



UNICAMP

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

LARISSA CASTELLO BRANCO ALMEIDA BESSA

**INTEGRAÇÃO TÉRMICA DE COLUNAS DE DESTILAÇÃO
ALCOÓLICA MULTICOMPONENTE**

**DISSERTAÇÃO DE MESTRADO APRESENTADA À
FACULDADE DE ENGENHARIA DE ALIMENTOS UNICAMP
PARA OBTENÇÃO DO TÍTULO DE MESTRE EM
ENGENHARIA DE ALIMENTOS**

ORIENTADOR: Prof. Dr. Antonio José de Almeida Meirelles

Este trabalho corresponde à versão final da dissertação defendida por Larissa Castello Branco Almeida Bessa, aprovada pela comissão julgadora em 13/03/2012 e orientada pelo Prof. Dr. Antonio José de Almeida Meirelles.

Assinatura do Orientador

CAMPINAS, 2012

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA POR
CLAUDIA AP. ROMANO DE SOUZA – CRB8/5816 - BIBLIOTECA DA FACULDADE DE
ENGENHARIA DE ALIMENTOS – UNICAMP

B464i Bessa, Larissa Castello Branco Almeida
Integração térmica de colunas de destilação alcoólica
multicomponente / Larissa Castello Branco Almeida Bessa. --
Campinas, SP: [s.n.], 2012.

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

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

Informações para Biblioteca Digital

Título em inglês: Heat integration of multicomponent alcoholic distillation
columns

Palavras-chave em inglês (Keywords):

Distillation

Heat integration

Hydrous ethanol

Computer simulation

Área de concentração: Engenharia de Alimentos

Titulação: Mestre em Engenharia de Alimentos

Banca examinadora:

Antonio José de Almeida Meirelles [Orientador]

José Vicente Hallak D'Angelo

Maria Aparecida Silva

Data da defesa: 13/03/2012

Programa de Pós Graduação: Engenharia de Alimentos

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Antonio José de Almeida Meirelles
Titular

Prof. Dr. José Vicente Hallak D'Angelo
Titular

Profa. Dra. Maria Aparecida Silva
Titular

Prof. Dr. Eduardo Augusto Caldas Batista
Suplente

Prof. Dr. Pedro de Alcântara Pessoa Filho
Suplente

Dedico este trabalho à memória do meu
querido avô Walter.

AGRADECIMENTOS

À Deus por iluminar meu caminho e tornar tudo possível.

Aos meus pais, Aline e Luis, pelo amor, formação, suporte, incentivo e, em especial, pela confiança que sempre depositaram em mim. Aos meus irmãos, Danilo e Mateus, pelo carinho, interesse e sugestões. À minha avó e tias, que mesmo longe sempre rezaram e torceram por mim.

Ao Prof. Dr. Antonio José de Almeida Meirelles, por ter orientado este trabalho com muito empenho e sabedoria, pela atenção, paciência e por todos os ensinamentos.

Ao Lucas, por sempre acreditar em mim, pelo apoio, companheirismo e compreensão.

Ao Prof. Dr. Eduardo Augusto Caldas Batista, pelas contribuições neste trabalho.

Aos membros da banca examinadora, por aceitarem o convite e pelas correções e sugestões que enriqueceram este trabalho.

À Marcela, por toda ajuda, mas, sobretudo, pela amizade e companhia, me dando forças sempre que necessário. Ao Gui e à Irede, que ajudaram a tornar a salinha 17 um ambiente de trabalho muito agradável, obrigada!

A todos os colegas do laboratório EXTRAE, em especial, às colegas de mestrado Taiana e Marina, pela amizade e por todas as horas de estudos, e ao Fabio e Rodrigo, por todo auxílio necessário para a realização deste trabalho.

Às amigas Aline e Meiri, pelas animadas conversas e agradáveis momentos juntos.

Às minhas amigas da graduação, Lu, Massumi e Lídia, que apesar da distância sempre me incentivaram e deram forças para concluir esta etapa.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico – CNPq, pelo financiamento deste trabalho de pesquisa.

Aos funcionários da FEA e Coordenadoria da Pós-Graduação.

À Universidade Estadual de Campinas, pela oportunidade e estrutura.

Às Usinas Santa Adélia S/A e São Domingos Açúcar e Álcool S/A e à Companhia Müller de Bebidas pela colaboração e permissão de coletar amostras, fundamentais para a qualidade deste trabalho.

