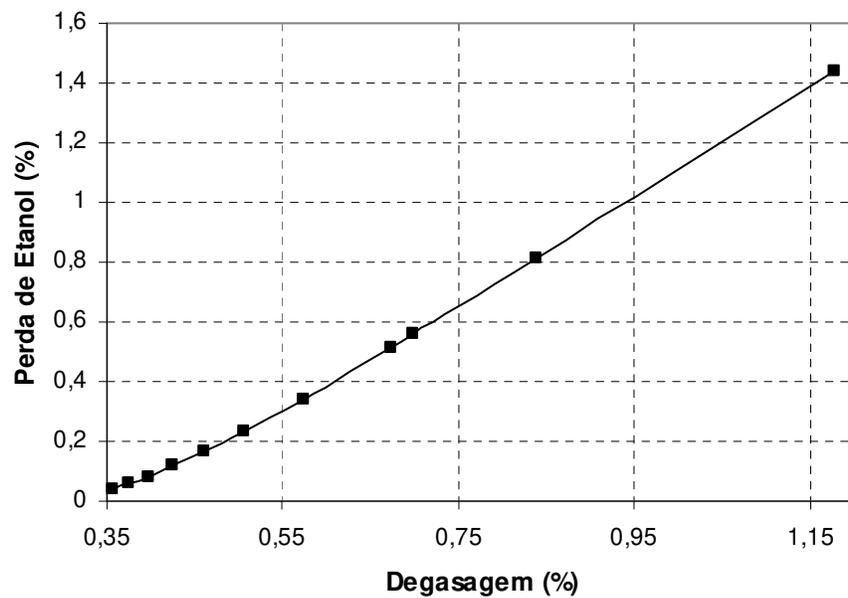


Figura 75 - Perda de etanol na degasagem como função da degasagem

Capítulo 5. Sugestões de trabalhos futuros

No que se refere a produção de cachaça por sistema contínuo, seria interessante uma investigação comparativa entre a destilação em batelada e destilação contínua, verificando as vantagens e desvantagens de cada processo.

Ainda sobre esse aspecto, a investigação de configurações alternativas para a produção contínua de cachaça se faz necessária a fim de evitar-se uma grande dependência do vinho alimentado, ou seja, garantir que a planta de produção produza cachaça dentro das especificações, independente da concentração de minoritários do vinho ser muito elevada.

Uma das alternativas esta apresentada na Figura 76. As colunas A e B correspondem à seção de esgotamento e enriquecimento, respectivamente. Na coluna A, o etanol é esgotado da fase líquida, havendo assim uma pequena perda pela vinhaça. Na coluna B, esse etanol é concentrado na fase vapor até a graduação desejada. As colunas A₁ e D são utilizadas para a concentração dos componentes mais leves, assim, uma pequena corrente líquida retirada no topo da coluna D, serve como controle de elementos voláteis na cachaça. Esse produto secundário da coluna D é conhecido como álcool de segunda e corresponde a uma corrente de etanol rica em componentes mais leves, com concentrações bem mais elevadas do que aquelas exigidas pela legislação.

Nesse processo, o vinho é alimentado no topo da coluna A₁, usualmente contendo 4 bandejas. A fase vapor dessa coluna é encaminhada a coluna D, contendo também cerca de 6 bandejas, que opera com uma alta taxa de refluxo. Por essa razão, o etanol e os componentes mais voláteis são bastante concentrados no destilado dessa coluna, garantindo que, uma pequena corrente retirada pelo topo da mesma, possa ter um impacto altamente positivo no controle de qualidade da cachaça.

A coluna A₁, usualmente composta por 14 a 16 bandejas, funciona como uma coluna de esgotamento do vinho, sendo responsável por esgotar o etanol do vinho.

No topo da coluna A1 retira-se a corrente de flegma, contendo o etanol a ser concentrado na coluna B. Cerca de 90 % de todo o vapor produzido no topo da coluna A1 é retirado como flegma, sendo os outros 10 % encaminhados a coluna D, servindo de fonte de energia para a mesma.

A coluna B, normalmente composta por 4 a 6 bandejas, funciona como uma segunda coluna de enriquecimento, responsável por concentrar o etanol até os níveis desejados.

Através dessa configuração é possível produzir cachaça com um teor de qualidade muito maior, ainda que a concentração de componentes minoritários no vinho seja mais elevada. Além disso, é possível obter um destilado com uma graduação alcoólica bem mais elevada do que a configuração simulada nesse trabalho. Dessa forma, é necessária uma diluição da cachaça obtida, a fim de adequá-la a graduação prevista na legislação.

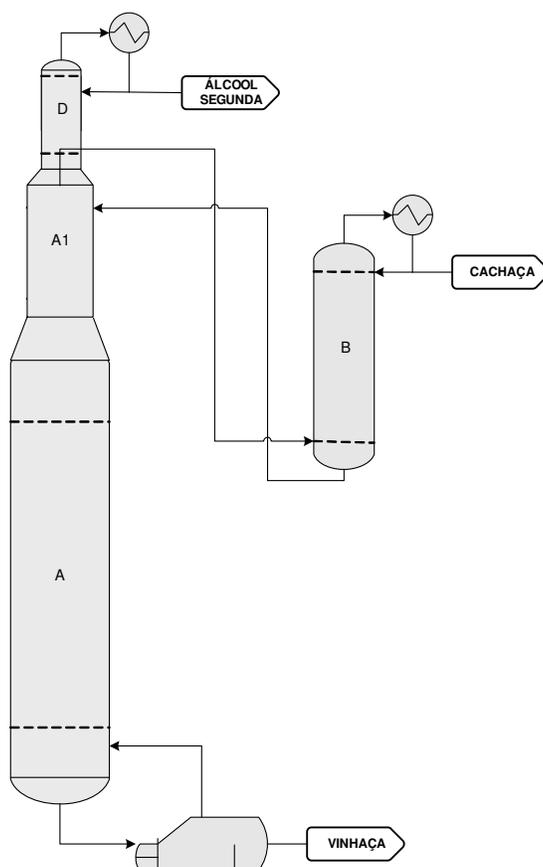


Figura 76 - Configuração alternativa para a produção de cachaça por meio contínuo

Para o sistema de produção de álcool hidratado, seria de grande interesse o estudo de sistemas de controle para a planta industrial, visando dinamizar o processo.

Outro ponto interessante, seria a otimização do processo de produção de álcool neutro, com o objetivo de minimizar custos e tornar o processo mais dinâmico.

Ainda sobre a produção de álcool hidratado, seria importante um estudo sobre a produção alcoólica através da hidrólise, e não fermentação. A Hidrólise, seja ela ácida ou básica, gera alguns componentes diferentes daqueles gerados por processos de fermentação. Sendo assim, viabilizar que uma planta de álcool seja útil tanto para vinhos fermentados quanto para vinhos hidrolisados, tornaria o sistema muito mais dinâmico.

Capítulo 6. Conclusões

O processo de produção contínua de cachaça vem se difundindo cada vez mais nas destilarias nacionais. Esse fato se deve principalmente pela crescente aceitação da cachaça brasileira no mercado internacional, a preços muito atrativos para os produtores. Sendo assim, evoluir da cachaça artesanal para a cachaça industrializada, produzida por meio de colunas de aço inox com alimentação contínua, torna-se fundamental.

Como mostrado nas simulação deste trabalho, a produção de cachaça por meio contínuo permite um volume de produção muito mais elevado do que a produção em batelada. Dessa forma, com o aumento da produção, é possível diminuir o preço de custo, fazendo com que a bebida se torne muito mais competitiva financeiramente.

Tecnologicamente, os resultados mostram uma grande dependência da qualidade da cachaça produzida em relação a parâmetros de controle muito importantes num sistema contínuo, como vazão de destilado e razão de refluxo, estando essas variáveis intimamente ligadas. É possível concluir que, sobre a graduação alcoólica da bebida, a faixa de influência do refluxo depende da vazão de destilado da coluna (volume de produção de cachaça), sendo tanto maior quanto menor for o volume de produção. Cachaça com alto teor alcoólico necessita de altas taxas de refluxo para a minimizar a perda de etanol, implicando assim em um maior consumo de vapor, encarecendo o processo.

A respeito dos componentes minoritários, os resultados das simulações permitem concluir que a concentração dos mesmos na cachaça independe da razão de refluxo, porém, quanto maior o volume de produção, menor serão suas concentrações na bebida, exceção feita ao Ácido Acético.

Como alternativa para o controle de qualidade da bebida, foi estudado nesse trabalho o processo de degasagem. Em um sistema contínuo de produção de cachaça, as colunas são dotadas de válvulas de escape de gás no sistema de condensadores que as compõem. Esses gases, invariavelmente compostos por

componentes mais voláteis, como acetaldeído e acetato de etila, são extremamente nocivos a saúde humana. Analisando os resultados obtidos, pode-se concluir que esta operação tem papel fundamental no controle de qualidade da bebida produzida, na medida em que a mesma permite o escape dos componentes minoritários mais voláteis. Porém, se a contaminação for elevada, será necessária uma alta degasagem, podendo acarretar uma perda considerável de etanol, reduzindo o teor alcoólico da bebida, e fazendo com que a mesma fique fora das especificações legais.

De maneira geral, pode-se dizer que a produção contínua de cachaça permite uma maior padronização da qualidade da bebida produzida, bem como um barateamento do custo da mesma. Por outro lado, a qualidade sensorial da cachaça fica prejudicada, na medida em que a interação da bebida com o aço inox das colunas, não produz características sensoriais desejadas, como reportado por CARDOSO et al. (2003). Sendo assim, a simulação do processo permite um melhor entendimento do processo, possibilitando uma tomada de decisão mais segura sobre a configuração dos parâmetros envolvidos no processo, permitindo economia de tempo e dinheiro.

Para sistemas nos quais se deseja uma concentração maior de etanol, como é o caso da planta de produção de álcool hidratado e álcool neutro, a complexidade do sistema de colunas aumenta, sendo muitas vezes necessário um encadeamento de colunas. Esse encadeamento pode levar a um alto número de colunas presentes no sistema, tornado inviável qualquer tipo de estudo diretamente na planta de produção, e fazendo com que a simulação do processo se torne uma ferramenta altamente útil e eficaz.

Os resultados obtidos com a simulação da planta de produção de álcool hidratado, comparados com os resultados obtidos por MARQUINI (2007), nos levaram a concluir que o simulador *Aspen Plus* conseguiu reproduzir com boa confiabilidade o processo em questão.

O mesmo trabalho da autora citada no parágrafo acima, serviu para o desenvolvimento do estudo da otimização estatística do processo. Foi possível

concluir que quase todas as variáveis estudadas estavam em seu ponto ótimo, indicando que o processo de destilação alcoólica esta em um nível muito elevado de conhecimento, não sendo necessários grandes ajustes para um melhoramento do processo.

Uma conclusão de extrema importância obtida ao longo do desenvolvimento do trabalho, esta relacionado com a obrigatoriedade da retirada dos álcoois superiores na coluna de retificação da flegma (coluna B). Todas as simulações conduzidas sem a retirada desses álcoois em bandejas próximas da base da coluna B, não possibilitaram convergência por parte do simulador. Esse fato ocorreu devido a não possibilidade de escape desses álcoois ao longo das colunas B e B1, gerando assim um superaquecimento na coluna de retificação da flegma, impedindo a retirada de etanol no topo da coluna. Dessa forma, o simulador se mostrou uma ferramenta eficaz para a conclusão anteriormente citada, na medida que o mesmo reproduziu na teoria, o que se observa na prática industrial.

