



**Universidade Estadual de Campinas
Faculdade de Engenharia de Alimentos
Departamento de Engenharia de Alimentos**

AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DAS CONDIÇÕES DE DESTILAÇÃO DA CACHAÇA NA QUALIDADE DO PRODUTO FINAL

**Ms. Helena Finardi Álvares Scanavini
Orientador: Prof. Dr. Antonio J. A. Meirelles
Coorientador: Prof. Dr. André Ricardo Alcarde**

Tese apresentada à Faculdade de Engenharia de Alimentos – UNICAMP como parte dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Engenharia de Alimentos.

Campinas – SP
2010

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA FEA – UNICAMP

Sca61a Scanavini, Helena Finardi Álvares
Avaliação da influência das condições de destilação da cachaça na
qualidade do produto final / Helena Finardi Álvares Scanavini. --
Campinas, SP: [s.n], 2010.

Orientador: Antonio José de Almeida Meirelles
Co-orientador: André Ricardo Alcarde
Tese (doutorado) - Universidade Estadual de Campinas. Faculdade
de Engenharia de Alimentos.

1. Cachaça. 2. Destilação. 3. Simulação. 4. Qualidade. I.
Meirelles, Antonio José de Almeida. II. Alcarde, André Ricardo.
III. Universidade Estadual de Campinas.Faculdade de Engenharia de
Alimentos. IV. Título.

Título em inglês: Evaluation of the influence of the Cachaça distillation conditions in the quality
of the final product.

Palavras-chave em inglês (Keywords): Cachaça, Distillation, Simulation, Quality

Titulação: Doutor em Engenharia de Alimentos

Banca examinadora: Antonio José de Almeida Meirelles

Fernando Valadares Novaes

Luiz Fernando de Lima Luz Junior

Roberta Ceriani

Eduardo Augusto Caldas Batista

Programa de Pós Graduação: Programa em Engenharia de Alimentos

**Este exemplar corresponde à redação final da tese defendida por Helena Finardi
Alvares Scanavini, aprovado pela Comissão Julgadora em __/__/__.**

Prof. Dr. Antonio José de Almeida Meirelles
(Orientador)

Dr. Fernando Valadares Novaes
(Membro Titular)

Prof. Dr. Luiz Fernando de Lima Luz Junior
(Membro Titular)

Profa. Dra. Roberta Ceriani
(Membro Titular)

Prof. Dr. Eduardo Augusto Caldas Batista
(Membro Titular)

Prof. Dr. João Bosco Faria
(Membro Suplente)

Prof. Dr. José Guilherme L F Alves
(Membro Suplente)

Prof. Dr. Flávio Luíz Schmidt
(Membro Suplente)

*“Ler fornece ao espírito materiais para
o conhecimento, mas só o pensar faz
nosso o que lemos.”
(John Locke)*

Agradecimentos

Em especial ao Professor Antonio José A. Meirelles, por sua maravilhosa e paciente orientação, confiança e ensinamentos proporcionados.

Aos meus queridos pais, Mirian e João Roberto, pelo carinho, apoio e incentivo. Não tenho palavras para expressar minha gratidão. Ao meu irmão, Dudu, pelo companheirismo e momentos de descontração. Ao Neto, por sua constante companhia e amor, tanto nos bons, como nos maus momentos. Obrigada por estarem sempre ao meu lado.

Aos companheiros e amigos do EXTRAE, Iride, Hugo, Andrea, Maitê, Natália, Guilherme, Rodrigo, Thiago, Klicia, Simone, Erika pela convivência e momentos de distração. E aos amigos Losi, Mariana, Roberta e Marcelo, pela amizade, solidariedade e estímulo.

As queridas amigas Renata, Lorena, Louise, Leila e Cris que começaram como companheiras de almoços e se transformaram em grandes amigas e até confidentes.

Aos meus queridos primos e amigos, Gabi, Aline, Lu, Fer, Pat, Ju, Lucila, entre tantos outros novos, que mesmo longe, me ajudaram muito nessa longa jornada.

À Paula Araujo de Souza, que veio a se tornar uma grande companheira de experimentos e principalmente uma grande amiga.

Ao Prof. André R. Alcarde, pela co-orientação e ensinamentos.

Ao Professor Luiz Fernando L. Luz Jr. pelos ensinamentos e eterna disponibilidade em ajudar.

Aos técnicos do laboratório, Barbara, Clere, Thomás e Felipe e também ao Carlão (Parreira), Ari e Márcio, por me auxiliarem sempre nos momentos de aperto.

Aos funcionários do laboratório de Açúcar e Álcool – ESALQ, Pedrinho, Sylvino e Rose pelos auxílios indispensáveis nos experimentos e análises.

À Prof. Adilma pelo empréstimo do alambique utilizado no trabalho.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP), pelo financiamento deste trabalho de pesquisa.

E a todos que, de alguma forma, contribuíram para a realização deste trabalho.

Índice Geral

Agradecimentos	v
Lista de Símbolos e Abreviaturas.....	xiii
Resumo	xv
Abstract	xvi
INTRODUÇÃO	1
1. Revisão Bibliográfica.....	2
1.1. Aguardente de Cana.....	2
1.2. Composição Qualitativa da Aguardente de Cana e da Cachaça.....	2
1.2.1. Etanol.....	4
1.2.2. Álcoois Superiores e Metanol	4
1.2.3. Compostos Carbonílicos.....	5
1.2.4. Ácidos Orgânicos	7
1.2.5. Ésteres.....	8
1.3. Destilação do Vinho e os Compostos Voláteis.....	8
1.4. O Processo de Destilação da Cachaça	12
1.4.1. Destilação Simples	12
1.4.2. Modelagem Matemática do Processo de Destilação em Batelada Simples.....	15
1.4.3. Simulação Computacional da Destilação em Batelada Simples	18
1.4.4. Destilação em Batelada com Refluxo.....	19
1.4.5. Simulação Computacional da Destilação em Batelada com Refluxo.....	21
2. Material e Métodos.....	24
2.1. Lista de Material utilizado.....	24
2.2. Procedimento Experimental	25
2.2.1. Destilação em Alambique Simples de 8 L de capacidade	25
2.2.1.1. Destilação de Vinho Alcoólico.....	25
2.2.1.2. Comportamento Térmico da Destilação em Alambique	26
2.2.1.3. Destilação de Cachaça Adulterada	28
2.2.2. Destilação sob os moldes de Produção de Conhaque.....	30
2.2.3. Destilação sob os moldes de Produção de <i>Whisky</i>	34
2.2.4. Análises Físico-Químicas das Amostras	35
2.3. Simulação Computacional	37
2.3.1. Perda de Calor e Geração de Refluxo.....	39
2.3.2. Transferência de Calor na Caldeira	44
2.3.3. Estudo da destilação em batelada com refluxo para a produção de cachaça.....	45
2.3.4. Simulação da destilação de cachaça tradicional em alambique simples e modificado	48
2.4. Propriedades Físico-Químicas.....	50
2.4.1. Calor Específico	51
2.4.2. Entalpia de Vaporização	51
2.4.3. Pressão de Vapor	52
2.4.4. Equilíbrio de Fases	52
3. Apresentação dos Resultados e Discussões.....	54
3.1 Experimentos em Alambique Simples de 8 L de capacidade.....	54

3.1.1. Destilação de Vinho Alcoólico.....	54
3.1.2. Comportamento Térmico da Destilação em Alambique	56
3.1.3. Destilação de Cachaça Adulterada	61
3.2. Estudo da Produção de Cachaça através de Diferentes Métodos de Destilação	73
3.2.1. Estudo da Destilação sob os moldes de Produção de Conhaque.....	73
3.2.2. Estudo da Destilação sob os moldes de Produção de <i>Whisky</i>	83
3.2.3. Comparação entre Equipamentos e Metodologias	90
3.3. Simulação Computacional da Destilação em Batelada Simples	94
3.3.1. Simulação da Destilação de Vinho Alcoólico e Comparação com Resultados Experimentais	94
3.3.2. Estudo do Refluxo	105
3.3.3. Estudo do Comportamento Térmico do Alambique Simples.....	109
3.3.4. Simulações das bidestações de conhaque e <i>whisky</i>	126
3.4. Simulação da destilação em batelada com refluxo em alambique modificado	136
3.5. Simulação da destilação de cachaça tradicional em alambique simples e modificado	150
Conclusões.....	165
Sugestões para trabalhos futuros	166
Referências Bibliográficas	167
ANEXO I – Tabelas com Resultados dos Experimentos com Vinho Alcoólico	174
ANEXO II – Tabelas com Resultados obtidos nos Experimentos com Água e Etanol: densidades e Q.....	175
ANEXO III – Resultados dos Experimentos M₁, M₂, M₃ e M₄.....	178
ANEXO IV – Composição e desvios dos Experimentos M₁, M₂, M₃ e M₄.....	182
ANEXO V – Composição, em fração mássica, das frações cabeça e coração, das simulações.....	191
ANEXO VI – Constantes e parâmetros para o programa de simulação da destilação em alambique modificado.....	193
ANEXO VII – Comparação entre simulações com fase vapor ideal e não ideal	195
ANEXO VIII – Figuras	198
ANEXO IX – Metodologia para a determinação do fator <i>f</i>.....	199

Índice de Tabelas

Tabela 1 - Teores máximos dos componentes da aguardente de cana	4
Tabela 2 – Limites determinados pela Legislação Brasileira e intervalos encontrados na literatura.....	29
Tabela 3 – Composição do vinho - Literatura	38
Tabela 4 – Composição dos vinhos experimentais.....	39
Tabela 5 – Geometrias e correlações usadas para o cálculo de h.....	42
Tabela 6 – Composição do vinho para simulação	49

Tabela 7 – Valores de Q_{com} e Q_{sem} , $h_{estimado}$ nos experimentos com água e etanol.....	61
Tabela 8 – Composição das cachaças adulteradas.....	62
Tabela 9 – Análise das vinhaças.....	73
Tabela 10 – Faixas de concentrações encontradas nas primeiras destilações em alambique modificado, sob a técnica de produção de conhaque.....	79
Tabela 11 - Faixas de concentrações encontradas nas primeiras destilações em alambique simples, sob a técnica de produção de conhaque.....	79
Tabela 12 - Composição das frações separadas na bidestilação em alambique modificado (B-IV), sob a técnica de produção de conhaque.....	81
Tabela 13 - Composição das frações separadas na bidestilação em alambique simples (C-IV), sob a técnica de produção de conhaque.....	81
Tabela 14 - Composição das frações separadas nas primeiras destilações e na bidestilação em alambique modificado, sob a técnica de produção de <i>whisky</i>	89
Tabela 15 - Composição das frações separadas nas primeiras destilações e na bidestilação em alambique simples, sob a técnica de produção de <i>whisky</i>	89
Tabela 16 – Valores de Etanol (%v/v) e Temperatura iniciais em todas as destilações realizadas.....	91
Tabela 17 – Composições da cachaça obtida em cada técnica estudada.....	92
Tabela 18 – Desvios Médios Absolutos obtidos nas simulações.....	96
Tabela 19 – Composição das frações experimentais e os limites na Legislação Brasileira para cachaça.....	101
Tabela 20 – Comparação entre as composições obtidas com as simulações, considerando ou não a presença de refluxo durante a destilação.....	107
Tabela 21 - Comparação entre as composições (w/w) obtidas com as simulações (1) $Q = 200$ J/s, (2) $Q = 700$ J/s, (3) $Q = 1000$ J/s.....	108
Tabela 22 – Valores de $Q_{médio}$, desvios padrões para $Q_{médio}$ e $UA_{aparente}$ calculados.....	109
Tabela 23 – Desvios Médios obtidos para Graduação Alcoólica nas simulações.....	113
Tabela 24 - Desvios Médios obtidos para Temperatura nas simulações.....	116
Tabela 25 – Desvios Médios obtidos para os compostos nas simulações.....	125
Tabela 26 – Média, Valores Máximos e Mínimos dos desvios (Tabela 15).....	125
Tabela 27 – Desvios Médios obtidos para Graduação Alcoólica nas simulações.....	128
Tabela 28 - Desvios Médios obtidos para Temperatura nas simulações.....	130
Tabela 29 – Desvios Médios obtidos para os compostos nas simulações.....	136
Tabela 30 – Desvios Médios para simulações com diferentes <i>holdups</i>	138
Tabela 31 – Desvios para os casos de $NT=1$ e $NT=2$	140
Tabela 32 – Desvio para as simulações da bidestilação <i>whisky</i>	143
Tabela 33 – Desvio para as simulações da bidestilação conhaque.....	144
Tabela 34 – Desvios para os compostos nas simulações.....	146
Tabela 35 – Dados e composição das frações na destilação de cachaça.....	158
Tabela 36 – Recuperação de etanol nas destilações.....	161
Tabela 37 – Composição dos novos cortes em alambique simples.....	162
Tabela 38 – Composição dos novos cortes em alambique modificado.....	163
Tabela 39 – Composição no Experimento n°01.....	174
Tabela 40 – Composição no Experimento n°02.....	174
Tabela 41 – Densidades medidas durante experimentos com etanol.....	175
Tabela 42 – Densidades médias e teores alcoólicos.....	175
Tabela 43 - Valores de Q_{com} e Q_{sem} obtidos nos experimentos com água.....	176
Tabela 44 - Valores de Q_{com} e Q_{sem} obtidos nos experimentos com etanol.....	177

Tabela 45 – Resultados do Experimento M ₁	178
Tabela 46 – Resultados do Experimento M ₂	179
Tabela 47 – Resultados do Experimento M ₃	180
Tabela 48 – Resultados do Experimento M ₄	181
Tabela 49 – Composição, em fração mássica, e desvios do Acetaldeído e Acetato de etila, em M ₁	182
Tabela 50 - Composição, em fração mássica, e desvios do n-propanol e Isobutanol, em M ₁	183
Tabela 51 - Composição, em fração mássica, e desvios do Álcool Isoamílico e Ácido Acético, em M ₁	184
Tabela 52 - Composição, em fração mássica, e desvios do Acetaldeído e Acetato de etila, em M ₂	185
Tabela 53 - Composição, em fração mássica, e desvios do n-propanol e Isobutanol, em M ₂	185
Tabela 54 - Composição, em fração mássica, e desvios do Álcool Isoamílico e Ácido Acético, em M ₂	186
Tabela 55 - Composição, em fração mássica, e desvios do Metanol, em M ₂	186
Tabela 56 - Composição, em fração mássica, e desvios do Acetaldeído e Acetato de etila, em M ₃	187
Tabela 57 - Composição, em fração mássica, e desvios do n-propanol e Isobutanol, em M ₃	187
Tabela 58 - Composição, em fração mássica, e desvios do Álcool Isoamílico e Ácido Acético, em M ₃	188
Tabela 59 - Composição, em fração mássica, e desvios do Metanol, em M ₃	188
Tabela 60 - Composição, em fração mássica, e desvios do Acetaldeído e Acetato de etila, em M ₄	189
Tabela 61 - Composição, em fração mássica, e desvios do n-propanol e Isobutanol, em M ₄	189
Tabela 62 - Composição, em fração mássica, e desvios do Álcool Isoamílico e Ácido Acético, em M ₄	190
Tabela 63 - Composição, em fração mássica, e desvios do Metanol, em M ₄	190
Tabela 64 - Composição, em fração mássica, dos cortes cabeça e cauda das simulações .	191
Tabela 65 – Composição, em fração mássica, dos novos cortes em alambique simples, com menor teor de ácido acético	191
Tabela 66 – Composição, em fração mássica, dos novos cortes em alambique modificado, com menor teor de ácido acético	192
Tabela 67 – Constantes.....	193
Tabela 68 – Dados de massa molar, densidade e constante de Racket	193
Tabela 69 – Parâmetros para cálculo de Cp°	194
Tabela 70 – Parâmetros para cálculo da pressão de vapor Pv	194

Índice de Figuras

Figura 1 - Alambique simples: (a) caldeira, (b) capitel ou domo, (c) alonga ou pescoço de cisne, (d) condensador, (e) saída de destilado.	12
Figura 2 – Alambique de três corpos: (a) caldeira de aquecimento, (b) caldeira de destilação, (c) caldeira de esgotamento.	14
Figura 3 – Esquema de destilação diferencial.	16

Figura 4 – Coluna de destilação em batelada.	21
Figura 5 – Esquema do alambique em escala laboratorial.	25
Figura 6 - Alambique simples termicamente isolado e sistema de aquecimento.	27
Figura 7 - Alambique simples utilizado na destilação em laboratório – ESALQ / USP.	32
Figura 8 – Alambique modificado – ESALQ / USP.	32
Figura 9 – Fluxograma do Método de acordo com a produção de conhaque.....	34
Figura 10 - Fluxograma do Método de acordo com a produção de <i>Scotch Malt Whisky</i>	35
Figura 11 – Esquema de destilação em batelada com refluxo e geometrias consideradas...	43
Figura 12 – Interior do condensador utilizado no alambique modificado.....	46
Figura 13 – Perfis de Graduação Alcoólica e Temperatura do Experimento n°01.	54
Figura 14 - Perfis de Graduação Alcoólica e Temperatura do Experimento n°02.	55
Figura 15 - Vazões, medidas em gmol/s, durante os Experimentos n°01 e 02.	56
Figura 16 - Alambique simples termicamente isolado e sistema de aquecimento.	57
Figura 17 – Perfil de temperatura de toda a destilação, para os experimentos com água. ...	58
Figura 18 - Perfil de temperatura de toda a destilação, para os experimentos com etanol...	58
Figura 19 – Vazões medidas, em mL/s, nos experimentos com água.	59
Figura 20 – Vazões medidas, em mL/s, nos experimentos com etanol.....	60
Figura 21 - Vazões medidas durante os experimentos M ₁ , M ₂ , M ₃ e M ₄	63
Figura 22 - Perfis de graduação alcoólica nas destilações M ₁ , M ₂ , M ₃ e M ₄	64
Figura 23 - Perfis de temperatura nas destilações M ₁ , M ₂ , M ₃ e M ₄	65
Figura 24 – Perfis do Acetaldeído nos experimentos M ₁ , M ₂ , M ₃ e M ₄	66
Figura 25 - Perfis do Acetato de etila nos experimentos M ₁ , M ₂ , M ₃ e M ₄	67
Figura 26 - Perfis da Acidez Volátil, em Ácido Acético nos experimentos M ₁ , M ₂ , M ₃ e M ₄	68
Figura 27 - Perfis do Isobutanol nos experimentos M ₁ , M ₂ , M ₃ e M ₄	69
Figura 28 - Perfis do Álcool Isoamílico nos experimentos M ₁ , M ₂ , M ₃ e M ₄	69
Figura 29 - Perfis do n-Propanol nos experimentos M ₁ , M ₂ , M ₃ e M ₄	70
Figura 30 - Perfis do Metanol nos experimentos M ₂ , M ₃ e M ₄	71
Figura 31 – Perfil do Metanol (em mg/L) e graduação alcoólica no experimento M ₄	72
Figura 32 – Perfil do Metanol, em mg / L, nos experimentos M ₂ , M ₃ e M ₄	72
Figura 33 - Vazões medidas durante os experimentos: (a) B-II, B-III e B-IV em alambique modificado e (b) C-I, C-II, C-III e C-IV em alambique simples.....	75
Figura 34 – Perfis experimentais de temperatura e graduação alcoólica das destilações simples realizadas nos alambiques modificado ((a), (b), (c)) e simples ((d), (e), (f)).	76
Figura 35 - Perfis de temperatura e graduação alcoólica em bidestações em alambiques simples e modificado.	77
Figura 36 - Condensador com cilindro interior, que gera refluxo natural.....	78
Figura 37- Vazões medidas durante os experimentos: (a) A -III e A-IV em alambique modificado e (b) D-I, D-II, D-III e D-IV em alambique simples.....	84
Figura 38 - Perfis experimentais de temperatura e graduação alcoólica das destilações simples realizadas nos alambiques modificado ((a), (b), (c)) e simples ((d), (e), (f)).	86
Figura 39 - Perfis de temperatura e graduação alcoólica em bidestações realizadas em alambiques simples e modificado.	87
Figura 40 – Perfis de perda de calor em cada teste para os experimentos n°01 e n°02.	95
Figura 41 – Perfis de Graduação Alcoólica acumulada: (a) Experimento n° 01;	97
Figura 42 - Perfis de Temperatura: (a) Experimento n° 01;.....	97
Figura 43 – Perfis de V e R: (a) Experimento n° 01 (b) Experimento n° 02.....	98

Figura 44 - Efeito do refluxo na concentração dos compostos mais e menos voláteis no líquido (vinho). Compostos mais voláteis: acetaldeído, metanol, etanol e acetato de etila. Compostos menos voláteis: propanol, água, isobutanol, ácido acético e álcool isoamílico.	100
Figura 45 – Perfis dos compostos no Experimento nº01: (a) fração cabeça; (b) fração coração; (c) fração cauda. Resultados da simulação do teste 4.	103
Figura 46 - Perfis dos compostos no Experimento nº02: (a) fração cabeça; (b) fração coração; (c) fração cauda. Resultados da simulação do teste 4.	104
Figura 47 – Perfis destilado acumulado experimentais e calculados pelo programa de simulação: (a) M ₁ e (b) M ₂	111
Figura 48 - Perfis de destilado acumulado experimentais e calculados pelo programa de simulação: (a) M ₃ e (b) M ₄	112
Figura 49 – Perfis de Graduação Alcoólica: (a) M ₁ e (b) M ₂	114
Figura 50 - Perfis de Graduação Alcoólica: (a) M ₃ e (b) M ₄	115
Figura 51 - Perfis de Temperatura: (a) M ₁ e (b) M ₂	119
Figura 52 - Perfis de Temperatura: (a) M ₃ e (b) M ₄	120
Figura 53 – Perfis do Acetaldeído experimental e nas simulações.	121
Figura 54 – Perfis do Acetato de etila experimental e nas simulações.	121
Figura 55 – Perfis do n-Propanol experimental e nas simulações.	122
Figura 56 – Perfis do Isobutanol experimental e nas simulações.	122
Figura 57 – Perfis do Álcool Isoamílico experimental e nas simulações.	123
Figura 58 – Perfis de Acidez Volátil, em teor de Ácido Acético, experimental e nas simulações. (Obs.: M ₁ não foi plotado devido à má qualidade dos dados experimentais, que foram desconsiderados – vide pág. 30, item 2.2.1.3).	123
Figura 59 – Perfis do Metanol experimental e nas simulações. (Obs.: M ₁ não foi plotado, pois não foi detectada a presença de metanol nas amostras experimentais).	124
Figura 60 – Perfis dos destilados acumulados experimentais e calculados pelo programa de simulação: (a) Bidestilação <i>Whisky</i> e (b) Bidestilação <i>Conhaque</i>	127
Figura 61 – Perfis de Graduação Alcoólica: (a) <i>Whisky</i> e (b) <i>Conhaque</i>	129
Figura 62 - Perfis de Temperatura: (a) <i>Whisky</i> e (b) <i>Conhaque</i>	131
Figura 63 – Perfis de Acetaldeído, em g/g: (a) <i>Conhaque</i> ; (b) <i>Whisky</i>	132
Figura 64 - Perfis de Acetato de etila, em g/g: (a) <i>Conhaque</i> ; (b) <i>Whisky</i>	132
Figura 65 - Perfis de n-Propanol, em g/g: (a) <i>Conhaque</i> ; (b) <i>Whisky</i>	133
Figura 66 – Perfis de Isobutanol, em g/g: (a) <i>Conhaque</i> ; (b) <i>Whisky</i>	133
Figura 67 – Perfis de Álcool Isoamílico, em g/g: (a) <i>Conhaque</i> ; (b) <i>Whisky</i>	134
Figura 68 – Perfis de Metanol, em g/g: (a) <i>Conhaque</i> ; (b) <i>Whisky</i>	134
Figura 69 – Perfis de Ácido Acético, em g/g: (a) <i>Conhaque</i> ; (b) <i>Whisky</i>	135
Figura 70 – Perfis de Ácido Acético, em mg / 100 mL AA: (a) <i>Conhaque</i> ; (b) <i>Whisky</i>	135
Figura 71 – Prato da coluna retificadora no alambique modificado.	137
Figura 72 – Perfis de D _{acumulado} para diferentes <i>holdups</i>	138
Figura 73 - Perfis de GL _{acumulada} para diferentes <i>holdups</i>	139
Figura 74 – Perfis de destilado acumulado, experimental e nas simulações.	140
Figura 75 – Perfis de graduação alcoólica acumulada, experimental e nas simulações.	141
Figura 76 – Perfis de Destilado acumulado obtidos nas simulações da bidestilação de <i>whisky</i>	142
Figura 77 – Perfis de Graduação Alcoólica acumulada obtidos nas simulações da bidestilação de <i>whisky</i>	143

Figura 78 – Perfis de Destilado acumulado obtidos nas simulações da bidestilação de conhaque.....	144
Figura 79 – Perfis de Graduação Alcoólica acumulada obtidos nas simulações da bidestilação de conhaque.....	145
Figura 80 – Perfis de $D_{\text{acumulado}}$, considerando os congêneres: (a) <i>whisky</i> e (b) conhaque.	146
Figura 81 – Perfis de $GL_{\text{acumulada}}$, considerando os congêneres: (a) <i>whisky</i> e (b) conhaque.	146
Figura 82 – Perfis de Acetaldeído: (a) <i>whisky</i> e (b) conhaque.	147
Figura 83 – Perfis de Acetato de etila: (a) <i>whisky</i> e (b) conhaque.	147
Figura 84 – Perfis de n-Propanol: (a) <i>whisky</i> e (b) conhaque.....	148
Figura 85 – Perfis de Álcool Isoamilico: (a) <i>whisky</i> e (b) conhaque.....	148
Figura 86 – Perfis de Isobutanol: (a) <i>whisky</i> e (b) conhaque.....	149
Figura 87 – Perfis de Ácido Acético: (a) <i>whisky</i> e (b) conhaque.	149
Figura 88 – Perfis de Metanol: (a) <i>whisky</i> e (b) conhaque.	150
Figura 89 – Perfis de $D_{\text{acumulado}}$ nas simulações das destilações em alambiques simples e modificado.	151
Figura 90 – Perfis de $GL_{\text{acumulada}}$ nas simulações das destilações em alambiques simples e modificado.	151
Figura 91 – Perfis de Acetaldeído nas simulações das destilações em alambiques simples e modificado.	152
Figura 92 – Perfis de Acetato de etila nas simulações das destilações em alambiques simples e modificado.	153
Figura 93 – Perfis de n-Propanol nas simulações das destilações em alambiques simples e modificado.	154
Figura 94 – Perfis de Álcool Isoamilico nas simulações das destilações em alambiques simples e modificado.	154
Figura 95 – Perfis de Isobutanol nas simulações das destilações em alambiques simples e modificado.	155
Figura 96 – Perfis de Metanol nas simulações das destilações em alambiques simples e modificado.	156
Figura 97 – Perfis de Ácido Acético nas simulações das destilações em alambiques simples e modificado.	157
Figura 98 – Variação do coeficiente de fugacidade do ácido acético.	195
Figura 99 – Perfis de ácido acético na bidestilação, para FV ideal e não ideal.....	196
Figura 100 - Perfis de ácido acético na destilação de M_2 , para FV ideal e não ideal.....	196
Figura 101 - Perfis de ácido acético, em fração molar, para FV ideal e não ideal.	197
Figura 102 – Localização dos termômetros no alambique e na resistencia elétrica.	198

Lista de Símbolos e Abreviaturas

A	Área na qual ocorre a transferência de calor, em m ²
AA	Álcool Anidro
cp_i°	Calor específico do componente i como um gás ideal
cp_i^l, Cp_L	Calor específico do componente i como líquido
D	Vazão molar do destilado, mol/h
$D_{\text{acumulado}}$	Quantidade de destilado acumulado, em gmol
GL	Gradação Alcoólica
h	Coefficiente de transferência de calor por convecção natural
HB	<i>Holdup</i> molar do refeedor, em mol
HD	<i>Holdup</i> molar do condensador / acumulador, em mol
H_L	Entalpia molar do líquido, em J/mol
HN	<i>Holdup</i> molar dos pratos, em mol
H_i e h_i	Entalpias molares do componente i nas fases líquida e vapor
H_V	Entalpia molar do vapor, em J/mol
ΔH_i^{vap}	Calor de vaporização do componente i na T_{ref}
i	Número do componente (1, nc)
j	Número do estágio (1, $NT + 2$)
K	Constante de equilíbrio líquido-vapor
L	Vazão molar de líquido, em mol/h; total de mols de líquido na caldeira
n	Número de estágio (1, $NT + 2$)
nc	Número de componentes na mistura
NT	Número de pratos, estágio da coluna
P_i	Pressão, em bar
P_v	Pressão de vapor
Q	Calor transferido para o alambique, em J/s
Q_C	Calor trocado no condensador, em J
Q_R, Q_{reb}	Calor transferido no refeedor, em J
RRE	Razão de refluxo
R	Refluxo de líquido em mols/tempo
T	Temperatura, em Kelvin ou °C
T_b	Temperatura de ebulição, em Kelvin ou °C

T_R	Temperatura da resistência de aquecimento, em Kelvin ou °C
T_{ref}	Temperatura de referência, em Kelvin ou °C
T_{sob}	Temperatura sob o alambique, em Kelvin ou °C
$UA_{aparente}$	Coefficiente global de transferência de calor aparente, em Wm^2
V	Vazão molar de vapor, em mol/h
V'	Taxa molar de vaporização, em mols/tempo
x_i	Composição do líquido em fração molar
y_i	Composição do vapor em fração molar
ρ	Densidade, em g/mL
γ_i	Coefficiente de atividade na fase líquida do composto i
ϕ_i	Coefficiente de fugacidade na fase vapor, do composto i

Resumo

A relevância da cachaça no agronegócio nacional é evidenciada pelo alto volume produzido, de 1,3 bilhão de litros/ano, volume que a coloca como o primeiro destilado mais consumido no Brasil e o terceiro no mundo. As exportações anuais correspondem a somente 1 % deste volume, indicando um grande potencial de crescimento no mercado internacional, que, nos últimos anos, tem aumentado a uma taxa de 10 %. Em vista deste mercado promissor, se faz necessário um estudo mais detalhado da destilação da aguardente de cana, visando melhorias na qualidade do produto final e também sua padronização a partir de variações nas condições de processamento, bem como na configuração dos equipamentos. Assim, neste trabalho foi realizado um estudo da destilação de cachaça, para avaliar os efeitos das condições de processo no produto final e em seus congêneres, tanto em uma destilação em alambique simples como em batelada com refluxo. O processo também foi estudado através da aplicação de um modelo transiente na simulação do processo de destilação de cachaça; e a validação do programa de simulação foi feita através da comparação com os resultados dos experimentos em laboratório, realizados nas mesmas condições de processo. Uma boa concordância foi obtida entre os resultados experimentais e as simulações, principalmente em termos de graduação alcoólica, temperatura e perfil de destilação de alguns compostos como acetato de etila e propanol. Grandes aprimoramentos foram feitos na simulação, como a possibilidade de cálculo da vazão de vaporização através de um coeficiente de transferência de calor experimental.

Palavras - chave: cachaça, destilação, simulação, qualidade.

Abstract

The relevance of the cachaça in the Brazilian agribusiness is evidenced by its high production volume of 1.3 billion liters per year, a volume that places it as the most consumed distillate in Brazil and the third in the world. Annual exports represent only 1% of the volume, indicating a great potential for growth in the international market that, in recent years, has increased at a rate of 10%. In view of this promising market, it is necessary a more detailed study of the distillation of this sugar cane spirit, aimed at improving the quality of the final product and also its standardization from variations in processing conditions and the characteristics of equipment. In this work a study of the distillation of cachaça was conducted in order to evaluate the effects of process conditions in the final product and its congeners, in a single step distillation and also in a batch distillation with reflux. The process was also studied by applying a transient model to simulate the process of distillation of cachaça; and the validation of the simulation program was made by comparing with the results of laboratory experiments, conducted on the same process conditions. A good agreement was obtained between the experimental results and simulations, especially in terms of alcohol content, temperature profiles and the distillation of some minor compounds, such as ethyl acetate and propanol. Improvements were made in the simulation program, such as the possibility of calculating the vaporization rate based on a experimental heat transfer coefficient.

Keywords: cachaça, distillation, simulation, quality.

INTRODUÇÃO

Este trabalho teve como objetivo o estudo de processos de destilação para a produção de cachaça, a partir de duas configurações distintas do equipamento: batelada com refluxo e alambique simples, utilizando simulação computacional e procedimento experimental.

A relevância da cachaça no agronegócio nacional é evidenciada pelos números do mercado deste produto nos últimos anos. Atualmente, a produção de cachaça é de 1,3 bilhão de litros/ano, volume que a coloca como o primeiro destilado mais consumido no Brasil e o terceiro no mundo. No Brasil, somente para a fabricação de cachaça, são produzidas cerca de 10 milhões de toneladas de cana-de-açúcar por ano, o que equivale a uma área plantada de 125 mil hectares. Com exportações anuais na ordem de apenas 1 % deste volume, verifica-se um grande potencial de crescimento no mercado internacional, que, nos últimos anos, tem aumentado a uma taxa de 10 %. De acordo com o Plano Brasileiro de Desenvolvimento da Cachaça (PBDAC, 2006), a meta de exportações para 2010 é atingir 40 milhões de litros/ano.

Em vista deste mercado promissor, se faz necessário um estudo mais detalhado da destilação da cachaça, visando melhorias na qualidade do produto final a partir de variações nas condições de processamento, bem como na configuração dos equipamentos.

Neste trabalho, foi realizado um estudo da aplicação de um modelo de destilação transiente na simulação do processo de destilação de cachaça, para avaliar os efeitos das condições de processo no produto final, tanto em uma destilação em alambique simples como em batelada com refluxo. A validação dos resultados do programa de simulação foi feita através da realização de experimentos em laboratório, nas mesmas condições de processo. Esta tese de doutorado está inserida no contexto do Projeto Temático “Equilíbrio de Fases e Processos de Separação de Misturas Graxas e Aquosas” (Processo Fapesp nº 05/53095 – 2). Os experimentos laboratoriais foram acompanhados pelo Prof. Dr. André Ricardo Alcarde, do Departamento de Agroindústria, Alimentos e Nutrição da ESALQ / USP, pesquisador do projeto temático, responsável pelo desenvolvimento de projetos relacionados à produção de cachaça e co-orientador desta tese.

1. Revisão Bibliográfica

1.1. Aguardente de Cana

De acordo com o Decreto nº 4851, de 02 de outubro de 2003, do Ministério da Agricultura (BRASIL, 2006), a aguardente de cana é uma bebida de graduação alcoólica de 38° a 54 °GL a 20 °C, obtida do destilado alcoólico simples de cana-de-açúcar ou da destilação do mosto fermentado de caldo de cana-de-açúcar, podendo ser adicionada de açúcares em até 6 g/L. A cachaça é a aguardente de cana produzida exclusivamente no Brasil, e sua graduação alcoólica varia entre 38 e 48 °GL, de acordo também com a Legislação Brasileira. Por essas definições, ambas são classificadas como bebida destilada ou fermento-destillada. Típico do Brasil, este destilado vem conquistando uma parcela crescente do mercado internacional de bebidas destiladas por ser considerada exótica e de sabor especial. Dentre os mercados de destino da cachaça figuram países como Alemanha, Estados Unidos, França. Em 2008 foram exportados 11,09 milhões de litros gerando uma receita de US\$ 16,41 milhões (IBRAC, 2009), o que representou um crescimento de 18% em valor e 20% em volume em relação a 2007, porém, isso corresponde a apenas 1 % do volume total produzido.

A produção nacional da cachaça é de 1,3 bilhão de litros/ano e tem se mantido praticamente constante nos últimos anos. Depois da cerveja, é a segunda bebida mais consumida. Deste volume produzido, 10 % têm origem artesanal, estando distribuídos entre 25 mil produtores (AMPAQ, 2006). Minas Gerais concentra a maior parte desta produção, enquanto que o Estado de São Paulo é o maior produtor de cachaça industrial. O preço de algumas marcas artesanais é até sessenta vezes maior do que o de aguardentes comercializadas sem a conotação de qualidade artesanal. A produção artesanal de aguardente de cana é realizada por produtores rurais, com pequena capacidade (10.000 a 200.000 litros por safra), sendo a destilação conduzida em alambiques intermitentes de cobre. O produto é bastante diferenciado daquele obtido em maior escala de produção com o uso de colunas de destilação em aço inoxidável (OLIVEIRA, 2001).

1.2. Composição Qualitativa da Aguardente de Cana e da Cachaça

Além de etanol e água, a aguardente é composta também de diversas substâncias orgânicas voláteis secundárias. Cada um destes compostos secundários combinados propicia o aroma global da bebida. A variação qualitativa destes componentes na cachaça é

que determina a aceitação do produto no mercado (YOKOYA, 1995). A classe mais abundante destes compostos são os álcoois superiores, produzidos juntamente com o etanol, durante a fermentação. Mesmo presentes em pequenas quantidades, diversos componentes da aguardente desempenham um papel chave no sabor das bebidas. Como exemplo, pode-se citar o papel dos ácidos orgânicos no aroma e compostos carbonílicos (acetaldeído e diacetil) no sabor da bebida. Ácidos orgânicos podem contribuir diretamente no aroma ou indiretamente, por estarem envolvidos na formação de ésteres. Compostos carbonílicos, como acetaldeído e diacetil, estarão presentes em pequenas concentrações, mas tendo um limiar de detecção sensorial (*threshold*) muito baixo, podem desempenhar um papel chave no sabor das bebidas.

As variações na composição da aguardente de cana podem ser influenciadas por diversos fatores como: qualidade da matéria prima utilizada, técnicas de extração do caldo, fermentação e tipo de destilação e maturação (YOKOYA, 1995). Em diversos aspectos, a fermentação é o fator determinante na formação dos componentes que proporcionam sabor à aguardente (MAIA, 1994), pois estes componentes são produtos das funções metabólicas das leveduras. Estes microrganismos também podem estar envolvidos na produção ou modificação de compostos sulfurados, que têm importância crítica no aroma e sabor das bebidas.

Os diversos componentes da aguardente podem ser agrupados de acordo com sua natureza química: álcoois superiores, ácidos graxos, ésteres e compostos carbonílicos. Os álcoois superiores (óleo fúsel), ácidos graxos e ésteres formam quantitativa e qualitativamente o maior grupo na fração de aroma volátil das bebidas alcoólicas, sendo que os álcoois superiores são os mais abundantes (Lehtonen & Jounela-Eriksson, 1983, citados por OLIVEIRA, 2001).

Os padrões de identidade e qualidade da aguardente de cana são definidos pela Instrução Normativa (IN) n°13, de 29 de junho de 2005 (BRASIL, 2006). O limite máximo dos principais componentes é apresentado na Tabela 1. Além destes compostos, na IN n°13 aparecem também os teores de outros contaminantes orgânicos como carbamato de etila, álcool sec-butílico, álcool n-butílico, e também contaminantes inorgânicos (chumbo e arsênio).

É importante ressaltar que uma bebida que atenda aos padrões exigidos pela Legislação pode não atender aos padrões de qualidade exigidos pelos consumidores.

A seguir, serão discutidas as principais características de cada uma destas classes de compostos.

Tabela 1 - Teores máximos dos componentes da aguardente de cana

Componente	Unidade	Limite	
		Mínimo	Máximo
Cobre	mg/L	-	5,0
Acidez volátil, em ácido acético	mg / 100 mL AA ^a	-	150
Ésteres, em acetato de etila	mg / 100 mL AA	-	200
Aldeídos, em aldeído acético	mg / 100 mL AA	-	30
Álcoois superiores ^b	mg / 100 mL AA	-	360
Furfural	mg / 100 mL AA	-	5
Metanol	mg / 100 mL AA	-	20
Acroleína	mg / 100 mL AA	-	5
Sacarose, em açúcar refinado, cristal, invertido ou glicose ^c	g / L	6,0	30,0
Extrato seco	g / L	-	6,0
Graduação alcoólica	% álcool etílico a 20°C	38	54

^a mg / 100 mL AA = mg / 100 mL de Álcool Anidro; ^b Álcoois superiores = (n-Propanol + i-Butanol + n-Butanol + i-Amílico + n-Amílico); ^c Adicionados após a destilação. Se a concentração de açúcares for maior que 6 g/L e até menor que 30 g/L, o produto deve ser designado como adoçado.

1.2.1. Etanol

O etanol é o maior constituinte orgânico volátil das bebidas, responsável pelo corpo da bebida. Em baixas concentrações tem apenas um leve odor e é excelente solvente para compostos odoríferos. Tem um leve sabor doce e abranda o ácido (AMERINE *et al.*, 1972).

1.2.2. Álcoois Superiores e Metanol

O grupo dos álcoois superiores ou óleo fúsel é quantitativamente o maior grupo que compõe o sabor em bebidas alcoólicas (NYKÄNEN, 1986). Este grupo é composto de álcoois alifáticos e aromáticos, formados pela ação das leveduras sobre aminoácidos. Os principais álcoois superiores produzidos são os álcoois alifáticos 1-propanol, isobutanol (2-metil-1-propanol), álcool amílico ativo (2-metil-1-butanol), álcool isoamílico (3-metil-1-butanol), glicerol e os álcoois aromáticos, dentre os quais o feniletanol é o mais importante (NYKÄNEN, 1986; MAIA, 1994). O álcool isoamílico é o álcool fúsel de maior concentração nas bebidas. Seu conteúdo é aproximadamente metade do total da fração de óleo fúsel das bebidas (OLIVEIRA, 2001).

Devido ao aroma característico, os álcoois superiores têm uma forte influência no sabor das bebidas destiladas. Segundo Nykänen & Nykänen (1991), o termo fúsel refere-se justamente ao sabor e ao cheiro de “queimado” destes álcoois. Os álcoois superiores, com três a cinco carbonos, apresentam odores característicos, tradicionalmente associados a bebidas destiladas. Acima de cinco carbonos, os álcoois tornam-se oleosos, sendo que alguns deles lembram o aroma de flores (MAIA, 1994).

Almeida & Barreto (1971) analisaram por cromatografia gasosa 60 amostras de aguardente de diversas regiões do Brasil e determinaram, quantitativa e qualitativamente, os álcoois superiores presentes nas amostras. Os autores verificaram que as aguardentes consideradas de boa qualidade apresentavam somente n-propanol, isobutanol e álcool isoamílico. As amostras de qualidade inferior apresentavam sempre um elevado teor de n-propanol, segundo Almeida & Barreto (1971). O mesmo tipo de observação com relação ao n-propanol foi relatado por Boza & Horii (1998).

O metanol é um álcool particularmente indesejável na aguardente. Sua ingestão, mesmo em doses muito pequenas, mas por longos períodos, pode causar intoxicação severa, levar à cegueira e até a morte (LAMIABLE *et al.*, 2004; GEROYIANNAKI *et al.*, 2007). Este composto é oxidado muito mais lentamente no corpo do que o etanol; Por um período de até dois dias, um terço do que foi ingerido ainda permanece no corpo humano. A origem deste álcool está associada à degradação da pectina, através da reação de hidrólise, durante a fermentação. A pectina é um polissacarídeo sempre presente na cana, embora em quantidade pequena (MAIA, 1994; ZOCCA *et al.*, 2007).

1.2.3. Compostos Carbonílicos

A fração mais volátil das bebidas alcoólicas é formada por compostos carbonílicos, como o diacetil e os aldeídos. Dentre estes compostos, o acetaldeído é o maior componente e geralmente constitui mais de 90 % do total de aldeídos contidos nas bebidas alcoólicas destiladas (NYKÄNEN, 1986).

Nascimento *et al.* (1997) identificaram em 56 amostras de aguardente nacional (artesanais e industriais), através de cromatografia líquida de alta performance (HPLC), os demais aldeídos presentes na aguardente de cana: formaldeído, 5-hidroximetilfurfural, metilfurfural, acroleína, furfural, propionaldeído, butiraldeído, benzaldeído, isovaleraldeído e n-valeraldeído.

A maior parte do acetaldeído e outros aldeídos alifáticos em vinhos e bebidas alcoólicas são subprodutos normais da fermentação alcoólica (NYKÄNEN, 1986). A quantidade de aldeídos aumenta durante o processo de maturação devido às reações de oxidação do álcool que ocorrem nesta etapa (LÉAUTÉ, 1990; NASCIMENTO *et al.*, 1997).

Compostos carbonílicos desempenham um papel importante no desenvolvimento de sabores. A acroleína (2-propenal), de propriedades lacrimejantes e odor pungente, é responsável pelo sabor apimentado em *whisky* (NYKÄNEN, 1986). O furfural e o 5-hidroxiacetilfurfural têm importância especial em bebidas destiladas, pois podem controlar a preservação das propriedades sensoriais durante a distribuição e estocagem das bebidas (NASCIMENTO *et al.*, 1997).

De modo geral, os aldeídos com até oito átomos de carbono, como por exemplo, acetaldeído (C₂H₄O), formaldeído (CH₂O), acroleína (C₃H₄O), benzaldeído (C₆H₆O) e furfural (C₅H₄O₂), têm aromas penetrantes, geralmente enjoativos, considerados indesejáveis em bebidas destiladas, sendo mais comumente encontrados. Já os aldeídos maiores, que contêm acima de dez átomos de carbono, apresentam aroma agradável (MAIA, 1994).

O baixo conteúdo de acetaldeído nas bebidas é freqüentemente associado a uma melhora na qualidade. Isso porque, a presença de aldeídos nas bebidas alcoólicas é comumente associada aos sintomas da conhecida “ressaca”: náusea, vômitos, inquietação, sudorese, confusão, queda da pressão sanguínea, aceleração dos batimentos cardíacos e dores de cabeça (NASCIMENTO *et al.*, 1997).

Os aldeídos saturados e insaturados são compostos muito reativos e vários aldeídos reagem com álcoois para formar acetais. A formação de acetais reduz o conteúdo de aldeídos livres nos destilados e conseqüentemente, os acetais formados podem suavizar o odor pungente causado pelos aldeídos. O aroma apimentado da acroleína em *whiskys* desaparece rapidamente, pois ela reage com álcool no destilado para formar acetal. O acetaldeído dietil acetal (1,1 dietoxietano) é o composto mais comum nas bebidas, dentre os acetais (NYKÄNEN & NYKÄNEN, 1991).

O diacetil e o 2,3-pentadiona são compostos aromatizantes muito comuns em vinhos e bebidas destiladas e são de grande importância para o aroma destas bebidas, pois são percebidos sensorialmente mesmo em baixas concentrações. Particularmente, o aroma

amanteigado do diacetil pode ser percebido em bebidas alcoólicas, enquanto que o 2,3-pentadiona tem menor importância para o sabor (NYKÄNEN, 1986).

1.2.4. Ácidos Orgânicos

Os ácidos orgânicos encontrados nas bebidas alcoólicas são componentes de um dos principais grupos de sabor. Dentre os ácidos orgânicos produzidos no processo de fermentação encontram-se os não voláteis como os oxiácidos (principalmente ácido pirúvico e 2-oxoglutarato), ácido L(-) málico, ácido succínico, ácido fumárico, entre outros.

Os ácidos graxos voláteis têm grande importância para o aroma de bebidas destiladas, apesar de sozinhos serem capazes apenas de aumentar razoavelmente a acidez. O termo acidez volátil refere-se a compostos que podem ser vaporizados com o etanol e a água e coletados no destilado, apesar de apresentarem ponto de ebulição mais alto do que o da água, como ácido acético, por exemplo (NYKÄNEN & NYKÄNEN, 1991).

O que acontece neste caso é que, embora os compostos tenham pontos de ebulição superiores ao da água, eles se tornam voláteis por consequência de seus coeficientes de atividade altos em soluções aquosas diluídas, uma característica comum das soluções aquosas de aromas, conforme foi comprovado por Bomben *et al.* (1973). Bomben *et al.* (1973) comprovou que a volatilidade relativa aumenta com o aumento da cadeia carbônica, porque a diminuição da pressão de vapor do componente é compensada pelo aumento de seu coeficiente de atividade quando diluído em água. E por isso, geralmente em sistemas aquosos diluídos, os componentes com temperatura de ebulição (T_b) elevada são mais voláteis que os componentes com menor T_b .

Boza & Horii (1988), analisando sensorialmente a qualidade de 16 amostras de aguardente, verificaram que a qualidade sensorial é inversamente proporcional à acidez volátil. Cleto (1997, *apud* Cassini, 2004) verificou que a adição de fubá de milho no processo fermentativo reduz a concentração de n-propanol e diminui a acidez total da aguardente, melhorando sua qualidade. Ele conclui que o amido de fubá tem efeito adsorvente sobre os ácidos graxos de cadeia curta presentes no meio de fermentação, reduzindo a acidez da aguardente.

A maioria dos ácidos presentes em bebidas destiladas é constituída de ácidos monocarboxílicos formados durante a fermentação. Na acidez volátil estão presentes os ácidos acético, láctico, fórmico, butírico, propiônico e outros em quantidades ínfimas (AMERINE *et al.*, 1972). O ácido acético é o principal ácido orgânico excretado pela

levedura no meio. Apesar de haver uma grande variação na proporção relativa de ácido acético nas diferentes bebidas, este ácido normalmente representa de 60 a 95 % da acidez total (NYKÄNEN & SUAMALAINEN, 1983). Ele é produzido pela oxidação do acetaldeído, com remoção de hidrogênio, na reação que é oposta à redução normal do acetaldeído a etanol (BERRY, 1995).

O ácido acético foi o ácido detectado em maior concentração em amostras analisadas por cromatografia por Nascimento *et al.* (1998). A concentração média deste ácido, dentre as 20 marcas comerciais de aguardente analisadas, foi de 99,2 mg/100 mL de álcool anidro. Os demais ácidos detectados (propiónico, isobutírico, butírico, isovalérico, valérico, isocapróico, caprótico, heptanóico, n-caprílico, n-cáprico, láurico, mirístico, palmítico) tiveram as concentrações médias entre 0,031 e 1,58 mg/100 mL de álcool anidro.

1.2.5. Ésteres

De modo geral, os ésteres são desejáveis porque são voláteis que favorecem o aroma da aguardente. Os ésteres são produtos da reação de álcoois com ácido acético. Assim, o acetato de etila, por exemplo, é formado a partir da reação deste ácido com o etanol.

O aroma dos ésteres é mais acentuado quando o álcool que os compõem é de baixa massa molar (por exemplo, o álcool etílico). Além disso, cada éster tem um aroma peculiar. Os acetatos de etila e de butila apresentam aroma frutado. O acetato de isoamila e o butirato de amila têm aroma de banana. Os acetatos de álcoois maiores têm aroma cítrico, mas menos pungente que os ésteres de álcoois menores (Riggot, 1989, citado por MAIA, 1994).

A maior produção de ésteres se dá durante a fermentação. No envelhecimento, estes compostos são produzidos a uma velocidade muito menor, o que requer vários meses e até anos, para equiparar-se com o teor produzido na fermentação (MAIA, 1994).

1.3. Destilação do Vinho e os Compostos Voláteis

O vinho é o produto resultante da fermentação do caldo de cana e possui uma composição complexa, apresentando componentes sólidos, líquidos e gasosos. Os principais componentes líquidos são representados por água e álcool (etanol) que somam mais de 99 % do total. Destes, o álcool compreende de 5 a 10 %, em volume, dependendo

da natureza do mosto. Além destes, estão presentes os ácidos, álcoois superiores, glicerol, aldeídos e ésteres (JANZANTTI, 2004).

Os componentes do vinho podem ser agrupados em duas parcelas: voláteis e não-voláteis. Os voláteis são representados por água, etanol, metanol, álcoois superiores, ácidos acético, ésteres e gás carbônico. Os não-voláteis ou fixos são constituídos de sólidos do mosto, células de levedura e bactérias, minerais e ácidos orgânicos e inorgânicos fixos (YOKOYA, 1995).

Os componentes voláteis do vinho possuem diferentes graus de volatilidade, o que possibilita a separação dos mesmos através da destilação. O destilado pode ser então dividido em três frações:

- Destilado de cabeça: fração formada pelos compostos mais voláteis (metanol, acetaldeído e acetato de etila), que corresponde às primeiras frações recolhidas na saída do alambique, com teor alcoólico superior a 60 °GL. Esta fração normalmente é descartada, por conter vários componentes de aroma que possuem um impacto sensorial negativo, tais como o acetaldeído e compostos sulfurados (CASSINI, 2004);

- Destilado de coração: é a porção destilada intermediária. Por apresentar a menor quantidade de substâncias indesejáveis, constitui-se na melhor fração do destilado, correspondendo à verdadeira aguardente. Os álcoois superiores, compostos presentes em maior quantidade nas bebidas destiladas e importantes para o *flavor*, tendem a destilar a partir da metade da destilação, estando presentes nesta fração coração. A vodka, que é um destilado recolhido com alta graduação alcoólica, possui níveis de álcoois superiores menores que outras bebidas recolhidas com grau alcoólico mais baixo (GUYMON, 1972);

- Destilado de cauda: também chamada de “água fraca” (*weak water*), é a última porção destilada, formada por compostos com pontos de ebulição maiores que 100 °C (quando puros). É obtida quando a destilação não é interrompida após a obtenção da aguardente. Ácidos como o capróico, caprílico e cáprico possuem aromas parecidos com o de sabão e estão concentrados nesta fração, que geralmente é descartada (CASSINI, 2004).

De acordo com Maia (1994), a separação entre as três frações do destilado pode ser feita através de “cortes”. Os critérios para os cortes são a temperatura dos vapores no domo do alambique (para o destilado de cabeça, com temperatura de até 75 °C, por exemplo) e o teor alcoólico do destilado (para encerrar a retirada do destilado de coração – acima de 70 °GL, para alguns produtores). Nesta etapa, a qualidade da aguardente depende

fundamentalmente da composição do vinho usado na destilação, da geometria adequada do alambique e da habilidade do operador para efetuar os cortes nos momentos adequados. Dentre os produtores de cachaça artesanal não há um critério específico para a separação das frações cabeça, coração e cauda. Além do critério da temperatura, alguns produtores desprezam de 5 a 10 % do volume estimado de destilado a ser obtido em função do teor de sólidos totais (°Brix) do caldo de cana ou mesmo o equivalente de 1 a 2 % do volume de vinho adicionado na caldeira do alambique (MAIA & CAMPELO, 2005; CARDOSO, 2006). Para a separação da fração cauda, alguns produtores interrompem a coleta da fração coração quando o destilado que está saindo do alambique atinge a graduação de 38 °GL; outros quando a fração coração estiver com uma concentração de 48 a 50 °GL.

Neste trabalho foi estudada uma forma de se conduzir a destilação estudada por Leauté (1990). O autor descreve o processo de destilação de conhaque e a partir dele, classifica os compostos voláteis do vinho em 5 grupos. No processo descrito por Leauté (1990), em uma primeira batelada, o produto é fracionado em três partes: cabeça, coração (*brouillis*) e cauda. A cabeça e a cauda são redestilados na batelada seguinte. O *brouillis* é redestilado e, do produto desta segunda destilação, são obtidas quatro frações: cabeça, coração 1 (conhaque), coração 2 (produtos secundários) e cauda. A cabeça e a cauda são acrescentadas ao vinho e redestiladas na primeira destilação. Os produtos secundários são redestilados juntamente com o *brouillis* na segunda destilação¹.

De acordo com Leauté (1990), na primeira destilação, os compostos voláteis podem ser divididos em cinco grupos:

Tipo 1: Componentes que destilam primeiro, ou seja, tem baixo ponto de ebulição e são solúveis em álcool. A maioria é separada no início da destilação e sua concentração é muito alta na fração cabeça e no início da fração coração. O acetaldeído ($T_b = 21\text{ °C}$) e acetato de etila ($T_b = 77\text{ °C}$) estão incluídos nesse grupo.

Tipo 2: Tem ponto de ebulição relativamente alto e podem ser completa ou parcialmente solúveis em álcool. São integrantes deste grupo os ácidos graxos e ésteres de ácidos graxos: caprilato de etila ($T_b = 208\text{ °C}$), caprato de etila ($T_b = 244\text{ °C}$), laurato de etila ($T_b = 269\text{ °C}$), caproato de etila ($T_b = 166,5\text{ °C}$) e acetato de isoamila ($T_b = 137,5\text{ °C}$). São separados desde o início da destilação, e alguns no meio da fração coração.

¹ O fluxograma é apresentado no item 2.1.2, na Figura 9, pois este processo foi realizado durante o trabalho.

Tipo 3: Os componentes deste grupo estão presentes nas frações cabeça e coração. Têm ponto de ebulição menor que 200 °C, são solúveis em álcool e completa ou parcialmente solúveis em água. O metanol ($T_b = 64,6$ °C) e os álcoois superiores: 1-propanol, isobutanol, 2-metil-butanol e 3-metil - butanol constituem este grupo.

Tipo 4: Começam a destilar a partir da metade da fração coração. Tem ponto de ebulição maior que o da água e são solúveis ou parcialmente solúveis em água. São exemplos: ácido acético ($T_b = 117$ °C), 2-feniletanol, lactato de etila e succinato de dietila.

Tipo 5: Compostos com alto ponto de ebulição e muito solúveis em água. Começam a destilar na metade da fração coração. O furfural ($T_b = 167$ °C) faz parte deste grupo e sua concentração aumenta a partir do meio da fração coração até a cauda.

O processo de destilação altera as características sensoriais das bebidas alcoólicas, uma vez que influencia as quantidades absolutas e relativas dos compostos voláteis. A composição dos destilados é determinada por muitos fatores, incluindo o tipo de destilador, o grau de purificação e a seleção das frações tomadas para inclusão na bebida destilada (YOKOYA, 1995).

Além de ser um processo de seleção e concentração de componentes voláteis responsáveis pelas características específicas da bebida, o aparelho de destilação funciona também como um reator. Alguns componentes do mosto fermentado podem sofrer transformações químicas durante o aquecimento e, desta forma, afetar a qualidade da aguardente (GUYMON, 1974; MAIA, 1994). Algumas destas reações são conhecidas. São elas: hidrólise, esterificação, acetalização, reações com o cobre, produção de furfural e reações de Maillard (reações entre o açúcar e compostos amino).

A redução de compostos sulfurados catalisada pelo cobre é uma reação de grande importância para a qualidade da aguardente, uma vez que estes compostos exercem um papel sensorialmente negativo (FARIA *et al.*, 1993; ISIQUE *et al.*, 1998). Uma fração muito pequena dos compostos sulfurados presente no vinho corresponde ao gás sulfídrico, que é eliminado facilmente durante a destilação. No entanto, a outra fração, correspondente às mercaptanas (compostos sulfurados com o grupo funcional – SH) mesmo em baixas concentrações, confere ao destilado um aroma desagradável. Para que a reação de redução ocorra é essencial a presença de cobre no domo do alambique, uma vez que o íon cúprico (do azinhavre) catalisa a oxidação das mercaptanas, convertendo-as em sulfetos e dissulfetos e minimizando sua ocorrência na bebida destilada (MAIA, 1994).

1.4. O Processo de Destilação da Cachaça

1.4.1. Destilação Simples

Yokoya (1995) descreve dois processos de destilação de vinho: simples e sistemática (ou metódica). A primeira é feita em aparelhos que operam em batelada e a segunda, nos que operam de forma contínua (colunas de destilação). A destilação simples é utilizada pelos pequenos produtores, enquanto que a destilação contínua é encontrada em destilarias de médio e grande porte. Neste trabalho foram investigados o processo de destilação simples e as possibilidades de aperfeiçoá-lo.

A destilação simples é conduzida em um alambique de construção simples, mostrado na Figura 1.

Os alambiques podem ter corpo simples (cebolão) ou três corpos. O alambique simples não permite um bom esgotamento do vinho e em condições normais de operação pode fornecer cachaça rica em componentes secundários.

O alambique de corpo simples (Figura 1) é formado por uma caldeira de forma variável, onde é colocado o vinho a ser destilado. O aquecimento pode ser a fogo direto ou por meio de serpentina a vapor. Na parte superior da caldeira, encontra-se o capitel (ou doma ou elmo) de forma e tamanho variáveis, seguindo-se uma tubulação (alonga ou tubo de condensação) que se prolonga na forma de serpentina através do condensador.

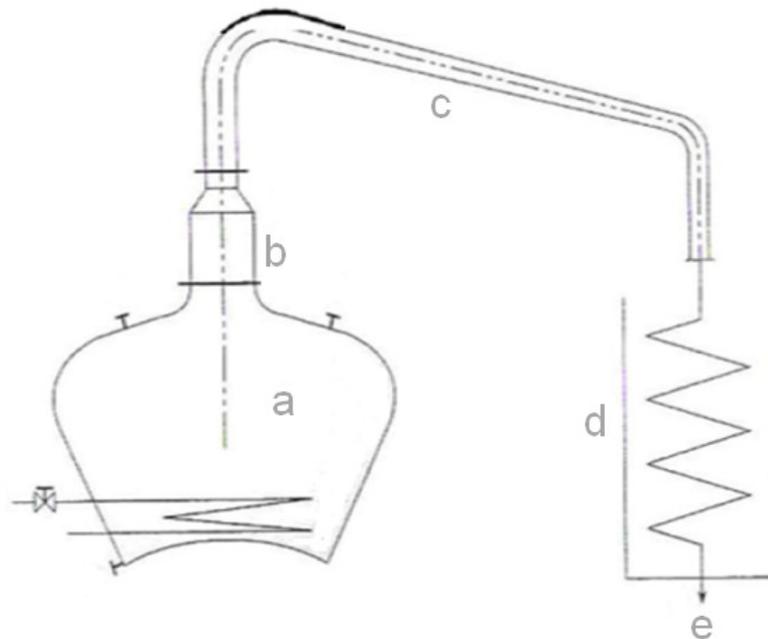


Figura 1 - Alambique simples: (a) caldeira, (b) capitel ou domo, (c) alonga ou pescoço de cisne, (d) condensador, (e) saída de destilado.

A operação do aparelho consiste em alimentá-lo com o vinho até aproximadamente cerca de 2/3 do volume total. Inicia-se então o processo de aquecimento do vinho até o início da destilação. A partir daí começa a condensação do vapor.

O ciclo deste aparelho é geralmente longo, havendo maior consumo de água e combustível. O controle de aquecimento é fundamental para obter um bom rendimento em aguardente.

O cobre parece ser o melhor material de construção do alambique. É um material maleável, bom condutor de calor, resistente à corrosão (LÉAUTÉ, 1990) e ainda promove as reações de remoção dos compostos sulfurados.

Faria *et al.* (1993) realizaram experimentos em quatro tipos de alambique: alambique de cobre, alambique de aço inoxidável, alambique de alumínio com dispositivo de cobre localizado no capitel do alambique e em alambique de alumínio sem o dispositivo de cobre. As amostras foram submetidas a análises para quantificar o teor de enxofre e também a análise sensorial. Os resultados mostraram que o cobre reduziu os teores de enxofre, tanto no alambique de cobre como no alambique de alumínio com dispositivo de cobre. Análises sensoriais destas amostras mostram que as mesmas foram consideradas de melhor qualidade. É importante ressaltar que o cobre deve estar presente na parte ascendente do alambique. O cobre presente na parte descendente do alambique aumenta o teor de cobre no destilado (FARIA & LOURENÇO, 1990).

O alambique de três corpos (Figura 2) oferece um produto de qualidade melhor do que o obtido no alambique de corpo simples. Além disso, permite melhor esgotamento do vinho, consome menos água de resfriamento e combustível. É utilizado em algumas destilarias de porte médio.

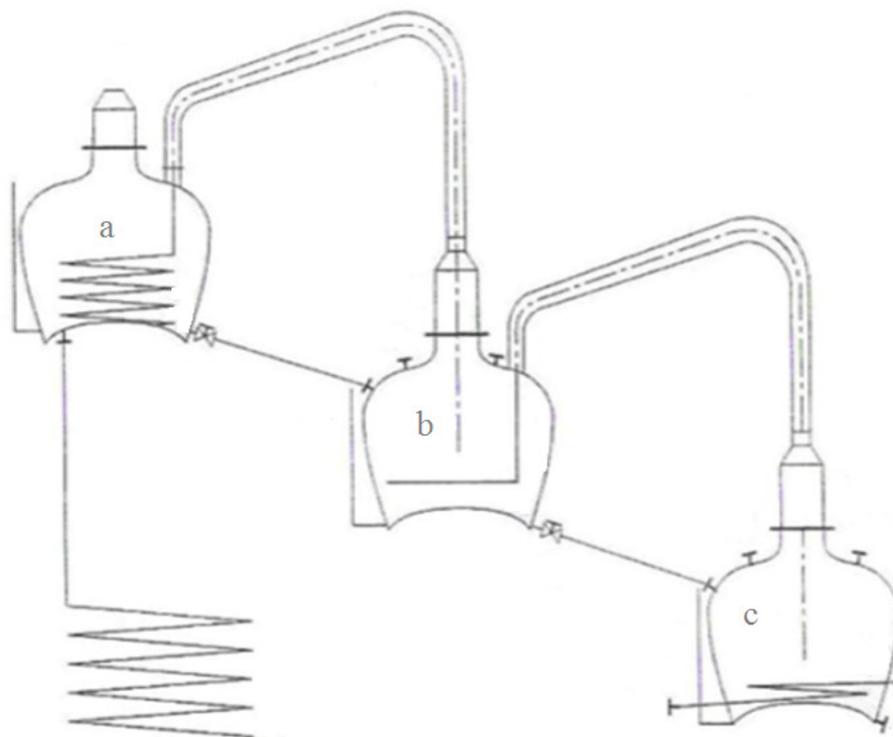


Figura 2 – Alambique de três corpos: (a) caldeira de aquecimento, (b) caldeira de destilação, (c) caldeira de esgotamento.

É constituído de três caldeiras de forma variável, situadas em planos descendentes interligados por tubulações. A caldeira situada na parte inferior é denominada *caldeira de esgotamento*. Na sua parte superior, apresenta um capitel seguido de alonga que termina em uma serpentina perfurada no interior da caldeira do meio. Esta, denominada *caldeira de destilação*, possui também um capitel e uma alonga. Essa alonga termina em serpentina que passa pela terceira caldeira (sem perfurações) e segue para o condensador situado sob a mesma. O condensado é então recolhido na caixa de recepção. A terceira caldeira, denominada *aquecedor de vinho*, possui na sua parte superior uma abertura de vapores alcoólicos formados pelo aquecimento do vinho.

Para iniciar a operação, é feita a alimentação das três caldeiras através do *aquecedor de vinho*, até atingir os volumes de $2/3$ em cada unidade. Abre-se o vapor lentamente, permitindo a formação de vapores na *caldeira de esgotamento*, que irá borbulhar na *caldeira de destilação*, através da serpentina perfurada. Com isso, o vinho desta caldeira se aquece formando vapores que seguirão para a serpentina do vinho e finalmente para o condensador.

Durante esse trajeto, há condensação dos vapores, resultando no destilado que é recolhido na caixa de recepção. No início, a riqueza alcoólica do destilado é da ordem de 85

°GL, mas, com o empobrecimento de compostos voláteis nas caldeiras o destilado tem seu teor alcoólico reduzido.

Ao atingir 50 °GL na caixa de recepção, interrompe-se o aquecimento e o ciclo. Em seguida, esgota-se o vinhoto da *caldeira de esgotamento* e completa-se a mesma com o vinho da *caldeira de destilação*. A *caldeira de destilação* é cheia com vinho do *aquecedor* e o vinho novo é adicionado no aquecedor. O ciclo seguinte é iniciado com a introdução de vapor na *caldeira de esgotamento*.

Provavelmente efeitos similares em termos de qualidade do produto podem ser obtidos empregando uma destilação em batelada com refluxo, a qual teria as vantagens de menor consumo de energia e maior produtividade.

O refluxo pode ocorrer naturalmente na destilação em alambique simples, em função da condensação de vapor na região superior do equipamento, com parte do líquido retornando para a caldeira, e pode trazer vantagens para a destilação (MAIA, 1994). O refluxo aumenta com o aumento da quantidade de calor perdida na parte superior do alambique para o meio ambiente. Esta perda varia conforme a diferença de temperatura entre o meio externo e a parede, o tamanho da superfície disponível para efetuar esta troca térmica e ainda o coeficiente de transferência de calor global.

No caso do alambique simples, existem alguns recursos que favorecem a existência do refluxo: aumento do comprimento do domo, aumentando a distância a ser percorrida pelos vapores; estreitamento da saída dos vapores; aumento da relação área/volume do domo, para aumentar a troca de calor com o ambiente e, a introdução de um condensador parcial na parte superior do destilador, que recebe o nome de deflegmador. Do ponto de vista da teoria da separação dos compostos por destilação, a melhor solução é o emprego de um condensador com balão de refluxo, de forma que a vazão e a razão de refluxo tenham um controle acurado, como ocorre na batelada com refluxo. No entanto, deve-se notar que o emprego de refluxo significa uma alteração do alambique original e neste caso o processo não seria mais classificado como destilação diferencial ou batelada simples.

1.4.2. Modelagem Matemática do Processo de Destilação em Batelada Simples

Em uma batelada simples ou destilação diferencial, o líquido é carregado em uma caldeira que é aquecida. Inicia-se então a vaporização da carga e o vapor produzido é descarregado em um condensador, onde é condensado. O destilado é então recolhido na forma de líquido. A primeira porção de vapor será a mais rica no componente mais volátil.

Durante o decorrer do processo, o vapor vai se tornando mais pobre no componente mais volátil.

Um esquema simples de aparato de destilação em batelada é ilustrado na Figura 3.

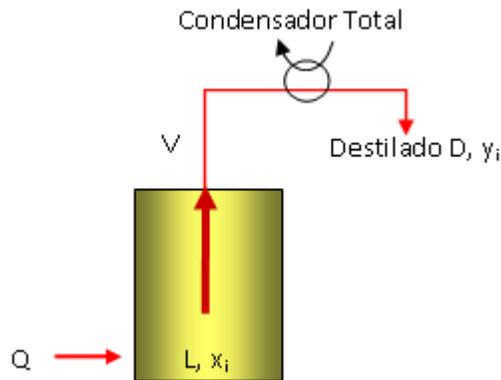


Figura 3 – Esquema de destilação diferencial.

Como a composição no alambique muda constantemente durante a destilação, este processo é naturalmente dinâmico, isto é, não pode ser modelado no estado estacionário (CERIANI & MEIRELLES, 2004, 2007). A composição do produto coletado após o condensador também varia com o tempo, então a composição do destilado é uma média de todo o material coletado. Com isso é possível considerar a destilação diferencial como uma seqüência de inúmeras e sucessivas vaporizações.

A quantidade de líquido dentro da caldeira e sua composição variam com o tempo, como mostram as Equações 1 (Global) e 2 (Componente):

$$\frac{dL}{dt} = -V \quad (1)$$

e

$$\frac{dLx_i}{dt} = -Vy_i \quad (2)$$

Onde: L é o total de mols de líquido na caldeira, V é a taxa de vaporização (mols/tempo), x_i é a fração molar do componente i no líquido e y_i é a fração molar do componente i no vapor.

A produção do destilado ao longo do tempo é dada pelas Equações 3 e 4:

$$\frac{dD}{dt} = V \quad (3)$$

$$\frac{dD_i}{dt} = Vy_i \quad (4)$$

Onde: D é o número total de mols do destilado e D_i corresponde ao número de mols do componente i .

A relação de equilíbrio que existe entre as fases líquida e vapor pode ser apresentada como na equação 7.

$$y_i = k_i \cdot x_i \Rightarrow y_i \cdot P = x_i \cdot \frac{\gamma_i \cdot f_i^o}{\phi_i} \quad (5)$$

Onde

$$f_i^o = P_i^{vp} \cdot \phi_i^{sat} \cdot POY \quad (6)$$

Onde f_i^o é a fugacidade no estado padrão, P é a pressão total, P_i^{vp} e ϕ_i^{sat} são, respectivamente, a pressão de vapor do composto i puro e o coeficiente de fugacidade do composto i puro, γ_i é o coeficiente de atividade na fase líquida do composto i , ϕ_i é o coeficiente de fugacidade na fase vapor, do composto i . POY é o fator de Poynting, que 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; neste caso POY é igual a 1,0.

Muitas expressões semi-empíricas têm sido propostas na literatura para relacionar os coeficientes de atividade (γ_i) à composição e temperatura da mistura. Todas estas expressões contêm parâmetros ajustáveis a dados experimentais, sendo que dois dos principais modelos sugeridos para o equilíbrio líquido-vapor são as equações NRTL (non-random, two-liquid) e UNIQUAC, cuja grande vantagem é permitir a extensão dos parâmetros obtidos pelo ajuste dos modelos a sistemas binários para o cálculo do equilíbrio em sistemas multicomponentes contendo os mesmos constituintes.

Desenvolvida por Renon & Prausnitz (1968), a equação NRTL é um modelo molecular expresso em termos de parâmetros binários, os quais são ajustados para dados de equilíbrio experimentais. É baseada no conceito de composição local, que estabelece que a composição do sistema nas vizinhanças de uma molécula dada não é igual à composição 'bulk' (ou global), por causa das forças intermoleculares. De acordo com Walas (1985), NRTL é muito apropriado para a predição do equilíbrio líquido – vapor de soluções aquosas.

Na literatura existem dados de equilíbrio de componentes presentes na cachaça (CALVAR *et al.*, 2005), assim como os parâmetros binários para a utilização da equação NRTL (VALDERRAMA *et al.*, 2002; FAÚNDEZ & VALDERRAMA, 2004).

Outra alternativa para a modelagem e predição do equilíbrio também vem sendo utilizada no EXTRAE (grupo de pesquisa do Laboratório de Extração, Termodinâmica Aplicada e Equilíbrio, no qual foi desenvolvido o presente trabalho) com sucesso (SCANAVINI, 2006; CERIANI, 2005). Trata-se do método de contribuição de grupos UNIFAC (UNIquac Functional-group Activity Coefficient) (FREDENSLUND *et al.*, 1977; TORRES, 1996; FORNARI *et al.*, 1994; GMEHLING *et al.*, 1993), que pode ser empregado com êxito na predição do equilíbrio em sistemas multicomponentes, como a cachaça.

1.4.3. Simulação Computacional da Destilação em Batelada Simples

Modelagem de processos e simulação computacional são ferramentas muito úteis no design e otimização de processos com contato líquido – vapor, como a destilação. Considerando que a simulação computacional depende de conhecimentos científicos, muitos desenvolvimentos podem ser alcançados em termos de qualidade dos produtos alimentares e bebidas, incorporando a complexidade destes sistemas rigorosos na modelagem matemática. Ao resolver um modelo, informações úteis sobre o comportamento dos componentes podem ser obtidas, melhorando os conhecimentos sobre o processo.

A simulação computacional de processos tem sido amplamente utilizada, já que permite a obtenção de dados de processo em diversas situações operacionais, que, muitas vezes, não poderiam ser investigadas em uma planta de processamento. Esta ferramenta computacional é uma forma de se estudar as alternativas do processamento, porque permite ajustes de entradas, de condições de operação e do projeto do equipamento que não poderiam ser feitos num processamento em escala industrial. Isto porque variações em condições de operação poderiam trazer alterações indesejáveis à rentabilidade do processo.

A simulação computacional pode ser usada para estudar o comportamento do processo em regime estacionário (Simulação Estática) ou em regime transiente (Simulação Dinâmica).

Como a destilação em batelada é um processo não estacionário, a Simulação Dinâmica é utilizada para calcular a composição do destilado ao longo do tempo. Isso é possível através da combinação das Equações 1, 2, 3, e 4 com a relação de equilíbrio

(Equação 5), um sistema que pode ser resolvido através de integração direta. Para isso, é necessário estimar as pressões de vapor dos componentes envolvidos na mistura a ser destilada (P_i^{VP}) e os coeficientes de atividade (γ_i).

No caso do modelo de destilação diferencial anteriormente apresentado (Equações 1 a 5), deve-se observar que se trata do algoritmo mais simples possível para descrever o processo. Note que neste caso a vazão de vapor V é um dado de entrada, que pode ser fixada pelo usuário do programa (SCANAVINI *et al.*, 2005).

Uma versão mais completa da modelagem do problema incorpora a dinâmica da transferência de calor (balanços de energia) na caldeira, calculando, de fato, a vazão de vapor formada, além de equações de balanços de massa, equilíbrio de fases. Considera também um refluxo por condensação parcial na parte superior do alambique (capitel ou domo). Os detalhes destas modificações são apresentados em Resultados e Discussão (item 3).

1.4.4. Destilação em Batelada com Refluxo

Como dito anteriormente, recebe o nome de refluxo a parte do vapor que condensa na região superior da coluna (ou alambique) e retorna em direção à caldeira. A utilização de uma coluna de destilação em batelada com refluxo para a produção da cachaça seria uma forma de melhorar o processo e também ter maior controle sobre a qualidade do produto final. Ao utilizar refluxo durante a destilação, acredita-se que se obtenha uma cachaça com uma qualidade superior, em termos de composição, pois certos contaminantes poderiam ser eliminados.

De acordo com Maia (1994), através de um refluxo eficiente deve-se conseguir:

- retirar o metanol na fração cabeça. Esta fração deve conter baixo teor de etanol, o que elimina a necessidade de seu reaproveitamento na destilação seguinte;
- retirar praticamente todo o etanol na fração coração, cujo teor alcoólico deve ser superior a 70°GL;
- retirar a fração cauda praticamente isenta de etanol e contendo a maior parte dos ácidos voláteis e álcoois superiores formados durante a fermentação. No vinhoto devem permanecer os ácidos orgânicos não voláteis, o furfural, sais minerais, dentre outros. Enfim, todos os compostos indesejáveis para o aroma e *flavor* da aguardente de cana de açúcar.

A operação de uma coluna de destilação em batelada envolve a separação da mistura colocada inicialmente em um pote e o fracionamento é feito até que uma certa

quantidade de produto seja destilada e se atinja o grau de pureza desejado. A composição do topo varia com o tempo durante a operação e um certo número de retiradas (cortes) de produto são feitas e analisadas. Alguns destes cortes constituem-se em produtos desejados; os outros em cortes intermediários fora de especificação, que podem ser estocados para futuras separações ou misturados com uma nova carga do processo e então separados. A fração residual do fundo pode ser ou não recuperada como produto final (LUZ JUNIOR, 1993).

Como mostra a Figura 4, uma coluna de destilação em batelada é composta pelos seguintes equipamentos:

- Refervedor, pote ou *reboiler*: equipamento no qual a mistura líquida a ser destilada é colocada, e onde será fornecido o calor necessário para o processo.
- Coluna de retificação colocada sobre o refervedor, que pode ser de pratos ou de recheio.
- Condensador acoplado à coluna.
- Tanques para que sejam estocados o produto final e os cortes realizados durante a operação da coluna.

A operação da coluna pode ser dividida em duas partes: partida ou “start-up” e período de produção.

A partida consiste da alimentação no pote e do aquecimento do material a ser destilado, seguido da formação dos acúmulos (*holdups*) nos pratos e no acumulador. A coluna segue em partida, operando com refluxo total (sem a retirada de destilado, todo o vapor do topo é condensado e retorna à coluna como refluxo), até atingir um estado estacionário (estado no qual as composições nos pratos tornaram-se iguais entre dois instantes) ou até que o destilado tenha a composição com a pureza especificada para o primeiro corte.

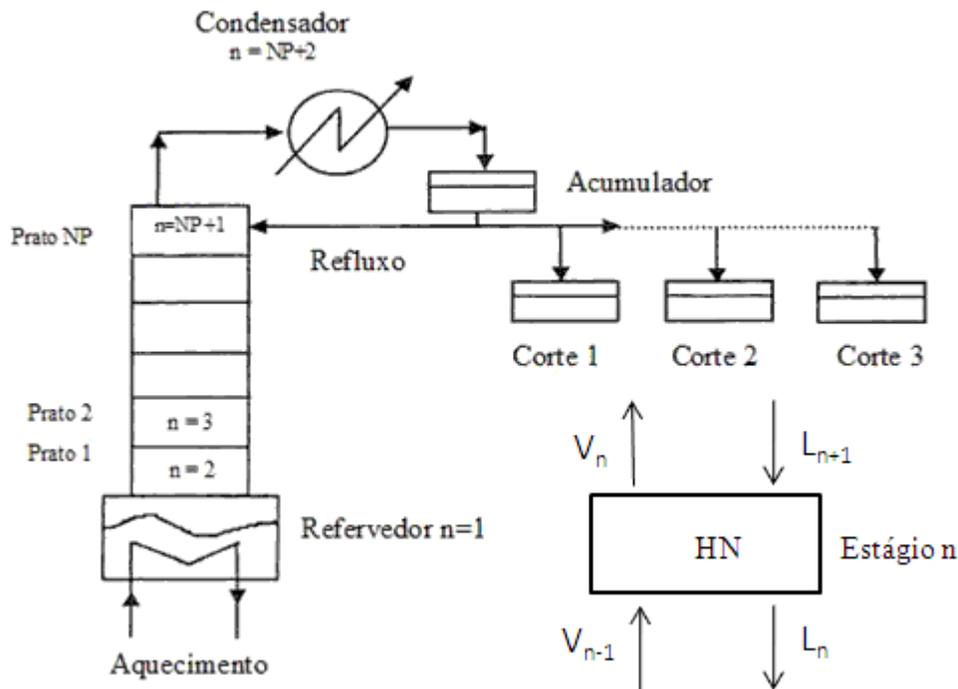


Figura 4 – Coluna de destilação em batelada.

Já o período de produção começa quando se inicia a retirada do destilado. Esta etapa está diretamente relacionada com a especificação do produto desejado. A operação da coluna nesta etapa de produção pode ser realizada de duas formas (SCHWATZER, 1988):

- Refluxo constante: a taxa de refluxo é mantida constante até que a composição do produto acumulado corresponda à pureza especificada.
- Refluxo variável: faz-se a coleta do destilado, cuja composição é mantida constante pela variação da razão de refluxo até que certa quantidade de produto seja estocada.

1.4.5. Simulação Computacional da Destilação em Batelada com Refluxo

Para que seja possível o estudo da destilação em batelada com refluxo, são necessárias equações de balanços de massa e de energia, além do equilíbrio de fases. Existem na literatura diversos modelos de simulação computacional para o processo em estudo. Para este estudo foi utilizado o modelo proposto por Luz Junior (1993), como uma formulação adequada do problema.

O modelo escolhido já foi utilizado em trabalhos anteriores com aromas e óleos essenciais (SCANAVINI, 2006; MEIRELLES *et al.*, 2009). É constituído por balanços de massa e também inclui outras contribuições consideradas importantes como os balanços de

energia, os *holdups* da coluna e o cálculo rigoroso do equilíbrio de fases líquido-vapor.