No que se diz respeito à produção de álcool neutro, comparando os resultados obtidos pelas simulações com DECLoux e COUSTEL (2005), o simulador apresentou novamente um bom desempenho, na medida em que os resultados reportados por esse trabalho apresentaram-se muito superiores aos da referência citada.

Concluindo, podemos dizer que o simulador *Aspen Plus* cumpriu muito bem seu papel mostrando-se uma ferramenta confiável para o estudo do processo de destilação aplicada à produção de destilados potáveis, no caso desse trabalho a cachaça e o álcool neutro, e para a produção de álcool hidratado carburante. Muita dessa confiabilidade mostrada nas simulações é oriunda de um vasto banco de dados contendo informações sobre diversos componentes minoritários de interesse, tanto no processo de produção de álcool, como na produção de bebidas destiladas, além de uma fiel reprodução do sistema encontrado na indústria.

Bibliografia

- AGÊNCIA PAULISTA DE TECNOLOGIA DOS AGRONEGÓCIOS - APTA.
Cachaça: Uma Bebida Brasileira. Disponível em <
http://www.aptaregional.sp.gov.br/artigo.php?id_artigo=139>. Acesso
em: 17 Out. 2007.
- ANP, Agência Nacional do Petróleo, *Resolução N^o 36*, 6 de Dezembro de 2005 –
DOU 7.12.2005
- ASPEN TECHNOLOGY. **Aspen Plus 12.1 User Guide.** Estado Unidos,
Cambridge, MA. 2003.
- ATALA, Daniel Ibraim Pires. **Montagem, Instrumentação, Controle e
Desenvolvimento Experimental de um Processo Fermentativo
Extrativo de Produção de Etanol.** 172 f. Tese (Doutorado em
Engenharia de Alimentos) – Instituto de Engenharia de Alimentos,
Departamento de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de
Campinas, Campinas, 2004.
- BATISTA, E.; MEIRELLES, A. J. A.; WOLF MACIEL, M. R.. **Simulation of the
deacidification of vegetable oil by liquido-liquid extraction.** Trabalho
publicado nos anais da 2nd Conference on Process Integration, Modeling
and Optimization for Energy Saving and Pollution Reduction, p. 163-165,
1999.
- BATISTA, E.; RODRIGUES, M. I.; MEIRELLES, A. J. Optimization os a secondary
reflux and vaporization (SRV) distillation process using surface response
analysis. **Computer & Chemical Engineering**, V. 22, suppl., p. S737-
S740, 1998.
- BATISTA, Eduardo Augusto Caldas. **Desacidificação de óleos vegetais por
extração líquido-líquido: equilíbrio de fases e simulação de
processo.** 147 f. Tese (Doutorado em Engenharia de Alimentos) –
Instituto de Engenharia de Alimentos, Departamento de Engenharia de
Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2001.

- BATISTA, Eduardo Augusto Caldas. **Simulação e Integração Térmica SRV em Colunas de Destilação Extrativa**. 113 f. Tese (Mestrado em Engenharia de Alimentos) – Instituto de Engenharia de Alimentos, Departamento de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1995.
- BATISTA, Eduardo; ANTONIASSI, Rosemar; WOLF MACIEL, Maria Regina; MEIRELLES, Antonio. J. A; **Liquid-liquid extraction for deacidification of vegetable oil**. Trabalho publicado nos anais do *International Solvent Extraction Conference, (ISEC 2002)*, Cidade do Cabo, África do Sul, 18-21 março, p. 638-643, 2002.
- BATISTA, Eduardo; MEIRELLES, Antonio José. Simulation and thermal integration SRV in extractive distillation column. **Journal of Chemical Engineering of Japan**, V. 30, n. 1, p. 45-51, 1997.
- BERNATOVÁ, S.; AIM, K.; WICHTERLE, I. Isothermal vapour–liquid equilibrium with chemical reaction in the quaternary water + methanol + acetic acid + methyl acetate system, and in five binary subsystems. **Fluid Phase Equilibria**, V. 247, Issue 1-2, p. 96-101, 2006.
- BLACKADDER, D.A.; NEDDERMAN, R.A. **Manual de Operações Unitárias**. Brasil: Editora Hemus, 2004. p. 1-54, 142-165.
- BOSCOLO, M., BEZERRA C.W.B., CARDOSO D.R., NETO B.S.L., FRANCO D.W..(2000). Identification And Dosage By Hrgc Of Minor Alcohols And Esters In Brazilian Sugar-Cane Spirit. **Journal Of The Brazilian Chemical Society**, 11 (1), 86.
- BOX, G. E. P.; HUNTER, W. G. e HUNTER, J. S. **Statistics for experiments: An introduction designs, data analysis and model building**. Wiley. New York, 1978.
- BUCKLEY, Page S.; LUYBEN, William L.; SHUNTA, Joseph P. **DESIGN OF Distillation Column Control Systems**. New York: Edward Arnold, 1985. 532 p.

- CABRAL, G. J.; KREMER, H.; TROSSINI, T. **Cachaça**. Trabalho da disciplina ENQ5218-Engenharia Bioquímica, ministrada por Prof. Agenor Furigo Junior. Centro Tecnológico, Departamento de Engenharia Química e Alimentos, Universidade Federal de Santa Catarina, 2006.
- CARDOSO, D.R., LIMA-NETO, B.S., FRANCO, D.W., NASCIMENTO, R.F. Influência do Material do Destilador na Composição Química das Aguardentes de Cana – Parte II. **Química Nova** 26(2), 165. 2003.
- CARNEY, Thomas P. **Laboratory Fractional Distillation**. New York: The Macmillan Company, 1949. p. 1-10, 22-26.
- CERIANI, Roberta; COSTA, A. M.; MEIRELLES, Antonio José. Optimization of the Physical Refining of Sunflower Oil Concerning the Final Contents of trans-Fatty Acids. **Ind. Eng. Chem. Res**, V. 47, p. 681-692, 2008.
- CERIANI, Roberta; MEIRELLES, Antonio J. A. Modeling Vaporization Efficiency for Steam Refining and Deodorization. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, V. 44, n. 22, p. 8377-8386, 2005.
- CERIANI, Roberta; MEIRELLES, Antonio J. A. Simulation of Continuous Deodorizers: Effects on Product Streams. **Jornal of the American Oil Chemists' Society**, V. 81, n. 11, p. 305-312, 2004a.
- CERIANI, Roberta; MEIRELLES, Antonio José. Predicting vapor-liquid equilibria of fatty systems. **Fluid Phase Equilibria**, V. 215, p. 227-236, 2004b.
- CERIANI, Roberta; MEIRELLES, Antonio José. Predicting vapor-liquid equilibria of fatty systems. **Fluid Phase Equilibria**, V. 215, p. 227-236, 2004b.
- CONAB – Companhia nacional de abastecimento. **Segundo levantamento da safra de cana-de-açúcar**. Agosto de 2007. Disponível em: <<http://www.conab.gov.br>>. Acesso em: 10 out. 2007.
- COOPERSUCAR. **Álcool Etilico – Padrões de qualidade**. Disponível em <http://www.copersucar.com.br/produtos/por/alcool_etilico.asp>. Acesso em: 2 Out. 2006.

- d'ÁVILA, S. G. and SILVA, R. S. F. Isothermal Vapor-Liquid Equilibrium Data by Total Pressure Method – Systems Acetaldehyde-Ethanol, Acetaldehyde-Water, and Ethanol-Water. **Journal of Chemical Engineering Data**. V. 15, n. 3, p. 421-424, 1970.
- DECLoux, M. e COUSTEL, J. Simulation of a neutral spirit production plant using beer distillation. **International Sugar Journal**, V. 107 (1283), p. 628-643, 2005.
- FRESHWATER, D. C. and PIKE, K. A. Vapor-Liquid Equilibrium Data for Systems of Acetone-Methanol-Isopropanol. **Journal of Chemical and Engineering Data**. V. 12, n. 2, p. 179-181, 1967.
- GAISER, M.; BELL, G. M.; LIM, A. W.; ROBERTS, N. A.; FARADAY, D. B. F.; SCHULZ, R. A.; GROB, R. Computer simulation of a continuous whisky still. **Journal of Food Engineering**, V. 51, p. 27-31, 2002.
- GMEHLING, J.; ONKEN, U. **Vapor-liquid equilibrium data collection**. Frankfurt: Dechema, 1981.
- HAYDEN, J. G. and O'CONNELL, J. P. A Generalized Method for Predicting Second Virial Coefficients. **Ind. Eng. Chem., Process Des. Dev.** V 14, No. 3, p. 209-216, 1975.
- HAYPEK, E.; SILVA, L. H. M.; BATISTA, E.; MARQUES, D. S.; MEIRELLES, M. A. A.; MEIRELLES, A. J. A. Recovery of aroma compounds from orange essential oil. **Brazilian Journal Chemical Engineering**, V. 17, p. 705-712, 2000.
- HIMMELBLAU, David M., BISCHOFF, Kenneth B. – **PROCESS ANALYSIS and SIMULATION: Deterministic System** – Ed. John wiley & sons, inc – 1968.
- IBRAC – INSTITUTO BRASILEIRO DA CACHAÇA. Disponível em <<http://www.ibraccachacas.org>>. Acesso em: 16 Out. 2007.
- IDEA ONLINE. **O Álcool que o mundo quer**. Disponível em <<http://www.ideaonline.com.br/ideanews/ideanews.asp?cod=19&sec=1>> . Acesso em: 6 set. 2006.

- JESUS, Willians Marlon. **Controle de uma coluna de destilação no software HYSYS através de algoritmos em C++**. VIII Seminário de Iniciação científica e tecnológica. Centro Federal de Educação Tecnológica do Paraná, Unidade Curitiba, 2003.
- KISTER, Henry Z. **Distillation Design**. United States: McGraw-Hill, Inc, 1992. 709 p.
- KISTER, Henry Z. **Distillation Operation**. United States: McGraw-Hill, Inc, 1992. 729 p.
- MAGALHÃES, João Paulo de Almeida; KUPERMAN, Nelson; MACHADO, Roberto Crivano. **PROÁLCOOL: Uma Avaliação Global**. Rio de Janeiro: Astel, 1991. 194 p.
- MARQUINI, Maria Fátima. **Análise de um Sistema Industrial de Colunas de Destilação**. 112 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Instituto de Engenharia Química, Departamento de Desenvolvimento de Processos, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2007.
- MEIRELLES, Antonio J. A. Destilação Alcoólica. In: CORTEZ, Luís Augusto Barbosa. **Tecnologias de Conversão Energética da Biomassa**, 2^a. Edição. Amazonas: Editora da Universidade do Amazonas, 2004.
- MUÑOZ, R.; MONTÓN, J. B; BURGUET, M. C.; DE LA TORRE, J. Separation of isobutyl alcohol and isobutyl acetate by extractive distillation and pressure-swing distillation: Simulation and optimization. **Separation and Purification Technology**, V. 50, p. 175-183, 2006.
- MURTI, P. S. and MATTHEW VAN WINKLE. Vapor-Liquid Equilibria for Binary Systems of Methanol, Ethyl Alcohol, 1-Propanol and 2-Propanol with Ethyl Acetate and 1-Propanol-Water. **Industrial Engineering Chemistry**. V. 3, n.1, p. 72-81, 1958.
- NEIVA, J. **Fontes alternativas de energia: conservação de energia, gás natural, biomassa, carvão vegetal, álcool etílico e xisto**. Rio de Janeiro: Maty Comunicações, 1987.

- NISENFELD, A. Eli; SEEMAN, Richard C. **Distillation Columns**. United States: Instrument Society of America, 1891. 238 p.
- NYKÄNEN, L. Formation and Occurrence of Flavour Compounds in Wine and Distilled Alcoholic Beverages. **Am. J. Enol. Viticult**, 37(1), 84, 1986.
- OLIVEIRA, E. S. **Características Fermentativas, Formação de Compostos Voláteis e Qualidade da Aguardente de Cana obtida por Linhagens de Leveduras Isoladas de Destilarias Artesanais**. (2001). Dissertação (Doutorado em Tecnologia de Alimentos) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas. Campinas.
- ORTEGA, J. and HERNÁNDEZ, P. Thermodynamic Study of Binary Mixtures Containing an Isobutylalkanol and an Alkyl (Ethyl to Butyl) Alkanoate (Methanoate to Butanoate), Contributing with Experimental Values of Excess Molar Enthalpies and Volumes, and Isobaric Vapor-Liquid Equilibria. **Journal of Chemical and Engineering Data**. V. 44, n. 4, p. 757-771, 1999.
- PAMPLONA, Confúcio. **PROÁLCOOL: Impacto em termos técnico-econômicos e sociais do programa no Brasil**; Ministério da Indústria e do Comércio, Instituto do Açúcar e do Alcool. 2. ed. Belo Horizonte: Soprál, 1984. 93 p.
- PÉREZ, Eduardo R.; CARDOSO, Daniel R.; FRACO, Douglas W. Análise Dos Álcoois, Ésteres e Compostos Carbonílicos Em Amostras De Óleo Fúsel. **Química Nova**. V. 24, n. 1, p. 10-12, 2001.
- PINTO, R. T. P.; WOLF-MACIEL, M. R.; LINTOMEN, L. Saline extractive distillation process for ethanol purification. **Computers and Chemical Engineering**. V. 26, p. 1689-1694, 2000.
- PLATT, G. M.; DE MEDEIROS, J. L. **SIMULATION OF REACTIVE DISTILLATION PROCESSES**. Trabalho apresentado ao *II Congresso de Engenharia de Processos do MERCOSUL (ENPROMER' 99)*, Florianópolis, 1999.
- PORTAL DO AGRONEGÓCIO. **Produção de cana no país crescerá 55% em seis anos**. Disponível em

<<http://www.portaldoagronegocio.com.br/index.php?p=texto&idT=814>>.

Acesso em: 6 Nov. 2007.

PORTAL DO BIODÍSEL. **Álcool – Etanol Brasileiro**. Disponível em <<http://www.biodieselbr.com/energia/alcool/etanol.htm>>. Acesso em: 8 mai. 2006.

PORTAL DO BIODÍSEL. **Futuro para o mercado de álcool e açúcar**. Disponível em <<http://www.biodieselbr.com/energia/alcool/mercado-etanol.htm>>. Acesso em: 8 mai. 2006.

PORTAL DO BIODIESEL. **Perspectivas do Álcool/Etanol**. Disponível em <<http://www.biodieselbr.com/energia/alcool/cenario-perspectiva-etanol.htm>>. Acesso em: 8 mai. 2006.

PRAUSNITZ, J. et al. **Computer Calculations for Multicomponent Vapor-Liquid and Liquid-Liquid Equilibria**. Englewood Cliffs, New Jersey: Prentice-Hall, Inc, 1980. p. 1-89.

REID, Robert C.; PRAUSNITZ, John M.; POLING, Bruce E. **The Properties of Gases & Liquids**. 4^o Ed. United States: McGraw-Hill, Inc, 1987. 741 p.

RESA, José M.; González, C.; MORADILLO, B.; RUIZ, A. Isobaric vapor-liquid equilibria of 3-methyl-1-butanol with methanol and vinyl acetate at 101,3 kPa. **Fluid Phase Equilibria**. V. 132, p. 205-213, 1997.

RODRIGUES, Maria Isabel; IEMMA, Antonio Francisco. **Planejamento de Experimentos e Otimização de Processos: Uma estratégia seqüencial de planejamento**. 1^a. Ed. Campinas, SP: Casa do Pão, 2005. 325 p.

SALIS, Andréia; PINNA, Marcella; MONDUZZI, Maura; SOLINAS, Vincenzo. Biodiesel production from triolein and short chain alcohols through biocatalysis. **Journal of Biotechnolgy**. V. 119, p. 291-299, 2005.

SANDLER, Stanley I. **Chemical and Engineering Thermodynamics**. 3^a. Ed. Nova York, USA: John Wiley & Sons, 1999.

- SANTOS, A. D. S.; VALLE, M. L. M. e GIANNINI, R. G. A experiência brasileira no desenvolvimento de um combustível binário álcool-diesel. **Economia & Energia**, v.20, n.mai-jun, 2000.
- SCANAVINI, Helena F.A.; CERIANE, Roberta; MEIRELLES, Antonio. J. A.; CASSINI, Carlos E. B.; MAUGERI FILHO, Francisco. **Computer Simulation of a Batch Still for Cachaça Production**. Trabalho publicado nos anais da 4th Mercosur Congress on Process Systems Engineering, Costa Verde, Rio de Janeiro, 2005.
- SESC-SP. **Brinde à Cachaça**. Disponível em <http://www.sescsp.org.br/sesc/revistas_sesc/pb/artigo.cfm?Edicao_Id=271&breadcrumb=1&Artigo_ID=4261&IDCategoria=4846&reftype=1>. Acesso em: 16 Out. 2007.
- SICCHIERI, V.; BARCI, P. **B&S Engenharias – Consultoria e Projetos, Comunicação Pessoal**, 2007.
- SMEJKAL, Q.; SOÓS, M. Comparison of computer simulation of reactive distillation using ASPEN PLUS and HYSYS software. **Chemical Engineering and Processing**. V. 41, p. 413-418, 2002.
- SOUZA, Raquel Rodrigues. **Panorama, Oportunidades e Desafios para o Mercado Mundial de Álcool Automotivo**. 138 f. Tese (Mestrado em Ciências em Planejamento Energético) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2006.
- TONÉIS & CIA. **Cachaça: O novo status da cachaça**. Disponível em <<http://www.toneis.com.br/modules.php?name=News&file=article&sid=136>>. Acesso em: 16 Out. 2007.
- YANG, Bolun; WU, Jiang; ZHAO, Guosheng; WANG, Huajun; LU, Shiqing. Multiplicity Analysis in Reactive Distillation Column Using ASPEN PLUS. **Chinese Journal Chemical Engineering**, V. 14, p. 301-308, 2006.

Apêndice 1

Ajuste dos parâmetros NRTL

Diferenças relativas

| Binário | Fonte | Fonte | | | Aspen | | | | | |
|----------------------------------------|---------|---------------------------|---------------------|----------------------|---------------------|---------------------|----------------------|-------------------|-------------------|--------------------|
| | | D _{mabs} T | D _{mabs} P | D _{mabs} Y1 | D _{mabs} T | D _{mabs} P | D _{mabs} Y1 | D _{m%} T | D _{m%} p | D _{m%} Y1 |
| Etanol (1) / Água (2) | DECHEMA | 0,33 | - | 0,0074 | 0,18 | - | 0,007 | 0,215 | - | 1,617 |
| Isopropanol (1) / Água (2) | DECHEMA | 0,46 | - | 0,0119 | 0,402 | - | 0,011 | 0,486 | - | 4,61 |
| Metanol (1) / Água (2) | DECHEMA | 0,15 | - | 0,0047 | 0,344 | - | 0,005 | 0,425 | - | 1,284 |
| Água (1) / Isobutanol (2) | DECHEMA | 0,58 | - | 0,0167 | 0,32 | - | 0,009 | 0,342 | - | 1,627 |
| Água (1) / Álc. Isoamílico (2) | DECHEMA | 1,09 | - | 0,0049 | 0,978 | - | 0,007 | 0,921 | - | 2,637 |
| Acetaldeído (1) / Água (2) | DECHEMA | 2,31 | - | 0,0361 | 1,51 | - | 0,027 | 2,79 | - | 4,77 |
| Acetato de Etila (1) / Água (2) | DECHEMA | 1,86 | - | 0,0565 | 0,835 | - | 0,04 | 1,1 | - | 10,34 |
| Acetona (1) / Água (2) | DECHEMA | 0,67 | - | 0,0118 | 0,153 | - | 0,002 | 0,247 | - | 0,287 |
| Propanol (1) / Água (2) | DECHEMA | 0,27 | - | 0,0096 | 0,138 | - | 0,0078 | 0,151 | - | 2,053 |
| Água (1) / Ácido Acético (2) | [6] | NÃO REPORTADO | | | - | 0,00432 | 0,006014 | - | 0,047549 | 2,035213 |
| Metanol (1) / Etanol (2) | DECHEMA | - | 22,61 | 0,0039 | - | 1,216 | 0,004 | - | 0,059 | 1,376 |
| Etanol (1) / Isopropanol (2) | DECHEMA | 0,12 | - | 0,0083 | 0,075 | - | 0,007 | 0,093 | - | 1,53 |
| Etanol (1) / Isobutanol (2) | DECHEMA | 1,33 | - | 0,0192 | 0,307 | - | 0,01 | 0,325 | - | 2,63 |
| Etanol (1) / Álc. Isoamílico (2) | DECHEMA | 0,14 | - | 0,0034 | 0,088 | - | 0,001 | 0,087 | - | 0,217 |
| Etanol (1) / Crotoanldeído (2) | DECHEMA | 0,51 | - | 0,0033 | 0,5 | - | 0,001 | 0,628 | - | 0,097 |
| Etanol (1) / Ácido Acético (2) | DECHEMA | 0,36 | - | 0,0149 | 0,335 | - | 0,007 | 0,352 | - | 1,758 |
| Acetaldeído (1) / Etanol (2) | [5] | - | 1,88 | - | - | 0,00008 | - | - | 0,00001 | - |
| Acetona (1) / Etanol (2) | DECHEMA | 0,39 | - | 0,0102 | 0,29 | - | 0,007 | 0,435 | - | 1,391 |
| Acetato de Etila (1) / Etanol (2) | DECHEMA | 0,13 | - | 0,008 | 0,117 | - | 0,007 | 0,164 | - | 1,69 |
| Acetona (1) / Metanol (2) | DECHEMA | 0,05 | - | 0,0026 | 0,032 | - | 0,0005 | 0,054 | - | 0,1258 |
| Metanol (1) / Propanol (2) | DECHEMA | 0,03 | - | 0,0008 | 0,04 | - | 0,003 | 0,053 | - | 0,545 |
| Metanol (1) / Ácido Acético (2) | DECHEMA | - | 2,47 | 0,0118 | - | 0,118 | 0,006 | - | 0,081 | 1,375 |
| Metanol (1) / Isobutanol (2) | DECHEMA | - | 0,15 | 0,0105 | - | 0,016 | 0,009 | - | 0,02 | 1,257 |
| Metanol (1) / Acetato de Etila (2) | [1] | Representado por gráficos | | | - | - | - | 0,225 | - | 1,608 |
| Metanol (1) / Isopropanol (2) | [2] | Diferenças não reportadas | | | - | - | - | - | 0,032 | 1,829 |
| Metanol (1) / Álc. Isoamílico (2) | [3] | Delta Y | | 0,004 | Delta Y | | 0,007 | 0,11 | - | 1,505 |
| Isopropanol (1) / Ácido Acético (2) | DECHEMA | 2,53 | - | 0,0409 | 0,482 | - | 0,031 | 0,456 | - | 7,45 |
| Acetona (1) / Isopropanol (2) | [2] | Diferenças não reportadas | | | - | - | - | - | 0,062 | 1,42 |
| Isopropanol (1) / Acetato de Etila (2) | [1] | Representado por gráficos | | | - | - | - | 0,262 | - | 1,157 |
| Isopropanol (1) / Isobutanol (2) | DECHEMA | 0,16 | - | 0,0039 | 0,17 | - | 0,0069 | 0,176 | - | 1,57 |