Porém, algumas suposições são feitas por Luz Junior (1993):

- *Holdup* do vapor é desprezível
- O processo é adiabático nos estágios
- Mistura perfeita dos componentes nos pratos
- Condensação total sem subresfriamento
- *Holdup* molar constante (pratos e condensador / acumulador)

As equações do modelo escolhidas são descritas abaixo. A nomenclatura das variáveis se encontra descrita na Lista de Símbolos e Abreviaturas.

a) Refervedor ($n = 1$)

Balanco de Massa global

$$\frac{dHB}{dt} = L_2 - V_1$$

Balanco de Massa por componente ($i = 1, nc$)

$$\frac{dx_{1,i}}{dt} = \frac{1}{HB} [-V_1 (K_{1,i} x_{1,i} - x_{1,i}) + L_2 (x_{2,i} - x_{1,i})]$$

Balanco de Energia

$$0 = Q_r - V_1 (H_{V_1} - H_{L_1}) + L_2 (H_{L_2} - H_{L_1}) - HB \frac{dH_{L_b}}{dt}$$

b) Pratos internos ($n = 2, NT+1$)

Balanco de Massa global

$$0 = V_{n-1} + L_{n+1} - V_n - L_n$$

Balanco de Massa por componente ($i = 1, nc$)

$$\frac{dx_{n,i}}{dt} = \frac{1}{HN} [V_{n-1} (K_{n-1,i} x_{n-1,i} - x_{n,i}) + L_{n+1} (x_{n+1,i} - x_{n,i}) - V_n (K_{n,i} x_{n,i} - x_{n,i})]$$

Balanco de Energia

$$\frac{dH_{L_n}}{dt} = \frac{1}{HN} [V_{n-1} (H_{V_{n-1}} - H_{L_2}) + L_{n+1} (H_{L_{n+1}} - H_{L_n}) - V_n (H_{V_n} - H_{L_n})]$$

c) Condensador / Acumulador ($N = NT + 2$)

Balanco de Massa Global

$$0 = V_{NT+1} - L_{NT+1} - D$$

Balanco de Massa por componente ($i = 1, nc$)

$$\frac{dx_{NT+1,i}}{dt} = \frac{V_{NT+1}}{HD} (K_{NT+1,i} x_{NT+1,i} - x_{NT+2,i})$$

Balanco de Energia

$$0 = V_{NT+1,I}(H_{Vnt+1} - H_{Lnt+2}) - HD \frac{dH_{LNT+2}}{dt} - Q_c$$

d) Outras equações que incluem o equilíbrio e relações definindo as propriedades termodinâmicas, como a entalpia.

A grande dificuldade na simulação das colunas de destilação em batelada se encontra na resolução do sistema de equações diferenciais ordinárias e algébricas. Para a integração numérica do sistema de equações diferenciais ordinárias de 1ª ordem formado, foi empregado o método LSODAR (PETZOLD & HINDMARSH, 1987).

A destilação em batelada com refluxo foi estudada por Osório *et al.* (2004, 2005) para pisco, uma bebida destilada típica do Chile e do Peru. Os autores desenvolveram um programa para simular a destilação em batelada multicomponente do vinho para a obtenção de pisco, através da resolução de um sistema de equações diferenciais ordinárias, de maneira semelhante ao proposto por Luz Junior (1993). Através da metodologia gerada, associando a simulação computacional com técnicas de otimização, Osorio *et al.* (2005) chegaram a uma “receita” apropriada para a destilação de pisco, considerando as preferências de enologistas e também as melhores condições operacionais da coluna de destilação e posteriormente os autores validaram o modelo experimentalmente.

2. Material e Métodos

2.1. Lista de Material utilizado

- Água destilada
- Alambique de cobre em escala laboratorial com capacidade para 8 L
- Alambiques simples e com coluna retificadora, com capacidade para 35 L (ESALQ / USP)
- Balões volumétricos de diferentes volumes
- Cachaça comercial multidestillada
- Cromatografo Gasoso CG 17 A, da marca Shimadzu), com detector de ionização de chamas (FID), em uma coluna DB-WAX (30m x 0,25 mm x 0,25mm), com injetor automático AOC-20i
- Cromatógrafo Gasoso CG-037, equipado com uma coluna empacotada PAAC 3334-CG e um detector de ionização de chama (FID)
- Cronômetro
- Densímetro Anton Paar
- Destilador de arraste a vapor
- Etanol 96 % (Usina Éster)
- Micropipetas 100 – 1000 UL e 1000 – 5000 UL
- Reagentes Padrão Cromatográfico: acetaldeido, acetato de etila, isobutanol, n-propanol, álcool isoamilico, metanol e ácido acético (Merck S/A)
- Sistema Elétrico com resistência de aquecimento do alambique (MARCONI)
- Termômetro

2.2. Procedimento Experimental

2.2.1. Destilação em Alambique Simples de 8 L de capacidade

Os métodos apresentados a seguir descrevem os experimentos realizados em um alambique simples, de cobre, de escala laboratorial (8 L), mostrado na Figura 5.



Figura 5 – Esquema do alambique em escala laboratorial.

2.2.1.1. Destilação de Vinho Alcoólico

Para este estudo, foram realizadas duas destilações em laboratório, conduzidos com o apoio de Carlos Cassini, mestre em Engenharia de Alimentos pela UNICAMP, com experiência em destilação, utilizando, nos experimentos, vinhos de sua fábrica, a Cachaça Ipê (localizada em São João da Boa Vista, SP). O alambique, sem isolamento, foi aquecido por fogo direto, controlado manualmente por meio de uma válvula de injeção de gás. A intensidade foi controlada ao longo do processo de destilação, para evitar a formação de espuma que poderia contaminar o destilado e estragar o experimento. Após colocar o vinho na caldeira, a mistura a ser destilada foi aquecida até que a primeira gota de destilado foi recolhida depois do condensador. O tempo “zero” foi definido como o tempo em que a primeira gota de destilado se formou.

Durante os experimentos, as temperaturas de ebulição do vinho foram medidas em um intervalo de dois minutos através de um termômetro (± 0.1 °C) imerso no líquido. Os vapores formados no alambique foram condensados por contato indireto com um fluxo de água corrente e recolhidos como amostras de 50 mL, das quais se mediu o teor alcoólico. O tempo necessário para obter cada amostra foi registrado, o que permite medir as variações no fluxo de destilado durante todo o processo de destilação. Essa variação ocorreu devido

principalmente a mudanças na saída do gás de combustão. Como dito anteriormente, a válvula de saída do gás era aberta ou fechada de acordo com o decorrer da destilação, sempre evitando a formação de espuma, o que poderia estragar os experimentos.

Como procedimento usual em destilações de aguardentes, foram separadas as três frações: cabeça, coração e cauda. Durante os experimentos, as frações foram separadas nos seguintes tempos, respectivamente para os experimentos n° 01 e n° 02: as frações cabeça, correspondendo a 68 mL e 70 mL, após 2,9 e 8,5 minutos de destilação; as frações corações, ambas com 1,35 L, com 73,5 e 74 minutos, enquanto que as frações cauda, ambas com 150 mL, foram separadas com 80,7 e 80 minutos após o início da destilação (na qual o tempo foi definido como “zero”).

Com os resultados obtidos nestes experimentos, foi feito um estudo por simulação (item 2.3.1). Em virtude do que foi observado nessas simulações, que indicavam uma perda de calor pequena, com pouca influência do refluxo, decidiu-se estudar o comportamento térmico da destilação em alambique experimentalmente, para comprovar qual a real perda de calor.

2.2.1.2. Comportamento Térmico da Destilação em Alambique

Para estudar o comportamento térmico do alambique simples, foram realizados cinco experimentos em laboratório: (1) dois com água destilada; (2) dois com etanol 96 % v/v e (3) um com cachaça diluída, com aproximadamente 9 % v/v. A diferença entre os dois experimentos com água e etanol é que um dos experimentos foi conduzido normalmente, com o alambique em contato direto com o ar ambiente; enquanto que no segundo foi feito um isolamento térmico, utilizando-se uma manta térmica, de maneira a impedir a perda de calor do equipamento aquecido para o ambiente. O alambique coberto pelo isolamento é apresentado na Figura 6. É considerado que este isolamento realmente não permite qualquer troca de calor significativa do equipamento com o ambiente ao seu redor.

No caso do experimento com a cachaça, foram aproveitados os resultados obtidos com as cachaças adulteradas, descritos no item a seguir, somente com o alambique isolado termicamente.



Figura 6 - Alambique simples termicamente isolado e sistema de aquecimento.

Para o aquecimento do alambique foi adquirido um sistema de aquecimento através de uma resistência elétrica, como mostrado na Figura 6. Este sistema substituiu o uso do fogo direto para que fosse possível um maior controle sobre o aquecimento e consequente realização dos experimentos em laboratório, permitindo uma maior repetibilidade, o que não seria possível com o uso do fogo direto, uma vez que a chama de aquecimento varia de acordo com a quantidade de gás.

A temperatura da resistência térmica (T_R) foi estabelecida em 318°C . Esta temperatura para a realização dos experimentos foi determinada em testes preliminares, de forma que fosse obtida uma vazão ao menos semelhante à de uma destilação realizada em um alambique aquecido por fogo direto.

A escolha das soluções para o experimento foi feita considerando que tanto a água como o etanol aproximadamente 96 %v/v não sofreriam alterações de composição durante a destilação, isto é, qualquer amostra de destilado obtida teria a mesma composição. Isso para que não fosse necessária a análise da composição e qual a sua influência na destilação.

Durante os experimentos, foram medidas as vazões através do tempo para a obtenção de 50 mL de destilado. Essas vazões, em mL/s, foram transformadas em vazões molares (gmol ou kmol/s) e posteriormente em medidas de calor Q , em J/s, considerando valores de entalpia de vaporização (ΔH_V , em J/kmol) nas temperaturas de ebulição medidas

de cada solução, para que fosse possível o cálculo dos calores em cada experimento realizado.

Foram também feitas medidas de temperatura dentro do alambique (temperatura de ebulição da solução, T_b), assim como das temperaturas ambiente, da resistência (T_R) e também a temperatura sob a base do alambique ao longo da destilação (T_{sob}) – temperatura entre o fundo do alambique e a resistência elétrica (ver Figura 102 no ANEXO VIII). Esta temperatura representa a temperatura real de aquecimento do alambique pela resistência e foi comprovado ser diferente de 318 °C, que é a temperatura estabelecida para a resistência manter durante a destilação (T_R).

Com estes valores, é possível calcular um valor médio para o coeficiente de transferência de calor multiplicado pela área de transferência de calor ($UA_{aparente}$) para o fundo do alambique, isto é, calcular o coeficiente responsável pelo aquecimento do destilador para a vaporização da mistura. Para este cálculo, consideramos a temperatura de ebulição da mistura (T_b) e a temperatura sob o alambique (T_{sob}).

Para o cálculo do valor de $UA_{aparente}$, utilizou-se a seguinte equação:

$$Q = U * A * \Delta T \rightarrow UA = \frac{Q}{\Delta T} \quad (7)$$

Sendo que Q é o calor transferido (J/s) calculado pelo ΔH_v como explicado anteriormente, $U_{aparente}$ é o coeficiente global de transferência de calor (W), A é a área na qual ocorre a transferência de calor (m^2), e a diferença de temperatura $\Delta T = T_{sob} - T_b$.

Com estes resultados, foram feitas modificações no programa de simulação, utilizado nos trabalhos anteriores (CERIANI & MEIRELLES, 2004; SCANAVINI *et al.*, 2005), de forma a calcular a vazão de destilação, ao invés de ser necessário fornecer os valores de vazão experimental (item 2.3.2).

2.2.1.3. Destilação de Cachaça Adulterada

Com o objetivo de aprimorar a descrição dos componentes minoritários, e também analisar o comportamento térmico de uma destilação real, foram realizados experimentos com uma cachaça comercial multidestillada, que foi diluída e adulterada.

Primeiramente, foram feitas análises físico-químicas para a determinação do teor alcoólico, acidez volátil e composição da cachaça comercial. A partir destes valores, foi conduzida a adulteração e posterior diluição.

A adulteração foi feita através da adição dos compostos minoritários (acetaldeído, ácido acético, acetato de etila, propanol, álcool isoamílico, isobutanol e metanol) em concentrações conhecidas, definidas com base nos valores máximos presentes em composições de vinhos utilizados para a destilação de cachaça, encontrados na literatura (OLIVEIRA, 2001; OLIVEIRA *et al.*, 2005; SCANAVINI *et al.*, 2009) e também nos limites determinados pela Legislação Brasileira para a cachaça (BRASIL, 2006). Os valores são apresentados na Tabela 2.

Tabela 2 – Limites determinados pela Legislação Brasileira e intervalos encontrados na literatura

Composto	Legislação (mg/100 mL AA ^a)	Valores encontrados na literatura (mg/100 mL AA) ^b	
		Mínimo	Máximo
Acidez Volátil (em Ác. Acético)	150,0	7,1	1152,0
Acetaldeído	30,0	6,6	96,1
Acetato de etila	200,0	6,0	200,0
Metanol	20,0	20,0	20,0
n-propanol	ND	7,2	78,4
Isobutanol	ND	16,0	56,9
Álcool Isoamílico	ND	31,4	218,0
Soma Alcoois Superiores	360,0	31,4	329,0

^aAA = álcool anidro; ^bOliveira, 2001; Oliveira *et al.*, 2005; Scanavini *et al.*, 2009.

Foram realizados 4 experimentos com cachaças diluídas:

- M₁: cachaça somente diluída, sem adulteração;
- M₂: cachaça diluída e adulterada nos teores de acetaldeído, acetato de etila, metanol e ácido acético;
- M₃: cachaça diluída e adulterada nos teores de metanol, ácido acético e álcool isoamílico;
- M₄: cachaça diluída e adulterada nos teores de metanol, ácido acético e álcool isoamílico.

Os experimentos M₃ e M₄ são iguais, pois foi necessária a repetição do experimento, em virtude da perda de uma amostra inicial durante o experimento M₃.

Os compostos ácido acético e metanol foram adulterados em todos os experimentos, pois se acreditava que a interação entre estes compostos durante a destilação poderia alterar o comportamento do metanol. De acordo com trabalhos na literatura (MADRERA & ALONSO (1996); CORTÉS *et al.* (2002, 2005); CLAUS & BERGLUND (2005)) e

também nos experimentos realizados na ESALQ, o metanol apresentava um aumento em sua concentração no final da destilação, diferente do esperado, que seria destilar somente no início, em função de sua alta volatilidade e baixo ponto de ebulição. Já os demais compostos foram separados de acordo com a sua volatilidade: os mais voláteis (acetaldéido e acetato de etila) em M₂ e os menos voláteis, os álcoois superiores (n-propanol, isobutanol e álcool isoamílico) em M₃ e M₄. Com essa separação, pretendia-se descobrir se algum destes compostos interferiria na destilação e volatilidade do metanol.

Após esta adulteração, a mistura foi diluída para um teor alcoólico próximo ao normalmente encontrado em vinhos utilizados em destilações, que varia entre 8 e 10 % v/v. Neste trabalho, a cachaça foi diluída até aproximadamente 9 % v/v de etanol. Desta forma, os valores das concentrações finais ficaram próximos dos valores encontrados no vinho na literatura.

E, a partir desta mistura obtida, foi feito um monitoramento da destilação de cada um destes componentes importantes para a qualidade da cachaça, através de análises cromatográficas, densidade e acidez volátil, além de medidas de temperatura e vazão durante toda a destilação. Durante o processo não foram realizados cortes, somente foram recolhidas amostras de 50 mL no caso do experimento M₁ e de 100 mL para os demais.

No caso do experimento M₁, não serão apresentados os resultados de acidez volátil, pois houve uma flutuação muito grande dos resultados obtidos. Isto porque, para o preparo das amostras para a análise de acidez (item 2.2.4.), foram utilizados 4 destiladores de arraste a vapor diferentes, tendo assim um menor controle nesta etapa das análises, levando a uma variação dos resultados.

2.2.2. Destilação sob os moldes de Produção de Conhaque

O procedimento experimental foi realizado no Departamento de Agroindústria, Alimentos e Nutrição da ESALQ / USP, no qual o Prof. Dr. André Ricardo Alcarde vem desenvolvendo projetos relacionados com a produção de aguardente. Esta etapa do trabalho foi feita juntamente com a dissertação de mestrado da Ms. Paula Araújo de Souza (SOUZA, 2009).

O vinho foi obtido através do caldo de cana-de-açúcar extraído em moenda (45 L) e submetido ao tratamento de purificação. Após padronização a 18 °Brix, o caldo clarificado (mosto) foi fermentado pela adição de 3,0 g/L da levedura Y-904, fermento vivo desidratado. A fermentação foi conduzida sob agitação em fermentadores de 13 L, com

temperatura controlada entre 28 e 32 °C. Após o término da fermentação, os agitadores são desligados, e o vinho é deixado em repouso para a decantação do fermento. O sobrenadante (vinho delevedurado) foi encaminhado à destilação em destilador de laboratório de 40 L de carga útil.

A metodologia foi testada em dois destiladores com configurações diferentes. A Figura 7 mostra o alambique simples, formado por uma caldeira, capitel e alonga de cobre e condensador em aço inox, que foi utilizado no trabalho. E na Figura 8, é apresentado o alambique modificado, formado pela caldeira de cobre e as partes superiores (coluna e condensador) em aço inox.

Neste método, a destilação foi conduzida de forma a simular o processo de destilação em alambique utilizado para a produção de conhaque (LÉAUTÉ, 1990), sendo realizados alguns testes para se observar o comportamento do produto final. A destilação foi realizada em duas etapas em alambique simples, conforme esquematizado na Figura 9. Na primeira etapa, o alambique é carregado com aproximadamente 40 L de vinho. Nesta destilação dois diferentes procedimentos são possíveis:

- 1) Todo etanol é recuperado em aproximadamente 13 L de destilado. O resíduo aquoso dessa destilação será descartado e o destilado é utilizado em uma segunda destilação.

- 2) Realizam-se os três cortes normais na destilação de aguardente: cabeça, coração e cauda. O teor alcoólico no coração pode variar. Para a segunda destilação, utiliza-se este coração obtido.

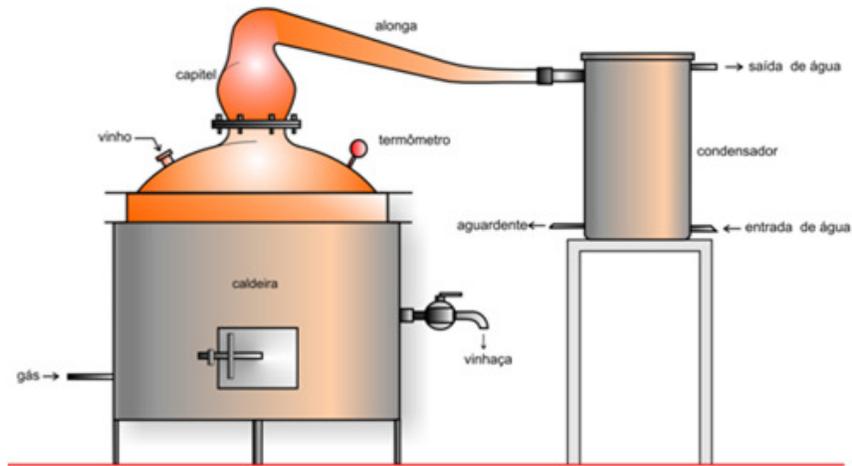


Figura 7 - Alambique simples utilizado na destilação em laboratório – ESALQ / USP.

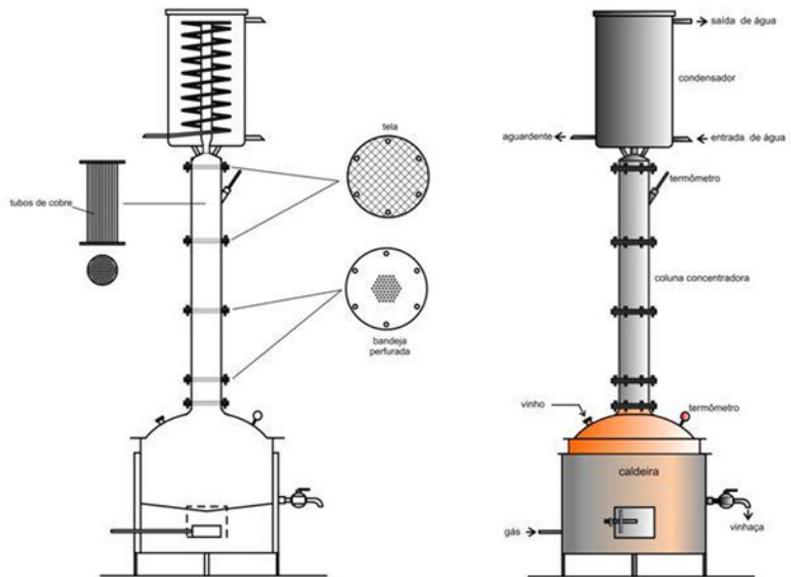


Figura 8 – Alambique modificado – ESALQ / USP.

Em ambos os casos, as três primeiras destilações simples (-I, -II, -III) tinham o intuito de recuperar todo álcool do vinho. Nos experimentos, foi separada uma pequena fração cabeça do destilado (0,4 % do volume da caldeira), uma fração coração até quando o destilado instantâneo atinge 5 % de álcool e o restante cauda. Normalmente, a cada três bateladas de uma primeira destilação, foram obtidos cerca de 30 – 35 L de destilado com aproximadamente 36 % v/v de álcool, que foram submetidos a uma segunda destilação. Para essa segunda destilação (bidestilação -IV), utilizou-se este coração obtido e foram realizados os cortes das frações cabeça (1 % do volume total a ser destilado), coração 1 (até 60 % v/v de álcool, que corresponde ao produto final = cachaça), coração 2 (de 59 a 5 % v/v de álcool) e cauda (de 5 a 0 % v/v de álcool).

Normalmente, a cada três bateladas de uma primeira destilação, obtém-se cerca de 30 – 35 L de destilado com aproximadamente 36 % v/v de etanol, que será submetido a uma segunda destilação, e na qual, de acordo com a metodologia de produção de conhaque (LÉAUTÉ, 1990), é realizada, em função da graduação alcoólica do destilado instantâneo, a separação das frações cabeça (1% do volume adicionado na caldeira, acima de 75 % de etanol), coração 1 (até 60% v/v de etanol, que será a verdadeira cachaça), coração 2 (que são produtos secundários, de 59 a 5 % v/v etanol) e cauda (abaixo de 4 % v/v de etanol). O resíduo aquoso dessa segunda destilação é descartado. Os teores alcoólicos acima descritos, limítrofes para a separação das frações cabeça, coração e cauda, são valores apenas teóricos. Os valores práticos foram definidos experimentalmente.

Durante o procedimento, foram realizadas medidas de vazão, recolhendo-se o destilado em proveta graduada e cronometrando o tempo. A cada volume coletado (proveta de 500 mL), a concentração alcoólica foi medida com um alcoômetro durante os experimentos. Também foram coletadas as medidas de temperatura no tronco de destilação e na caldeira.

Para caracterizar a composição do produto obtido e para validar os resultados obtidos nas simulações foram feitas análises de acidez volátil e de composição, através de cromatografia gasosa, descritas no item 2.2.4, além de densidade para determinação da graduação alcoólica.

Frente a estas análises também foi possível verificar qual o impacto da primeira destilação no produto final.

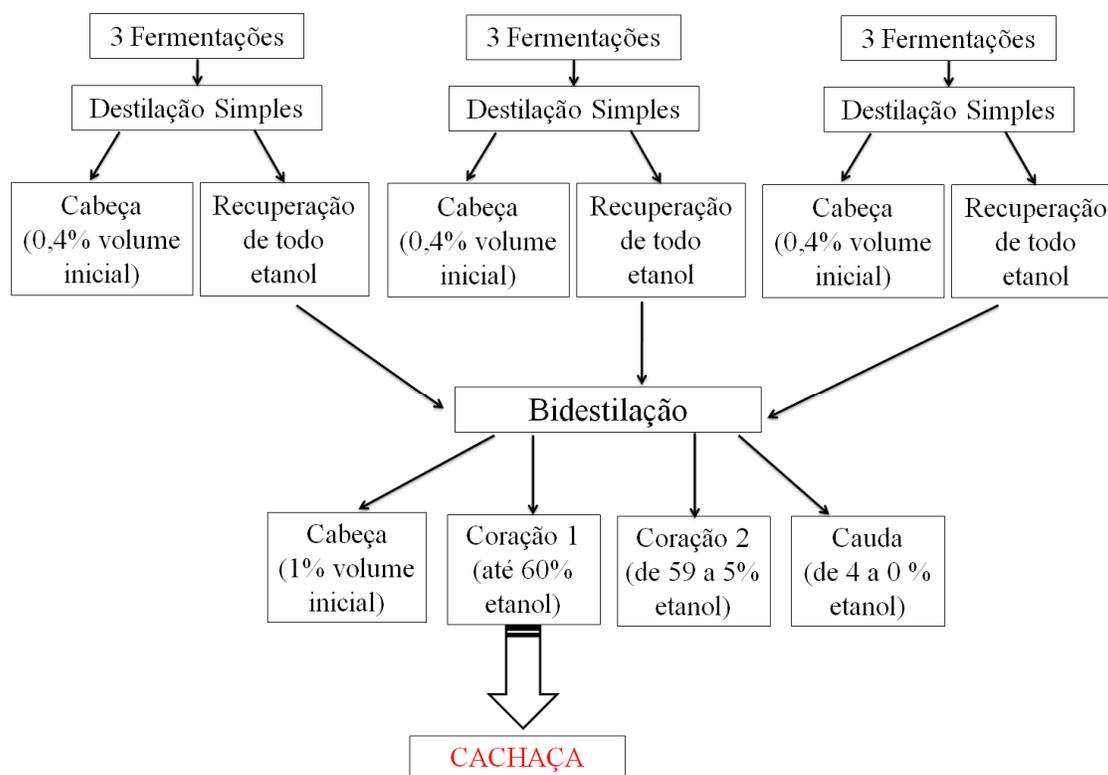


Figura 9 – Fluxograma do Método de acordo com a produção de conhaque.

2.2.3. Destilação sob os moldes de Produção de *Whisky*

Assim como no estudo da destilação de cachaça seguindo o método de produção de conhaque, foram realizados experimentos de destilação sob os moldes de produção de *whisky* no Departamento de Agroindústria, Alimentos e Nutrição da ESALQ / USP.

No caso da metodologia baseada na produção de *Scotch Malt Whisky* (PIGGOTT & CONNER, 2003), trata-se de uma dupla destilação também, seguindo os mesmos procedimentos descritos no item anterior. Na Figura 10 é apresentado o fluxograma do método. Nota-se que, diferentemente do processamento do conhaque, neste caso, a primeira destilação tem por objetivo recuperar todo o álcool do vinho, sem separar nenhuma fração. A cada três bateladas de uma primeira destilação, são obtidos cerca de 25 – 30 L de destilado com aproximadamente 43 – 45 % de álcool, que é, então, submetido a uma segunda destilação (bidestilação). Na bidestilação, três frações são separadas: cabeça (2 % do volume total a ser destilado), coração (até 70 % de álcool no destilado instantâneo, que corresponde à cachaça) e cauda (de 69 a 5 % de álcool, no destilado instantâneo).

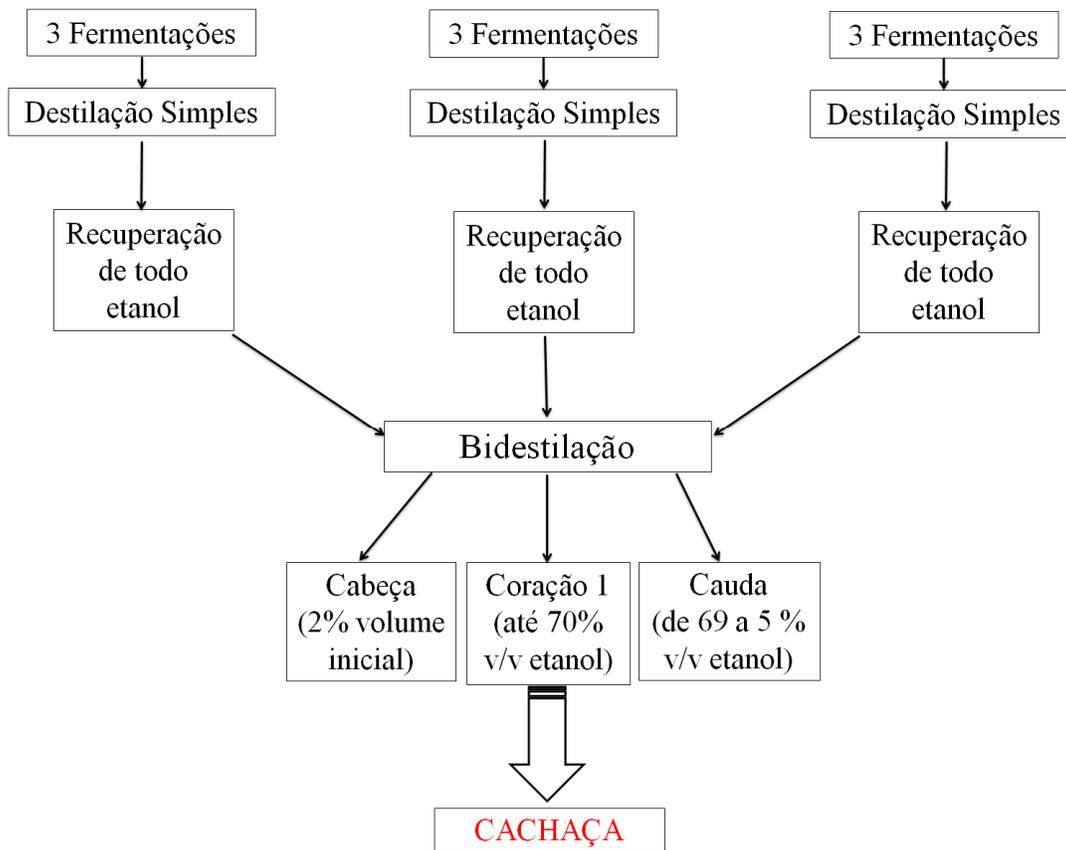


Figura 10 - Fluxograma do Método de acordo com a produção de *Scotch Malt Whisky*.

Durante o procedimento, foram realizadas as mesmas medidas descritas no item anterior, para a metodologia de produção de conhaque, como vazão e temperaturas, além das análises enumeradas no item 2.2.4.

2.2.4. Análises Físico-Químicas das Amostras

- Teor Alcoólico:

Determinado através da densidade da mistura, medida a 20°C, em um densímetro Anton Paar e, posteriormente, interpolada em tabela adequada de teor alcoólico e densidade.

- Acidez Volátil:

Determinada através de um método volumétrico (AMERINE & OUGH, 1974), no qual a amostra é destilada, sendo os ácidos voláteis arrastados por vapor. O destilado é recolhido em um recipiente, e levado a volume certo. O ácido na solução é então titulado com uma solução de NaOH 0,05N padronizada, e assim determina-se o teor de ácido na amostra, que é expresso em ácido acético, através da fórmula:

$$\text{Acidez} = \frac{V_g * f * F * N * 60 * 1000}{v} \quad (8)$$

Onde Acidez é a acidez volátil (mg de ácido acético/L), V_g é o volume de solução de NaOH gasto na titulação (mL), f é o fator de padronização da metodologia (muda de acordo com o destilador utilizado)², F é o fator de correção da concentração da solução de NaOH, N é a normalidade da solução de NaOH, 60 é o equivalente de ácido acético e v é o volume da amostra destilada (mL).

A acidez, em mg/L, é transformada para mg / 100 mL AA em função do teor alcoólico da amostra.

- Composição:

1) Destilação com cachaça adulterada

Os compostos acetaldeído, acetato de etila, metanol, n-propanol, isobutanol e álcool isoamilico foram determinados através de cromatografia gasosa (Cromatografo Gasoso CG 17 A, da marca Shimadzu), com detector de ionização de chamas (FID), em uma coluna DB-WAX (30m x 0,25 mm x 0,25mm), com injetor automático AOC-20i. O método otimizado para essa análise foi:

- Gás de arraste: Hélio
- Velocidade linear mantida constante a 30 cm / s
- Rampa de temperatura:
 - . 35°C por 8 min
 - . Aumentar até 65°C a uma razão de 1 °C / min
 - . Aumentar até 200 °C a uma razão de 30 °C / min, permanecendo na temperatura final por 5 min
- Razão de split 1:50
- Velocidade do embolo da seringa de injeção = *High*
- Volume de injeção: 1,5 µL

Para determinar as concentrações foram construídas curvas de padronização externa com padrões com alto grau de pureza dos compostos de interesse, em solução de etanol / água (40 : 60 v/v):

- Acetaldeido: 15, 30, 75, 150, 300 e 600 mg/L;
- Acetato de etila: 50, 125, 250, 500, 1000 e 2000 mg/L;
- N-propanol: 60, 150, 300, 450, 600 e 1200 mg/L;
- Isobutanol: 60, 150, 300, 450, 600, 1200 e 2400 mg/L;
- Álcool isoamilico: 60, 150, 300, 450, 600, 1200 e 2400 mg/L;

² No ANEXO IX é descrita a metodologia para a determinação do fator f .

No caso do composto metanol, a padronização foi feita em solução aquosa, com concentrações do composto puro de 20, 60, 100, 140 e 180 mg/L. Escolha justificada por uma melhor separação do composto e também resolução de seu pico no cromatograma, conforme comprovado em testes preliminares.

2) Experimentos realizados na ESALQ

As análises das amostras dos experimentos realizados na ESALQ foram feitas em um cromatógrafo CG-037, equipado com uma coluna empacotada PAAC 3334-CG e um detector de ionização de chama (FID), tendo H₂ como gás de arraste, a uma vazão de 30 mL/min.

A temperatura do injetor foi programada para 170°C, a programação da temperatura da coluna isotérmica a 94°C, e a temperatura do detector programada para 225°C.

2.3. Simulação Computacional

Alguns trabalhos na literatura já estudaram a destilação de bebidas destiladas por simulação computacional. Osório *et al.* (2004) e Osório *et al.* (2005) trabalharam com Pisco, uma bebida destilada típica do Chile e Peru, otimizando o processo em termos de preferências de enólogos e as melhores condições operacionais da coluna de destilação. Gaiser *et al.* (2002) discutiram o uso de um software comercial (Aspen Plus®) para simular a produção de *Grain Whisky*, normalmente fabricado em destilação contínua. Em relação ao tema de condições de equilíbrio, que é essencial para simular processos de separação como destilação, Faúndez & Valderrama (2004) e Faúndez *et al.* (2006) modelaram, respectivamente, os equilíbrios líquido - vapor (VLE) de misturas binárias e ternárias alcoólicas, encontradas na destilação alcoólica de vinho.

Neste trabalho, dois programas computacionais foram utilizados. Um primeiro adequado para simular a destilação simples, utilizando o software MatLab®, com o objetivo de obter, ao final de cada simulação, o perfil de concentração dos diversos compostos no líquido e no destilado, ao longo do tempo.

O programa utilizado para simular a destilação simples neste trabalho, foi elaborado utilizando o software MatLab®. Versões aprimoradas do programa computacional utilizado em trabalho anterior (SCANAVINI *et al.*, 2005) e originalmente proposta por Ceriani e Meirelles (2004) foram desenvolvidas, incluindo as seguintes modificações:

- 1) Consideração de eventual refluxo;

- 2) Consideração da transferência de calor na caldeira para o cálculo da taxa de evaporação.

Assim, em uma primeira etapa, o programa em MatLab[®], seguindo as equações 1 a 13 (vide item 1.4.2.), calcula o ponto de bolha e a composição do vapor em equilíbrio com o líquido da caldeira, e posteriormente calcula a quantidade formada de destilado em um pequeno intervalo de tempo e a variação correspondente da quantidade e composição de líquido na caldeira, para então iniciar uma nova seqüência de cálculo correspondente ao pequeno intervalo de tempo subsequente.

Durante o trabalho, modificações foram feitas no programa, como a geração de refluxo através da perda de calor do alambique para o ambiente, considerando diferentes geometrias e também o cálculo da taxa de vaporização ao invés de ser necessário fornecer os valores experimentais.

Uma segunda opção foi utilizar o programa desenvolvido por Luz Junior (1993), já utilizado em Scanavini (2006). Este segundo programa foi elaborado em linguagem Fortran para a simulação do processo de destilação em batelada com refluxo. Ele considera um modelo constituído por balanços de massa e que também inclui outras contribuições consideradas importantes como os balanços de energia, os *holdups* da coluna e o cálculo rigoroso do equilíbrio de fases líquido-vapor.

Em ambos os casos, a cachaça e o vinho são considerados como uma mistura multicomponente, composta, além de água e etanol, por ésteres, álcoois, aldeídos e ácidos. A Tabela 3 mostra os compostos que são considerados inicialmente no vinho e as faixas encontradas na literatura. Estes compostos escolhidos são os considerados de maior importância na qualidade da cachaça, além de serem os determinados pela Legislação Brasileira para as análises químicas.

Tabela 3 – Composição do vinho - Literatura

Componente	Faixa de Concentração encontrada (w/w)	Referência
Água	na ¹	Obtido por diferença
Etanol	na	Oliveira (2001)
Metanol	0,0 – 3,448x10 ⁻⁸	Boscolo <i>et al.</i> (2000)
Propanol	2,181x10 ⁻⁵ – 6,759x10 ⁻⁵	Oliveira (2001)
Isobutanol	1,379 x10 ⁻⁵ – 4,905 x10 ⁻⁵	Oliveira (2001)
Álcool isoamílico	2,707 x10 ⁻⁵ – 1,875 x10 ⁻⁴	Oliveira (2001)
Acetato de etila	5,517 x10 ⁻⁶ – 1,190 x10 ⁻⁵	Oliveira (2001)
Acetaldeído	1,026 x10 ⁻⁵ – 8,285 x10 ⁻⁵	Oliveira (2001)
Acidez Volátil	3,310 x10 ⁻⁵ – 9,930 x10 ⁻⁴	Oliveira (2001)

¹na = não avaliado na literatura

É importante ressaltar que, para cada estudo experimental descrito anteriormente, foi realizado um estudo via simulação computacional. E com isso, as concentrações consideradas foram diferentes nas simulações de cada caso.

2.3.1. Perda de Calor e Geração de Refluxo

Este estudo com a simulação foi realizado com os resultados dos experimentos de destilação em alambique simples (item 2.2.1.1.). A Tabela 4 mostra a composição dos vinhos utilizados nas simulações. A concentração de etanol foi medida no vinho durante os experimentos, porém, os teores dos demais compostos minoritários no vinho foram avaliados por balanço de massa, considerando as análises cromatográficas das frações cabeça, coração, cauda e vinhaça.

Tabela 4 – Composição dos vinhos experimentais

Composto	Concentração			
	Vinho n° 01		Vinho n° 02	
	mg/100 mL AA	w/w	mg/100 mL AA	w/w
Metanol	$1,619 \times 10^{-4}$	$1,6074 \times 10^{-10}$	$1,049 \times 10^{-4}$	$1,0771 \times 10^{-10}$
Propanol	23,7	$2,3502 \times 10^{-5}$	20,2	$2,0754 \times 10^{-5}$
Isobutanol	60,8	$6,0365 \times 10^{-5}$	53,5	$5,4920 \times 10^{-5}$
Álcool Isoamílico	124,8	$1,2397 \times 10^{-4}$	89,3	$9,1705 \times 10^{-5}$
Acetato de Etila	11,5	$1,1420 \times 10^{-5}$	10,9	$1,1210 \times 10^{-5}$
Acetaldeído	12,0	$1,1949 \times 10^{-5}$	8,2	$8,4674 \times 10^{-6}$
Acidez Volátil ^a	36,1	$3,5876 \times 10^{-5}$	73,6	$7,5564 \times 10^{-5}$
Água	Obtido por diferença	$9,2135 \times 10^{-1}$	Obtido por diferença	$9,1869 \times 10^{-1}$
Etanol	9,8 % v/v	$7,8386 \times 10^{-2}$	10,05 % v/v	$8,1043 \times 10^{-2}$

^a medida em ácido acético

Sabe-se que é possível ocorrer uma perda de calor na parte superior do alambique (domo), gerando um pequeno refluxo pelo retorno de uma pequena quantidade de vapor que condensou, devido à perda de calor, e retornou para a caldeira.

O programa final considera que esta perda de calor sofre uma variação a cada tempo, em função da temperatura de ebulição da mistura, que aumenta no decorrer da destilação. Também considera que a perda de calor ocorre em toda a parte do alambique em que haja passagem de vapor em escoamento ascendente e que, em contato com o ar ambiente, pode gerar um pequeno refluxo.

Devido a estas novas considerações, modificações foram feitas na modelagem, apresentada através das equações 1 a 6. Assim, a destilação em batelada com refluxo de uma cachaça multicomponente é descrita pelos balanços total e por componentes dadas pelas equações 9 e 10:

$$L(t) = L(t-1) - V'(t) + R(t) \quad (9)$$

$$L(t) \cdot x_i(t) = L(t-1) \cdot x_i(t-1) - V'(t) \cdot y_i(t) + R(t) \cdot x_{Ri}(t) \quad (10)$$

Onde L é o total de mols de liquido na caldeira, V' é a taxa molar de vaporização, em mols/tempo, R é o refluxo de liquido em mols/tempo, x_{Ri} é a fração molar liquida do composto i no refluxo, e x_i e y_i são as frações molares do composto i nas fases liquida e vapor que estão em equilíbrio entre eles.

As variáveis V' e R estão relacionadas através da equação 11:

$$V'(t) = V(t) + R(t) \quad (11)$$

Sendo que V é a taxa molar de vaporização em mols/tempo, medida durante o experimento como destilado, como mostra a Figura 11. No programa de simulação utilizado, V varia de acordo com o experimento realizado para que seja possível reproduzir com exatidão as mesmas condições do fluxo de destilado.

Em termos de balanço molar por componente, a equação 11 se torna:

$$V'(t) \cdot y_i(t) = V(t) \cdot y_{Ri}(t) + R(t) \cdot x_{Ri}(t) \quad (12)$$

Onde y_{Ri} é a fração molar no vapor do composto i na fase vapor que está em equilíbrio com x_{Ri} .

No caso do tanque receptor de destilado, os balanços molares total e por componente i são:

$$D(t) = D(t-1) + V(t) \quad (13)$$

$$D_i(t) = D_i(t-1) + V(t) \cdot y_{Ri}(t) \quad (14)$$

Onde D é o total de mols destilado e D_i corresponde aos mols do composto i no tanque de destilado.

A ocorrência de refluxo na parte superior do alambique exigiu a elaboração de um modelo que o incluísse nos balanços molares total e por componente, como apresentado nas equações 9 a 12. Na realidade, parte da fase vapor V' com composição y_i , gerados na temperatura de equilíbrio T_b , perde calor por convecção natural, e é dividida em duas vazões (V e R) a uma temperatura inferior a T_b . As vazões V e R estão em equilíbrio uma com a outra, e suas composições são, respectivamente, y_{Ri} e x_{Ri} . Para calcular a nova condição de equilíbrio mencionada acima, adotou-se o modelo "flash a entalpia fixa", sugerido por Walas (1985). Desta forma, foi possível determinar a temperatura do flash T_f , os valores de V' e R , e as concentrações x_{Ri} e y_{Ri} (em equilíbrio em T_f e a pressão P),

conhecendo o valor de V (medido no experimento como destilado) e a concentração y_i , que está em equilíbrio com x_i na temperatura T_b e pressão P , e também a quantidade de calor perdida por convecção natural Q .

Segundo Walas (1985), as equações 5, 12, e 15 (balanço de entalpia apresentado abaixo) constituem um conjunto de duas funções f e g (equação 18) do qual o fator de separação $\beta_f = V/V'$ e T_f podem ser encontrados através da subrotina de Newton-Raphson, usando estimativas de valores iniciais de duas das variáveis desconhecidas ($\beta_{fo} = 1$ e $T_{fo} = T_b$, no programa de simulação em questão). Os valores de β e T que satisfazem a inequação $f^2(\beta, T) + g^2(\beta, T) \leq 1 \cdot 10^{-10}$ serão os valores finais estabelecidos para β_f e T_f num tempo t .

$$\begin{aligned} V'(t) \left[\frac{\text{gmol}}{s} \right] \cdot \sum_i y_i(t) \left[\frac{\text{gmol } i}{\text{gmol}} \right] \cdot H_i \left[\frac{J}{\text{gmol } i} \right] - Q \left[\frac{J}{s} \right] = \\ V(t) \left[\frac{\text{gmol}}{s} \right] \cdot \sum_i y_{Ri}(t) \left[\frac{\text{gmol } i}{\text{gmol}} \right] \cdot H_i \left[\frac{J}{\text{gmol } i} \right] + R(t) \left[\frac{\text{gmol}}{s} \right] \cdot \sum_i x_{Ri}(t) \left[\frac{\text{gmol } i}{\text{gmol}} \right] \cdot h_i \left[\frac{J}{\text{gmol } i} \right] \end{aligned} \quad (15)$$

Onde H_i e h_i são as entalpias molares do componente i nas fases líquida e vapor, respectivamente. Estes valores podem ser calculados pelas expressões abaixo ((FREDENSLUND *et al.*, 1977)):

$$H_i \Big|_T = \Delta H_i^{\text{vap}} \Big|_{T_{\text{ref}}} + cp_i^o \Big|_T \cdot T - cp_i^o \Big|_{T_{\text{ref}}} \cdot T_{\text{ref}} \quad (16)$$

$$h_i \Big|_T = cp_i^l \Big|_T \cdot T - cp_i^l \Big|_{T_{\text{ref}}} \cdot T_{\text{ref}} \quad (17)$$

Onde Q é o calor perdido na parte superior do alambique (domo), T_{ref} é a temperatura de referência (80 °C), ΔH_i^{vap} é o calor de vaporização do componente i na T_{ref} , cp_i^o é o calor específico do componente i como um gás ideal, e cp_i^l é o calor específico do componente i como líquido. As equações de ΔH_i^{vap} , cp_i^o , and cp_i^l como função da temperatura foram obtidas no banco de dados do DIPPR para todos os compostos.

$$\begin{cases} f(\beta, T) = -1 + \sum_i \frac{y_i}{1 - \beta \cdot (1 - k_i)} \\ g(\beta, T) = \sum_i y_i(t) \cdot H_i - Q \cdot \frac{\beta}{V} - (1 - \beta) \cdot \sum_i \frac{y_i \cdot h_i}{1 - \beta \cdot (1 - k_i)} - \beta \cdot \sum_i \frac{k_i \cdot y_i \cdot H_i}{1 - \beta \cdot (1 - k_i)} \end{cases} \quad (18)$$

Para estimar a perda de calor por convecção natural no domo do alambique Q (J/s), necessário para calcular o valor do refluxo em cada tempo t , foi utilizada a equação 19.

$$Q = h \cdot A \cdot (T_b - T_{surr}) \quad (19)$$

Onde T_{surr} é a temperatura ambiente, A é a área do cilindro vertical e h é o coeficiente de transferência de calor por convecção natural. Na equação 19, foi considerado que a resistência interna devido à convecção com a mudança de fase e a resistência condutiva na parede de cobre eram muito pequenas em comparação com a resistência por convecção natural do ambiente (ar).

A perda de calor foi calculada em 4 condições diferentes, de acordo com a geometria apresentada na Figura 11 e explicada na Tabela 5. Essas condições variam desde o caso mais simples, com nenhuma perda de calor, até o mais complexo, com 4 possíveis geometrias:

- 1) Nenhuma perda de calor durante a destilação (Teste 1);
- 2) Perda de calor através da geometria b (Teste 2);
- 3) Perda de calor através das geometrias a + b + c (placa) + d (Teste 3);
- 4) Perda de calor através das geometrias a + b + c (semi-esfera) + d (Teste 4);

Em cada teste, a perda total de calor Q durante a destilação, em um determinado instante, é igual à soma das perdas de calor da cada geometria considerada.

$$Q_T = \sum h_g \cdot A_g \cdot (T_b - T_{surr}) \quad (20)$$

Tabela 5 – Geometrias e correlações usadas para o cálculo de h

g	Geometria	A_g (m ²)	l ou d (m)	Correlação ^a	Validade	Referência
a	Cilindro Vertical Superior Pequeno	0,0063	0,09	$\frac{h \cdot l}{k} = 0.683 \cdot N_{Gr}^{0.25} \cdot N_{Pr}^{0.25} \cdot \left(\frac{N_{Pr}}{0.861 + N_{Pr}} \right)^{0.25}$	$N_{Gr} < 10^9$ $1 < N_{Pr} < 40$	Perry (1997)
b	Cilindro Vertical	0,048	0,24	$\frac{h \cdot l}{k} = 0.683 \cdot N_{Gr}^{0.25} \cdot N_{Pr}^{0.25} \cdot \left(\frac{N_{Pr}}{0.861 + N_{Pr}} \right)^{0.25}$	$N_{Gr} < 10^9$ $1 < N_{Pr} < 40$	Perry (1997)
c	Semi-esfera	0,0751	0,31	$\frac{h \cdot d}{k} = 2 + \frac{0.59 \cdot Ra_d^{0.25}}{\left(1 + \left(\frac{0.47}{Pr} \right)^{9/16} \right)^{4/9}}$	$Ra_D < 10^{11}$ any $N_{Pr} > 0.5$	Bejan (1995)
	Placa	0,0723	0,31	$\frac{h \cdot l}{k} = 0.58 \cdot (N_{Gr} \cdot N_{Pr})^{0.2}$	$10^5 < N_{Gr} \cdot N_{Pr} < 10^{11}$	Geankoplis (2003)
d	Cilindro Vertical Inferior	Variável ^b	0,05	$\frac{h \cdot l}{k} = 0.683 \cdot N_{Gr}^{0.25} \cdot N_{Pr}^{0.25} \cdot \left(\frac{N_{Pr}}{0.861 + N_{Pr}} \right)^{0.25}$	$N_{Gr} < 10^9$ $1 < N_{Pr} < 40$	Perry (1997)

^a Onde k é a condutividade do ar, l é a dimensão vertical do cilindro, d é o diâmetro da semi-esfera.

^b Valor inicial é de 0.0550 m².

Para a geometria d (Figura 11), o cilindro inferior, sua altura (dimensão vertical) foi considerada como sendo apenas a parte que não estava em contato com o vinho (líquido). Isso porque na parte contendo líquido a perda de calor gera apenas um menor aquecimento deste líquido, interferindo no consumo de energia pelo equipamento; enquanto que na parte superior, onde há vapor e não líquido, a perda causa a condensação deste vapor, gerando um refluxo.

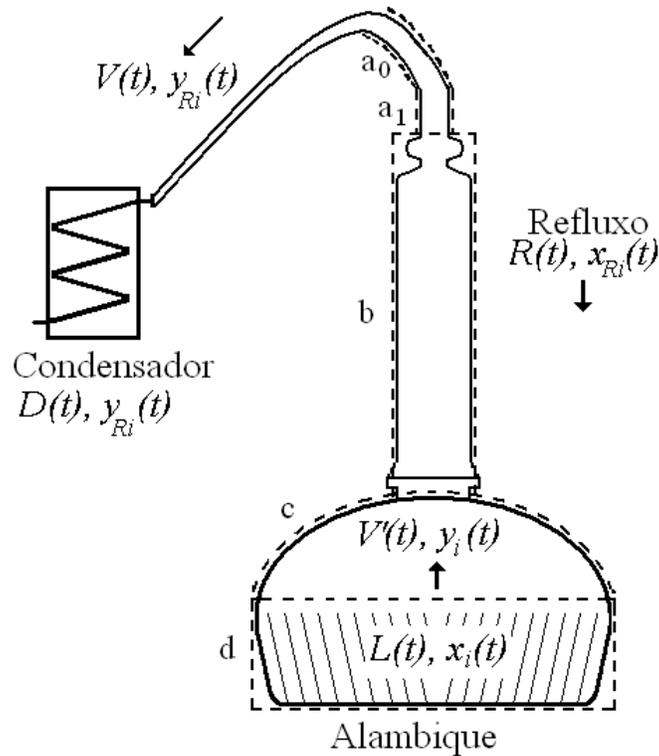


Figura 11 – Esquema de destilação em batelada com refluxo e geometrias consideradas.

Assim, foi considerado que, a cada instante, a altura aumenta de acordo com o volume de vinho vaporizado, isto é, há um novo volume para o cilindro inferior e, conseqüentemente, uma nova altura e uma maior e nova área de perda de calor a cada intervalo.

Abaixo, são apresentadas as equações utilizadas para o cálculo destes novos valores.

$$VOL_{cyl}(t) = VOL_{cyl}(t-1) + VOL_{vaporizado}(t) \quad (21)$$

$$l_{cyl}(t) = \frac{VOL_{cyl}(t)}{\pi \cdot r^2} \quad (22)$$

$$A_{cyl}(t) = 2\pi r \cdot l_{cyl}(t) \quad (23)$$

Onde VOL_{cyl} é o volume do cilindro inferior desconsiderando a parte do volume ocupada com vinho liquido, $VOL_{vaporizado}$ é o volume de vinho vaporizado, l_{cyl} é a altura do cilindro sem liquido, r é o raio do cilindro inferior e A_{cyl} é a área do cilindro inferior.

As propriedades do fluido devem ser determinadas na temperatura de filme T_{film} . No caso estudado:

$$T_{film}(^{\circ}C) = \frac{T_b(^{\circ}C) + T_{surr}(^{\circ}C)}{2} \quad (24)$$

Os números de Grashof (N_{Gr}) e de Raleigh (Ra_D) podem ser calculados, respectivamente, por:

$$N_{Gr} = \frac{g \cdot \alpha \cdot (T_b - T_{surr}) \cdot l^3}{\nu} \quad (25)$$

$$Ra_D = \frac{g \cdot \alpha \cdot (T_b - T_{surr}) \cdot d^3}{\nu \cdot D} \quad (26)$$

Sendo g a aceleração da gravidade, α o coeficiente de expansão térmico, ν a viscosidade cinemática e D a difusividade térmica.

2.3.2. Transferência de Calor na Caldeira

Com os resultados de $UA_{aparente}$ obtidos com os experimentos descritos no item 2.2.1.2, foram feitas modificações no programa de simulação de forma a calcular a vazão de destilação (V na equação 11), ao invés de ser necessário fornecer os valores de vazão experimental.

Nesta nova rotina elaborada para o programa, sendo fornecido o valor de $UA_{aparente}$, e realizando os cálculos de entalpia de vaporização e Cp_L em cada instante, para cada temperatura, se obtém o valor da vazão em $gmol/s$, conforme a sequência de equações a seguir.

$$Q = UA_{\text{aparente}} * \Delta T_1 \quad (27)$$

$$Q = m_L * Cp_L * \Delta T_2 + V * \Delta H^{\text{vap}} \quad (28)$$

$$UA_{\text{aparente}} * (T_{\text{sob}} - T_{\text{medio}}) = m_L * Cp_L * (T_t - T_{t-1}) + V * \Delta H^{\text{vap}} \quad (29)$$

$$V = \frac{(UA_{\text{aparente}} * \Delta T_1) - (m_L * Cp_L * \Delta T_2)}{\Delta H^{\text{vap}}} \quad (30)$$

Sendo m_L a quantidade de liquido no fundo do alambique [gmol], Cp_L o calor especifico da mistura (J/gmol), V a vazão de vapor formada [gmol/s], ΔH^{vap} a entalpia de vaporização da mistura [J/mol], ΔT igual à diferença entre as temperaturas, T_{sob} é a temperatura sob o alambique, T é a temperatura de ebulição calculada pelo programa e T_{medio} é a média entre as temperaturas nos tempos t e $t-1$.

2.3.3. Estudo da destilação em batelada com refluxo para a produção de cachaça

O programa para este estudo foi elaborado em linguagem Fortran por Luz Junior (1993) para a simulação do processo de destilação em batelada com refluxo, e já foi utilizado em Scanavini (2006). Ele considera um modelo constituído por balanços de massa e que também inclui outras contribuições consideradas importantes, como os balanços de energia, os holdups da coluna e o cálculo rigoroso do equilíbrio de fases líquido-vapor, sendo fase líquida não ideal e fase vapor ideal. A modelagem e detalhes podem ser encontrados em Scanavini (2006).

Para a utilização deste programa são necessários valores de entrada, e entre eles está a razão de refluxo. Foi então estimado o valor de uma razão de refluxo com base nos dados experimentais obtidos com as destilações no alambique modificado. Para esta estimativa, foi considerado que o refluxo dentro deste equipamento pode ser gerado de duas maneiras distintas: convecção natural e convecção forçada.

No caso da convecção natural, ela ocorre na parte semelhante a uma coluna que constitui o alambique. A geometria desta parte foi considerada como um cilindro vertical de diâmetro igual a 12,1 cm e altura (L) de 80,8 cm. Os cálculos para quantificar a perda de calor Q_{natural} seguiriam os mesmos cálculos já apresentados no item 2.3.1. (vide Tabela 5), porém, os cálculos indicaram que $N_{Gr} * N_{Pr}$ era maior que 10^9 , impossibilitando o uso da mesma equação para cilindro vertical. Dessa forma, utilizou-se a equação 31 (PERRY, 1997) apresentada a seguir, adequada para esta situação.

$$h_{\text{natural}} = b * (\Delta T)^m * (L)^{3m-1} \rightarrow h_{\text{natural}} = 1,24 * (\Delta T)^{1/3} * L^0 \quad (31)$$

Sendo b e m parâmetros tabelados, que variam de acordo com $N_{Gr} * N_{Pr}$, e nesse caso iguais a 1,24 e $1/3$, respectivamente, e L a altura do cilindro em questão. O valor obtido para $h_{natural}$ foi de 5,206 W/m²°C. Assim, a perda de calor por convecção natural ($Q_{natural}$) foi de 118,39 J/s.

Já para a convecção forçada, foi considerada a troca de calor que ocorre dentro do condensador utilizado. Na Figura 12 é possível observar que ocorre uma troca de calor na região anular entre os cilindros. O cilindro maior tem um Diâmetro 1 interno (D_i) de 25 cm. No caso do cilindro menor, existem 2 diâmetros, sendo um externo ($d_e = 6,5$ cm) e um interno ($d_i = 6$ cm).

O diâmetro interno d_i foi utilizado para calcular a troca de calor por condensação que ocorre no interior do cilindro. De acordo com Perry (1997), a condensação ocorre quando um vapor saturado entra em contato com uma superfície cuja temperatura está abaixo da temperatura de condensação. Para determinar a troca de calor que ocorre neste caso, foi calculado o numero de Reynolds (equação 32) e verificado se tratar de um escoamento laminar ($Re < 2100$). Neste caso, o coeficiente h_{cond} foi obtido através da equação 33 (PERRY, 1997).

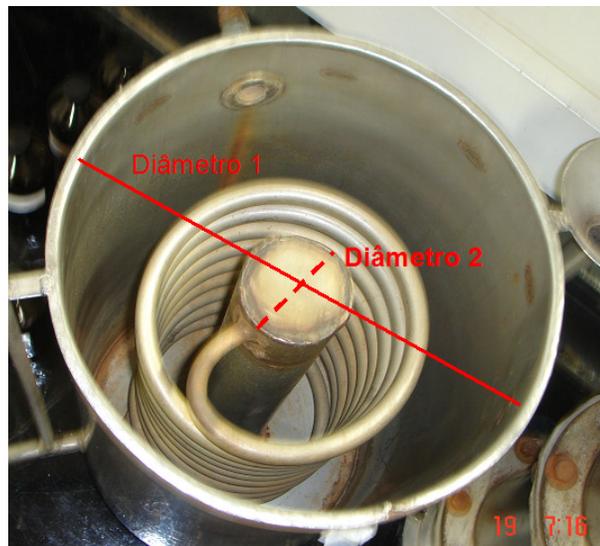


Figura 12 – Interior do condensador utilizado no alambique modificado.

$$Re = \frac{4 \dot{m}}{\pi d_i \mu_f} \quad (32)$$

$$Nu = \frac{h_{cond} L}{k} = 0,925 \left(\frac{L^3 \rho^2 g}{\mu \Gamma} \right)^{1/3} \quad (33)$$

$$\Gamma = \frac{\dot{m}}{\pi d_i} \quad (34)$$

Sendo \dot{m} a vazão mássica do vapor, μ_f a viscosidade na temperatura do filme, L o comprimento do cilindro, ρ a densidade. Todos os cálculos foram feitos usando as propriedades físicas do líquido. Com os dados, foi obtido um valor de h_{cond} igual a 11845,8 W/m²°C.

Em uma primeira aproximação, considerou-se a vazão de vapor como igual à vazão de destilado; portanto, como se o refluxo fosse nulo. Como se verá a seguir, o valor do coeficiente de transferência de calor por condensação é muitas vezes maior do que o valor do coeficiente de transferência de calor por convecção forçada da água de resfriamento, de forma que a perda de calor por convecção forçada é totalmente controlada pelo coeficiente de transferência de calor da água de resfriamento. Deste modo, embora o coeficiente de transferência de calor por condensação mude com a vazão de vapor (logo, com a taxa de refluxo), esta mudança tem quase nenhum efeito sobre o coeficiente e, portanto, sobre a perda de calor correspondente.

Para o caso do h_e , o coeficiente de transferência de calor por convecção forçada, o diâmetro considerado é chamado de diâmetro hidráulico, dado pela equação 35. Primeiro foi calculado Re (equação 36), e descobriu se tratar também de um escoamento laminar ($Re < 2100$). Com isso, o coeficiente h_e foi obtido pela correlação mostrada na equação 37, através do número de Nusselt (Nu) para escoamento laminar no interior de tubos cilíndricos (PERRY, 1997).

$$D_h = D_i - d_e \quad (35)$$

$$Re = \frac{\rho \bar{V} D_h}{\mu} \quad (36)$$

$$Nu = \frac{h_e D_h}{k} = 1,86 \left(\frac{Re Pr D_h}{L} \right)^{1/3} \left(\frac{\mu_b}{\mu_0} \right)^{0,14} \quad (37)$$

Sendo as propriedades da água medidas na temperatura de filme, com exceção de μ_0 , que é estimada na temperatura da parede; e \bar{V} é a velocidade média da água.

O valor encontrado para h_e foi de 22,5 W/m²°C. Tendo estes dois valores de coeficientes de transferência de calor, foi possível estimar um valor para o coeficiente

global U_e através da equação 38. Com o valor de U_e foi calculado então a perda de calor total $Q_{forçada}$ (equação 39).

$$\frac{1}{U_e} = \frac{1}{h_e} + \frac{1}{h_{cond}} = 22,457 \frac{W}{m^2 \cdot ^\circ C} \quad (38)$$

$$Q_{forçada} = U_e * A_{TC} * \Delta T = 125,62 J/s \quad (39)$$

A perda total de calor no equipamento é dada pela soma de $Q_{natural}$ e $Q_{forçada}$, totalizando 244,01 J/s. Tendo este resultado é possível então estimar a vazão de refluxo e, conseqüentemente, a razão de refluxo RRE.

$$\dot{m}_{refluxo} = \frac{Q_{natural} + Q_{forçada}}{\lambda_{solução}} = \frac{Q_{total}}{\lambda_{solução}} \quad (40)$$

$$RRE = \frac{\dot{m}_{refluxo}}{\dot{m}_{destilado}} = 0,45 \quad (41)$$

Esta razão de refluxo (RRE = 0,45) foi utilizada nas simulações.

O programa permite que se fixem diferentes dados de entrada, e entre eles está o calor no refeedor (Q_{reb}). Para estimar a quantidade de calor, foram feitos os mesmos cálculos descritos no item 2.3.1.2, a partir da vazão medida durante os experimentos, considerando as entalpias de vaporização de uma mistura etanol – água. Porém este calor não corresponde ao total fornecido, uma vez que um pequeno refluxo é gerado.

O calor no refeedor (Q_{reb}) deve ser pelo menos igual ao calor necessário para formar toda a vazão de destilado medida experimentalmente, mais a vazão de refluxo (0,45) calculada, pois tudo isto teve que vaporizar durante a destilação. Desta forma, foi calculado um valor médio de Q_{reb} a partir dos valores experimentais de vazão, calculado seu desvio padrão (ΔQ_{reb}) e para usar no programa, as seguintes combinações foram consideradas:

- Simulação A: $1,45 \times Q_{reb \text{ médio}}$
- Simulação B: $1,45 \times (Q_{reb \text{ médio}} + \Delta Q_{reb})$
- Simulação C: $1,45 \times (Q_{reb \text{ médio}} - \Delta Q_{reb})$

2.3.4. Simulação da destilação de cachaça tradicional em alambique simples e modificado

Nesta parte do trabalho foi simulada a destilação de um vinho alcoólico padrão nos dois programas de simulação, isto é, a destilação tradicional da bebida em um alambique simples e em um modificado para poder comparar os dois equipamentos.

Para estas simulações foi considerado um volume útil de 35 L (caldeira ESALQ) de vinho 9,8 % v/v, com a composição de teores máximos encontrados na literatura, utilizada para os experimentos com cachaças adulteradas do item 2.2.1.3 (Tabela 2), que é novamente apresentada na Tabela 6.

Tabela 6 – Composição do vinho para simulação

Componente	mg / 100 mL AA	w_i (g/g)	Fração molar x_i
Água	obtido por diferença	9,20x10 ⁻¹	9,67x10 ⁻¹
Etanol	9,8 % v/v	7,85x10 ⁻²	3,23x10 ⁻²
Metanol	20,0	1,99x10 ⁻⁵	1,18x10 ⁻⁵
Propanol	78,4	7,80x10 ⁻⁵	2,46x10 ⁻⁵
Isobutanol	56,9	5,66x10 ⁻⁵	1,45x10 ⁻⁵
Álcool isoamílico	218,0	2,17x10 ⁻⁴	4,67x10 ⁻⁵
Acetato de etila	200,0	1,99x10 ⁻⁴	4,28x10 ⁻⁵
Acetaldeído	96,1	9,56x10 ⁻⁵	4,11x10 ⁻⁵
Ácido acético	1152,0	1,15x10 ⁻³	3,62x10 ⁻⁴

As simulações foram primeiramente conduzidas sem a separação de nenhum corte, por um total de 4 h de processo.

Para o programa em linguagem Matlab, foi utilizado um UA_{aparente} de 11,8 W m²°C, calculado com base nos experimentos em alambique simples realizados na ESALQ. E para o programa em Fortran, o cálculo do calor para o refeedor (Q_{reb}) foi realizado com base no calor médio obtido na simulação do alambique simples no Matlab (4,368x10⁶ J/h) e na razão de refluxo (RRE) que seria considerada, como mostra a equação a seguir. A RRE considerada foi de 0,5.

$$Q_{reb_{alamb_{mod}}} = (1 + RRE)Q_{reb}$$

Também no caso do alambique modificado, foi considerada uma coluna com 2 estágios (NT = 2), além do refeedor e do condensador.

Nesta parte do estudo, em ambos os programas a fase vapor foi considerada ideal, em virtude de no programa em Fortran não haver a possibilidade de mudar para fase vapor não ideal.

Após esta análise dos perfis, foram feitos cortes nos destilados para a reprodução da destilação usual da cachaça, na qual ocorre a separação das frações. A fração cauda não foi analisada, por não ter relevância nesta parte do estudo. As condições para a separação das frações para o alambique simples (MatLab) foram os seguintes:

- Cabeça: 1 a 2 % do volume de vinho adicionado na caldeira do alambique;

- Coração: até 38 % v/v de etanol no destilado instantâneo;
- Cauda: restante de destilado retirado.

A separação de 1 a 2% do volume adicionado no alambique para fração cabeça (MAIA & CAMPELO, 2005; CARDOSO, 2006) equivale a aproximadamente a 5 a 10% do volume de destilado. Foi feita a escolha da separação desta fração em função do volume inicial de vinho, porque como o volume de destilado é dependente de vários fatores, tais como tipo e formato do alambique, teor alcoólico do vinho, velocidade de destilação, entre outros, fica difícil retirar um volume exato para a cabeça, que sai no início do processo, se não se sabe exatamente o volume final de destilado que será obtido.

Primeiro foram realizados os cortes da cachaça na simulação em alambique simples, como descrito acima. Tendo os cortes feitos e as composições destes, foram então determinadas as políticas de corte da cabeça para o alambique modificado de forma que a massa de acetaldeído nesta fração fosse a mesma encontrada nas cabeças separadas no alambique simples. Desta forma, pretendeu-se diminuir o volume desta primeira fração separada, para ter uma fração coração maior, com menor perda de etanol. O acetaldeído foi escolhido porque, além de ser retirado em sua maior parte na cabeça, é considerado um composto indesejável em altas concentrações, pois possui um aroma penetrante, enjoativo, o que prejudicar o aroma da bebida, e também a sua presença estar associada aos sintomas da “ressaca”.

Assim, assumiu-se que o corte da fração cabeça no processo em alambique simples tem como um dos seus principais objetivos evitar a contaminação com acetaldeído da fração coração.

O corte da fração coração no alambique simples foi feito com o destilado instantâneo com 36 % v/v de etanol no destilado instantâneo, para que fosse possível obter uma bebida com teor alcoólico dentro da Legislação. Realizando o corte, sabe-se qual o teor alcoólico acumulado da cachaça. Este mesmo teor foi utilizado para fazer os cortes no alambique modificado.

2.4. Propriedades Físico-Químicas

Para que seja possível a simulação do processo, torna-se necessário o conhecimento das propriedades dos compostos que compõem as misturas, como a pressão de vapor (P_{vp}) e propriedades termodinâmicas, como entalpia de vaporização (ΔH^{vap}) ou calor latente de

vaporização (λ) e calores específicos (c_p). Além do cálculo dos coeficientes de atividade (γ), para a determinação do equilíbrio de fases.

A composição da mistura que ocorre no processo a ser estudado é bastante diversificada (mistura multicomponente, mostrada na Tabela 3), porém, em sua maioria, são compostos relativamente simples, de cadeia curta, havendo, para a grande maioria destes compostos, valores de propriedades tabelados na literatura.

Caso estes dados não estejam disponíveis, uma alternativa bastante interessante para a simulação de processo com misturas complexas é a utilização de métodos de contribuição de grupos, como por exemplo, o método UNIFAC para o coeficiente de atividade. A idéia básica consiste em se considerar uma mistura ou substância qualquer como um agregado de grupos funcionais presentes nas moléculas que a constituem. Desta forma, suas propriedades são resultantes do somatório de cada uma destas contribuições, representadas através de parâmetros de contribuição de grupos. Essa generalização do método nem sempre consegue prever com boa precisão as propriedades experimentais dos compostos, pois considera a influência de um determinado grupo sempre igual, em qualquer molécula (TORRES & MEIRELLES, 1997); no entanto, este procedimento é um recurso indispensável principalmente no caso de misturas multicomponentes, para as quais normalmente não se dispõem de todas as propriedades necessárias.

2.4.1. Calor Específico

Calor específico é uma propriedade envolvida diretamente no cálculo de balanços de energia no projeto de processos químicos. Estão, portanto, relacionados ao consumo energético de sistemas de destilação e devem ser considerados.

2.4.2. Entalpia de Vaporização

A entalpia de vaporização representa a diferença entre a entalpia do vapor saturado e a entalpia do líquido saturado na mesma temperatura. Dados experimentais de entalpias de vaporização podem ser medidos diretamente em um calorímetro ou indiretamente pela dependência da temperatura com a pressão de vapor. Alguns métodos por contribuição de grupos (TU & LIU, 1996) e equações específicas (Vetere e Watson, *apud* REID *et al.*, 2001; base de dados DIPPR® - Project 801) estão disponíveis na literatura. Já foram testadas (SCANAVINI, 2006) e se mostraram adequadas para o cálculo da entalpia de vaporização de diversos compostos que são separados ou concentrados por destilação.

Neste trabalho foi utilizada a equação fornecida pela base de dados DIPPR® - Project 801, apresentada na equação 42.

$$\Delta H^{\text{vap}} = A[1 - T_r]^{(B+CT_r+DT_r^2+EDT_r^3)} \quad (42)$$

2.4.3. Pressão de Vapor

A pressão de vapor é uma das propriedades mais importantes deste estudo, já que influencia diretamente no cálculo do equilíbrio termodinâmico do processo de destilação.

Em buscas já realizadas na literatura foram encontrados os parâmetros para a equação de Antoine ou Antoine extendido de todos os dez compostos da cachaça que foram considerados e analisados (REID *et al.*, 2001; NIST, 2006; Aspen Plus®).

2.4.4. Equilíbrio de Fases

Para o bom desenvolvimento e o planejamento de um processo de destilação é essencial o conhecimento do equilíbrio de fases do sistema de interesse. Como a destilação é uma operação de transferência de massa, ela é fortemente afetada por considerações do equilíbrio de fases. Portanto, o conhecimento exato das relações do equilíbrio é vital para as considerações quantitativas dos processos de destilação.

O tratamento matemático do equilíbrio parte do princípio de que para uma mistura multicomponente, no qual as fases vapor e líquida não são ideais, as condições de equilíbrio são dadas por (REID *et al.*, 2001):

$$y_i = k_i \cdot x_i \rightarrow y_i \cdot P = x_i \cdot \frac{y_i f_i^0}{\phi_i} \quad (43)$$

Onde

$$f_i^0 = P_i^{\text{vp}} \cdot \phi_i^{\text{sat}} \cdot POY \quad (44)$$

Sendo P a pressão do sistema, x_i e y_i as frações molares do componente i nas fases líquido e vapor, respectivamente, γ_i o coeficiente de atividade na fase líquida do composto i , ϕ_i o coeficiente de fugacidade da fase vapor, P_i^{vp} a pressão de vapor do composto na temperatura do sistema, f_i^0 a fugacidade no estado padrão, ϕ_i^{sat} o coeficiente de fugacidade do composto i puro. POY é o fator de Poynting, que é igual a 1,0.

O equilíbrio líquido - vapor do sistema multicomponente foi descrito por equações empíricas para pressão de vapor e também pelo modelo molecular NRTL para o cálculo dos coeficientes de atividade, sendo para o binário etanol – água os parâmetros foram obtidos

na literatura (MEIRELLES *et al.*, 1992). Os parâmetros de interação dos demais binários foram obtidos do banco de dados do software Aspen Plus®.

Devido à presença do composto ácido acético, o efeito do coeficiente de fugacidade no equilíbrio líquido – vapor não pode ser negligenciado em uma simulação que considera rigorosamente a não-idealidade da fase vapor, como apontado na equação 43, causada pela forte associação dos ácidos orgânicos. Foram então calculados os coeficientes de fugacidade da fase vapor através da correlação de Hayden & O'Connell (segundo termo virial) e da predição da constante de dimerização do equilíbrio químico, seguindo as sugestões de Fredenslund *et al.* (1977). Porém, é importante ressaltar que estes mesmos autores indicam que se a concentração molar na fase vapor do componente passível de dimerização (neste caso, o ácido acético) for inferior a 0,0001, nenhuma correção se faz necessária. Entretanto, foi preferível considerar a não idealidade da fase vapor nos cálculos do alambique simples.

3. Apresentação dos Resultados e Discussões

3.1 Experimentos em Alambique Simples de 8 L de capacidade

3.1.1. Destilação de Vinho Alcoólico

Como descrito no item Material e Métodos (vide item 2.2.1.1.), foram realizados dois experimentos, destilando vinho real, proveniente de uma destilaria industrial. Das amostras obtidas nestas duas destilações, foram medidos os teores alcoólicos, as temperaturas de ebulição e também as vazões.

Nas Figuras 13 e 14 são apresentados os perfis de temperatura e graduação alcoólica durante as destilações para os Experimentos n°01 e n°02, respectivamente. O tempo zero corresponde ao momento de saída da primeira gota. É possível observar uma diminuição na graduação alcoólica durante a destilação, começando com um teor entre 60 e 65 % v/v, caindo até 40 % v/v. Aliado a essa diminuição, está o aumento da temperatura. Este aumento na temperatura ocorre justamente porque o teor de etanol, uma substância volátil, que tende a evaporar no início da destilação, vai caindo com o tempo, estando presente em maior concentração nas primeiras frações retiradas, daí a temperatura mais baixa no início (88 °C). Com o passar do tempo, o vinho aquecido torna-se mais concentrado nas substâncias menos voláteis, aumentando assim, a temperatura de ebulição, para valores próximos a 96 – 97 °C.

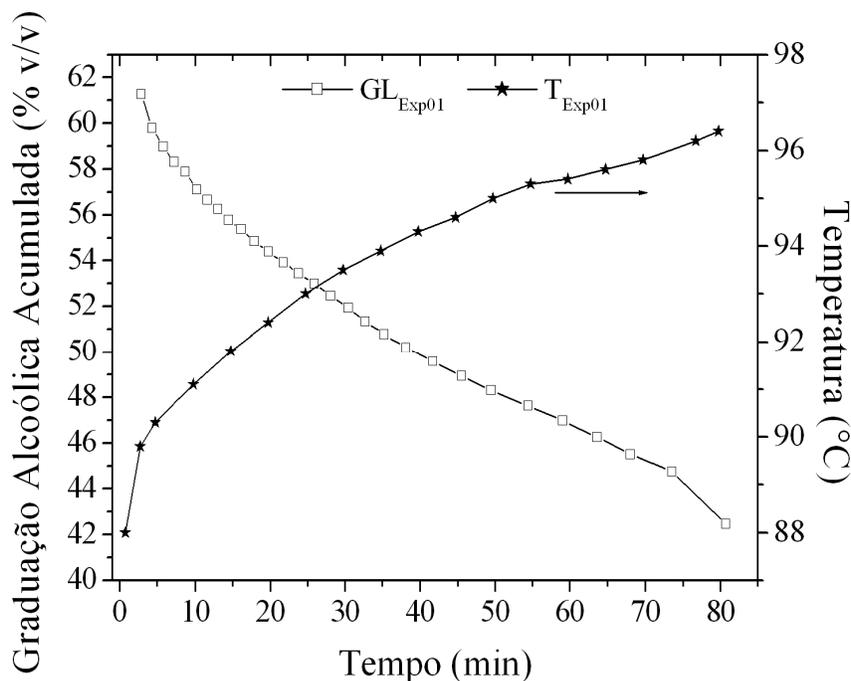


Figura 13 – Perfis de Graduação Alcoólica e Temperatura do Experimento n°01.

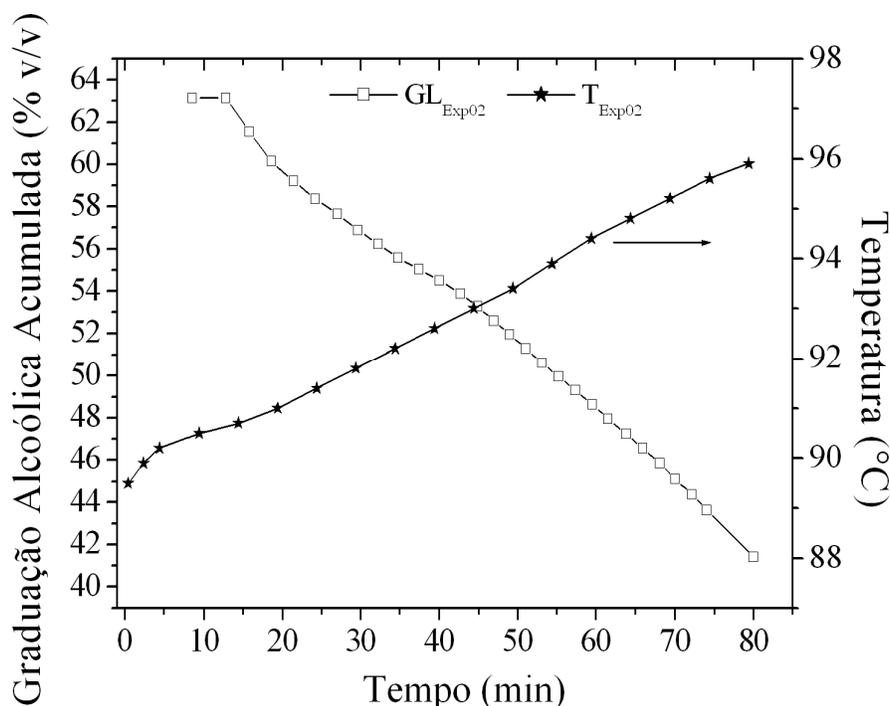


Figura 14 - Perfis de Graduação Alcoólica e Temperatura do Experimento nº02.

Foram também medidas as vazões de destilado em ambos os experimentos, apresentadas na Figura 15 a seguir (o valor de V foi obtido a partir do tempo necessário para obter cada amostra de 50 mL, por isso é apresentada na forma de intervalos). Como pode ser observado, estas vazões de evaporação variam durante a destilação, em intervalos de tempo, como uma consequência de mudanças na fonte de aquecimento durante os experimentos, para evitar a formação de espuma, que poderia estragar todo o processo.

Durante os experimentos, foram separadas as três frações usuais na produção de cachaça: cabeça, coração e cauda. Nos experimentos, elas foram feitas nos seguintes tempos, respectivamente para os experimentos nº 01 e nº 02: as frações cabeça, correspondendo a 68 mL e 70 mL, após 2,9 e 8,5 minutos de destilação; os corações, ambos com 1,35 L, com 73,5 e 74 minutos, enquanto que as frações cauda, ambas com 150 mL, foram separadas com 80,7 e 80 minutos após o início da destilação (na qual o tempo foi definido como “zero”).

Os dados obtidos para a composição são apresentados no ANEXO I.

Os resultados experimentais obtidos nestas destilações foram utilizados para o estudo de simulação da perda de calor e geração de refluxo, que é apresentado no item 3.3.1. deste trabalho.