| Binário | Fonte | Fonte | | | Aspen | | | | | |
|------------------------------------------|---------|---------------------------|---------------------|----------------------|---------------------|---------------------|----------------------|--------------------|--------------------|---------------------|
| | | D _{mabs} T | D _{mabs} P | D _{mabs} Y1 | D _{mabs} T | D _{mabs} P | D _{mabs} Y1 | D _m % T | D _m % P | D _m % Y1 |
| Isopropanol (1) / Propanol (2) | DECHEMA | 1,39 | - | 0,0161 | 0,5 | - | 0,006 | 0,562 | - | 1,7 |
| Propanol (1) / Ál. Isoamílico (2) | DECHEMA | - | 0,45 | 0,0039 | - | 0,01 | 0,0037 | - | 0,021 | 0,664 |
| Propanol (1) / Isobutanol (2) | DECHEMA | - | 1,19 | 0,0074 | - | 0,049 | 0,005 | - | 0,043 | 0,86 |
| Propanol (1) / Ácido Acético (2) | DECHEMA | 0,3 | - | 0,0148 | 0,118 | - | 0,002 | 0,111 | - | 0,779 |
| Propanol (1) / Acetato de Etila (2) | [1] | Representado por gráficos | | | - | - | - | 0,19 | - | 1,006 |
| Acetona (1) / Isobutanol (2) | DECHEMA | 1,25 | - | 0,0405 | 1,723 | - | 0,03 | 2,12 | - | 5,49 |
| Isobutanol (1) / Acetato de Etila (2) | [4] | Representado por gráficos | | | - | - | - | 0,031 | - | 1,564 |
| Isobutanol (1) / Acido Acético (2) | DECHEMA | 0,56 | - | 0,0163 | 0,379 | - | 0,007 | 0,331 | - | 2,62 |
| Isobutanol (1) / Ál. Isoamílico (2) | DECHEMA | - | 1,66 | 0,0084 | - | 0,12 | 0,007 | - | 0,104 | 1,37 |
| Acetato de Etila (1) / Crotonaldeído (2) | DECHEMA | 0,13 | - | 0,0012 | 0,223 | - | 0,0003 | 0,288 | - | 0,035 |
| Acetona (1) / Acetato de Etila (2) | DECHEMA | 0,35 | - | 0,0029 | 0,211 | - | 0,002 | 0,472 | - | 0,6 |
| Acetato de Etila (1) / Ácido Acético(2) | DECHEMA | - | 5,53 | 0,0088 | - | 0,246 | 0,005 | - | 0,141 | 0,741 |
| Acetaldeído (1) / Crotonaldeído (2) | DECHEMA | 2,04 | - | 0,0113 | 0,902 | - | 0,006 | 2,603 | - | 1,097 |
| Acetaldeído (1) / Ácido Acético (2) | DECHEMA | | | | | | | | | |
| Acetaldeído (1) / Acetona (2) | DECHEMA | 2,28 | - | 0,0296 | 0,077 | - | 0,005 | 0,298 | - | 1,01 |
| Acetona (1) / Ácido Acético (2) | DECHEMA | 0,72 | - | 0,0174 | 0,254 | - | 0,013 | 0,231 | - | 6,32 |

Acetona (1) / Propanol (2)

Acetona (1) / Isobutanol (2)

Ác.Acético (1) / Acetaldeído (2)

Propanol (1) / Etanol (2)

Crotonaldeído (1) / Ácido Acético (2)

Acetaldeído (1) / Acetato de Etila (2)

Acetaldeído (1) / Ál. Isoamílico (2)

Acetaldeído (1) / Isobutanol (2)

Acetaldeído (1) / Isopropanol (2)

Acetaldeído (1) / Metanol (2)

Acetaldeído (1) / Propanol (2)

Acetato de Etila (1) / Ál. Isoamílico (2)

Acetona (1) / Ál. Isoamílico (2)

Sem dados experimentais
Parâmetros Retirados do Banco de Dados do Aspen

UNIFAC

Ác. Acético (1) / Álc. Isoamílico (2)
Água (1) / Crotonaldeído (2)
Álc. Isoamílico (1) / Crotonaldeído (2)
Isobutanol (1) / Crotonaldeído (2)
Isopropanol (1) / Álc. Isoamílico (2)
Isopropanol (2) / Crotonaldeído (2)
Metanol (1) / Crotonaldeído (2)
Propanol (2) / Crotonaldeído (2)

UNIFAC

- [1] – MURTI e VAN WINKLE (1958)
- [2] – FRESHWATER e PIKE (1967)
- [3] – RESA et. al. (1997)
- [4] – ORTEGA e HERNÁNDEZ (1999)
- [5] – d'AVILA e SILVA (1970)
- [6] – BERNATOVÁ et. al. (2006)

Apêndice 2

Ajuste dos parâmetros NRTL

Parâmetros utilizados

| Binário | Parâmetros Aspen | | | | | Regressão | |
|----------------------------------------|------------------|----------|----------|----------|----------|-----------|-----|
| | Modelo | AIJ | AJI | BIJ | BJI | | CIJ |
| Etanol (1) / Água (2) | NRTL-HOC | -0,9852 | 3,7555 | 302,2365 | -676,031 | 0,3 | - |
| Isopropanol (1) / Água (2) | NRTL-HOC | -1,3477 | 6,6784 | 438,6147 | -1444,3 | 0,3 | - |
| Metanol (1) / Água (2) | NRTL-HOC | -2,6311 | 4,8683 | 838,5936 | -1347,53 | 0,3 | - |
| Água (1) / Isobutanol (2) | NRTL-HOC | 28,76383 | -4,22732 | -9311,5 | 1868,513 | 0,474931 | + |
| Água (1) / Álc. Isoamílico (2) | NRTL-HOC | 10,74718 | -0,10265 | -1951,08 | -371,417 | 0,218205 | + |
| Acetaldeído (1) / Água (2) | NRTL-HOC | -1,62763 | 4,820553 | 769,7447 | -1129,12 | 0,3 | + |
| Acetato de Etila (1) / Água (2) | NRTL-HOC | -18,598 | -4,08232 | 7083,014 | 2820,086 | 0,481782 | + |
| Acetona (1) / Água (2) | NRTL-HOC | 17,82288 | 4,331313 | -5609,27 | -1106,53 | 0,3 | + |
| Propanol (1) / Água (2) | NRTL-HOC | -4,22969 | 3,989604 | 1800,511 | -467,515 | 0,5366 | + |
| Água (1) / Ácido Acético (2) | NRTL-HOC | 1,878365 | -20,0567 | -566,149 | 6708,775 | 0,3 | + |
| Metanol (1) / Etanol (2) | NRTL-HOC | -3,0554 | 1,9434 | 1328,652 | -877,399 | 0,3 | - |
| Etanol (1) / Isopropanol (2) | NRTL-HOC | 0,1288 | 0,657 | -215,981 | -42,6169 | 0,3 | - |
| Etanol (1) / Isobutanol (2) | NRTL-HOC | -9,82434 | 28,19123 | 3670,684 | -10019,7 | 2,080247 | + |
| Etanol (1) / Álc. Isoamílico (2) | NRTL-HOC | -1,9349 | 1,629244 | 1152,522 | -898,966 | 0,3 | + |
| Etanol (1) / Crotoanldeído (2) | NRTL-HOC | 15,03254 | 27,38946 | -5637,13 | -9492,69 | 0,3 | + |
| Etanol (1) / Ácido Acético (2) | NRTL-HOC | -2,19766 | -0,32563 | 930,156 | -16,7091 | 0,3 | + |
| Acetaldeído (1) / Etanol (2) | NRTL-HOC | -0,1601 | 10,4142 | -361,891 | -2879,63 | 0,3 | + |
| Acetona (1) / Etanol (2) | NRTL-HOC | -1,1757 | -0,0764 | 462,2062 | 174,538 | 0,3 | - |
| Acetato de Etila (1) / Etanol (2) | NRTL-HOC | -0,3981 | -1,2101 | 319,3922 | 547,7619 | 0,3 | - |
| Acetona (1) / Metanol (2) | NRTL-HOC | 1,993038 | -3,63014 | -555,213 | 1340,887 | 0,916951 | + |
| Metanol (1) / Propanol (2) | NRTL-HOC | 2,780633 | -0,29139 | -539,142 | -192,856 | 0,3 | + |
| Metanol (1) / Ácido Acético (2) | NRTL-HOC | -3,84382 | 7,437276 | 978,4872 | -2170,02 | 0,3 | + |
| Metanol (1) / Isobutanol (2) | NRTL-HOC | -6,87108 | 25,53215 | 2273,578 | -7754,26 | 0,3 | + |
| Metanol (1) / Acetato de Etila (2) | NRTL-HOC | 10,59635 | -2,52177 | -3343,75 | 1010,696 | 0,433128 | + |
| Metanol (1) / Isopropanol (2) | NRTL-HOC | 18,40969 | 27,86169 | -6368,86 | -8655,09 | 0,3 | + |
| Metanol (1) / Álc. Isoamilico (2) | NRTL-HOC | 5,903156 | 0,070316 | -1342,66 | -412,69 | 0,3 | + |
| Isopropanol (1) / Ácido Acético (2) | NRTL-HOC | 0 | 0 | 430,3499 | -485,493 | 0,3 | - |
| Acetona (1) / Isopropanol (2) | NRTL-HOC | -2,6868 | 2,8235 | 913,3406 | -731,274 | 0,3 | + |
| Isopropanol (1) / Acetato de Etila (2) | NRTL-HOC | -8,7267 | 13,35207 | 3092,788 | -4535,09 | 0,3 | + |
| Isopropanol (1) / Isobutanol (2) | NRTL-HOC | 1,673829 | 0,888917 | -159,219 | -647,846 | 0,3 | + |
| Isopropanol (1) / Propanol (2) | NRTL-HOC | -2,63355 | 29,27827 | 943,2186 | -10548 | 3,3 | + |

| Binário | Parâmetros Aspen | | | | | Regressão | |
|--------------------------------------------|------------------|----------|----------|----------|----------|-----------|-----|
| | Modelo | AIJ | AJI | BIJ | BJI | | CIJ |
| Propanol (1) / Álc. Isoamílico (2) | NRTL-HOC | -3,5467 | 2,7034 | 1480,72 | -1127,29 | 0,3 | - |
| Propanol (1) / Isobutanol (2) | NRTL-HOC | 2,976618 | 0,179173 | -1004,66 | 692,5072 | 1,802542 | + |
| Propanol (1) / Ácido Acético (2) | NRTL-HOC | -3,36444 | -3,33732 | 798,8888 | 2029,854 | 0,3 | + |
| Propanol (1) / Acetato de Etila (2) | NRTL-HOC | 0,415194 | 1,329981 | -144,707 | -259,953 | 0,3 | + |
| Acetona (1) / Isobutanol (2) | NRTL-HOC | 5,3551 | -0,1457 | -1308,6 | -240,903 | 0,3 | - |
| Isobutanol (1) / Acetato de Etila (2) | NRTL-HOC | -10,556 | 1,553618 | 3722,357 | -364,703 | -0,87279 | + |
| Isobutanol (1) / Acido Acético (2) | NRTL-HOC | 0 | 0 | -346,958 | 488,0679 | 0,3 | + |
| Isobutanol (1) / Álc. Isoamílico (2) | NRTL-HOC | -0,07293 | 0,509284 | -520,395 | 494,3964 | 0,11809 | + |
| Acetato de Etila (1) / Crotonaldeído (2) | NRTL-HOC | -304,197 | -1,4688 | 107032,2 | 436,632 | 2,633497 | + |
| Acetona (1) / Acetato de Etila (2) | NRTL-HOC | -4,82053 | 4,860575 | 1875,083 | -1780,93 | 0,3 | + |
| Acetato de Etila (1) / Ácido Acético(2) | NRTL-HOC | 33,932 | 24,82916 | -10000 | -8104,51 | 0,3 | + |
| Acetaldeído (1) / Crotonaldeído (2) | NRTL-HOC | 35,98089 | -0,73488 | -10000 | 345,3701 | 1,287534 | + |
| Acetaldeído (1) / Ácido Acético (2) | NRTL-HOC | -0,85614 | -0,39315 | 581,8525 | 2,209726 | 0,11664 | + |
| Acetaldeído (1) / Acetona (2) | NRTL-HOC | 22,36011 | -8,20902 | -6964,92 | 2535,05 | 0,377856 | + |
| Acetona (1) / Ácido Acético (2) | NRTL-HOC | -0,95412 | -0,84679 | 480,2473 | 205,1137 | 0,3 | + |
| Acetona (1) / Propanol (2) | NRTL-HOC | 0 | 0 | 664,8749 | -386,474 | 0,3 | - |
| Acetona (1) / Isobutanol (2) | NRTL-HOC | 5,3551 | -0,1457 | -1308,6 | -240,903 | 0,3 | - |
| Ác.Acético (1) / Acetaldeído (2) | NRTL-HOC | 0 | 0 | -212,111 | 505,5925 | 0,3 | - |
| Etanol (1) / Propanol (2) | NRTL-HOC | 8,1511 | -9,5271 | -2808,28 | 3342,605 | 0,3 | - |
| Crotonaldeído (1) / Ácido Acético (2) | NRTL-HOC | -3,1079 | 0,1272 | 1809,561 | -301,854 | 0,3 | - |
| Acetaldeído (1) / Acetato de Etila (2) | NRTL-HOC | 1,847421 | -3,81158 | -1423,34 | 2232,874 | 0,3 | + |
| Acetaldeído (1) / Álc. Isoamílico (2) | NRTL-HOC | -1,09742 | -0,1203 | 630,5006 | -27,5932 | 1,455199 | + |
| Acetaldeído (1) / Isobutanol (2) | NRTL-HOC | -1,35691 | -0,00985 | 699,5704 | -55,0625 | 1,468709 | + |
| Acetaldeído (1) / Isopropanol (2) | NRTL-HOC | 0,13243 | 0,036939 | 232,7442 | -45,5448 | 1,712381 | + |
| Acetaldeído (1) / Metanol (2) | NRTL-HOC | 0,341608 | -0,00114 | -283,491 | -80,5321 | 0,795623 | + |
| Acetaldeído (1) / Propanol (2) | NRTL-HOC | 0,441987 | 0,047964 | 138,829 | -46,4454 | 1,744758 | + |
| Acetato de Etila (1) / Álc. Isoamílico (2) | NRTL-HOC | -0,22128 | -0,35621 | 306,0748 | 151,4231 | 0,344104 | + |
| Acetona (1) / Álc. Isoamílico (2) | NRTL-HOC | 0,616848 | -1,0561 | 149,5326 | 217,0831 | 0,3 | + |
| Ác. Acético (1) / Álc. Isoamílico (2) | NRTL-HOC | -4,86789 | 2,216414 | 3351,289 | -1961,59 | 0,3 | + |
| Água (1) / Crotonaldeído (2) | NRTL-HOC | 2,73505 | 0,206671 | 177,472 | 224,8735 | 0,337614 | + |

| Binário | Parâmetros Aspen | | | | | Regressão | |
|-----------------------------------------|------------------|----------|----------|----------|----------|-----------|-----|
| | Modelo | AIJ | AJI | BIJ | BJI | | CIJ |
| Álc. Isoamílico (1) / Crotonaldeído (2) | NRTL-HOC | -0,28764 | 0,777183 | 151,8375 | 7,220062 | 0,895949 | + |
| Isobutanol (1) / Crotonaldeído (2) | NRTL-HOC | -0,31765 | 1,555189 | 180,3715 | -302,011 | 0,841572 | + |
| Isopropanol (1) / Álc. Isoamílico (2) | NRTL-HOC | -0,15757 | 0,099959 | 264,1246 | -217,6 | 0,156345 | + |
| Isopropanol (2) / Crotonaldeído (2) | NRTL-HOC | -0,40104 | 0,92723 | 237,0411 | -83,3586 | 0,821676 | + |
| Metanol (1) / Crotonaldeído (2) | NRTL-HOC | 3,343449 | -1,46915 | -116,818 | -579,092 | 0,3 | + |
| Propanol (2) / Crotonaldeído (2) | NRTL-HOC | -0,92513 | 1,008465 | 445,0151 | -119,631 | 0,886805 | + |

Apêndice 3

***Resultados da simulação da planta
de Álcool Hidratado no ponto ótimo***

| | AGUAFRIA | ASD | FASE1 | FASE2 | FLEGMA | FLEGMACA | FUSEL | HIDRAT | PFD | VINHACA | VINHO |
|----------------------------------|-----------------|------------|--------------|--------------|---------------|-----------------|--------------|---------------|------------|----------------|--------------|
| Temperatura (°C) | 15 | 77,4480618 | | 45 | 94,3997092 | 99,9018816 | 87,1744987 | 78,1758997 | 81,0635639 | 100,019793 | 94 |
| Pressão (bar) | 1,01325 | 1,01325 | 1,01325 | 1,01325 | 1,01325 | 1,01325 | 1,01325 | 1,01325 | 1,01325 | 1,01325 | 1,01325 |
| Fração de Vapor | 0 | 0 | | 0 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Vazão Molar (kmol/hr) | 66,6101221 | 11,1750754 | 0 | 68,0472644 | 1219,50394 | 1013,72058 | 1,43714235 | 326,532411 | 122,186189 | 9442,76682 | 10795,632 |
| Vazão Mássica (kg/hr) | 1200 | 430 | 0 | 1241,1 | 28535 | 18280,9 | 41,1 | 13600 | 3387 | 170190 | 202542 |
| Vazão Volumétrica (cum/hr) | 1,19628621 | 0,58328328 | 0 | 1,27891367 | 36134,8603 | 19,919777 | 0,04968289 | 18,8163352 | 4,24343323 | 185,433939 | 223,330476 |
| Entalpia (MMkcal/hr) | -4,5567566 | -0,7299653 | | -4,6365023 | -69,32808 | -67,896209 | -0,0983989 | -21,241453 | -8,0933748 | -632,39655 | -723,02348 |
| Vazão Mássica (kg/hr) | | | | | | | | | | | |
| Água | 1200 | 55,0449734 | 0 | 1219,86812 | 17762,4794 | 18257,2363 | 19,868125 | 927,470633 | 1442,09562 | 170079,244 | 189338,864 |
| Etanol | 0 | 369,04763 | 0 | 7,99857365 | 10739,8673 | 0,85567369 | 7,99857365 | 12667,1556 | 1936,14256 | 18,9015427 | 13063,959 |
| Metanol | 0 | 0,00254328 | 0 | 5,93E-05 | 0,05039855 | 5,87E-05 | 5,93E-05 | 0,05570366 | 0,00542319 | 0,00644841 | 0,06481344 |
| Propanol | 0 | 0,02372589 | 0 | 0,07088663 | 4,15470459 | 2,27898936 | 0,07088663 | 2,30226706 | 0,49743847 | 1,40039104 | 6,07626 |
| Isopropanol | 0 | 0,00993164 | 0 | 0,00014747 | 0,1310522 | 2,49E-09 | 0,00014747 | 0,19651372 | 0,06560899 | 2,29E-10 | 0,20659284 |
| Isobutanol | 0 | 0,13703731 | 0 | 4,73773695 | 2,68457316 | 3,11E-06 | 4,73773695 | 0,74576312 | 2,79893003 | 7,96E-15 | 5,6205405 |
| Álcool Isoamílico | 0 | 0,01810137 | 0 | 8,42428258 | 24,0059182 | 20,4198189 | 8,42428258 | 1,69E-09 | 4,83818321 | 3,22E-05 | 28,862235 |
| Ácido Acético | 0 | 5,77E-06 | 0 | 1,19E-05 | 0,10438301 | 0,10915662 | 1,19E-05 | 8,30E-19 | 0,00478555 | 88,0168499 | 88,1260242 |
| Acetaldeído | 0 | 2,63113156 | 0 | 3,00E-05 | 0,45134329 | 1,85E-17 | 3,00E-05 | 0,56292576 | 0,11161249 | 8,78E-17 | 3,19408734 |
| Acetona | 0 | 1,94795879 | 0 | 0,00010689 | 0,92841246 | 1,14E-14 | 0,00010689 | 1,09006432 | 0,16175876 | 2,06E-14 | 3,03813 |
| Acetato de Etila | 0 | 1,13696074 | 0 | 3,94E-05 | 0,14250149 | 4,60E-08 | 3,94E-05 | 0,42054785 | 0,27808575 | 0 | 1,55754798 |
| Crotonaldeído | 0 | 8,32E-10 | 0 | 1,90E-07 | 7,26E-07 | 5,86E-07 | 1,90E-07 | 1,89E-10 | 5,07E-08 | 2,43050322 | 2,430504 |
| Fração Mássica | | | | | | | | | | | |
| Água | 1 | 0,12801157 | 0 | 0,9828927 | 0,62248044 | 0,99870555 | 0,48340937 | 0,06819637 | 0,42577373 | 0,99934922 | 0,93481285 |
| Etanol | 0 | 0,8582503 | 0 | 0,00644474 | 0,37637523 | 4,68E-05 | 0,1946125 | 0,9314085 | 0,57163937 | 0,00011106 | 0,0645 |
| Metanol | 0 | 5,91E-06 | 0 | 4,78E-08 | 1,77E-06 | 3,21E-09 | 1,44E-06 | 4,10E-06 | 1,60E-06 | 3,79E-08 | 3,20E-07 |
| Propanol | 0 | 5,52E-05 | 0 | 5,71E-05 | 0,0001456 | 0,00012466 | 0,00172473 | 0,00016928 | 0,00014686 | 8,23E-06 | 3,00E-05 |
| Isopropanol | 0 | 2,31E-05 | 0 | 1,19E-07 | 4,59E-06 | 1,36E-13 | 3,59E-06 | 1,45E-05 | 1,94E-05 | 1,34E-15 | 1,02E-06 |
| Isobutanol | 0 | 0,00031869 | 0 | 0,00381736 | 9,41E-05 | 1,70E-10 | 0,11527341 | 5,48E-05 | 0,00082637 | 4,68E-20 | 2,78E-05 |
| Álcool Isoamílico | 0 | 4,21E-05 | 0 | 0,00678775 | 0,00084127 | 0,001117 | 0,20497038 | 1,24E-13 | 0,00142845 | 1,89E-10 | 0,0001425 |
| Ácido Acético | 0 | 1,34E-08 | 0 | 9,62E-09 | 3,66E-06 | 5,97E-06 | 2,90E-07 | 6,11E-23 | 1,41E-06 | 0,00051716 | 0,0004351 |