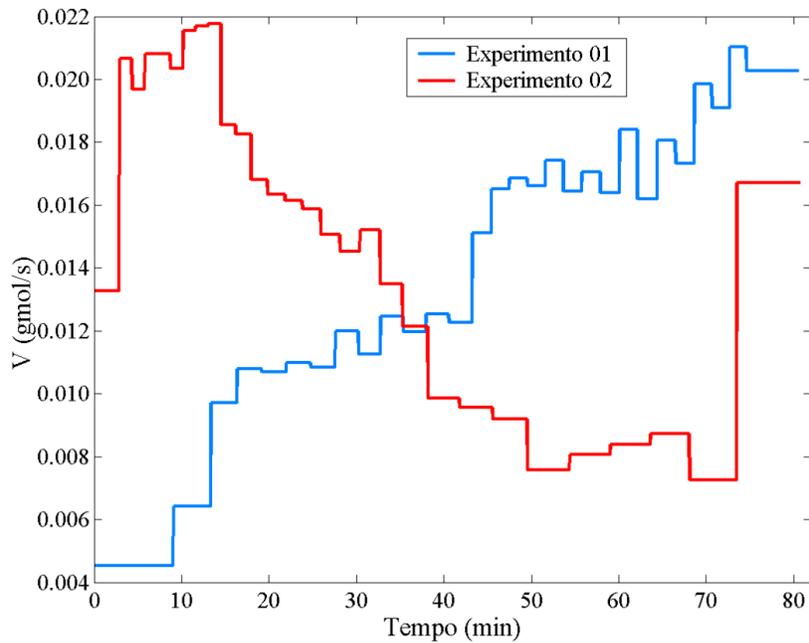


Figura 15 - Vazões, medidas em gmol/s, durante os Experimentos nº01 e 02.

3.1.2. Comportamento Térmico da Destilação em Alambique

Para comprovar que a perda de calor no equipamento realmente é pequena, conforme estimado nas simulações estudadas (vide item 3.3.1.), quatro experimentos foram realizados em laboratório: dois com água destilada e dois com etanol 96% v/v. A diferença entre os dois experimentos com cada líquido é que um dos experimentos foi conduzido com o alambique em contato direto com o ar ambiente; enquanto que no segundo foi feito um isolamento térmico, utilizando-se uma manta térmica, de maneira a impedir a perda de calor do equipamento aquecido para o ambiente. O alambique coberto pelo isolamento é apresentado na Figura 16. É considerado que este isolamento realmente não permite qualquer troca de calor significativa do equipamento com o ambiente ao seu redor.



Figura 16 - Alambique simples termicamente isolado e sistema de aquecimento.

A escolha das soluções para o experimento foi feita considerando que tanto a água pura como o etanol aproximadamente 96 %v/v mantém uma temperatura de ebulição constante durante a destilação e que não sofreriam alterações de composição durante o processo, isto é, qualquer amostra de destilado obtida teria a mesma composição. Isso para que não fosse necessária nem a análise da composição e nem avaliar a sua influência na destilação. No caso do etanol, foram feitas medidas de densidade a 20 °C, em triplicata, de 6 amostras, para confirmar o teor alcoólico e se realmente não ocorreram mudanças. As densidades obtidas nos experimentos com e sem isolamento, os valores médios e os teores alcoólicos, em % v/v, são apresentadas no ANEXO II. Uma pequena variação é observada, principalmente no experimento sem isolamento, porém, nada significativo.

Durante os experimentos foram feitas medidas de temperatura dentro do alambique (temperatura de ebulição da solução, T_b), assim como das temperaturas ambiente e da resistência (T_R). Assim, como afirmado anteriormente, as temperaturas de ebulição também não apresentam uma grande variação durante os experimentos com ou sem isolamento, como pode ser observado nas Figura 17 e 18, sendo T_{sem} a temperatura do experimento sem isolamento e T_{com} , com isolamento. Note que as temperaturas foram medidas desde o início do aquecimento, e não somente durante a saída de destilado.

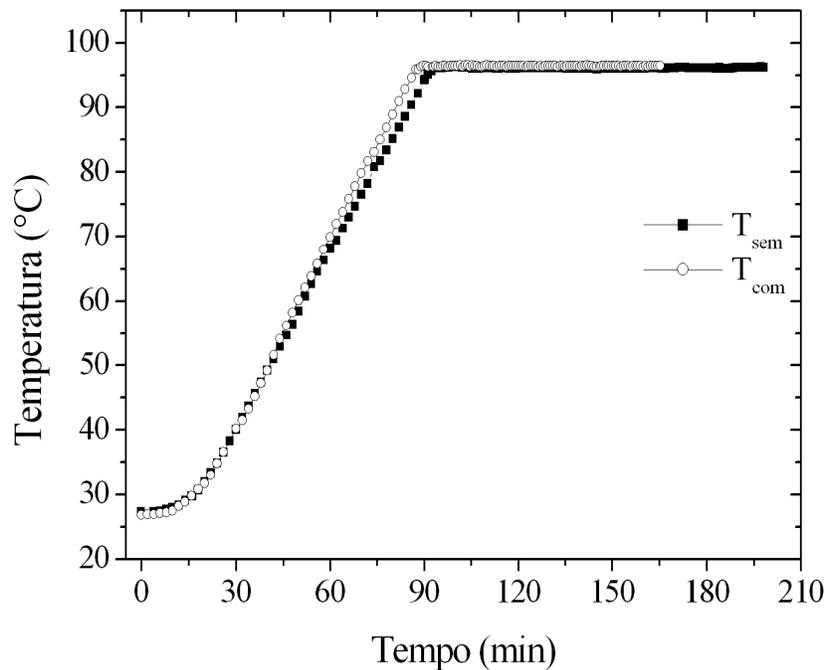


Figura 17 – Perfil de temperatura de toda a destilação, para os experimentos com água.

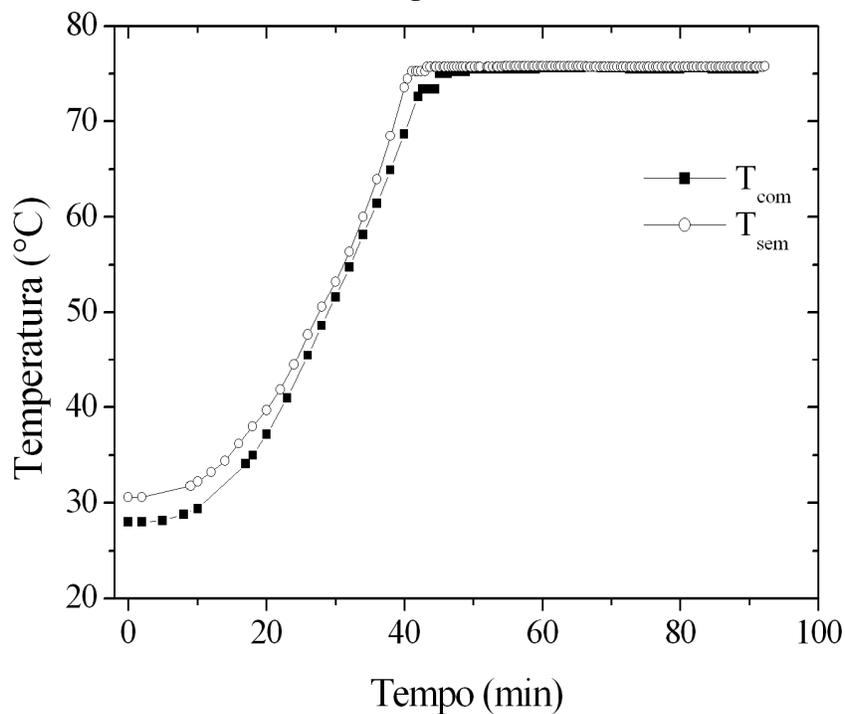


Figura 18 - Perfil de temperatura de toda a destilação, para os experimentos com etanol.

Foram medidas também as vazões através do tempo para a obtenção de 50mL de destilado, apresentadas nas Figuras 19 e 20. Na Figura 19 é apresentada a vazão, em mL/s, obtida nos experimentos para água, com e sem isolamento; e na Figura 20, a vazão dos experimentos com etanol. Diferente da temperatura, para o caso da vazão, o tempo zero

corresponde à saída da primeira gota de destilado. Pelos gráficos é possível observar que as vazões, em mL/s, para a água são menores que as medidas nos experimentos com etanol, menos da metade. Apesar de algumas variações ao longo do tempo, no caso da água, a vazão se mantém de certa forma constante, com variação inferior a 0,05 mL/s. Já nos experimentos com etanol, a variação é maior, mas não apresenta uma tendência a aumentar ou diminuir, como normalmente observado em uma destilação de cachaça, por exemplo. Isso provavelmente acontece por não se ter uma variação na composição das soluções, com compostos destilando em tempos diferentes, dependendo da sua volatilidade, alterando a temperatura de ebulição e interferindo assim na vazão e velocidade do experimento.

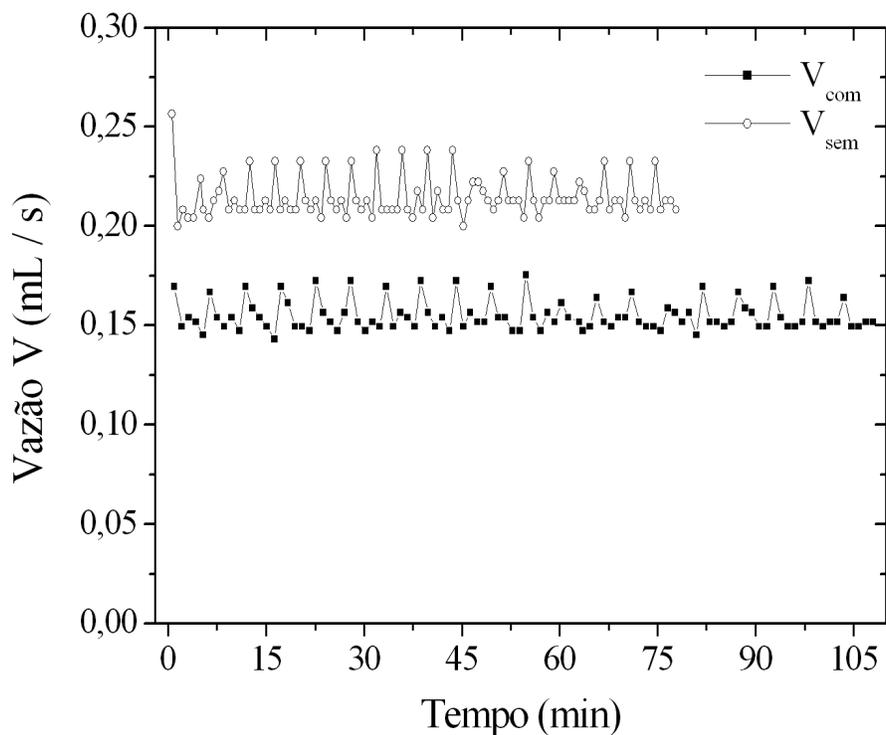


Figura 19 – Vazões medidas, em mL/s, nos experimentos com água.

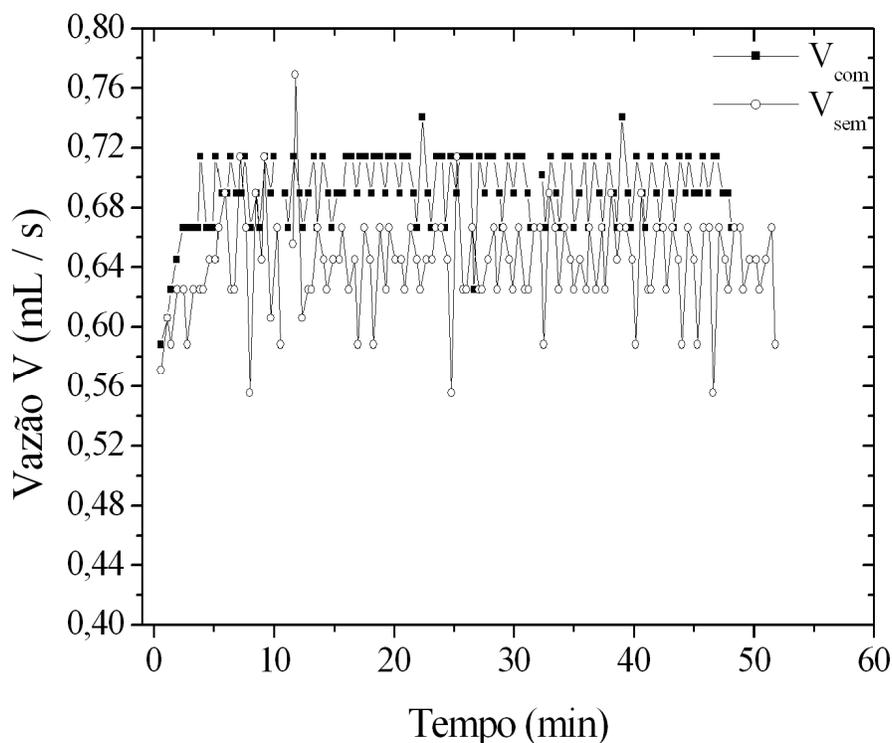


Figura 20 – Vazões medidas, em mL/s, nos experimentos com etanol.

As medidas das vazões, mostradas em mL/s, foram transformadas em vazões molares (gmol ou kmol/s) e posteriormente em valores calculados de calor Q , em J/s, considerando valores de entalpia de vaporização (ΔH_v , em J/kmol) nas temperaturas de ebulição medidas de cada solução, para que fosse possível o cálculo dos calores em cada experimento realizado. O conjunto de valores experimentais medidos é apresentado no ANEXO II.

Após o cálculo dos valores de Q , foi possível estimar qual a perda de calor (Q_{perdido}) que ocorre durante a destilação através da diferença entre os valores de Q obtidos no experimento com (Q_{com}) e sem isolamento (Q_{sem}). Para este cálculo, considerou-se o valor médio obtido em cada caso. Na Tabela 7 são apresentados estes valores. É possível observar que os calores dos experimentos com etanol são superiores aos obtidos com a água, porém a diferença (perda de calor) é menor. As temperaturas de ebulição das 2 substâncias são diferentes, com o etanol apresentando um menor ponto de ebulição ($T_b = 78,3 \text{ }^\circ\text{C}$), portanto, a troca de calor com o ambiente é menor, devido à menor diferença de temperatura ($T_b - T_{\text{ambiente}}$).

Os valores calculados para o h_{estimado} nestes experimentos foram de $2,28 \text{ W/m}^2 \text{ K}$ (etanol) e $5,52 \text{ W/m}^2 \text{ K}$ (água). Como será discutido no item 3.3.1., estes coeficientes de

transferência de calor e as correspondentes perdas de energia térmica geram valores de refluxo muito baixos, com efeito muito pequeno no desempenho do equipamento.

Tabela 7 – Valores de Q_{com} e Q_{sem} , $h_{estimado}$ nos experimentos com água e etanol

Dados	Água	Etanol
$Q_{com} \pm \Delta Q$ (W)	486,91 \pm 23,45	514,88 \pm 18,81
$Q_{sem} \pm \Delta Q$ (W)	351,34 \pm 17,78	477,3 \pm 25,07
$Q_{perdido}$ (W)	135,57	37,58
ΔT	70,25	47,23
$h_{estimado}^a$ (W/m ² K)	5,52	2,28

^a para A = 0,3496 m²

3.1.3. Destilação de Cachaça Adulterada

Nesta etapa do trabalho, foram realizados 4 experimentos com cachaças diluídas:

- M₁: cachaça somente diluída, sem adulteração;
- M₂: cachaça diluída e adulterada nos teores de acetaldeído, acetato de etila, metanol e ácido acético;
- M₃: cachaça diluída e adulterada nos teores de metanol, ácido acético e álcool isoamílico;
- M₄: cachaça diluída e adulterada nos teores de metanol, ácido acético e álcool isoamílico;

Os experimentos M₃ e M₄ são iguais, pois foi necessária a repetição do experimento, em virtude da perda de uma amostra inicial durante o experimento M₃.

Os compostos ácido acético e metanol foram adulterados em todos os experimentos, pois se acreditava que a interação entre estes compostos durante a destilação poderia alterar o comportamento do metanol. De acordo com trabalhos na literatura (MADRERA & ALONSO (1996); CORTÉS *et al.* (2002, 2005); CLAUS & BERGLUND (2005)) e também nos experimentos realizados na ESALQ, o metanol apresentava um aumento em sua concentração no final da destilação, diferente do esperado, que seria destilar somente no início, em função de sua alta volatilidade e baixo ponto de ebulição.

Os álcoois superiores n-propanol e isobutanol não tiveram seus teores adulterados por já apresentarem valores superiores aos que seriam os máximos encontrados em vinho utilizado para destilação de cachaça (Tabela 2).

Na Tabela 8 são apresentadas as composições das misturas de cachaça em cada experimento antes e depois das adulterações e diluições. As diferenças entre as

composições adulteradas se devem à não exatidão da pesagem da quantidade a ser adicionada à solução para sua adulteração. Por se tratar de compostos voláteis, durante a pesagem, ocorre perda, assim como na transferência da massa pesada para a solução de cachaça a ser adulterada. Porém, os valores estão próximos ou superiores aos desejados, determinados como os máximos encontrados nos vinhos. Note que as concentrações apresentadas na Tabela 8 foram determinadas pela análise cromatográfica das cachaças adulteradas e diluídas (“vinho”) imediatamente antes de seu uso nos experimentos de destilação. Desta forma, qualquer efeito de evaporação e alteração da composição das cachaças antes do experimento já tinha se refletido no “vinho” diluído e a composição deste reflete corretamente o produto colocado na caldeira do alambique.

A Figura 21 mostra as vazões medidas durante os experimentos acompanhados. Como a fonte de aquecimento utilizada aqui é uma resistência elétrica, foi possível realizar os experimentos de forma padronizada, uma vez que a mesma temperatura foi estabelecida para a resistência de aquecimento ($T_R = 318\text{ }^\circ\text{C}$). Essa padronização pode ser observada através da Figura 21: os valores das vazões obtidos são próximos, mostrando ser possível a reprodutibilidade da destilação.

Tabela 8 – Composição das cachaças adulteradas

Composto	M ₁	M ₂		M ₃		M ₄	
	Diluída	AA ^b	DA ^c	AA	DA	AA	DA
Teor Alcoólico (%v/v)	12,57	37,63	8,88	37,40	8,80	37,68	8,72
Acetaldeído ^a	8,28	8,53	97,79	4,61	2,69	12,41	9,33
Acetato de Etila ^a	28,97	39,77	638,32	37,84	123,25	41,91	52,94
Metanol ^a	ND	ND	32,17	ND	21,57	ND	34,56
n-Propanol ^a	59,48	132,21	82,96	103,57	50,35	111,17	73,34
Isobutanol ^a	63,92	132,99	92,63	129,13	53,89	106,23	85,66
Álcool Isoamílico ^a	103,45	87,59	153,25	88,89	232,67	124,72	219,50
Ácido Acético ^a	68,27	36,93	1062,68	33,38	1209,99	42,52	1162,47

^a em mg / 100 mL AA; ^bAA = antes da adulteração; ^c DA = depois da adulteração; ND = não detectado ou não presente.

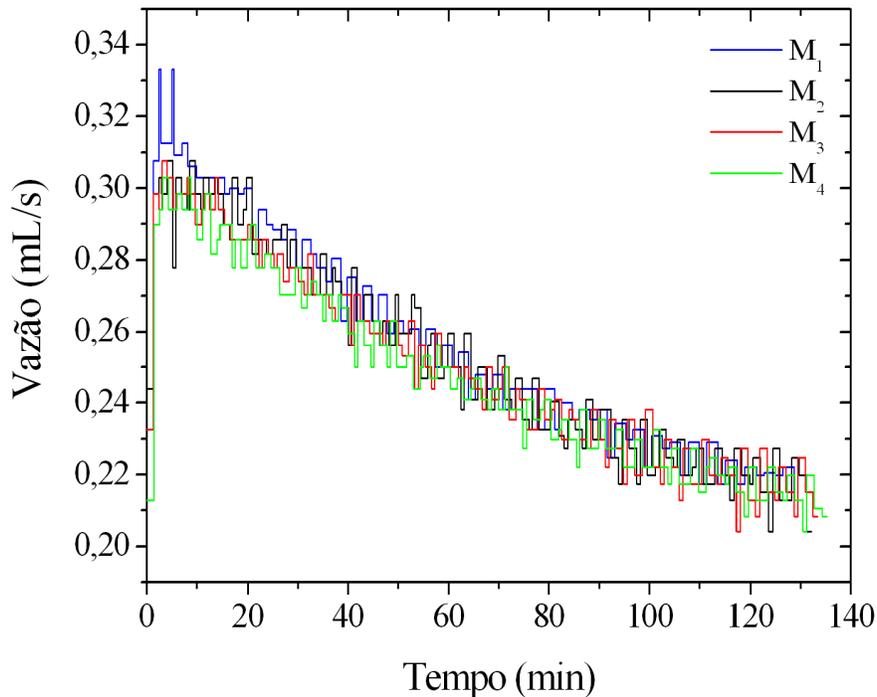


Figura 21 - Vazões medidas durante os experimentos M₁, M₂, M₃ e M₄.

Na Figura 22 são apresentados os perfis de graduação alcoólica obtidos nos experimentos. Assim como no caso da vazão, é possível observar a proximidade dos valores: iniciando em torno de 55 – 60 % v/v na primeira amostra retirada e finalizando em aproximadamente 7% v/v. No caso de M₁ o valor inicial superior aos demais, em torno de 60 % v/v, pode ser justificado pelo maior teor de álcool inicial do vinho (12 % v/v) e também por ter sido analisado em uma amostra de 50 mL, enquanto nos demais, a primeira amostra corresponde a 100 mL.

Deve-se observar que, apesar da composição das soluções iniciais diluídas serem diferentes, adulteradas com relação a compostos de maneira diferente, isso não interfere nem na velocidade da destilação (vazão e tempo total de processo), nem no teor alcoólico ao longo do tempo. De fato, como estas alterações se referem a componentes minoritários, seu efeito sobre a dinâmica do processo é pequena. Algum efeito pode ser observado somente no início do processo em função de variações do teor alcoólico do vinho inicial.

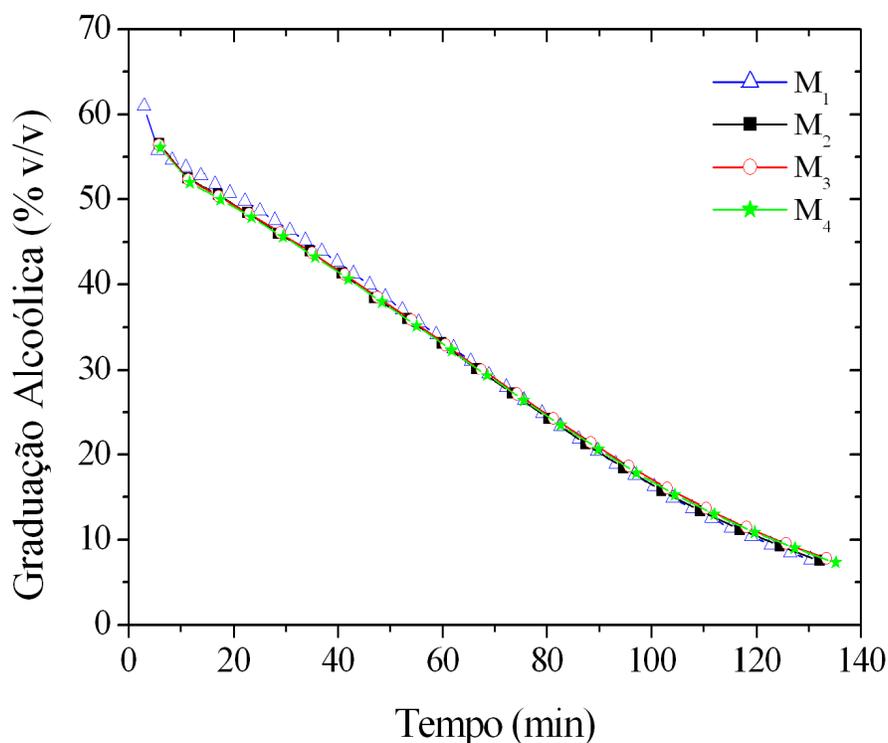


Figura 22 - Perfis de graduação alcoólica nas destilações M₁, M₂, M₃ e M₄.

Diferente das figuras anteriores, no caso da temperatura (Figura 23), a semelhança entre os perfis é observado somente entre os experimentos M₂, M₃ e M₄: início entre 90 e 91 °C e temperatura final superior a 99 °C. Já no caso de M₁, a temperatura inicial é menor, de 88,7 °C, e a final também, inferior a 98 °C. Novamente a justificativa está no teor de álcool no vinho: uma maior quantidade de etanol na mistura a ser destilada abaixa a sua temperatura de ebulição (T_{nb}), ficando mais próxima da T_{nb} do composto puro ($T_{nb} = 78,3$ °C), enquanto que um maior valor ocorre devido à maior quantidade de água presente na mistura. No entanto, a curva do experimento M₁ tem o mesmo tipo de comportamento observado nos outros experimentos, de forma que, um deslocamento para a esquerda da curva M₁, iniciando o experimento M₁ hipoteticamente em um tempo menor do que zero, de forma a aproximar os valores de temperatura no instante zero, a curva de M₁ praticamente coincidiria com as demais curvas.

Através das análises das amostras retiradas, é possível monitorar o perfil dos compostos ao longo da destilação. Este conhecimento é importante, pois estes componentes são muito relevantes para a qualidade da cachaça. Ao conhecer seus comportamentos na destilação, podem ser estudadas quais as melhores condições de operação durante a

destilação, como por exemplo, determinar a melhor política de cortes, para a obtenção de uma cachaça mais pura, com melhor sabor e aroma, em função de sua composição.

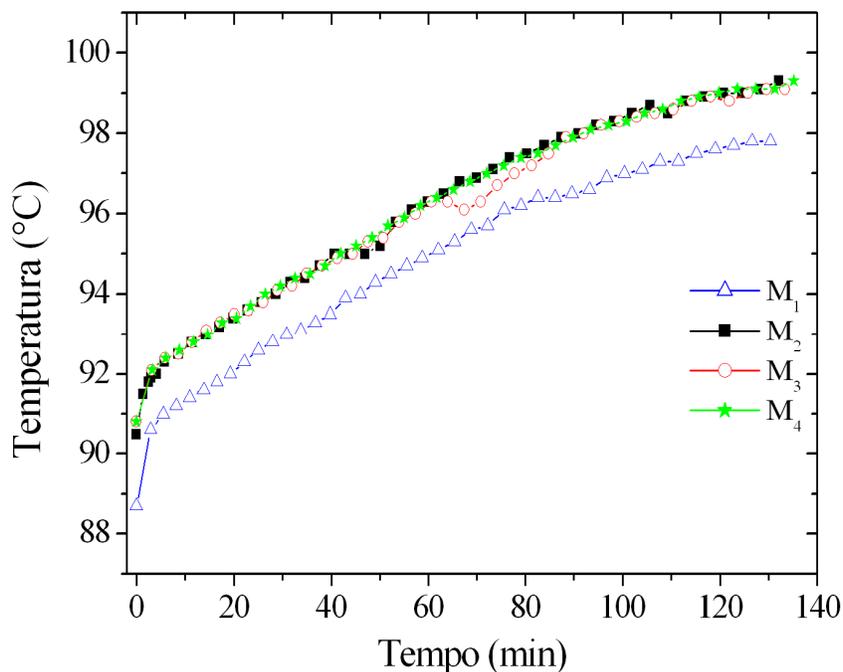


Figura 23 - Perfis de temperatura nas destilações M₁, M₂, M₃ e M₄.

Na Figura 24 são mostrados os perfis do acetaldeído nos quatro experimentos realizados. Independente da adulteração ou não da cachaça, o comportamento observado é semelhante nos quatro perfis. Como já era esperado, este composto destila logo no início do processo, por ser o mais volátil ($T_{nb} = 21\text{ }^{\circ}\text{C}$) de todos os considerados. Somente no caso de M₂ sua concentração foi superior a 50 mg / 100 mL AA, por ter sido adulterada antes da destilação. Nos demais experimentos, apresentou valores semelhantes, em torno de 25 mg / 100 mL AA no início, mas sua concentração foi detectada somente nas primeiras amostras retiradas, o que comprova seu esgotamento logo no início.

Este comportamento é bom, considerando a qualidade da cachaça. O acetaldeído é um composto de presença indesejável na bebida, seu baixo teor está associado a uma bebida de melhor qualidade. Como sua destilação ocorre logo no início, normalmente quando é feita a separação da fração cabeça, sua presença na cachaça será reduzida. Assim, a probabilidade do destilado final conter um alto teor é muito pequena.

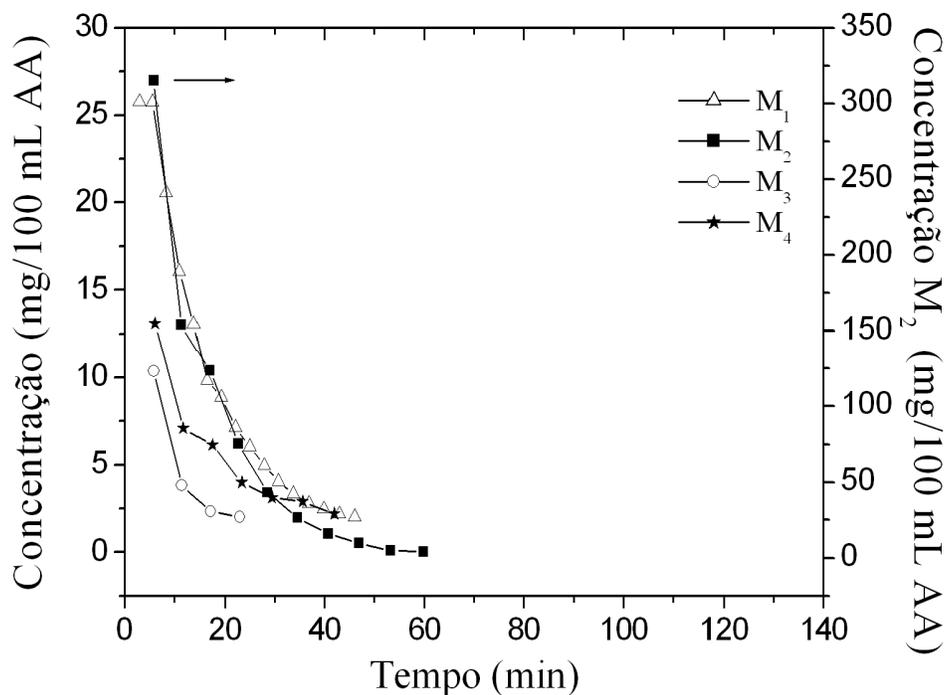


Figura 24 – Perfis do Acetaldeído nos experimentos M₁, M₂, M₃ e M₄.

Na Figura 25 são apresentados os perfis do Acetato de etila. Assim como retratado para o acetaldeído, este composto também está presente em maior concentração nas primeiras amostras retiradas, por também ser altamente volátil ($T_b = 21^\circ\text{C}$). Os perfis são semelhantes para todos os experimentos, apesar de M₂ ter sido adulterada (foi acrescentado éster à mistura). O fato de aumentar a concentração deste composto no vinho não interferiu na sua cinética de destilação.

De um modo geral, diferente do acetaldeído, o éster é um composto de presença desejável, porque é uma classe de voláteis que favorece o aroma da cachaça. No caso do acetato de etila, ele confere um aroma frutado à bebida. Porém, por destilar logo no início, não costuma estar presente em grande quantidade na cachaça, principalmente devido à separação da fração cabeça.

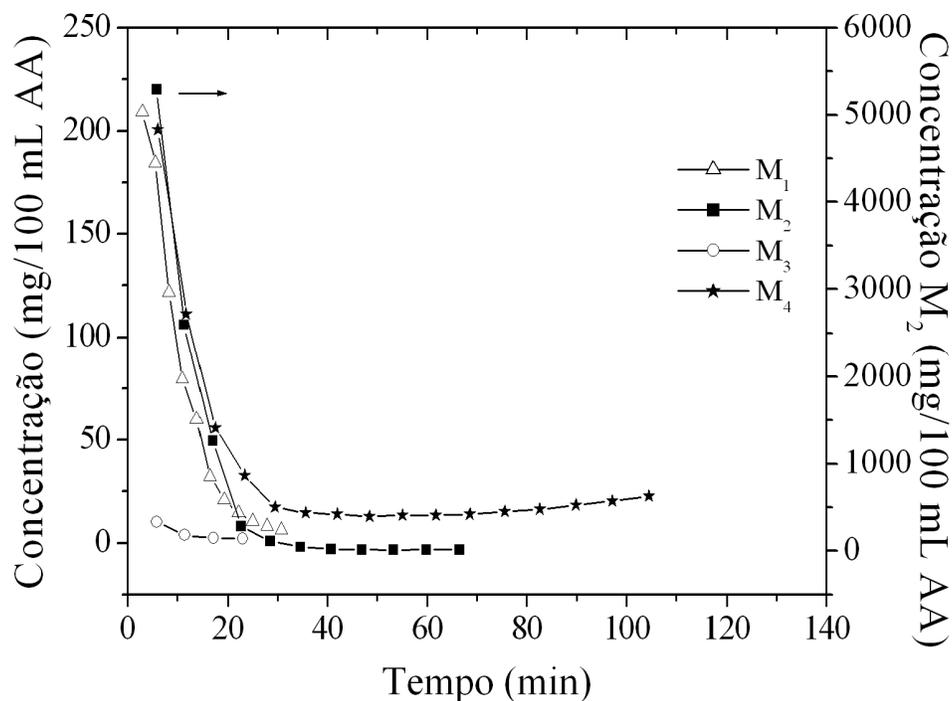


Figura 25 - Perfis do Acetato de etila nos experimentos M₁, M₂, M₃ e M₄.

Os perfis de acidez volátil, medida em ácido acético, são apresentados na Figura 26. No caso deste composto, somente em M₁ não foi feita a adulteração, o que pode ser constatado pela baixa concentração apresentada ao longo de toda a destilação (inferior a 100 mg / 100 mL AA). Entretanto, um pequeno aumento é observado no final da destilação. Nos demais experimentos, com a cachaça adulterada, este aumento é mais evidente, iniciando com uma concentração em torno de 50 mg / 100 mL AA, e chegando a ser superior a pelo menos 600 mg / 100 mL AA (M₃) no final. Isso ocorre porque o vinho tornou-se concentrado neste composto enquanto os outros (mais voláteis) foram destilados. O ponto de ebulição do ácido acético é muito elevado ($T_{nb} = 117\text{ }^{\circ}\text{C}$), sendo, então, destilado principalmente no final do processo.

Uma pequena diferença é observada entre as curvas de M₂, M₃ e M₄. Isso pode ser devido às diferenças entre as quantidades adicionadas à cachaça para adulteração.

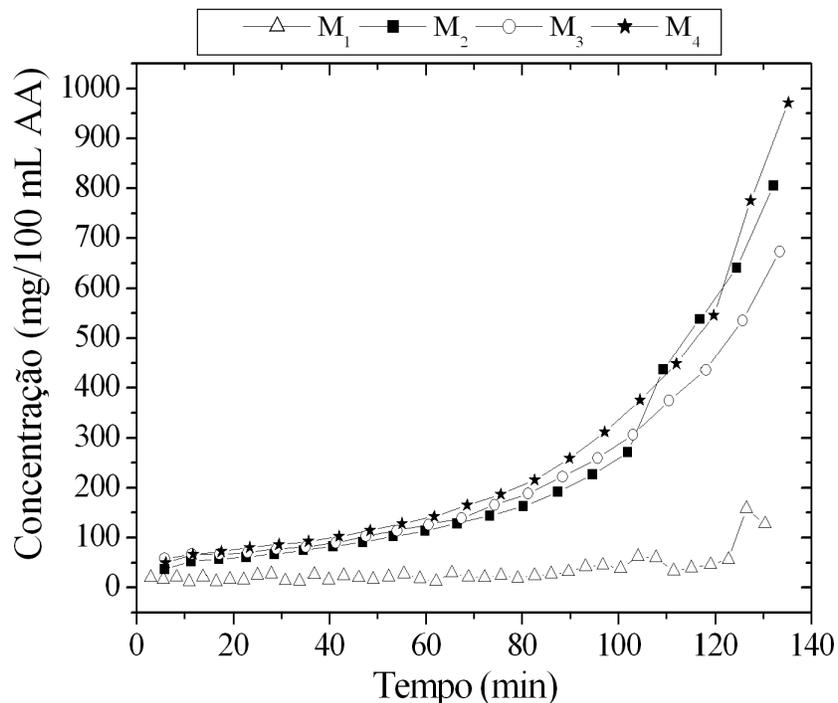


Figura 26 - Perfis da Acidez Volátil, em Ácido Acético nos experimentos M₁, M₂, M₃ e M₄.

O composto Isobutanol, um dos álcoois superiores considerados, apresenta perfis semelhantes para os experimentos M₂, M₃ e M₄, porém um pouco diferente de M₁, conforme pode ser observado na Figura 27. No caso de M₁, uma queda aparentemente constante ocorre durante praticamente toda a destilação, enquanto que em M₂, M₃ e M₄, percebe-se uma queda mais acentuada no início e então uma quebra na curva, entre 80 e 90 mg / 100 mL AA, que, para M₂, ocorre a partir da quarta amostra retirada, e para M₃ e M₄, já na segunda amostra.

Outro álcool superior analisado, o Álcool Isoamílico, apresenta perfis semelhantes entre M₁ e M₂ e entre M₃ e M₄, como apresentado na Figura 28. A semelhança era esperada, uma vez que M₃ e M₄ foram adulteradas, contendo uma concentração elevada de Álcool Isoamílico e M₁ e M₂, não. A adulteração interferiu no perfil somente nos valores das concentrações, que, nas primeiras frações, ficou em torno de 600 mg / 100 mL AA (M₃ e M₄), e de 360 mg / 100 mL AA (M₁ e M₂). Nas quatro destilações, o composto está presente em praticamente todas as frações, esgotando em torno de 110 min de destilação.

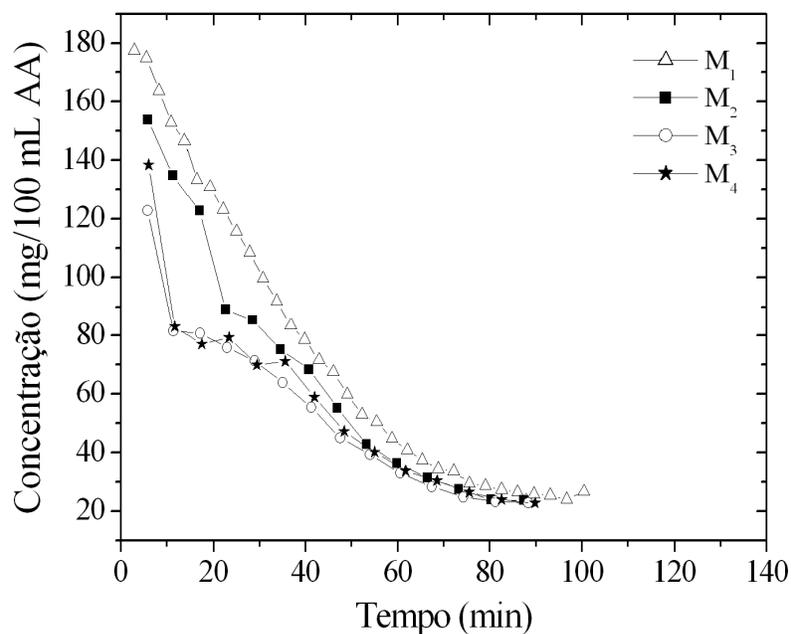


Figura 27 - Perfis do Isobutanol nos experimentos M₁, M₂, M₃ e M₄.

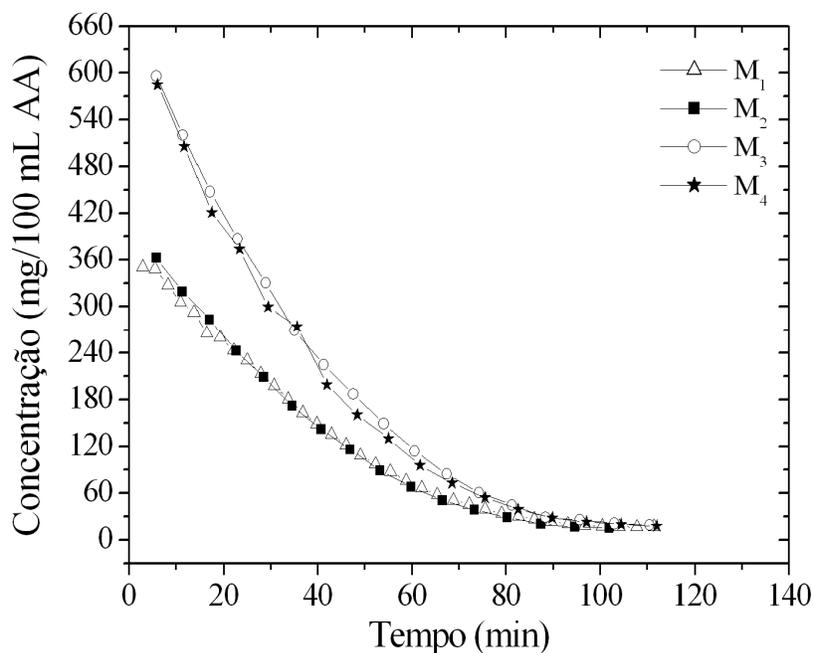


Figura 28 - Perfis do Álcool Isoamílico nos experimentos M₁, M₂, M₃ e M₄.

Assim como retratado para os demais álcoois superiores, o n-propanol destila durante todo o processo, do início ao fim, sendo detectado por CG até na última amostra. Isso pode ser observado na Figura 29. Entretanto, diferente dos demais compostos analisados, os perfis se assemelham somente no comportamento da curva, apresentando valores diferentes ao longo da destilação: queda até 100 min e aumento nos últimos 40 min.

Como exemplo, observa-se o valor inicial de cada experimento: 100 mg/100 mL AA (M_1), 90 mg/100 mL AA (M_2), 70 mg/100 mL AA (M_3) e 76 mg/100 mL AA (M_4). Essa diferença está diretamente relacionada aos teores iniciais de n-propanol no vinho destilado (Tabela 8). Vale lembrar que o teor de n-propanol não foi adulterado nos vinhos destilados.

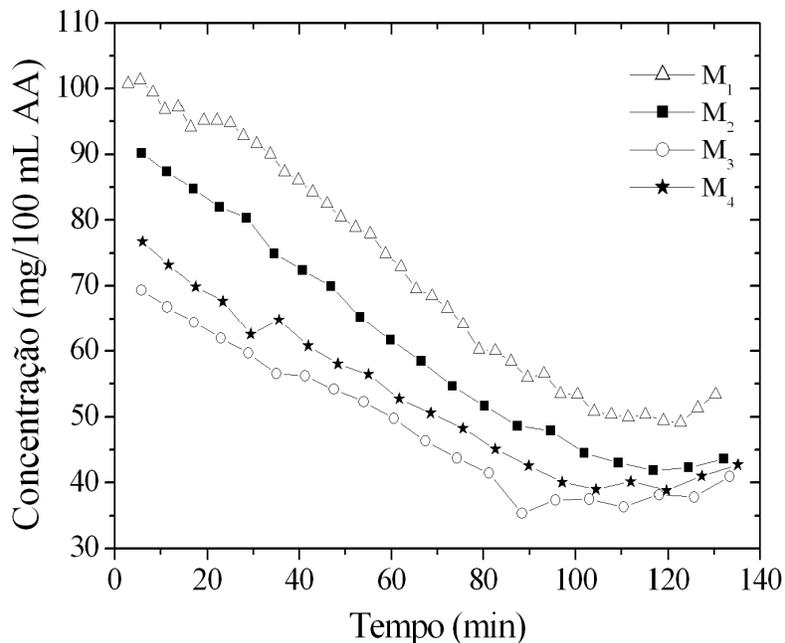


Figura 29 - Perfis do n-Propanol nos experimentos M_1 , M_2 , M_3 e M_4 .

O composto metanol era um dos principais focos nesta parte do trabalho, pois a hipótese inicial é que este composto de baixo ponto de ebulição ($T_b = 64,6 \text{ }^\circ\text{C}$) destile logo no início do processamento. Assim como citado anteriormente, seu teor foi adulterado nos três experimentos. O objetivo era comprovar se seu comportamento, observado na literatura (MADRERA & ALONSO (1996); CORTÉS & FERNANDÉZ (2002); CLAUS & BERGLUND (2005)) ou mesmo nos experimentos realizados na ESALQ, no qual a concentração aumentava no final da destilação, se repetia quando uma solução preparada a partir de uma cachaça já pronta para consumo fosse destilada. Ao separar as adulterações, entre os mais voláteis (acetaldéido e acetato de etila) em M_2 e os menos voláteis, os álcoois superiores (n-propanol, isobutanol e álcool isoamílico) em M_3 e M_4 , pretendia-se descobrir se algum destes compostos interferiria na destilação e volatilidade do metanol.

O perfil do metanol é apresentado em duas Figuras, com unidades diferentes: Figura 30, com a concentração em mg / 100 mL AA, e Figura 31, em mg/L, para o experimento M_4 (como exemplo). Essa apresentação é feita porque ao transformar a concentração de mg/L para mg / 100 mL AA, ocorre uma mudança na inclinação da curva, que pode levar a

uma interpretação errada. Quando se apresenta, como na Figura 30, a tendência da curva mostra que a concentração de metanol tende a aumentar com o tempo. Porém, ao plotarmos a concentração em mg / L, como na Figura 31, juntamente com a graduação alcoólica, observa-se que, na realidade, a concentração de metanol no destilado diminui ao longo da destilação. Mas como a outra forma de exprimir a concentração (mg / 100 mL AA) é em função do teor alcoólico do destilado, e este decai numa razão maior que a concentração, ocorre essa inversão: nas últimas amostras, para transformar a unidade, divide-se um valor pequeno de metanol em (mg/L) por um valor ainda menor (% v/v). Esta mesma análise é adequada também para os compostos acetato de etila (Figura 25) e n-propanol (Figura 29), que também apresentaram, em termos de mg do composto / mL de AA, um leve aumento nas concentrações nos finais das destilações.

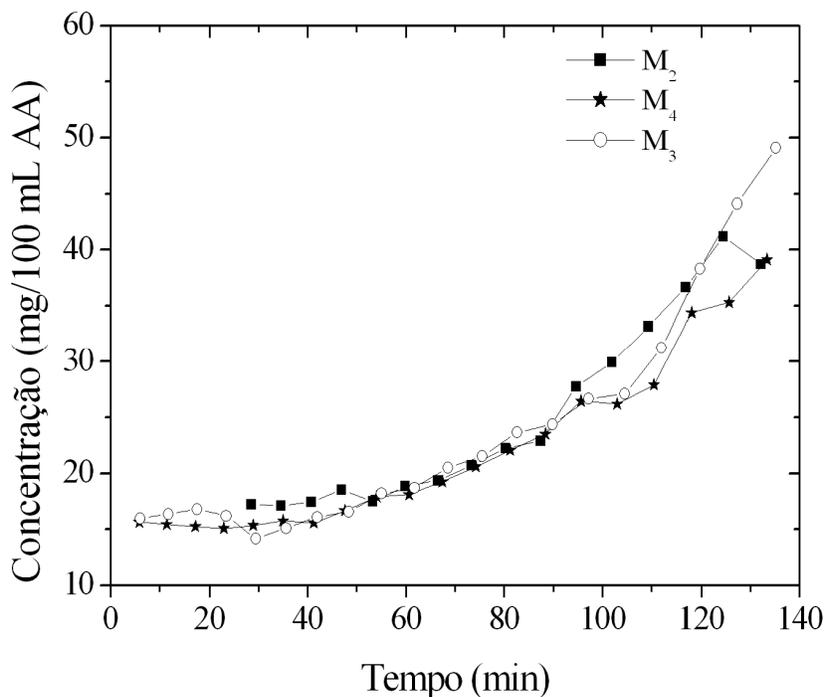


Figura 30 - Perfis do Metanol nos experimentos M₂, M₃ e M₄.

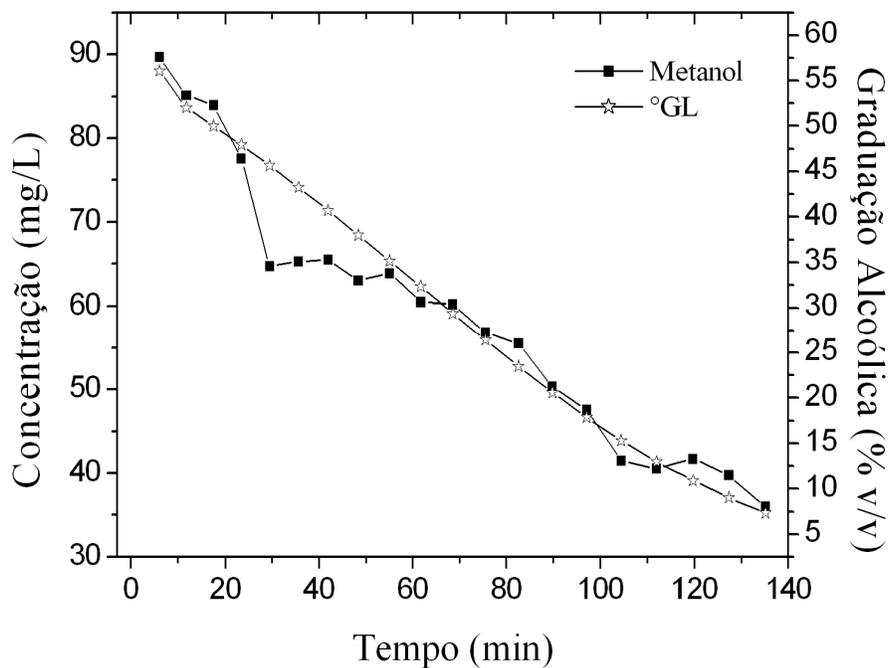


Figura 31 – Perfil do Metanol (em mg/L) e graduação alcoólica no experimento M₄.

Assim, para uma análise correta do perfil do metanol, na Figura 32, são apresentados os perfis obtidos nos experimentos M₂, M₃ e M₄ em mg / L. No experimento M₁ não foi detectada a presença de metanol.

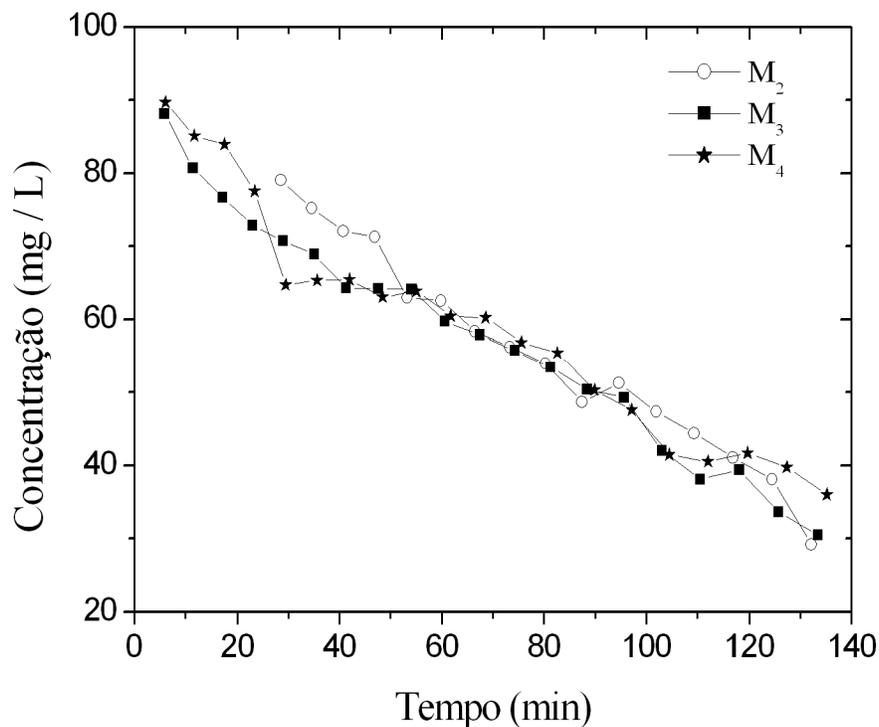


Figura 32 – Perfil do Metanol, em mg / L, nos experimentos M₂, M₃ e M₄.

Em todos os experimentos foram feitas as análises para as vinhaças, isto é, do restante do vinho que permaneceu no fundo do alambique. Porém, por cromatografia nenhum dos compostos foi detectado, ou seja, já haviam sido esgotados durante a destilação. Nas análises de acidez volátil, em ácido acético, e na graduação alcoólica foram obtidos os resultados apresentados na Tabela 9. No caso da acidez volátil, os resultados são apresentados em mg / L, pois o teor alcoólico foi de 0,0 % v/v em M₄, não sendo possível transformar a unidade. Observa-se que ainda há um teor elevado de acidez para ser destilado. Isso é esperado, uma vez que a acidez volátil é medida em ácido acético, um composto mais pesado, que demora mais para destilar.

Tabela 9 – Análise das vinhaças

Experimento	Teor Alcoólico (% v/v)	Acidez Volátil (mg / L)
M ₁	0,21	41,03
M ₂	6,66	1121,19
M ₃	1,56	945,63
M ₄	0,00	1070,37

Os resultados descritos neste item foram utilizados para validar as simulações que são apresentadas no item 3.3.3.

3.2. Estudo da Produção de Cachaça através de Diferentes Métodos de Destilação

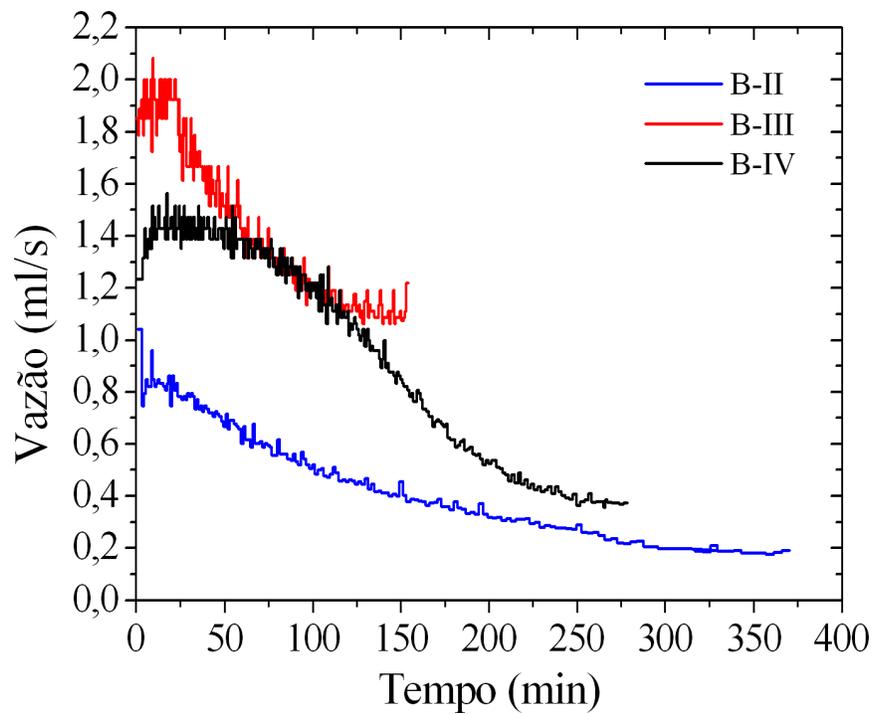
3.2.1. Estudo da Destilação sob os moldes de Produção de Conhaque

Foram realizados os experimentos de destilação no Departamento de Agroindústria, Alimentos e Nutrição da ESALQ / USP, no qual o Prof. Dr. André Ricardo Alcarde vem desenvolvendo projetos relacionados à produção de aguardente. Parte dos resultados apresentados neste item e no próximo são compartilhados com a dissertação de mestrado de Ms. Paula Araujo de Souza (SOUZA, 2009). Sob os moldes de produção de conhaque, foram realizados 8 experimentos. Dentre estes 8, 4 (B-I, B-II, B-III e B-IV) correspondem às destilações em alambique modificado (Figura 8) e as outras 4 (C-I, C-II, C-III e C-IV) são as destilações em alambique simples (Figura 7). Em ambos os casos, as destilações (-I, -II, -III) correspondem às primeiras destilações simples e as destilações (-IV) correspondem às bidestilações.

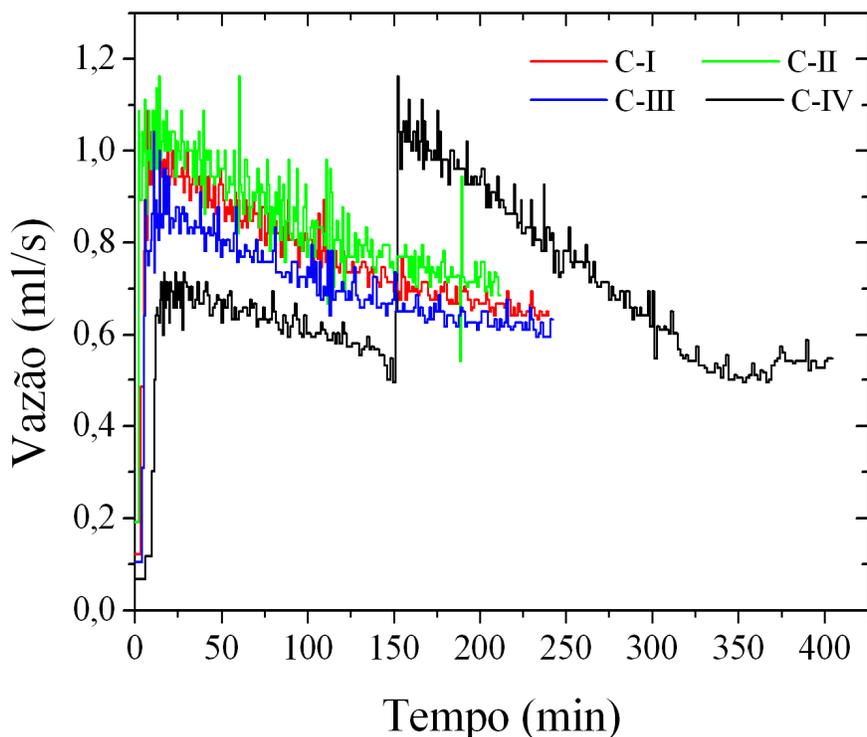
A Figura 33 mostra as vazões medidas durante os experimentos acompanhados. Estas medidas foram utilizadas na simulação do processo. Para determiná-las foi marcado o tempo necessário para se obter 50 mL de destilado ao longo de toda a destilação. Como pode ser observado, a vazão não é constante durante as destilações, seja ela simples (-I, -II e -III) ou a bidestilação (-IV), variando muito ao longo do experimento, uma vez que a fonte de calor é o fogo direto, não constante. No caso de B-III, os valores mais altos de vazão podem ser explicados pela troca do botijão que foi realizada no dia do experimento, fato que não ocorreu nas demais. No caso de C-IV, por volta de 150 min, é possível observar um aumento na vazão, justificado por um acerto realizado na fonte de calor. Em todos os casos se percebe uma diminuição da vazão ao longo do experimento. E é possível observar também uma proximidade entre as vazões das destilações simples (C-I, II e III).

Na Figura 34 são apresentados os perfis de temperatura e graduação alcoólica medidos durante as destilações realizadas no alambique simples e também no alambique modificado, para melhor visualização das comparações feitas entre os dois equipamentos estudados. O tempo zero corresponde ao momento de saída da primeira gota. Os perfis obtidos com as destilações simples são bem parecidos. Como esperado, à medida que a temperatura aumenta na caldeira, ocorre um decréscimo na graduação alcoólica do destilado. A graduação alcoólica vai caindo com o tempo, porque o teor alcoólico da cachaça é medido pela concentração de etanol, uma substância volátil, que tende a evaporar no início da destilação, estando presente em maior concentração nas primeiras frações retiradas.

Observa-se também que a temperatura da mistura na caldeira ($T_{caldeira}$) sob destilação em alambique simples situa-se entre 84° e 98 °C, enquanto que com o alambique modificado, a temperatura atinge 100 °C. A temperatura mais baixa no início (em ambos os casos estudados) se deve ao baixo ponto de ebulição da maioria dos compostos, enquanto que o aumento ocorre pela grande quantidade de água presente na mistura no final do processo.



(a)



(b)

Figura 33 - Vazões medidas durante os experimentos: (a) B-II, B-III e B-IV em alambique modificado e (b) C-I, C-II, C-III e C-IV em alambique simples.

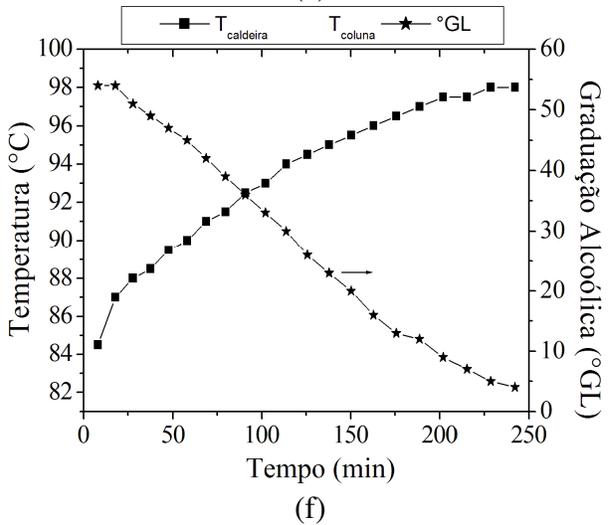
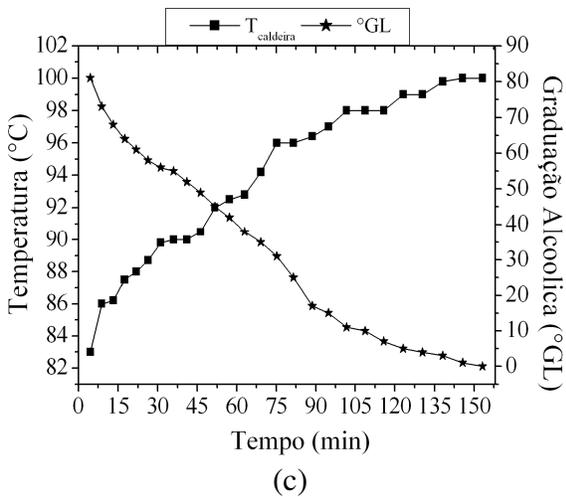
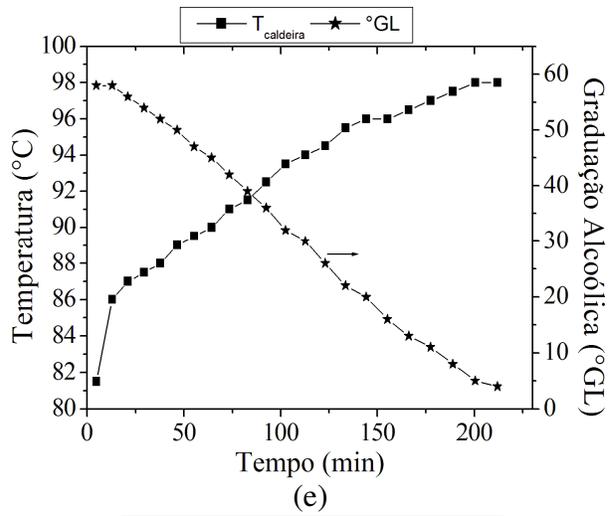
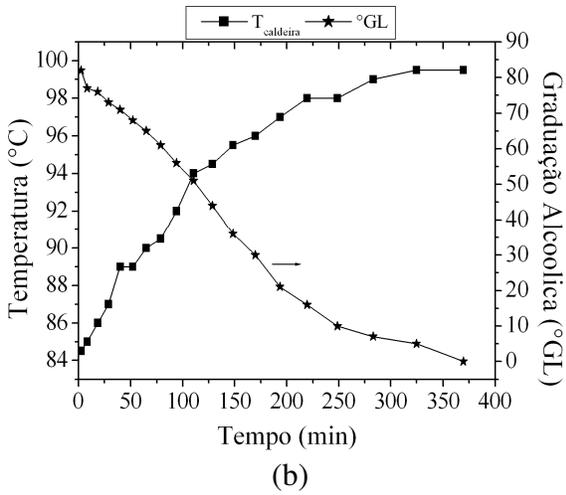
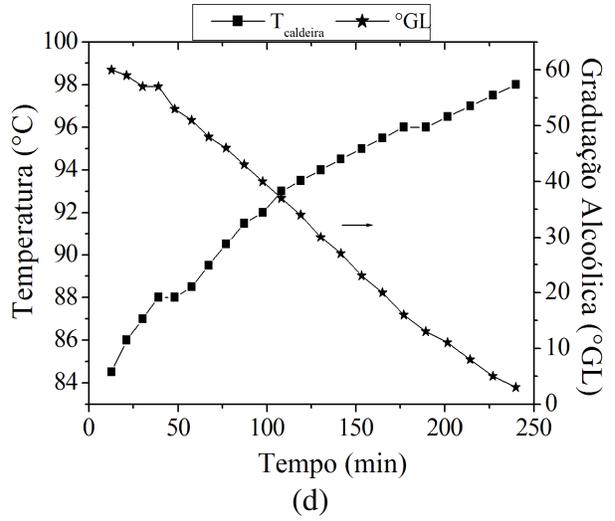
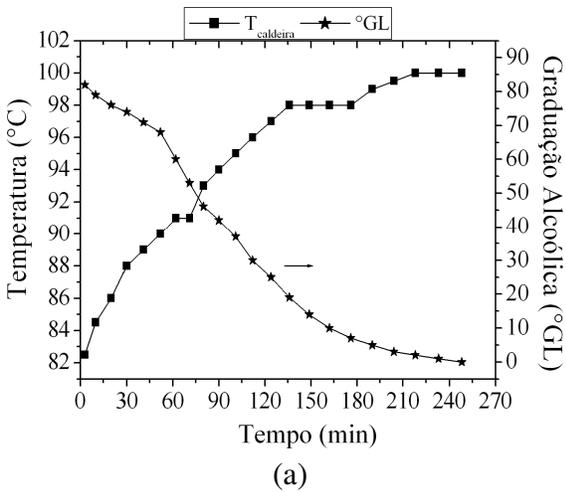


Figura 34 – Perfis experimentais de temperatura e graduação alcoólica das destilações simples realizadas nos alambiques modificado ((a), (b), (c)) e simples ((d), (e), (f)).

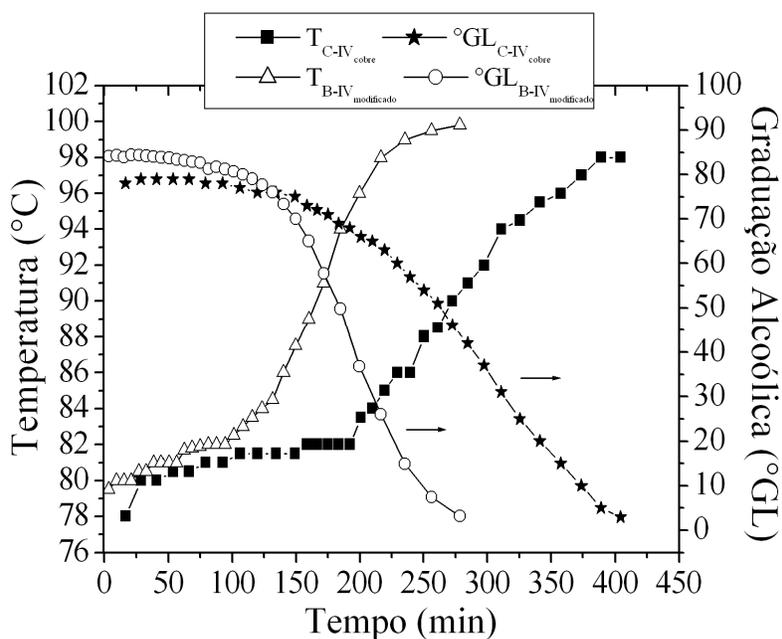


Figura 35 - Perfis de temperatura e graduação alcoólica em bidestações em alambiques simples e modificado.

No caso da graduação alcoólica, os valores no início das destilações simples no alambique simples, em torno de 57 °GL, são mais baixos do que os obtidos com o alambique modificado, entre 80 - 90 °GL (vide Figura 34). Essa diferença se deve ao tipo de destilador utilizado. No caso do alambique modificado, há a coluna retificadora e também um condensador com um cilindro interior (Figura 36 abaixo) que permitem a ocorrência de refluxo. Este refluxo se dá naturalmente, devido à diferença de temperatura entre o vapor formado e o ambiente externo, no caso da coluna, e entre o vapor e a água do condensador. Com este refluxo, ocorre uma maior concentração no teor alcoólico no destilado formado. Enquanto que no alambique simples, não há essa coluna ou um condensador que permitam a ocorrência de um maior refluxo, ocorrendo uma menor concentração no teor alcoólico no destilado formado, o que é observado nos alambiques simples utilizados normalmente em destilarias. Neste caso, uma graduação alcoólica maior só é atingida com a bidestilação (Figura 35), pois se tem uma menor quantidade de água, já retirada em parte nas primeiras destilações, e com isso se concentra o destilado em etanol e também outros álcoois.



Figura 36 - Condensador com cilindro interior, que gera refluxo natural.

Outra comparação que pode ser feita é que as presenças, já citadas, do condensador e da coluna no alambique modificado, fazem com que o teor alcoólico demore mais para cair, se mantendo constante e elevado por um maior tempo. Porém, quando se inicia a queda, esta se dá de uma maneira mais acelerada, enquanto que no alambique simples a queda é mais constante.

É possível observar também que, como se tem uma maior graduação alcoólica na bidestilação, o processo tende a demorar um tempo maior para que o teor de etanol caia, e, portanto sejam feitas as separações das frações. Como pode ser observado, as destilações simples em alambique simples duram em torno de 200 a 250 minutos, enquanto que a bidestilação levou quase o dobro: 400 min.

Nas Tabelas 10 e 11 são apresentadas as faixas de concentração dos compostos em cada fração, obtidas para cada destilação simples, em ambos os alambiques estudados. E nas Tabelas 12 e 13, as composições obtidas com as bidestações em alambique modificado e simples. O produto final corresponde ao coração 1, apresentado nas Tabelas 12 e 13.

Com relação ao teor alcoólico, os corações das destilações simples não poderiam ser considerados como produtos prontos para a comercialização, porque apresentam um teor inferior ao mínimo imposto na Legislação Brasileira, de 38 °GL. Entretanto, assim como para as destilações no outro tipo de alambique estudado, a realização das destilações simples teve como principal objetivo concentrar o teor de etanol. Normalmente para a destilação simples de cachaça se parte de um vinho com 8 - 10 % v/v de álcool, enquanto que na bidestilação se partiu de uma mistura com um teor de etanol superior a 30 % v/v

(Tabela 13, coluna Inicial), o que gerou em uma maior graduação alcoólica do coração 1: 80 e 70 % v/v, no alambique modificado e no simples, respectivamente.

Tabela 10 – Faixas de concentrações encontradas nas primeiras destilações em alambique modificado, sob a técnica de produção de conhaque

Composto	Primeiras Destilações – Faixas de Concentrações ³		
	Cabeça	Coração	Cauda
Graduação Alcoólica ¹	78,11 - 81,63	39,97 - 44,53	1,65 - 2,27
Acidez Volátil ²	9,08 - 9,31	23,54 - 26,68	429,15 - 604,80
Aldeídos ²	80,94 - 135,73	7,28 - 12,72	ND ⁴
Ésteres ²	166,17 - 200,78	8,70 - 10,53	ND
Metanol ²	12,27 - 95,42	8,01 - 18,39	ND
n-Propanol ²	44,66 - 46,91	26,15 - 36,60	ND
Isobutanol ²	360,35 - 401,50	137,46 - 176,73	ND
Álcool Isoamílico ²	531,99 - 557,36	235,59 - 301,95	ND
Soma Alc. Superiores ²	937,00 - 1005,77	399,20 - 515,28	ND
Total Congêneres ²	1193,19 - 1351,59	438,72 - 565,21	429,15 - 604,80

¹em %v/v; ²mg/100 mL álcool anidro (AA); ³referente às 3 primeiras bateladas de destilação; ⁴ND = não detectado.

Tabela 11 - Faixas de concentrações encontradas nas primeiras destilações em alambique simples, sob a técnica de produção de conhaque

Composto	Primeiras Destilações – Faixas de Concentrações ³		
	Cabeça	Coração	Cauda
Graduação Alcoólica ¹	52,33 - 56,98	28,05 - 32,99	4,83 - 6,64
Acidez Volátil ²	15,80 - 32,93	23,81 - 105,04	134,10 - 945,10
Aldeídos ²	75,41 - 87,75	17,13 - 25,83	4,41 - 8,96
Ésteres ²	60,80 - 104,83	14,12 - 14,78	0,0 - 21,98
Metanol ²	54,19 - 66,83	12,10 - 14,93	16,79 - 19,34
n-Propanol ²	22,68 - 31,81	20,15 - 23,88	25,81 - 27,33
Isobutanol ²	217,25 - 270,66	89,35 - 111,42	ND ⁴
Álcool Isoamílico ²	566,02 - 822,17	224,73 - 332,35	ND
Soma Alc. Superiores ²	805,95 - 1124,64	334,23 - 467,65	25,81 - 27,33
Total Congêneres ²	957,96 - 1350,15	389,29 - 613,30	164,32 - 1003,37

¹em %v/v; ²mg/100 mL álcool anidro (AA); ³referente às 3 primeiras bateladas de destilação; ⁴ND = não detectado.

Apesar dos teores alcoólicos nos corações 1 estarem bem superiores ao encontrado numa cachaça a ser comercializada ou mesmo acima da legislação (38 – 48 °GL), isto não é um problema, pois este produto, antes de ser comercializado, passará por um processo de envelhecimento da bebida destilada, podendo ocorrer a perda de álcool, ou caso seja necessário, pode ainda ser feita uma diluição até o teor desejado com água desmineralizada.

Quando se realiza a bidestilação, já foi retirada parte da água da mistura a ser bidestilada; com isso se concentra o destilado em etanol e também outros álcoois. Com isso, o propósito da bidestilação fica sendo retirar os contaminantes e reduzir as concentrações para adequar à legislação, pois só se consegue uma boa separação de contaminantes em destilados acima de 70 % v/v.

Pelos resultados, de maneira geral, os compostos minoritários se comportaram como esperado, vaporizando de acordo com sua volatilidade: os compostos mais voláteis destilaram no começo, tal como o metanol, ésteres e acetaldeído, enquanto que os mais pesados destilaram no final, tal como o ácido acético. Em ambos destiladores estudados, o teor total de congêneres está dentro do limite da Legislação Brasileira, que é entre 200 - 650 mg / 100 mL álcool anidro (AA) e as concentrações de todos compostos estão de acordo com a Legislação Brasileira, com exceção dos álcoois superiores: 548,51 e 419,79 mg/100 mL AA, quando o limite máximo permitido é de 360 mg/100 mL AA.

As primeiras destilações foram responsáveis por uma diminuição na concentração do metanol, uma substância altamente tóxica e, portanto, indesejável. Sua concentração foi diminuída no coração da bidestilação pela realização prévia da destilação simples e também pela separação da cabeça na bidestilação, caindo de um teor médio de 13 mg (nas 1^{as} destilações) para 6 a 7,6 mg/100 mL AA no produto final (coração 1). Este valor é aproximadamente 3 vezes menor que o limite na Legislação Brasileira (20 mg/100 mL AA).

Já para o teor de aldeídos (medidos pela concentração de acetaldeído), diferente do que pode ser observado no alambique modificado, a influência foi mais significativa no alambique simples: de um teor de 25,8 mg/100 mL AA, por exemplo, na destilação C-III, para 7,79 mg/100 mL AA no coração 1 da bidestilação. Em todas as destilações, o teor de aldeídos se encontra abaixo do permitido pela Legislação Brasileira (30 mg / 100 mL AA). Isso é bom, pois este composto é indesejável, por estar associado à ressaca e intoxicação.

O fato de terem sido realizadas destilações simples também interferiu no teor detectado de ésteres (em acetato de etila) no coração 1 da bidestilação. O teor deste composto é bem baixo, em torno de 6,8 mg / 100 mL AA, aproximadamente a metade do teor encontrado nas demais frações coração analisadas (entre 8 e 14 mg/100 mL AA). Como já encontrado na literatura, este composto está presente principalmente na cabeça, por ser mais volátil que os demais, o que justifica seu teor nas frações cabeça entre 60 e 200 mg / 100 mL AA, nas primeiras destilações.

Tabela 12 - Composição das frações separadas na bidestilação em alambique modificado (B-IV), sob a técnica de produção de conhaque

Composto	Inicial ³	Cabeça	Coração 1	Coração 2
Graduação Alcoólica ¹	38,9	84,15	80,32	31,86
Acidez Volátil ²	30,54	5,93	8,88	44,75
Aldeídos ²	10,05	88,01	9,42	ND ⁴
Ésteres ²	9,72	71,38	8,68	ND
Metanol ²	12,51	29,41	6,4	7,47
n-Propanol ²	31,16	30,42	45,43	22,09
Isobutanol ²	166,76	172,19	186,1	16,3
Álcool Isoamílico ²	285,27	158,05	316,98	43,56
Soma Alc. Superiores ²	483,19	360,66	548,51	81,95
Total Congêneres ²	533,5	525,98	575,49	126,7

¹em %v/v; ²mg/100mL álcool anidro (AA); ³“vinho” usado na dupla destilação, resultante da mistura dos destilados das primeiras destilações; ⁴ND = não detectado.

Tabela 13 - Composição das frações separadas na bidestilação em alambique simples (C-IV), sob a técnica de produção de conhaque

Composto	Inicial	Cabeça	Coração 1	Coração 2	Cauda
Graduação Alcoólica ¹	32,16	75,92	70,44	31,00	5,72
Acidez Volátil ²	64,27	17,17	9,03	43,08	316,89
Aldeídos ²	20,93	69,17	7,79	ND ³	ND
Ésteres ²	12,87	66,66	6,89	0,51	ND
Metanol ²	12,63	92,60	7,57	7,02	14,61
n-Propanol ²	20,98	22,04	11,41	17,72	28,46
Isobutanol ²	93,24	159,58	66,58	22,34	0,00
Álcool Isoamílico ²	272,39	361,52	341,81	81,37	0,40
Soma Alc. superiores ²	386,61	543,14	419,79	121,43	28,86
Total de congêneres ²	484,68	696,14	443,51	165,02	345,75

¹em %v/v; ²mg/100mL álcool anidro; ³ND = não detectado.

Como já observado, o teor de álcoois superiores (n-Propanol + Isobutanol + Álcool Isoamílico) na fração coração ficou acima do limite da Legislação de 360mg/100 mL AA, nas destilações realizadas. Uma possível justificativa para este alto teor de álcoois superiores pode ser o tipo de levedura utilizado, uma vez que concentração destes compostos em uma cachaça é diretamente dependente da cepa de levedura selecionada utilizada na fermentação do caldo de cana.

Um estudo com diferentes cepas de leveduras está sendo realizado no Laboratório de Alimentos e Nutrição (LAN) na ESALQ – USP, sob orientação do Prof. Dr. André R. Alcarde, e está sendo comprovado que a elevada concentração de álcoois superiores das cachaças produzidas neste trabalho se deve à cepa de levedura (Y-904) utilizada para a fermentação do caldo de cana.

Dentre os álcoois superiores analisados está o n-propanol. Para este composto, no caso do alambique simples ocorreu também uma diminuição na sua concentração no coração com a bidestilação em relação à destilação simples: de aproximadamente 20 para 11 mg / 100 mL AA. Novamente diferente do comportamento observado nas destilações em alambique modificado: ocorreu um aumento na sua concentração no coração com a bidestilação em relação à destilação simples em alambique modificado: de 31 para 45 mg / 100 mL AA. É desejável que sua concentração seja diminuída, visando a qualidade da cachaça, pois este composto também é um indicativo de qualidade e aceitação pelo consumidor: menor concentração de propanol, melhor a qualidade da cachaça (ALMEIDA & BARRETO, 1971; BOZA & HORII, 1998).

Outro composto muito importante para a qualidade da bebida é o ácido acético. Nos dois casos estudados, as primeiras destilações foram responsáveis por uma diminuição significativa na acidez volátil, medida em ácido acético. Os teores de acidez nos corações ficaram em torno de 23 mg / 100 mL AA, chegando excepcionalmente a 105 mg/100 mL AA em um das destilações simples em alambique simples; enquanto que na bidestilação, este teor foi reduzido à aproximadamente 8 – 9 mg/100 mL AA. Isso é muito bom, por dois motivos: mais distante do limite imposto pela legislação e também por ser um indicador de qualidade: menor acidez, melhor aceitação do produto (BOZA & HORII, 1998).

Em termos comparativos entre os resultados apresentados, pode-se dizer que o alambique simples, apesar de permitir uma menor concentração de etanol no produto, apresentou melhores resultados em relação aos compostos minoritários. Isso se baseia no

fato de que o alambique simples permitiu uma redução importante no teor de compostos considerados indesejáveis, como o metanol, acetaldeído e n-propanol, para a qualidade da cachaça. Essas reduções também foram observadas no alambique modificado, porém, de forma mais branda.

3.2.2. Estudo da Destilação sob os moldes de Produção de *Whisky*

Os experimentos de destilação sob os moldes de produção de *whisky* também foram realizados no Departamento de Agroindústria, Alimentos e Nutrição da ESALQ / USP. Foram realizados também um total de 8 experimentos: A-I, A-III, A-III e A-IV correspondem às destilações em alambique modificado (Figura 8) e D-I, D-III, D-III e D-IV às destilações em alambique simples (Figura 7).

No caso da aplicação da metodologia para produção de *Scotch Malt Whisky*, trata-se de uma dupla destilação (bidestilação) também. Porém, diferente do conhaque, neste caso, as três primeiras destilações (-I, -II, -III) tem por objetivo recuperar todo o álcool do vinho, sem separar nenhuma fração; e, na segunda destilação (bidestilação -IV) são realizados os cortes das frações cabeça (2 % do volume total a ser destilado), coração (até 70 % de etanol, que corresponde ao produto final) e cauda (a partir de 69 até 5 % de etanol).

Na Figura 37 são apresentadas as vazões medidas ao longo das destilações simples e da bidestilação sob os moldes de produção do *whisky* em alambique simples e modificado. Assim como no caso dos experimentos mostrados anteriormente, é possível perceber uma grande variação nos valores das vazões, sendo que as bidestilações (A-IV e D-IV) apresentam uma maior vazão do que as destilações simples ao longo dos experimentos. Observa-se também uma grande proximidade entre os valores medidos nas segunda e terceira destilações simples no caso do alambique simples.

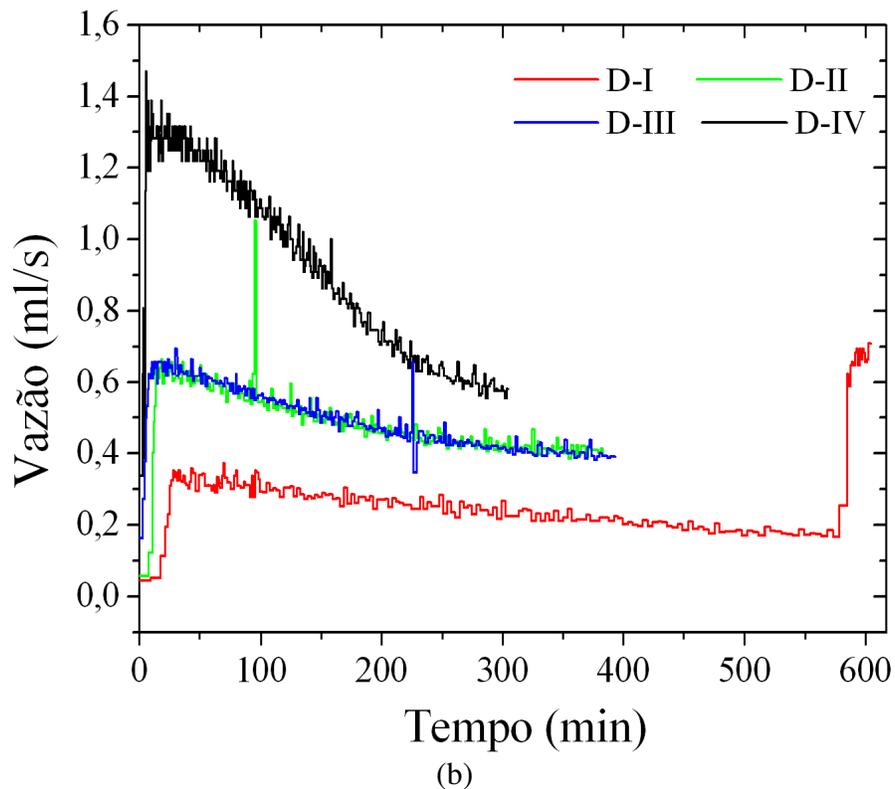
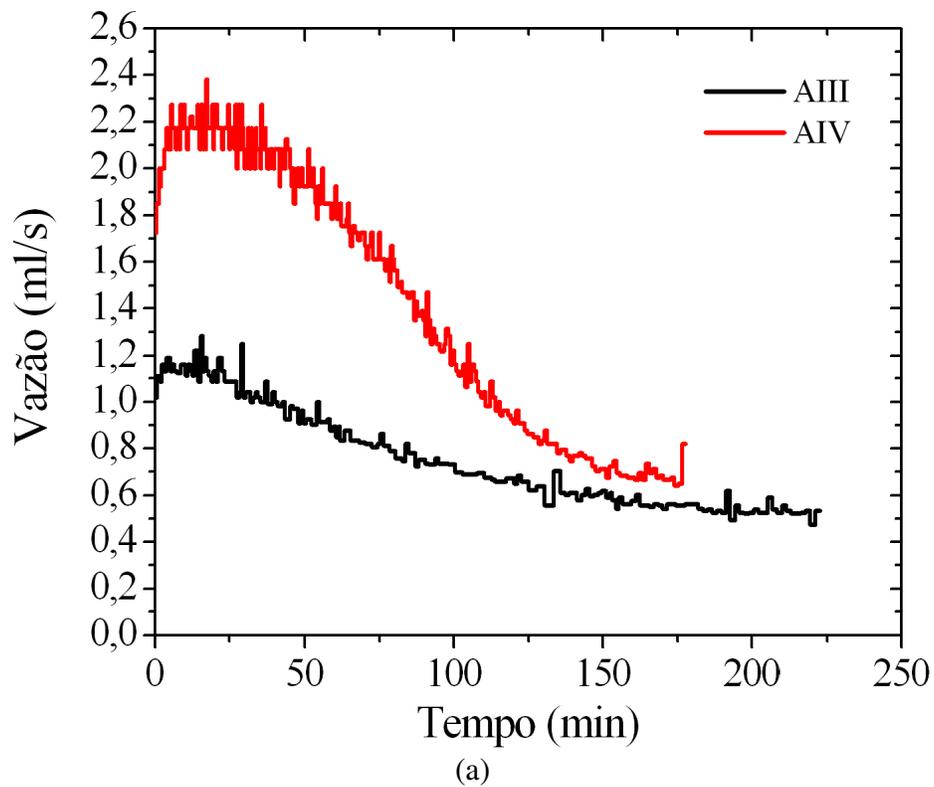
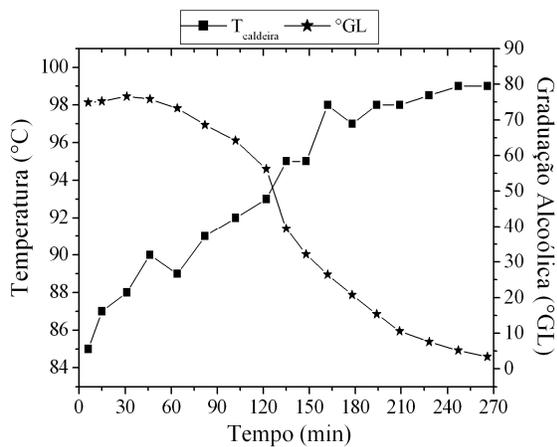


Figura 37- Vazões medidas durante os experimentos: (a) A -III e A-IV em alambique modificado e (b) D-I, D-II, D-III e D-IV em alambique simples.

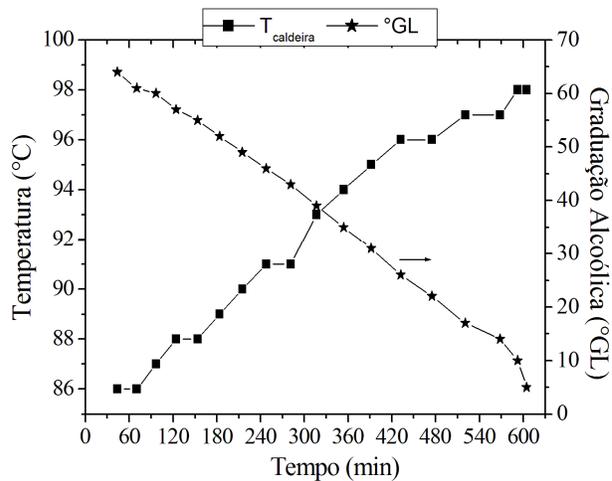
As mesmas comparações feitas no item 3.2.1. entre as temperaturas e a graduação alcoólica obtidas nas destilações em alambique modificado e no simples valem também para os resultados das destilações sob os moldes de produção de *whisky*. Analisando as Figuras 38 e 39, assim como no caso da técnica do conhaque, observa-se que, independente do tipo de destilador, à medida que a temperatura aumenta na caldeira, ocorre um decréscimo na graduação alcoólica do destilado. A graduação alcoólica vai caindo com o tempo, porque o teor alcoólico da cachaça é medido pela concentração de etanol, uma substância volátil, que tende a evaporar no início da destilação, estando presente em maior concentração nas primeiras frações retiradas.

É possível observar também que com o alambique modificado se tem uma maior graduação alcoólica no início da destilação e sua queda é bem mais acentuada do que no alambique simples, que apresenta uma queda mais constante. No caso da temperatura, através das figuras observa-se que o tipo de equipamento utilizado não influencia muito nos valores desta variável.

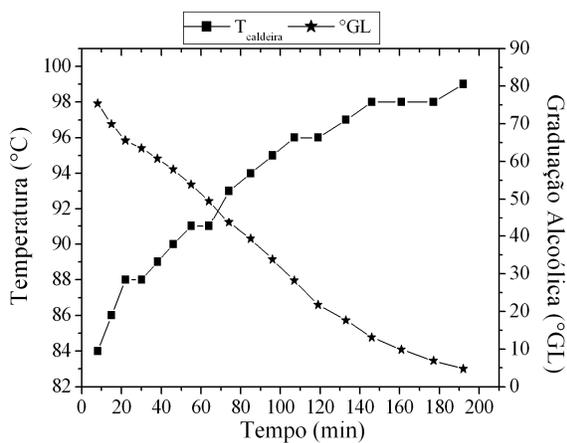
Observa-se também que a temperatura da mistura na caldeira ($T_{caldeira}$) nas destilações simples situa-se entre 84 - 86 ° e 99 °C. A temperatura mais baixa no início se deve ao baixo ponto de ebulição da maioria dos compostos, enquanto que o aumento, se aproximando de 100 °C ocorre pela grande quantidade de água presente na mistura. Já no caso da bidestilação, a temperatura de início de saída de produto é em torno de 79 °C, atingindo os 100 °C na caldeira no final do processo.



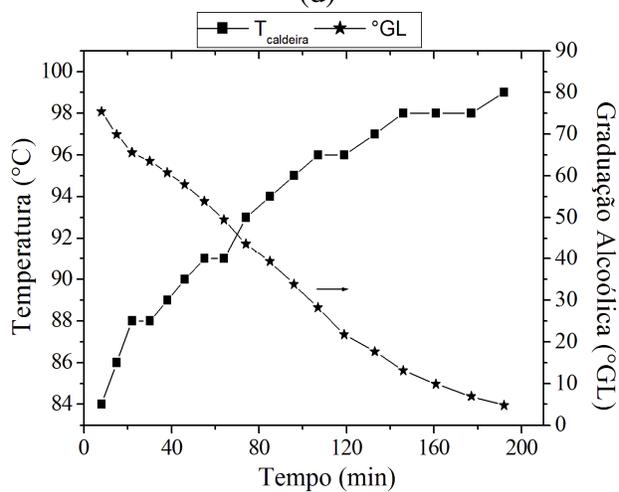
(a)



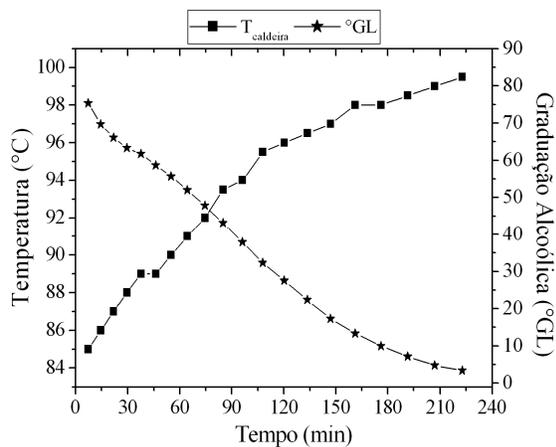
(d)



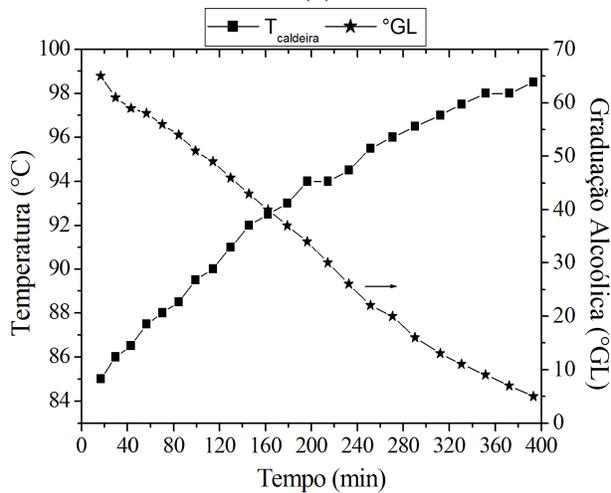
(b)



(e)



(c)



(f)

Figura 38 - Perfis experimentais de temperatura e graduação alcoólica das destilações simples realizadas nos alambiques modificado ((a), (b), (c)) e simples ((d), (e), (f)).

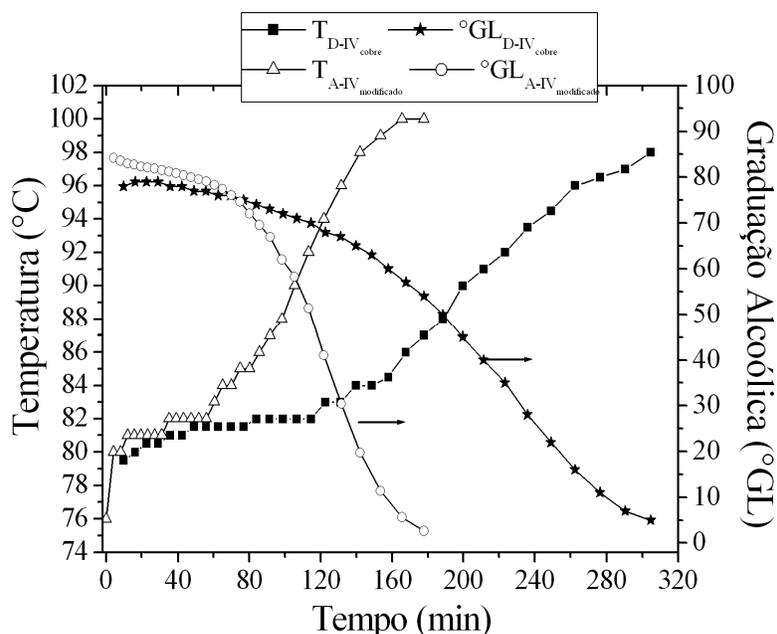


Figura 39 - Perfis de temperatura e graduação alcoólica em bidestações realizadas em alambiques simples e modificado.

No caso da técnica de destilação para a produção de *whisky*, não há a separação de frações durante as destilações simples. Todo o destilado será utilizado na bidestilação. Dessa forma, nas Tabelas 14 e 15 são apresentadas as composições finais do destilado de cada uma destas destilações e não a faixa encontrada, como no caso da técnica do conhaque.

Na bidestilação, na qual são separadas as frações, como foi observado para a outra técnica estudada, os compostos minoritários se comportaram como esperado, vaporizando de acordo com sua volatilidade: os compostos mais voláteis destilaram no começo, tal como o metanol, ésteres e acetaldeído, estando presentes em maiores quantidades na fração cabeça; enquanto que os mais pesados destilaram no final, tal como o ácido acético, mais presente na cauda.

Sobre o teor alcoólico dos produtos, as mesmas observações feitas para as destilações sob a técnica de produção de conhaque são válidas aqui também. Percebe-se que com a realização das destilações simples ocorreu uma concentração de etanol. Normalmente se parte de uma mistura com baixa graduação alcoólica (8 - 10 % v/v); enquanto que na bidestilação se partiu de uma mistura com teores superiores a 34 % v/v, o que gera uma mudança significativa no teor alcoólico do coração bidestilado, sendo este superior a 71 % v/v.

Os teores totais de congêneres nos corações (627,94 e 676,93 mg / 100 mL AA, respectivamente para o alambique modificado e simples) estão dentro do limite da Legislação Brasileira, que é entre 200 - 650 mg / 100 mL AA. As concentrações de todos compostos estão de acordo com a Legislação Brasileira, com exceção dos álcoois superiores em todas as destilações realizadas, quando o limite máximo permitido é de 360 mg/100 mL AA (explicação vide pág. 74, item 3.2.1).

No caso de um dos indicadores de qualidade e aceitação da bebida (ALMEIDA & BARRETO, 1971; BOZA & HORII, 1998), o n-propanol, diferente do que foi observado no método de produção de conhaque (item 3.2.1), neste caso ocorreu, em geral, uma leve queda no teor com a bidestilação, em comparação aos destilados das destilações simples. Comportamento este desejável, uma vez que menores teores de n-propanol na cachaça indicam uma bebida de qualidade superior.

Com relação à acidez volátil, medida em teor de ácido acético, os resultados nas Tabelas mostram que nas primeiras destilações os teores de acidez volátil apresentaram uma grande variação: de 18 a 90 mg / 100 mL AA; e nas bidestilações, este teor foi reduzido a até 6 mg / 100 mL AA, no caso do alambique modificado e 11 mg / 100 mL AA, no alambique simples. Este comportamento é muito satisfatório, por dois motivos: a concentração está mais distante do limite da legislação (150 mg / 100 mL AA) e também por ser um indicador de qualidade: menor acidez, melhor aceitação do produto (BOZA & HORII, 1998).

No caso dos aldeídos (em acetaldeído), há uma grande diferença entre os valores observados nos destilados finais das primeiras destilações, em ambos os métodos. No caso do alambique modificado o teor varia entre 4 e 12 mg / 100 mL AA, enquanto que para o alambique simples, o teor é mais alto, chegando a até 23 mg / 100 mL AA. Essa variação não dá apenas pelo uso de destiladores diferentes, mas também por possíveis diferenças no conteúdo de acetaldeído no vinho utilizado nas destilações. No primeiro caso, do alambique modificado, uma ligeira queda no teor de aldeídos (em relação ao de A-II) pode ser percebida na bidestilação, porém, nada muito significativo: de 12 (A-II) para 9,6 mg / 100 mL AA. Já no segundo caso, o teor foi reduzido praticamente a metade, considerando o maior teor nas destilações simples, mas o conteúdo observado no coração foi próximo ao do primeiro caso: 14,32 mg / 100 mL AA. Estes valores se encontram abaixo do permitido pela Legislação Brasileira (30 mg / 100 mL AA). Uma baixa concentração é desejável, já

que este composto está associado à ressaca e intoxicação; portanto é válida a realização de duas destilações nesta técnica.

Tabela 14 - Composição das frações separadas nas primeiras destilações e na bidestilação em alambique modificado, sob a técnica de produção de *whisky*

Composto	A-I Final	A-II Final	A-III Final	A-IV (Bidestilação)			
				Inicial ³	Cabeça	Coração	Cauda
Graduação Alcolóica ¹	41,89	39,15	38,25	39,84	84,19	78,55	35,09
Acidez volátil ²	28,36	18,21	19,88	23,86	5,64	6,05	33,86
Aldeídos ²	4,52	12,29	9,51	11,11	76,25	9,60	ND ⁴
Ésteres ²	2,73	9,43	8,41	10,84	75,24	10,39	ND
Metanol ²	8,57	13,63	10,63	14,60	52,33	9,45	6,06
n-Propanol ²	30,53	32,09	23,21	26,87	21,90	27,13	19,84
Isobutanol ²	161,63	160,67	158,28	167,59	194,19	184,53	38,46
Álcool Isoamílico ²	337,29	331,52	360,60	353,73	239,79	390,24	122,50
Soma Alc. Superiores ²	529,45	524,28	542,09	548,19	455,87	601,90	180,79
Coefficiente de congêneres ²	565,06	564,21	579,89	594,00	613,01	627,94	214,66

¹em %v/v; ²mg/100 mL álcool anidro (AA); ³“vinho” usado na dupla destilação, resultante da mistura dos destilados das primeiras destilações; ⁴ND = não detectado.

Tabela 15 - Composição das frações separadas nas primeiras destilações e na bidestilação em alambique simples, sob a técnica de produção de *whisky*

Composto	D-I Final	D-II Final	D-III Final	D-IV (Bidestilação)			
				Inicial ³	Cabeça	Coração	Cauda
Graduação Alcolóica ¹	34,41	17,72	22,78	34,95	76,29	71,15	30,12
Acidez volátil ²	40,66	62,81	90,74	44,58	13,34	11,62	54,90
Aldeídos ²	23,33	18,22	20,24	18,81	68,60	14,32	ND ⁴
Ésteres ²	12,35	9,33	15,80	11,18	72,60	12,47	1,00
Metanol ²	11,75	11,67	10,48	9,73	106,05	22,34	7,58
n-Propanol ²	23,62	18,32	22,61	22,25	20,39	18,51	16,52
Isobutanol ²	146,47	133,70	106,51	129,75	216,05	173,42	31,77
Álcool Isoamílico ²	343,83	308,46	280,03	328,33	402,55	424,09	99,00
Soma Alc. Superiores ²	513,93	460,49	409,14	480,34	638,99	616,02	147,29
Coefficiente de congêneres ²	590,34	563,80	546,62	564,80	899,61	654,43	203,19

¹em %v/v; ²mg/100 mL álcool anidro (AA); ³“vinho” usado na dupla destilação, resultante da mistura dos destilados das primeiras destilações; ⁴ND = não detectado.

Como já encontrado na literatura (CASSINI, 2004), os ésteres estão presentes principalmente na cabeça, por serem mais voláteis que os demais. Isso foi comprovado,

como mostram as Tabelas 14 e 15: 75,24 mg / 100 mL AA e 72,60 mg / 100 mL AA, respectivamente, nas bidestilações. Porém, um comportamento inesperado foi observado nos resultados do alambique modificado. Na fração coração o teor, medido em acetato de etila, é baixo, em torno de 10 mg / 100 mL AA. Porém, o fato de terem sido realizadas destilações simples não interferiu no teor detectado na bidestilação; pelo contrário, aumentou. Nas frações finais das destilações simples, os teores variaram entre 2,7 (A-I) e 9,4 mg / 100 mL AA (A-III), enquanto que no coração observou-se 10,39 mg / 100 mL AA.

Os resultados obtidos com o alambique simples mostram que a realização das destilações prévias à bidestilação praticamente não interferiu no teor de acetato de etila na cachaça final. O teor foi de, em média, 12,5 mg / 100 mL AA, seja nas destilações simples, como no coração da bidestilação. De modo geral, os ésteres são desejáveis porque são voláteis que favorecem o aroma da cachaça, o que torna este comportamento indesejável para a qualidade do produto final.

Com relação ao metanol, composto altamente tóxico, as primeiras destilações não influenciaram significativamente, de forma a diminuir sua concentração no coração da bidestilação. No caso do alambique modificado, uma leve diminuição pode ser observada em relação aos teores encontrados nos destilados finais das primeiras destilações ou mesmo do teor no “vinho” inicial usado para a bidestilação: caindo de aproximadamente 13 mg (A-II) para 9 mg / 100 mL AA na bidestilação. O contrário foi observado nos resultados do alambique simples: o teor de metanol dobrou no coração (22,34 mg / 100 mL AA) em relação aos teores nos destilados finais e também no inicial da bidestilação (entre 9 e 11 mg / 100 mL AA).

3.2.3. Comparação entre Equipamentos e Metodologias

Na Tabela 16 são apresentados os valores de graduação alcoólica e temperatura das primeiras amostras de 500 mL retiradas em cada uma das destilações feitas e também as graduações alcoólicas finais (acumulada) de cada destilação. Através da Tabela 16 é possível comprovar o que já foi observado anteriormente: a presença de uma coluna retificadora e também um condensador no alambique modificado favorecem a recuperação de etanol, independente da metodologia utilizada. Isto porque permitem a ocorrência de refluxo, que se dá naturalmente, devido à diferença de temperatura entre o vapor formado e o ambiente externo, no caso da coluna, e entre o vapor e a água do condensador. Com este refluxo, ocorre uma maior concentração no teor alcoólico no destilado formado; enquanto

no alambique modificado a graduação alcoólica inicial está entre 74 e 84 °GL, em um alambique simples se atinge no máximo 65 °GL em uma destilação simples.

Essa maior recuperação de etanol nas destilações simples em alambique modificado resulta, conseqüentemente, em uma maior graduação alcoólica inicial na bidestilação (amostras de numeração IV na Tabela 16), chegando a uma diferença de 6 % a mais com relação ao GL_{inicial} das amostras do alambique simples.

Um outro ponto que pode ser observado através da análise da Tabela 16 é que a realização das destilações simples também interfere nas temperaturas iniciais das destilações. Com a destilação simples prévia, se tem um material a ser bidestilado com uma menor quantidade de água e mais concentrada em compostos voláteis mais leves, o que tornou a temperatura de ebulição inicial da mistura mais baixa, em torno de 5 °C.

Tabela 16 – Valores de Etanol (% v/v) e Temperatura iniciais em todas as destilações realizadas

Metodologia	Alambique	Destilação	°GL _{inicial} ^a	T _{inicial} (°C)	°GL _{final} ^b
Conhaque	Modificado	B-I	82,0	82,5	39,97
		B-II	82,0	84,5	41,39
		B-III	81,0	83,0	44,53
		B-IV	84,1	79,5	80,32
	Simples	C-I	60,0	84,5	32,09
		C-II	58,0	81,5	32,99
		C-III	54,0	84,5	28,05
		C-IV	78,0	78,0	70,44
Whisky	Modificado	A-I	74,9	85,0	41,89
		A-II	75,4	84,0	39,15
		A-III	75,4	85,0	38,25
		A-IV	84,2	76,0	78,55
	Simples	D-I	64,0	86,0	34,41
		D-II	60,0	86,0	17,72
		D-III	65,0	85,0	22,78
		D-IV	78,0	79,5	71,15

^a GL_{inicial} corresponde à graduação alcoólica medida na primeira fração de 500 mL recolhida;

^b no caso da met. Conhaque, GL_{final} corresponde aos corações separados, e, na met. Whisky, corresponde aos valores finais nas destilações simples e aos corações nas bidestilações.

É importante ressaltar que essas análises feitas mostram apenas as diferenças entre os dois tipos de alambique estudados, não diferenciando as metodologias de destilação da bebida, seja sob os moldes de produção de conhaque ou de whisky.

A análise apenas dos valores de graduação alcoólica e a temperatura não permite concluir qual das quatro situações estudadas seria a mais eficiente para se obter uma cachaça de qualidade superior. Pelos valores da Tabela 16, tanto a metodologia para a produção de conhaque como para *whisky* se mostraram eficientes na recuperação de etanol. Até este ponto, a única conclusão que se pode tirar sobre essas metodologias, pela análise somente da graduação alcoólica, é que a separação de uma pequena fração cabeça, que é realizada quando se produz conhaque, não parece influenciar tanto no teor do álcool de maior interesse no destilado final (considerando o mesmo equipamento e diferente metodologia). Observando os valores de $GL_{inicial}$ e GL_{final} , para o mesmo destilador, não se observa uma diferença muito significativa entre os métodos, o que provavelmente ocorre em função do teor inicial de álcool no vinho destilado.

Para que possa ser feita uma escolha das condições para se obter uma cachaça de melhor qualidade, é necessário analisar todas as composições, ao menos dos produtos finais. E estes resultados são apresentados na Tabela 17.

Tabela 17 – Composições da cachaça obtida em cada técnica estudada

Composto	Conhaque		Whisky	
	Modificado	Simples	Modificado	Simples
Graduação Alcoólica ¹	80,32	70,44	78,55	71,15
Acidez Volátil ²	8,88	9,03	6,05	11,62
Aldeídos ²	9,42	7,79	9,60	14,32
Ésteres ²	8,68	6,89	10,39	12,47
Metanol ²	6,40	7,57	9,45	22,34
n-Propanol ²	45,43	11,41	27,13	18,51
Isobutanol ²	186,10	66,58	184,53	173,42
Álcool Isoamílico ²	316,98	341,81	390,24	424,09
Soma Alc. Superiores ²	548,51	419,79	601,90	616,02
Total Congêneres ²	575,48	443,51	627,94	654,43

¹em %v/v; ²mg/100 mL álcool anidro (AA).

De acordo com referências encontradas na literatura, três compostos são frequentemente apontados como parâmetros para uma melhor qualidade e, também, aceitação da cachaça pelos consumidores: acidez volátil (em ácido acético), n-propanol e acetaldeído. Teores elevados destes compostos contribuem para uma má qualidade da bebida (ALMEIDA & BARRETO, 1971; AMERINE *et al.*, 1972; BOZA & HORII, 1998;

RODRÍGUEZ & MANGAS, 1996). O metanol é outro parâmetro importante, devido a sua toxicidade.

Como já mencionado, o metanol é um composto altamente tóxico e inflamável, cuja ingestão, ou mesmo inalação, pode causar intoxicação severa, levar à cegueira e até a morte (LAMIABLE *et al.*, 2004; GEROYIANNAKI *et al.*, 2007).

Observando os resultados, é possível dizer que a realização dos cortes nas primeiras destilações, como ocorre na técnica de produção de conhaque, é favorável com relação ao teor de metanol no produto final. Nas cachaças obtidas com esta técnica, o teor é menor em relação às cachaças produzidas sob a metodologia do *whisky*, sendo de no máximo 7,57 mg / 100 mL AA, contra até 22,34 mg / 100 mL AA. Esta observação é um ponto a favor da técnica do conhaque aplicada à produção de cachaça, na qual ocorre a retirada de uma pequena fração no início das destilações simples.

Em termos dos equipamentos de destilação, o alambique modificado apresenta certa vantagem frente ao alambique simples em relação ao metanol: o teor obtido no modificado foi de apenas 6,40 mg / 100 mL AA, 16 % menor do que no simples.

Para o caso do acetaldeído, um baixo teor nas bebidas é frequentemente associado a uma melhora na qualidade (NYKÄNEN & SUOMALAINEN, 1983). O acetaldeído e outros aldeídos alifáticos de cadeia curta possuem odor pungente, o que pode aumentar o sabor picante das bebidas destiladas (NYKÄNEN, 1986; RODRÍGUEZ & MANGAS, 1996). Considerando essa observação, nota-se que os menores teores foram obtidos, assim como para o metanol, nas cachaças destiladas sob a técnica de produção de conhaque. Isso pode ser explicado pelo fato do acetaldeído ser um composto extremamente volátil ($T_b = 21$ °C), destilando, portanto, logo no início do processo; e, no caso desta metodologia, uma pequena fração cabeça é separada nas primeiras destilações, retirando parte deste composto do destilado que passou pela bidestilação, e diminuindo assim, seu teor no produto final.

Para a acidez volátil, aqui medida em teor de ácido acético, a melhor metodologia é a de produção de *whisky*, utilizando o alambique modificado, pois apresentou o menor teor de acidez na cachaça: 6,05 mg / 100 mL AA. Porém, a bebida destilada obtida sob a técnica de produção de conhaque, no mesmo destilador, também apresentou um valor baixo, em torno de 8,9 mg / 100 mL AA, valor inferior ao obtido com o alambique simples.

Como menores teores de acidez volátil indicam uma cachaça de melhor qualidade e melhor aceitação do consumidor, pode-se dizer que o alambique modificado favorece a

qualidade da bebida frente ao simples. Entre as metodologias, a diferença entre os resultados de acidez volátil não é muito grande.

Também neste caso, em termos de teor alcoólico real, o valor encontrado para a acidez volátil (6,36 mg) no alambique simples foi menor do que aquele encontrado para o destilado produzido no alambique modificado (7,13 mg). Por outro lado, mesmo considerando os valores calculados para os destilados de ambos os alambiques (8,88 e 9,03 mg / 100 mL AA), não há diferença prática entre ambos (1,6 %). Em termos estatísticos, provavelmente essa diferença não seria significativa também. Em termos de qualidade, a acidez do destilado produzido no alambique simples pela técnica do *whisky* foi significativamente superior aos dos demais casos.

Como exceção às análises feitas acima, o n-propanol foi detectado com maior concentração no alambique modificado, especialmente quando foi utilizada a técnica do conhaque: 45,43 mg / 100 mL AA. O menor teor foi observado no alambique simples: 11,41 mg / 100 mL AA.

Essa particularidade no comportamento do n-propanol dificulta a decisão de qual das metodologias forneceu a cachaça de melhor qualidade. Isso porque um teor menor deste composto é importante sensorialmente para a bebida, porém, teores menores dos demais compostos (acetaldeído, metanol e acidez volátil) também são. É difícil estabelecer qual deles exerce a maior influência, sendo o fator determinante.

Para uma decisão exata sobre qual o método que permite obter a melhor cachaça é necessário uma avaliação sensorial, pois a opinião de consumidores é tão ou mais importante do que a análise apenas da composição.

3.3. Simulação Computacional da Destilação em Batelada Simples

3.3.1. Simulação da Destilação de Vinho Alcoólico e Comparação com Resultados Experimentais

Cada teste descrito anteriormente no item Material e Métodos (Tabela 5), com as diferentes geometrias para avaliação da perda de calor, forneceu diferentes perfis de temperatura e de graduação alcoólica nas simulações. Isso ocorre porque cada um calculou uma perda de calor diferente: quando uma geometria mais complexa, e, portanto, uma maior área, foi considerada, uma maior perda de calor durante a destilação foi observada, e conseqüentemente, um maior refluxo.

Os perfis de perda de calor são apresentados na Figura 40 para cada teste (descrito no item 2.3.1) em ambos os experimentos realizados. A perda de calor aumenta durante a destilação de acordo com o aumento da temperatura e, no caso dos testes 3 e 4, aumenta também de acordo com a altura da área de transferência de calor do cilindro inferior. A perda de calor no teste 3 (placa para geometria c) é levemente inferior do que no teste 4 (semi-esfera para geometria c), principalmente porque o coeficiente de transferência de calor é menor no primeiro caso.

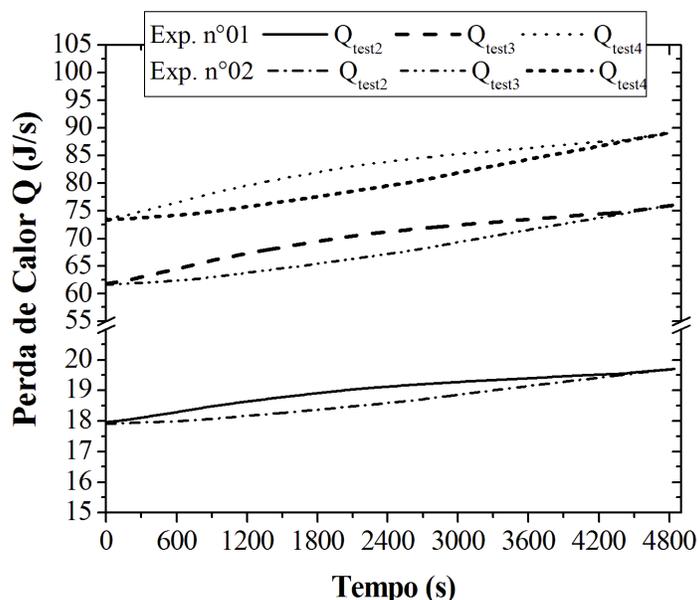


Figura 40 – Perfis de perda de calor em cada teste para os experimentos n°01 e n°02.

Comparando com estes resultados com a perda de calor obtida experimentalmente (vide item 3.1.2., Tabela 7), observa-se que os valores estimados para a perda de calor em uma destilação de cachaça (entre 18 e 85 W, na Figura 40) encontram-se entre os valores obtidos nos experimentos para água pura (± 135 W) e para o etanol 96% v/v (± 37 W) (vide item 3.1.2). Isso mostra que foi feita uma boa estimativa para o cálculo da perda de calor, uma vez que uma solução para a obtenção de cachaça, ao ser destilada, no início se assemelha ao etanol, pela maior destilação deste composto, e com o passar do tempo, a temperatura sobe, se aproximando mais à destilação da água.

Nas Figuras 41 e 42 são mostradas as comparações entre os perfis de temperatura e graduação alcoólica medidos nos experimentos com vinho alcoólico (vide item 3.1.1.) com os valores obtidos através do programa de simulação. Os desvios médios absolutos (AAD) entre os valores experimentais e simulados são apresentados na Tabela 18. Em geral, uma

boa concordância foi obtida entre os resultados, especialmente para os testes 3 e 4, no experimento n°01.

Os perfis de simulação ficaram muito próximos dos experimentais, especialmente nos testes 3 e 4 no caso da graduação alcoólica do experimento n° 01, e em todos os testes no caso da temperatura (AAD entre 0,3 e 0,6 %). Para os valores da graduação alcoólica acumulada, os maiores desvios foram obtidos nos últimos pontos: -9,7% e -11,0 %, respectivamente para as simulações dos experimentos n° 01 e n° 02 do teste 1. No caso do desvio médio máximo houve uma divergência entre os resultados, sendo que para o experimento n°01, o maior valor foi observado no teste não considerando a existência de refluxo (4,9 %); enquanto que para o experimento n° 02, o maior desvio médio foi obtido no teste 4, no qual a geometria da semi-esfera foi utilizada: 5,7 %. Já no caso da graduação alcoólica medida em cada fração de 50 mL de destilado ocorreu o mais esperado: nos testes com geometria mais completa da área de perda de calor foram obtidos os menores desvios, como no teste 4 (5,1 % (experimento n° 01) e 6,9 % (experimento n° 02)).

Tabela 18 – Desvios Médios Absolutos obtidos nas simulações

Teste	Desvio Médio Absoluto (%) - AAD ^a					
	Experimento n°01			Experimento n°02		
	AG _{fração} ^b	AG _{acumulado} ^b	T	AG _{fração} ^b	AG _{acumulado} ^b	T
1 (sem perda de calor)	6,2	4,9	0,6	7,9	3,8	0,3
2 (cilindro)	5,8	3,7	0,6	6,9	2,6	0,3
3 (placa)	5,2	1,6	0,5	6,7	4,4	0,4
4 (semi-esfera)	5,1	1,3	0,5	6,9	5,7	0,4

^a desvio absoluto AD: $AD = 100 * \frac{|v_{exp} - v_{sim}|}{v_{exp}}$; ^b AG = graduação alcoólica.

No caso da temperatura, o comportamento observado foi uniforme, sendo todos os desvios muito próximos. Os casos de geometria mais complexas, como os testes 3 e 4, forneceram resultados com desvios médios levemente menores no experimento n° 01 (0,5 %) e levemente superiores no experimento n° 02 (0,4 %). O maior desvio entre os valores experimentais e simulados foi observado no primeiro ponto nos dois experimentos, e em todos os testes, este desvio foi o mesmo: +3,2 % e +1,3 %, respectivamente para os experimentos n° 01 e n° 02.

Essa diferença entre os resultados dos experimentos n° 01 e n° 02, com relação à existência ou não de refluxo, deve ser analisada considerando que os experimentos não são iguais. Durante as destilações, as condições podem variar. Devido às variações na fonte de gás (fonte de calor), isto é, aumentando e diminuindo o calor para evitar a formação de

espuma, por exemplo, as vazões de vapor medidas são diferentes de um experimento para o outro, como mostrado na Figura 43. Com isso, os perfis de temperatura e graduação alcoólica também não são iguais.

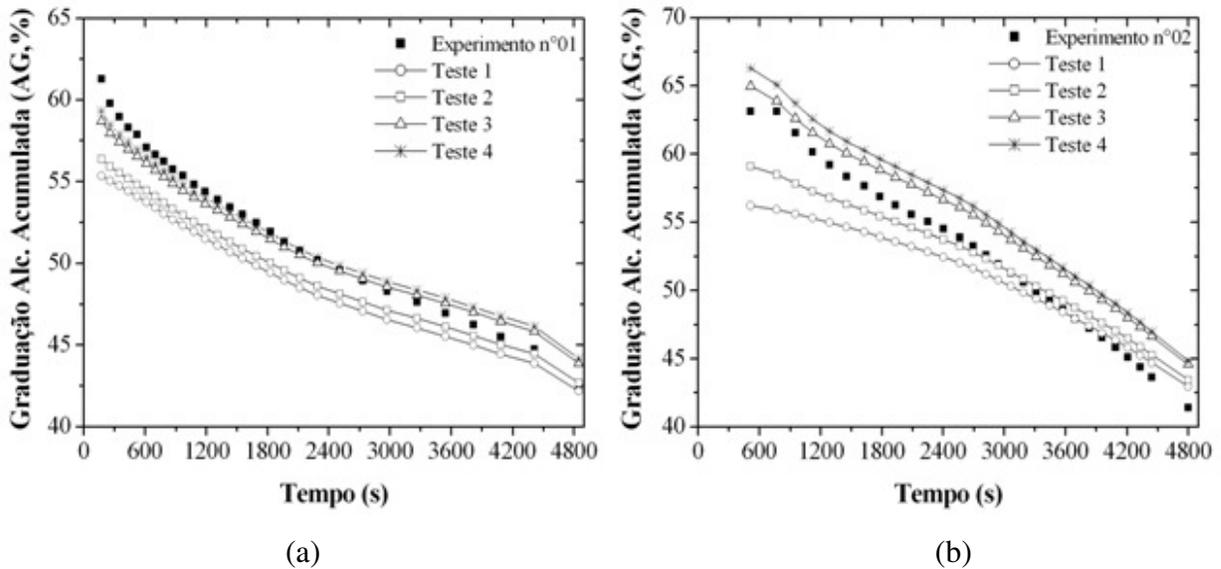


Figura 41 – Perfis de Graduação Alcoólica acumulada: (a) Experimento n° 01; (b) Experimento n° 02.

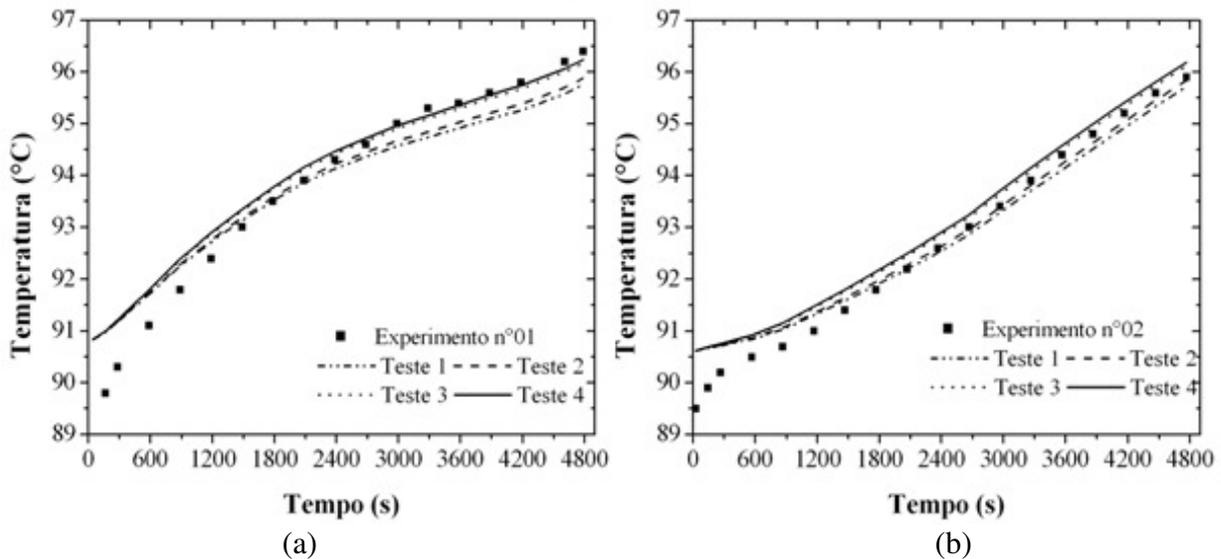


Figura 42 - Perfis de Temperatura: (a) Experimento n° 01; (b) Experimento n° 02.

No caso do experimento n° 01 é claro que a consideração da existência da perda de calor levou a uma melhor concordância entre os resultados experimentais e simulados, como foi mostrado pelos desvios. No experimento n° 02 os desvios médios mostraram um comportamento diferente, uma vez que os valores da graduação acumulada obtidos nos testes 1 e 2 foram melhores que nos demais, nos quais se considerou um maior refluxo. Porém, ao se analisar as curvas dos perfis (Figura 41), é possível perceber que os resultados

das simulações nos testes 3 e 4 seguem o mesmo comportamento que os experimentais, enquanto que os testes 1 e 2 não. Nos testes 1 e 2, os desvios calculados se tornaram mais baixos porque as simulações se aproximam da curva experimental no final da destilação, passando sobre ela.

Se o programa de simulação for utilizado para a determinação das condições da destilação, como, por exemplo, os melhores tempos para a realização dos cortes, o comportamento nos testes 1 e 2 no experimento n°02 levaria a escolhas erradas. Portanto, pode-se concluir que é importante, no caso da simulação da destilação de cachaça em alambique, se considerar a perda de calor e, conseqüentemente, a existência de um refluxo interno.

Os valores de refluxo (R) calculados foram muito pequenos em comparação com os valores medidos para a vazão de vapor (destilado). O efeito do refluxo no comportamento do sistema foi de aumentar a graduação alcoólica e também a temperatura de ebulição do vinho, uma vez que a perda de calor no alambique gerou a condensação dos compostos menos voláteis e seu conseqüente retorno para o líquido. Como resultado disso, os compostos mais voláteis, incluindo o etanol, ficaram menos concentrados na fase líquida quando o refluxo foi considerado (testes 2 a 4).

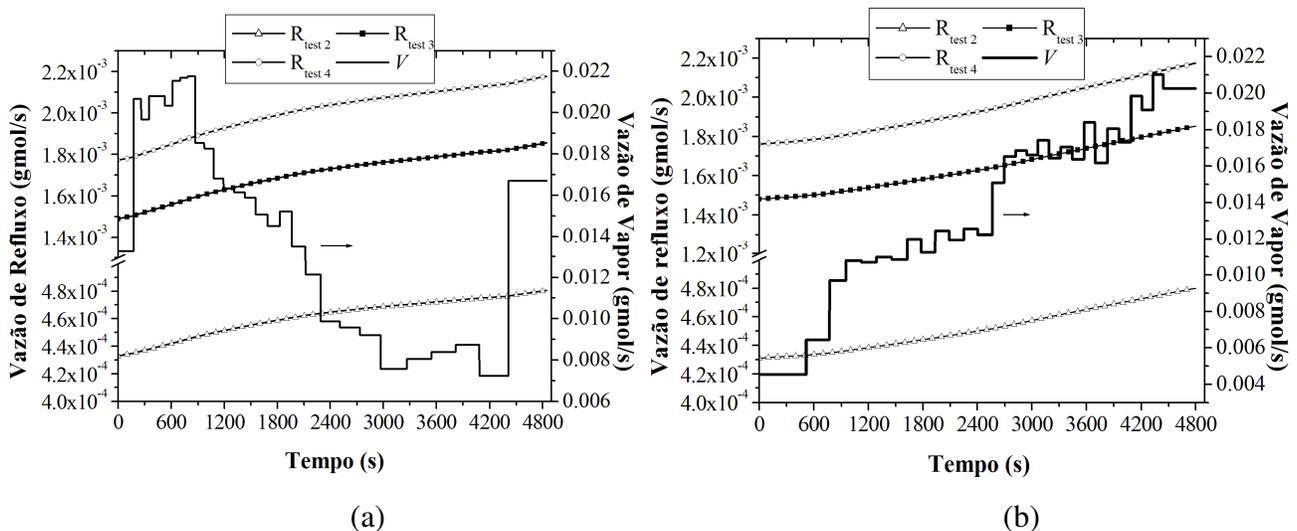


Figura 43 – Perfis de V e R: (a) Experimento n° 01 (b) Experimento n° 02.

Considerando os baixos desvios obtidos nas simulações para ambos os experimentos, pode-se concluir que a destilação diferencial foi bem empregada na simulação da destilação de cachaça em alambique. As diferenças entre os valores para temperatura são desprezíveis, enquanto que os resultados da simulação para a graduação

alcoólica geraram desvios maiores que a temperatura, mas também aceitáveis. Isso porque a graduação alcoólica depende, de uma maneira mais complexa do que a temperatura, das condições operacionais (pressão, calor transferido pela fonte de calor) e das condições iniciais (composição inicial e quantidade de vinho). Esta dependência é mediada pelos cálculos do equilíbrio líquido – vapor, de forma que os desvios gerados na modelagem do equilíbrio de fases podem aumentar ou mesmo compensar alguns desvios obtidos nas simulações da destilação. Apesar dos resultados das simulações apresentarem baixos desvios em todos os testes, a consideração da perda de calor e a ocorrência do refluxo interno permite uma melhor predição da concentração de etanol ao longo do tempo, ajudando na definição do melhor procedimento para a separação das frações de destilado (cabeça, coração e cauda).

Para melhor compreender as observações anteriores, a Figura 44 mostra o efeito do refluxo sobre os perfis de concentração no vinho líquido (em fração mássica) das classes dos compostos mais voláteis e dos menos voláteis em relação ao etanol, nas simulações dos testes 1 e 4. A classe dos compostos mais voláteis inclui os compostos com ponto de ebulição (T_b) igual ou menor que do etanol puro ($78,3\text{ °C}$): acetaldeído ($T_b = 21\text{ °C}$), metanol ($T_b = 64,6\text{ °C}$) e acetato de etila ($T_b = 77\text{ °C}$). Enquanto que a classe dos compostos menos voláteis inclui aqueles com T_b maior do que do etanol puro: propanol ($T_b = 97,2\text{ °C}$), água ($T_b = 100\text{ °C}$), isobutanol ($T_b = 108\text{ °C}$), ácido acético ($T_b = 117\text{ °C}$) e álcool isoamílico ($T_b = 132\text{ °C}$). Como dito anteriormente, o refluxo aumenta a concentração dos compostos menos voláteis na fase líquida, causando um aumento na temperatura de ebulição da mistura.

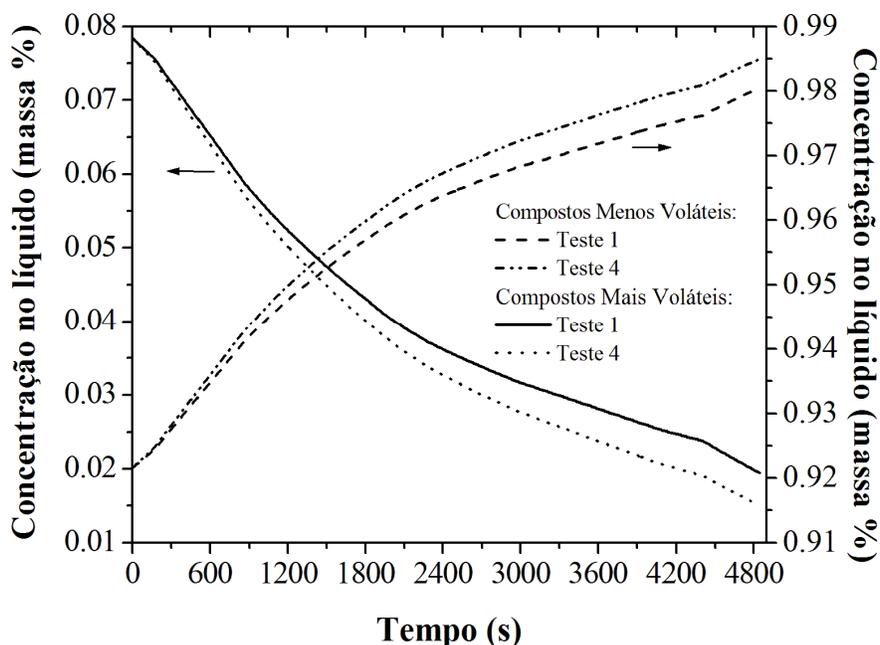


Figura 44 - Efeito do refluxo na concentração dos compostos mais e menos voláteis no líquido (vinho). Compostos mais voláteis: acetaldeído, metanol, etanol e acetato de etila. Compostos menos voláteis: propanol, água, isobutanol, ácido acético e álcool isoamílico.

A Tabela 19 mostra a composição de cada fração de destilado obtido no experimento no laboratório. Como se pode ver, a composição da fração coração (análogo à verdadeira cachaça) está dentro da Legislação Brasileira (Tabela 1). As graduações alcoólicas de 47,8 °GL e 47,3 °GL (dos experimentos n° 01 e 02, respectivamente) ficaram entre a faixa estabelecida de 38 – 48 % v/v, e todos os compostos estão em menores concentrações que os limites definidos pela legislação. As concentrações de aldeídos (12,9 mg / 100 mL de álcool anidro (AA) e 9,1 mg / 100 mL de AA), propanol (26,7 mg / 100 mL de AA e 23,4 mg / 100 mL de AA) e acidez volátil (35,9 mg / 100 mL de AA) foram muito baixas, indicando a qualidade do destilado. É interessante observar que o teor de ácido acético (expresso em acidez volátil na Tabela 19) aumentou da fração cabeça à fração cauda devido ao seu alto ponto de ebulição, o que provoca a evaporação deste composto principalmente no final da destilação.

Para ser possível uma comparação, os valores experimentais foram transformados em fração mássica e plotados juntamente com os resultados das simulações do teste 4, que apresentou os melhores resultados e que parece ser o mais adequado para tratar o problema. Em geral, os valores experimentais são da mesma ordem de magnitude dos valores finais fornecidos pelo programa, como apresentado nas Figuras 45 e 46.

Tabela 19 – Composição das frações experimentais e os limites na Legislação Brasileira para cachaça

Composto	Fração Cabeça		Fração Coração		Fração Cauda		Limite Legislação Brasileira
	Exp 1 ^a	Exp 2 ^a	Exp 1	Exp 2	Exp 1	Exp 2	
Gradação Alcoólica (% v/v)	61,1	61,2	47,8	47,3	28,2	28,1	38 - 48
Acidez Volátil, em ac. acético ^b	28,1	32,7	35,9	75,5	76,0	203,4	150
Aldeídos, em acetaldeído ^b	26,7	18,7	12,9	9,1	ND	ND	30
Ésteres, em acetato de etila ^b	44,6	41,0	11,1	11,0	ND	1,3	200
Metanol ^b	ND	ND	ND	ND	0,003	0,002	20
N-propanol ^b	15,5	13,5	26,7	23,4	16,1	15,1	NA
Isobutanol ^b	61,8	55,7	69,1	62,4	11,8	13,0	NA
Álcool Isoamilico ^b	128,2	93,4	142,1	104,4	20,1	18,2	NA
Soma de Álcoois Superiores ^b	205,5	162,6	237,9	190,2	48,0	46,3	360

^a Valores Experimentais; ^b concentrações expressas em mg/100 mL álcool anidro (AA); ND = não detectado; NA = não disponível.

A melhor concordância foi obtida para a fração coração, que corresponde ao produto final, à cachaça em si, para o acetaldeído e acetato de etila; e também para os álcoois superiores (propanol, isobutanol e álcool isoamilico). Os álcoois superiores são importantes para o *flavor* da bebida e, por também terem uma ação solvente sobre outros compostos do *flavor*, interferem em suas volatilidades, e, portanto, no *threshold* sensorial destes compostos. (AMERINE *et al*, 1972).

No caso da acidez volátil (em ácido acético), os valores experimentais (cabeça: $1,885 \times 10^{-4}$ e $2,217 \times 10^{-4}$; coração: $1,829 \times 10^{-4}$ e $3,881 \times 10^{-4}$; cauda: $2,215 \times 10^{-4}$ e $5,966 \times 10^{-4}$, concentrações em fração mássica para os experimentos n° 01 e n°02, respectivamente) não foram plotados porque, nas três frações, eles estão em ordem de magnitude diferente dos resultados da simulação ($\times 10^{-6}$ na cabeça para o Exp n°01 e $\times 10^{-5}$ nas demais). Essa diferença pode ser explicada pelo fato de que a acidez experimental foi medida apenas em termos de ácido acético, mas existem outros ácidos presentes na cachaça, que poderiam contribuir para um maior valor experimental e que não foram considerados nas simulações.

Para o metanol, foi observado nos experimentos um comportamento inesperado: o composto foi encontrado somente na fração cauda, enquanto se esperava encontrar na cabeça. Este mesmo comportamento foi observado por Claus & Berglund (2005), que reportou que o metanol apresentou um perfil de destilação em batelada único: o composto tende a apresentar uma maior concentração na fração cabeça e cauda do que no coração. Ele não segue simplesmente seu ponto de ebulição como normalmente ocorre com os demais minoritários. Madrera & Alonso (1996) e Cortés & Fernández (2002) observaram o

mesmo comportamento, justificando-o com base na solubilidade do metanol na água. Porém, é necessário estudar isto com maior profundidade.

Os resultados obtidos são um indicativo de que o modelo de destilação diferencial utilizado é capaz de descrever a destilação simples de cachaças em alambique, uma vez que o efeito da perda de calor é, aparentemente, pequeno. O estudo foi baseado em um alambique de escala laboratorial, mas pode ser considerado válido para a escala industrial. Neste caso, a influência da perda de calor seria ainda menor, já que em relação ao tamanho da área do destilador envolvido na perda de calor, seria ainda menor.

O modelo proposto pode ser aplicado também no estudo da destilação de outras bebidas destiladas, como uma ferramenta para a investigação da composição e qualidade do produto final, incluindo também reações e outros compostos.

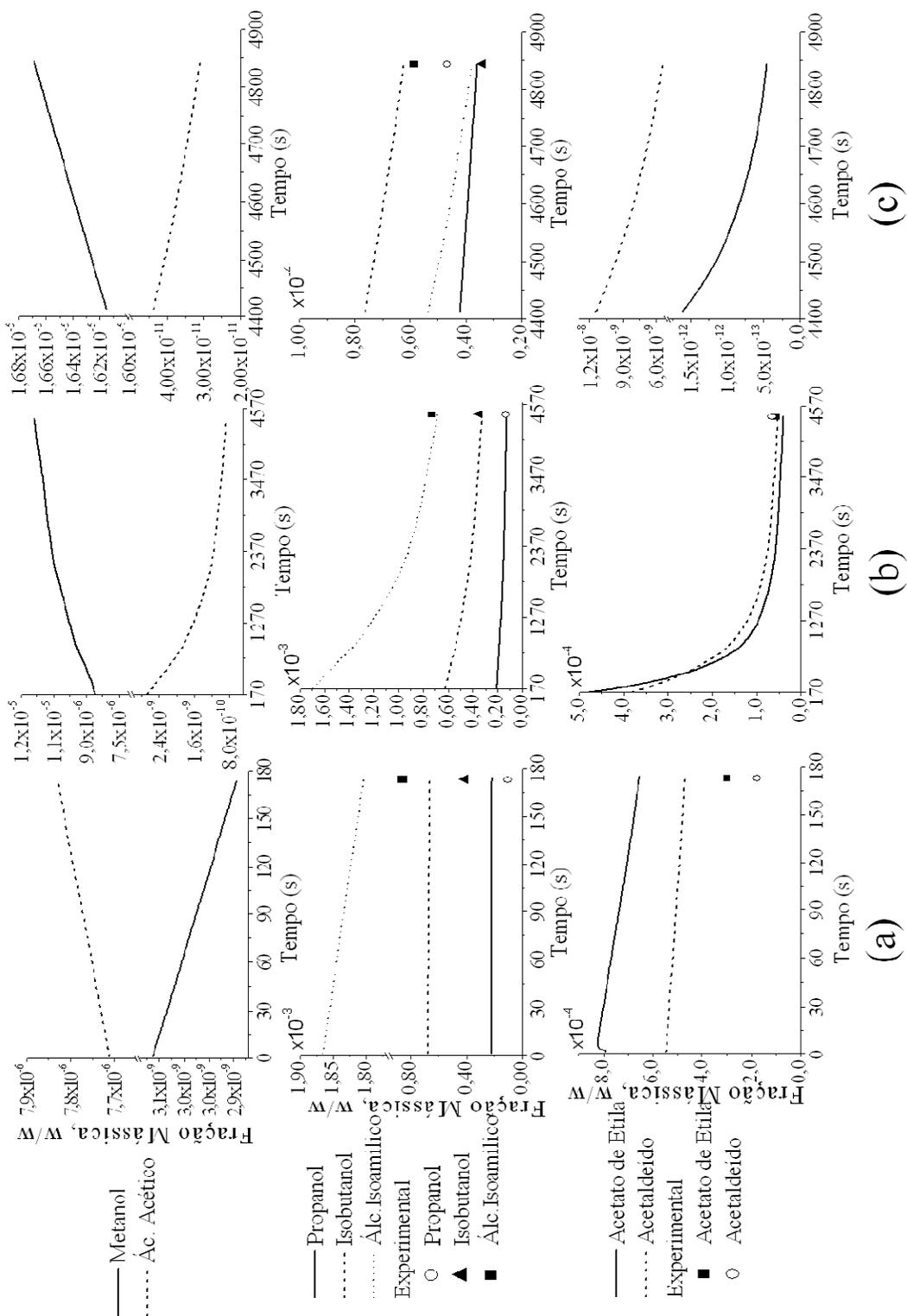


Figura 45 – Perfis dos compostos no Experimento n°01: (a) fração cabeça; (b) fração coração; (c) fração cauda. Resultados da simulação do teste 4.

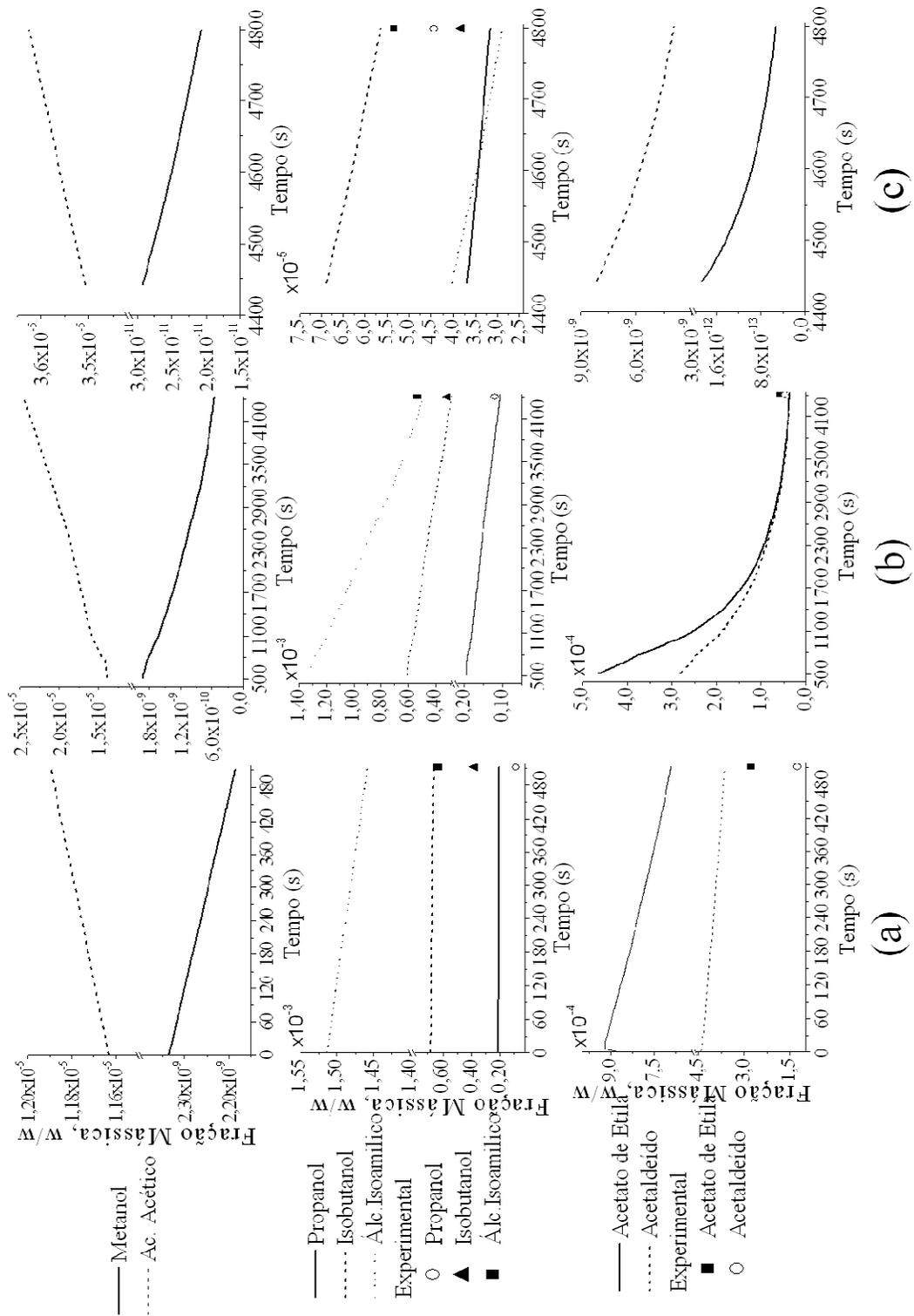


Figura 46 - Perfis dos compostos no Experimento n°02: (a) fração cabeça; (b) fração coração; (c) fração cauda. Resultados da simulação do teste 4.

3.3.2. Estudo do Refluxo

Com base em dados obtidos junto à destilaria da Cachaça Ipê (localizada em São João da Boa Vista, São Paulo), foram feitas simulações considerando ou não a existência do refluxo, uma variável importante na produção de cachaça. Este refluxo pode ser causado pela perda de calor no domo do alambique. Já no caso de alambiques mais modernos, eles possuem, na parte cilíndrica, um condensador que os fabricantes denominam "deflegmador". É um sistema em que os vapores de cachaça passam no interior de tubos cilíndricos que são resfriados com água. Através da vazão de água e da quantidade de calor que é fornecida ao equipamento é possível se controlar o refluxo.

O alambique utilizado nesta destilaria tem um volume útil de 1000 L, sendo que o domo do equipamento, em formato cilíndrico, tem uma altura de 1,20 m e diâmetro 0,33 m, área através da qual supostamente ocorre a perda de calor que gera o refluxo.

Da mesma forma que se procedeu no caso do item 3.1.1., com estas dimensões foi estimada uma perda de calor, que geraria um refluxo durante a destilação. Considerando uma temperatura ambiente de 25,2 °C, e que a média das temperaturas de destilação de um vinho fermentado é de 93,5 °C (baseado em experimentos anteriores), a perda de calor em um alambique de 1000 L seria de aproximadamente 424,2 J/s.

As destilações foram simuladas a pressão atmosférica (1 atm), considerando uma taxa de destilação de 1,5 L/min em um alambique com um volume útil de 1000 L por 3 h.

Em 3 h de destilação, se obtém aproximadamente 197 litros de destilado. Geralmente, a cabeça corresponde aos 5 % iniciais do total de destilado. É considerada como cauda (3ª fração) a fração do destilado abaixo de 38 - 40 % v/v de etanol. Portanto, todo o restante de destilado é considerado coração, isto é, a cachaça. Sendo assim, foram determinados os pontos de corte nas simulações:

- cabeça: primeiros 9 litros; portanto, o corte foi realizado após 6 minutos de destilação;
- coração: considerado até 40 % v/v, sendo obtido um volume total de 134,82 L de cachaça, após 121 minutos de processo.
- cauda: restante destilado, obtendo 53,25 L após 3 h de destilação.

Os cortes foram feitos nos mesmos tempos, sendo ou não considerado o refluxo na simulação.

Analisando a Tabela 20, observa-se que para a fração coração, que corresponde à cachaça, o refluxo considerado melhorou a qualidade da bebida, aumentando a concentração de etanol no coração de 40,42 para 40,56 % v/v (+0,362 %), e diminuindo as concentrações de compostos indesejáveis, como acetaldeído (-0,426 %) e acidez volátil (-1,421 %), além do teor de água. O acetaldeído é o composto relacionado à síndrome da ressaca após a sua ingestão, enquanto que o nível de acidez (em ácido acético) está ligado à qualidade sensorial da bebida: quanto maior o teor, mais inferior é a qualidade. No caso do propanol, a diferença entre as duas simulações é mínima, ocorrendo apenas na terceira casa após a vírgula, um desvio de +0,032 %. Portanto, pode-se afirmar que a presença de refluxo não interferiu na destilação deste composto. Um pequeno aumento pode ser percebido no teor de álcoois superiores totais (0,112 %) com o refluxo, mas em ambos os casos, o valor está abaixo do limite estabelecido pela Legislação Brasileira (entre $1,4889 \times 10^{-3}$ e $2,1956 \times 10^{-3}$). No caso da concentração de metanol na fração coração, o refluxo influenciou negativamente, pois gerou um aumento em relação à simulação sem refluxo de +0,62 %, comportamento indesejável, uma vez que este composto é tóxico.

Com o objetivo de confirmar estas análises, foram feitas mais algumas simulações considerando valores intermediários de perdas de calor do alambique: $Q = 200 \text{ J/s}$, $Q = 700 \text{ J/s}$, $Q = 1000 \text{ J/s}$. Na Tabela 21 são apresentados os resultados e desvios em relação à simulação sem perda de calor ($Q = 0 \text{ J/s}$).

Como pode ser facilmente percebido, a consideração de uma maior perda de calor e conseqüentemente um maior refluxo, gera um aumento no teor alcoólico nas frações cabeça e coração, diminuindo a concentração de etanol na cauda. Por ser um composto altamente volátil, ele tende a destilar no início do processo e, com o refluxo, se concentra ainda mais nas primeiras frações.

Tabela 20 – Comparação entre as composições obtidas com as simulações, considerando ou não a presença de refluxo durante a destilação

	Sem Refluxo	Com Refluxo	Desvio (%)
CABEÇA (t = 6 min)			
Teor Alcoólico (°GL)	53,951	54,292	0,632
Acetaldeído	$5,030 \times 10^{-4}$	$5,064 \times 10^{-4}$	0,690
Ácido Acético	$1,113 \times 10^{-5}$	$1,090 \times 10^{-5}$	-2,058
Água	$5,463 \times 10^{-1}$	$5,432 \times 10^{-1}$	-0,567
Propanol	$4,052 \times 10^{-4}$	$4,080 \times 10^{-4}$	0,691
Soma Álc. Superiores	$2,173 \times 10^{-3}$	$2,188 \times 10^{-3}$	0,719
Metanol	$1,313 \times 10^{-6}$	$1,323 \times 10^{-6}$	0,762
CORAÇÃO (t = 121 min)			
Teor Alcoólico (°GL)	40,415	40,561	0,362
Acetaldeído	$7,750 \times 10^{-5}$	$7,717 \times 10^{-5}$	-0,426
Ácido Acético	$1,365 \times 10^{-5}$	$1,346 \times 10^{-5}$	-1,421
Água	$6,719 \times 10^{-1}$	$6,707 \times 10^{-1}$	-0,171
Propanol	$1,889 \times 10^{-4}$	$1,889 \times 10^{-4}$	0,032
Soma Álc. Superiores	$1,135 \times 10^{-3}$	$1,136 \times 10^{-3}$	0,112
Metanol	$1,178 \times 10^{-6}$	$1,185 \times 10^{-6}$	0,620
CAUDA (t = 180 min)			
Teor Alcoólico (°GL)	11,599	11,430	-1,462
Acetaldeído	$7,365 \times 10^{-8}$	$6,657 \times 10^{-8}$	-9,618
Ácido Acético	$1,798 \times 10^{-5}$	$1,783 \times 10^{-5}$	-0,840
Água	$8,667 \times 10^{-1}$	$8,681 \times 10^{-1}$	0,165
Propanol	$2,534 \times 10^{-5}$	$2,463 \times 10^{-5}$	-2,806
Soma Álc. Superiores	$2,035 \times 10^{-4}$	$1,983 \times 10^{-4}$	-2,574
Metanol	$8,392 \times 10^{-7}$	$8,389 \times 10^{-7}$	-0,038

Obs: concentração dos compostos em fração mássica (w/w)

Analisando somente os resultados da fração coração – mais importante por ser a verdadeira cachaça, observa-se que o refluxo realmente favorece a qualidade da bebida por diminuir os teores de acetaldeído e ácido acético em até -1,00 % e -3,24 %, respectivamente; porém, confirma-se a análise de que um maior refluxo aumenta a concentração do composto tóxico metanol (+1,45 %), para 1000 J/s.

No caso do propanol, o mesmo comportamento de aumento na concentração é notado, porém, o desvio é bem pequeno comparado aos demais: no máximo 0,07 %. O problema acarretado pela alta concentração deste álcool é que quanto maior o seu teor, pior é a qualidade sensorial da cachaça (BOZA & HORII, 1998). A mesma relação é encontrada com o teor de acidez.

Tabela 21 - Comparação entre as composições (w/w) obtidas com as simulações (1) Q = 200 J/s, (2) Q = 700 J/s, (3) Q = 1000 J/s

	(1) 200J	(2) 700J	(3) 1000J	Desvio 1 ^a (%)	Desvio 2 (%)	Desvio 3 (%)
CABEÇA (t = 6 min)						
Teor Alcoólico °GL	54,11	54,51	54,75	0,30	1,04	1,48
Acetaldeído	5,046x10 ⁻⁴	5,087x10 ⁻⁴	5,111x10 ⁻⁴	0,33	1,14	1,62
Ácido Acético	1,102x10 ⁻⁵	1,075x10 ⁻⁵	1,060x10 ⁻⁵	-0,98	-3,35	-4,72
Água	5,449x10 ⁻¹	5,412x10 ⁻¹	5,391x10 ⁻¹	-0,27	-0,93	-1,33
Propanol	4,065x10 ⁻⁴	4,098x10 ⁻⁴	4,117x10 ⁻⁴	0,33	1,14	1,62
Soma Alc. Superiores	2,180x10 ⁻³	2,199x10 ⁻³	2,209x10 ⁻³	0,34	1,18	1,68
Metanol	1,318x10 ⁻⁶	1,329x10 ⁻⁶	1,336x10 ⁻⁶	0,36	1,25	1,78
CORAÇÃO (t = 121 min)						
Teor Alcoólico °GL	40,48	40,65	40,75	0,17	0,59	0,84
Acetaldeído	7,735x10 ⁻⁵	7,696x10 ⁻⁵	7,673x10 ⁻⁵	-0,20	-0,70	-1,00
Ácido Acético	1,356x10 ⁻⁵	1,334x10 ⁻⁵	1,321x10 ⁻⁵	-0,68	-2,31	-3,24
Água	6,713x10 ⁻¹	6,700x10 ⁻¹	6,692x10 ⁻¹	-0,08	-0,28	-0,40
Propanol	1,889x10 ⁻⁴	1,890x10 ⁻⁴	1,890x10 ⁻⁴	0,02	0,05	0,07
Soma Alc. Superiores	1,135x10 ⁻³	1,137x10 ⁻³	1,138x10 ⁻³	0,05	0,18	0,25
Metanol	1,181x10 ⁻⁶	1,190x10 ⁻⁶	1,195x10 ⁻⁶	0,29	1,02	1,45
CAUDA (t = 180 min)						
Teor Alcoólico °GL	11,52	11,32	11,20	-0,69	-2,41	-3,43
Acetaldeído	7,022x10 ⁻⁸	6,232x10 ⁻⁸	5,801x10 ⁻⁸	-4,65	-15,38	-21,24
Ácido Acético	1,791x10 ⁻⁵	1,774x10 ⁻⁵	1,764x10 ⁻⁵	-0,40	-1,36	-1,91
Água	8,673x10 ⁻¹	8,690x10 ⁻¹	8,701x10 ⁻¹	0,08	0,27	0,39
Propanol	2,501 x10 ⁻⁵	2,418 x10 ⁻⁵	2,369 x10 ⁻⁵	-1,33	-4,60	-6,51
Soma Alc. Superiores	2,011x10 ⁻⁴	1,949x10 ⁻⁴	1,913x10 ⁻⁴	-1,22	-4,23	-6,00
Metanol	8,391x10 ⁻⁷	8,386x10 ⁻⁷	8,383x10 ⁻⁷	-0,02	-0,07	-0,11

Obs: concentração dos compostos em fração mássica (w/w). ^a Desvios calculados em relação aos resultados correspondentes sem refluxo.

Frente a estes resultados, conclui-se que apesar do refluxo ter um efeito pequeno sobre a composição da bebida, é uma ferramenta importante na destilação de cachaça. Através da manipulação dos valores de refluxo, pode-se mudar a política de cortes para obter a uma bebida de qualidade superior e melhor aceita pelo consumidor.

3.3.3. Estudo do Comportamento Térmico do Alambique Simples

Para o estudo do comportamento térmico do alambique simples, foram considerados os resultados obtidos em experimentos realizados no alambique isolado, com (1) água destilada; (2) etanol 96 % v/v e (3) cachaça diluída, com aproximadamente 9 % v/v. No caso da cachaça diluída, foram considerados os resultados dos 4 experimentos realizados nessa condição, descritos no item 3.1.3.

No experimento com etanol 96 % v/v, a temperatura sob o alambique durante a destilação se manteve constante a 202 °C, com $T_{nb - médio} = 75,4$ °C. Enquanto que no caso da água e da cachaça diluída, a temperatura sob o alambique se manteve constante a 197 °C. Para água, a temperatura de ebulição foi $T_{nb - médio} = 96,4$ °C ($P_{ambiente}$ em torno de 0,934 atm).

Para a cachaça diluída, a temperatura varia com o tempo, em função de sua composição. Dessa forma, assim como feito para a água e etanol anteriormente (experimentos descritos no item 3.1.2.), as vazões medidas durante os experimentos foram transformadas em medidas de calor (em J/s), a partir de valores de ΔH^{vap} calculados em função do teor alcoólico de cada amostra retirada. Para cada experimento, foram obtidos cerca de 20 valores de Q e conseqüentemente de $UA_{aparente}$ e depois um valor médio de $UA_{aparente}$ foi obtido. Os valores estão apresentados no ANEXO III.

Os valores de UA calculados para o alambique aquecido com a resistência elétrica, com base nas diferenças de temperatura indicadas acima ($\Delta T_{água} = (197 - 96,4)$ °C, $\Delta T_{etanol} = (202 - 75,4)$ °C, $\Delta T_{cachaça} = (197 - T_{nb})$ °C) são apresentados na Tabela 22 a seguir.

Tabela 22 – Valores de $Q_{médio}$, desvios padrões para $Q_{médio}$ e $UA_{aparente}$ calculados

Caso	$Q_{médio}$ (W)	Desvio Padrão	$UA_{aparente}$ (W $m^2 / °C$)
Água	486,91	23,45	4,84
Etanol	514,88	18,81	4,07
M ₁	455,61	8,24	4,36
M ₂	445,38	14,59	4,35
M ₃	443,14	9,66	4,32
M ₄	441,59	9,62	4,31

Como pode ser observado, ao realizar estas medidas de temperatura, isto é, a real temperatura de aquecimento do alambique, foi possível obter valores de $UA_{aparente}$ calculados próximos, chegando a um valor adequado.

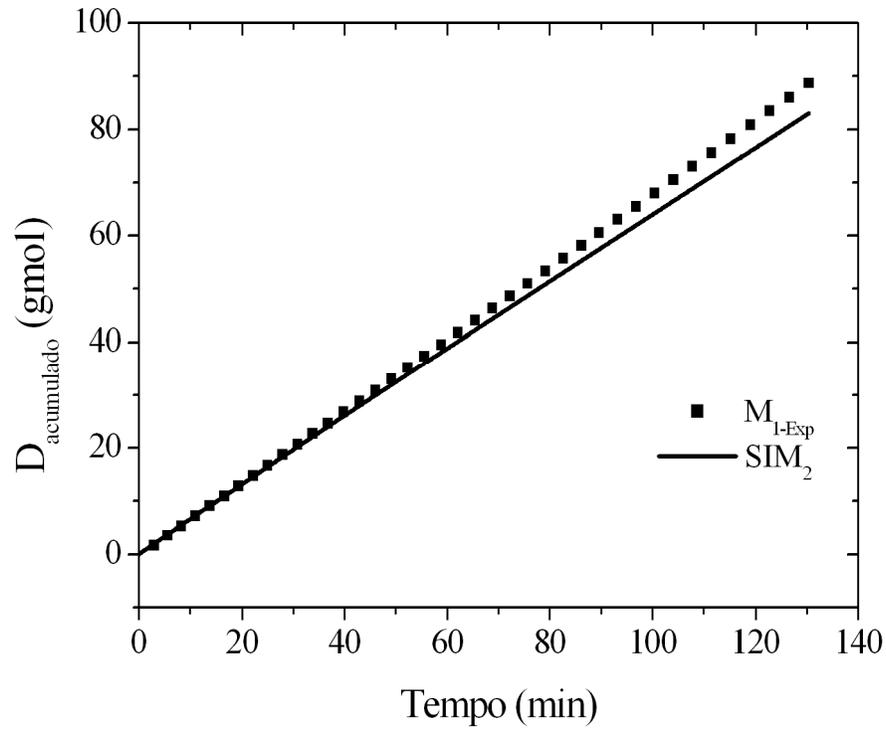
Com isso, foram realizadas simulações na tentativa de reproduzir os experimentos M₁, M₂, M₃ e M₄, para que fosse validada a nova rotina para o cálculo da vazão e,

consequentemente, o programa de simulação para o estudo da destilação de cachaça. Nestas simulações, foi utilizado um valor médio dentre os obtidos para UA_{aparente} : $UA_{\text{médio}} = 4,38 \text{ J m}^2/\text{s } ^\circ\text{C}$.

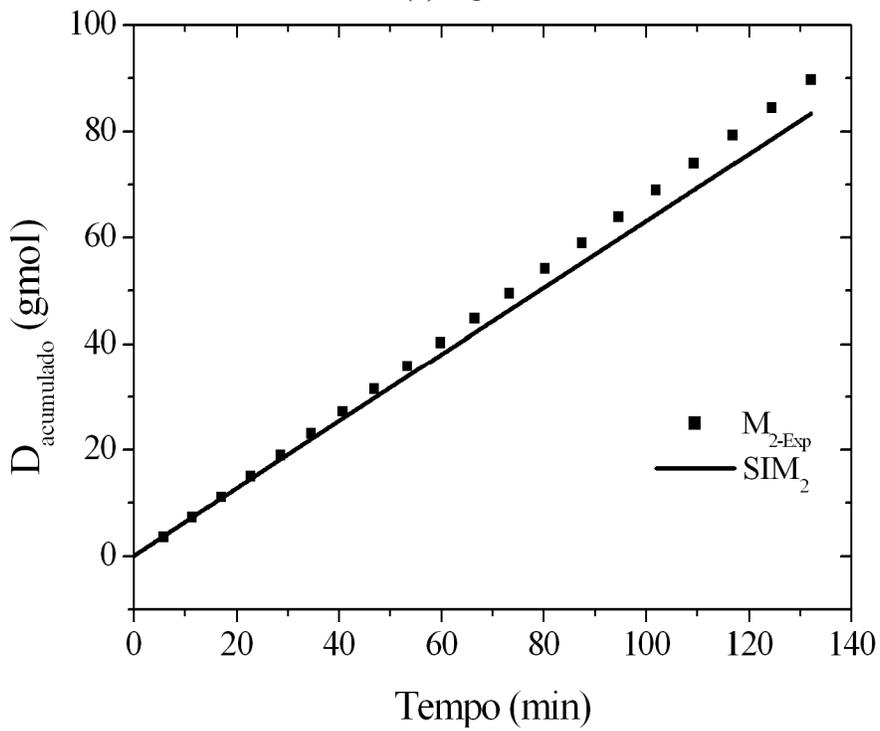
Além das simulações nas quais a vazão é gerada, também foram simulados os experimentos fornecendo a vazão medida para o programa. Dessa forma, pretendeu-se comprovar se os resultados obtidos com o programa são realmente válidos e confiáveis.

A seguir serão apresentados os resultados das simulações, sendo GL_{exp} e T_{exp} os valores experimentais; GL_{sim1} , T_{sim1} e SIM_1 os valores obtidos com as simulações de vazão V experimentais e GL_{sim2} , T_{sim2} e SIM_2 os valores obtidos com as simulações nas quais V foi calculado no programa.