| | AGUAFRIA | ASD | FASE1 | FASE2 | FLEGMA | FLEGMACA | FUSEL | HIDRAT | PFD | VINHACA | VINHO |
|------------------------------|-----------------|------------|--------------|--------------|---------------|-----------------|--------------|---------------|------------|----------------|--------------|
| Acetaldeído | 0 | 0,00611891 | 0 | 2,42E-08 | 1,58E-05 | 1,01E-21 | 7,30E-07 | 4,14E-05 | 3,30E-05 | 5,16E-22 | 1,58E-05 |
| Acetona | 0 | 0,00453013 | 0 | 8,61E-08 | 3,25E-05 | 6,23E-19 | 2,60E-06 | 8,02E-05 | 4,78E-05 | 1,21E-19 | 1,50E-05 |
| Acetato de Etila | 0 | 0,00264409 | 0 | 3,17E-08 | 4,99E-06 | 2,52E-12 | 9,57E-07 | 3,09E-05 | 8,21E-05 | 0 | 7,69E-06 |
| Crotonaldeído | 0 | 1,93E-12 | 0 | 1,53E-10 | 2,54E-11 | 3,21E-11 | 4,62E-09 | 1,39E-14 | 1,50E-11 | 1,43E-05 | 1,20E-05 |
| Vazão Molar (kmol/hr) | | | | | | | | | | | |
| Água | 66,6101221 | 3,05546033 | 0 | 67,7129706 | 985,967437 | 1013,43062 | 1,10284852 | 51,4824434 | 80,0484709 | 9440,83268 | 10509,9041 |
| Etanol | 0 | 8,01075148 | 0 | 0,17362145 | 233,125485 | 0,01857372 | 0,17362145 | 274,960268 | 42,0269786 | 0,41028731 | 283,573502 |
| Metanol | 0 | 7,94E-05 | 0 | 1,85E-06 | 0,00157288 | 1,83E-06 | 1,85E-06 | 0,00173844 | 0,00016925 | 0,00020124 | 0,00202275 |
| Propanol | 0 | 0,0003948 | 0 | 0,00117955 | 0,06913455 | 0,03792253 | 0,00117955 | 0,03830987 | 0,0082774 | 0,02330259 | 0,10110936 |
| Isopropanol | 0 | 0,00016526 | 0 | 2,45E-06 | 0,00218071 | 4,15E-11 | 2,45E-06 | 0,00327 | 0,00109173 | 3,81E-12 | 0,00343771 |
| Isobutanol | 0 | 0,00184878 | 0 | 0,0639174 | 0,03621791 | 4,19E-08 | 0,0639174 | 0,01006118 | 0,03776071 | 1,07E-16 | 0,07582741 |
| Álcool Isoamílico | 0 | 0,00020534 | 0 | 0,09556793 | 0,27233132 | 0,23164938 | 0,09556793 | 1,92E-11 | 0,05488599 | 3,65E-07 | 0,32742303 |
| Ácido Acético | 0 | 9,60E-08 | 0 | 1,99E-07 | 0,00173819 | 0,00181768 | 1,99E-07 | 1,38E-20 | 7,97E-05 | 1,46566358 | 1,46748156 |
| Acetaldeído | 0 | 0,05972628 | 0 | 6,81E-07 | 0,01024542 | 4,20E-19 | 6,81E-07 | 0,01277832 | 0,00253358 | 1,99E-18 | 0,07250529 |
| Acetona | 0 | 0,03353921 | 0 | 1,84E-06 | 0,01598505 | 1,96E-16 | 1,84E-06 | 0,01876831 | 0,0027851 | 3,55E-16 | 0,05230936 |
| Acetato de Etila | 0 | 0,01290441 | 0 | 4,47E-07 | 0,00161738 | 5,22E-10 | 4,47E-07 | 0,00477318 | 0,00315625 | 0 | 0,01767805 |
| Crotonaldeído | 0 | 1,19E-11 | 0 | 2,71E-09 | 1,04E-08 | 8,36E-09 | 2,71E-09 | 2,69E-12 | 7,23E-10 | 0,03467637 | 0,03467638 |
| Fração Molar | | | | | | | | | | | |
| Água | 1 | 0,27341742 | 0 | 0,99508733 | 0,80849877 | 0,99971396 | 0,7673899 | 0,15766411 | 0,65513518 | 0,99979517 | 0,973533 |
| Etanol | 0 | 0,71684093 | 0 | 0,00255148 | 0,19116419 | 1,83E-05 | 0,1208102 | 0,84206118 | 0,3439585 | 4,35E-05 | 0,02626742 |
| Metanol | 0 | 7,10E-06 | 0 | 2,72E-08 | 1,29E-06 | 1,81E-09 | 1,29E-06 | 5,32E-06 | 1,39E-06 | 2,13E-08 | 1,87E-07 |
| Propanol | 0 | 3,53E-05 | 0 | 1,73E-05 | 5,67E-05 | 3,74E-05 | 0,00082076 | 0,00011732 | 6,77E-05 | 2,47E-06 | 9,37E-06 |
| Isopropanol | 0 | 1,48E-05 | 0 | 3,61E-08 | 1,79E-06 | 4,09E-14 | 1,71E-06 | 1,00E-05 | 8,94E-06 | 4,03E-16 | 3,18E-07 |
| Isobutanol | 0 | 0,00016543 | 0 | 0,0009393 | 2,97E-05 | 4,14E-11 | 0,04447534 | 3,08E-05 | 0,00030904 | 1,14E-20 | 7,02E-06 |
| Álcool Isoamílico | 0 | 1,84E-05 | 0 | 0,00140443 | 0,00022331 | 0,00022851 | 0,06649858 | 5,87E-14 | 0,00044919 | 3,87E-11 | 3,03E-05 |
| Ácido Acético | 0 | 8,59E-09 | 0 | 2,92E-09 | 1,43E-06 | 1,79E-06 | 1,38E-07 | 4,23E-23 | 6,52E-07 | 0,00015521 | 0,00013593 |
| Acetaldeído | 0 | 0,00534459 | 0 | 1,00E-08 | 8,40E-06 | 4,15E-22 | 4,74E-07 | 3,91E-05 | 2,07E-05 | 2,11E-22 | 6,72E-06 |
| Acetona | 0 | 0,00300125 | 0 | 2,70E-08 | 1,31E-05 | 1,94E-19 | 1,28E-06 | 5,75E-05 | 2,28E-05 | 3,76E-20 | 4,85E-06 |
| Acetato de Etila | 0 | 0,00115474 | 0 | 6,56E-09 | 1,33E-06 | 5,15E-13 | 3,11E-07 | 1,46E-05 | 2,58E-05 | 0 | 1,64E-06 |
| Crotonaldeído | 0 | 1,06E-12 | 0 | 3,99E-11 | 8,49E-12 | 8,25E-12 | 1,89E-09 | 8,25E-15 | 5,92E-12 | 3,67E-06 | 3,21E-06 |

| | AGUAFRIA | ASD | FASE1 | FASE2 | FLEGMA | FLEGMACA | FUSEL | HIDRAT | PFD | VINHACA | VINHO |
|--------------------------------------------|-----------|------------|-------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|
| Vazão Vol. Líq. A 60°F (cum/hr) | | | | | | | | | | | |
| Água | 1,2023127 | 0,05515105 | 0 | 1,22221912 | 17,7967122 | 18,2924226 | 0,01990641 | 0,9292581 | 1,4448749 | 170,40703 | 189,703768 |
| Etanol | 0 | 0,46600704 | 0 | 0,01010002 | 13,5615389 | 0,00108048 | 0,01010002 | 15,9951812 | 2,44482282 | 0,02386752 | 16,4962363 |
| Metanol | 0 | 3,20E-06 | 0 | 7,47E-08 | 6,34E-05 | 7,39E-08 | 7,47E-08 | 7,01E-05 | 6,83E-06 | 8,12E-06 | 8,16E-05 |
| Propanol | 0 | 2,94E-05 | 0 | 8,80E-05 | 0,00515577 | 0,00282811 | 8,80E-05 | 0,00285699 | 0,00061729 | 0,00173781 | 0,00754033 |
| Isopropanol | 0 | 1,26E-05 | 0 | 1,87E-07 | 0,00016643 | 3,16E-12 | 1,87E-07 | 0,00024956 | 8,33E-05 | 2,91E-13 | 0,00026236 |
| Isobutanol | 0 | 0,00017041 | 0 | 0,00589155 | 0,00333836 | 3,87E-09 | 0,00589155 | 0,00092738 | 0,00348057 | 9,90E-18 | 0,00698935 |
| Álcool Isoamílico | 0 | 2,23E-05 | 0 | 0,01037714 | 0,02957082 | 0,02515341 | 0,01037714 | 2,08E-12 | 0,00595974 | 3,97E-08 | 0,0355529 |
| Ácido Acético | 0 | 5,53E-09 | 0 | 1,15E-08 | 0,00010017 | 0,00010475 | 1,15E-08 | 7,97E-22 | 4,59E-06 | 0,08446824 | 0,08457301 |
| Acetaldeído | 0 | 0,00336153 | 0 | 3,84E-08 | 0,00057663 | 2,37E-20 | 3,84E-08 | 0,00071919 | 0,00014259 | 1,12E-19 | 0,00408076 |
| Acetona | 0 | 0,00248177 | 0 | 1,36E-07 | 0,00118283 | 1,45E-17 | 1,36E-07 | 0,00138878 | 0,00020608 | 2,63E-17 | 0,00387069 |
| Acetato de Etila | 0 | 0,00127229 | 0 | 4,40E-08 | 0,00015946 | 5,15E-11 | 4,40E-08 | 0,0004706 | 0,00031118 | 0 | 0,00174294 |
| Crotonaldeído | 0 | 9,82E-13 | 0 | 2,24E-10 | 8,57E-10 | 6,92E-10 | 2,24E-10 | 2,23E-13 | 5,98E-11 | 0,00286942 | 0,00286942 |
| Fração Vol. Líqu. a 60°F | | | | | | | | | | | |
| Água | 1 | 0,10435164 | 0 | 0,97881181 | 0,56680018 | 0,99840806 | 0,42935434 | 0,05488461 | 0,37043231 | 0,99933761 | 0,91934095 |
| Etanol | 0 | 0,88173462 | 0 | 0,00808858 | 0,43191588 | 5,90E-05 | 0,2178439 | 0,94472069 | 0,62679569 | 0,00013996 | 0,07994393 |
| Metanol | 0 | 6,06E-06 | 0 | 5,98E-08 | 2,02E-06 | 4,04E-09 | 1,61E-06 | 4,14E-06 | 1,75E-06 | 4,76E-08 | 3,95E-07 |
| Propanol | 0 | 5,57E-05 | 0 | 7,04E-05 | 0,0001642 | 0,00015435 | 0,00189732 | 0,00016874 | 0,00015826 | 1,02E-05 | 3,65E-05 |
| Isopropanol | 0 | 2,39E-05 | 0 | 1,50E-07 | 5,30E-06 | 1,73E-13 | 4,04E-06 | 1,47E-05 | 2,14E-05 | 1,70E-15 | 1,27E-06 |
| Isobutanol | 0 | 0,00032243 | 0 | 0,00471824 | 0,00010632 | 2,11E-10 | 0,12707283 | 5,48E-05 | 0,00089233 | 5,81E-20 | 3,39E-05 |
| Álcool Isoamílico | 0 | 4,22E-05 | 0 | 0,00831051 | 0,00094178 | 0,00137288 | 0,22382099 | 1,23E-13 | 0,00152793 | 2,33E-10 | 0,00017229 |
| Ácido Acético | 0 | 1,05E-08 | 0 | 9,17E-09 | 3,19E-06 | 5,72E-06 | 2,47E-07 | 4,71E-23 | 1,18E-06 | 0,00049535 | 0,00040985 |
| Acetaldeído | 0 | 0,00636037 | 0 | 3,07E-08 | 1,84E-05 | 1,29E-21 | 8,27E-07 | 4,25E-05 | 3,66E-05 | 6,58E-22 | 1,98E-05 |
| Acetona | 0 | 0,00469577 | 0 | 1,09E-07 | 3,77E-05 | 7,92E-19 | 2,94E-06 | 8,20E-05 | 5,28E-05 | 1,54E-19 | 1,88E-05 |
| Acetato de Etila | 0 | 0,00240732 | 0 | 3,53E-08 | 5,08E-06 | 2,81E-12 | 9,50E-07 | 2,78E-05 | 7,98E-05 | 0 | 8,45E-06 |
| Crotonaldeído | 0 | 1,86E-12 | 0 | 1,80E-10 | 2,73E-11 | 3,78E-11 | 4,84E-09 | 1,32E-14 | 1,53E-11 | 1,68E-05 | 1,39E-05 |