Primeiramente, são apresentadas nas Figuras 47 e 48 as quantidades de destilado acumuladas experimentais e também as calculadas pelo programa de simulação, pois foram os parâmetros iniciais para comprovar a confiabilidade da rotina de simulação. Pelas Figuras, observa-se que a quantidade de destilado acumulado calculada pelo programa tem o mesmo perfil que a experimental, apresentando valores levemente inferiores, porém, coincidentes ou próximos dos experimentais. Os resultados podem ser considerados bons, comprovando a eficácia de cálculo de vazão pelo programa, uma vez que a quantidade de destilado acumulado depende diretamente da vazão de destilado.

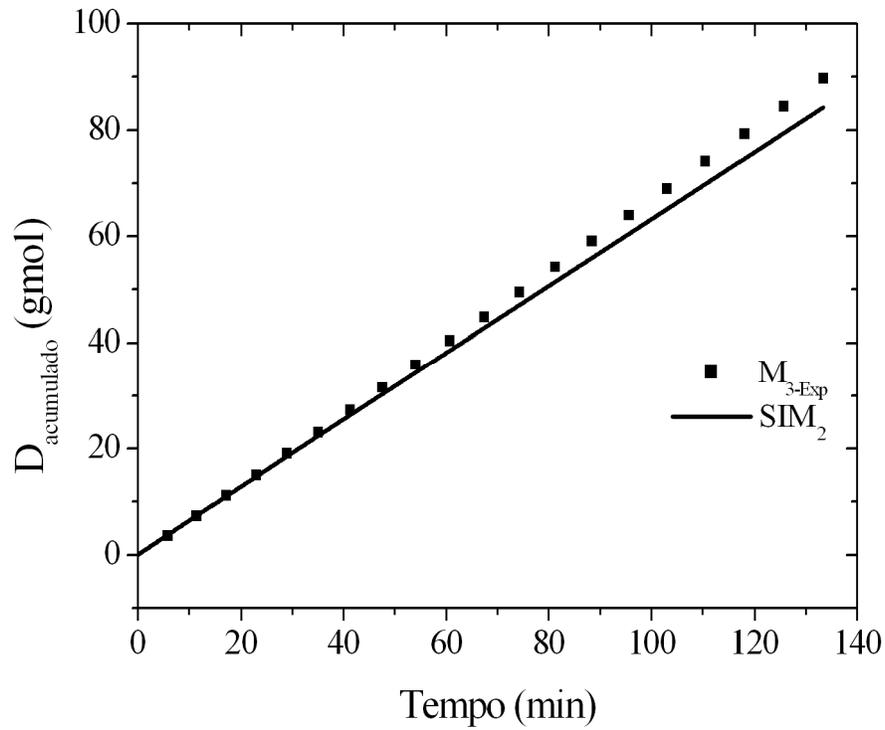


(a) M_1

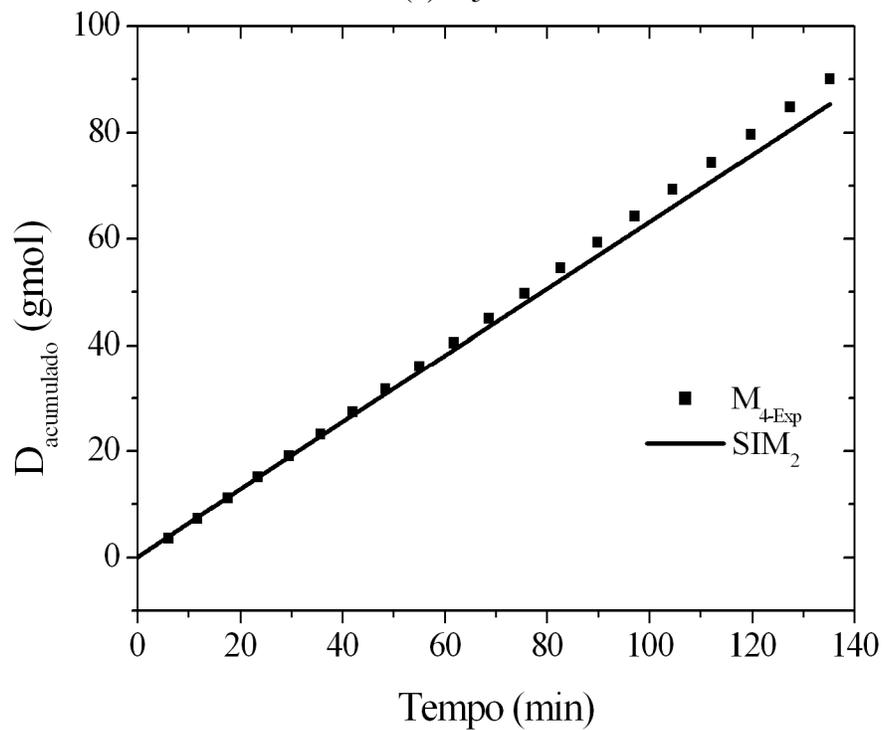


(b) M_2

Figura 47 – Perfis destilado acumulado experimentais e calculados pelo programa de simulação: (a) M_1 e (b) M_2 .



(a) M_3



(b) M_4

Figura 48 - Perfis de destilado acumulado experimentais e calculados pelo programa de simulação: (a) M_3 e (b) M_4 .

Nas Figuras 49 e 50 são apresentados os perfis de graduação alcoólica obtidos nas simulações e comparados com os valores experimentais. É possível observar que, nos casos M_2 , M_3 e M_4 , as duas simulações (com a vazão pré-definida e com a vazão calculada)

forneceram valores muito próximos dos experimentais para o teor alcoólico, principalmente no final da simulação. No caso de M₁ (Figura 49 a), as simulações não descreveram muito bem o experimento, fornecendo teores de álcool superiores ao obtido experimentalmente, ao longo de toda a destilação.

Foram calculados para cada caso, os erros médios obtidos em cada simulação. Os valores são apresentados na Tabela 23. Como é possível observar, no caso de M₁, os desvios médios foram muito altos, superiores a 29 %. A primeira vista, o programa não estaria fornecendo bons resultados, porém, é possível que algum erro tenha sido cometido durante a realização deste experimento, porque ao analisar os desvios dos demais experimentos, observam-se valores bem inferiores a 29 %, sendo de no máximo 7,24 % para M₂ (SIM₂); enquanto que nos demais casos, os desvios são inferiores a 5,4 %. Percebe-se também que somente no caso de M₁, os valores para GL_{inicial} das simulações (63,31 % v/v, para ambas) são superiores ao experimental (60,98 % v/v); e para o GL_{final}, em todos os casos, o valor experimental é intermediário às simulações, com exceção novamente de M₁, que apresenta valor experimental inferior (7,69 % v/v) às simulações (10,85 e 13,13 % v/v).

Tabela 23 – Desvios Médios obtidos para Graduação Alcoólica nas simulações

	Experimento	GL_{inicial}	GL_{final}	Desvio Médio (%)^a
M ₁	Experimental	60,98	7,69	
	SIM ₁	63,31	10,85	29,12
	SIM ₂	63,31	13,13	36,28
M ₂	Experimental	56,60	7,55	
	SIM ₁	54,05	7,51	2,24
	SIM ₂	53,98	8,72	7,24
M ₃	Experimental	56,41	7,81	
	SIM ₁	54,89	7,59	2,00
	SIM ₂	54,87	8,59	5,39
M ₄	Experimental	56,10	7,33	
	SIM ₁	54,71	7,00	2,35
	SIM ₂	54,70	7,89	4,57

^a Desvio Médio: $AD = 100 * \frac{|v_{exp} - v_{sim}|}{v_{exp}}$, calculado entre todos os pontos experimentais de cada caso.

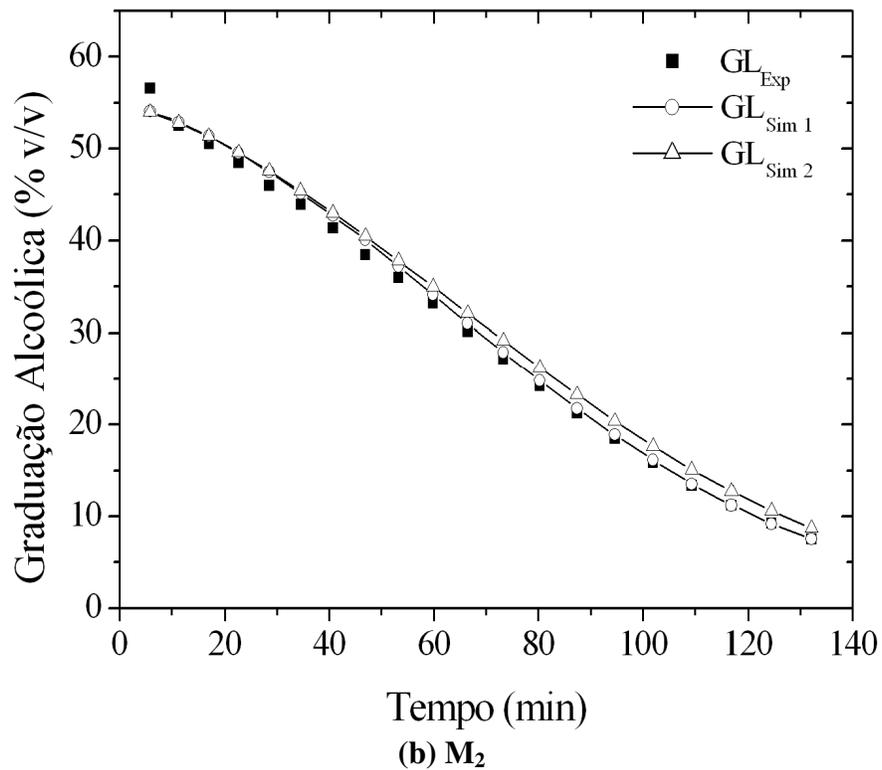
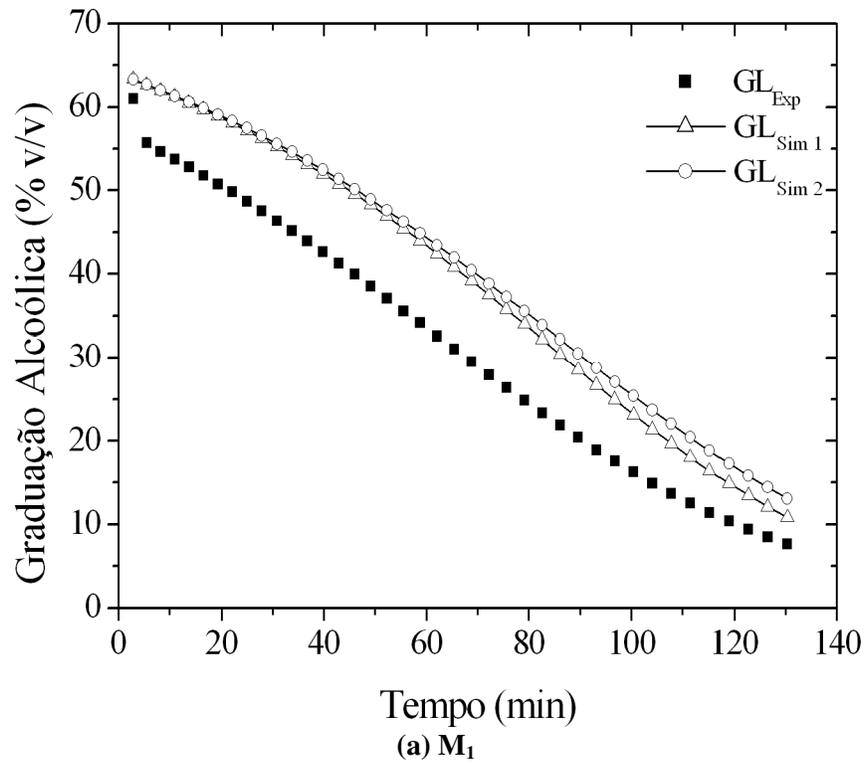
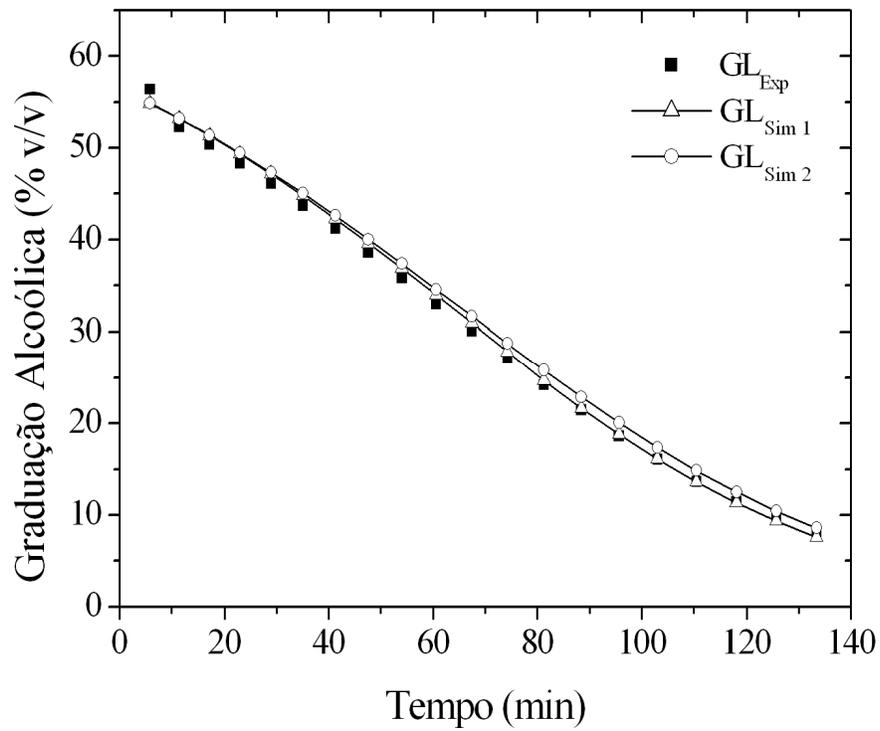
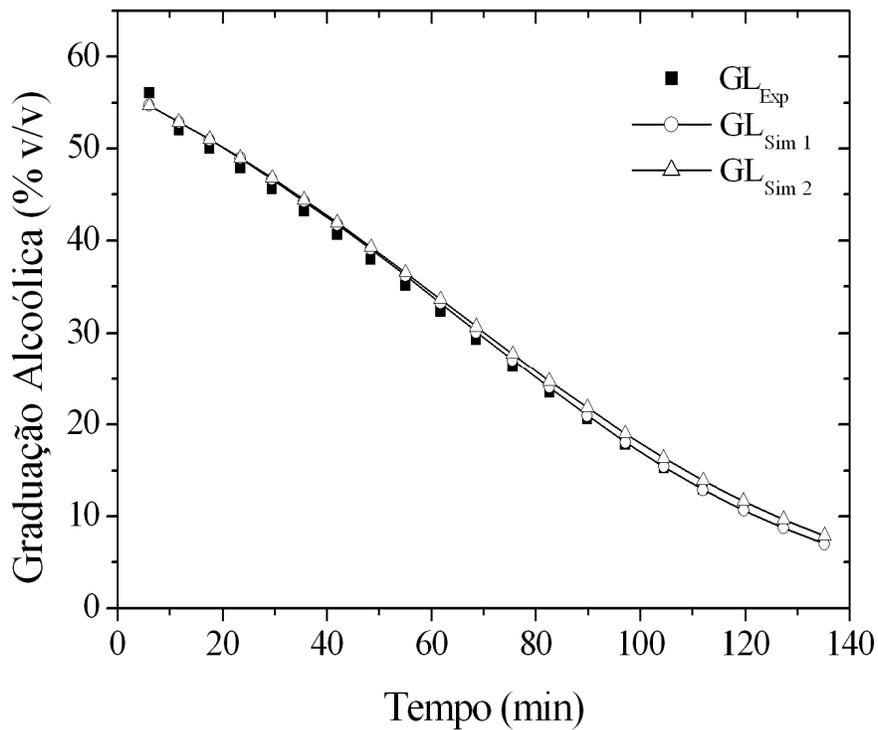


Figura 49 – Perfis de Graduação Alcoólica: (a) M_1 e (b) M_2 .



(a) M₃



(b) M₄

Figura 50 - Perfis de Graduação Alcoólica: (a) M₃ e (b) M₄.

Nas Figuras 51 e 52 são apresentados os perfis de temperatura obtidos nas simulações e comparados com os valores experimentais. Na Tabela 24 são apresentados os

desvios médios obtidos, assim como as T_{inicial} e T_{final} de cada caso. Em geral, os valores para as temperaturas das simulações se aproximaram dos valores experimentais, apresentando um desvio médio máximo de 0,76 % (M_3 e M_4 , para SIM_1). Analisando as figuras, percebe-se que, nos quatro casos estudados, a temperatura inicial de ebulição experimental da mistura é o ponto mais distante das temperaturas das simulações, apresentando os maiores desvios entre todos os pontos, com valores entre 2,04 e 2,74 % para os 4 casos. Pela Tabela 24, é possível comprovar isso: a diferença entre o experimental e as simulações na T_{inicial} foi de 1,8 °C para M_1 , M_2 e M_4 , 1,7 °C para M_3 .

Diferente da graduação alcoólica, para a qual as curvas experimentais e das simulações se sobrepuseram, somente a curva experimental de temperatura de M_1 chega a coincidir com as simulações, até aproximadamente 60 min de destilação. Os valores simulados são sempre superiores aos experimentais, porém, os baixos desvios obtidos, de no máximo 0,76 %, comprovam a capacidade do programa em descrever o processo.

Mesmo no caso M_1 , para o qual o desvio médio na graduação alcoólica foi superior aos demais (em até 13 vezes), para a temperatura os desvios foram os menores de todos: 0,68 % (SIM_1) e 0,54 % (SIM_2). Isso indica que, provavelmente, algum erro experimental foi cometido durante a realização do experimento com cachaça diluída, sem adulteração.

Tabela 24 - Desvios Médios obtidos para Temperatura nas simulações

	Experimento	T_{inicial}	T_{final}	Desvio Médio (%)^a
M_1	Experimental	86,8	95,4	
	SIM_1	88,6	97,1	0,66
	SIM_2	88,6	96,9	0,51
M_2	Experimental	88,5	96,9	
	SIM_1	90,3	97,4	0,73
	SIM_2	90,3	97,3	0,64
M_3	Experimental	88,8	96,7	
	SIM_1	90,5	97,4	0,76
	SIM_2	90,5	97,3	0,68
M_4	Experimental	88,8	96,9	
	SIM_1	90,6	97,5	0,76
	SIM_2	90,6	97,4	0,70

^a Desvio Médio: $AD = 100 * \frac{|v_{\text{exp}} - v_{\text{sim}}|}{v_{\text{exp}}}$, calculado entre todos os pontos experimentais em cada caso.

É importante salientar que, além da boa representação dos experimentos via simulação, o cálculo da vazão através de uma rotina no programa se mostrou eficaz. Anteriormente foi mostrado que os valores calculados pelo programa para o destilado acumulado eram próximos dos valores experimentais (Figuras 47 e 48). Através da análise dos perfis de graduação alcoólica e temperatura, foi possível observar também que não há diferença significativa entre os valores obtidos para estas variáveis através da simulação fornecendo as vazões experimentais (SIM₁) ou quando o programa é responsável por este cálculo (SIM₂). Isso pode ser comprovado analisando as Figuras 49 a 52, observando que as curvas das simulações SIM₁ e SIM₂ praticamente se sobrepõem.

Como foram obtidos bons resultados para a graduação alcoólica e a temperatura, foram estudados também os perfis dos compostos obtidos nas simulações, e comparado também com os resultados experimentais. Os perfis das concentrações mássicas de cada congêner considerado nas simulações são mostrados nas Figuras 53 a 59 separadamente para cada experimento (M₁, M₂, M₃ e M₄). Para efeitos comparativos, os valores experimentais, apresentados nas Figuras 22 a 30, foram convertidos em concentrações mássicas e traçados juntos com os resultados da simulação.

Em todos os casos, os valores das simulações são da mesma ordem de grandeza que os experimentais (ou próximos), sendo possível, desta forma, apresentá-los numa mesma figura.

Assim como observado nos casos da graduação alcoólica e da temperatura, em uma primeira análise das curvas de todos os compostos (Figuras 53 a 59), percebe-se que as curvas das simulações SIM₁ e SIM₂ coincidem, acabando sobrepostas nos gráficos. Isso comprova novamente que o programa utilizado para gerar a vazão fornece resultados iguais, ou muito semelhantes, aos obtidos quando a vazão é fornecida ao programa.

Em geral, uma boa proximidade foi observada entre os perfis dos compostos, com exceção do álcool isoamilico e ácido acético. As simulações acompanham as concentrações, sejam elas nos experimentos com cachaça adulterada, ou mesmo sem adulteração.

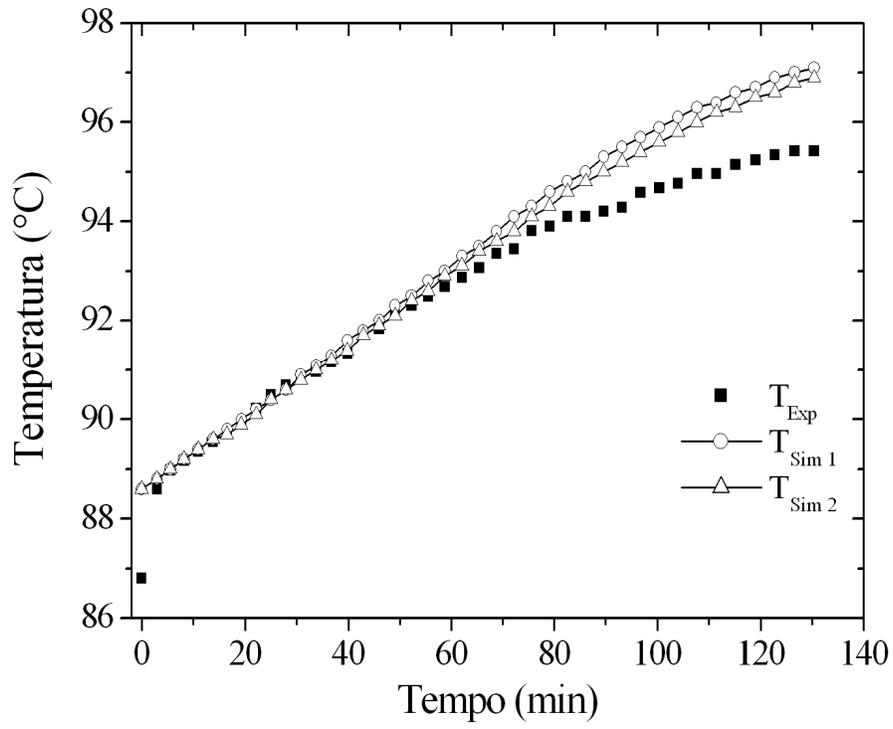
No caso do ácido acético (Figura 58) e do álcool isoamilico (Figura 57), os valores experimentais são sempre superiores aos simulados no início das destilações. A curva experimental do álcool superior cruza com as simulações e no final apresenta concentrações inferiores a elas.

Para o n-propanol (Figura 55), o valor experimental inicial é sempre inferior ao simulado, assim como para o acetaldeído (Figura 53); porém, para este último, é possível que tenha ocorrido alguma perda deste composto por evaporação após a condensação das frações de destilado. O ponto de ebulição do acetaldeído é muito baixo ($T_b = 21 \text{ }^\circ\text{C}$), e a condensação foi efetuada empregando somente água de resfriamento da rede.

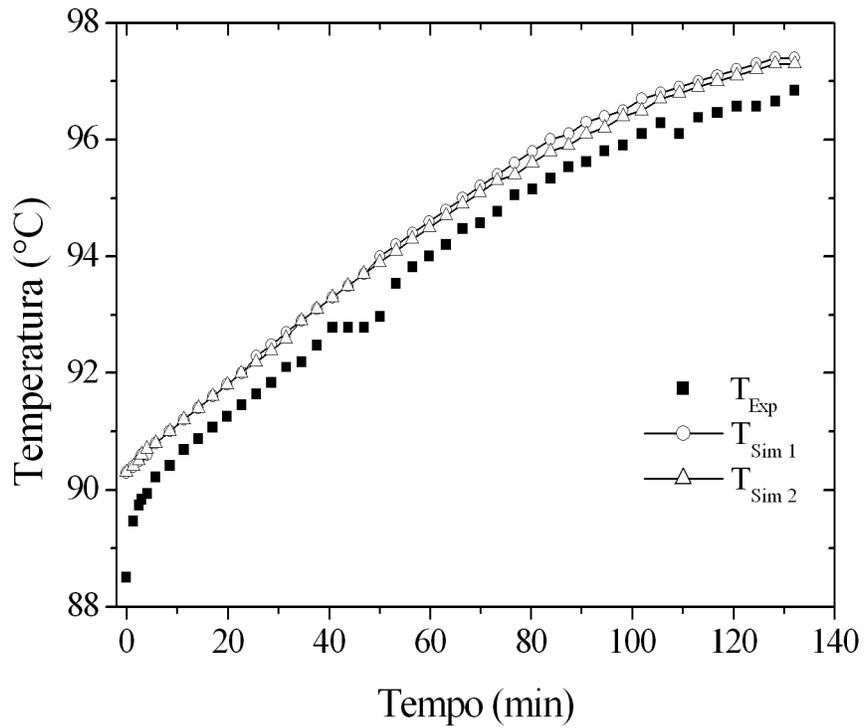
Para os demais compostos, há uma variação neste aspecto: para o isobutanol (Figura 56), as simulações de M_2 e M_4 apresentaram valores superiores desde o início, mas os resultados das simulações e experimental são muito próximos; para o acetato de etila (Figura 54), o valor inicial das simulações foi inferior ao experimental em M_1 e M_2 , sendo que este último continha uma concentração adulterada deste composto.

Para o metanol (Figura 59), com as simulações foram obtidos valores em geral superiores, da ordem de 10^{-4} , enquanto que os valores experimentais são da ordem de 10^{-5} . Para este composto, as simulações informam que seu comportamento é de uma concentração mais alta no início, que decai ao longo da destilação, variando de valores de 10^{-4} a 10^{-5} . Nos experimentos, as concentrações também decaem ao longo do processo, porém, se mantém em valores da ordem de 10^{-5} . No caso de M_3 , alguns pontos das simulações chegam a coincidir com os experimentais.

Para a acidez volátil, medida em ácido acético (Figura 58), as curvas experimentais e das simulações são as mais distantes dentre os compostos. Os valores experimentais são da ordem de 10^{-4} , enquanto nas simulações são de 10^{-5} , sem haver a aproximação dos valores. Apesar das distâncias entre as curvas, vale observar que as simulações mostram a tendência de aumento na concentração de ácido acético, comportamento real durante as destilações.

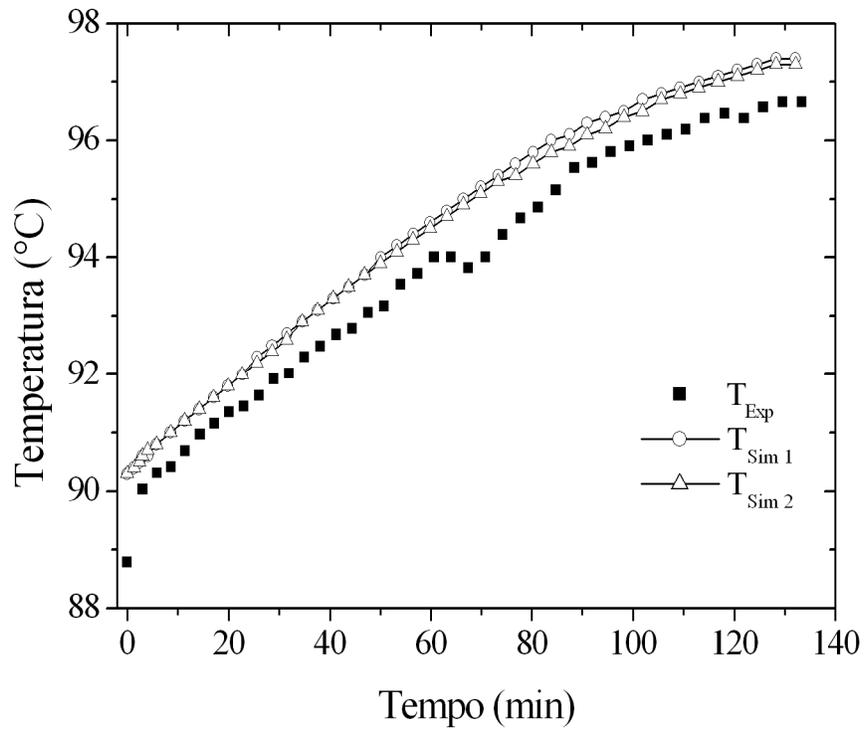


(a) M₁

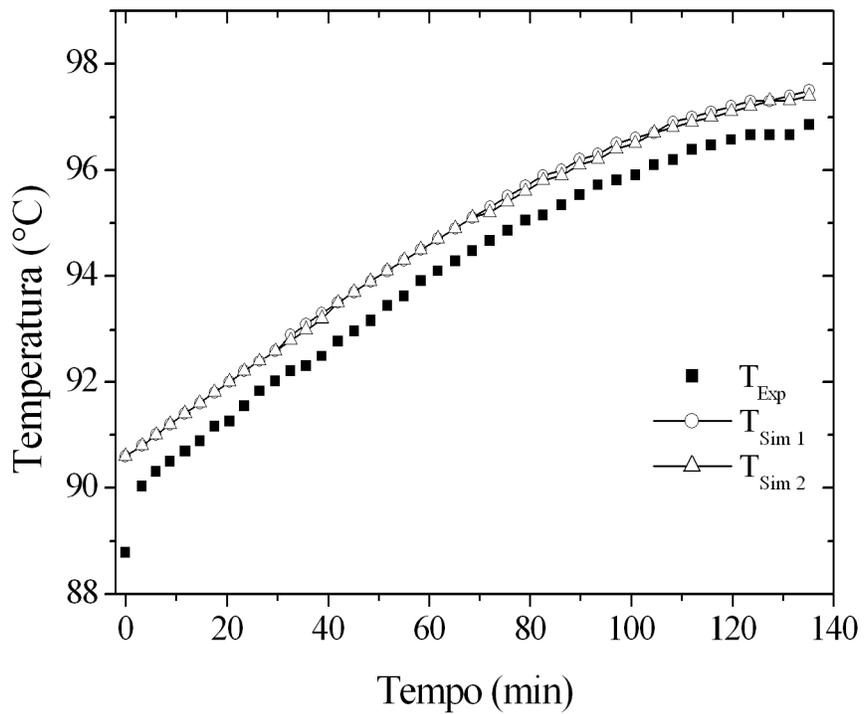


(b) M₂

Figura 51 - Perfis de Temperatura: (a) M₁ e (b) M₂.



(a) M_3



(b) M_4

Figura 52 - Perfis de Temperatura: (a) M_3 e (b) M_4 .

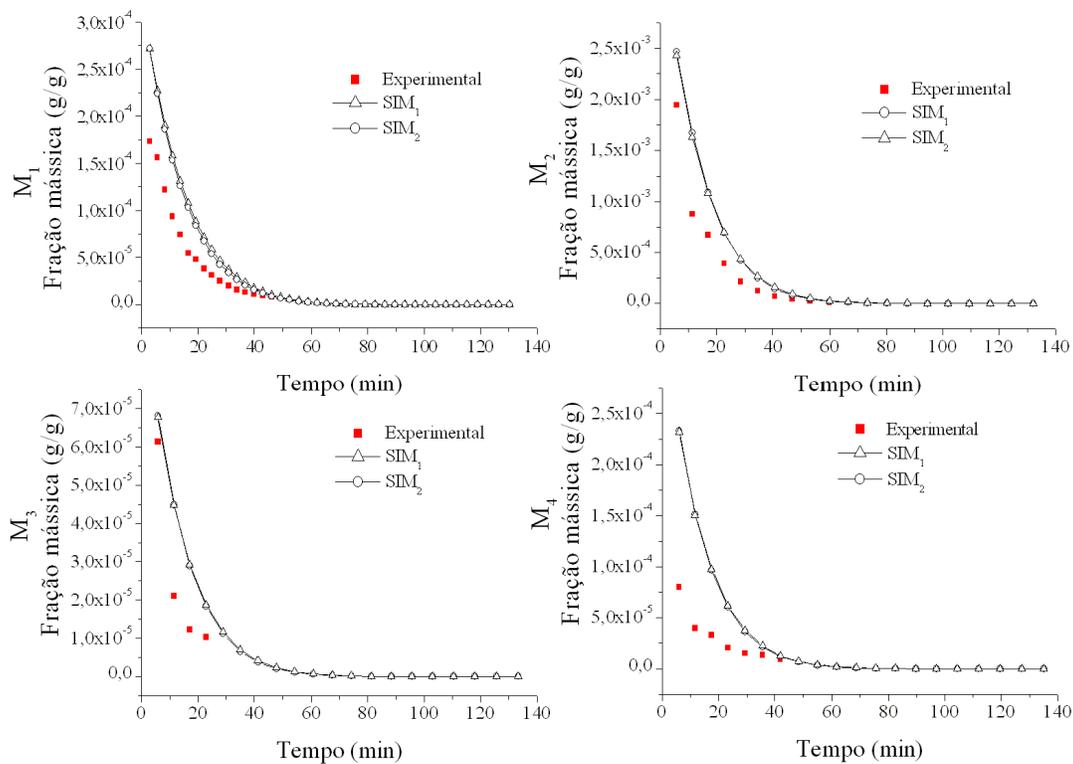


Figura 53 – Perfis do Acetaldeído experimental e nas simulações.

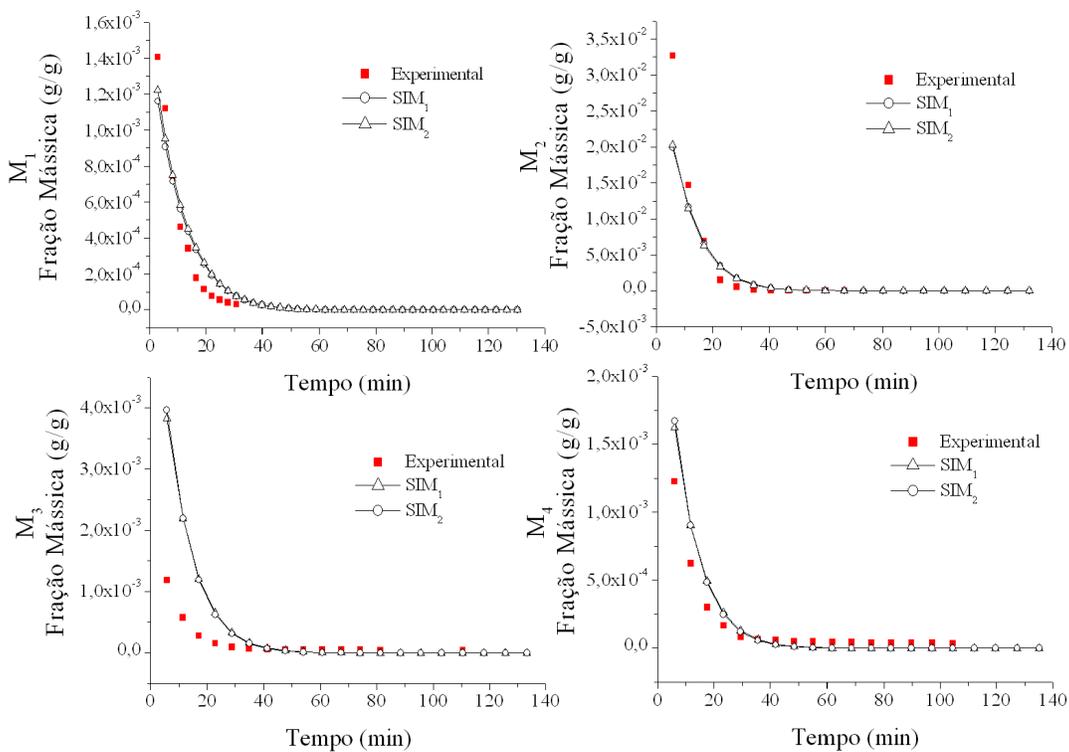


Figura 54 – Perfis do Acetato de etila experimental e nas simulações.

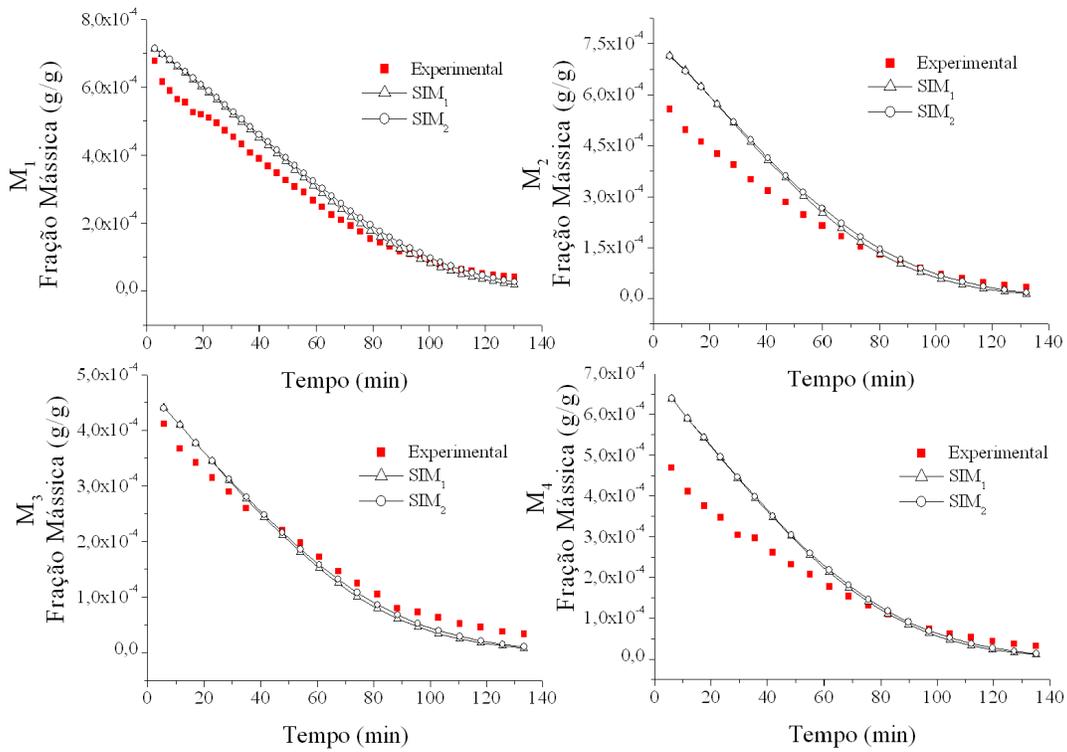


Figura 55 – Perfis do n-Propanol experimental e nas simulações.

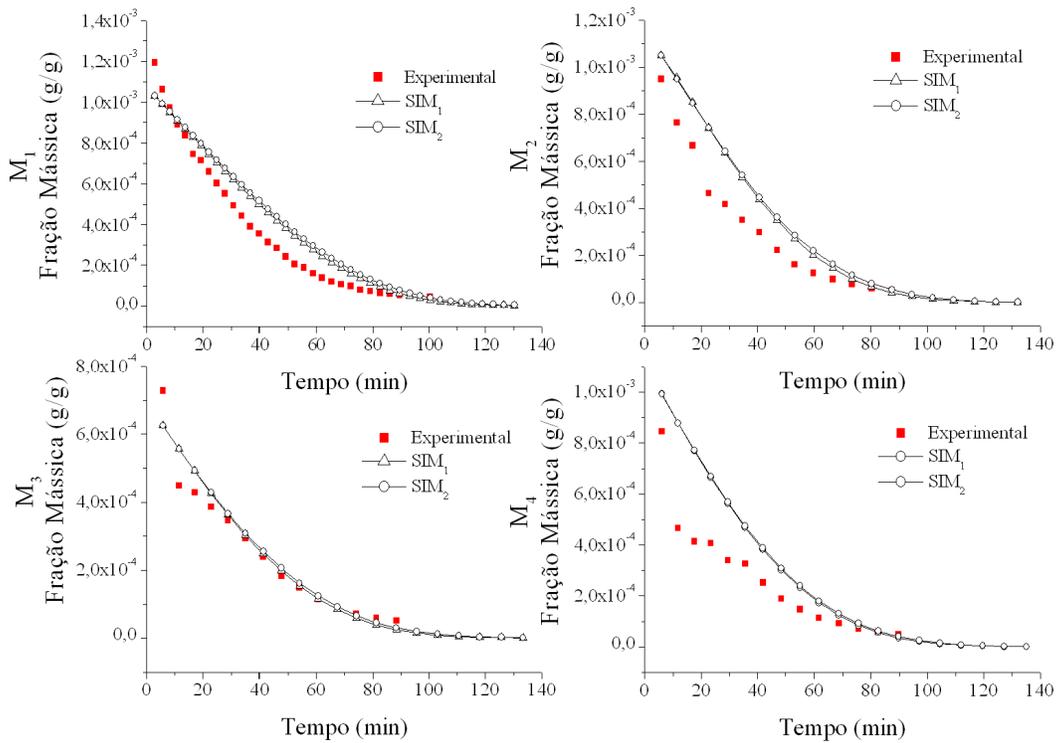


Figura 56 – Perfis do Isobutanol experimental e nas simulações.

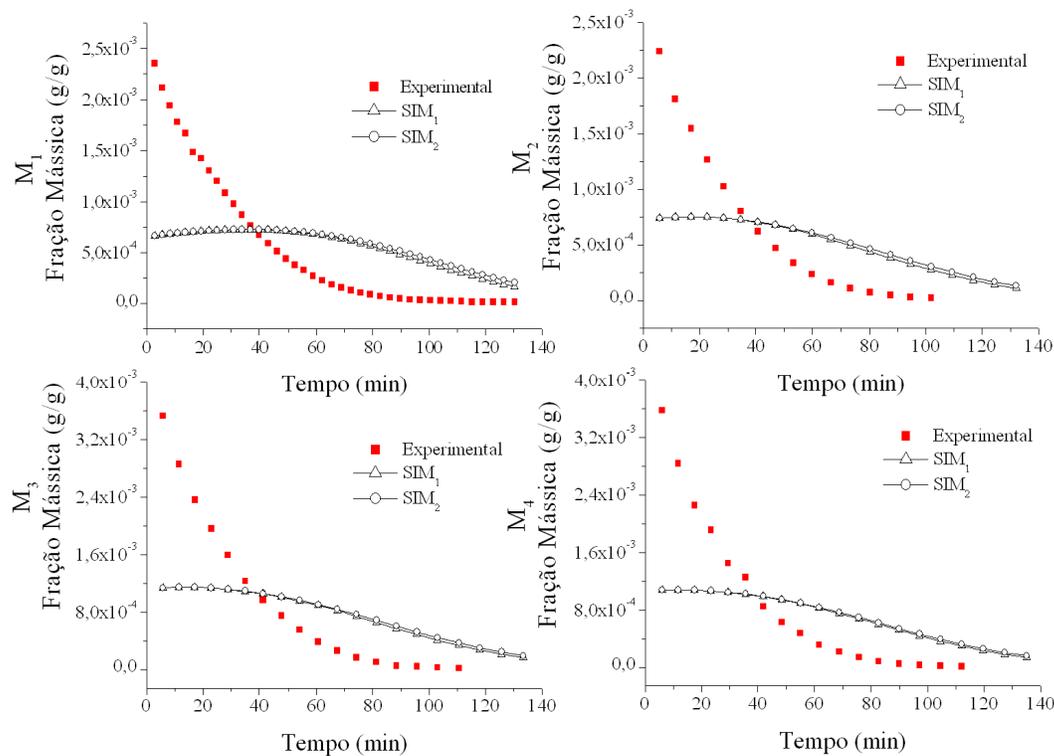


Figura 57 – Perfis do Álcool Isoamílico experimental e nas simulações.

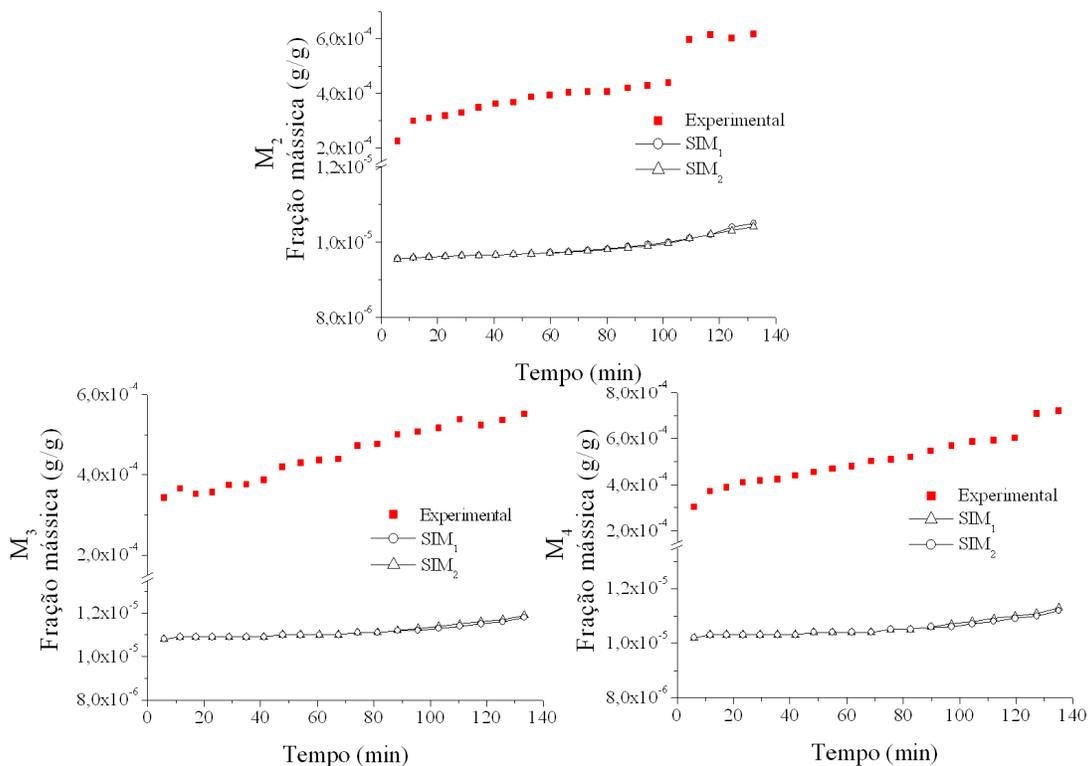


Figura 58 – Perfis de Acidez Volátil, em teor de Ácido Acético, experimental e nas simulações. (Obs.: M₁ não foi plotado devido à má qualidade dos dados experimentais, que foram desconsiderados – vide pág. 30, item 2.2.1.3).

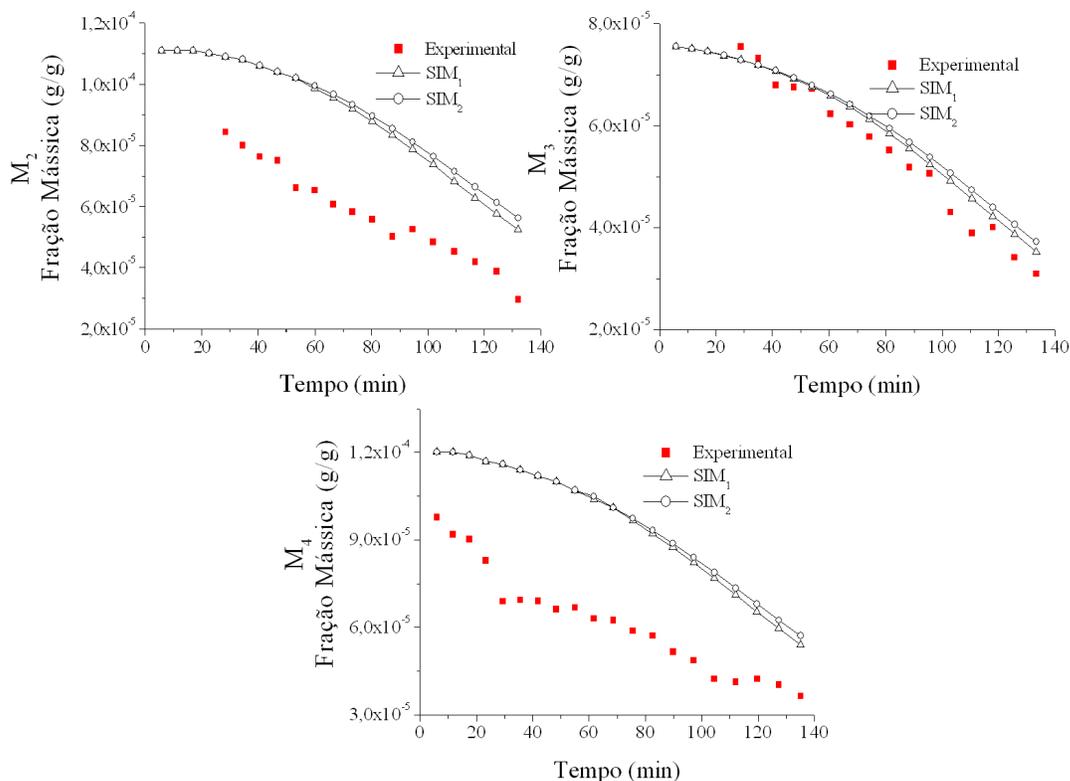


Figura 59 – Perfis do Metanol experimental e nas simulações. (Obs.: M_1 não foi plotado, pois não foi detectada a presença de metanol nas amostras experimentais).

Além das análises das curvas, foram calculados os desvios médios para cada composto, que são apresentados nas Tabelas 25 e 26. Os valores das concentrações, assim como os desvios ponto a ponto são apresentados no ANEXO IV. Os valores dos desvios médios obtidos variam muito, entre 6,8 % (metanol em M_3) e 522 % (álcool isoamílico em M_1). Os valores baixos são bons, pois indicam que o programa descreve corretamente o perfil do composto em questão. Porém, mesmo no caso dos altos valores, com exceção do álcool isoamílico, como observado nas curvas apresentadas anteriormente, o programa se mostrou adequado. O que ocorre é que as concentrações dos compostos são muito pequenas, da ordem de 10^{-6} a 10^{-3} , portanto, qualquer diferença entre os resultados passa a ser significativa no cálculo dos desvios, como no caso do acetato de etila.

É possível observar que os menores desvios foram obtidos para o n-propanol (M_1 , entre 16,9 e 17,5 %), para o isobutanol (M_3 , entre 12,6 e 13,3 %) e para metanol (M_3 , entre 6,8 e 8,9 %). Enquanto que, para o álcool isoamílico, os desvios foram superiores a 270% em todas as simulações, indicando a necessidade de ajustes na simulação da destilação deste composto, conforme já observado nas curvas. Nos casos dos experimentos M_3 e M_4 ,

este álcool superior foi adulterado, apresentando uma maior concentração e desvios acima de 300 %.

Tabela 25 – Desvios Médios obtidos para os compostos nas simulações

Composto	Experimento ^a							
	M ₁		M ₂		M ₃		M ₄	
	SIM ₁	SIM ₂	SIM ₁	SIM ₂	SIM ₁	SIM ₂	SIM ₁	SIM ₂
Acetaldeído	58,5	69,8	80,5	92,5	79,9	81,1	155,2	159,0
Acetato de Etila	82,6	85,3	138,0	124,4	160,1	161,4	72,9	73,3
Metanol	ND	ND	52,0	55,8	6,8	8,9	57,0	59,2
n-Propanol	16,9	17,5	26,8	24,9	23,4	19,4	31,2	29,5
Isobutanol	35,3	44,7	40,1	46,1	13,3	12,6	47,5	50,0
Álc. Isoamílico	462,6	522,1	272,9	295,0	324,6	349,7	337,1	357,5
Acidez Volátil	98,6	98,6	92,7	92,7	97,4	97,4	97,8	97,8

^a Desvio Médio: $AD = 100 * \frac{|v_{exp} - v_{sim}|}{v_{exp}}$, calculado entre todos os pontos experimentais em cada caso.

Tabela 26 – Média, Valores Máximos e Mínimos dos desvios (Tabela 15)

Composto	Desvios		
	Média	Mínimo	Máximo
Acetaldeído	97,1	58,5	159,0
Acetato de Etila	112,2	72,9	161,4
Metanol	39,9	6,8	59,2
n-Propanol	23,7	16,9	31,2
Isobutanol	36,2	12,6	50,0
Álc. Isoamílico	365,2	272,9	522,1
Acidez Volátil	97,8	92,7	98,6

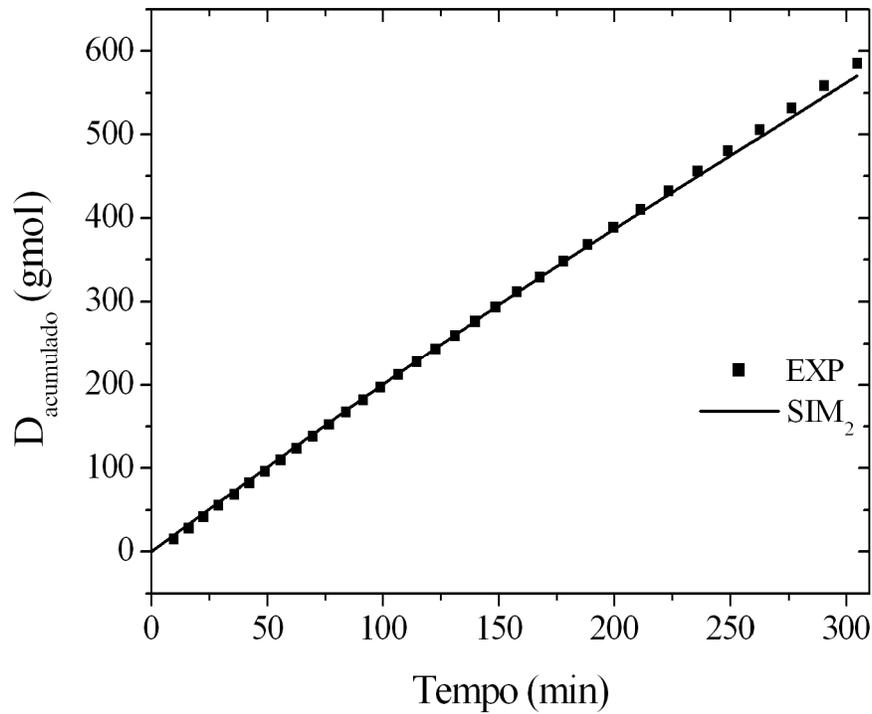
Frente aos resultados apresentados, é possível concluir que o programa de simulação elaborado funcionou bem para descrever os perfis de graduação alcoólica, temperatura e também de destilado (vazão). No caso dos minoritários, apenas o ácido acético e o álcool isoamílico não apresentaram resultados muito bons, tendo os seus comportamentos mal descritos pela simulação, apresentando valores de ordem de grandeza muito diferentes no caso do ácido e também perfil diferente no caso do álcool. Algum efeito adicional que afeta o equilíbrio de fases deve ocorrer durante a destilação, para gerar as diferenças entre os valores experimentais e das simulações, como, por exemplo, o efeito da dimerização do ácido acético, que ocorre em concentrações maiores, que deve ser observado mais de perto.

3.3.4. Simulações das bidestilações de conhaque e *whisky*

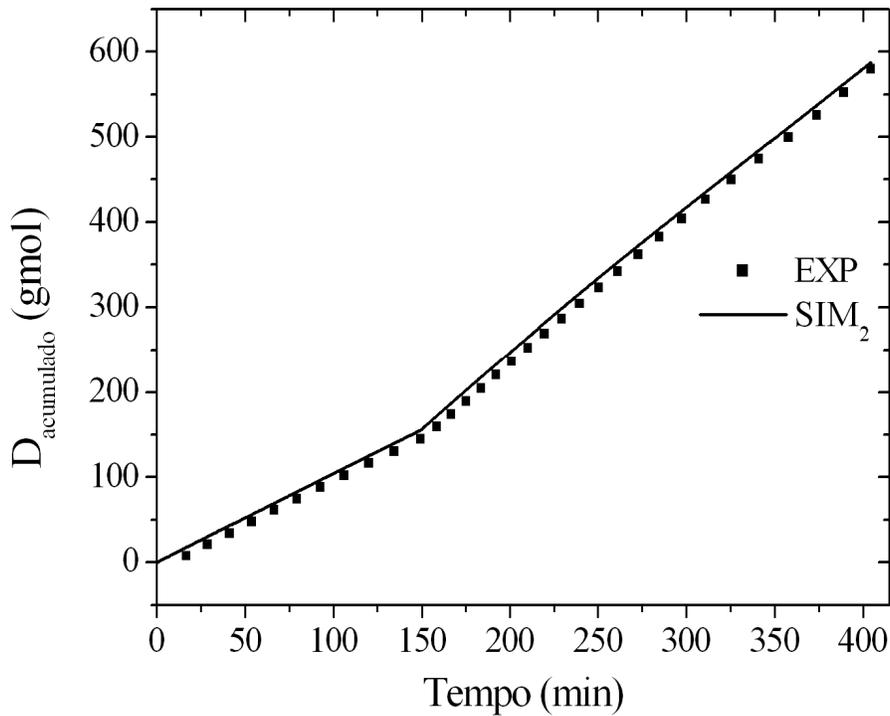
Assim como feito nos casos descritos anteriormente, foram simulados os experimentos realizados na ESALQ – USP, feitos seguindo as metodologias de produção de *whisky* e conhaque. Porém, as simulações se restringem às bidestilações, pois as composições iniciais das demais destilações não estavam disponíveis, o que impossibilitou o estudo por simulação das destilações simples.

Além das simulações nas quais a vazão medida é fornecida ao programa, foi também estudada a geração da vazão pelo programa, a partir de um valor de UA_{aparente} , como apresentado no item 3.3.3. Para a simulação do *whisky*, o valor foi de $12,23 \text{ m}^2/\text{s } ^\circ\text{C}$; e para o conhaque, dois valores foram considerados, devido à grande variação observada: $6,31$ e $11,37 \text{ m}^2/\text{s } ^\circ\text{C}$. Os resultados destas simulações (GL_{exp} e T_{exp} os valores experimentais; GL_{sim1} , T_{sim1} e SIM_1 os valores obtidos com as simulações de vazão V experimentais e GL_{sim2} , T_{sim2} e SIM_2 os valores obtidos com as simulações nas quais V foi calculado no programa) são discutidos a seguir.

Na Figura 60, são apresentadas as quantidades de destilado acumuladas experimentais e das simulações, parâmetros que ajudam comprovar a confiabilidade da rotina de simulação. Pela Figura 60, observa-se que a quantidade de destilado acumulado calculada pelo programa tem o mesmo perfil que a experimental, apresentando valores coincidentes ou próximos dos experimentais. No caso da bidestilação sob os moldes de produção de conhaque (Figura 60b), o programa conseguiu até mesmo reproduzir a mudança na direção do perfil de destilado, conseqüência de um ajuste realizado na fonte de aquecimento durante o experimento. Assim como nas simulações anteriores, os resultados podem ser considerados bons, mostrando a eficácia de cálculo de vazão pelo programa, uma vez que a quantidade de destilado acumulado depende diretamente da vazão de destilado. Os desvios calculados em relação ao destilado total final do processo foram, para o conhaque, de $1,19 \%$ (SIM_1) e $1,30 \%$ (SIM_2); e para o *whisky*, de $1,61 \%$ (SIM_1) e $2,49 \%$ (SIM_2)



(a) Bidestilação *Whisky*



(b) Bidestilação *Conhaque*

Figura 60 – Perfis dos destilados acumulados experimentais e calculados pelo programa de simulação: (a) Bidestilação *Whisky* e (b) Bidestilação *Conhaque*.

Os perfis de graduação alcoólica obtidos nas simulações e nos experimentos são apresentados na Figura 61. É possível observar que, em ambos os casos, as duas simulações (com a vazão pré-definida e com a vazão calculada) forneceram valores próximos dos

experimentais para o teor alcoólico, principalmente no início da simulação, quando ocorre a coincidência de valores.

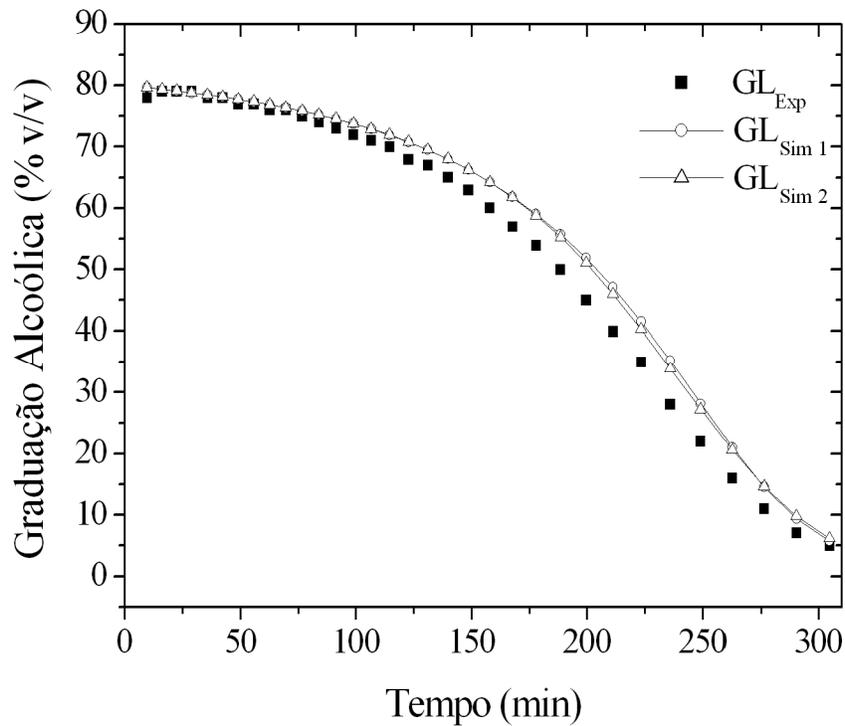
Vale observar que, assim como aconteceu durante as bidestações em laboratório, o teor alcoólico permanece quase constante no início da destilação, próximo a 80 % v/v, em ambos os casos.

Foram calculados para cada caso, os erros médios obtidos em cada simulação. Os valores são apresentados na Tabela 27. Como é possível observar, no caso do conhaque, os desvios médios (18,72 e 17,09 %) foram superiores aos obtidos com o *whisky* (8,86 e 8,72 %). Percebe-se também que em ambos os casos, os valores para $GL_{inicial}$ e GL_{final} das simulações são superiores ao teores alcoólicos experimentais.

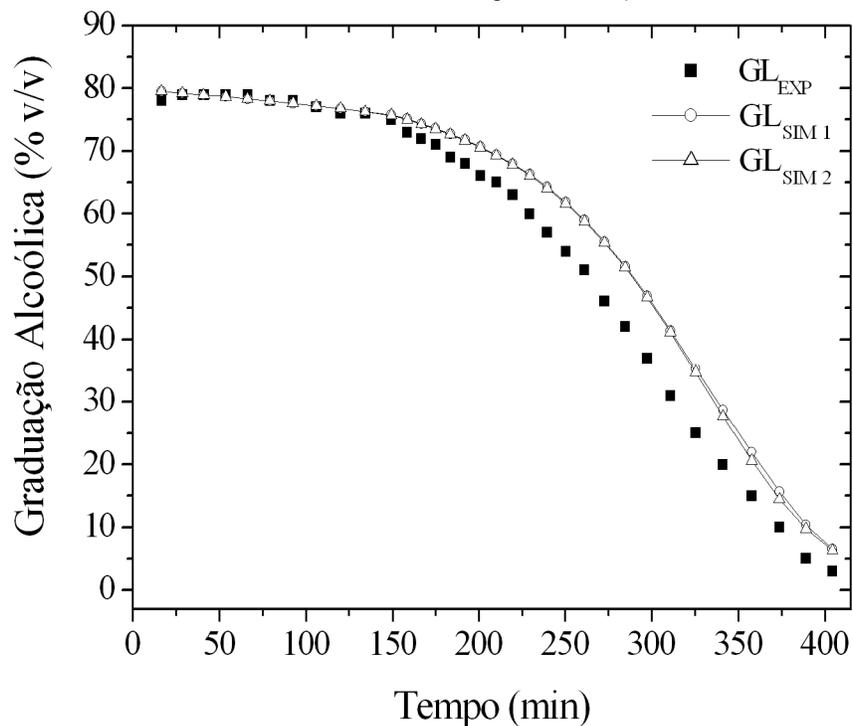
Tabela 27 – Desvios Médios obtidos para Graduação Alcoólica nas simulações

Experimento		GL_{inicial}	GL_{final}	Desvio Médio (%)^a
Conhaque	Experimental	78,00	3,00	
	SIM ₁	79,51	6,51	18,72
	SIM ₂	79,50	6,29	17,09
<i>Whisky</i>	Experimental	78,00	5,00	
	SIM ₁	79,70	5,72	8,86
	SIM ₂	79,70	6,22	8,72

^a Desvio Médio: $AD = 100 * \frac{|v_{exp} - v_{sim}|}{v_{exp}}$, calculado entre todos os pontos experimentais de cada caso.



(a) Bidestilação Whisky



(b) Bidestilação Conhaque

Figura 61 – Perfis de Graduação Alcoólica: (a) Whisky e (b) Conhaque.

Na Figura 62 são apresentados os perfis de temperatura obtidos nas simulações e comparados com os valores experimentais. Observa-se que os valores simulados são sempre superiores aos experimentais. Na Tabela 28 são apresentados os desvios médios

obtidos, assim como as T_{inicial} e T_{final} de cada caso. Em geral, os valores para as temperaturas das simulações se aproximaram dos valores experimentais, mais no final das destilações, como pode ser observado na Figura 62 e na Tabela 28. Analisando as figuras, percebe-se que, assim como observado nos itens anteriores, a temperatura inicial de ebulição experimental da mistura é o ponto mais distante das temperaturas das simulações, apresentando os maiores desvios entre todos os pontos, com valores em torno de 6,4% para conhaque e de 4,3 % para *whisky*. Pela Tabela 28, é possível comprovar isso: a diferença entre o experimental e as simulações na T_{inicial} foi de 5 °C, para o conhaque e 3,5 °C, para *whisky*.

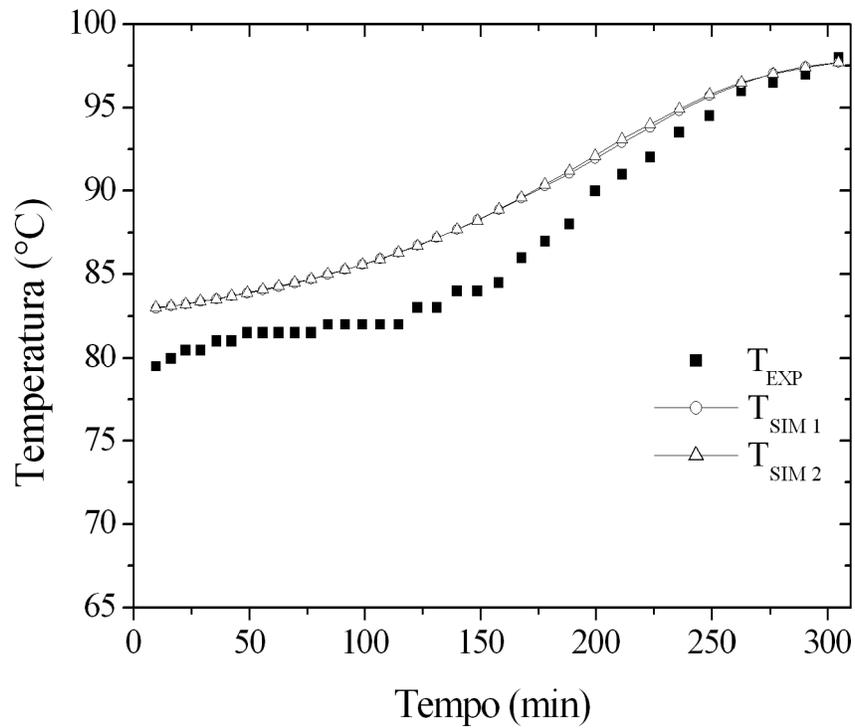
Tabela 28 - Desvios Médios obtidos para Temperatura nas simulações

Experimento		T_{inicial}	T_{final}	Desvio Médio (%) ^a
Conhaque	Experimental	78,0	98,0	
	SIM ₁	83,0	97,6	2,77
	SIM ₂	83,0	97,6	2,80
<i>Whisky</i>	Experimental	79,5	98,0	
	SIM ₁	83,0	97,7	3,24
	SIM ₂	83,0	97,7	3,27

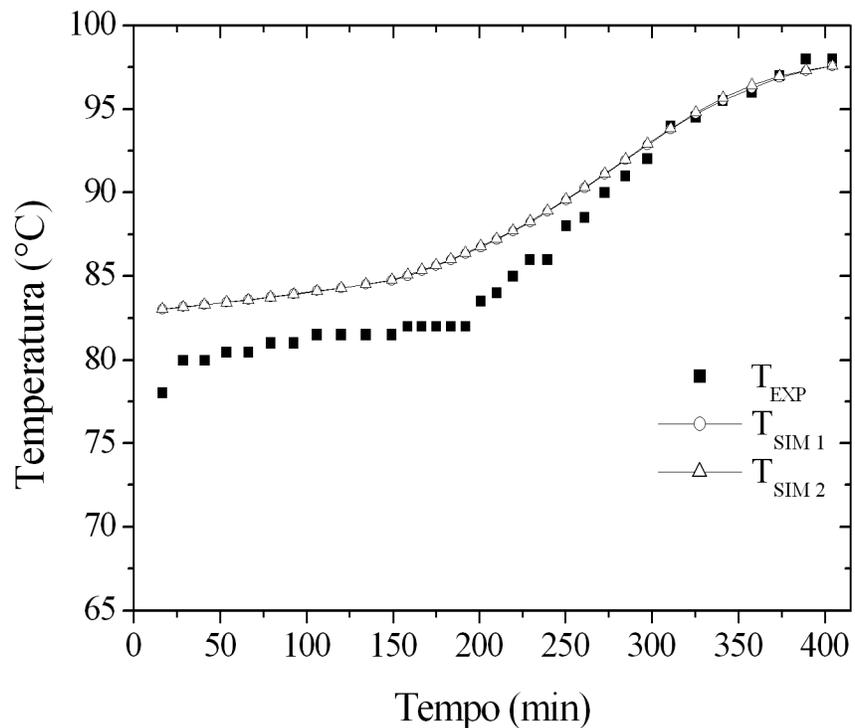
^a Desvio Médio: $AD = 100 * \frac{|v_{\text{exp}} - v_{\text{sim}}|}{v_{\text{exp}}}$, calculado entre todos os pontos experimentais em cada caso.

Como feito nos casos estudados anteriormente, foram analisados também os perfis dos compostos obtidos nas simulações SIM₂³, comparando com resultados experimentais. Os perfis de cada composto, em frações mássicas, são mostrados nas Figuras 63 a 69 a seguir. Assim como no item 3.3.3., os valores das simulações são da mesma ordem de grandeza que os experimentais (ou próximos), sendo possível, desta forma, apresentá-los numa mesma figura.

³ Como os resultados de SIM₁ e SIM₂ coincidem e a versão SIM₂ é mais completa, são apresentados apenas os resultados desta última.



(a) Bidestilação Whisky



(a) Bidestilação Conhaque

Figura 62 - Perfis de Temperatura: (a) Whisky e (b) Conhaque.

Em geral, uma boa proximidade foi observada entre os valores, principalmente para os compostos acetaldeído (Figura 63) e acetato de etila (Figura 64). As simulações

acompanham as concentrações experimentais tanto na simulação da bidestilação sob os moldes de produção de conhaque, como do *whisky*. No caso do n-propanol (Figura 65), apesar das variações nas curvas experimentais (devido às análises das amostras), percebe-se que o perfil de destilação foi reproduzido através das simulações. Para o isobutanol (Figura 66), as simulações também acompanharam os perfis experimentais, porém, há uma diferença entre os valores no início da destilação: os dados experimentais são superiores às simulações.

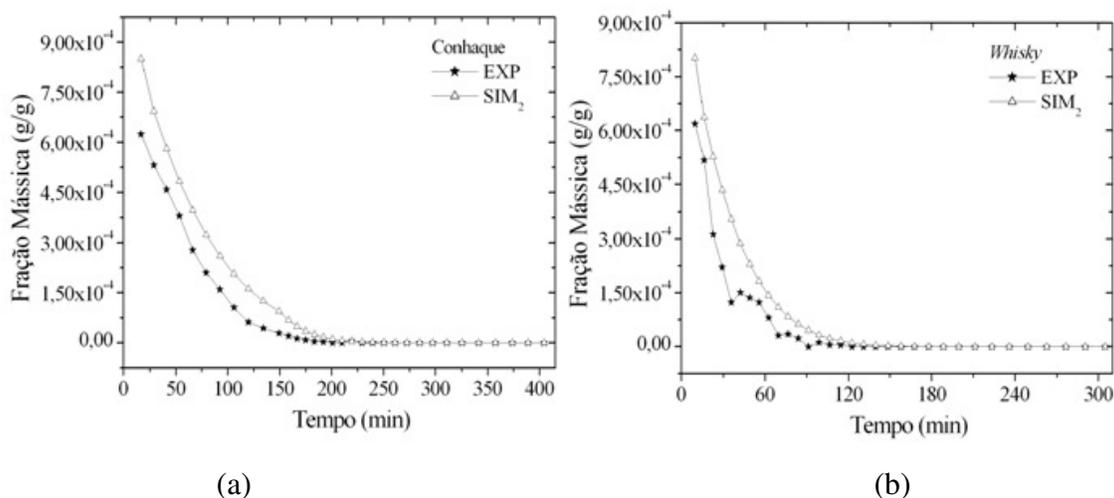


Figura 63 – Perfis de Acetaldeído, em g/g: (a) Conhaque; (b) Whisky.

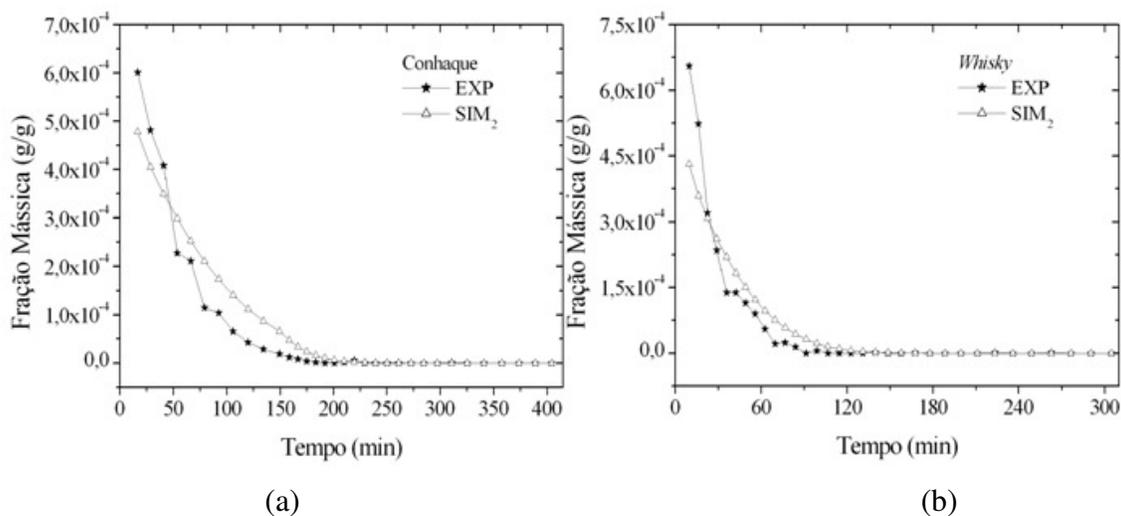


Figura 64 - Perfis de Acetato de etila, em g/g: (a) Conhaque; (b) Whisky.

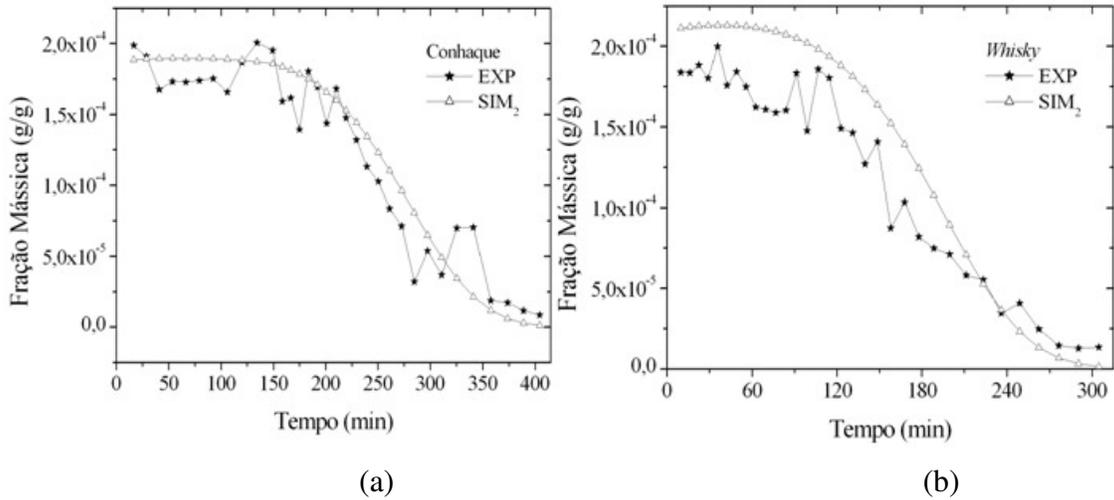


Figura 65 - Perfis de n-Propanol, em g/g: (a) Conhaque; (b) Whisky.

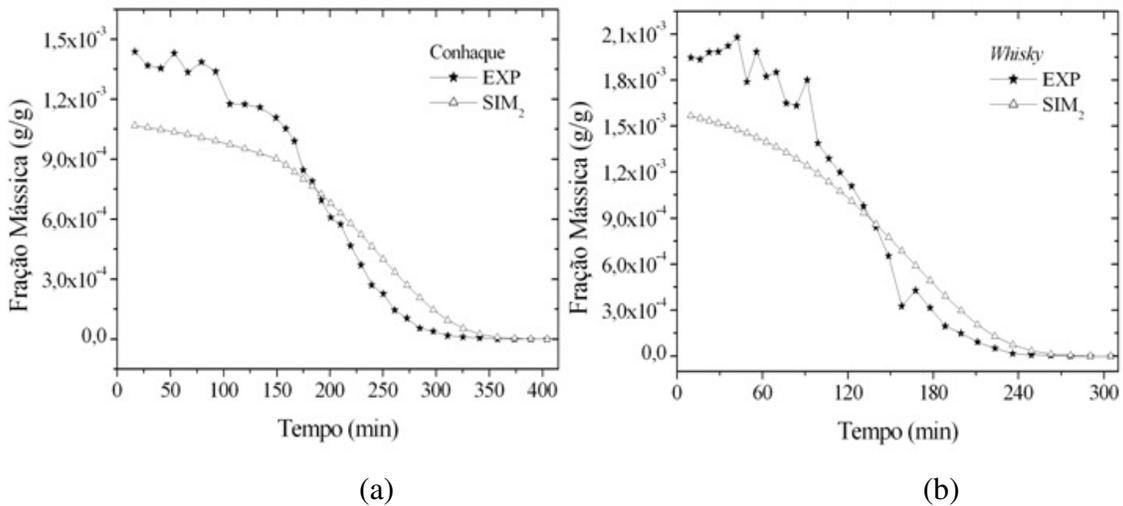


Figura 66 – Perfis de Isobutanol, em g/g: (a) Conhaque; (b) Whisky.

No caso do álcool isoamílico (Figura 67), esta mesma observação, feita também no item 3.3.3., é válida nestes casos: os valores experimentais são sempre superiores aos simulados no início das destilações. Porém, as curvas deste álcool superior não apresentam o mesmo perfil.

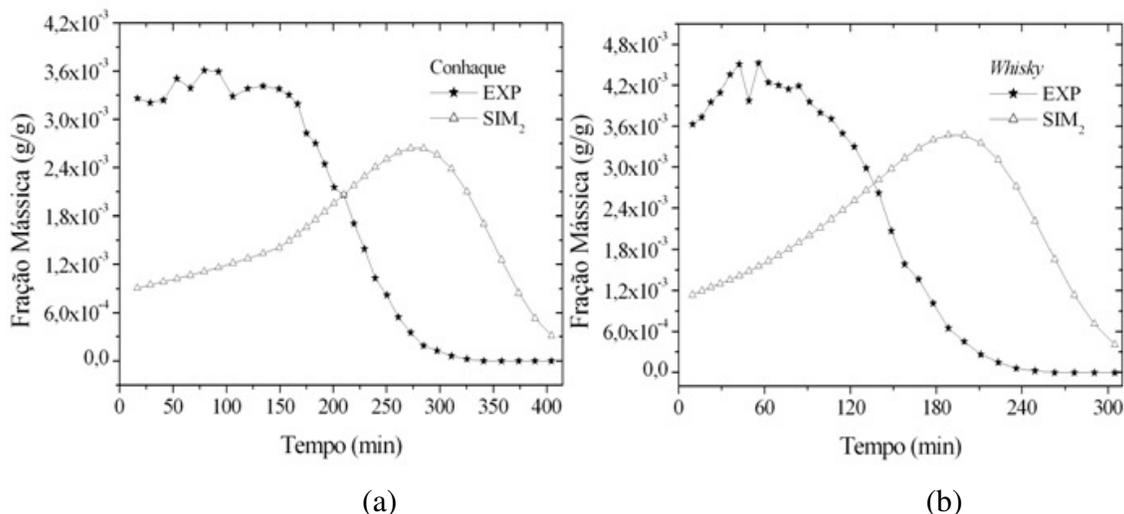


Figura 67 – Perfis de Álcool Isoamílico, em g/g: (a) Conhaque; (b) Whisky.

Para o metanol (Figura 68), o programa de simulação não reproduziu sua destilação inicial com valores muito próximos aos experimentais, porém, com as mesmas ordens de grandeza. Ao contrário do observado no item anterior, nestas simulações foram obtidos valores em geral inferiores aos experimentais no início, mas que se aproximaram no final da destilação, sendo da ordem de 10^{-5} .

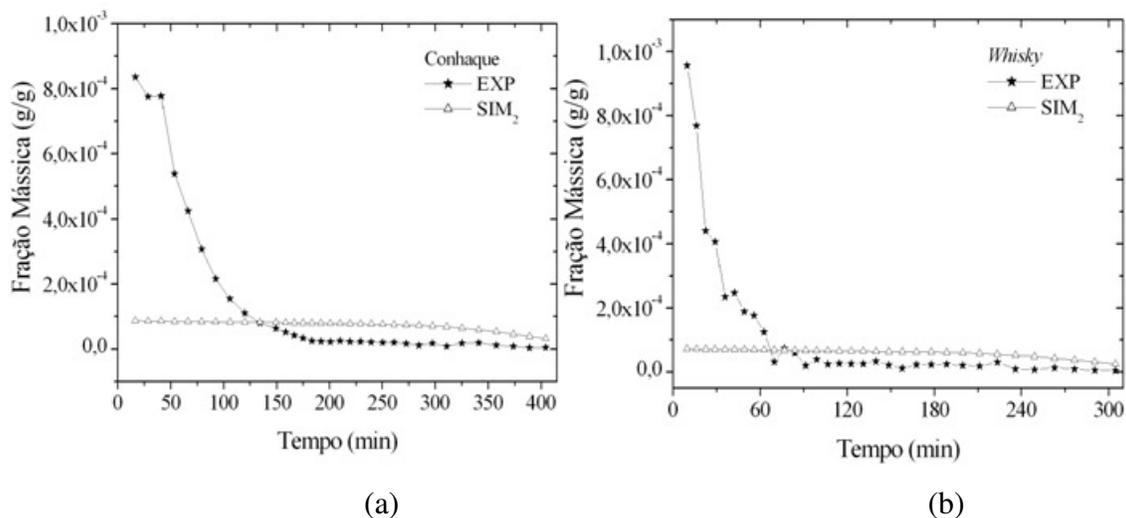


Figura 68 – Perfis de Metanol, em g/g: (a) Conhaque; (b) Whisky.

Para a acidez volátil, medida em ácido acético (Figura 69), as curvas experimentais e das simulações, em fração mássica, não possuem exatamente o mesmo perfil de destilação. Diferente dos demais compostos, o ácido acético não apresenta nem o mesmo perfil de destilação nestes experimentos. Assim como comentado no item anterior houve uma flutuação muito grande dos resultados obtidos; provavelmente em função do uso de diferentes destiladores de arraste a vapor no preparo das amostras tendo assim um menor controle nesta etapa das análises, levando a uma variação dos resultados. Entretanto, a

tendência da simulação, que indica um aumento no teor deste composto no destilado é o usualmente esperado, por se tratar de um composto menos volátil.

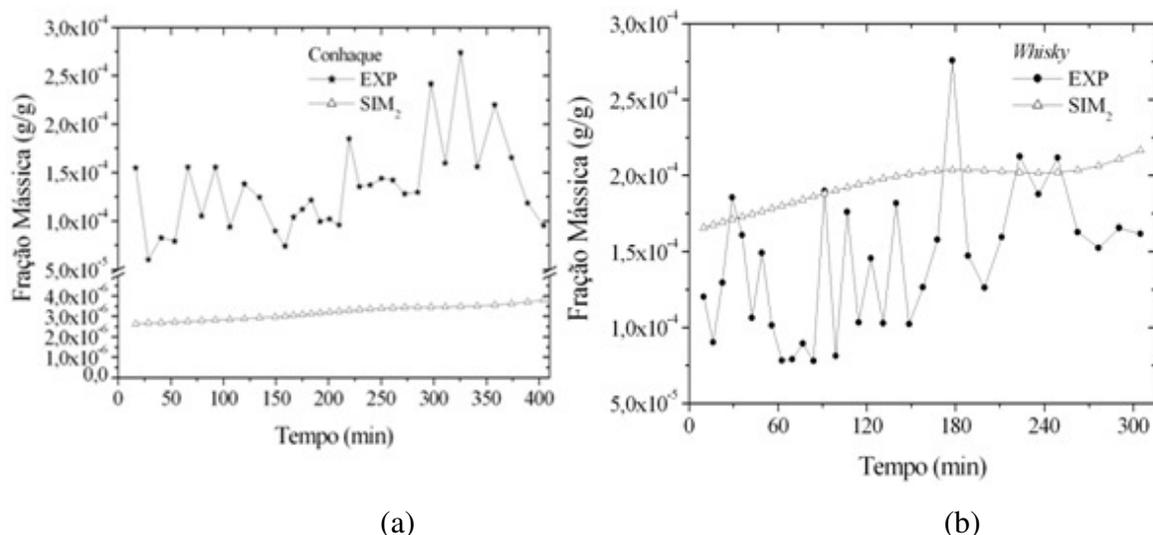


Figura 69 – Perfis de Ácido Acético, em g/g: (a) Conhaque; (b) Whisky.

Para uma melhor análise do ácido acético, foram construídos gráficos com os perfis de destilação em mg / 100 mL de AA, apresentados na Figura 70. É possível observar que o programa, no caso do *whisky*, reproduz melhor o perfil deste composto, com a tendência a um aumento na concentração; enquanto que, para o conhaque, apesar dos valores da simulação também serem inferiores aos experimentais, essa tendência de aumento não pode ser visualizada tão nitidamente nesta figura.

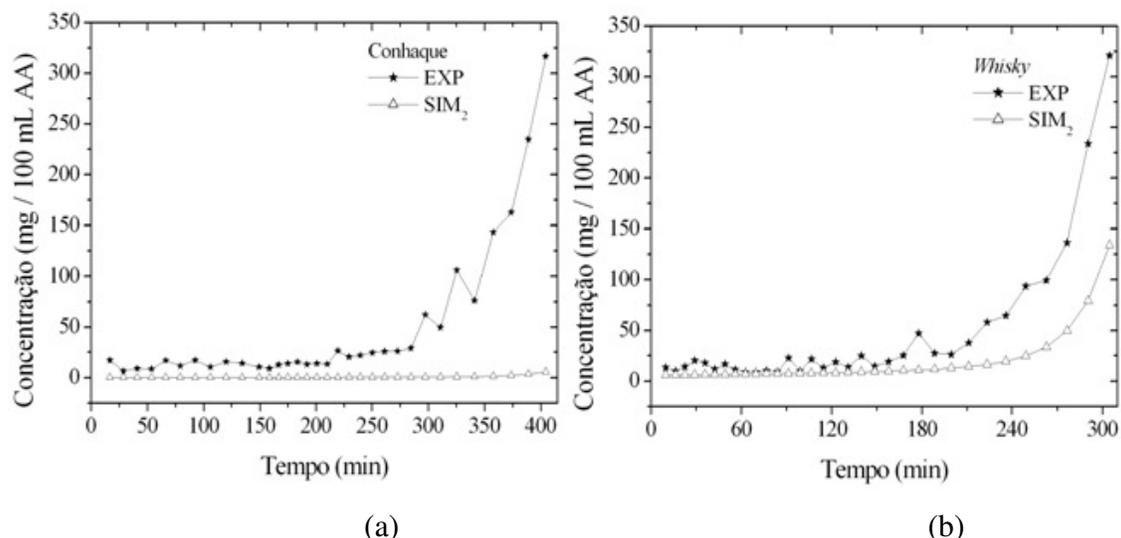


Figura 70 – Perfis de Ácido Acético, em mg / 100 mL AA: (a) Conhaque; (b) Whisky.

Além das análises das curvas, foram calculados os desvios médios para cada composto, que são apresentados na Tabela 29. Os valores dos desvios obtidos variam muito, entre 19 % (isobutanol) e maior que 600 % (álcool isoamílico para conhaque). No

caso deste álcool, o alto valor do desvio somente confirmou as análises dos perfis (Figura 67), que indica que o programa não reproduziu com exatidão os experimentos, mesma análise feita no item anterior.

Os valores dos desvios não são baixos pela mesma razão já dada nas demais simulações: como as concentrações dos compostos são muito pequenas, qualquer diferença entre os resultados se torna significativa.

No caso do metanol, os desvios acima de 180 % se devem à grande diferença entre os valores iniciais dos experimentos (10^{-4}) e das simulações (10^{-5}).

Tabela 29 – Desvios Médios obtidos para os compostos nas simulações

Composto	Desvio (%)	
	Whisky	Conhaque
Metanol	181,8	241,3
Propanol	29,8	26,3
Isobutanol	19,0	19,1
Álcool Isoamilico	308,5	621,7
Acetato de Etila	27,8	90,6
Acetaldeido	37,9	78,8
Acido Acético	50,8	92,1

^a Desvio Médio: $AD = 100 * \frac{|v_{exp} - v_{sim}|}{v_{exp}}$, calculado entre todos os pontos experimentais em cada caso.

3.4. Simulação da destilação em batelada com refluxo em alambique modificado

Nesta etapa do trabalho foi feito um estudo similar ao apresentado no item 3.3, no qual os experimentos realizados em laboratório em alambique simples foram simulados através do uso de um programa de simulação em Matlab. A diferença é que nesta parte foram simulados os experimentos realizados no alambique modificado (Figura 8), no qual ocorre a formação de refluxo na parte superior, que é semelhante a uma coluna de retificação.

Como descrito em Material e Métodos (item 2.3.3), um refluxo de 0,45 foi estimado para ser utilizado no programa e valores para o Q_{reb} foram também fornecidos.

Vale lembrar que neste programa para a simulação da destilação no alambique modificado, a fase vapor é considerada ideal, diferente do programa para alambique simples (ver ANEXO VII).

Primeiramente serão apresentados os resultados das simulações da bidestilação do *whisky*, pois este experimento foi utilizado para a determinação da melhor forma de operação do programa. Os valores de Q_{reb} usados nas simulações foram os seguintes:

- Simulação A (SIM_A): $1,45 \times Q_{reb \text{ médio}} = 9,671 \times 10^6 \text{ J/h}$
- Simulação B (SIM_B): $1,45 \times (Q_{reb \text{ médio}} + \Delta Q_{reb}) = 1,091 \times 10^7 \text{ J/h}$
- Simulação C (SIM_C): $1,45 \times Q_{reb \text{ médio}} - \Delta Q_{reb} = 8,436 \times 10^6 \text{ J/h}$

Contudo, outras condições, além de RRE e de Q_{reb} , precisam ser determinadas para a simulação da destilação. Uma condição operacional importante para o alambique modificado com a coluna retificadora é o *holdup* (acúmulo de líquido) nos estágios da coluna. Entretanto, os pratos presentes na parte retificadora não são usuais em colunas de destilação comuns; pela Figura 71, observa-se tratar de um prato perfurado, sem a presença de um vertedor. Por este motivo não foi encontrada na literatura qualquer forma para esta estimativa de *holdup*.



Figura 71 – Prato da coluna retificadora no alambique modificado.

Uma vez que este valor é imprescindível para a utilização do programa de simulação, foram feitas algumas considerações para obter um valor razoável. Por se ter uma baixa quantidade de líquido passando pela coluna, devido ao baixo refluxo encontrado, e também em função da geometria do prato, a altura de líquido acumulado não deve ser alta; consequentemente, o *holdup* também não pode ser.

Sabendo que a distância entre os pratos é de 20 cm, considerou-se um intervalo de 6 a 12 mm de altura de líquido. Com isso, pela geometria cilíndrica da coluna, estimou-se que o *holdup* nos pratos variava entre 2,50 e 4,97 gmols. Foram feitas simulações, para determinar qual destes valores se adequava melhor aos resultados experimentais. Na Figura 72 são apresentadas as curvas de destilado acumulado ($D_{acumulado}$). Observa-se que não há

diferença entre as curvas, elas se sobrepõem. Os desvios médios calculados para cada caso são muito próximos, todos ao redor de 6%, como podem ser comprovados na Tabela 30.

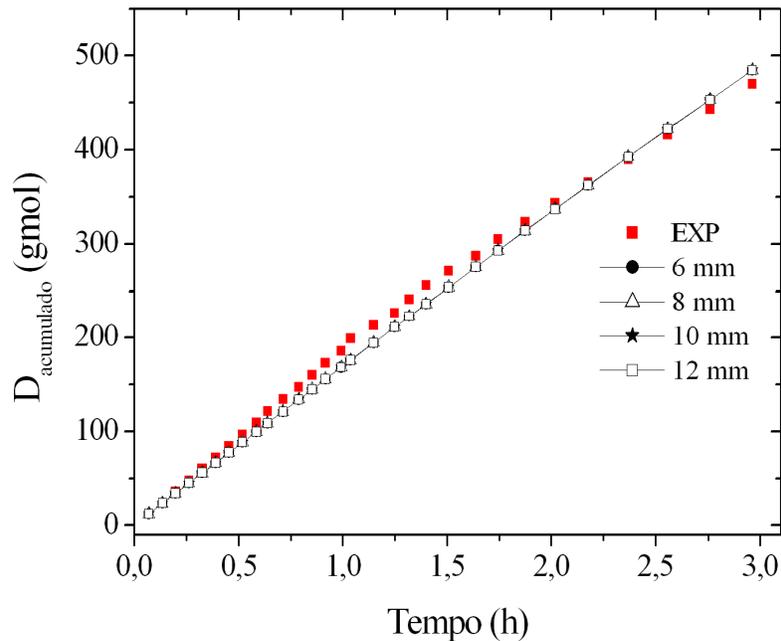


Figura 72 – Perfis de $D_{\text{acumulado}}$ para diferentes *holdups*.

A mesma análise foi feita para a graduação alcoólica acumulada ao longo da destilação. Os perfis são mostrados na Figura 73, da qual foi feita uma ampliação da primeira hora de destilação para que se pudesse visualizar a pequena diferença entre as curvas. Observa-se que quanto maior a altura considerada, maior o desvio em relação ao experimento de bidestilação. Pela Figura e pelos desvios de $GL_{\text{acumulada}}$ na Tabela 30, percebe-se que a altura de 6 mm para um *holdup*, o que corresponde a 2,5 gmols, é a mais adequada para descrever os resultados experimentais; portanto, este valor foi utilizado nas simulações que serão apresentadas neste item.

Tabela 30 – Desvios Médios para simulações com diferentes *holdups*

h	Variável	Desvio (%)
6 mm	$D_{\text{acumulado}}$	6,16
	$GL_{\text{acumulada}}$	0,49
8 mm	$D_{\text{acumulado}}$	6,23
	$GL_{\text{acumulada}}$	0,57
10 mm	$D_{\text{acumulado}}$	6,13
	$GL_{\text{acumulada}}$	0,65
12 mm	$D_{\text{acumulado}}$	6,18
	$GL_{\text{acumulada}}$	0,72

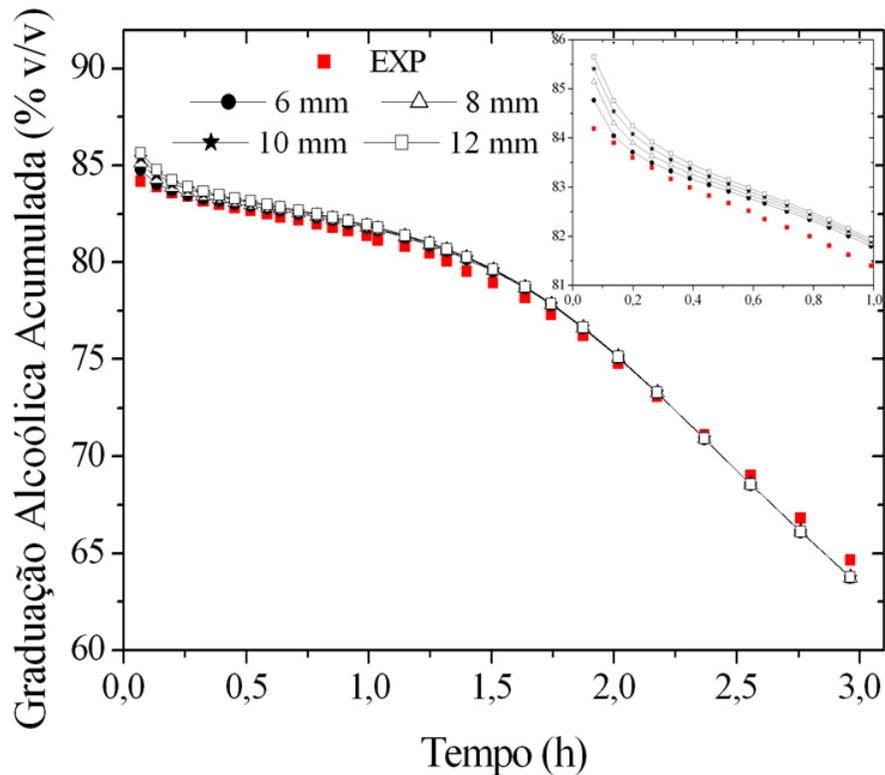


Figura 73 - Perfis de $GL_{acumulada}$ para diferentes *holdups*.

Além das condições operacionais, o conhecimento de condições construtivas também é importante para simular a destilação. Neste caso, o número de pratos (NT) na coluna é o principal deles.

Pela Figura 8 (item 2.2.2.), a coluna do alambique modificado, possuiria 4 pratos. Porém, os dois superiores consistem em telas, com muito pouca capacidade de reter líquido e, portanto, que não atuam como estágios de transferência de massa, e cujo principal propósito é evitar o arraste de líquido pelo vapor ascendente. Neste caso, restam os dois pratos perfurados inferiores. Como não se sabe a eficiência destes pratos, foram simulados dois casos distintos: 2 pratos (NT=2), considerando que ambos operam com 100% de eficiência e 1 prato (NT=1), considerando que ambos operam com 50% de eficiência. Essas simulações foram feitas para a bidestilação do *whisky*, com um calor Q_{reb} igual à simulação A ($1,45 \times Q_{reb \text{ médio}}$).

Nas Figuras 74 e 75 são apresentados os perfis de destilado acumulado e de graduação alcoólica, também acumulada ao longo da destilação, e não por frações, como apresentada nos itens anteriores. No caso do destilado, observa-se que o número de pratos não interfere na quantidade de produto obtida, com a coincidência das curvas; enquanto que no caso da graduação alcoólica, percebe-se que um maior NT gera um produto com maior

teor alcoólico inicial (em torno de 88 % v/v), e a curva de NT=1 coincide melhor com os resultados experimentais ao longo de toda a destilação, apresentando um valor inicial de 84 % v/v. Para comprovar qual o número de estágios correto para este caso, foram calculados os desvios médios, apresentados na Tabela 31. Observa-se que os valores são muito parecidos no caso de $D_{\text{acumulada}}$, sendo melhor para o total de destilado, NT=2 (6,06 %); e para o cálculo do GL, o mais adequado parece ser NT=1 (0,49 %).

Tabela 31 – Desvios para os casos de NT=1 e NT=2

Variável	Desvio (%)	
	NT=1	NT=2
$D_{\text{acumulada}}$	6,16	6,06
$GL_{\text{acumulada}}$	0,49	2,48

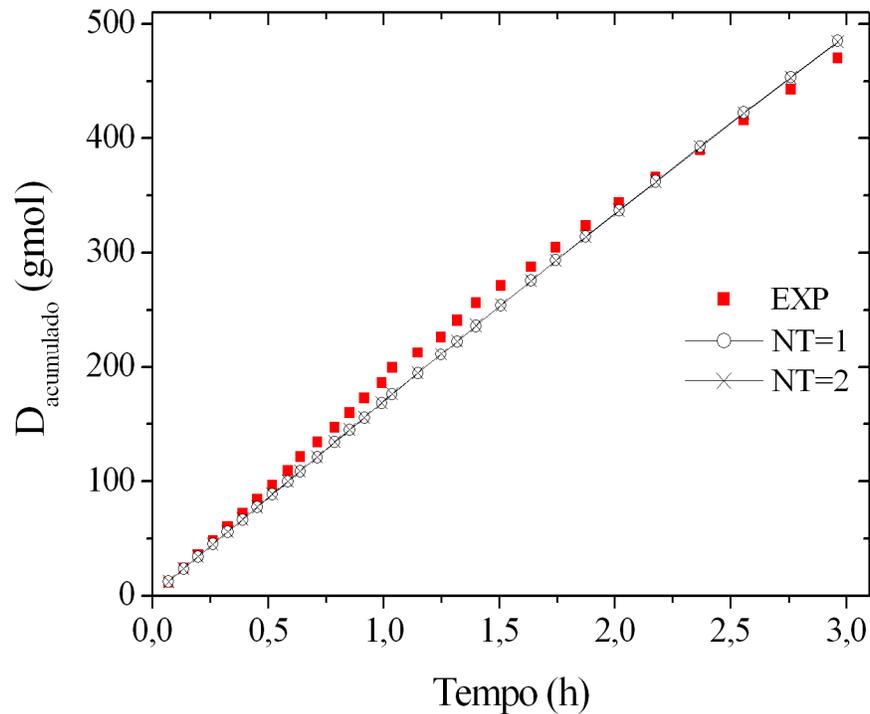


Figura 74 – Perfis de destilado acumulado, experimental e nas simulações.

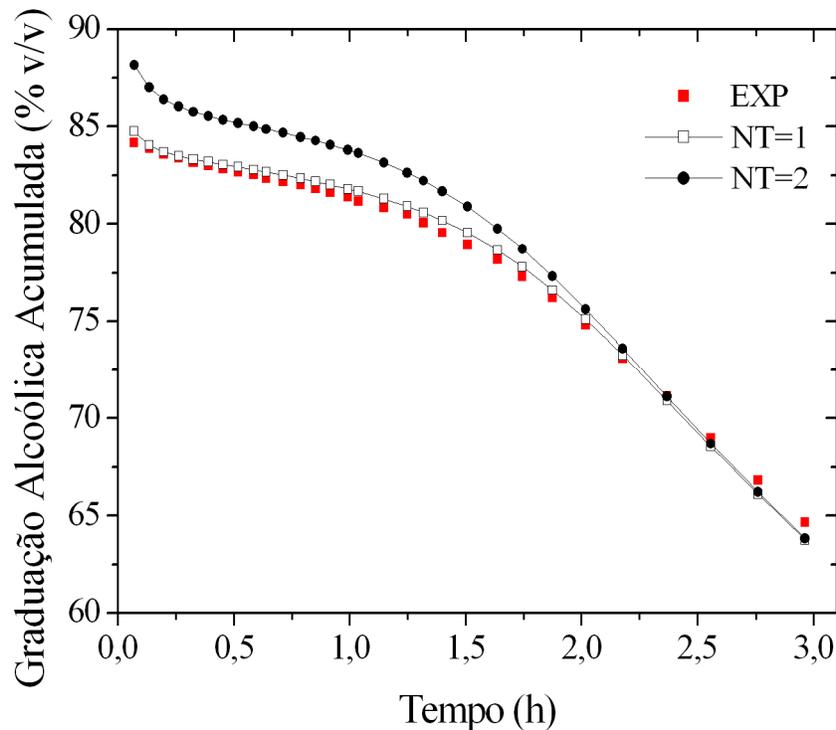


Figura 75 – Perfis de graduação alcoólica acumulada, experimental e nas simulações.

Como não há diferença significativa para o $D_{\text{acumulada}}$, optou-se por realizar as demais simulações para o estudo da destilação em batelada com refluxo no alambique modificado com $NT=1$, que apresentou o menor desvio médio para $GL_{\text{acumulada}}$.

A seguir, serão apresentados os resultados obtidos para as simulações da bidestilação de *whisky*, utilizando os três valores de Q_{reb} calculados. Na Figura 76 é possível perceber que as SIM_A e SIM_B se aproximaram mais da curva experimental ao longo da destilação, principalmente no início do processo, sendo que SIM_A está mais próxima ao longo de toda a destilação, assim como na quantidade total de produto obtido experimentalmente (469,94 gmols): 485 gmols contra 543,87 gmols (SIM_B). Esta maior proximidade se deu pelo fato do calor considerado ser menor no caso de SIM_A , gerando uma vazão de destilado menor, acumulando menor quantidade de produto. Isso é confirmado analisando a curva de SIM_C , que apresentou os menores valores de $D_{\text{acumulada}}$ das três simulações, em virtude do menor valor de Q_{reb} considerado.

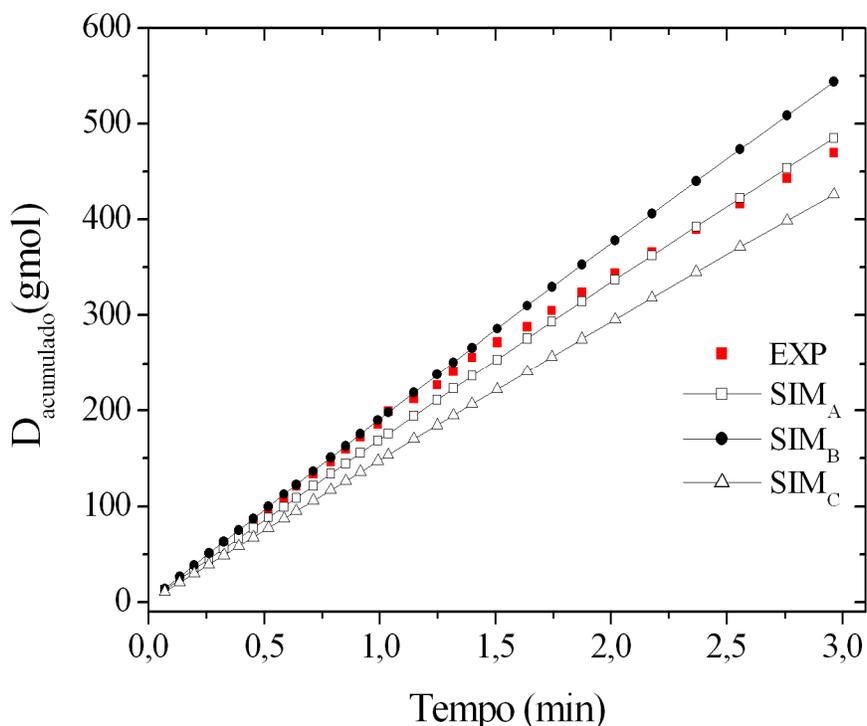


Figura 76 – Perfis de Destilado acumulado obtidos nas simulações da bidestilação de *whisky*.

No caso da graduação alcoólica, cujos perfis são apresentados na Figura 77, em todas as simulações se observa uma proximidade no início da destilação, isto porque no início o programa começa com a coluna operando com refluxo total (sem a retirada de destilado, todo o vapor do topo é condensado e retorna à coluna como refluxo), até atingir um estado estacionário (estado no qual as composições nos pratos tornaram-se iguais entre dois instantes), e isto interfere no início da retirada de produto. Mas isso é somente logo no início, pois com o passar do tempo, a curva da SIM_A se aproxima da curva experimental, chegando a coincidir uma com a outra; enquanto que as outras duas simulações se afastam dos resultados experimentais, para valores maiores, no caso da SIM_B, e menores para SIM_C.

Para confirmar as análises das figuras, foram calculados os desvios para $D_{\text{acumulado}}$ e $GL_{\text{acumulada}}$, apresentados na Tabela 32. Observa-se que a graduação alcoólica apresentou desvios bem menores que a quantidade de destilado, sendo de no máximo 1,83 % (SIM_C) e a menor realmente foi obtida na SIM_A: 0,49%, como observado na Figura 77. Na quantidade de destilado, a SIM_A também apresentou o menor desvio, de 6,16%, porém, não muito inferior à SIM_B (6,61%), enquanto SIM_C apresentou um valor muito superior, de 17 %.

Como a SIM_A apresentou os valores mais próximos dos experimentais e os menores desvios, tanto para a graduação alcoólica, como para a quantidade de destilado, o calor

calculado por $1,45 \times (Q_{\text{reb médio}})$ nesta simulação se mostra o mais adequado para reproduzir o experimento de bidestilação de cachaça sob os moldes de produção de *whisky*.

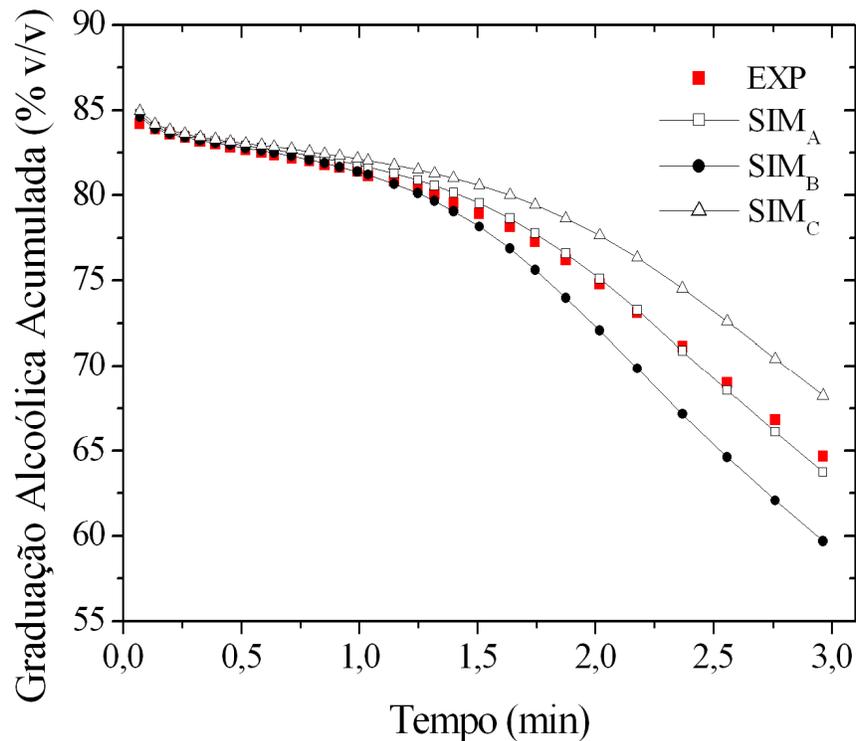


Figura 77 – Perfis de Graduação Alcoólica acumulada obtidos nas simulações da bidestilação de *whisky*.

Tabela 32 – Desvio para as simulações da bidestilação *whisky*

Simulação	Variável	Desvio
SIM _A	D _{acumulado}	6,16
	GL _{acumulada}	0,49
SIM _B	D _{acumulado}	6,61
	GL _{acumulada}	1,54
SIM _C	D _{acumulado}	17,16
	GL _{acumulada}	1,83

O mesmo estudo foi realizado com a bidestilação de cachaça sob os moldes de produção de conhaque. Os resultados confirmaram as mesmas observações feitas para o caso apresentado acima: a SIM_A (com o uso de um Q_{reb} igual a $1,45 \times (Q_{\text{reb médio}})$) foi a que melhor descreveu o experimento, considerando as duas variáveis, D_{acumulado} e GL_{acumulada}. Na Tabela 33 são apresentados os desvios médios para cada caso e nas Figura 78 e 79 os perfis de destilado acumulado e graduação alcoólica acumulada, respectivamente.

Apesar de a SIM_C apresentar um desvio para $GL_{acumulada}$ (1,45 %) um pouco inferior à SIM_A (2,05 %), o desvio de 22,86 % apresentado para $D_{acumulado}$ é 3 vezes maior do que 7,48 % - desvio apresentado na primeira simulação. Neste caso, SIM_A foi a que melhor descreveu o experimento.

Tabela 33 – Desvio para as simulações da bidestilação conhaque

Simulação	Variável	Desvio (%)
SIM_A	$D_{acumulado}$	7,48
	$GL_{acumulada}$	2,05
SIM_B	$D_{acumulado}$	13,14
	$GL_{acumulada}$	4,67
SIM_C	$D_{acumulado}$	22,86
	$GL_{acumulada}$	1,45

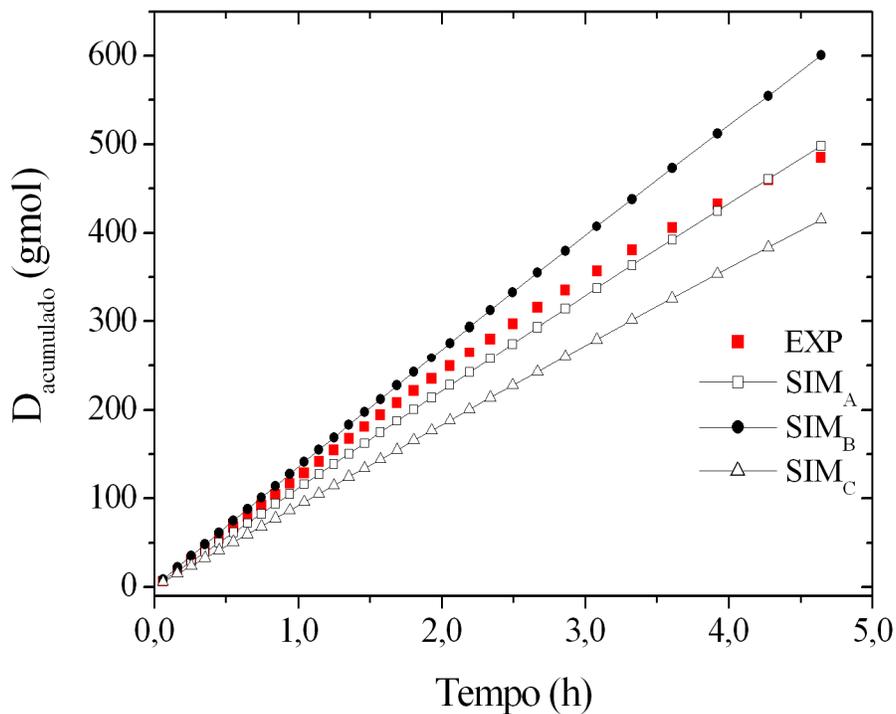


Figura 78 – Perfis de Destilado acumulado obtidos nas simulações da bidestilação de conhaque.

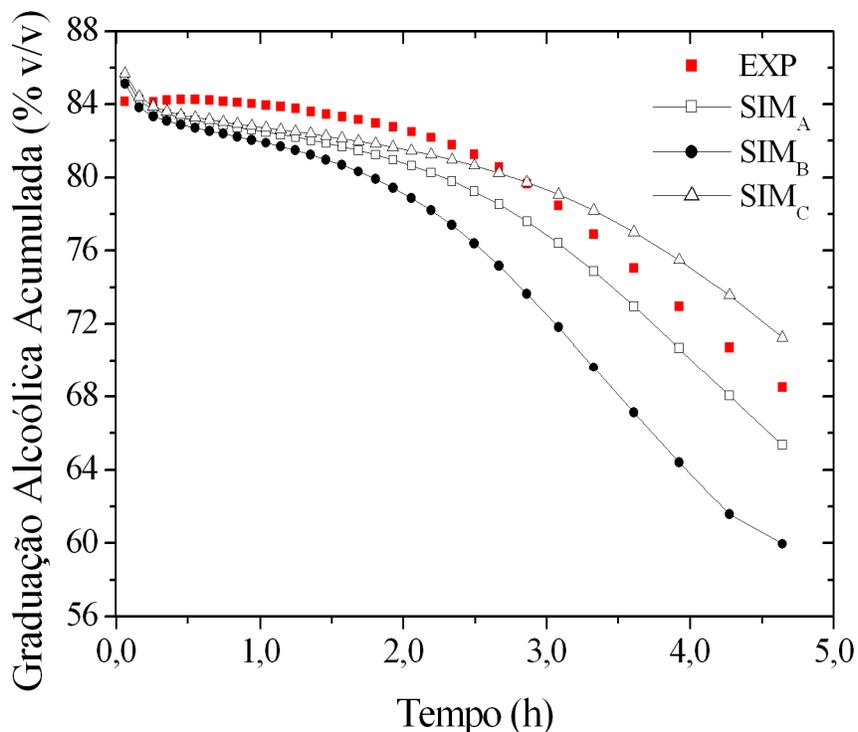


Figura 79 – Perfis de Graduação Alcoólica acumulada obtidos nas simulações da bidestilação de conhaque.

Tendo obtido bons resultados em termos de teor alcoólico e de destilado acumulado, foram realizadas simulações para as bidestilações de cachaça sob os moldes de produção de *whisky* e de conhaque, considerando os congêneres que compõem a cachaça, assim como feito no programa em linguagem Matlab: acetaldeído, acetato de etila, n-propanol, metanol, isobutanol, álcool isoamílico e ácido acético.

A inclusão destes compostos na simulação não interferiu significativamente nos perfis de destilado acumulado e graduação alcoólica acumulada, sendo que os desvios mudaram pouco: para o *whisky*, 6,18 % e 0,34 % e para o conhaque, 7,40 % e 2,22 %, respectivamente. As Figuras 80 e 81 apresentam os perfis de $D_{\text{acumulado}}$ e $GL_{\text{acumulada}}$ somente para mostrar que não houve mudança significativa com a consideração dos congêneres no programa de simulação.

No caso dos congêneres, os perfis são apresentados juntamente com os valores experimentais, em fração molar, na Figuras 82 a 88, e na Tabela 34 são apresentados os desvios médios. Em quase todos os casos, os valores experimentais são superiores aos resultados simulados. Considerando os baixos teores dos congêneres presentes nas cachaças, com baixa ordem de grandeza, tanto para o caso da bidestilação sob os moldes de

produção de *whisky*, como de conhaque, uma boa concordância entre os resultados foi obtida para os compostos.

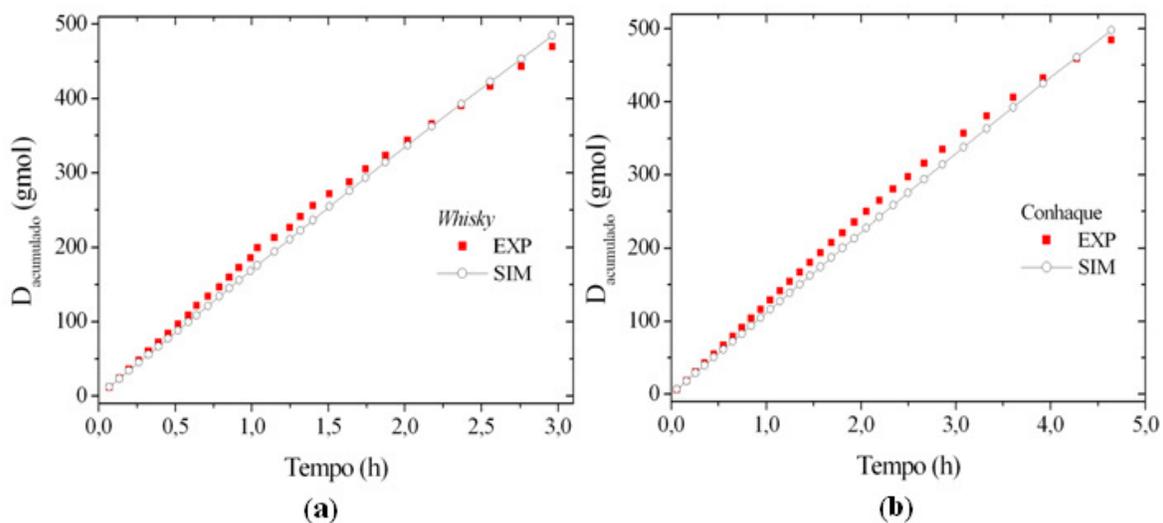


Figura 80 – Perfis de $D_{\text{acumulado}}$, considerando os congêneres: (a) *whisky* e (b) conhaque.

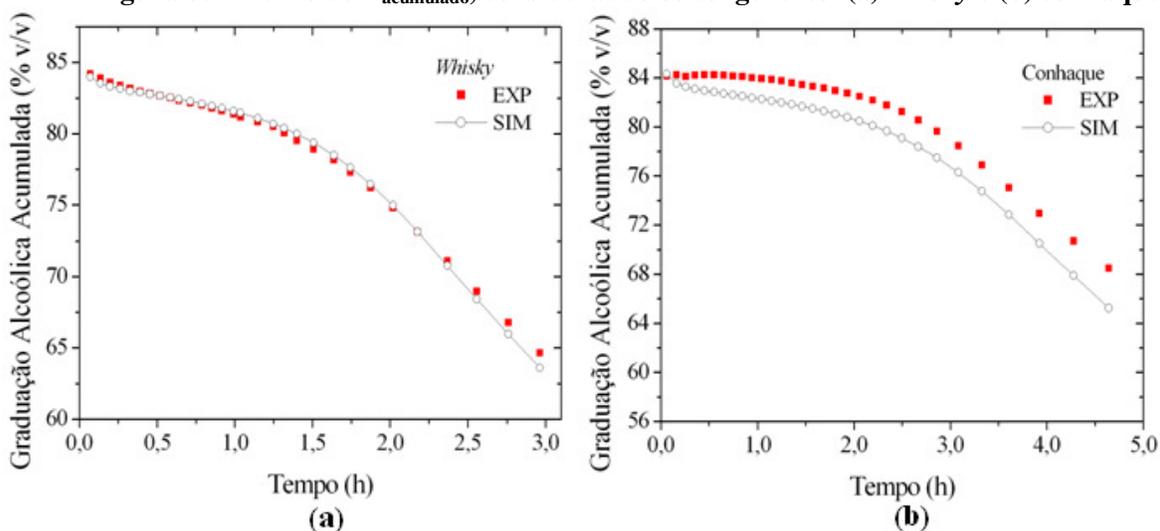


Figura 81 – Perfis de $GL_{\text{acumulada}}$, considerando os congêneres: (a) *whisky* e (b) conhaque.

Tabela 34 – Desvios para os compostos nas simulações

Composto	Desvio (%)	
	<i>Whisky</i>	Conhaque
Metanol	31,10	57,11
n-Propanol	2,81	10,12
Isobutanol	20,07	16,58
Álcool Isoamílico	23,56	18,11
Acetato de Etila	14,65	13,77
Acetaldeído	15,02	2,94
Ácido Acético	48,59	42,50

O acetaldeído (Figura 82) apresentou uma boa concordância entre os valores experimentais e os simulados, com desvios baixos de 15 % (*whisky*) e 2,9 % (conhaque). Porém, nota-se que com a simulação se obtêm uma concentração inicial 2,5 vezes superior à experimental. Esta mesma observação foi feita no item 3.3.3: como para a condensação foi utilizada somente água para resfriamento proveniente da rede e o acetaldeído é um composto altamente volátil ($T_b = 21\text{ }^\circ\text{C}$), é possível que tenha ocorrido alguma perda deste composto por evaporação após a condensação das frações de destilado.

Além do acetaldeído, os compostos acetato de etila e n-propanol foram os que apresentaram os menores desvios: 14,65 % e 13,77 %, e 2,81 % e 10,12 %, para *whisky* e conhaque, respectivamente. Essa análise pode ser comprovada observando as Figuras 83 e 84.

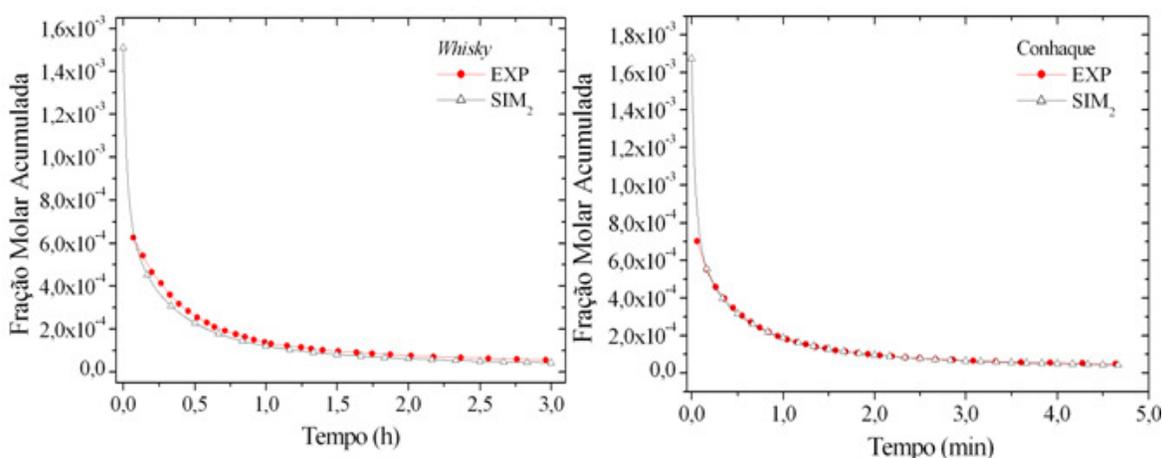


Figura 82 – Perfis de Acetaldeído: (a) *whisky* e (b) conhaque.

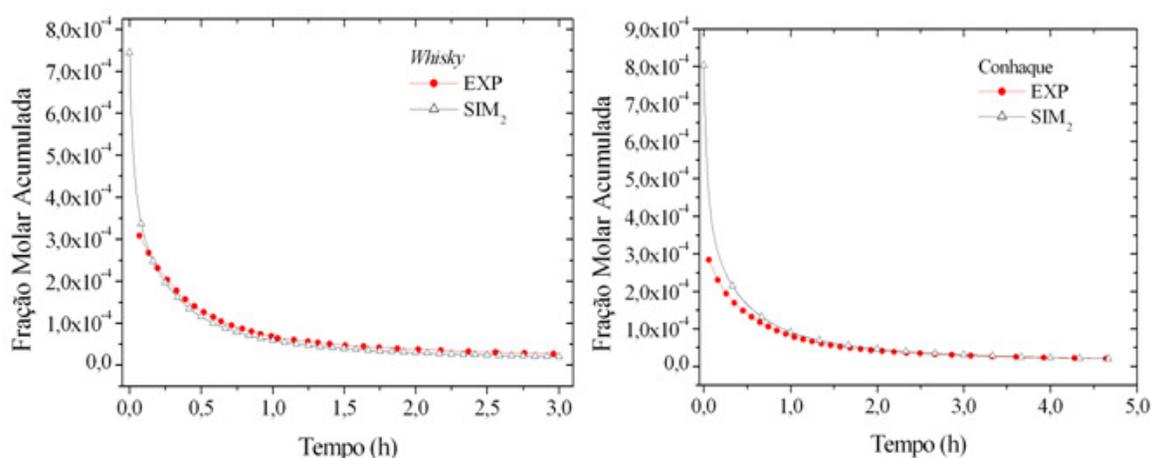


Figura 83 – Perfis de Acetato de etila: (a) *whisky* e (b) conhaque.

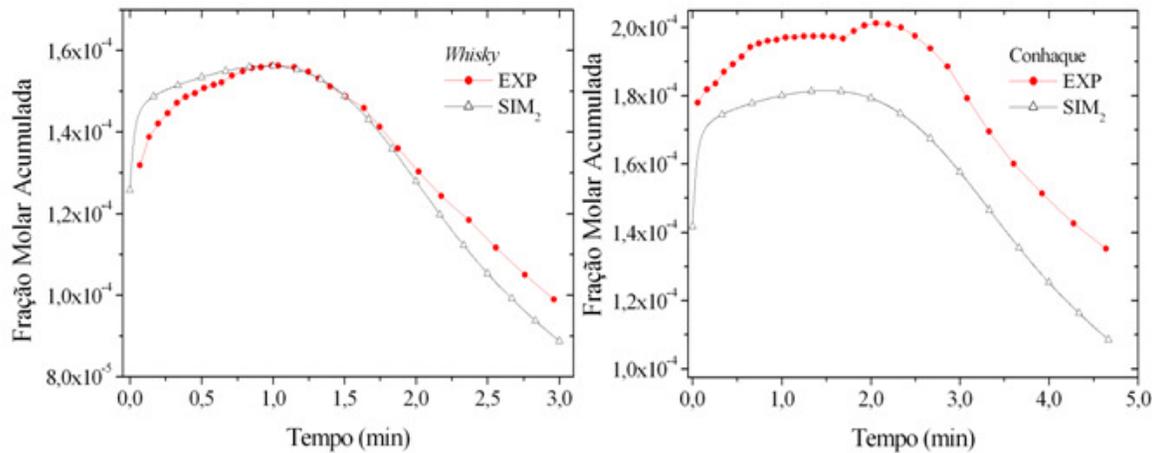


Figura 84 – Perfis de n-Propanol: (a) *whisky* e (b) *conhaque*.

Os demais álcoois superiores isobutanol (Figura 86) e álcool isoamilico (Figura 85) também apresentaram uma boa concordância de resultados, os mesmos formatos de curvas, com os resultados se aproximando principalmente no final das destilações, após a metade do processo. Por este motivo apresentam desvios entre 20 - 23 % no caso do *whisky* e de 16 a 18 %, no caso do *conhaque*.

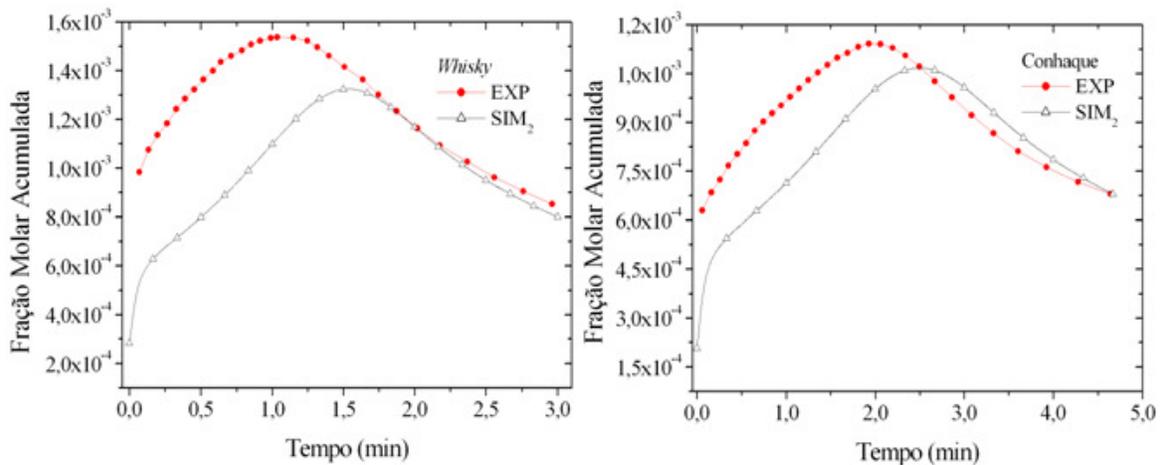


Figura 85 – Perfis de Álcool Isoamilico: (a) *whisky* e (b) *conhaque*.

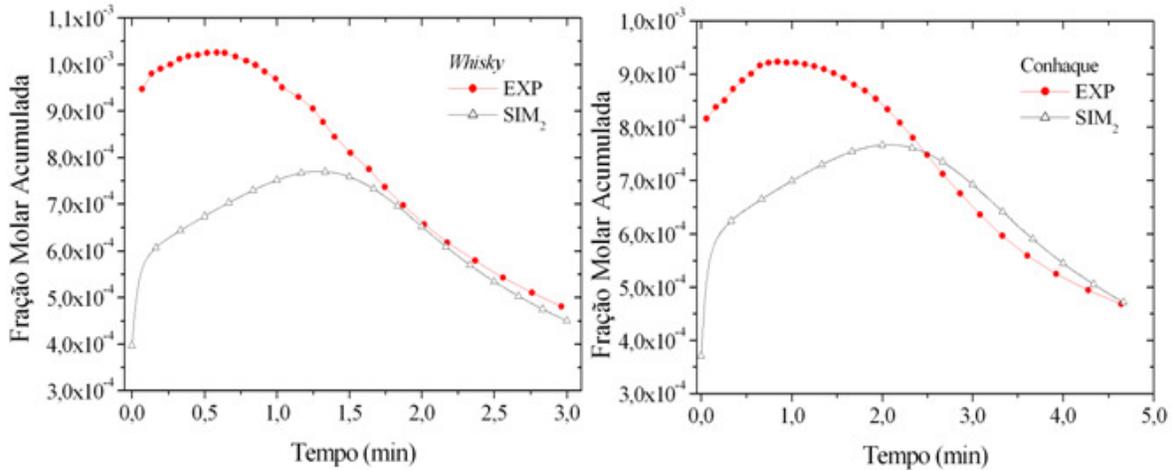


Figura 86 – Perfis de Isobutanol: (a) whisky e (b) conhaque.

Para ácido acético, apresentado na Figura 87, os valores comparados são da mesma ordem de grandeza (10^{-5}), sendo que os desvios foram de aproximadamente 48 e 42 %, para whisky e conhaque, respectivamente. As curvas, apesar de não apresentarem o mesmo formato, indicam a tendência de aumento na concentração deste composto ao longo da destilação da cachaça.

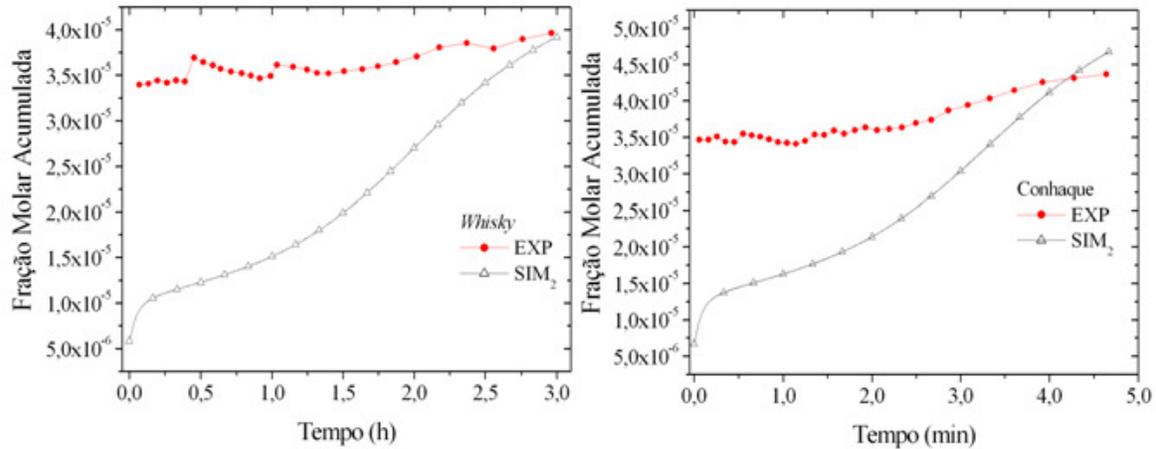


Figura 87 – Perfis de Ácido Acético: (a) whisky e (b) conhaque.

Assim como observado nas demais simulações apresentadas ao longo deste trabalho, há uma diferença entre o perfil experimental e da simulação para o metanol (Figura 88). No caso destas simulações, os valores experimentais são superiores aos simulados até por volta de 1 h de destilação, se aproximando e invertendo a posição das curvas após este tempo. Devido a esta aproximação, os desvios obtidos foram de 31 % no caso do whisky, e um pouco maior, de 57 % para o conhaque.

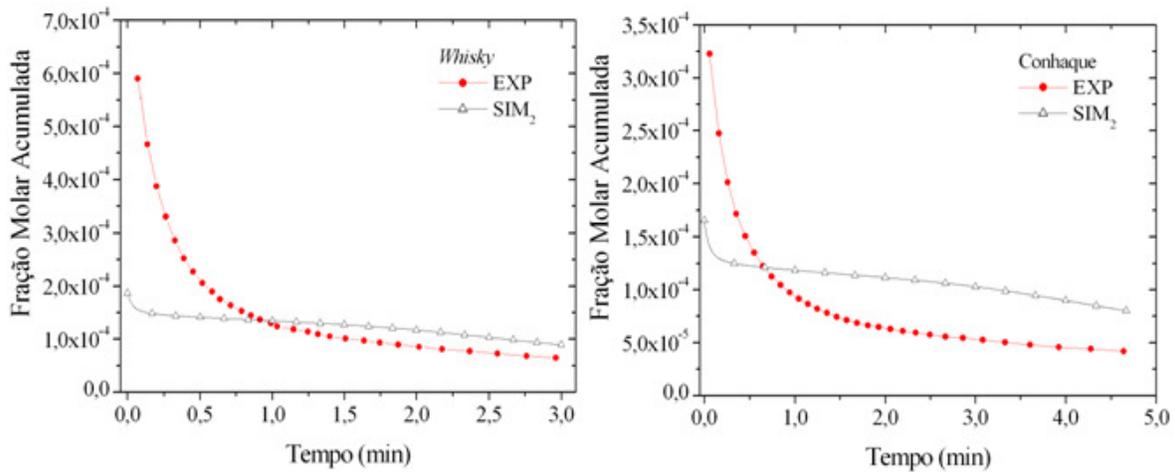


Figura 88 – Perfis de Metanol: (a) *whisky* e (b) *conhaque*.

3.5. Simulação da destilação de cachaça tradicional em alambique simples e modificado

Para que fosse feita uma comparação entre as simulações realizadas das destilações de cachaça em alambique simples e modificado, no programa em linguagem Matlab e Fortran, respectivamente, foram construídas as curvas de $D_{\text{acumulado}}$ e $GL_{\text{acumulado}}$, apresentadas nas Figuras 89 e 90. Como pode ser observado na Figura 89, a quantidade de produto obtida em cada caso é praticamente a mesma, sendo que no alambique modificado se obtém uma quantidade ligeiramente menor (415,6 gmols) que no simples (422,6 gmols).

Com relação à recuperação de etanol, apresentada na Figura 90, observa-se que, como esperado, uma destilação em alambique com coluna de retificação recupera uma quantidade inicial maior de álcool (87 % v/v) para a bebida, enquanto que no alambique simples, se obtém um teor inicial de 58 % v/v. Esse mesmo comportamento foi observado anteriormente neste trabalho, como apresentado no item 3.2. É interessante ressaltar também que apesar do maior teor inicial, a queda na concentração de álcool no alambique modificado é mais acentuada, sendo que no final das 4h de destilação, o produto final teria uma graduação alcoólica um pouco menor, de 34 % v/v, e no alambique simples, uma bebida com 36 % v/v.

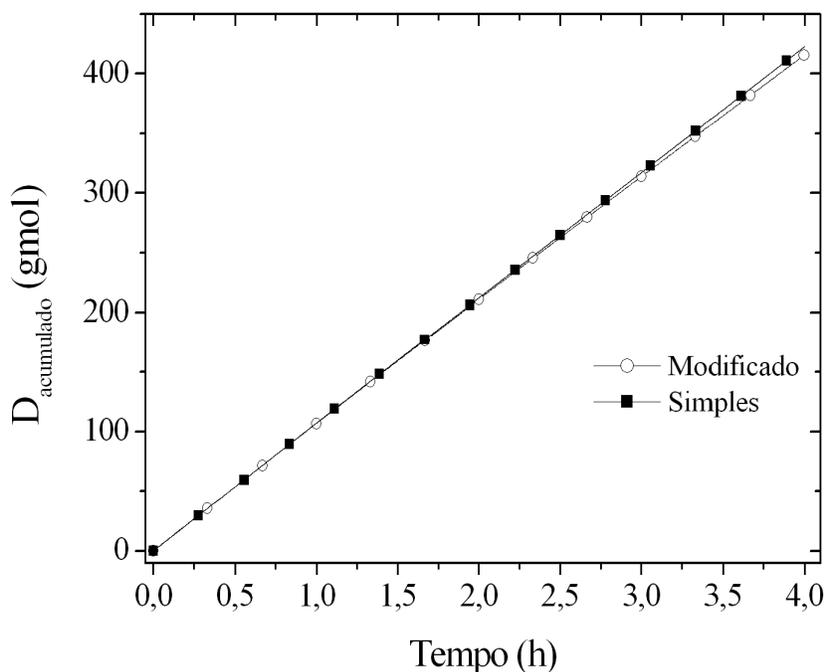


Figura 89 – Perfis de $D_{\text{acumulado}}$ nas simulações das destilações em alambiques simples e modificado.

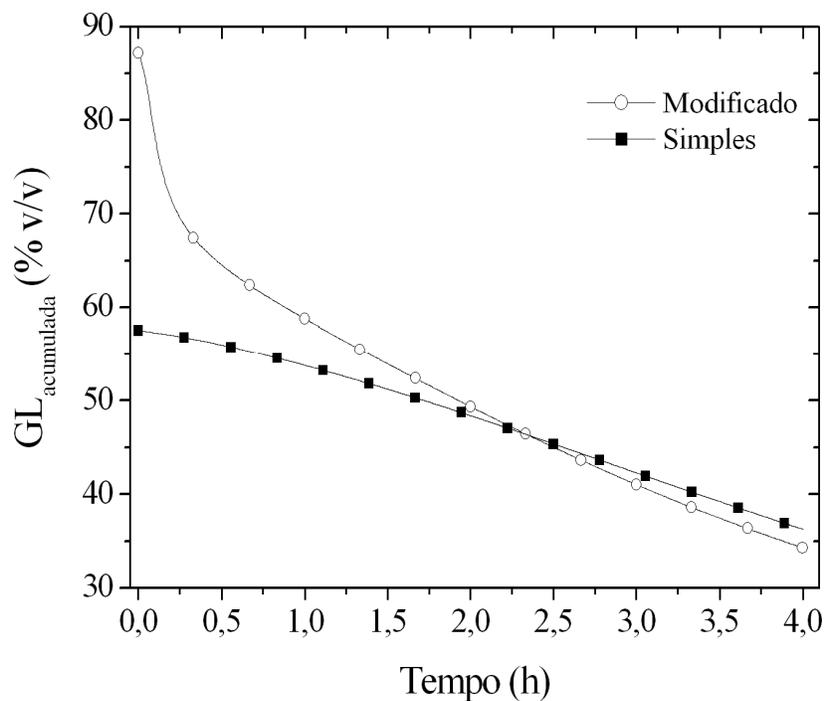


Figura 90 – Perfis de $GL_{\text{acumulada}}$ nas simulações das destilações em alambiques simples e modificado.

Além do perfil do teor alcoólico, foram também comparados os perfis dos congêneres considerados nas simulações. De todos os compostos, os que apresentaram os perfis mais próximos foram o acetaldeído (Figura 91) e o acetato de etila (Figura 92), sendo que o simples recupera concentrações menores no início ($\approx 2,3 \times 10^{-3}$ e $\approx 3,68 \times 10^{-3}$,

respectivamente), inferiores às que foram obtidas com o alambique modificado, que forneceu concentrações 6 e 3 vezes maiores (em torno de $1,5 \times 10^{-2}$ e $1,08 \times 10^{-2}$). Estes perfis eram esperados, porque o acetaldeído ($T_b = 21 \text{ }^\circ\text{C}$) e o acetato de etila ($T_b = 77 \text{ }^\circ\text{C}$) são compostos voláteis, que em uma coluna retificadora tendem a se concentrar mais rapidamente no destilado do que em um alambique simples. As quedas nas concentrações no alambique modificado são mais acentuadas, mas os teores se aproximam antes de meia hora de destilação.

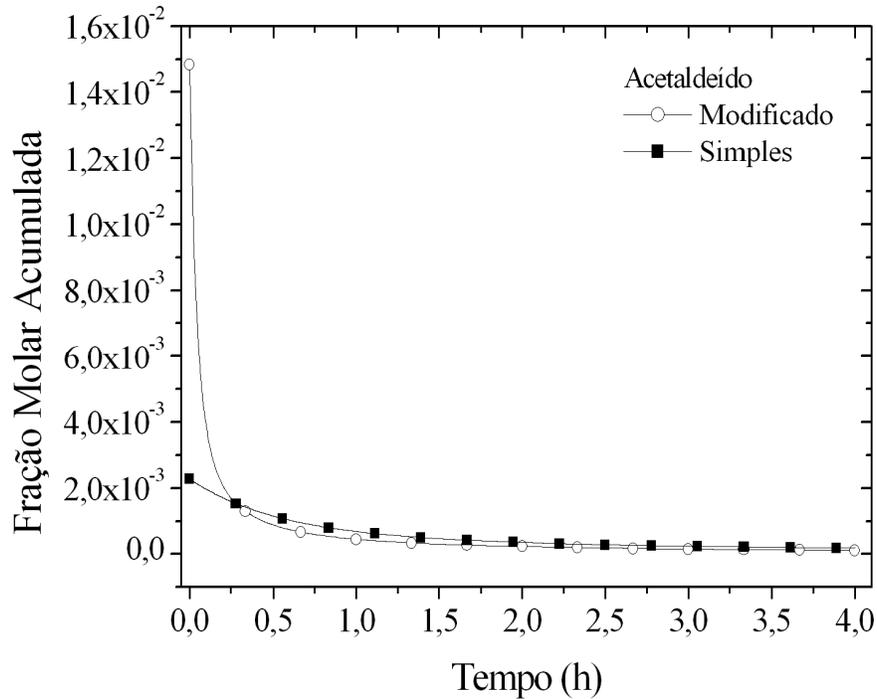


Figura 91 – Perfis de Acetaldeído nas simulações das destilações em alambiques simples e modificado.

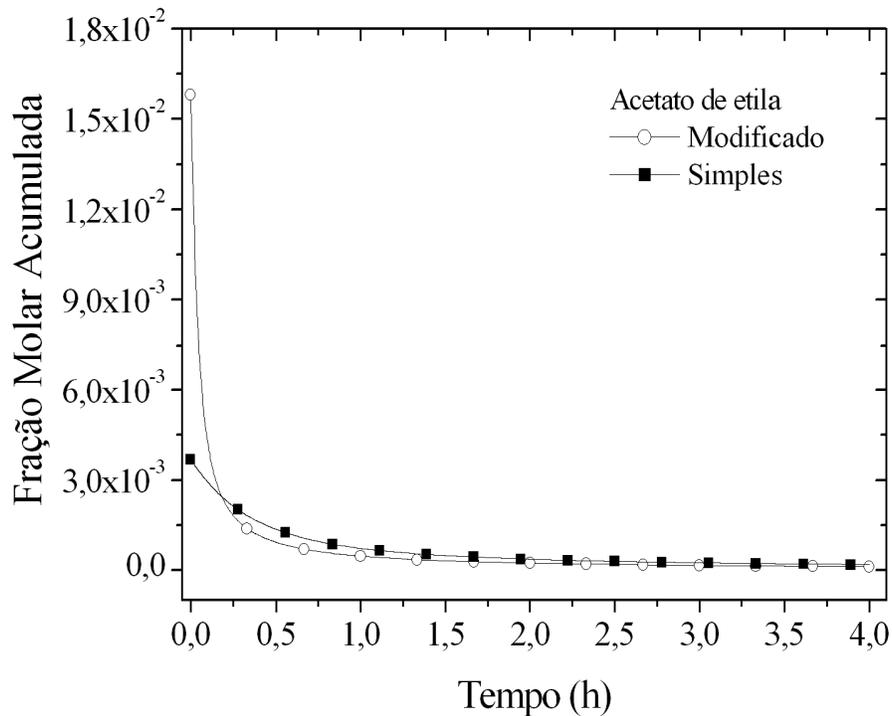


Figura 92 – Perfis de Acetato de etila nas simulações das destilações em alambiques simples e modificado.

No caso dos álcoois superiores, os perfis do n-propanol, isobutanol e álcool isoamílico se assemelham, como apresentado nas Figuras 93 a 95. Para os três álcoois, a simulação da destilação em alambique modificado fornece concentrações superiores, com uma queda mais acentuada no início do processo, do que a destilação destes compostos em alambique simples. Porém, os valores se aproximam após cerca de 2 horas de processo.

Embora, como já explicado anteriormente, os álcoois superiores, como compostos puros, tenham volatilidade menor do que a do etanol, em soluções alcoólicas diluídas, eles se tornam mais voláteis do que aquele. Desta forma, a presença de refluxo, característica do alambique modificado, também tende a concentrá-los mais no início do processo de destilação em batelada.

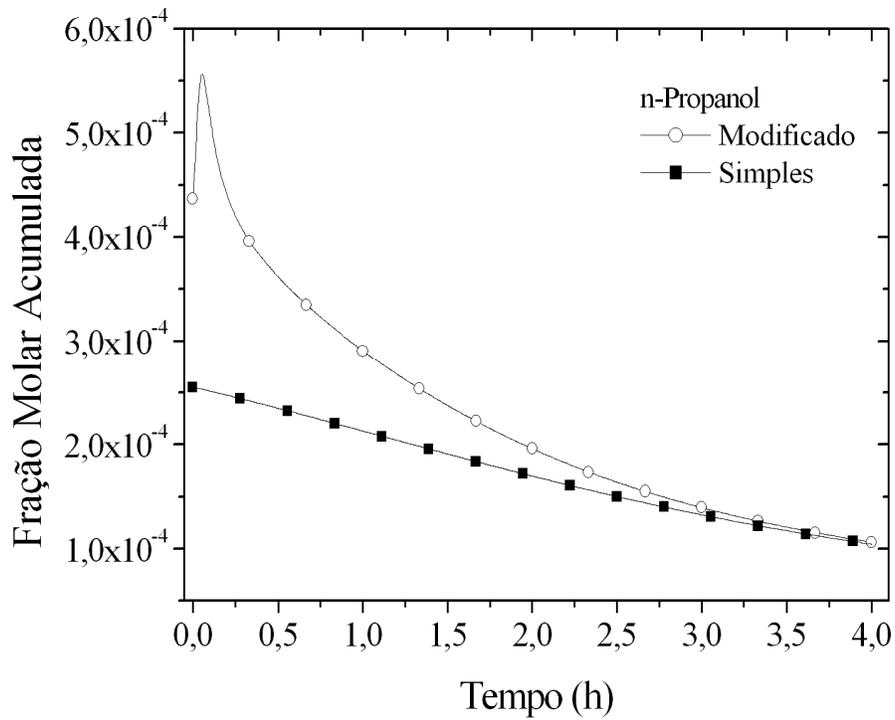


Figura 93 – Perfis de n-Propanol nas simulações das destilações em alambiques simples e modificado.

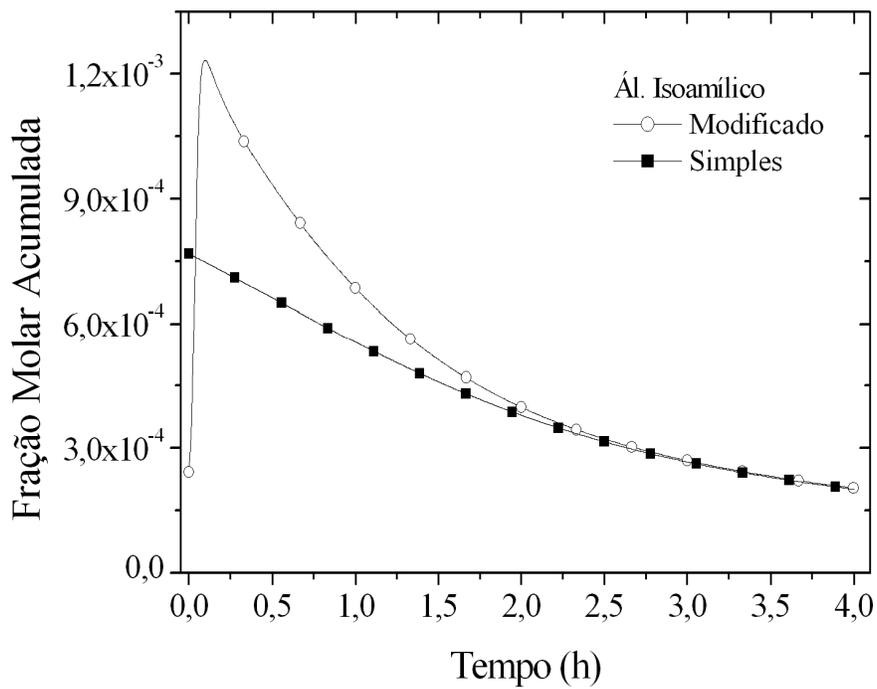


Figura 94 – Perfis de Álcool Isoamílico nas simulações das destilações em alambiques simples e modificado.

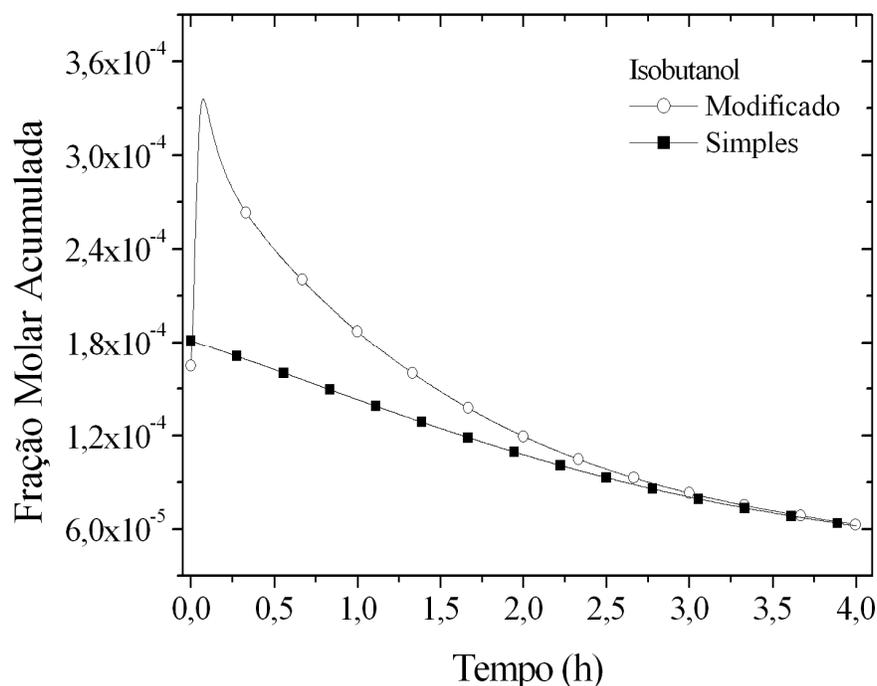


Figura 95 – Perfis de Isobutanol nas simulações das destilações em alambiques simples e modificado.

No caso da destilação de metanol (Figura 96), o comportamento esperado se confirmou: no alambique modificado, é obtido um destilado mais rico em metanol, em comparação com o alambique simples. Isso era esperado porque o metanol também é um composto volátil ($T_b = 64,6^\circ\text{C}$), assim como o acetato de etila, e, com a presença da coluna retificadora, tende a se concentrar no produto logo no início da destilação, fazendo com que sua concentração caia mais rapidamente do que no alambique simples. Embora o comportamento seja similar ao observado nos casos anteriores, o valor de metanol acumulado no destilado no alambique modificado manteve-se sempre acima do valor correspondente no alambique simples.

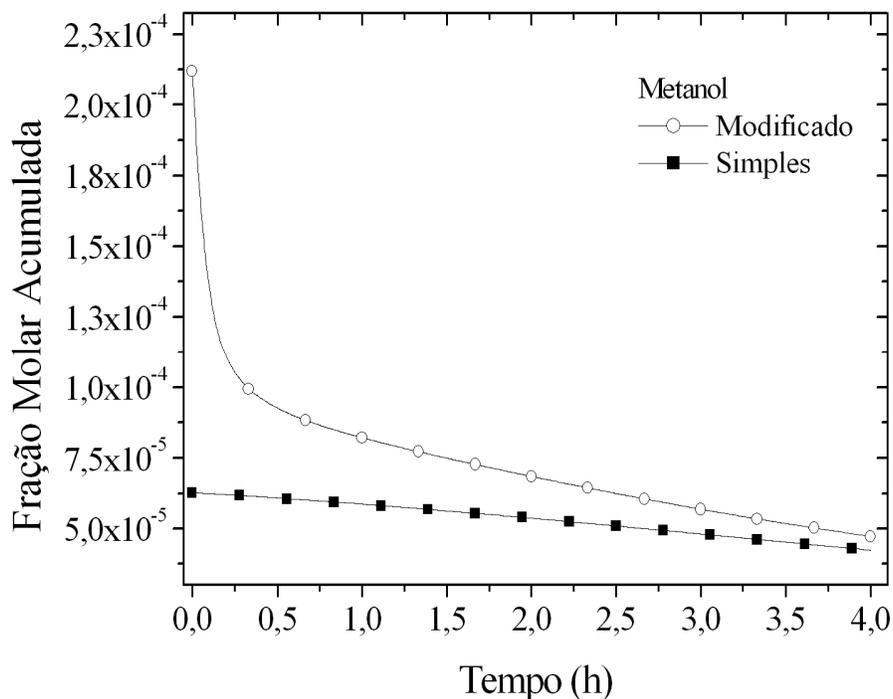


Figura 96 – Perfis de Metanol nas simulações das destilações em alambiques simples e modificado.

Os perfis de ácido acético, na Figura 97, retratam que este composto tende a destilar em maior concentração mais para o final do processo, por se tratar de um composto mais pesado que os demais considerados. Isto justificaria uma maior concentração obtida com o alambique simples no início, porque, assim como já observado no item 3.2.3.(Tabela 16), a destilação neste tipo de alambique produz uma bebida com maior acidez, pois não há a presença da coluna que permite uma melhor separação dos compostos mais voláteis dos menos voláteis, como ocorre no modificado. Porém, com o tempo de processo, ocorre uma inversão das curvas de destilação.

Como já citado anteriormente, as simulações de misturas que considerem o ácido acético precisam ser feitas considerando fase vapor não ideal, para que seja possível o cálculo da correção em função de sua dimerização, e assim, reproduzir mais corretamente sua destilação. Porém, o fato de considerar a fase vapor ideal não levou a conclusões erradas, uma vez que a fugacidade deste composto é próxima de 1,0, e os perfis considerando fase vapor ideal ou não, apresentam valores muito próximos. Isso pode ser visualizado no ANEXO VII.

Após esta análise dos perfis, foram feitos cortes nos destilados para a reprodução da destilação usual da cachaça, na qual ocorre a separação das frações, como descrito em Material e Métodos (item 2.2.4.). Aqui serão apresentados as composições das frações

cabeça e coração. A fração cauda não foi analisada, por não ter relevância nesta parte do estudo.

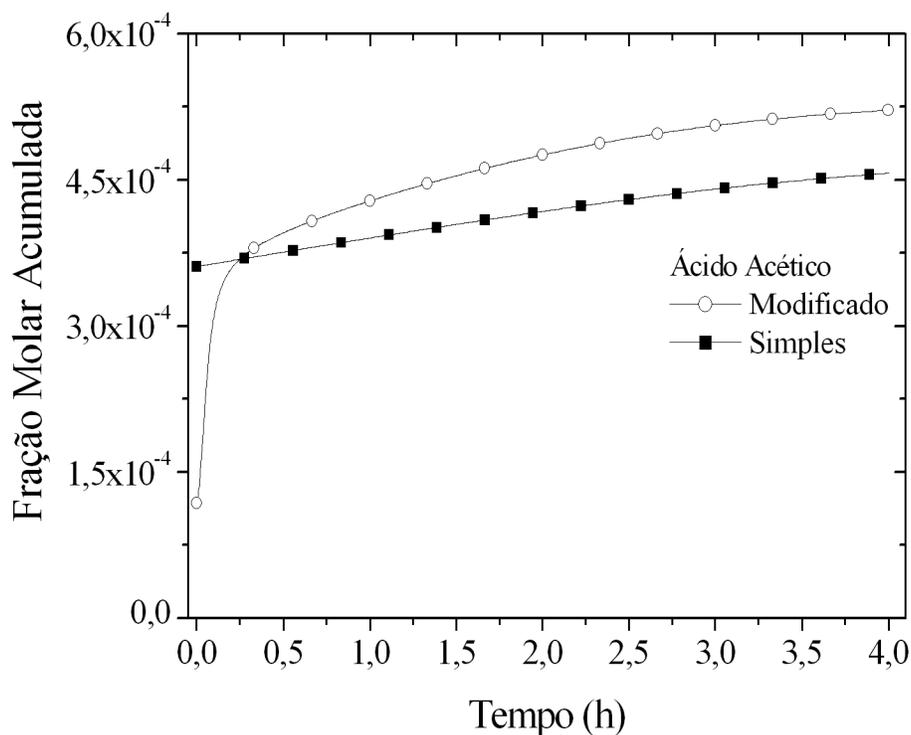


Figura 97 – Perfis de Ácido Acético nas simulações das destilações em alambiques simples e modificado.

Como descrito em Material e Métodos, as frações cabeça no alambique simples foram separadas e, com base nas massas de acetaldeído, foram determinados os pontos de corte das cabeças no caso do alambique modificado. As massas obtidas nas frações do alambique simples foram de 1,039 g ($\approx 0,024$ gmols) para 1% de cabeça (350 mL), e 1,78 g ($\approx 0,040$ gmols) para 2 % (700 mL). Tendo os perfis dos compostos ao longo do tempo, foi possível determinar os tempos de corte no caso do alambique modificado, para que essas massas fossem observadas também neste caso.

Os dados e as composições das frações cabeça e coração em cada caso são apresentados na Tabela 35. As composições estão em mg / 100 mL de AA, por ser a unidade mais usual para caracterizar a cachaça. As composições em fração mássica são apresentadas no ANEXO V.

A primeira observação seria em relação ao tempo dos cortes: no alambique simples, os cortes das cabeças são feitos após um tempo superior ao alambique modificado, o correspondente a alguns minutos a mais. Isso porque no simples, a destilação ocorre mais lentamente. No caso desta fração, a sua separação leva um tempo maior, pois o acetaldeído

tende a destilar mais rapidamente no modificado, como já observado, atingindo a mesma massa no destilado mais rapidamente do que no alambique simples.

Além da separação da fração cabeça ser feita primeiro, o volume retirado é menor no caso do alambique modificado, conforme desejado. Ao invés de 350 mL (1 %) e 700 mL (2 %), foram obtidos 99 e 310 mL, respectivamente.

A quantidade de bebida obtida na fração coração é superior no caso do alambique modificado, em cerca de até 3 L: para 1 % de cabeça, foram obtidos aproximadamente $\approx 7,5$ L de cachaça no alambique modificado, contra 4,49 L no simples; e para 2 % de cabeça, obteve-se $\approx 4,14$ L no alambique simples e $\approx 5,5$ L no modificado.

Tabela 35 – Dados e composição das frações na destilação de cachaça

Dados	Simples				Modificado			
	1% de cabeça		2% de cabeça		“1% de cabeça” ^a		“2% de cabeça” ^b	
	Cabeça	Coração	Cabeça	Coração	Cabeça	Coração	Cabeça	Coração
Tempo (h)	0,118	1,843	0,238	1,843	0,019	2,975	0,070	2,055
D _{acumulado} (gmols)	12,70	183,24	25,62	170,32	2,31	219,92	7,75	209,15
V (L)	0,350	4,489	0,700	4,139	0,099	7,483	0,310	5,483
GL _{acumulado} (% v/v)	57,26	47,76	56,90	47,00	86,23	47,76	81,66	47,00
ρ (g/mL)	0,91521	0,93446	0,91599	0,93588	0,8412	0,93446	0,85462	0,93588
Composição (mg/100mL AA)								
Acetaldeído	522,45	104,72	444,77	47,46	1222,29	38,39	701,19	12,86
Metanol	12,30	14,27	12,38	13,51	16,27	17,10	14,78	17,20
Acet. de Etila	1544,47	176,19	1203,86	62,23	2666,37	77,05	1544,98	19,29
Propanol	92,97	85,86	92,37	67,92	78,33	90,33	100,57	89,31
Isobutanol	80,89	67,25	79,86	49,79	42,81	68,12	75,75	66,94
Ácido Acético	134,77	204,41	138,04	234,73	9,86	235,16	32,22	243,21
Álc. Isoamílico	404,24	281,59	395,42	186,81	96,03	270,85	315,64	262,82
Soma Alc. Superiores	578,10	434,69	567,65	304,52	217,17	429,30	491,96	419,06

^a cortes no alambique modificado, que correspondem à retirada de 1 % de cabeça no alambique simples; ^b cortes no alambique modificado, que correspondem à retirada de 2 % de cabeça no alambique simples.