Apêndice 4

Coluna de Hidrosseleção

| | <i>AGUA</i> | <i>HIDRAT</i> | <i>DEST</i> | <i>PURIFIC</i> |
|------------------------------|-------------|---------------|-------------|----------------|
| Temperatura (°C) | 25 | 78,1759 | 83,19787 | 93,0183 |
| Pressão (bar) | 1,01325 | 1,01325 | 1,01325 | 1,01325 |
| Fração de Vapor | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Vazão Molar (kmol/hr) | 7794,70881 | 326,5324 | 30,46187 | 8090,779 |
| Vazão Mássica (kg/hr) | 140423,862 | 13600 | 700 | 153323,9 |
| Vazão Volumétrica (cum/hr) | 141,340531 | 18,81634 | 0,827053 | 169,6622 |
| Entalpia (MMkcal/hr) | -531,97633 | -21,2415 | -2,0307 | -541,776 |
| Vazão Mássica (kg/hr) | | | | |
| Água | 140423,862 | 927,4706 | 452,1335 | 140899,2 |
| Etanol | | 12667,16 | 244,8757 | 12422,28 |
| Metanol | | 0,055704 | 1,06E-05 | 0,055693 |
| Propanol | | 2,302267 | 4,15E-05 | 2,302226 |
| Isopropanol | | 0,196514 | 0,172461 | 0,024053 |
| Isobutanol | | 0,745763 | 0,744739 | 0,001024 |
| Álcool Isoamílico | | 1,69E-09 | 8,04E-11 | 1,61E-09 |
| Ácido Acético | | 8,30E-19 | 0 | 0 |
| Acetaldeído | | 0,562926 | 0,562926 | 0 |
| Acetona | | 1,090064 | 1,090064 | 3,21E-10 |
| Acetato de Etila | | 0,420548 | 0,420548 | 2,29E-15 |
| Crotonaldeído | | 1,89E-10 | 0 | 1,89E-10 |
| Fração Mássica | | | | |
| Água | 1 | 0,068196 | 0,645905 | 0,918965 |
| Etanol | | 0,931409 | 0,349822 | 0,08102 |
| Metanol | | 4,10E-06 | 1,51E-08 | 3,63E-07 |
| Propanol | | 0,000169 | 5,93E-08 | 1,50E-05 |
| Isopropanol | | 1,45E-05 | 0,000246 | 1,57E-07 |
| Isobutanol | | 5,48E-05 | 0,001064 | 6,68E-09 |
| Álcool Isoamílico | | 1,24E-13 | 1,15E-13 | 1,05E-14 |
| Ácido Acético | | 6,11E-23 | 0 | 0 |
| Acetaldeído | | 4,14E-05 | 0,000804 | 0 |
| Acetona | | 8,02E-05 | 0,001557 | 2,09E-15 |
| Acetato de Etila | | 3,09E-05 | 0,000601 | 1,49E-20 |
| Crotonaldeído | | 1,39E-14 | 0 | 1,23E-15 |
| Vazão Molar (kmol/hr) | | | | |
| Água | 7794,70881 | 51,48244 | 25,09722 | 7821,094 |
| Etanol | | 274,9603 | 5,315408 | 269,6449 |
| Metanol | | 0,001738 | 3,30E-07 | 0,001738 |
| Propanol | | 0,03831 | 6,91E-07 | 0,038309 |
| Isopropanol | | 0,00327 | 0,00287 | 0,0004 |
| Isobutanol | | 0,010061 | 0,010047 | 1,38E-05 |
| Álcool Isoamílico | | 1,92E-11 | 9,12E-13 | 1,83E-11 |
| Ácido Acético | | 1,38E-20 | 0 | 0 |
| Acetaldeído | | 0,012778 | 0,012778 | 0 |
| Acetona | | 0,018768 | 0,018768 | 5,52E-12 |
| Acetato de Etila | | 0,004773 | 0,004773 | 2,59E-17 |

| | <i>AGUA</i> | <i>HIDRAT</i> | <i>DEST</i> | <i>PURIFIC</i> |
|----------------------------------------|-------------|---------------|-------------|----------------|
| Crotonaldeído | | 2,69E-12 | 0 | 2,69E-12 |
| Fração Molar | | | | |
| Água | 1 | 0,157664 | 0,82389 | 0,966668 |
| Etanol | | 0,842061 | 0,174494 | 0,033327 |
| Metanol | | 5,32E-06 | 1,08E-08 | 2,15E-07 |
| Propanol | | 0,000117 | 2,27E-08 | 4,73E-06 |
| Isopropanol | | 1,00E-05 | 9,42E-05 | 4,95E-08 |
| Isobutanol | | 3,08E-05 | 0,00033 | 1,71E-09 |
| Álcool Isoamílico | | 5,87E-14 | 2,99E-14 | 2,26E-15 |
| Ácido Acético | | 4,23E-23 | 0 | 0 |
| Acetaldeído | | 3,91E-05 | 0,000419 | 0 |
| Acetona | | 5,75E-05 | 0,000616 | 6,82E-16 |
| Acetato de Etila | | 1,46E-05 | 0,000157 | 3,21E-21 |
| Crotonaldeído | | 8,25E-15 | 0 | 3,33E-16 |
| Vazão Vol. Líq. a 20°C (cum/hr) | | | | |
| Água | 140,694494 | 0,929258 | 0,453005 | 141,1707 |
| Etanol | | 15,99518 | 0,309212 | 15,68597 |
| Metanol | | 7,01E-05 | 1,33E-08 | 7,01E-05 |
| Propanol | | 0,002857 | 5,15E-08 | 0,002857 |
| Isopropanol | | 0,00025 | 0,000219 | 3,05E-05 |
| Isobutanol | | 0,000927 | 0,000926 | 1,27E-06 |
| Álcool Isoamílico | | 2,08E-12 | 9,90E-14 | 1,98E-12 |
| Ácido Acético | | 7,97E-22 | 0 | 0 |
| Acetaldeído | | 0,000719 | 0,000719 | 0 |
| Acetona | | 0,001389 | 0,001389 | 4,08E-13 |
| Acetato de Etila | | 0,000471 | 0,000471 | 2,56E-18 |
| Crotonaldeído | | 2,23E-13 | 0 | 2,23E-13 |
| Fração Vol. Líq. a 20°C | | | | |
| Água | 1 | 0,054885 | 0,591436 | 0,899981 |
| Etanol | | 0,944721 | 0,403702 | 0,1 |
| Metanol | | 4,14E-06 | 1,74E-08 | 4,47E-07 |
| Propanol | | 0,000169 | 6,73E-08 | 1,82E-05 |
| Isopropanol | | 1,47E-05 | 0,000286 | 1,95E-07 |
| Isobutanol | | 5,48E-05 | 0,001209 | 8,12E-09 |
| Álcool Isoamílico | | 1,23E-13 | 1,29E-13 | 1,26E-14 |
| Ácido Acético | | 4,71E-23 | 0 | 0 |
| Acetaldeído | | 4,25E-05 | 0,000939 | 0 |
| Acetona | | 8,20E-05 | 0,001813 | 2,60E-15 |
| Acetato de Etila | | 2,78E-05 | 0,000614 | 1,63E-20 |
| Crotonaldeído | | 1,32E-14 | 0 | 1,42E-15 |

Apêndice 5

Coluna de Retificação

| | <i>PURIFIC</i> | <i>DESTRET</i> | <i>LEVFUSEL</i> | <i>PASTEUR</i> | <i>PFRET</i> |
|------------------------------|----------------|----------------|-----------------|----------------|--------------|
| Temperatura (°C) | 93,0183 | 78,15193 | 79,38994 | 78,15353 | 98,64201 |
| Pressão (bar) | 1,01325 | 1,01325 | 1,01325 | 1,01325 | 1,01325 |
| Fração de Vapor | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Vazão Molar (kmol/hr) | 8090,779 | 3,034214 | 4,352203 | 254,7027 | 7828,69 |
| Vazão Mássica (kg/hr) | 153323,9 | 130 | 146 | 10880 | 142167,9 |
| Vazão Volumétrica (cum/hr) | 169,6622 | 0,180985 | 0,192342 | 15,13714 | 155,241 |
| Entalpia (MMkcal/hr) | -541,776 | -0,19706 | -0,28602 | -16,5447 | -524,318 |
| Vazão Mássica (kg/hr) | | | | | |
| Água | 140899,2 | 6,281972 | 35,00151 | 548,3501 | 140309,6 |
| Etanol | 12422,28 | 123,7157 | 110,9849 | 10331,6 | 1855,982 |
| Metanol | 0,055693 | 0,002207 | 0,000104 | 0,030423 | 0,022959 |
| Propanol | 2,302226 | 5,11E-09 | 0,011235 | 2,42E-06 | 2,290988 |
| Isopropanol | 0,024053 | 0,000154 | 0,001266 | 0,022629 | 3,94E-06 |
| Isobutanol | 0,001024 | 1,65E-17 | 0,001024 | 2,09E-13 | 1,61E-08 |
| Álcool Isoamílico | 1,61E-09 | 0 | 5,26E-12 | 0 | 1,61E-09 |
| Ácido Acético | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Acetaldeído | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Acetona | 3,21E-10 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Acetato de Etila | 2,29E-15 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Crotonaldeído | 1,89E-10 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Fração Mássica | | | | | |
| Água | 0,918965 | 0,048323 | 0,239736 | 0,0504 | 0,986929 |
| Etanol | 0,08102 | 0,951659 | 0,76017 | 0,949595 | 0,013055 |
| Metanol | 3,63E-07 | 1,70E-05 | 7,10E-07 | 2,80E-06 | 1,61E-07 |
| Propanol | 1,50E-05 | 3,93E-11 | 7,70E-05 | 2,23E-10 | 1,61E-05 |
| Isopropanol | 1,57E-07 | 1,18E-06 | 8,67E-06 | 2,08E-06 | 2,77E-11 |
| Isobutanol | 6,68E-09 | 1,27E-19 | 7,01E-06 | 1,92E-17 | 1,13E-13 |
| Álcool Isoamílico | 1,05E-14 | 0 | 3,60E-14 | 0 | 1,13E-14 |
| Ácido Acético | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Acetaldeído | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Acetona | 2,09E-15 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Acetato de Etila | 1,49E-20 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Crotonaldeído | 1,23E-15 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Vazão Molar (kmol/hr) | | | | | |
| Água | 7821,094 | 0,348702 | 1,942879 | 30,43805 | 7788,364 |
| Etanol | 269,6449 | 2,685441 | 2,409099 | 224,2633 | 40,28698 |
| Metanol | 0,001738 | 6,89E-05 | 3,24E-06 | 0,000949 | 0,000717 |
| Propanol | 0,038309 | 8,51E-11 | 0,000187 | 4,03E-08 | 0,038122 |
| Isopropanol | 0,0004 | 2,56E-06 | 2,11E-05 | 0,000377 | 6,56E-08 |
| Isobutanol | 1,38E-05 | 2,22E-19 | 1,38E-05 | 2,82E-15 | 2,17E-10 |
| Álcool Isoamílico | 1,83E-11 | 0 | 5,97E-14 | 0 | 1,82E-11 |
| Ácido Acético | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Acetaldeído | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Acetona | 5,52E-12 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Acetato de Etila | 2,59E-17 | 0 | 0 | 0 | 0 |