A Tabela 35 também apresenta as composições dos congêneres nas frações. É possível observar que a única condição que produz uma cachaça com um teor abaixo do máximo permitido pela Legislação brasileira para acetaldeído (30 mg / 100 mL AA) é a destilação em alambique modificado, com a retirada de 2 % de cabeça: 12 mg / 100 mL AA. Existe uma diferença entre os teores de acetaldeído calculados pelos programas. No alambique simples, as concentrações nos corações são superiores às do alambique modificado, de 104,7 e 47,5 mg / 100 mL AA. Nota-se que a maior parte deste composto,

presente no vinho a ser destilado, é retirada na fração cabeça, como esperado, pela alta volatilidade do composto.

Para o acetato de etila, o teor considerado no vinho das simulações é bem acima do que normalmente é encontrado em vinhos reais. No entanto, esta alta concentração não foi ainda suficiente para que o limite da legislação, de 200 mg / 100 mL AA fosse atingido na fração coração. É possível observar uma grande diferença entre os teores encontrados na bebida obtida com o alambique modificado (entre 19 e 77 mg / 100 mL AA) e com o alambique simples (entre 62 e 176 mg / 100 mL AA). Nota-se também que grande parte deste éster é retirada juntamente com a fração cabeça. De modo geral, os ésteres são desejáveis porque são voláteis que favorecem o aroma da cachaça; o acetato de etila, por exemplo, confere um aroma mais frutado à bebida. Portanto, o fato de estar presente em maior ou menor concentração pode agradar consumidores com diferentes paladares.

O teor de metanol não apresentou grande variação de um equipamento para o outro: ≈ 17 mg / 100 mL AA no modificado, e 14 mg / 100 mL AA no alambique simples, nas frações corações. Entretanto, o limite máximo permitido na Legislação brasileira é de 20 mg / 100 mL AA, valor muito próximo do encontrado nas “cachaças” simuladas. Dessa forma, o alambique simples produziria uma bebida de qualidade um pouco superior, um pouco mais distante deste limite, no caso do metanol, pelo fato deste composto ser altamente tóxico. É possível observar que a retirada de 1 ou 2 % de fração cabeça não parece ter interferido tanto na concentração deste composto na cachaça.

No caso do ácido acético, os teores observados nas frações coração, independente do destilador e também de quanto se separou de cabeça, estão acima do limite máximo determinado na Legislação, de 150 mg / 100 mL AA. Um ponto que poderia explicar isso é a alta concentração considerada como presente no vinho, de 1152 mg / 100 mL AA. Este valor corresponde ao máximo encontrado em um vinho descrito na literatura, porém, pode não ser o valor usualmente encontrado em um vinho utilizado na produção de cachaça. A retirada de frações cabeça pouco interfere na sua presença no coração, uma vez que este composto tende a destilar mais para o final do processo.

Durante a análise dos gráficos dos perfis dos álcoois superiores, observou-se que, de acordo com as simulações, com o alambique simples se obtém um teor menor destes compostos no destilado. Porém, isto só é válido no caso das frações coração de 2 % de cabeça: no alambique simples, 304 mg / 100 mL AA, e no modificado, 419 mg / 100 mL.

Essa diferença é significativa quando comparamos com o limite da Legislação, que não permite um teor de álcoois superiores (soma de n-propanol, isobutanol e álcool isoamílico) maior do que 360 mg / 100 mL AA, como acontece no simples. Portanto, no caso destes compostos, somente o alambique simples, retirando 2 % de cabeça, produziu uma cachaça dentro da Legislação.

Dentre os álcoois superiores, o n-propanol é considerado por alguns autores (ALMEIDA & BARRETO, 1971; BOZA & HORII, 1998) como um indicador de qualidade: menores teores indicam uma cachaça de melhor qualidade e melhor aceitação pelo consumidor. Este pode ser um parâmetro para indicar qual seria o destilador mais indicado. Apesar de não haver uma diferença grande entre as concentrações das quatro frações coração obtidas, novamente o alambique simples com 2 % de cabeça apresenta o menor teor, de 67,9 mg / 100 mL AA.

Se o objetivo for escolher qual das situações simuladas forneceria a melhor cachaça, a bebida produzida em alambique simples, nessas condições, apesar de apresentar melhores teores de álcoois superiores, não poderia ser comercializada, por estar fora dos limites da legislação nos teores de acetaldeído e ácido acético. Entretanto, a cachaça produzida no alambique modificado também apresenta concentrações de acidez e álcoois superiores maiores do que o que é determinado pela Legislação, estando assim, também fora dos padrões para comercialização. Porém, com o alambique modificado se tem a retirada de uma fração cabeça menor, ocorrendo menor perda de etanol por esta separação. Isso é mostrado na Tabela 36.

Enquanto nas cabeças separadas no alambique simples, foram retiradas 158,1 e 314,3 g de etanol, no modificado as massas foram menores, de 67,3 e 199,7 g de etanol “perdido” nas frações cabeça. Na cachaça propriamente dita (coração), a recuperação de etanol de 83,4 % (1 %) e 82,5 % (2 %) no alambique modificado, foi cerca de 20 % a mais do que no outro equipamento, apesar de ambos os destiladores fornecerem bebidas com teores alcoólicos em torno de 47 % v/v.

No geral, a recuperação total de etanol no alambique modificado ultrapassa 80 %, indicando que pouco álcool será perdido na cauda e / ou vinhaça; no alambique simples, a recuperação foi inferior (58 – 69 %), porém, também é uma boa porcentagem.

Com o alambique modificado este valor pode ser ainda maior, caso se estude melhor as condições de operação da coluna, assim como de construção, como o número de estágios (NT).

Tabela 36 – Recuperação de etanol nas destilações

Situação			Por fração		Total	
			Etanol recuperado (g)	% recuperada	Total etanol recuperado (g)	% total
Modificado	1% de cabeça	Cabeça	67,25	2,49	2256,79	83,39
		Coração	2189,54	80,91		
	2% de cabeça	Cabeça	199,75	7,38	2233,78	82,54
		Coração	2034,02	75,16		
Simples	1% de cabeça	Cabeça	158,14	5,84	1887,95	69,76
		Coração	1729,81	63,92		
	2% de cabeça	Cabeça	314,25	11,61	1577,76	58,30
		Coração	1263,51	46,69		

^a cálculos considerando uma massa inicial de etanol de 2706,2 g.

Com o objetivo de obter nas simulações uma cachaça que pudesse ser comercializada, simulou-se a produção de uma cachaça a partir de um vinho com um teor menor de ácido acético, uma vez que este foi o único fator que deixou a bebida produzida no alambique modificado (para 2 % de cabeça) fora das especificações, além dos álcoois superiores. Como citado anteriormente, os teores considerados no vinho são os valores extremos de composição, e que, portanto, nem sempre são os valores encontrados. Apenas o teor de ácido foi alterado de 1152 mg / 100 mL AA para 574,8 mg / 100 mL AA, valor correspondente ao teor produzido por uma levedura de referência (OLIVEIRA, 2001, OLIVEIRA *et al.*, 2005). Os resultados são apresentados nas Tabela 37 e 38. Primeiramente, optou-se por manter os mesmos cortes tanto para a cabeça (1 e 2 %), como para o coração, em torno de 47 % v/v acumulado (36 % v/v no destilado instantâneo). O critério para o corte das cabeças não foi alterado, uma vez que o ácido acético é um composto menos volátil, que destila mais para o final do processo, e que, portanto, não sofreria muita influência pela retirada de uma fração cabeça maior.

Foram também simuladas as destilações em ambos os alambiques, realizando os cortes do coração quando os destilados possuísem 40 e 44 % v/v de etanol acumulado, além das simulações com corte no destilado instantâneo, já descritos anteriormente. Estes valores foram escolhidos por corresponderem a um valor intermediário e um próximo ao limite inferior de teor alcoólico, de acordo com a Legislação, respectivamente; sendo que 40 % v/v é normalmente encontrado comercialmente.

Em uma primeira análise dos resultados nas Tabelas 37 e 38, é possível notar que, ao aumentar a graduação alcoólica da cachaça obtida, se reduz a quantidade de etanol recuperado, assim como o volume de bebida obtido. Outra tendência é o aumento no teor de álcoois superiores e acetato de etila e a redução na acidez da bebida.

Pode ser observado também que as mudanças no teor de ácido acético no vinho e nos cortes para a bebida foram eficientes na redução do teor de ácido em todos os casos a 44 e 47 % v/v, nos dois alambiques. No caso das cachaças com 40 % v/v, no alambique modificado, as concentrações de acidez são de aproximadamente 157 mg / 100 mL AA, ainda superior ao limite da Legislação brasileira, de 150 mg / 100 mL AA.

Nestas condições, no alambique simples, no caso da retirada de 2 % de cabeça, se produziria uma cachaça com 40 % v/v, dentro dos padrões da Legislação no caso dos minoritários, com exceção do teor de acetaldeído. Entretanto, a recuperação de etanol neste caso é de apenas 68 %, valor menor do que a recuperação no caso da bebida destilada nas mesmas condições em alambique modificado, que foi de quase 85 %. O problema é que com 40 % v/v de etanol na bebida do modificado, o teor de acidez ainda está acima do permitido na Legislação brasileira.

Tabela 37 – Composição dos novos cortes em alambique simples

Dados	Simplex							
	1% de cabeça				2% de cabeça			
	Cabeça	40% v/v	44 % v/v	48% v/v	Cabeça	40% v/v	44 % v/v	48% v/v
Tempo (h)	0,118	2,952	2,394	1,812	0,238	2,836	2,28	1,697
D _{acumulado} (gmols)	12,70	299,39	240,86	179,97	25,61	248,39	216,08	155,00
V (L)	0,350	6,868	5,703	4,417	0,700	6,281	5,109	3,801
GL _{acumulado} (% v/v)	57,30	40,00	44,00	48,00	56,94	40,00	44,00	48,00
% etanol recuperado	5,84	82,31	74,41	62,36	11,61	68,06	66,62	53,68
Composição (mg/100mL AA)								
Acetaldeído	519,33	77,31	84,13	99,45	444,64	55,90	62,11	76,37
Metanol	12,30	15,89	14,84	13,93	12,38	15,92	14,86	13,95
Acet. de Etila	1534,69	128,60	139,95	165,58	1205,84	72,93	81,04	99,85
Propanol	92,99	80,72	81,54	83,39	92,42	80,04	81,12	83,22
Isobutanol	80,89	59,74	61,76	65,16	79,91	58,66	61,01	64,76
Ácido Acético	67,26	137,76	117,29	100,19	68,85	138,17	117,56	100,34
Álc. Isoamílico	404,45	229,31	244,81	271,70	395,96	219,98	237,74	267,45
Soma Alc. Superiores	578,33	369,76	388,11	420,25	568,29	358,68	379,87	415,43

Tabela 38 – Composição dos novos cortes em alambique modificado

Dados	Modificado							
	Para 1% de cabeça				Para 2% de cabeça			
	Cabeça	40% v/v	44% v/v	47,7% v/v	Cabeça	40% v/v	44% v/v	47% v/v
Tempo (h)	0,020	3,058	2,548	2,107	0,070	2,910	2,407	2,053
D _{acumulado} (gmols)	2,31	317,47	265,31	219,89	7,75	296,88	245,33	208,95
V (L)	0,099	7,790	6,757	5,809	0,310	7,285	6,250	5,48
GL _{acumulado} (% v/v)	86,23	40,00	44,00	47,76	81,66	40,00	44,00	47,00
% etanol	2,49	90,87	86,72	80,91	7,38	84,99	80,22	75,14
Composição (mg/100mL AA)								
Acetaldeído	1222,19	33,82	35,27	38,40	701,14	11,25	11,86	12,87
Metanol	16,28	18,26	17,50	17,12	14,79	18,31	17,51	17,22
Acet. de Etila	2666,69	67,84	70,75	77,04	1545,07	16,83	17,75	19,26
Propanol	78,42	83,38	85,62	90,37	100,68	82,38	85,04	89,38
Isobutanol	42,85	61,61	63,77	68,17	75,85	60,40	62,99	67,02
Ácido Acético	4,92	157,60	133,97	117,42	16,08	158,23	134,46	121,41
Álc. Isoamílico	96,13	239,73	249,81	270,90	316,21	231,36	243,62	263,00
Soma Alc. Superiores	217,39	384,72	399,21	429,45	492,74	374,14	391,65	419,40

No caso do acetato de etila, o aumento é bom, pois este composto é importante para o aroma da cachaça. Os álcoois superiores também representam um papel importante para o aroma da bebida, porém, é necessário atenção ao limite da Legislação de 360 mg / 100 mL AA.

No caso do metanol, mais uma vez a transformação de unidade de fração mássica para mg / 100 mL AA leva a uma interpretação errônea dos resultados. Pelas Tabelas 37 e 38, acredita-se que com o corte da fração coração feito com em um teor alcoólico maior, obter-se-ia uma cachaça com menor teor de metanol. Porém, ao analisar os dados em fração mássica (ANEXO V), observa-se que o teor de metanol é maior nos destilados com maior teor alcoólico, o que é esperado, uma vez que o metanol é altamente volátil, apresentando uma maior concentração nas frações retiradas com menor tempo de processo.

Considerando como fatores decisivos os teores de acetaldeído, álcoois superiores e ácido acético dentro dos limites para comercialização, o único caso mais perto destas especificações seria a cachaça obtida através da destilação em alambique modificado, separando a cabeça com o teor de acetaldeído correspondente ao obtido com 2 % de cabeça no alambique simples, o coração com um teor alcoólico acumulado de 44 % v/v, e para estes compostos minoritários as concentrações de 11,86 mg de acetaldeído / 100 mL AA e

134 mg de ácido acético / 100 mL AA dentro das especificações. Porém, o teor da soma de álcoois superiores (391 mg / 100 mL AA) ainda está um pouco acima do limite, de 360 mg / 100 mL AA. Neste caso seriam recuperados 80,2 % do etanol presente no vinho a ser destilado, contra 68 % de recuperação, encontrada no alambique simples, com 2 % de cabeça e 40 % v/v de etanol.

O fato dos teores de álcoois superiores ou de acetaldeído (no caso do alambique simples) estarem acima dos limites poderia ser alterado provavelmente com a retirada de uma cabeça um pouco maior. Mas para isso seria necessário um estudo mais aprofundado.

Mesmo obtendo-se um resultado positivo, de uma cachaça dentro dos padrões da Legislação, vale ressaltar que os dados de composição de vinhos são muito escassos na literatura, havendo certa dificuldade em formular uma composição mais adequada. Caso se consiga uma formulação real, juntamente com as modificações necessárias em cada programa, será possível um estudo mais seguro, que possibilite uma otimização da destilação de cachaça, buscando uma melhora não somente em sua qualidade química, mas também sensorial, levando em consideração a opinião de consumidores.

Conclusões

Os estudos realizados permitiram chegar às seguintes conclusões:

- 1) Os experimentos com cachaça adulterada possibilitaram um bom monitoramento dos perfis de destilação dos compostos, mostrando que as concentrações iniciais interferem somente nos teores iniciais do destilado, mas as formas dos perfis de destilação são mantidas.
- 2) Estes mesmos experimentos, juntamente com os realizados com água e com etanol, permitiram uma estimativa para o coeficiente global de troca de calor aparente (UA_{aparente}) do alambique em escala laboratorial. Com este coeficiente é possível calcular a vazão de destilado no programa de simulação, um grande aprimoramento, não sendo necessário medi-la experimentalmente para utilizar o programa.
- 3) Bons resultados foram obtidos com a aplicação dos métodos de produção de conhaque e *whisky* para a destilação de cachaça. A qualidade da bebida aparentemente melhorou, em termos de composição, com a bidestilação. Porém, para a definição de qual a melhor metodologia, se faz necessária a realização de uma análise sensorial.
- 4) Uma boa concordância foi obtida entre os resultados experimentais e as simulações, principalmente em termos de graduação alcoólica, temperatura e perfil de destilação de alguns compostos como acetato de etila e álcoois superiores. Entretanto, é necessário o aprimoramento da simulação da destilação de compostos, como álcool isoamílico e ácido acético, para que se torne uma ferramenta ainda melhor para melhorar a destilação e a qualidade da cachaça.
- 5) O refluxo mostrou ter um efeito menor do que o esperado na composição da cachaça, principalmente no caso da destilação em alambique simples, porém, ainda é uma ferramenta importante, que se corretamente manipulado, auxilia na obtenção de uma bebida de qualidade superior e de melhor aceitação pelo consumidor.
- 6) Foi possível o aperfeiçoamento da destilação de cachaça dentro dos limites da Legislação brasileira, com uma boa recuperação de etanol, porém, ainda é necessária uma composição real do vinho, e também ajustes necessários nos

programas de simulação utilizados, para melhor descrição de todos os minoritários.

Sugestões para trabalhos futuros

Para trabalhos futuros, as sugestões seriam:

- 1) Estudo das reações químicas que possivelmente ocorrem durante uma destilação para a obtenção de cachaça.
- 2) Incluir novos compostos nos estudos, tais como carbamato de etila e mercaptanas
- 3) Aprimorar ainda mais os programas de simulação, com o intuito de reproduzir melhor as destilações de compostos como álcool isoamílico e ácido acético, importantes para a qualidade da bebida.
- 4) Modificar o programa para alambique modificado, para que opere considerando também a fase vapor não ideal, quando necessário.
- 5) Realizar experimentos práticos para comprovar os cortes determinados na última etapa do trabalho.
- 6) Otimizar a configuração e operação de um alambique modificado para a destilação de cachaça, considerando uma maior possibilidade de variação do número de estágios, de razão de refluxo e de taxa de destilado.

Referências Bibliográficas

ABRABE – Associação Brasileira de Bebidas. Disponível em < <http://www.abrabe.org.br> >. Acesso em: junho de 2006.

ALMEIDA, M.E.W.; BARRETO, H.H.C. Álcoois superiores em aguardente de cana por cromatografia gasosa. **Revista do Instituto Adolfo Lutz**, São Paulo, 31: 117-123, 1971.

AMERINE, M.A.; BERG, H. W.; CRUESS, W.V. Brandy Production. In:_____. *The Technology of wine making*. 3º ed. Westport: The Avi publishing Company, 17: 600-644, 1972.

AMERINE, M. A. & OUGH, C. S. **Wine and must analysis**. London: John Wiley & Sons. 121 p, 1974.

AMPAQ – Associação Mineira dos Produtores de Cachaça de Qualidade. Disponível em < <http://www.ampaq.com.br> > . Acesso em: junho de 2006.

BEJAN, A. **Convection Heat Transfer**, 2nd Ed., J. Wiley, New York, NY, 1995.

BERRY, D.R. Alcoholic beverage fermentations. In: LEA, A.G.H.; PIGGOTT, J.R. **Fermented Beverage Production**. 1ª Ed. London: Blockie Academic & Professional, 2: 32-34, 1995.

BOMBEN, J.L.; BRUIN, S.; THIJSSSEN, H.A.C. Aroma recovery and retention in concentration and drying foods. **Advances in Food Research**, 20: 1 – 111, 1973.

BOSCOLO, M.; BEZERRA C.W.B.; CARDOSO D.R.; NETO B.S.L.; FRANCO D.W.. Identification and dosage by HRGC of minor alcohols and esters in Brazilian sugar-cane spirit. **Journal of The Brazilian Chemical Society**, 11 (1): 86 - 90, 2000.

BOZA, Y.; HORII, J. Influência da destilação sobre a composição e a qualidade sensorial da aguardente de cana-de-açúcar. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, 18(4): 391-396, 1998.

BRASIL - Ministério da Agricultura, Pecuária e do Abastecimento, 2005. Instrução Normativa N°13, de 29 de Junho de 2005 que regula a Lei n° 8.918, de 14 de Julho de 1994. 2005.

CALVAR, N.; DOMÍNGUEZ, A.; TOJO, J. Vapor-liquid equilibria for the quaternary reactive system ethyl acetate + ethanol + water + acetic acid and some of the constituent binary systems at 101.3 kPa. **Fluid Phase Equilibria**, 235: 215 – 222, 2005.

CARDOSO, M. G. (Ed.). **Produção de aguardente de cana-de-açúcar**. 2.ed. Lavras: UFLA, 444 p, 2006.

CASSINI, C.E.B. **Produção de aguardente de cana de açúcar por células imobilizadas**. 2004, 143p. Tese (Mestrado em Engenharia de Alimentos) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2004.

CERIANI, R.; MEIRELLES, A.J.A. Simulation of batch physical refining and deodorization processes. **Journal of the American Oil Chemists' Society** 81, 305 – 312, 2004.

CERIANI, R. **Simulação computacional de Processos de Desodorização e Desacidificação de Óleos Vegetais**. Campinas, 2005. Tese (Doutorado em Engenharia de Alimentos) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2005.

CERIANI, R. and MEIRELLES, A.J.A. Formation of *trans* PUFA during deodorization of canola oil: A study through computational simulation. **Chemical Engineering and Processing** 46: 375–382, 2007.

CLAUS, M. J. and BERGLUND, K. A. Fruit Brandy Production by Batch Column Distillation with Reflux. **Journal of Food Process Engineering**, 28: 53 – 67, 2005.

CORTÉS, S.M.; GIL, M.L.; FERNANDÉZ, E. The influence of redistillation in the distribution of volatile components of Marc spirit (Aguardiente) and its repercussion on the aromatic quality. **Sciences Des Aliments**, 22: 265 – 275, 2002.

CORTÉS, S.M.; GIL, M.L.; FERNANDÉZ, E. Volatile composition of tradicional and industrial Orujo spirits. **Food Control**, 16: 383 – 388, 2005.

DIPPR - Design Institute for Physical Properties – Thermophysical Properties Laboratory – BYU DIPPR TPL. DIPPR® - Project 801. Brigham Young University, Provo, Utah, 2004. CD-ROM.

- FARIA, J.B.; LOURENÇO, E. J. Influência do cobre na composição das aguardentes de cana (*Saccharum officinarum* L.). **Alimentos e Nutrição**, 2: 93-100, 1990.
- FARIA, J.B.; DELIZA, R.; ROSSI, E.A. Compostos sulfurados e a qualidade das aguardentes de cana (*Saccharum officinarum* L.). **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, 13(1): 90-93, 1993.
- FAÚNDEZ, C.A.; VALDERRAMA, J.O. Phase equilibrium modeling in binary mixtures found in wine and must distillation. **Journal of Food Engineering**, 65: 577 – 583, 2004.
- FAÚNDEZ, C.A.; ALVAREZ, V.H.; VALDERRAMA, J.O. Predictive models to describe VLE in ternary mixtures water + ethanol + congener for wine distillation. **Thermochim. Acta**, 450: 110 – 117, 2006.
- FORNARI, T., BOTTINI, S., BRIGNOLE, E.A. Applications of UNIFAC to vegetable oils- Alkanes Mixtures. **Journal of American Oil Society** 71 (4): 391-395, 1994.
- FREDENSLUND, A., GMEHLING, J., RASMUSSEN, P. **Vapor-liquid Equilibria using UNIFAC**. Elsevier Scientific Publishing Company, 1977.
- 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**, 51: 27 – 31, 2002.
- GEANKOPLIS, C. J. **Transport Processes and Separation Process Principles**. Prentice Hall Printer, 4th ed., USA, 2003.
- GEROYIANNAKI, M., KOMAITIS, M. E., STAVRAKAS, D. E., POLYSIOU, M., ATHANASOPOULOS, P. E. & SPANOS, M. Evaluation of acetaldehyde and methanol in greek traditional alcoholic beverages from varietal fermented grape pomaces (*Vitis vinifera* L.). **Food Control** 18(8): 988-95, 2007..
- GMEHLING, J., LI, J., SCHILLER, M. A Modified UNIFAC Model. 2. Present Parameter Matrix and Results for Different Thermodynamic Properties. **Industrial Engineering Chemical Research** 32: 178-193, 1993.
- GUYMON, J.F. Higher alcohols in beverage brandy. Feasibility of control of levels. **Wines and Vines** 53: 37 – 40, 1972.

GUYMON, J.F. Chemical aspects of distilling wines into brandy. In: WEBB, A. D. (Ed). **Chemistry of Winemaking**. Dallas: American Chemical Society. 232-253, 1974.

IBRAC – Instituto Brasileiro da Cachaça. Disponível em < www.ibraccachacas.org >. Acesso em: Dezembro de 2009.

ISIQUE, W.D.; CARDELLO, H.M.A.B.; FARIA, J.B. Teores de Enxofre e aceitabilidade de aguardentes de cana brasileiras. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, São Paulo, 18(3): 356-359, 1998.

JANZANTTI, N. S. **Compostos Voláteis e Qualidade de Sabor da Cachaça**. Tese (Doutorado em Ciência de Alimentos) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2004.

LAMIABLE, D.; HOIZEY, G.; MARTY, H.; VISTELLE, R. Acute methanol intoxication. **EMC-Toxicologie Pathologie**, 2004, 1, 7 - 12.

LÉAUTÉ, R. Distillation in alambic. **American Journal of Enology and Viticulture**, Davis, v.41, n. 1, p.90-103, 1990.

LUZ JUNIOR, L.F.L. **Modelagem e Simulação de destilação multicomponente e batelada**. Tese (Mestrado em Engenharia Química) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1993.

MADRERA, R. R.; MANGAS ALONSO J. J. M. Obtencion de aguardiente de sidra mediante alambique con columna de rectificacion = Obtention of cider spirit by distillation in a rectification column. **Alimentaria** 277: 89-93, 1996.

MAIA, A.B.R. Componentes secundários da Aguardente. **STAB, Açúcar Álcool e Subprodutos**, Piracicaba, 12(6): 29-34, 1994.

MAIA, A.B.R.A.; CAMPELO, E.A.P. **Tecnologia da cachaça de alambique**. Belo Horizonte: SEBRAE/MG; SINDBEBIDAS, 129 p, 2005.

MEIRELLES, A.J.A.; WEISS, S.; HERFURTH, H. Ethanol dehydration by extractive distillation. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology** 53 (2): 181 – 188, 1992.

MEIRELLES, A. J. A.; BATISTA, E. A. C.; SCANAVINI, H. F. A.; BATISTA, F. R. M.; CERIANI, R. ; LUZ Jr, L.F.L. Distillation applied to the processing of spirits -

Applications: Obtaining high quality cachaça and other spirits in batch still. In: M. Angela A. Meireles. (Ed.). **Extracting bioactive compounds: theory and applications**. Boca Raton, FL: CRC Press, cap. 3: 75-135, 2009.

NASCIMENTO, R.F.; MARQUES, J.C.; NETO, B.S.L.; KEUKELEIRE, D.; FRANCO, D.W. Qualitative and quantitative high-performance liquid chromatographic analysis of aldehydes in Brazilian sugar cane spirits and other distilled alcoholic beverages. **Journal of Chromatography A**, Amsterdam, 782: 13-23, 1997.

NASCIMENTO, R.F.; CERRONI, J. L.; CARDOSO, D.R.; LIMA NETO, B. S.; FRANCO, D.W. Comparação do métodos oficiais de análise e cromatográficos para a determinação dos teores de aldeídos e ácidos em bebidas alcoólicas. **Ciência e Tecnologia dos Alimentos**, São Paulo, 18 (3): 350-355, 1998.

NIST Chemical WebBook: Database. The National Institute of Standards and Technology, USA. Available: <http://webbook.nist.gov/chemistry/name-ser.html>

NYKÄNEN, L.; SUOMALAINEN, H. **Aroma of beer, wine and distilled alcoholic beverages**. Berlin: Akademic – Verlag, 413p, 1983.

NYKÄNEN, L. Formation and occurrence of flavour compounds in wine and distilled alcoholic beverages. **American Journal of Enology and Viticulture**, Davis, 37(1): 84-96, 1986.

NYKÄNEN, L.; NYKÄNEN, I. Distilled beverages. In: MAARSE, H. (Ed.) **Volatile Compounds in food and beverages**. New York: Marcel Dekker, INC., 548-580, 1991.

OLIVEIRA, E. S. **Características Fermentativas, Formação de Compostos Voláteis e Qualidade da Aguardente de Cana obtida por Linhagens de Leveduras Isoladas de Destilarias Artesanais**. Tese (Doutorado em Tecnologia de Alimentos) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2001.

OLIVEIRA, E.S.; CARDELLO, H.M.A.B.; JERONIMO, E.M; SOUZA, E.L.R.; SERRA, G.E. The influence of different yeasts on the fermentation, composition and sensory quality of cachaça. **World Journal of Microbiology & Biotechnology**, 21: 707-715, 2005.

OSÓRIO, D.; PÉREZ-CORREA, R.; BELANCIC, A.; AGOSIN, E. Rigorous dynamic modeling and simulation of wine distillations. **Food Control**, Elsevier Publisher, 15: 515 – 521, 2004.

OSÓRIO, D.; PÉREZ-CORREA, J. R.; BIEGLER, L.T.; AGOSIN, E. Wine Distillates: Practical operating recipe formulation for stills. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, 53: 6326 – 6331, 2005.

PBDAC – Programa Brasileiro de Desenvolvimento da Cachaça. Disponível em: <http://www.cachacadobrasil.com.br/br/index.htm>. Acesso em Agosto de 2006.

PERRY, J.H. **Perry's Chemical Engineers' Handbook**. McGraw-Hill, New York, NY, 1997.

PETZOLD, L.R.; A.C. HINDMARSH, A. C. LSODAR: Livermore solver of ordinary differential equations with automatic method switching and root finding, **Computing and Mathematics Research Division**, 1-316 Lawrence Livermore National Laboratory, Livermore, CA, USA, 1987.

PIGGOTT, J.R.; CONNER, J.M. Whiskies. In: LEA, A.G.H.; PIGGOTT, J.R. (Ed.). **Fermented beverage production**. 2nd ed. New York: Klumer Academic/Plenum Publishers, cap. 11: 239-262, 2003.

REID, R.C.; PRAUSNITZ, J.M.; POLING, B.E. **The properties of gases & liquids**. 4th ed., McGraw-Hill, 2001.

RENON, H.; PRAUSNITZ, J.M. Local composition in thermodynamic excess functions for liquid mixtures. **AIChE Journal**, 14: 135 – 144, 1968.

RODRÍGUEZ, R.; MANGAS, J. Obtención de aguardiente de sidra mediante alambique com columna de rectificación. **Alimentaria**, 277: 89 – 93, 1996.

SCANAVINI, H.F.A.; CERIANI, R.; CASSINI, C.E.B.; MAUGERI FILHO, F.; MEIRELLES, A.J.A. Computer Simulation Of a Batch Still For Cachaça Production. In: ENPROMER, 4^o, 2005, Angra dos Reis. **Anais**. Rio de Janeiro, UFRJ, 2005, CD-ROM.

SCANAVINI, H.F.A. **Destilação em batelada do aroma natural de caju e óleo essencial de manjeriço: investigação via simulação computacional**. Campinas, 2006. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2006.

SCANAVINI, H.F.A.; CERIANI, R.; CASSINI, C.E.B.; SOUZA, E.L.R.; MAUGERI FILHO, F.; MEIRELLES, A.J.A. Cachaça Production in a Lab-Scale Alembic: Modeling and Computational Simulation. **Journal of Food Process Engineering**, in press, 2009.

SCHWATZER, P.A., **Handbook of Separation Techniques for Chemical Engineers**, 2nded., McGraw-Hill, New York, 1988.

SOUZA, P. A. **Produção de aguardentes de cana de açúcar por dupla destilação em alambique retificador**. Piracicaba, 2009. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) – Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2009.

TORRES, M.B.R. **Predição da pressão de vapor e equilíbrio líquido-vapor de ácidos e ésteres graxos usando UNIFAC**. 1996, 93p. Tese (Mestrado em Engenharia de Alimentos) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1996.

TORRES, M. B. R. ; Meirelles, A. J. A. . Prediction of Fatty Acids and Fatty Esters Vapour Pressure and of Vapour-Liquid Equilibrium Using UNIFAC. In: 7th International Congress on Engineering and Food, London. Proceedings Engineering & Food at ICEF 7, 1997. v. Suppl.. p. SA35-SA38, 1997.

TU, C.H.; LIU, C.P. Group-Contribution estimation of the enthalpy of vaporization of organic compounds. **Fluid Phase Equilibria** 121 (1-2): 45-65, 1996.

VALDERRAMA, J.O.; PIZARRO, C.; ROJAS, R. Equilibrio líquido – vapor en mezclas complejas para la simulación de la destilación de mostos y vinos. **Alimentaria – Revista de Tecnología y Higiene de los Alimentos**, España, 39 (334): 151 – 156, 2006.

WALAS, S.M. **Phase Equilibria in Chemical Engineering**. Butterworth-Heinemann, New York, 1985.

YOKOYA, F. **Fabricação de Aguardente de Cana**. Série Fermentações Industriais, Campinas, nº 2, 92p, 1995.

ZOCCA, F.; LOMOLINO, G.; CURIONI, A.; SPETTOLI, P.; LANTE, A. Detection of pectinmethylesterase activity in presence of methanol during grape pomace storage. **Food Chemistry**, 102: 59 – 65, 2007.

ANEXO I – Tabelas com Resultados dos Experimentos com Vinho Alcoólico

Nas composições apresentadas aqui os teores dos compostos minoritários no vinho foram avaliados por balanço de massa, considerando as análises cromatográficas das frações cabeça, coração, cauda e vinhaça.

Tabela 39 – Composição no Experimento n°01

Composto	Vinho	Cabeça	Coração	Cauda	Vinhaça
Graduação Alcoólica (% v/v)	9,8	61,1	47,8	28,2	1,4
Acidez Volátil ^a	36,1	28,1	35,9	76	8,6
Acetaldeído ^a	12,0	26,7	12,9	NA	NA
Acetato de etila ^a	11,5	44,6	11,1	NA	NA
Metanol ^a	0,0002	NA	NA	0,003	NA
N-propanol ^a	23,7	15,5	26,7	16,1	NA
Isobutanol ^a	60,8	61,8	69,1	11,8	NA
Álcool Isoamílico ^a	124,8	128,2	142,1	20,1	NA

^a em mg / 100 mL AA

Tabela 40 – Composição no Experimento n°02

Composto	Vinho	Cabeça	Coração	Cauda	Vinhaça
Graduação Alcoólica (% v/v)	10,05	61,2	47,3	28,1	1,4
Acidez Volátil ^a	0,000105	NA	NA	0,002	NA
Acetaldeído ^a	20,2	13,5	23,4	15,1	NA
Acetato de etila ^a	53,5	55,7	62,4	13	NA
Metanol ^a	89,3	93,4	104,4	18,2	NA
N-propanol ^a	10,9	41	11	1,3	NA
Isobutanol ^a	8,2	18,7	9,1	NA	NA
Álcool Isoamílico ^a	73,6	32,7	75,5	203,4	8,6

^a em mg / 100 mL AA

Nos dias dos experimentos, a temperatura ambiente medida foi de 25,2 °C.

ANEXO II – Tabelas com Resultados obtidos nos Experimentos com Água e Etanol: densidades e Q

Tabela 41 – Densidades medidas durante experimentos com etanol

Amostra	Densidade (g/cm ³)	
	Sem isolamento	Com isolamento
1	0,80674	0,80621
	0,80679	0,80621
	0,80675	0,80621
2	0,80671	0,80558
	0,80673	0,80558
	0,80671	0,80558
3	0,80680	0,80559
	0,80681	0,80558
	0,80681	0,80558
4	0,80691	0,80563
	0,80690	0,80563
	0,80691	0,80562
5	nd	0,80570
	nd	0,80570
	nd	0,80571
6	nd	0,80586
	nd	0,80590
	nd	0,80591

Tabela 42 – Densidades médias e teores alcoólicos

Amostra	Sem isolamento		Com isolamento	
	Densidade média (g/cm ³)	Teor alcoólico (% v/v)	Densidade média (g/cm ³)	Teor alcoólico (% v/v)
1	0,80676	96,07	0,80621	96,22
2	0,80672	96,09	0,80558	96,39
3	0,80681	96,06	0,80558	96,39
4	0,80691	96,03	0,80563	96,38
5	nd	nd	0,80570	96,36
6	nd	nd	0,80589	96,31

Tabela 43 - Valores de Q_{com} e Q_{sem} obtidos nos experimentos com água

Amostra	Q_{com} (W)	Q_{sem} (W)	Amostra	Q_{com} (W)	Q_{sem} (W)	Amostra	Q_{com} (W)	Q_{sem} (W)
1	582,00	384,83	35	463,22	338,88	69	482,93	338,88
2	453,96	338,88	36	527,86	391,47	70	463,22	333,90
3	472,87	349,31	37	482,93	354,77	71	527,86	360,40
4	463,22	344,02	38	472,87	338,88	72	482,93	354,77
5	463,22	329,06	39	482,93	349,31	73	463,22	344,02
6	508,16	378,42	40	463,22	333,90	74	482,93	354,77
7	472,87	349,31	41	540,43	391,47	75	482,93	329,06
8	463,22	338,88	42	472,87	338,88	76	515,86	384,83
9	482,93	349,31	43	472,87	354,77	77	482,93	344,02
10	493,43	333,90	44	472,87	344,02	78	482,93	344,02
11	515,86	384,83	45	472,87	344,02	79	482,93	338,88
12	472,87	360,40	46	540,43	384,83	80	482,93	344,02
13	482,93	349,31	47	472,87	349,31	81	504,40	378,42
14	472,87	338,88	48	463,22	349,31	82	493,43	360,40
15	472,87	324,36	49	493,43	333,90	83	472,87	354,77
16	527,86	384,83	50	472,87	333,90	84	472,87	338,88
17	472,87	366,21	51	540,43	398,34	85	482,93	338,88
18	472,87	338,88	52	463,22	349,31	86	527,86	384,83
19	482,93	338,88	53	493,43	333,90	87	472,87	349,31
20	472,87	333,90	54	472,87	354,77	88	482,93	338,88
21	527,86	391,47	55	472,87	344,02	89	482,93	338,88
22	472,87	354,77	56	540,43	366,21	90	463,22	344,02
23	482,93	344,02	57	482,93	349,31	91	527,86	391,47
24	472,87	333,90	58	453,96	344,02	92	482,93	344,02
25	472,87	354,77	59	482,93	333,90	93	472,87	338,88
26	527,86	391,47	60	504,40	338,88	94	482,93	344,02
27	482,93	344,02	61	504,40	372,21	95	472,87	344,02
28	472,87	333,90	62	493,43	344,02	96	527,86	372,21
29	482,93	344,02	63	482,93	338,88	97	472,87	338,88
30	463,22	338,88	64	472,87	349,31	98	482,93	338,88
31	527,86	384,83	65	482,93	349,31	99	482,93	344,02
32	482,93	338,88	66	515,86	378,42	100	472,87	344,02
33	472,87	354,77	67	482,93	344,02	$Q_{médio}$	486,91	351,34
34	482,93	349,31	68	482,93	338,88	Desvio	23,45	17,78
						UA_{aparente}	4,84	3,49

Tabela 44 - Valores de Q_{com} e Q_{sem} obtidos nos experimentos com etanol

Amostra	Q_{com} (W)	Q_{sem} (W)	Amostra	Q_{com} (W)	Q_{sem} (W)	Amostra	Q_{com} (W)	Q_{sem} (W)
1	437,98	425,22	41	531,83	437,73	81	513,49	465,08
2	451,25	450,99	42	531,83	496,09	82	496,37	496,09
3	465,35	437,73	43	513,49	465,08	83	531,83	465,08
4	480,36	465,08	44	531,83	496,09	84	531,83	496,09
5	496,37	465,08	45	531,83	480,09	85	496,37	465,08
6	496,37	437,73	46	513,49	480,09	86	513,49	513,20
7	496,37	465,08	47	531,83	465,08	87	531,83	480,09
8	496,37	465,08	48	531,83	496,09	88	496,37	496,09
9	531,83	465,08	49	513,49	480,09	89	531,83	496,09
10	496,37	480,09	50	531,83	465,08	90	513,49	480,09
11	496,37	480,09	51	531,83	480,09	91	496,37	437,73
12	531,83	496,09	52	513,49	480,09	92	531,83	513,20
13	513,49	513,20	53	496,37	496,09	93	513,49	465,08
14	513,49	465,08	54	551,53	496,09	94	496,37	465,08
15	531,83	465,08	55	513,49	480,09	95	551,53	496,09
16	513,49	531,53	56	496,37	413,41	96	513,49	496,09
17	513,49	496,09	57	531,83	531,53	97	496,37	465,08
18	531,83	413,41	58	531,83	465,08	98	531,83	496,09
19	496,37	513,20	59	496,37	465,08	99	513,49	480,09
20	513,49	480,09	60	531,83	496,09	100	496,37	437,73
21	496,37	531,53	61	513,49	465,08	101	531,83	496,09
22	531,83	450,99	62	531,83	465,08	102	513,49	480,09
23	513,49	496,09	63	531,83	480,09	103	496,37	437,73
24	531,83	437,73	64	531,83	496,09	104	531,83	496,09
25	513,49	487,96	65	465,35	465,08	105	513,49	496,09
26	496,37	572,41	66	531,83	496,09	106	496,37	413,41
27	531,83	450,99	67	513,49	480,09	107	531,83	496,09
28	513,49	465,08	68	531,83	465,08	108	513,49	480,09
29	496,37	465,08	69	531,83	496,09	109	531,83	465,08
30	513,49	496,09	70	513,49	465,08	110	513,49	496,09
31	531,83	480,09	71	496,37	465,08	111	513,49	496,09
32	496,37	465,08	72	531,83	496,09	112	531,83	465,08
33	531,83	480,09	73	513,49	496,09	113	513,49	480,09
34	513,49	480,09	74	531,83	437,73	114	531,83	480,09
35	496,37	496,09	75	531,83	513,20	115	531,83	465,08
36	513,49	465,08	76	513,49	496,09	116	513,49	480,09
37	513,49	480,09	77	496,37	465,08	117	513,49	496,09
38	531,83	437,73	78	522,50	480,09	118	496,37	437,73
39	531,83	496,09	79	496,37	465,08	Q_{médio}	514,88	477,30
40	513,49	480,09	80	531,83	480,09	Desvio	18,81	25,07
						UA_{aparente}	4,07	3,77

ANEXO III – Resultados dos Experimentos M₁, M₂, M₃ e M₄

Tabela 45 – Resultados do Experimento M₁

Tempo (s)	Vazão (mL/s)	$\rho_{\text{média}}$ (g/mL)	Teor de Álcool (%v/v)	X_{etanol}	PM _{médio} (g/gmol)	V (gmol/s)	T (°C)	Hv _{médio} (J/kmol)	Q (W)	UA (W/ °C)
177	0,3333	0,907	60,98	0,307	26,58	0,0114	88,6	4,024x10 ⁷	457,64	4,22
335	0,3333	0,918	55,77	0,265	25,41	0,0120	89,0	4,037x10 ⁷	486,33	4,50
496	0,3125	0,921	54,64	0,256	25,18	0,0114	89,2	4,039x10 ⁷	461,60	4,28
660	0,3030	0,923	53,78	0,250	25,00	0,0112	89,4	4,040x10 ⁷	451,79	4,20
825	0,3030	0,925	52,80	0,243	24,80	0,0113	89,6	4,042x10 ⁷	456,50	4,25
991	0,2985	0,927	51,78	0,236	24,60	0,0112	89,7	4,043x10 ⁷	454,56	4,24
1158	0,2985	0,929	50,80	0,229	24,41	0,0114	89,9	4,044x10 ⁷	459,18	4,29
1328	0,2857	0,931	49,79	0,222	24,22	0,0110	90,2	4,045x10 ⁷	444,01	4,16
1499	0,2899	0,933	48,66	0,215	24,02	0,0113	90,5	4,046x10 ⁷	455,52	4,28
1673	0,2857	0,935	47,54	0,208	23,82	0,0112	90,7	4,048x10 ⁷	454,03	4,27
1849	0,2778	0,937	46,39	0,201	23,61	0,0110	90,9	4,050x10 ⁷	446,37	4,21
2025	0,2817	0,939	45,20	0,193	23,41	0,0113	91,0	4,052x10 ⁷	457,86	4,32
2206	0,2740	0,941	43,96	0,186	23,21	0,0111	91,2	4,053x10 ⁷	450,53	4,26
2389	0,2632	0,944	42,70	0,179	23,00	0,0108	91,4	4,055x10 ⁷	437,83	4,14
2574	0,2632	0,946	41,32	0,171	22,78	0,0109	91,7	4,056x10 ⁷	443,21	4,21
2760	0,2632	0,948	39,98	0,163	22,57	0,0111	91,8	4,058x10 ⁷	448,54	4,26
2948	0,2597	0,950	38,56	0,156	22,36	0,0110	92,1	4,059x10 ⁷	448,21	4,27
3139	0,2597	0,953	37,05	0,148	22,14	0,0112	92,3	4,061x10 ⁷	453,99	4,34
3332	0,2564	0,955	35,58	0,140	21,92	0,0112	92,5	4,063x10 ⁷	453,75	4,34
3527	0,2500	0,957	34,16	0,133	21,72	0,0110	92,7	4,065x10 ⁷	447,58	4,29
3724	0,2500	0,959	32,59	0,125	21,51	0,0111	92,9	4,067x10 ⁷	453,21	4,35
3925	0,2410	0,961	31,08	0,118	21,31	0,0109	93,1	4,068x10 ⁷	442,05	4,25
4128	0,2439	0,963	29,48	0,111	21,10	0,0111	93,3	4,070x10 ⁷	452,91	4,37
4333	0,2381	0,965	27,93	0,104	20,91	0,0110	93,4	4,072x10 ⁷	447,37	4,32
4538	0,2439	0,967	26,40	0,097	20,72	0,0114	93,8	4,072x10 ⁷	463,36	4,49
4747	0,2326	0,968	24,85	0,090	20,53	0,0110	93,9	4,074x10 ⁷	446,88	4,33
4956	0,2326	0,970	23,36	0,084	20,35	0,0111	94,1	4,076x10 ⁷	451,68	4,39
5166	0,2353	0,972	21,85	0,078	20,18	0,0113	94,1	4,078x10 ⁷	462,05	4,49
5377	0,2353	0,973	20,42	0,072	20,02	0,0114	94,2	4,080x10 ⁷	466,73	4,54
5592	0,2247	0,975	18,91	0,066	19,85	0,0110	94,3	4,082x10 ⁷	450,45	4,39
5807	0,2299	0,976	17,61	0,061	19,71	0,0114	94,6	4,082x10 ⁷	464,80	4,54
6026	0,2222	0,978	16,27	0,056	19,57	0,0111	94,7	4,084x10 ⁷	453,42	4,43
6244	0,2273	0,979	14,91	0,051	19,42	0,0115	94,8	4,085x10 ⁷	468,09	4,58
6466	0,2198	0,980	13,70	0,046	19,29	0,0112	95,0	4,086x10 ⁷	456,33	4,47
6689	0,2174	0,982	12,54	0,042	19,18	0,0111	95,0	4,087x10 ⁷	454,93	4,46
6912	0,2174	0,983	11,43	0,038	19,06	0,0112	95,1	4,088x10 ⁷	458,27	4,50
7138	0,2174	0,984	10,40	0,034	18,96	0,0113	95,2	4,089x10 ⁷	461,39	4,53
7364	0,2198	0,985	9,43	0,031	18,87	0,0115	95,3	4,090x10 ⁷	469,54	4,62
7591	0,2198	0,987	8,51	0,028	18,78	0,0115	95,4	4,091x10 ⁷	472,32	4,65
7820	0,2128	0,988	7,69	0,025	18,70	0,0112	95,4	4,092x10 ⁷	459,76	4,53

Tabela 46 – Resultados do Experimento M₂

Tempo (s)	Vazão (mL/s)	$\rho_{\text{média}}$ (g/mL)	Teor de Álcool (% v/v)	x_{etanol}	$PM_{\text{médio}}$ (g/gmol)	V (gmol/s)	T (°C)	$Hv_{\text{médio}}$ (J/kmol)	Q (W)	UA (W/ °C)
350	0,2778	0,917	56,60	0,271	25,59	0,0100	90,2	4,028x10 ⁷	400,81	3,75
683	0,2941	0,925	52,54	0,241	24,75	0,0110	90,7	4,036x10 ⁷	443,74	4,17
1020	0,2857	0,929	50,56	0,228	24,37	0,0109	91,1	4,039x10 ⁷	439,93	4,15
1361	0,2857	0,933	48,49	0,214	23,99	0,0111	91,4	4,042x10 ⁷	449,22	4,26
1712	0,2778	0,938	45,99	0,198	23,55	0,0111	91,8	4,045x10 ⁷	447,52	4,26
2073	0,2703	0,941	43,96	0,186	23,21	0,0110	92,2	4,048x10 ⁷	443,82	4,24
2441	0,2564	0,946	41,41	0,171	22,79	0,0106	92,8	4,050x10 ⁷	430,91	4,13
2815	0,2564	0,950	38,48	0,155	22,35	0,0109	92,8	4,056x10 ⁷	442,38	4,24
3197	0,2703	0,954	36,00	0,142	21,98	0,0117	93,5	4,057x10 ⁷	475,99	4,60
3590	0,2500	0,958	33,21	0,128	21,60	0,0111	94,0	4,060x10 ⁷	450,31	4,37
3989	0,2500	0,962	30,18	0,114	21,19	0,0113	94,5	4,063x10 ⁷	461,07	4,50
4398	0,2381	0,966	27,19	0,101	20,81	0,0110	94,8	4,066x10 ⁷	449,17	4,39
4817	0,2326	0,969	24,24	0,088	20,46	0,0110	95,1	4,069x10 ⁷	448,22	4,40
5245	0,2273	0,972	21,28	0,076	20,11	0,0110	95,5	4,072x10 ⁷	447,33	4,41
5676	0,2174	0,975	18,47	0,064	19,80	0,0107	95,8	4,075x10 ⁷	436,31	4,31
6116	0,2222	0,978	15,80	0,054	19,51	0,0111	96,1	4,077x10 ⁷	454,15	4,50
6559	0,2222	0,981	13,39	0,045	19,26	0,0113	96,1	4,081x10 ⁷	461,73	4,58
7011	0,2128	0,983	11,21	0,037	19,04	0,0110	96,5	4,082x10 ⁷	448,50	4,46
7467	0,2041	0,986	9,26	0,030	18,85	0,0107	96,6	4,084x10 ⁷	435,80	4,34
7925	0,2041	0,988	7,55	0,025	18,69	0,0108	96,9	4,085x10 ⁷	440,71	4,40

Tabela 47 – Resultados do Experimento M₃

Tempo (s)	Vazão (mL/s)	$\rho_{\text{média}}$ (g/mL)	Teor de Álcool (% v/v)	x_{etanol}	$PM_{\text{médio}}$ (g/gmol)	V (gmol/s)	T (°C)	$Hv_{\text{médio}}$ (J/kmol)	Q (W)	UA (W/ °C)
352	0,2941	0,917	56,41	0,270	25,55	0,0106	90,3	4,028x10 ⁷	425,22	3,99
689	0,2941	0,925	52,34	0,240	24,71	0,0110	90,7	4,037x10 ⁷	444,64	4,18
1029	0,2857	0,929	50,38	0,226	24,34	0,0109	91,2	4,039x10 ⁷	440,69	4,16
1379	0,2778	0,933	48,32	0,213	23,96	0,0108	91,4	4,042x10 ⁷	437,50	4,14
1736	0,2778	0,937	46,13	0,199	23,57	0,0110	91,9	4,045x10 ⁷	446,89	4,25
2100	0,2703	0,942	43,75	0,185	23,17	0,0110	92,3	4,048x10 ⁷	444,69	4,25
2474	0,2564	0,946	41,23	0,170	22,77	0,0107	92,7	4,051x10 ⁷	431,66	4,14
2855	0,2564	0,950	38,58	0,156	22,36	0,0109	93,1	4,055x10 ⁷	441,85	4,25
3242	0,2439	0,954	35,86	0,142	21,96	0,0106	93,5	4,057x10 ⁷	430,06	4,16
3638	0,2500	0,958	32,99	0,127	21,56	0,0111	94,0	4,060x10 ⁷	451,14	4,38
4044	0,2381	0,962	30,08	0,114	21,18	0,0108	93,8	4,066x10 ⁷	439,78	4,26
4454	0,2439	0,966	27,13	0,100	20,81	0,0113	94,4	4,068x10 ⁷	460,50	4,49
4875	0,2381	0,969	24,23	0,088	20,46	0,0113	94,9	4,071x10 ⁷	459,13	4,50
5303	0,2273	0,972	21,44	0,076	20,13	0,0110	95,5	4,072x10 ⁷	446,78	4,40
5738	0,2174	0,975	18,64	0,065	19,82	0,0107	95,8	4,075x10 ⁷	435,77	4,31
6179	0,2174	0,978	16,07	0,055	19,54	0,0109	96,0	4,078x10 ⁷	443,51	4,39
6629	0,2174	0,980	13,68	0,046	19,29	0,0110	96,2	4,080x10 ⁷	450,81	4,47
7082	0,2041	0,983	11,46	0,038	19,07	0,0105	96,5	4,082x10 ⁷	429,47	4,27
7540	0,2128	0,985	9,54	0,031	18,88	0,0111	96,6	4,084x10 ⁷	453,55	4,52
8001	0,2083	0,987	7,81	0,025	18,71	0,0110	96,7	4,086x10 ⁷	449,19	4,48

Tabela 48 – Resultados do Experimento M₄

Tempo (s)	Vazão (mL/s)	ρ média (g/m L)	Teor de Álcool (% v/v)	x_{etanol}	PM_{médio} (g/gmol)	V (gmol/s)	T (°C)	H_V médio (J/kmol)	Q (W)	UA (W/ °C)
365	0,2941	0,918	56,10	0,267	25,48	0,0106	90,3	4,029x10 ⁷	426,75	4,22
705	0,2941	0,926	52,01	0,237	24,65	0,0111	90,7	4,037x10 ⁷	446,21	4,41
1052	0,2778	0,930	50,01	0,224	24,27	0,0106	91,2	4,040x10 ⁷	430,13	4,26
1406	0,2778	0,934	47,92	0,210	23,89	0,0109	91,5	4,043x10 ⁷	439,17	4,36
1770	0,2703	0,938	45,65	0,196	23,49	0,0108	92,0	4,045x10 ⁷	436,78	4,35
2139	0,2632	0,943	43,24	0,182	23,08	0,0107	92,3	4,049x10 ⁷	435,09	4,34
2518	0,2500	0,947	40,67	0,167	22,68	0,0104	92,8	4,052x10 ⁷	422,96	4,23
2906	0,2500	0,951	37,97	0,153	22,27	0,0107	93,2	4,055x10 ⁷	433,04	4,34
3303	0,2500	0,955	35,15	0,138	21,86	0,0109	93,6	4,058x10 ⁷	443,35	4,46
3704	0,2439	0,959	32,32	0,124	21,47	0,0109	94,1	4,061x10 ⁷	442,47	4,46
4115	0,2381	0,963	29,34	0,110	21,09	0,0109	94,5	4,064x10 ⁷	441,96	4,47
4533	0,2273	0,967	26,39	0,097	20,72	0,0106	94,9	4,067x10 ⁷	431,29	4,37
4956	0,2326	0,970	23,47	0,085	20,37	0,0111	95,1	4,071x10 ⁷	450,79	4,57
5389	0,2273	0,973	20,62	0,073	20,04	0,0110	95,5	4,073x10 ⁷	449,46	4,57
5827	0,2222	0,976	17,85	0,062	19,73	0,0110	95,8	4,076x10 ⁷	447,93	4,56
6271	0,2174	0,979	15,30	0,052	19,46	0,0109	96,1	4,078x10 ⁷	445,82	4,55
6723	0,2222	0,981	12,98	0,044	19,22	0,0113	96,4	4,080x10 ⁷	462,88	4,73
7180	0,2083	0,984	10,89	0,036	19,01	0,0108	96,6	4,082x10 ⁷	440,03	4,50
7641	0,2128	0,986	9,01	0,030	18,83	0,0111	96,7	4,084x10 ⁷	455,09	4,65
8109	0,2083	0,988	7,33	0,024	18,66	0,0110	96,9	4,085x10 ⁷	450,58	4,61

ANEXO IV – Composição e desvios dos Experimentos M₁, M₂, M₃ e M₄

Tabela 49 – Composição, em fração mássica, e desvios do Acetaldeído e Acetato de etila, em M₁

Am,	Acetaldeído					Acetato de etila				
	EXP	SIM ₁	Desvio	SIM ₂	Desvio	EXP	SIM ₁	Desvio	SIM ₂	Desvio
1	1,73x10 ⁻⁴	2,72x10 ⁻⁴	57,25	2,72x10 ⁻⁴	56,99	1,41x10 ⁻³	1,16x10 ⁻³	17,46	1,22x10 ⁻³	13,56
2	1,56x10 ⁻⁴	2,24x10 ⁻⁴	43,45	2,27x10 ⁻⁴	44,88	1,12x10 ⁻³	9,08x10 ⁻⁴	18,90	9,52x10 ⁻⁴	15,04
3	1,22x10 ⁻⁴	1,86x10 ⁻⁴	52,20	1,90x10 ⁻⁴	55,72	7,21x10 ⁻⁴	7,14x10 ⁻⁴	1,04	7,50x10 ⁻⁴	3,96
4	9,36x10 ⁻⁵	1,53x10 ⁻⁴	63,86	1,58x10 ⁻⁴	68,82	4,63x10 ⁻⁴	5,59x10 ⁻⁴	20,85	5,84x10 ⁻⁴	26,23
5	7,46x10 ⁻⁵	1,26x10 ⁻⁴	69,12	1,31x10 ⁻⁴	75,39	3,42x10 ⁻⁴	4,35x10 ⁻⁴	27,23	4,51x10 ⁻⁴	31,99
6	5,49x10 ⁻⁵	1,03x10 ⁻⁴	87,87	1,08x10 ⁻⁴	96,38	1,79x10 ⁻⁴	3,34x10 ⁻⁴	86,93	3,45x10 ⁻⁴	92,87
7	4,84x10 ⁻⁵	8,36x10 ⁻⁵	72,96	8,83x10 ⁻⁵	82,50	1,15x10 ⁻⁴	2,55x10 ⁻⁴	121,84	2,62x10 ⁻⁴	127,95
8	3,81x10 ⁻⁵	6,75x10 ⁻⁵	77,25	7,18x10 ⁻⁵	88,52	7,84x10 ⁻⁵	1,92x10 ⁻⁴	145,61	1,97x10 ⁻⁴	150,77
9	3,14x10 ⁻⁵	5,42x10 ⁻⁵	72,42	5,81x10 ⁻⁵	84,80	5,44x10 ⁻⁵	1,44x10 ⁻⁴	164,61	1,46x10 ⁻⁴	168,18
10	2,51x10 ⁻⁵	4,30x10 ⁻⁵	71,28	4,66x10 ⁻⁵	85,68	4,13x10 ⁻⁵	1,06x10 ⁻⁴	156,67	1,07x10 ⁻⁴	159,26
11	2,00x10 ⁻⁵	3,39x10 ⁻⁵	69,84	3,71x10 ⁻⁵	86,01	3,13x10 ⁻⁵	7,73x10 ⁻⁵	147,11	7,77x10 ⁻⁵	148,23
12	1,60x10 ⁻⁵	2,65x10 ⁻⁵	65,45	2,94x10 ⁻⁵	83,39	ND	5,57x10 ⁻⁵	ND	5,57x10 ⁻⁵	ND
13	1,30x10 ⁻⁵	2,05x10 ⁻⁵	57,69	2,31x10 ⁻⁵	77,37	ND	3,95x10 ⁻⁵	ND	3,95x10 ⁻⁵	ND
14	1,11x10 ⁻⁵	1,58x10 ⁻⁵	41,65	1,79x10 ⁻⁵	60,96	ND	2,77x10 ⁻⁵	ND	2,75x10 ⁻⁵	ND
15	9,54x10 ⁻⁶	1,20x10 ⁻⁵	26,07	1,38x10 ⁻⁵	44,51	ND	1,93x10 ⁻⁵	ND	1,89x10 ⁻⁵	ND
16	8,49x10 ⁻⁶	9,07x10 ⁻⁶	6,87	1,05x10 ⁻⁵	24,13	ND	1,32x10 ⁻⁵	ND	1,28x10 ⁻⁵	ND
17	ND	6,76x10 ⁻⁶	ND	7,98x10 ⁻⁶	ND	ND	8,85x10 ⁻⁶	ND	8,61x10 ⁻⁶	ND
18	ND	4,97x10 ⁻⁶	ND	5,99x10 ⁻⁶	ND	ND	5,84x10 ⁻⁶	ND	5,68x10 ⁻⁶	ND
19	ND	3,61x10 ⁻⁶	ND	4,44x10 ⁻⁶	ND	ND	3,78x10 ⁻⁶	ND	3,69x10 ⁻⁶	ND
20	ND	2,59x10 ⁻⁶	ND	3,26x10 ⁻⁶	ND	ND	2,41x10 ⁻⁶	ND	2,36x10 ⁻⁶	ND
21	ND	1,84x10 ⁻⁶	ND	2,37x10 ⁻⁶	ND	ND	1,52x10 ⁻⁶	ND	1,49x10 ⁻⁶	ND
22	ND	1,29x10 ⁻⁶	ND	1,70x10 ⁻⁶	ND	ND	9,36x10 ⁻⁷	ND	9,21x10 ⁻⁷	ND
23	ND	8,90x10 ⁻⁷	ND	1,20x10 ⁻⁶	ND	ND	5,68x10 ⁻⁷	ND	5,59x10 ⁻⁷	ND
24	ND	6,05x10 ⁻⁷	ND	8,43x10 ⁻⁷	ND	ND	3,37x10 ⁻⁷	ND	3,34x10 ⁻⁷	ND
25	ND	4,04x10 ⁻⁷	ND	5,84x10 ⁻⁷	ND	ND	1,96x10 ⁻⁷	ND	1,97x10 ⁻⁷	ND
26	ND	2,66x10 ⁻⁷	ND	3,99x10 ⁻⁷	ND	ND	1,12x10 ⁻⁷	ND	1,14x10 ⁻⁷	ND
27	ND	1,74x10 ⁻⁷	ND	2,69x10 ⁻⁷	ND	ND	6,33x10 ⁻⁸	ND	6,47x10 ⁻⁸	ND
28	ND	1,11x10 ⁻⁷	ND	1,80x10 ⁻⁷	ND	ND	3,50x10 ⁻⁸	ND	3,63x10 ⁻⁸	ND
29	ND	6,98x10 ⁻⁸	ND	1,19x10 ⁻⁷	ND	ND	1,88x10 ⁻⁸	ND	2,01x10 ⁻⁸	ND
30	ND	4,33x10 ⁻⁸	ND	7,74x10 ⁻⁸	ND	ND	1,00x10 ⁻⁸	ND	1,09x10 ⁻⁸	ND
31	ND	2,65x10 ⁻⁸	ND	4,96x10 ⁻⁸	ND	ND	5,23x10 ⁻⁹	ND	5,82x10 ⁻⁹	ND
32	ND	1,58x10 ⁻⁸	ND	3,13x10 ⁻⁸	ND	ND	2,67x10 ⁻⁹	ND	3,04x10 ⁻⁹	ND
33	ND	9,34x10 ⁻⁹	ND	1,95x10 ⁻⁸	ND	ND	1,34x10 ⁻⁹	ND	1,56x10 ⁻⁹	ND
34	ND	5,41x10 ⁻⁹	ND	1,20x10 ⁻⁸	ND	ND	6,59x10 ⁻¹⁰	ND	7,91x10 ⁻¹⁰	ND
35	ND	3,10x10 ⁻⁹	ND	7,26x10 ⁻⁹	ND	ND	3,21x10 ⁻¹⁰	ND	3,92x10 ⁻¹⁰	ND
36	ND	1,75x10 ⁻⁹	ND	4,33x10 ⁻⁹	ND	ND	1,54x10 ⁻¹⁰	ND	1,92x10 ⁻¹⁰	ND
37	ND	9,70x10 ⁻¹⁰	ND	2,55x10 ⁻⁹	ND	ND	7,24x10 ⁻¹¹	ND	9,22x10 ⁻¹¹	ND
38	ND	5,26x10 ⁻¹⁰	ND	1,48x10 ⁻⁹	ND	ND	3,31x10 ⁻¹¹	ND	4,35x10 ⁻¹¹	ND
39	ND	2,79x10 ⁻¹⁰	ND	8,49x10 ⁻¹⁰	ND	ND	1,48x10 ⁻¹¹	ND	2,03x10 ⁻¹¹	ND
40	ND	1,46x10 ⁻¹⁰	ND	4,79x10 ⁻¹⁰	ND	ND	6,54x10 ⁻¹²	ND	9,29x10 ⁻¹²	ND
Média			58,45		69,75			82,57		85,28

Tabela 50 - Composição, em fração mássica, e desvios do n-propanol e Isobutanol, em M_1

Am,	n-propanol					Isobutanol				
	EXP	SIM ₁	Desvio	SIM ₂	Desvio	EXP	SIM ₁	Desvio	SIM ₂	Desvio
1	6,77x10 ⁻⁴	7,14x10 ⁻⁴	5,38	7,14x10 ⁻⁴	5,41	1,19x10 ⁻³	1,03x10 ⁻³	13,46	1,03x10 ⁻³	13,44
2	6,15x10 ⁻⁴	6,96x10 ⁻⁴	13,16	6,97x10 ⁻⁴	13,36	1,06x10 ⁻³	9,90x10 ⁻⁴	6,78	9,93x10 ⁻⁴	6,53
3	5,90x10 ⁻⁴	6,78x10 ⁻⁴	14,99	6,81x10 ⁻⁴	15,39	9,72x10 ⁻⁴	9,49x10 ⁻⁴	2,29	9,54x10 ⁻⁴	1,76
4	5,64x10 ⁻⁴	6,61x10 ⁻⁴	17,03	6,64x10 ⁻⁴	17,55	8,92x10 ⁻⁴	9,09x10 ⁻⁴	1,91	9,15x10 ⁻⁴	2,63
5	5,55x10 ⁻⁴	6,42x10 ⁻⁴	15,70	6,46x10 ⁻⁴	16,32	8,37x10 ⁻⁴	8,68x10 ⁻⁴	3,73	8,76x10 ⁻⁴	4,62
6	5,26x10 ⁻⁴	6,23x10 ⁻⁴	18,46	6,27x10 ⁻⁴	19,25	7,45x10 ⁻⁴	8,27x10 ⁻⁴	11,05	8,36x10 ⁻⁴	12,21
7	5,21x10 ⁻⁴	6,03x10 ⁻⁴	15,88	6,08x10 ⁻⁴	16,82	7,15x10 ⁻⁴	7,86x10 ⁻⁴	9,84	7,96x10 ⁻⁴	11,25
8	5,09x10 ⁻⁴	5,83x10 ⁻⁴	14,53	5,89x10 ⁻⁴	15,61	6,60x10 ⁻⁴	7,45x10 ⁻⁴	12,89	7,56x10 ⁻⁴	14,58
9	4,94x10 ⁻⁴	5,63x10 ⁻⁴	13,79	5,69x10 ⁻⁴	15,03	6,04x10 ⁻⁴	7,03x10 ⁻⁴	16,53	7,16x10 ⁻⁴	18,53
10	4,72x10 ⁻⁴	5,41x10 ⁻⁴	14,71	5,48x10 ⁻⁴	16,19	5,52x10 ⁻⁴	6,62x10 ⁻⁴	19,91	6,75x10 ⁻⁴	22,36
11	4,53x10 ⁻⁴	5,19x10 ⁻⁴	14,54	5,27x10 ⁻⁴	16,24	4,93x10 ⁻⁴	6,20x10 ⁻⁴	25,85	6,35x10 ⁻⁴	28,80
12	4,33x10 ⁻⁴	4,97x10 ⁻⁴	14,75	5,06x10 ⁻⁴	16,73	4,42x10 ⁻⁴	5,79x10 ⁻⁴	30,91	5,95x10 ⁻⁴	34,48
13	4,08x10 ⁻⁴	4,74x10 ⁻⁴	16,35	4,84x10 ⁻⁴	18,71	3,90x10 ⁻⁴	5,38x10 ⁻⁴	37,84	5,55x10 ⁻⁴	42,25
14	3,90x10 ⁻⁴	4,51x10 ⁻⁴	15,80	4,61x10 ⁻⁴	18,41	3,56x10 ⁻⁴	4,98x10 ⁻⁴	39,79	5,16x10 ⁻⁴	44,77
15	3,68x10 ⁻⁴	4,28x10 ⁻⁴	16,32	4,39x10 ⁻⁴	19,19	3,13x10 ⁻⁴	4,59x10 ⁻⁴	46,55	4,77x10 ⁻⁴	52,27
16	3,48x10 ⁻⁴	4,05x10 ⁻⁴	16,35	4,16x10 ⁻⁴	19,59	2,85x10 ⁻⁴	4,20x10 ⁻⁴	47,59	4,39x10 ⁻⁴	54,09
17	3,26x10 ⁻⁴	3,81x10 ⁻⁴	16,82	3,93x10 ⁻⁴	20,53	2,43x10 ⁻⁴	3,82x10 ⁻⁴	57,43	4,02x10 ⁻⁴	65,34
18	3,07x10 ⁻⁴	3,57x10 ⁻⁴	16,48	3,70x10 ⁻⁴	20,73	2,06x10 ⁻⁴	3,45x10 ⁻⁴	67,53	3,65x10 ⁻⁴	77,27
19	2,90x10 ⁻⁴	3,33x10 ⁻⁴	14,72	3,47x10 ⁻⁴	19,58	1,88x10 ⁻⁴	3,10x10 ⁻⁴	64,73	3,31x10 ⁻⁴	75,90
20	2,67x10 ⁻⁴	3,09x10 ⁻⁴	15,90	3,24x10 ⁻⁴	21,51	1,60x10 ⁻⁴	2,76x10 ⁻⁴	72,49	2,97x10 ⁻⁴	85,92
21	2,48x10 ⁻⁴	2,86x10 ⁻⁴	15,59	3,02x10 ⁻⁴	21,94	1,39x10 ⁻⁴	2,43x10 ⁻⁴	75,38	2,65x10 ⁻⁴	91,01
22	2,25x10 ⁻⁴	2,63x10 ⁻⁴	17,22	2,80x10 ⁻⁴	24,46	1,21x10 ⁻⁴	2,13x10 ⁻⁴	76,36	2,35x10 ⁻⁴	94,15
23	2,10x10 ⁻⁴	2,41x10 ⁻⁴	15,00	2,58x10 ⁻⁴	22,97	1,06x10 ⁻⁴	1,85x10 ⁻⁴	75,13	2,06x10 ⁻⁴	95,12
24	1,93x10 ⁻⁴	2,19x10 ⁻⁴	13,64	2,36x10 ⁻⁴	22,52	9,74x10 ⁻⁵	1,59x10 ⁻⁴	62,75	1,79x10 ⁻⁴	83,92
25	1,75x10 ⁻⁴	1,98x10 ⁻⁴	13,05	2,16x10 ⁻⁴	23,13	8,04x10 ⁻⁵	1,34x10 ⁻⁴	67,23	1,55x10 ⁻⁴	92,30
26	1,55x10 ⁻⁴	1,78x10 ⁻⁴	15,12	1,96x10 ⁻⁴	26,76	7,33x10 ⁻⁵	1,13x10 ⁻⁴	53,57	1,32x10 ⁻⁴	80,03
27	1,44x10 ⁻⁴	1,59x10 ⁻⁴	10,05	1,77x10 ⁻⁴	22,45	6,60x10 ⁻⁵	9,35x10 ⁻⁵	41,72	1,12x10 ⁻⁴	69,23
28	1,31x10 ⁻⁴	1,41x10 ⁻⁴	7,47	1,59x10 ⁻⁴	21,14	5,95x10 ⁻⁵	7,65x10 ⁻⁵	28,72	9,36x10 ⁻⁵	57,32
29	1,17x10 ⁻⁴	1,24x10 ⁻⁴	5,77	1,42x10 ⁻⁴	21,14	5,42x10 ⁻⁵	6,17x10 ⁻⁵	13,81	7,76x10 ⁻⁵	43,14
30	1,10x10 ⁻⁴	1,09x10 ⁻⁴	0,99	1,26x10 ⁻⁴	15,16	4,93x10 ⁻⁵	4,91x10 ⁻⁵	0,40	6,36x10 ⁻⁵	28,87
31	9,65x10 ⁻⁵	9,44x10 ⁻⁵	2,19	1,12x10 ⁻⁴	15,59	4,35x10 ⁻⁵	3,86x10 ⁻⁵	11,21	5,14x10 ⁻⁵	18,34
32	8,89x10 ⁻⁵	8,13x10 ⁻⁵	8,48	9,78x10 ⁻⁵	10,07	4,44x10 ⁻⁵	2,98x10 ⁻⁵	32,83	4,11x10 ⁻⁵	7,48
33	7,74x10 ⁻⁵	6,96x10 ⁻⁵	10,03	8,53x10 ⁻⁵	10,24	ND	2,27x10 ⁻⁵	ND	3,24x10 ⁻⁵	ND
34	7,03x10 ⁻⁵	5,91x10 ⁻⁵	15,98	7,39x10 ⁻⁵	5,05	ND	1,70x10 ⁻⁵	ND	2,52x10 ⁻⁵	ND
35	6,38x10 ⁻⁵	4,99x10 ⁻⁵	21,78	6,36x10 ⁻⁵	0,37	ND	1,26x10 ⁻⁵	ND	1,93x10 ⁻⁵	ND
36	5,86x10 ⁻⁵	4,18x10 ⁻⁵	28,53	5,44x10 ⁻⁵	7,17	ND	9,16x10 ⁻⁶	ND	1,46x10 ⁻⁵	ND
37	5,22x10 ⁻⁵	3,48x10 ⁻⁵	33,31	4,62x10 ⁻⁵	11,53	ND	6,56x10 ⁻⁶	ND	1,09x10 ⁻⁵	ND
38	4,70x10 ⁻⁵	2,87x10 ⁻⁵	39,02	3,90x10 ⁻⁵	17,13	ND	4,61x10 ⁻⁶	ND	8,06x10 ⁻⁶	ND
39	4,43x10 ⁻⁵	2,34x10 ⁻⁵	47,12	3,27x10 ⁻⁵	26,15	ND	3,18x10 ⁻⁶	ND	5,86x10 ⁻⁶	ND
40	4,16x10 ⁻⁵	1,90x10 ⁻⁵	54,23	2,73x10 ⁻⁵	34,42	ND	2,16x10 ⁻⁶	ND	4,20x10 ⁻⁶	ND
Média			16,91		17,54			35,26		44,68

Tabela 51 - Composição, em fração mássica, e desvios do Álcool Isoamílico e Ácido Acético, em M₁

Am,	Álcool Isoamílico					Ácido Acético				
	EXP	SIM ₁	Desvio	SIM ₂	Desvio	EXP	SIM ₁	Desvio	SIM ₂	Desvio
1	2,36x10 ⁻³	6,66x10 ⁻⁴	71,72	6,66x10 ⁻⁴	71,74	5,55x10 ⁻⁵	9,17x10 ⁻⁷	98,35	9,17x10 ⁻⁷	98,35
2	2,12x10 ⁻³	6,75x10 ⁻⁴	68,11	6,74x10 ⁻⁴	68,16	1,04x10 ⁻⁴	9,19x10 ⁻⁷	99,11	9,19x10 ⁻⁷	99,11
3	1,94x10 ⁻³	6,83x10 ⁻⁴	64,83	6,81x10 ⁻⁴	64,91	8,13x10 ⁻⁵	9,21x10 ⁻⁷	98,87	9,21x10 ⁻⁷	98,87
4	1,78x10 ⁻³	6,90x10 ⁻⁴	61,18	6,89x10 ⁻⁴	61,26	6,67x10 ⁻⁵	9,23x10 ⁻⁷	98,62	9,23x10 ⁻⁷	98,62
5	1,67x10 ⁻³	6,97x10 ⁻⁴	58,22	6,96x10 ⁻⁴	58,32	6,00x10 ⁻⁵	9,25x10 ⁻⁷	98,46	9,25x10 ⁻⁷	98,46
6	1,48x10 ⁻³	7,04x10 ⁻⁴	52,56	7,02x10 ⁻⁴	52,68	6,64x10 ⁻⁵	9,27x10 ⁻⁷	98,60	9,27x10 ⁻⁷	98,60
7	1,42x10 ⁻³	7,09x10 ⁻⁴	50,16	7,08x10 ⁻⁴	50,28	8,74x10 ⁻⁵	9,29x10 ⁻⁷	98,94	9,29x10 ⁻⁷	98,94
8	1,30x10 ⁻³	7,14x10 ⁻⁴	45,13	7,13x10 ⁻⁴	45,25	8,42x10 ⁻⁵	9,31x10 ⁻⁷	98,89	9,30x10 ⁻⁷	98,90
9	1,20x10 ⁻³	7,19x10 ⁻⁴	40,17	7,17x10 ⁻⁴	40,29	4,50x10 ⁻⁵	9,32x10 ⁻⁷	97,93	9,32x10 ⁻⁷	97,93
10	1,08x10 ⁻³	7,22x10 ⁻⁴	33,42	7,21x10 ⁻⁴	33,54	4,67x10 ⁻⁵	9,34x10 ⁻⁷	98,00	9,33x10 ⁻⁷	98,00
11	9,79x10 ⁻⁴	7,25x10 ⁻⁴	25,99	7,24x10 ⁻⁴	26,10	4,42x10 ⁻⁵	9,35x10 ⁻⁷	97,88	9,35x10 ⁻⁷	97,89
12	8,67x10 ⁻⁴	7,26x10 ⁻⁴	16,29	7,25x10 ⁻⁴	16,36	7,69x10 ⁻⁵	9,36x10 ⁻⁷	98,78	9,36x10 ⁻⁷	98,78
13	7,61x10 ⁻⁴	7,26x10 ⁻⁴	4,60	7,26x10 ⁻⁴	4,62	5,41x10 ⁻⁵	9,37x10 ⁻⁷	98,27	9,37x10 ⁻⁷	98,27
14	6,72x10 ⁻⁴	7,25x10 ⁻⁴	7,88	7,25x10 ⁻⁴	7,95	7,12x10 ⁻⁵	9,38x10 ⁻⁷	98,68	9,38x10 ⁻⁷	98,68
15	5,90x10 ⁻⁴	7,22x10 ⁻⁴	22,45	7,24x10 ⁻⁴	22,65	5,98x10 ⁻⁵	9,39x10 ⁻⁷	98,43	9,39x10 ⁻⁷	98,43
16	5,12x10 ⁻⁴	7,18x10 ⁻⁴	40,13	7,20x10 ⁻⁴	40,53	8,26x10 ⁻⁵	9,40x10 ⁻⁷	98,86	9,40x10 ⁻⁷	98,86
17	4,40x10 ⁻⁴	7,12x10 ⁻⁴	61,85	7,15x10 ⁻⁴	62,56	6,48x10 ⁻⁵	9,41x10 ⁻⁷	98,55	9,41x10 ⁻⁷	98,55
18	3,79x10 ⁻⁴	7,04x10 ⁻⁴	85,93	7,09x10 ⁻⁴	87,10	7,10x10 ⁻⁵	9,42x10 ⁻⁷	98,67	9,41x10 ⁻⁷	98,67
19	3,27x10 ⁻⁴	6,94x10 ⁻⁴	112,28	7,00x10 ⁻⁴	114,11	6,39x10 ⁻⁵	9,42x10 ⁻⁷	98,52	9,42x10 ⁻⁷	98,53
20	2,71x10 ⁻⁴	6,83x10 ⁻⁴	151,74	6,90x10 ⁻⁴	154,59	6,43x10 ⁻⁵	9,43x10 ⁻⁷	98,53	9,43x10 ⁻⁷	98,53
21	2,26x10 ⁻⁴	6,69x10 ⁻⁴	195,35	6,78x10 ⁻⁴	199,63	4,73x10 ⁻⁵	9,44x10 ⁻⁷	98,00	9,43x10 ⁻⁷	98,00
22	1,87x10 ⁻⁴	6,52x10 ⁻⁴	248,02	6,64x10 ⁻⁴	254,29	8,37x10 ⁻⁵	9,45x10 ⁻⁷	98,87	9,44x10 ⁻⁷	98,87
23	1,55x10 ⁻⁴	6,34x10 ⁻⁴	307,92	6,48x10 ⁻⁴	316,94	6,39x10 ⁻⁵	9,45x10 ⁻⁷	98,52	9,45x10 ⁻⁷	98,52
24	1,31x10 ⁻⁴	6,14x10 ⁻⁴	367,94	6,30x10 ⁻⁴	380,54	5,80x10 ⁻⁵	9,46x10 ⁻⁷	98,37	9,46x10 ⁻⁷	98,37
25	1,07x10 ⁻⁴	5,91x10 ⁻⁴	450,97	6,10x10 ⁻⁴	469,08	6,66x10 ⁻⁵	9,47x10 ⁻⁷	98,58	9,46x10 ⁻⁷	98,58
26	8,73x10 ⁻⁵	5,66x10 ⁻⁴	548,38	5,88x10 ⁻⁴	574,07	7,50x10 ⁻⁵	9,49x10 ⁻⁷	98,74	9,47x10 ⁻⁷	98,74
27	7,30x10 ⁻⁵	5,40x10 ⁻⁴	638,95	5,65x10 ⁻⁴	673,34	5,77x10 ⁻⁵	9,50x10 ⁻⁷	98,35	9,49x10 ⁻⁷	98,36
28	6,01x10 ⁻⁵	5,12x10 ⁻⁴	751,61	5,40x10 ⁻⁴	798,57	6,05x10 ⁻⁵	9,52x10 ⁻⁷	98,43	9,50x10 ⁻⁷	98,43
29	4,98x10 ⁻⁵	4,82x10 ⁻⁴	868,76	5,14x10 ⁻⁴	932,45	6,61x10 ⁻⁵	9,54x10 ⁻⁷	98,56	9,51x10 ⁻⁷	98,56
30	3,95x10 ⁻⁵	4,52x10 ⁻⁴	1044,81	4,86x10 ⁻⁴	1132,55	8,04x10 ⁻⁵	9,56x10 ⁻⁷	98,81	9,53x10 ⁻⁷	98,81
31	3,31x10 ⁻⁵	4,21x10 ⁻⁴	1171,35	4,58x10 ⁻⁴	1283,79	8,03x10 ⁻⁵	9,58x10 ⁻⁷	98,81	9,55x10 ⁻⁷	98,81
32	2,99x10 ⁻⁵	3,89x10 ⁻⁴	1203,35	4,29x10 ⁻⁴	1335,82	6,30x10 ⁻⁵	9,61x10 ⁻⁷	98,47	9,58x10 ⁻⁷	98,48
33	2,60x10 ⁻⁵	3,58x10 ⁻⁴	1274,75	3,99x10 ⁻⁴	1434,56	9,43x10 ⁻⁵	9,64x10 ⁻⁷	98,98	9,60x10 ⁻⁷	98,98
34	2,33x10 ⁻⁵	3,27x10 ⁻⁴	1302,97	3,70x10 ⁻⁴	1488,63	8,28x10 ⁻⁵	9,68x10 ⁻⁷	98,83	9,63x10 ⁻⁷	98,84
35	2,17x10 ⁻⁵	2,97x10 ⁻⁴	1267,51	3,41x10 ⁻⁴	1469,89	6,27x10 ⁻⁵	9,72x10 ⁻⁷	98,45	9,66x10 ⁻⁷	98,46
36	1,71x10 ⁻⁵	2,68x10 ⁻⁴	1463,58	3,12x10 ⁻⁴	1721,14	7,11x10 ⁻⁵	9,77x10 ⁻⁷	98,63	9,70x10 ⁻⁷	98,63
37	1,71x10 ⁻⁵	2,40x10 ⁻⁴	1302,85	2,84x10 ⁻⁴	1560,03	6,65x10 ⁻⁵	9,82x10 ⁻⁷	98,52	9,74x10 ⁻⁷	98,53
38	1,71x10 ⁻⁵	2,13x10 ⁻⁴	1148,79	2,57x10 ⁻⁴	1404,22	5,40x10 ⁻⁵	9,87x10 ⁻⁷	98,17	9,79x10 ⁻⁷	98,19
39	1,71x10 ⁻⁵	1,88x10 ⁻⁴	1003,37	2,31x10 ⁻⁴	1255,75	1,01x10 ⁻⁴	9,93x10 ⁻⁷	99,01	9,83x10 ⁻⁷	99,02
40	1,70x10 ⁻⁵	1,65x10 ⁻⁴	869,79	2,07x10 ⁻⁴	1114,75	8,65x10 ⁻⁵	1,00x10 ⁻⁶	98,84	9,89x10 ⁻⁷	98,86
Média			462,64		522,08			98,57		98,58