| | <i>PURIFIC</i> | <i>DESTRET</i> | <i>LEVFUSEL</i> | <i>PASTEUR</i> | <i>PFRET</i> |
|----------------------------------------|----------------|----------------|-----------------|----------------|--------------|
| Crotonaldeído | 2,69E-12 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Fração Molar | | | | | |
| Água | 0,966668 | 0,114923 | 0,446413 | 0,119504 | 0,994849 |
| Etanol | 0,033327 | 0,885053 | 0,553535 | 0,880491 | 0,005146 |
| Metanol | 2,15E-07 | 2,27E-05 | 7,43E-07 | 3,73E-06 | 9,15E-08 |
| Propanol | 4,73E-06 | 2,80E-11 | 4,30E-05 | 1,58E-10 | 4,87E-06 |
| Isopropanol | 4,95E-08 | 8,42E-07 | 4,84E-06 | 1,48E-06 | 8,38E-12 |
| Isobutanol | 1,71E-09 | 7,33E-20 | 3,17E-06 | 1,11E-17 | 2,78E-14 |
| Álcool Isoamílico | 2,26E-15 | 0 | 1,37E-14 | 0 | 2,33E-15 |
| Ácido Acético | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Acetaldeído | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Acetona | 6,82E-16 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Acetato de Etila | 3,21E-21 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Crotonaldeído | 3,33E-16 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Vazão Vol. Líq. a 20°C (cum/hr) | | | | | |
| Água | 141,1707 | 0,006294 | 0,035069 | 0,549407 | 140,58 |
| Etanol | 15,68597 | 0,156219 | 0,140144 | 13,046 | 2,343602 |
| Metanol | 7,01E-05 | 2,78E-06 | 1,30E-07 | 3,83E-05 | 2,89E-05 |
| Propanol | 0,002857 | 6,35E-12 | 1,39E-05 | 3,01E-09 | 0,002843 |
| Isopropanol | 3,05E-05 | 1,95E-07 | 1,61E-06 | 2,87E-05 | 5,01E-09 |
| Isobutanol | 1,27E-06 | 2,05E-20 | 1,27E-06 | 2,60E-16 | 2,00E-11 |
| Álcool Isoamílico | 1,98E-12 | 0 | 6,48E-15 | 0 | 1,98E-12 |
| Ácido Acético | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Acetaldeído | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Acetona | 4,08E-13 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Acetato de Etila | 2,56E-18 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Crotonaldeído | 2,23E-13 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Fração Vol. Líq. a 20°C | | | | | |
| Água | 0,899981 | 0,038729 | 0,200131 | 0,040411 | 0,983583 |
| Etanol | 0,1 | 0,961253 | 0,799772 | 0,959584 | 0,016397 |
| Metanol | 4,47E-07 | 1,71E-05 | 7,45E-07 | 2,82E-06 | 2,02E-07 |
| Propanol | 1,82E-05 | 3,90E-11 | 7,96E-05 | 2,21E-10 | 1,99E-05 |
| Isopropanol | 1,95E-07 | 1,20E-06 | 9,17E-06 | 2,11E-06 | 3,50E-11 |
| Isobutanol | 8,12E-09 | 1,26E-19 | 7,27E-06 | 1,91E-17 | 1,40E-13 |
| Álcool Isoamílico | 1,26E-14 | 0 | 3,70E-14 | 0 | 1,38E-14 |
| Ácido Acético | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Acetaldeído | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Acetona | 2,60E-15 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Acetato de Etila | 1,63E-20 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Crotonaldeído | 1,42E-15 | 0 | 0 | 0 | 0 |

Apêndice 6

Coluna Demetiladora

| | <i>PASTEUR</i> | <i>DESTDEME</i> | <i>NEUTRO</i> |
|------------------------------|----------------|-----------------|---------------|
| Temperatura (°C) | 78,15353 | 78,1435 | 78,15377 |
| Pressão (bar) | 1,01325 | 1,01325 | 1,01325 |
| Fração de Vapor | 0 | 0 | 0 |
| Vazão Molar (kmol/hr) | 254,7027 | 1,97547 | 252,7273 |
| Vazão Mássica (kg/hr) | 10880 | 85 | 10795 |
| Vazão Volumetrica (cum/hr) | 15,13714 | 0,118446 | 15,0187 |
| Entalpia (MMkcal/hr) | -16,5447 | -0,12826 | -16,4165 |
| Vazão Mássica (kg/hr) | | | |
| Água | 548,3501 | 3,849632 | 544,5004 |
| Etanol | 10331,6 | 81,12002 | 10250,48 |
| Metanol | 0,030423 | 0,030341 | 8,19E-05 |
| Propanol | 2,42E-06 | 6,51E-12 | 2,42E-06 |
| Isopropanol | 0,022629 | 1,19E-05 | 0,022618 |
| Isobutanol | 2,09E-13 | 0 | 0 |
| Álcool Isoamílico | 0 | 0 | 0 |
| Ácido Acético | 0 | 0 | 0 |
| Acetaldeído | 0 | 0 | 0 |
| Acetona | 0 | 0 | 0 |
| Acetato de Etila | 0 | 0 | 0 |
| Crotonaldeído | 0 | 0 | 0 |
| Fração Mássica | | | |
| Água | 0,0504 | 0,04529 | 0,05044 |
| Etanol | 0,949595 | 0,954353 | 0,949558 |
| Metanol | 2,80E-06 | 0,000357 | 7,59E-09 |
| Propanol | 2,23E-10 | 7,66E-14 | 2,24E-10 |
| Isopropanol | 2,08E-06 | 1,40E-07 | 2,10E-06 |
| Isobutanol | 1,92E-17 | 0 | 0 |
| Álcool Isoamílico | 0 | 0 | 0 |
| Ácido Acético | 0 | 0 | 0 |
| Acetaldeído | 0 | 0 | 0 |
| Acetona | 0 | 0 | 0 |
| Acetato de Etila | 0 | 0 | 0 |
| Crotonaldeído | 0 | 0 | 0 |
| Vazão Molar (kmol/hr) | | | |
| Água | 30,43805 | 0,213687 | 30,22437 |
| Etanol | 224,2633 | 1,760836 | 222,5025 |
| Metanol | 0,000949 | 0,000947 | 2,56E-06 |
| Propanol | 4,03E-08 | 1,08E-13 | 4,03E-08 |
| Isopropanol | 0,000377 | 1,98E-07 | 0,000376 |
| Isobutanol | 2,82E-15 | 0 | 0 |
| Álcool Isoamílico | 0 | 0 | 0 |
| Ácido Acético | 0 | 0 | 0 |
| Acetaldeído | 0 | 0 | 0 |
| Acetona | 0 | 0 | 0 |
| Acetato de Etila | 0 | 0 | 0 |

| | <i>PASTEUR</i> | <i>DESTDEME</i> | <i>NEUTRO</i> |
|----------------------------------------|----------------|-----------------|---------------|
| Crotonaldeído | 0 | 0 | 0 |
| Fração Molar | | | |
| Água | 0,119504 | 0,10817 | 0,119593 |
| Etanol | 0,880491 | 0,89135 | 0,880406 |
| Metanol | 3,73E-06 | 0,000479 | 1,01E-08 |
| Propanol | 1,58E-10 | 5,49E-14 | 1,60E-10 |
| Isopropanol | 1,48E-06 | 1,00E-07 | 1,49E-06 |
| Isobutanol | 1,11E-17 | 0 | 0 |
| Álcool Isoamílico | 0 | 0 | 0 |
| Ácido Acético | 0 | 0 | 0 |
| Acetaldeído | 0 | 0 | 0 |
| Acetona | 0 | 0 | 0 |
| Acetato de Etila | 0 | 0 | 0 |
| Crotonaldeído | 0 | 0 | 0 |
| Vazão Vol. Líq. a 20°C (cum/hr) | | | |
| Água | 0,549407 | 0,003857 | 0,54555 |
| Etanol | 13,046 | 0,102433 | 12,94357 |
| Metanol | 3,83E-05 | 3,82E-05 | 1,03E-07 |
| Propanol | 3,01E-09 | 8,08E-15 | 3,01E-09 |
| Isopropanol | 2,87E-05 | 1,51E-08 | 2,87E-05 |
| Isobutanol | 2,60E-16 | 0 | 0 |
| Álcool Isoamílico | 0 | 0 | 0 |
| Ácido Acético | 0 | 0 | 0 |
| Acetaldeído | 0 | 0 | 0 |
| Acetona | 0 | 0 | 0 |
| Acetato de Etila | 0 | 0 | 0 |
| Crotonaldeído | 0 | 0 | 0 |
| Fração Vol. Líq. a 20°C | | | |
| Água | 0,040411 | 0,036275 | 0,040444 |
| Etanol | 0,959584 | 0,963366 | 0,959554 |
| Metanol | 2,82E-06 | 0,000359 | 7,64E-09 |
| Propanol | 2,21E-10 | 7,60E-14 | 2,23E-10 |
| Isopropanol | 2,11E-06 | 1,42E-07 | 2,13E-06 |
| Isobutanol | 1,91E-17 | 0 | 0 |
| Álcool Isoamílico | 0 | 0 | 0 |
| Ácido Acético | 0 | 0 | 0 |
| Acetaldeído | 0 | 0 | 0 |
| Acetona | 0 | 0 | 0 |
| Acetato de Etila | 0 | 0 | 0 |
| Crotonaldeído | 0 | 0 | 0 |