Tabela 52 - Composição, em fração mássica, e desvios do Acetaldeído e Acetato de etila, em M₂

Am,	Acetaldeído					Acetato de etila				
	EXP	SIM ₁	Desvio	SIM ₂	Desvio	EXP	SIM ₁	Desvio	SIM ₂	Desvio
1	1,95x10 ⁻³	2,47x10 ⁻³	26,69	2,43x10 ⁻³	24,61	3,27x10 ⁻²	1,99x10 ⁻²	39,24	2,03x10 ⁻²	37,95
2	8,74x10 ⁻⁴	1,67x10 ⁻³	90,52	1,63x10 ⁻³	86,23	1,47x10 ⁻²	1,17x10 ⁻²	20,82	1,14x10 ⁻²	22,66
3	6,73x10 ⁻⁴	1,09x10 ⁻³	61,38	1,08x10 ⁻³	59,95	6,84x10 ⁻³	6,54x10 ⁻³	4,37	6,28x10 ⁻³	8,24
4	3,92x10 ⁻⁴	6,88x10 ⁻⁴	75,62	6,95x10 ⁻⁴	77,22	1,48x10 ⁻³	3,53x10 ⁻³	137,78	3,33x10 ⁻³	124,73
5	2,12x10 ⁻⁴	4,21x10 ⁻⁴	98,65	4,35x10 ⁻⁴	105,56	5,50x10 ⁻⁴	1,81x10 ⁻³	229,09	1,70x10 ⁻³	208,59
6	1,25x10 ⁻⁴	2,48x10 ⁻⁴	98,13	2,64x10 ⁻⁴	110,39	2,07x10 ⁻⁴	8,85x10 ⁻⁴	326,99	8,22x10 ⁻⁴	296,27
7	7,04x10 ⁻⁵	1,43x10 ⁻⁴	102,47	1,54x10 ⁻⁴	119,27	9,16x10 ⁻⁵	4,17x10 ⁻⁴	355,42	3,79x10 ⁻⁴	313,44
8	4,04x10 ⁻⁵	7,93x10 ⁻⁵	96,09	8,76x10 ⁻⁵	116,61	6,30x10 ⁻⁵	1,89x10 ⁻⁴	199,22	1,67x10 ⁻⁴	164,70
9	1,88x10 ⁻⁵	4,11x10 ⁻⁵	118,56	4,80x10 ⁻⁵	154,76	4,27x10 ⁻⁵	7,80x10 ⁻⁵	82,52	7,00x10 ⁻⁵	63,91
10	1,48x10 ⁻⁵	2,02x10 ⁻⁵	36,42	2,52x10 ⁻⁵	70,79	5,41x10 ⁻⁵	2,99x10 ⁻⁵	44,81	2,78x10 ⁻⁵	48,61
11	ND	9,54x10 ⁻⁶	ND	1,27x10 ⁻⁵	ND	5,07x10 ⁻⁵	1,10x10 ⁻⁵	78,28	1,04x10 ⁻⁵	79,40
12	ND	4,30x10 ⁻⁶	ND	6,15x10 ⁻⁶	ND	ND	3,82x10 ⁻⁶	ND	3,71x10 ⁻⁶	ND
13	ND	1,86x10 ⁻⁶	ND	2,83x10 ⁻⁶	ND	ND	1,27x10 ⁻⁶	ND	1,24x10 ⁻⁶	ND
14	ND	7,63x10 ⁻⁷	ND	1,24x10 ⁻⁶	ND	ND	3,95x10 ⁻⁷	ND	3,88x10 ⁻⁷	ND
15	ND	3,01x10 ⁻⁷	ND	5,19x10 ⁻⁷	ND	ND	1,18x10 ⁻⁷	ND	1,15x10 ⁻⁷	ND
16	ND	1,13x10 ⁻⁷	ND	2,08x10 ⁻⁷	ND	ND	3,36x10 ⁻⁸	ND	3,23x10 ⁻⁸	ND
17	ND	3,93x10 ⁻⁸	ND	7,91x10 ⁻⁸	ND	ND	8,67x10 ⁻⁹	ND	8,55x10 ⁻⁹	ND
18	ND	1,30x10 ⁻⁸	ND	2,88x10 ⁻⁸	ND	ND	2,13x10 ⁻⁹	ND	2,15x10 ⁻⁹	ND
19	ND	4,21x10 ⁻⁹	ND	9,96x10 ⁻⁹	ND	ND	5,14x10 ⁻¹⁰	ND	5,08 x10 ⁻¹⁰	ND
20	ND	1,33x10 ⁻⁹	ND	3,30x10 ⁻⁹	ND	ND	1,21 x10 ⁻¹⁰	ND	1,14 x10 ⁻¹⁰	ND
Média			80,45		92,54			138,05		124,41

Tabela 53 - Composição, em fração mássica, e desvios do n-propanol e Isobutanol, em M₂

Am,	n-propanol					Isobutanol				
	EXP	SIM ₁	Desvio	SIM ₂	Desvio	EXP	SIM ₁	Desvio	SIM ₂	Desvio
1	5,57x10 ⁻⁴	7,15x10 ⁻⁴	28,36	7,13x10 ⁻⁴	28,01	9,50x10 ⁻⁴	1,05x10 ⁻³	10,89	1,05x10 ⁻³	10,41
2	4,96x10 ⁻⁴	6,71x10 ⁻⁴	35,30	6,69x10 ⁻⁴	34,82	7,65x10 ⁻⁴	9,56x10 ⁻⁴	24,87	9,50x10 ⁻⁴	24,18
3	4,61x10 ⁻⁴	6,23x10 ⁻⁴	34,97	6,22x10 ⁻⁴	34,76	6,68x10 ⁻⁴	8,50x10 ⁻⁴	27,21	8,48x10 ⁻⁴	26,90
4	4,26x10 ⁻⁴	5,71x10 ⁻⁴	33,89	5,72x10 ⁻⁴	34,10	4,64x10 ⁻⁴	7,42x10 ⁻⁴	59,88	7,44x10 ⁻⁴	60,26
5	3,94x10 ⁻⁴	5,16x10 ⁻⁴	31,06	5,20x10 ⁻⁴	31,88	4,19x10 ⁻⁴	6,35x10 ⁻⁴	51,58	6,41x10 ⁻⁴	53,08
6	3,50x10 ⁻⁴	4,61x10 ⁻⁴	31,90	4,67x10 ⁻⁴	33,44	3,52x10 ⁻⁴	5,32x10 ⁻⁴	51,23	5,42x10 ⁻⁴	54,02
7	3,17x10 ⁻⁴	4,07x10 ⁻⁴	28,54	4,14x10 ⁻⁴	30,59	3,00x10 ⁻⁴	4,37x10 ⁻⁴	45,82	4,48x10 ⁻⁴	49,53
8	2,83x10 ⁻⁴	3,55x10 ⁻⁴	25,34	3,62x10 ⁻⁴	27,95	2,24x10 ⁻⁴	3,51x10 ⁻⁴	56,89	3,63x10 ⁻⁴	62,17
9	2,46x10 ⁻⁴	3,02x10 ⁻⁴	22,70	3,13x10 ⁻⁴	27,02	1,62x10 ⁻⁴	2,71x10 ⁻⁴	67,36	2,86x10 ⁻⁴	76,99
10	2,14x10 ⁻⁴	2,52x10 ⁻⁴	17,83	2,66x10 ⁻⁴	24,25	1,26x10 ⁻⁴	2,01x10 ⁻⁴	60,06	2,20x10 ⁻⁴	74,65
11	1,84x10 ⁻⁴	2,07x10 ⁻⁴	12,59	2,22x10 ⁻⁴	20,91	9,90x10 ⁻⁵	1,45x10 ⁻⁴	46,45	1,63x10 ⁻⁴	64,91
12	1,54x10 ⁻⁴	1,66x10 ⁻⁴	7,86	1,82x10 ⁻⁴	18,25	7,76x10 ⁻⁵	1,00x10 ⁻⁴	29,27	1,17x10 ⁻⁴	51,03
13	1,29x10 ⁻⁴	1,31x10 ⁻⁴	1,28	1,46x10 ⁻⁴	13,25	6,00x10 ⁻⁵	6,68x10 ⁻⁵	11,25	8,09x10 ⁻⁵	34,79
14	1,06x10 ⁻⁴	1,01x10 ⁻⁴	5,25	1,15x10 ⁻⁴	8,23	5,20x10 ⁻⁵	4,25x10 ⁻⁵	18,31	5,35x10 ⁻⁵	3,01
15	9,07x10 ⁻⁵	7,63x10 ⁻⁵	15,83	8,89x10 ⁻⁵	2,00	ND	2,60x10 ⁻⁵	ND	3,40x10 ⁻⁵	ND
16	7,19x10 ⁻⁵	5,64x10 ⁻⁵	21,51	6,72x10 ⁻⁵	6,59	ND	1,51x10 ⁻⁵	ND	2,07x10 ⁻⁵	ND
17	5,87x10 ⁻⁵	4,04x10 ⁻⁵	31,18	4,97x10 ⁻⁵	15,42	ND	8,26x10 ⁻⁶	ND	1,20x10 ⁻⁵	ND
18	4,78x10 ⁻⁵	2,84x10 ⁻⁵	40,61	3,60x10 ⁻⁵	24,64	ND	4,31x10 ⁻⁶	ND	6,67x10 ⁻⁶	ND
19	3,97x10 ⁻⁵	1,97x10 ⁻⁵	50,49	2,55x10 ⁻⁵	35,77	ND	2,18x10 ⁻⁶	ND	3,54x10 ⁻⁶	ND
20	3,34x10 ⁻⁵	1,34x10 ⁻⁵	59,73	1,78x10 ⁻⁵	46,81	ND	1,07x10 ⁻⁶	ND	1,80x10 ⁻⁶	ND
Média			26,81		24,93			40,08		46,14

Tabela 54 - Composição, em fração mássica, e desvios do Álcool Isoamílico e Ácido Acético, em M₂

Am,	Álcool Isoamílico					Ácido Acético				
	EXP	SIM1	desvio	SIM2	desvio	EXP	SIM1	desvio	SIM2	desvio
1	2,24x10 ⁻³	7,37x10 ⁻⁴	67,06	7,37x10 ⁻⁴	67,09	2,24x10 ⁻⁴	9,55x10 ⁻⁶	95,74	9,55x10 ⁻⁶	95,74
2	1,81x10 ⁻³	7,48x10 ⁻⁴	58,70	7,48x10 ⁻⁴	58,70	2,98x10 ⁻⁴	9,58x10 ⁻⁶	96,79	9,58x10 ⁻⁶	96,79
3	1,55x10 ⁻³	7,52x10 ⁻⁴	51,34	7,52x10 ⁻⁴	51,35	3,09x10 ⁻⁴	9,60x10 ⁻⁶	96,89	9,60x10 ⁻⁶	96,89
4	1,26x10 ⁻³	7,50x10 ⁻⁴	40,67	7,50x10 ⁻⁴	40,67	3,18x10 ⁻⁴	9,62x10 ⁻⁶	96,97	9,62x10 ⁻⁶	96,97
5	1,03x10 ⁻³	7,41x10 ⁻⁴	27,78	7,41x10 ⁻⁴	27,72	3,30x10 ⁻⁴	9,64x10 ⁻⁶	97,08	9,64x10 ⁻⁶	97,08
6	8,03x10 ⁻⁴	7,25x10 ⁻⁴	9,63	7,27x10 ⁻⁴	9,42	3,48x10 ⁻⁴	9,65x10 ⁻⁶	97,23	9,65x10 ⁻⁶	97,23
7	6,22x10 ⁻⁴	7,04x10 ⁻⁴	13,15	7,07x10 ⁻⁴	13,61	3,61x10 ⁻⁴	9,66x10 ⁻⁶	97,33	9,66x10 ⁻⁶	97,33
8	4,70x10 ⁻⁴	6,76x10 ⁻⁴	43,75	6,80x10 ⁻⁴	44,67	3,66x10 ⁻⁴	9,68x10 ⁻⁶	97,36	9,68x10 ⁻⁶	97,36
9	3,37x10 ⁻⁴	6,40x10 ⁻⁴	89,58	6,48x10 ⁻⁴	91,97	3,86x10 ⁻⁴	9,69x10 ⁻⁶	97,49	9,69x10 ⁻⁶	97,49
10	2,36x10 ⁻⁴	5,96x10 ⁻⁴	152,86	6,09x10 ⁻⁴	158,34	3,93x10 ⁻⁴	9,72x10 ⁻⁶	97,53	9,71x10 ⁻⁶	97,53
11	1,60x10 ⁻⁴	5,48x10 ⁻⁴	241,35	5,65x10 ⁻⁴	252,33	4,03x10 ⁻⁴	9,74x10 ⁻⁶	97,58	9,73x10 ⁻⁶	97,58
12	1,08x10 ⁻⁴	4,95x10 ⁻⁴	356,03	5,17x10 ⁻⁴	376,60	4,05x10 ⁻⁴	9,78x10 ⁻⁶	97,59	9,76x10 ⁻⁶	97,59
13	7,26x10 ⁻⁵	4,39x10 ⁻⁴	505,33	4,65x10 ⁻⁴	541,01	4,05x10 ⁻⁴	9,82x10 ⁻⁶	97,58	9,80x10 ⁻⁶	97,58
14	4,55x10 ⁻⁵	3,82x10 ⁻⁴	741,07	4,11x10 ⁻⁴	803,91	4,19x10 ⁻⁴	9,88x10 ⁻⁶	97,65	9,85x10 ⁻⁶	97,65
15	3,14x10 ⁻⁵	3,27x10 ⁻⁴	944,20	3,57x10 ⁻⁴	1038,28	4,28x10 ⁻⁴	9,94x10 ⁻⁶	97,68	9,90x10 ⁻⁶	97,68
16	2,45x10 ⁻⁵	2,75x10 ⁻⁴	1023,16	3,04x10 ⁻⁴	1144,69	4,38x10 ⁻⁴	1,00x10 ⁻⁵	97,71	9,97x10 ⁻⁶	97,72
17	ND	2,25x10 ⁻⁴	ND	2,55x10 ⁻⁴	ND	5,96x10 ⁻⁴	1,01x10 ⁻⁵	98,30	1,01x10 ⁻⁵	98,31
18	ND	1,80x10 ⁻⁴	ND	2,09x10 ⁻⁴	ND	6,14x10 ⁻⁴	1,02x10 ⁻⁵	98,33	1,02x10 ⁻⁵	98,35
19	ND	1,43x10 ⁻⁴	ND	1,69x10 ⁻⁴	ND	6,02x10 ⁻⁴	1,04x10 ⁻⁵	98,28	1,03x10 ⁻⁵	98,29
20	ND	1,12x10 ⁻⁴	ND	1,34x10 ⁻⁴	ND	6,16x10 ⁻⁴	1,05x10 ⁻⁵	98,30	1,04x10 ⁻⁵	98,31
Média			272,85		295,02			97,47		97,47

Tabela 55 - Composição, em fração mássica, e desvios do Metanol, em M₂

Am,	Metanol				
	EXP	SIM ₁	Desvio	SIM ₂	Desvio
1	ND	1,11x10 ⁻⁴	ND	1,11x10 ⁻⁴	ND
2	ND	1,11x10 ⁻⁴	ND	1,11x10 ⁻⁴	ND
3	ND	1,11x10 ⁻⁴	ND	1,11x10 ⁻⁴	ND
4	3,64x10 ⁻⁴	1,10x10 ⁻⁴	69,67	1,10x10 ⁻⁴	69,66
5	8,43x10 ⁻⁵	1,09x10 ⁻⁴	29,48	1,09x10 ⁻⁴	29,59
6	8,00x10 ⁻⁵	1,08x10 ⁻⁴	34,74	1,08x10 ⁻⁴	34,94
7	7,63x10 ⁻⁵	1,06x10 ⁻⁴	39,04	1,06x10 ⁻⁴	39,34
8	7,50x10 ⁻⁵	1,04x10 ⁻⁴	38,74	1,04x10 ⁻⁴	39,15
9	6,60x10 ⁻⁵	1,02x10 ⁻⁴	53,90	1,02x10 ⁻⁴	54,72
10	6,53x10 ⁻⁵	9,87x10 ⁻⁵	51,02	9,95x10 ⁻⁵	52,34
11	6,07x10 ⁻⁵	9,54x10 ⁻⁵	57,19	9,66x10 ⁻⁵	59,14
12	5,82x10 ⁻⁵	9,18x10 ⁻⁵	57,53	9,33x10 ⁻⁵	60,20
13	5,57x10 ⁻⁵	8,77x10 ⁻⁵	57,46	8,96x10 ⁻⁵	60,89
14	5,01x10 ⁻⁵	8,33x10 ⁻⁵	66,26	8,55x10 ⁻⁵	70,79
15	5,25x10 ⁻⁵	7,86x10 ⁻⁵	49,51	8,11x10 ⁻⁵	54,38
16	4,84x10 ⁻⁵	7,36x10 ⁻⁵	52,04	7,64x10 ⁻⁵	57,96
17	4,53x10 ⁻⁵	6,82x10 ⁻⁵	50,64	7,15x10 ⁻⁵	57,87
18	4,18x10 ⁻⁵	6,28x10 ⁻⁵	50,33	6,64x10 ⁻⁵	58,94
19	3,87x10 ⁻⁵	5,76x10 ⁻⁵	48,76	6,13x10 ⁻⁵	58,34
20	2,96x10 ⁻⁵	5,25x10 ⁻⁵	77,30	5,62x10 ⁻⁵	89,82
Média			51,98		55,77

Tabela 56 - Composição, em fração mássica, e desvios do Acetaldeído e Acetato de etila, em M₃

Am.	Acetaldeído					Acetato de etila				
	EXP	SIM ₁	Desvio	SIM ₂	Desvio	EXP	SIM ₁	Desvio	SIM ₂	Desvio
1	6,37x10 ⁻⁵	6,82x10 ⁻⁵	7,07	6,77x10 ⁻⁵	6,28	1,23x10 ⁻³	3,83x10 ⁻³	211,76	3,96x10 ⁻³	222,33
2	2,16x10 ⁻⁵	4,48x10 ⁻⁵	107,62	4,47x10 ⁻⁵	106,83	5,88x10 ⁻⁴	2,19x10 ⁻³	271,49	2,19x10 ⁻³	272,07
3	1,26x10 ⁻⁵	2,90x10 ⁻⁵	130,04	2,92x10 ⁻⁵	132,30	2,84x10 ⁻⁴	1,21x10 ⁻³	326,20	1,19x10 ⁻³	318,79
4	1,04x10 ⁻⁵	1,83x10 ⁻⁵	75,05	1,87x10 ⁻⁵	78,95	1,57x10 ⁻⁴	6,50x10 ⁻⁴	314,59	6,24x10 ⁻⁴	298,00
5	ND	1,11x10 ⁻⁵	ND	1,16x10 ⁻⁵	ND	9,51x10 ⁻⁵	3,32x10 ⁻⁴	249,15	3,13x10 ⁻⁴	228,88
6	ND	6,53x10 ⁻⁶	ND	6,97x10 ⁻⁶	ND	7,27x10 ⁻⁵	1,61x10 ⁻⁴	121,61	1,50x10 ⁻⁴	106,53
7	ND	3,73x10 ⁻⁶	ND	4,07x10 ⁻⁶	ND	5,65x10 ⁻⁵	7,53x10 ⁻⁵	33,46	6,88x10 ⁻⁵	21,78
8	ND	2,06x10 ⁻⁶	ND	2,29x10 ⁻⁶	ND	5,39x10 ⁻⁵	3,37x10 ⁻⁵	37,53	2,99x10 ⁻⁵	44,45
9	ND	1,09x10 ⁻⁶	ND	1,25x10 ⁻⁶	ND	5,34x10 ⁻⁵	1,43x10 ⁻⁵	73,19	1,24x10 ⁻⁵	76,74
10	ND	5,55x10 ⁻⁷	ND	6,53x10 ⁻⁷	ND	5,02x10 ⁻⁵	5,76x10 ⁻⁶	88,51	4,90x10 ⁻⁶	90,23
11	ND	2,67x10 ⁻⁷	ND	3,28x10 ⁻⁷	ND	4,60x10 ⁻⁵	2,16x10 ⁻⁶	95,30	1,83x10 ⁻⁶	96,02
12	ND	1,22x10 ⁻⁷	ND	1,58x10 ⁻⁷	ND	4,28x10 ⁻⁵	7,61x10 ⁻⁷	98,22	6,44x10 ⁻⁷	98,49
13	ND	5,19x10 ⁻⁸	ND	7,29x10 ⁻⁸	ND	4,07x10 ⁻⁵	2,47x10 ⁻⁷	99,39	2,15x10 ⁻⁷	99,47
14	ND	2,12x10 ⁻⁸	ND	3,20x10 ⁻⁸	ND	ND	7,64x10 ⁻⁸	ND	6,77x10 ⁻⁸	ND
15	ND	8,45x10 ⁻⁹	ND	1,34x10 ⁻⁸	ND	ND	2,31x10 ⁻⁸	ND	2,01x10 ⁻⁸	ND
16	ND	3,23x10 ⁻⁹	ND	5,39x10 ⁻⁹	ND	ND	6,66x10 ⁻⁹	ND	5,64x10 ⁻⁹	ND
17	ND	1,15x10 ⁻⁹	ND	2,05x10 ⁻⁹	ND	ND	1,78x10 ⁻⁹	ND	1,49x10 ⁻⁹	ND
18	ND	3,96x10 ⁻¹⁰	ND	7,46x10 ⁻¹⁰	ND	ND	4,57x10 ⁻¹⁰	ND	3,73x10 ⁻¹⁰	ND
19	ND	1,31x10 ⁻¹⁰	ND	2,60x10 ⁻¹⁰	ND	ND	1,13x10 ⁻¹⁰	ND	8,87x10 ⁻¹¹	ND
20	ND	4,04x10 ⁻¹¹	ND	8,66x10 ⁻¹¹	ND	ND	2,57x10 ⁻¹¹	ND	2,00x10 ⁻¹¹	ND
Média			79,95		81,09			160,09		161,44

Tabela 57 - Composição, em fração mássica, e desvios do n-propanol e Isobutanol, em M₃

Am.	n-propanol					Isobutanol				
	EXP	SIM ₁	Desvio	SIM ₂	Desvio	EXP	SIM ₁	Desvio	SIM ₂	Desvio
1	4,27x10 ⁻⁴	4,40x10 ⁻⁴	3,19	4,40x10 ⁻⁴	3,11	7,55x10 ⁻⁴	6,25x10 ⁻⁴	17,17	6,25x10 ⁻⁴	17,28
2	3,77x10 ⁻⁴	4,09x10 ⁻⁴	8,27	4,09x10 ⁻⁴	8,23	4,61x10 ⁻⁴	5,57x10 ⁻⁴	20,79	5,57x10 ⁻⁴	20,72
3	3,49x10 ⁻⁴	3,77x10 ⁻⁴	7,74	3,77x10 ⁻⁴	7,94	4,38x10 ⁻⁴	4,91x10 ⁻⁴	11,89	4,92x10 ⁻⁴	12,20
4	3,21x10 ⁻⁴	3,44x10 ⁻⁴	7,11	3,45x10 ⁻⁴	7,53	3,93x10 ⁻⁴	4,26x10 ⁻⁴	8,29	4,28x10 ⁻⁴	8,95
5	2,94x10 ⁻⁴	3,10x10 ⁻⁴	5,63	3,12x10 ⁻⁴	6,42	3,51x10 ⁻⁴	3,63x10 ⁻⁴	3,25	3,67x10 ⁻⁴	4,46
6	2,63x10 ⁻⁴	2,76x10 ⁻⁴	5,18	2,80x10 ⁻⁴	6,55	2,97x10 ⁻⁴	3,03x10 ⁻⁴	2,04	3,09x10 ⁻⁴	4,13
7	2,45x10 ⁻⁴	2,43x10 ⁻⁴	0,70	2,48x10 ⁻⁴	1,04	2,41x10 ⁻⁴	2,48x10 ⁻⁴	2,84	2,55x10 ⁻⁴	5,72
8	2,20x10 ⁻⁴	2,11x10 ⁻⁴	3,89	2,16x10 ⁻⁴	1,71	1,83x10 ⁻⁴	1,98x10 ⁻⁴	8,25	2,06x10 ⁻⁴	12,21
9	1,96x10 ⁻⁴	1,81x10 ⁻⁴	7,89	1,86x10 ⁻⁴	5,25	1,48x10 ⁻⁴	1,54x10 ⁻⁴	4,39	1,62x10 ⁻⁴	9,28
10	1,71x10 ⁻⁴	1,52x10 ⁻⁴	11,09	1,58x10 ⁻⁴	7,75	1,13x10 ⁻⁴	1,16x10 ⁻⁴	2,61	1,24x10 ⁻⁴	9,00
11	1,45x10 ⁻⁴	1,25x10 ⁻⁴	13,44	1,32x10 ⁻⁴	9,09	8,89x10 ⁻⁵	8,45x10 ⁻⁵	4,95	9,17x10 ⁻⁵	3,13
12	1,23x10 ⁻⁴	1,01x10 ⁻⁴	17,83	1,08x10 ⁻⁴	12,30	6,99x10 ⁻⁵	5,88x10 ⁻⁵	15,79	6,56x10 ⁻⁵	6,03
13	1,04x10 ⁻⁴	7,93x10 ⁻⁵	23,52	8,66x10 ⁻⁵	16,44	5,83x10 ⁻⁵	3,90x10 ⁻⁵	33,22	4,53x10 ⁻⁵	22,30
14	7,80x10 ⁻⁵	6,10x10 ⁻⁵	21,72	6,82x10 ⁻⁵	12,53	5,04x10 ⁻⁵	2,48x10 ⁻⁵	50,80	3,00x10 ⁻⁵	40,34
15	7,15x10 ⁻⁵	4,63x10 ⁻⁵	35,21	5,26x10 ⁻⁵	26,37	ND	1,52x10 ⁻⁵	ND	1,91x10 ⁻⁵	ND
16	6,16x10 ⁻⁵	3,44x10 ⁻⁵	44,13	3,98x10 ⁻⁵	35,46	ND	8,99x10 ⁻⁶	ND	1,16x10 ⁻⁵	ND
17	5,07x10 ⁻⁵	2,49x10 ⁻⁵	50,86	2,94x10 ⁻⁵	41,96	ND	5,01x10 ⁻⁶	ND	6,76x10 ⁻⁶	ND
18	4,45x10 ⁻⁵	1,77x10 ⁻⁵	60,23	2,13x10 ⁻⁵	52,18	ND	2,68x10 ⁻⁶	ND	3,76x10 ⁻⁶	ND
19	3,66x10 ⁻⁵	1,24x10 ⁻⁵	66,26	1,51x10 ⁻⁵	58,69	ND	1,38x10 ⁻⁶	ND	2,00x10 ⁻⁶	ND
20	3,24x10 ⁻⁵	8,38x10 ⁻⁶	74,15	1,05x10 ⁻⁵	67,49	ND	6,68x10 ⁻⁷	ND	1,03x10 ⁻⁶	ND
Média			23,40		19,40			13,31		12,55

Tabela 58 - Composição, em fração mássica, e desvios do Álcool Isoamílico e Ácido Acético, em M₃

Am.	Álcool Isoamílico					Ácido Acético				
	EXP	SIM ₁	Desvio	SIM ₂	Desvio	EXP	SIM ₁	Desvio	SIM ₂	desvio
1	3,66x10 ⁻³	1,14x10 ⁻³	68,80	1,14x10 ⁻³	68,82	3,56x10 ⁻⁴	1,08x10 ⁻⁵	96,95	1,08x10 ⁻⁵	96,95
2	2,94x10 ⁻³	1,15x10 ⁻³	60,97	1,15x10 ⁻³	61,00	3,76x10 ⁻⁴	1,09x10 ⁻⁵	97,12	1,09x10 ⁻⁵	97,12
3	2,43x10 ⁻³	1,15x10 ⁻³	52,75	1,15x10 ⁻³	52,77	3,61x10 ⁻⁴	1,09x10 ⁻⁵	96,99	1,09x10 ⁻⁵	96,99
4	2,00x10 ⁻³	1,14x10 ⁻³	43,22	1,14x10 ⁻³	43,22	3,63x10 ⁻⁴	1,09x10 ⁻⁵	96,99	1,09x10 ⁻⁵	96,99
5	1,62x10 ⁻³	1,12x10 ⁻³	31,07	1,12x10 ⁻³	31,00	3,80x10 ⁻⁴	1,09x10 ⁻⁵	97,13	1,09x10 ⁻⁵	97,13
6	1,25x10 ⁻³	1,09x10 ⁻³	12,61	1,10x10 ⁻³	12,38	3,80x10 ⁻⁴	1,09x10 ⁻⁵	97,12	1,09x10 ⁻⁵	97,12
7	9,80x10 ⁻⁴	1,06x10 ⁻³	8,06	1,06x10 ⁻³	8,56	3,89x10 ⁻⁴	1,09x10 ⁻⁵	97,18	1,09x10 ⁻⁵	97,19
8	7,60x10 ⁻⁴	1,01x10 ⁻³	33,61	1,02x10 ⁻³	34,56	4,20x10 ⁻⁴	1,10x10 ⁻⁵	97,39	1,10x10 ⁻⁵	97,39
9	5,60x10 ⁻⁴	9,62x10 ⁻⁴	71,73	9,72x10 ⁻⁴	73,51	4,29x10 ⁻⁴	1,10x10 ⁻⁵	97,44	1,10x10 ⁻⁵	97,44
10	3,93x10 ⁻⁴	8,99x10 ⁻⁴	128,54	9,12x10 ⁻⁴	132,00	4,34x10 ⁻⁴	1,10x10 ⁻⁵	97,46	1,10x10 ⁻⁵	97,46
11	2,64x10 ⁻⁴	8,27x10 ⁻⁴	213,15	8,45x10 ⁻⁴	220,09	4,34x10 ⁻⁴	1,10x10 ⁻⁵	97,46	1,10x10 ⁻⁵	97,46
12	1,71x10 ⁻⁴	7,48x10 ⁻⁴	337,28	7,72x10 ⁻⁴	351,25	4,66x10 ⁻⁴	1,11x10 ⁻⁵	97,62	1,11x10 ⁻⁵	97,62
13	1,13x10 ⁻⁴	6,63x10 ⁻⁴	487,81	6,93x10 ⁻⁴	515,23	4,69x10 ⁻⁴	1,11x10 ⁻⁵	97,63	1,11x10 ⁻⁵	97,63
14	6,33x10 ⁻⁵	5,77x10 ⁻⁴	810,99	6,13x10 ⁻⁴	867,59	4,90x10 ⁻⁴	1,12x10 ⁻⁵	97,72	1,12x10 ⁻⁵	97,72
15	4,95x10 ⁻⁵	4,95x10 ⁻⁴	899,18	5,32x10 ⁻⁴	974,52	4,95x10 ⁻⁴	1,13x10 ⁻⁵	97,72	1,12x10 ⁻⁵	97,73
16	3,49x10 ⁻⁵	4,16x10 ⁻⁴	1094,49	4,53x10 ⁻⁴	1200,75	5,03x10 ⁻⁴	1,14x10 ⁻⁵	97,74	1,13x10 ⁻⁵	97,75
17	2,71x10 ⁻⁵	3,43x10 ⁻⁴	1163,31	3,79x10 ⁻⁴	1298,44	5,22x10 ⁻⁴	1,15x10 ⁻⁵	97,81	1,14x10 ⁻⁵	97,82
18	ND	2,78x10 ⁻⁴	ND	3,12x10 ⁻⁴	ND	5,08x10 ⁻⁴	1,16x10 ⁻⁵	97,72	1,15x10 ⁻⁵	97,73
19	ND	2,21x10 ⁻⁴	ND	2,52x10 ⁻⁴	ND	5,19x10 ⁻⁴	1,17x10 ⁻⁵	97,74	1,16x10 ⁻⁵	97,75
20	ND	1,72x10 ⁻⁴	ND	2,00x10 ⁻⁴	ND	5,32x10 ⁻⁴	1,19x10 ⁻⁵	97,77	1,18x10 ⁻⁵	97,78
Média			324,56		349,75			97,43		97,44

Tabela 59 - Composição, em fração mássica, e desvios do Metanol, em M₃

Am.	Metanol				
	EXP	SIM ₁	Desvio	SIM ₂	Desvio
1	9,61x10 ⁻⁵	7,55x10 ⁻⁵	21,40	7,55x10 ⁻⁵	21,42
2	8,72x10 ⁻⁵	7,51x10 ⁻⁵	13,94	7,51x10 ⁻⁵	13,94
3	8,26x10 ⁻⁵	7,45x10 ⁻⁵	9,79	7,45x10 ⁻⁵	9,77
4	7,81x10 ⁻⁵	7,37x10 ⁻⁵	5,61	7,38x10 ⁻⁵	5,56
5	7,55x10 ⁻⁵	7,29x10 ⁻⁵	3,47	7,29x10 ⁻⁵	3,38
6	7,32x10 ⁻⁵	7,18x10 ⁻⁵	1,86	7,19x10 ⁻⁵	1,69
7	6,79x10 ⁻⁵	7,06x10 ⁻⁵	3,91	7,08x10 ⁻⁵	4,16
8	6,76x10 ⁻⁵	6,92x10 ⁻⁵	2,41	6,94x10 ⁻⁵	2,74
9	6,72x10 ⁻⁵	6,76x10 ⁻⁵	0,56	6,79x10 ⁻⁵	1,00
10	6,23x10 ⁻⁵	6,58x10 ⁻⁵	5,54	6,62x10 ⁻⁵	6,19
11	6,02x10 ⁻⁵	6,36x10 ⁻⁵	5,68	6,42x10 ⁻⁵	6,58
12	5,78x10 ⁻⁵	6,12x10 ⁻⁵	5,86	6,19x10 ⁻⁵	7,14
13	5,52x10 ⁻⁵	5,84x10 ⁻⁵	5,93	5,95x10 ⁻⁵	7,76
14	5,18x10 ⁻⁵	5,55x10 ⁻⁵	7,05	5,67x10 ⁻⁵	9,49
15	5,06x10 ⁻⁵	5,24x10 ⁻⁵	3,52	5,38x10 ⁻⁵	6,36
16	4,30x10 ⁻⁵	4,91x10 ⁻⁵	14,09	5,07x10 ⁻⁵	17,77
17	3,89x10 ⁻⁵	4,56x10 ⁻⁵	17,27	4,74x10 ⁻⁵	21,80
18	4,00x10 ⁻⁵	4,22x10 ⁻⁵	5,26	4,40x10 ⁻⁵	9,90
19	3,42x10 ⁻⁵	3,87x10 ⁻⁵	13,23	4,06x10 ⁻⁵	18,87
20	3,09x10 ⁻⁵	3,52x10 ⁻⁵	13,78	3,72x10 ⁻⁵	20,37
Média			6,77		8,87

Tabela 60 - Composição, em fração mássica, e desvios do Acetaldeído e Acetato de etila, em M₄

Am.	Acetaldeído					Acetato de etila				
	EXP	SIM ₁	Desvio	SIM ₂	Desvio	EXP	SIM ₁	Desvio	SIM ₂	Desvio
1	7,99x10 ⁻⁵	2,33x10 ⁻⁴	192,05	2,32x10 ⁻⁴	190,09	1,23x10 ⁻³	1,62x10 ⁻³	31,93	1,67x10 ⁻³	36,43
2	3,98x10 ⁻⁵	1,51x10 ⁻⁴	278,96	1,50x10 ⁻⁴	278,33	6,24x10 ⁻⁴	9,01x10 ⁻⁴	44,40	9,03x10 ⁻⁴	44,75
3	3,29x10 ⁻⁵	9,65x10 ⁻⁵	193,36	9,73x10 ⁻⁵	195,82	3,00x10 ⁻⁴	4,95x10 ⁻⁴	65,10	4,84x10 ⁻⁴	61,44
4	2,04x10 ⁻⁵	6,03x10 ⁻⁵	194,99	6,13x10 ⁻⁵	199,75	1,68x10 ⁻⁴	2,62x10 ⁻⁴	56,63	2,49x10 ⁻⁴	48,47
5	1,52x10 ⁻⁵	3,63x10 ⁻⁵	139,84	3,75x10 ⁻⁵	147,20	8,39x10 ⁻⁵	1,32x10 ⁻⁴	57,75	1,22x10 ⁻⁴	45,84
6	1,33x10 ⁻⁵	2,12x10 ⁻⁵	59,46	2,22x10 ⁻⁵	66,76	6,69x10 ⁻⁵	6,39x10 ⁻⁵	4,46	5,74x10 ⁻⁵	14,10
7	9,44x10 ⁻⁶	1,21x10 ⁻⁵	27,95	1,27x10 ⁻⁵	34,96	6,01x10 ⁻⁵	2,98x10 ⁻⁵	50,52	2,57x10 ⁻⁵	57,21
8	ND	6,62x10 ⁻⁶	ND	7,04x10 ⁻⁶	ND	5,10x10 ⁻⁵	1,32x10 ⁻⁵	74,09	1,09x10 ⁻⁵	78,57
9	ND	3,43x10 ⁻⁶	ND	3,74x10 ⁻⁶	ND	4,97x10 ⁻⁵	5,46x10 ⁻⁶	89,02	4,40x10 ⁻⁶	91,16
10	ND	1,69x10 ⁻⁶	ND	1,91x10 ⁻⁶	ND	4,54x10 ⁻⁵	2,11x10 ⁻⁶	95,34	1,68x10 ⁻⁶	96,30
11	ND	8,00x10 ⁻⁷	ND	9,40x10 ⁻⁷	ND	4,23x10 ⁻⁵	7,79x10 ⁻⁷	98,16	6,09x10 ⁻⁷	98,56
12	ND	3,64x10 ⁻⁷	ND	4,42x10 ⁻⁷	ND	4,13x10 ⁻⁵	2,74x10 ⁻⁷	99,34	2,08x10 ⁻⁷	99,50
13	ND	1,57x10 ⁻⁷	ND	1,99x10 ⁻⁷	ND	3,94x10 ⁻⁵	9,10x10 ⁻⁸	99,77	6,75x10 ⁻⁸	99,83
14	ND	6,35x10 ⁻⁸	ND	8,54x10 ⁻⁸	ND	3,89x10 ⁻⁵	2,79x10 ⁻⁸	99,93	2,07x10 ⁻⁸	99,95
15	ND	2,44x10 ⁻⁸	ND	3,49x10 ⁻⁸	ND	3,70x10 ⁻⁵	8,06x10 ⁻⁹	99,98	5,96x10 ⁻⁹	99,98
16	ND	8,95x10 ⁻⁹	ND	1,37x10 ⁻⁸	ND	3,55x10 ⁻⁵	2,23x10 ⁻⁹	99,99	1,63x10 ⁻⁹	100,00
17	ND	3,08x10 ⁻⁹	ND	5,08x10 ⁻⁹	ND	ND	5,72x10 ⁻¹⁰	ND	4,20x10 ⁻¹⁰	ND
18	ND	1,01x10 ⁻⁹	ND	1,80x10 ⁻⁹	ND	ND	1,38x10 ⁻¹⁰	ND	1,02x10 ⁻¹⁰	ND
19	ND	3,19x10 ⁻¹⁰	ND	6,10x10 ⁻¹⁰	ND	ND	3,26x10 ⁻¹¹	ND	2,36x10 ⁻¹¹	ND
20	ND	9,47x10 ⁻¹¹	ND	1,97x10 ⁻¹⁰	ND	ND	7,14x10 ⁻¹²	ND	5,14x10 ⁻¹²	ND
Média			155,23		158,99			72,90		73,26

Tabela 61 - Composição, em fração mássica, e desvios do n-propanol e Isobutanol, em M₄

Am.	n-propanol					Isobutanol				
	EXP	SIM ₁	Desvio	SIM ₂	Desvio	EXP	SIM ₁	Desvio	SIM ₂	Desvio
1	4,69x10 ⁻⁴	6,39x10 ⁻⁴	36,25	6,39x10 ⁻⁴	36,17	8,46x10 ⁻⁴	9,93x10 ⁻⁴	17,47	9,92x10 ⁻⁴	17,33
2	4,11x10 ⁻⁴	5,90x10 ⁻⁴	43,65	5,90x10 ⁻⁴	43,66	4,66x10 ⁻⁴	8,78x10 ⁻⁴	88,43	8,78x10 ⁻⁴	88,42
3	3,76x10 ⁻⁴	5,42x10 ⁻⁴	44,38	5,43x10 ⁻⁴	44,59	4,15x10 ⁻⁴	7,70x10 ⁻⁴	85,68	7,71x10 ⁻⁴	86,09
4	3,47x10 ⁻⁴	4,94x10 ⁻⁴	42,34	4,95x10 ⁻⁴	42,72	4,07x10 ⁻⁴	6,65x10 ⁻⁴	63,42	6,68x10 ⁻⁴	64,09
5	3,04x10 ⁻⁴	4,44x10 ⁻⁴	45,86	4,46x10 ⁻⁴	46,63	3,40x10 ⁻⁴	5,63x10 ⁻⁴	65,60	5,68x10 ⁻⁴	66,98
6	2,97x10 ⁻⁴	3,95x10 ⁻⁴	32,76	3,98x10 ⁻⁴	33,84	3,27x10 ⁻⁴	4,68x10 ⁻⁴	43,27	4,74x10 ⁻⁴	45,12
7	2,61x10 ⁻⁴	3,47x10 ⁻⁴	32,88	3,50x10 ⁻⁴	34,17	2,53x10 ⁻⁴	3,82x10 ⁻⁴	50,87	3,88x10 ⁻⁴	53,22
8	2,32x10 ⁻⁴	3,01x10 ⁻⁴	29,72	3,04x10 ⁻⁴	31,19	1,89x10 ⁻⁴	3,03x10 ⁻⁴	60,67	3,09x10 ⁻⁴	63,62
9	2,08x10 ⁻⁴	2,55x10 ⁻⁴	22,96	2,60x10 ⁻⁴	25,11	1,48x10 ⁻⁴	2,33x10 ⁻⁴	57,74	2,40x10 ⁻⁴	62,25
10	1,78x10 ⁻⁴	2,13x10 ⁻⁴	19,76	2,19x10 ⁻⁴	22,98	1,14x10 ⁻⁴	1,73x10 ⁻⁴	51,89	1,80x10 ⁻⁴	58,69
11	1,54x10 ⁻⁴	1,74x10 ⁻⁴	13,05	1,81x10 ⁻⁴	17,29	9,26x10 ⁻⁵	1,24x10 ⁻⁴	33,64	1,32x10 ⁻⁴	42,17
12	1,32x10 ⁻⁴	1,40x10 ⁻⁴	6,21	1,47x10 ⁻⁴	11,21	7,23x10 ⁻⁵	8,55x10 ⁻⁵	18,29	9,25x10 ⁻⁵	27,93
13	1,09x10 ⁻⁴	1,10x10 ⁻⁴	0,85	1,17x10 ⁻⁴	6,88	5,79x10 ⁻⁵	5,67x10 ⁻⁵	2,21	6,26x10 ⁻⁵	8,10
14	9,03x10 ⁻⁵	8,43x10 ⁻⁵	6,68	9,10x10 ⁻⁵	0,81	4,84x10 ⁻⁵	3,55x10 ⁻⁵	26,52	4,07x10 ⁻⁵	15,90
15	7,33x10 ⁻⁵	6,31x10 ⁻⁵	13,97	6,95x10 ⁻⁵	5,21	ND	2,13x10 ⁻⁵	ND	2,53x10 ⁻⁵	ND
16	6,09x10 ⁻⁵	4,63x10 ⁻⁵	24,08	5,20x10 ⁻⁵	14,67	ND	1,22x10 ⁻⁵	ND	1,51x10 ⁻⁵	ND
17	5,31x10 ⁻⁵	3,30x10 ⁻⁵	37,92	3,81x10 ⁻⁵	28,37	ND	6,59x10 ⁻⁶	ND	8,56x10 ⁻⁶	ND
18	4,30x10 ⁻⁵	2,30x10 ⁻⁵	46,45	2,73x10 ⁻⁵	36,58	ND	3,40x10 ⁻⁶	ND	4,64x10 ⁻⁶	ND
19	3,75x10 ⁻⁵	1,58x10 ⁻⁵	57,83	1,91x10 ⁻⁵	48,91	ND	1,69x10 ⁻⁶	ND	2,41x10 ⁻⁶	ND
20	3,17x10 ⁻⁵	1,06x10 ⁻⁵	66,66	1,32x10 ⁻⁵	58,45	ND	7,92x10 ⁻⁷	ND	1,20x10 ⁻⁶	ND
Média			31,21		29,47			47,55		49,99

Tabela 62 - Composição, em fração mássica, e desvios do Álcool Isoamílico e Ácido Acético, em M₄

Am.	Álcool Isoamílico					Ácido Acético				
	EXP	SIM ₁	Desvio	SIM ₂	Desvio	EXP	SIM ₁	Desvio	SIM ₂	Desvio
1	3,58x10 ⁻³	1,08x10 ⁻³	69,77	1,08x10 ⁻³	69,79	3,04x10 ⁻⁴	1,02x10 ⁻⁵	96,63	1,02x10 ⁻⁵	96,63
2	2,84x10 ⁻³	1,08x10 ⁻³	61,83	1,08x10 ⁻³	61,85	3,72x10 ⁻⁴	1,03x10 ⁻⁵	97,24	1,03x10 ⁻⁵	97,24
3	2,26x10 ⁻³	1,08x10 ⁻³	52,29	1,08x10 ⁻³	52,31	3,89x10 ⁻⁴	1,03x10 ⁻⁵	97,35	1,03x10 ⁻⁵	97,35
4	1,92x10 ⁻³	1,07x10 ⁻³	44,25	1,07x10 ⁻³	44,26	4,11x10 ⁻⁴	1,03x10 ⁻⁵	97,50	1,03x10 ⁻⁵	97,50
5	1,45x10 ⁻³	1,05x10 ⁻³	27,77	1,05x10 ⁻³	27,72	4,19x10 ⁻⁴	1,03x10 ⁻⁵	97,54	1,03x10 ⁻⁵	97,54
6	1,26x10 ⁻³	1,02x10 ⁻³	18,63	1,03x10 ⁻³	18,50	4,23x10 ⁻⁴	1,03x10 ⁻⁵	97,56	1,03x10 ⁻⁵	97,56
7	8,54x10 ⁻⁴	9,90x10 ⁻⁴	15,99	9,93x10 ⁻⁴	16,29	4,40x10 ⁻⁴	1,03x10 ⁻⁵	97,65	1,03x10 ⁻⁵	97,65
8	6,40x10 ⁻⁴	9,47x10 ⁻⁴	48,01	9,50x10 ⁻⁴	48,55	4,55x10 ⁻⁴	1,04x10 ⁻⁵	97,72	1,04x10 ⁻⁵	97,72
9	4,79x10 ⁻⁴	8,93x10 ⁻⁴	86,57	8,99x10 ⁻⁴	87,79	4,70x10 ⁻⁴	1,04x10 ⁻⁵	97,79	1,04x10 ⁻⁵	97,79
10	3,22x10 ⁻⁴	8,30x10 ⁻⁴	157,98	8,39x10 ⁻⁴	160,88	4,79x10 ⁻⁴	1,04x10 ⁻⁵	97,83	1,04x10 ⁻⁵	97,83
11	2,22x10 ⁻⁴	7,60x10 ⁻⁴	242,13	7,73x10 ⁻⁴	247,99	5,02x10 ⁻⁴	1,04x10 ⁻⁵	97,92	1,04x10 ⁻⁵	97,92
12	1,47x10 ⁻⁴	6,85x10 ⁻⁴	364,98	7,01x10 ⁻⁴	375,68	5,09x10 ⁻⁴	1,05x10 ⁻⁵	97,94	1,05x10 ⁻⁵	97,94
13	9,53x10 ⁻⁵	6,06x10 ⁻⁴	536,42	6,25x10 ⁻⁴	556,25	5,20x10 ⁻⁴	1,05x10 ⁻⁵	97,98	1,05x10 ⁻⁵	97,98
14	5,99x10 ⁻⁵	5,25x10 ⁻⁴	776,26	5,48x10 ⁻⁴	814,61	5,48x10 ⁻⁴	1,06x10 ⁻⁵	98,07	1,06x10 ⁻⁵	98,07
15	4,25x10 ⁻⁵	4,46x10 ⁻⁴	950,06	4,72x10 ⁻⁴	1010,77	5,69x10 ⁻⁴	1,07x10 ⁻⁵	98,13	1,06x10 ⁻⁵	98,13
16	3,09x10 ⁻⁵	3,72x10 ⁻⁴	1105,04	3,99x10 ⁻⁴	1192,67	5,86x10 ⁻⁴	1,08x10 ⁻⁵	98,17	1,07x10 ⁻⁵	98,17
17	2,38x10 ⁻⁵	3,03x10 ⁻⁴	1173,47	3,31x10 ⁻⁴	1291,53	5,93x10 ⁻⁴	1,09x10 ⁻⁵	98,17	1,08x10 ⁻⁵	98,18
18	ND	2,42x10 ⁻⁴	ND	2,69x10 ⁻⁴	ND	6,04x10 ⁻⁴	1,10x10 ⁻⁵	98,18	1,09x10 ⁻⁵	98,19
19	ND	1,90x10 ⁻⁴	ND	2,15x10 ⁻⁴	ND	7,09x10 ⁻⁴	1,11x10 ⁻⁵	98,43	1,10x10 ⁻⁵	98,44
20	ND	1,46x10 ⁻⁴	ND	1,69x10 ⁻⁴	ND	7,21x10 ⁻⁴	1,13x10 ⁻⁵	98,44	1,12x10 ⁻⁵	98,45
Média			337,14		357,50			97,81		97,82

Tabela 63 - Composição, em fração mássica, e desvios do Metanol, em M₄

Am.	Metanol				
	EXP	SIM ₁	Desvio	SIM ₂	Desvio
1	9,78x10 ⁻⁵	1,20x10 ⁻⁴	23,26	1,20x10 ⁻⁴	23,25
2	9,19x10 ⁻⁵	1,20x10 ⁻⁴	30,14	1,20x10 ⁻⁴	30,14
3	9,03x10 ⁻⁵	1,19x10 ⁻⁴	31,31	1,19x10 ⁻⁴	31,33
4	8,30x10 ⁻⁵	1,17x10 ⁻⁴	41,36	1,17x10 ⁻⁴	41,41
5	6,90x10 ⁻⁵	1,16x10 ⁻⁴	67,99	1,16x10 ⁻⁴	68,09
6	6,93x10 ⁻⁵	1,14x10 ⁻⁴	64,65	1,14x10 ⁻⁴	64,83
7	6,91x10 ⁻⁵	1,12x10 ⁻⁴	62,29	1,12x10 ⁻⁴	62,49
8	6,63x10 ⁻⁵	1,10x10 ⁻⁴	65,81	1,10x10 ⁻⁴	66,08
9	6,69x10 ⁻⁵	1,07x10 ⁻⁴	60,27	1,07x10 ⁻⁴	60,72
10	6,30x10 ⁻⁵	1,04x10 ⁻⁴	65,04	1,05x10 ⁻⁴	65,77
11	6,25x10 ⁻⁵	1,01x10 ⁻⁴	60,72	1,01x10 ⁻⁴	61,78
12	5,88x10 ⁻⁵	9,66x10 ⁻⁵	64,24	9,74x10 ⁻⁵	65,66
13	5,72x10 ⁻⁵	9,22x10 ⁻⁵	61,23	9,33x10 ⁻⁵	63,09
14	5,17x10 ⁻⁵	8,74x10 ⁻⁵	69,00	8,88x10 ⁻⁵	71,71
15	4,87x10 ⁻⁵	8,22x10 ⁻⁵	68,71	8,39x10 ⁻⁵	72,26
16	4,24x10 ⁻⁵	7,68x10 ⁻⁵	81,22	7,88x10 ⁻⁵	86,00
17	4,13x10 ⁻⁵	7,11x10 ⁻⁵	72,13	7,35x10 ⁻⁵	77,90
18	4,24x10 ⁻⁵	6,54x10 ⁻⁵	54,19	6,80x10 ⁻⁵	60,48
19	4,03x10 ⁻⁵	5,97x10 ⁻⁵	48,12	6,25x10 ⁻⁵	55,17
20	3,64x10 ⁻⁵	5,41x10 ⁻⁵	48,47	5,71x10 ⁻⁵	56,78
Média			57,01		59,25

ANEXO V – Composição, em fração mássica, das frações cabeça e coração, das simulações

Tabela 64 - Composição, em fração mássica, dos cortes cabeça e cauda das simulações

Composição	Modificado				Simples			
	Para 1% de cabeça		Para 2% de cabeça		Para 1% de cabeça		Para 2% de cabeça	
	Cabeça	Coração	Cabeça	Coração	Cabeça	Coração	Cabeça	Coração
GL _{acumulado}	86,23	47,76	81,66	47,00	57,26	47,76	56,90	47,00
Acetaldeído	1,253x10 ⁻²	1,962x10 ⁻⁴	6,700x10 ⁻³	6,458x10 ⁻⁵	3,269x10 ⁻³	5,353x10 ⁻⁴	2,763x10 ⁻³	2,384x10 ⁻⁴
Metanol	1,668x10 ⁻⁴	8,739x10 ⁻⁵	1,412x10 ⁻⁴	8,640x10 ⁻⁵	7,696x10 ⁻⁵	7,293x10 ⁻⁵	7,690x10 ⁻⁵	6,783x10 ⁻⁵
Acet. de etila	2,733x10 ⁻²	3,938x10 ⁻⁴	1,476x10 ⁻²	9,688x10 ⁻⁵	9,663x10 ⁻³	9,006x10 ⁻⁴	7,479x10 ⁻³	3,125x10 ⁻⁴
Etanol	7,898x10 ⁻¹	4,126x10 ⁻¹	7,501x10 ⁻¹	4,055x10 ⁻¹	4,806x10 ⁻¹	3,963x10 ⁻¹	4,765x10 ⁻¹	3,288x10 ⁻¹
Propanol	8,029x10 ⁻⁴	4,617x10 ⁻⁴	9,609x10 ⁻⁴	4,485x10 ⁻⁴	5,817x10 ⁻⁴	4,389x10 ⁻⁴	5,738x10 ⁻⁴	3,411x10 ⁻⁴
Água	1,679x10 ⁻¹	5,834x10 ⁻¹	2,233x10 ⁻¹	5,909x10 ⁻¹	5,020x10 ⁻¹	5,990x10 ⁻¹	5,088x10 ⁻¹	6,679x10 ⁻¹
Isobutanol	4,388x10 ⁻⁴	3,482x10 ⁻⁴	7,238x10 ⁻⁴	3,361x10 ⁻⁴	5,061x10 ⁻⁴	3,437x10 ⁻⁴	4,961x10 ⁻⁴	2,501x10 ⁻⁴
Ác. Acético	1,011x10 ⁻⁴	1,202x10 ⁻³	3,079x10 ⁻⁴	1,221x10 ⁻³	8,432x10 ⁻⁴	1,045x10 ⁻³	8,576x10 ⁻⁴	1,179x10 ⁻³
Álc. Isoamílico	9,843x10 ⁻⁴	1,384x10 ⁻³	3,016x10 ⁻³	1,320x10 ⁻³	2,529x10 ⁻³	1,439x10 ⁻³	2,456x10 ⁻³	9,382x10 ⁻⁴

**Tabela 65 – Composição, em fração mássica, dos novos cortes em alambique simples,
com menor teor de ácido acético**

Composição	Simples							
	1% de cabeça				2% de cabeça			
	Cabeça	40% v/v	44% v/v	48% v/v	Cabeça	40% v/v	44% v/v	48% v/v
GL _{acumulado} (% v/v)	57,30	40,00	44,00	48,00	56,94	40,00	44,00	48,00
Acetaldeído	3,251x10 ⁻³	3,294x10 ⁻⁴	3,994x10 ⁻⁴	5,199x10 ⁻⁴	2,764x10 ⁻³	2,382x10 ⁻⁴	2,949x10 ⁻⁴	3,992x10 ⁻⁴
Metanol	7,699x10 ⁻⁵	6,771x10 ⁻⁵	7,045x10 ⁻⁵	7,284x10 ⁻⁵	7,694x10 ⁻⁵	6,785x10 ⁻⁵	7,056x10 ⁻⁵	7,293x10 ⁻⁵
Acet. de Etila	9,608x10 ⁻³	5,480x10 ⁻⁴	6,644x10 ⁻⁴	8,655x10 ⁻⁴	7,496x10 ⁻³	3,107x10 ⁻⁴	3,847x10 ⁻⁴	5,220x10 ⁻⁴
Propanol	5,821x10 ⁻⁴	3,439x10 ⁻⁴	3,871x10 ⁻⁴	4,359x10 ⁻⁴	5,745x10 ⁻⁴	3,410x10 ⁻⁴	3,851x10 ⁻⁴	4,350x10 ⁻⁴
Isobutanol	5,064x10 ⁻⁴	2,545x10 ⁻⁴	2,932x10 ⁻⁴	3,406x10 ⁻⁴	4,967x10 ⁻⁴	2,499x10 ⁻⁴	2,896x10 ⁻⁴	3,385x10 ⁻⁴
Ácido Acético	4,211x10 ⁻⁴	5,870x10 ⁻⁴	5,568x10 ⁻⁴	5,238x10 ⁻⁴	4,280x10 ⁻⁴	5,887x10 ⁻⁴	5,581x10 ⁻⁴	5,245x10 ⁻⁴
Álc. Isoamílico	2,532x10 ⁻³	9,770x10 ⁻⁴	1,162x10 ⁻³	1,420x10 ⁻³	2,461x10 ⁻³	9,373x10 ⁻⁴	1,129x10 ⁻³	1,398x10 ⁻³

Tabela 66 – Composição, em fração mássica, dos novos cortes em alambique modificado, com menor teor de ácido acético

Composição	Modificado							
	“1% de cabeça”				“2% de cabeça”			
	Cabeça	40% /v/v	44 % v/v	48% v/v	Cabeça	40% v/v	44% v/v	48% v/v
GL _{acumulado} (% v/v)	86,23	40,00	44,00	47,76	81,66	40,00	44,00	47,00
Acetaldeído	1,253x10 ⁻²	1,441x10 ⁻⁴	1,674x10 ⁻⁴	1,963x10 ⁻⁴	6,699x10 ⁻³	4,792x10 ⁻⁵	5,632x10 ⁻⁵	6,463x10 ⁻⁵
Metanol	1,669x10 ⁻⁴	7,782x10 ⁻⁵	8,309x10 ⁻⁵	8,748x10 ⁻⁵	1,413x10 ⁻⁴	7,802x10 ⁻⁵	8,311x10 ⁻⁵	8,650x10 ⁻⁵
Acet. de Etila	2,734x10 ⁻²	2,890x10 ⁻⁴	3,359x10 ⁻⁴	3,937x10 ⁻⁴	1,476x10 ⁻²	7,172x10 ⁻⁵	8,428x10 ⁻⁵	9,672x10 ⁻⁵
Propanol	8,038x10 ⁻⁴	3,552x10 ⁻⁴	4,065x10 ⁻⁴	4,619x10 ⁻⁴	9,620x10 ⁻⁴	3,510x10 ⁻⁴	4,037x10 ⁻⁴	4,489x10 ⁻⁴
Isobutanol	4,392x10 ⁻⁴	2,625x10 ⁻⁴	3,027x10 ⁻⁴	3,484x10 ⁻⁴	7,248x10 ⁻⁴	2,574x10 ⁻⁴	2,990x10 ⁻⁴	3,366x10 ⁻⁴
Ácido Acético	5,041x10 ⁻⁵	6,715x10 ⁻⁴	6,360x10 ⁻⁴	6,001x10 ⁻⁴	1,536x10 ⁻⁴	6,742x10 ⁻⁴	6,383x10 ⁻⁴	6,097x10 ⁻⁴
Álc. Isoamílico	9,854x10 ⁻⁴	1,021x10 ⁻³	1,186x10 ⁻³	1,385x10 ⁻³	3,021x10 ⁻³	9,857x10 ⁻⁴	1,157x10 ⁻³	1,321x10 ⁻³

ANEXO VI – Constantes e parâmetros para o programa de simulação da destilação em alambique modificado

Neste anexo, estão as constantes e parâmetros das equações utilizadas para o cálculo das propriedades que são necessárias no arquivo de entrada no programa para o alambique modificado (SCANAVINI, 2005; LUZ JUNIOR, 1993). Nestes arquivos de entrada, os compostos são ordenados em função de seus pontos de ebulição.

Além dos dados aqui apresentados, também devem constar no arquivo de entrada os parâmetros e/ou grupos de contribuição de algum método para o cálculo do coeficiente de atividade dos compostos (NRTL ou UNIFAC).

Tabela 67 – Constantes

Composto	Tc (K)	Pc (bar)	Vc (cm ³ /mol)	ω	Momento dipolar	T _b (K)
Acetaldeído	466,00	55,50	154,00	0,29073	2,6891	293,60
Metanol	512,50	80,84	117,00	0,56583	1,6998	337,80
Acetato de etila	523,30	38,80	286,00	0,36641	1,7808	350,30
Etanol	513,94	61,48	16,70	0,64356	1,6908	351,44
Propanol	536,80	51,69	218,00	0,62043	1,6788	370,40
Água	647,13	220,55	55,95	0,34486	1,8497	373,15
Isobutanol	547,80	42,95	274,00	0,58571	1,6399	381,00
Ácido acético	591,95	57,78	179,00	0,46652	1,7388	391,10
Álcool isoamilico	577,20	39,30	327,00	0,58903	1,7988	404,40

Tabela 68 – Dados de massa molar, densidade e constante de Racket

Composto	M (g/gmol)	ρ (g/m ³)	T(ρ) (K)	Z _{RA}
Acetaldeído	44,053	0,77991	293,60	0,23818
Metanol	32,042	0,74961	337,80	0,23616
Acetato de etila	88,105	0,82808	350,30	0,25578
Etanol	46,069	0,78934	293,15	0,24686
Propanol	60,095	0,73222	370,40	0,25537
Água	18,015	0,99980	293,15	0,24317
Isobutanol	74,122	0,72272	381,00	0,25721
Ácido acético	60,052	0,03932	391,10	0,22401
Álcool isoamilico	88,148	0,71981	404,40	0,26306

→ Parâmetros para o cálculo do C_p° , na equação abaixo:

$$C_p^\circ = A + B * T + C * T^2 + D * T^3$$

Tabela 69 – Parâmetros para cálculo de C_p°

Composto	Parâmetros de C_p° (J / Kmol K)			
	A	B	C	D
Acetaldeido	$7,716 \times 10^0$	$1,823 \times 10^{-1}$	$-1,007 \times 10^{-4}$	$2,380 \times 10^{-8}$
Metanol	$2,115 \times 10^1$	$7,092 \times 10^{-2}$	$2,587 \times 10^{-5}$	$-2,852 \times 10^{-8}$
Acetato de etila	$7,235 \times 10^0$	$4,072 \times 10^{-1}$	$-2,092 \times 10^{-4}$	$2,855 \times 10^{-8}$
Etanol	$9,014 \times 10^0$	$2,141 \times 10^{-1}$	$-8,390 \times 10^{-4}$	$1,373 \times 10^{-9}$
Propanol	$2,470 \times 10^0$	$3,325 \times 10^{-1}$	$-1,855 \times 10^{-4}$	$4,296 \times 10^{-8}$
Água	$3,224 \times 10^1$	$1,924 \times 10^{-3}$	$1,055 \times 10^{-5}$	$-3,596 \times 10^{-9}$
Isobutanol	$-7,708 \times 10^0$	$4,689 \times 10^{-1}$	$-2,844 \times 10^{-4}$	$7,231 \times 10^{-8}$
Ácido acético	$4,840 \times 10^0$	$2,549 \times 10^{-1}$	$-1,753 \times 10^{-4}$	$4,949 \times 10^{-8}$
Álcool isoamilico	$-9,542 \times 10^0$	$5,681 \times 10^{-1}$	$-3,485 \times 10^{-4}$	$8,650 \times 10^{-8}$

→ Parâmetros para o cálculo do P_v , nas equações abaixo:

$$(1) \ln P_v = A - \frac{B}{T + C}$$

$$(2) \ln P_v = A + \frac{B}{T + C} + D * T + E * \ln T + F * T^G$$

Tabela 70 – Parâmetros para cálculo da pressão de vapor P_v

Composto	Eq.	Parâmetros para P_v (bar)							T_{\min} (K)	T_{\max} (K)
		A	B	C	D	E	F	G		
Acetaldeido	1	8,4882	1894,8	-69,899	0,0	0,00	0,00	0,0	293,30	377,40
Metanol	2	82,7180	-6904,5	0,00	0,0	-8,8622	$7,47 \times 10^{-6}$	2,0	175,47	512,50
Acetato de etila	2	66,8240	-6227,6	0,00	0,0	-6,4100	$1,79 \times 10^{-17}$	6,0	189,60	523,30
Etanol	2	73,3040	-7122,3	0,00	0,0	-7,1424	$2,89 \times 10^{-6}$	2,0	159,05	515,00
Propanol	2	94,1260	-8604,8	0,00	0,0	-10,1100	$3,13 \times 10^{-6}$	2,0	146,95	536,80
Água	2	73,6490	-7258,2	0,00	0,0	-7,3037	$4,17 \times 10^{-6}$	2,0	273,16	647,13
Isobutanol	2	121,7800	-10504,0	0,00	0,0	-13,9210	$1,69 \times 10^{-17}$	6,0	165,15	547,80
Acido acético	2	53,2700	-6304,5	0,00	0,0	-4,2985	$8,89 \times 10^{-18}$	6,0	289,81	591,95
Álc. isoamilico	2	107,0200	-10237,0	0,00	0,0	-11,6950	$6,80 \times 10^{-18}$	6,0	155,95	577,20

ANEXO VII – Comparação entre simulações com fase vapor ideal e não ideal

As simulações a seguir foram feitas no programa de destilação em alambique simples, com a finalidade de comparar os resultados, quando se considera a fase vapor ideal ou não ideal. Os resultados são para o composto ácido acético.

O primeiro gráfico (Figura 98) mostra a variação do coeficiente de fugacidade do ácido acético durante uma simulação considerando a fase vapor não ideal. É possível observar que o coeficiente não varia muito, se mantendo em valores próximos de 1,0, indicando que o desvio da idealidade na fase vapor é pequeno. Dessa forma, não haveria motivo para uma diferença muito grande entre os valores calculados pela simulação com fase vapor ideal e os da simulação com fase vapor não ideal.

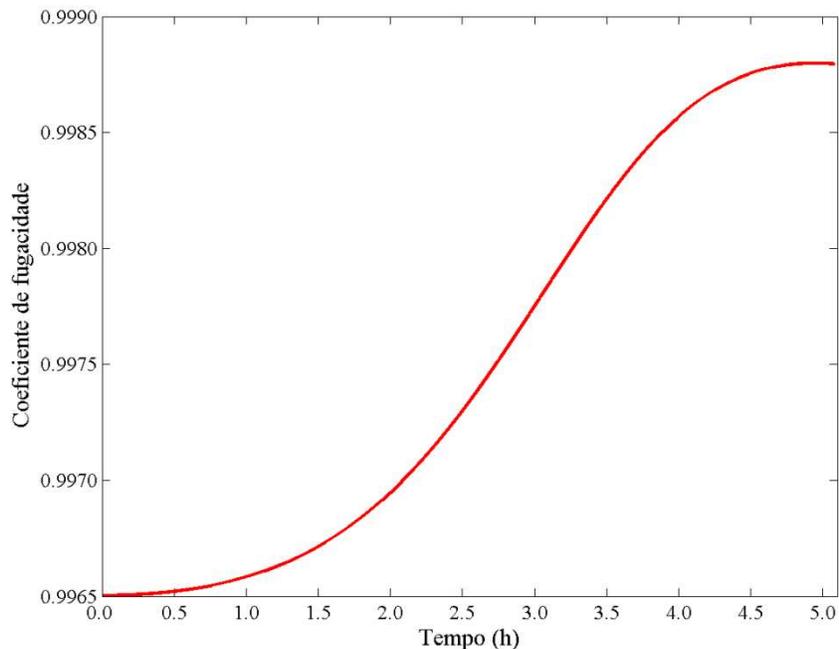


Figura 98 – Variação do coeficiente de fugacidade do ácido acético.

As Figuras 99 e 100 exemplificam isso, apresentando os perfis de ácido acético em duas situações: (1) bidestilação sob o método de produção de *whisky* e (2) destilação da mistura M_2 , obtida com a cachaça adulterada. É possível observar, em cada caso, que as curvas de FV não ideal e ideal apresentam as mesmas formas e valores muito próximos. Tanto que baixos desvios da fase vapor ideal em relação à não ideal foram encontrados: 0,5 % e 0,16 %, para o *whisky* e M_2 , respectivamente.

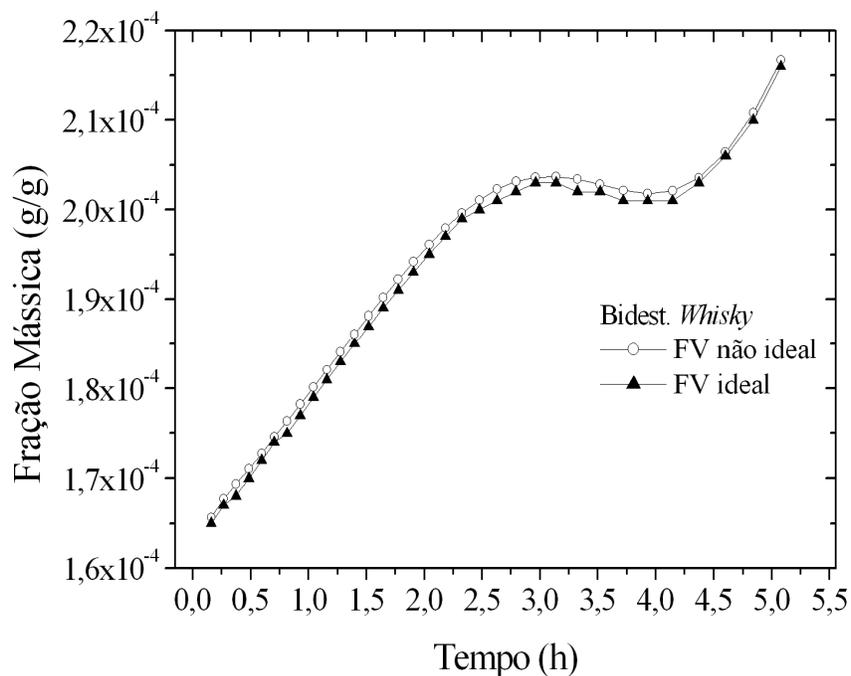


Figura 99 – Perfis de ácido acético na bidestilação, para FV ideal e não ideal.

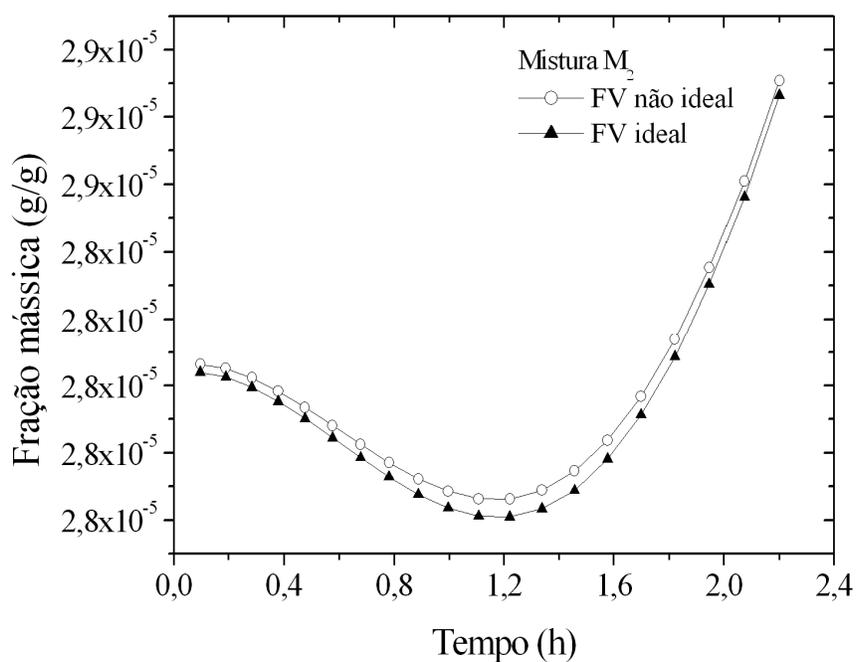


Figura 100 - Perfis de ácido acético na destilação de M₂, para FV ideal e não ideal.

Apenas para comprovar, é apresentado o gráfico a seguir, com os perfis de ácido acético, em fração molar, de um dos casos do último item deste trabalho (item 3.5),

considerando FV ideal e não ideal. Somente para mostrar que em fração molar, as curvas também apresentam valores muito próximos.

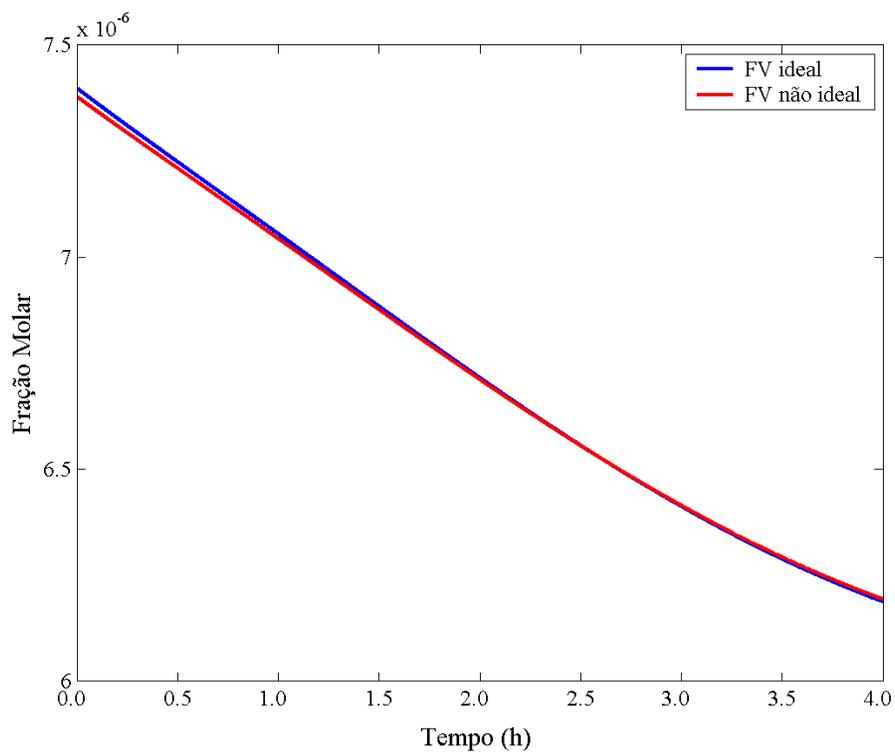


Figura 101 - Perfis de ácido acético, em fração molar, para FV ideal e não ideal.

ANEXO VIII – Figura

Na Figura abaixo é apresentado o esquema para medição das temperaturas no alambique. O termopar foi inserido entre a resistência elétrica e o fundo do alambique. E há uma entrada para um termômetro localizada na parte superior da caldeira do alambique, onde é inserido um termômetro para medir a temperatura de ebulição de mistura. Esta pequena entrada é imersa no líquido em ebulição, porém o termômetro entra em contato com este líquido.

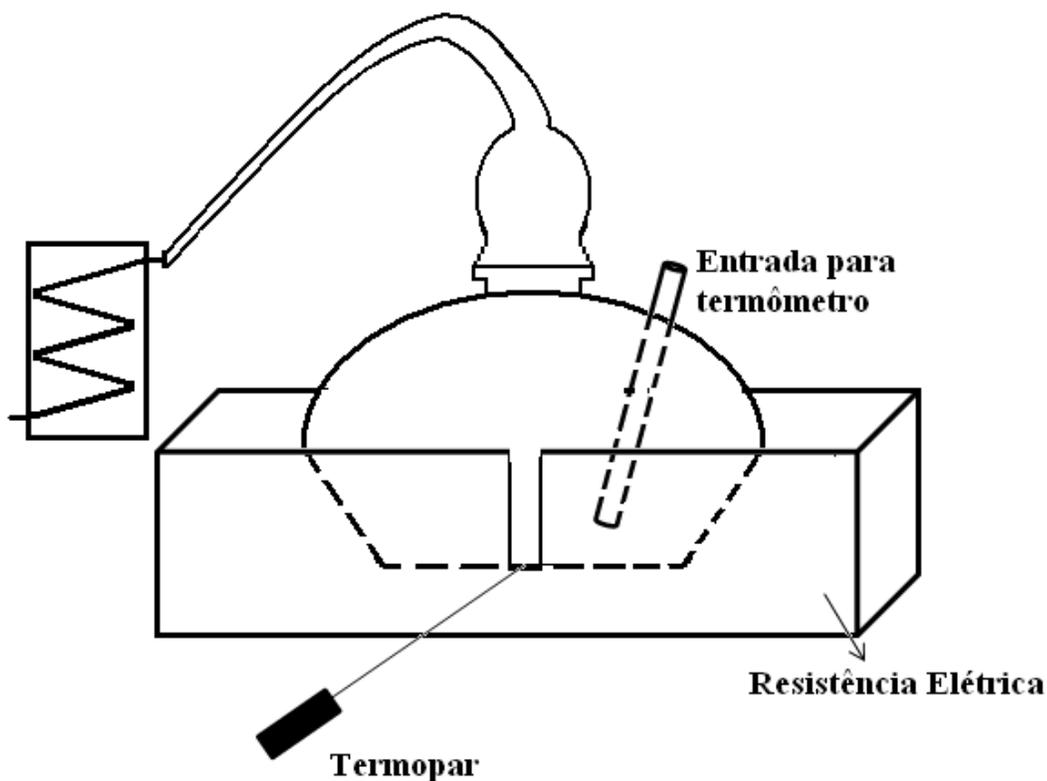


Figura 102 – Localização dos termômetros no alambique e na resistência elétrica.

ANEXO IX – Metodologia para a determinação do fator *f*

PADRONIZAÇÃO DA RECUPERAÇÃO DE ÁCIDOS VOLÁTEIS EXPRESSOS EM ÁCIDO ACÉTICO

- Preparar uma solução de ácido acético contendo 1,2g de ácido acético glacial em 1000 ml de água destilada;
- Preparar uma solução de NaOH exatamente 0,05N, preferencialmente a partir de titrisol e/ou com diluição através de água destilada fervida e resfriada.

PROCEDIMENTO

- Tomar uma alíquota de 10 ml da solução contendo 1,2g/L de ácido acético e introduzir na câmara do destilador de arraste a vapor;
- Fechar a saída lateral superior e conectar o condensador;
- Colocar o frasco erlenmeyer de 250 ml contendo 25 ml de água destilada de modo que a ponta do condensador esteja em contato com a água;
- Acione o mecanismo de aquecimento (reostato) para produzir ebulição na câmara produtora de vapor;
- Mantenha todas as torneiras fechadas e proceda a destilação com o máximo de arraste de vapor até que se obtenha um volume de 125 ml no frasco coletor. O destilado não deve sair quente do condensador;
- Desconecte ou retire o frasco erlenmeyer coletor do destilador;
- Adicione de 2 a 3 gotas de indicador de fenolftaleína 1% e leve para titulação;
- Titular com a solução de NaOH em bureta digital ou multibureta de máxima precisão possível;

CÁLCULO

O fator *f* de padronização será obtido da seguinte forma:

$$f = \frac{4,00}{V_{gp}}$$

V_{gp} = volume de solução de NaOH 0,05 N gasto (ml)