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

RESUMO

Apesar da sua alta demanda energética, a destilação é uma das técnicas de separação de misturas líquidas mais amplamente utilizada no mundo. Com o intuito de melhorar a eficiência térmica deste processo, possibilidades de integração térmica e alternativas para a redução do consumo energético de colunas de destilação constituem sempre um tópico de intensa investigação. Dentre as técnicas de integração térmica, podem-se citar as diferentes possibilidades de se empregar colunas de múltiplo efeito e o uso de bomba de calor. Desta forma, este trabalho visou estudar dois modelos propostos de integração térmica de colunas de destilação para produção de etanol, considerando uma grande quantidade de compostos minoritários a fim de representar as condições reais encontradas em destilarias industriais. As configurações propostas foram analisadas via simulação computacional utilizando-se o *software* comercial *Aspen Plus*, da Aspen Technology, Inc., e foram comparadas do ponto de vista de seu desempenho energético, recuperação de etanol e qualidade do produto. O processo foi otimizado utilizando-se planejamento experimental fatorial, associado à análise de superfícies de respostas. Como etapa preliminar deste trabalho, os resultados obtidos do simulador para as configurações atuais de colunas de destilação foram comparados com dados industriais, através da análise por cromatografia gasosa de amostras coletadas em plantas industriais em operação. Apesar de apresentar alguns desvios significativos, de modo geral o simulador comercial conseguiu reproduzir de forma satisfatória o processo de destilação alcoólica industrial. Os dois modelos de integração térmica estudados apresentaram bons resultados, com consumo específico de vapor de 0,995 e 1,431 kg vapor/L álcool hidratado (significando redução de 54 e 33 % no consumo) no processo em duplo efeito tradicional e adaptado, respectivamente. Apesar de apresentar menor redução de consumo energético, na integração em duplo efeito adaptado a diferença de temperatura entre o topo da coluna A e a base da coluna B₁ é de 14,3 °C, exigindo um trocador de calor com menores dimensões que no caso do duplo efeito tradicional, no qual esta diferença é de apenas 5 °C. Ainda, o vácuo necessário na integração tradicional é maior que na configuração adaptada, o que exige colunas com maiores diâmetros. Por fim, observou-se que os componentes minoritários, em especial os álcoois superiores, exerceram uma grande influência no consumo de vapor do processo.

ABSTRACT

Despite its high energetic demand, distillation is one of the most widely used techniques for separating liquid mixtures in the world. In order to improve the energetic efficiency of this process, possibilities of thermal integration and alternatives for reducing the energy consumption of distillation columns are always a topic of intense investigation. Among the techniques of thermal integration, there are different possibilities of employing the multiple effect columns and the use of heat pump. Thus, this work aimed to study two proposed models for thermal integration of distillation columns to produce ethanol, considering a large amount of minor compounds in order to represent the actual conditions found in the industrial mills. Those proposed configurations were analyzed through computer simulation using the commercial software *Aspen Plus*, from Aspen Technology, Inc., and they were compared regarding their energetic performance, ethanol recovery and final product quality. The process was optimized using experimental factorial design and surface response analysis. As a preliminary step of this work, the results of the simulator for the current distillation columns configurations were compared with industrial data through analysis by gas chromatography of samples collected from mills in operation. Although it has presented some significant deviations, in general the simulator was able to reproduce satisfactorily the industrial process of alcoholic distillation. Both thermally integrated configurations showed good results, with a specific steam consumption of 0.995 and 1.433 kg steam/L hydrated alcohol (reduction in the consumption of 54 and 33 %) in the traditional and adapted double effect process, respectively. Despite the lower reduction in energy consumption, the process in double effect adapted has presented a temperature difference between the top of column A and the bottom of column B₁ of 14.3 °C, requiring a smaller heat exchanger than in the case of traditional double effect process, in which this difference is only 5 °C. In addition, the necessary vacuum in the traditional double effect process is greater than in the adapted configuration, which requires columns with larger diameters. Finally, it was observed that minor compounds, in special the high alcohols, had a great influence in the steam consumption of the process.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1. Fluxograma de produção de etanol de cana-de-açúcar.	13
Figura 2. Coluna de Destilação Alcoólica – Configuração AB.....	34
Figura 3. Coluna de Destilação Alcoólica – Configuração ABB1	35
Figura 4. Coluna de Destilação Alcoólica - Configuração Industrial	36
Figura 5. Integração Térmica - Duplo efeito tradicional.....	39
Figura 6. Integração Térmica – Duplo Efeito Adaptado	40
Figura 7. Colunas para produção de álcool hidratado - Usina Santa Adélia	46
Figura 8. Colunas para produção de álcool hidratado - Usina São Domingos.....	48
Figura 9. Coluna para obtenção de cachaça - Companhia Müller de Bebidas	51
Figura 10. Configuração simulada - Duplo Efeito Tradicional	56
Figura 11. Configuração simulada - Duplo Efeito Adaptado.....	61
Figura 12. ELV sistema etanol (1) - água (2) a 760 mmHg	67
Figura 13. ELV sistema 2-butanol (1) - butanol (2) a 760 mmHg antes do reajuste	68
Figura 14. ELV sistema 2-butanol (1) - butanol (2) a 760 mmHg após o reajuste	68
Figura 15. Cromatograma álcool hidratado.....	72
Figura 16. Cromatograma óleo fúsel	72
Figura 17. Comparação dos dados experimentais x simulados – Usina Santa Adélia	77
Figura 18. Comparação dos dados experimentais x simulados – Usina São Domingos	83
Figura 19. Comparação dos dados experimentais x simulados – Companhia Müller de Bebidas	88
Figura 20. Tela do simulador - Fluxograma do processo.....	91
Figura 21. Tela do simulador - Dados de entrada do vinho	92
Figura 22. Tela do simulador - Condições da coluna BB ₁	92
Figura 23. Tela do simulador - Resultados.....	93

Figura 24. Perfil de temperatura da coluna AP	97
Figura 25. Perfil de temperatura da coluna BP.....	97
Figura 26. Impacto da porcentagem de degasagem no processo.....	99
Figura 27. Perfil de temperatura da coluna AP para $P_{\text{topo}} = 2 \text{ atm}$	100
Figura 28. Perfil de Temperatura da Coluna AP sem CO_2	102
Figura 29. Perfil de Temperatura da Coluna BP sem CO_2	102
Figura 30. Perfil de Temperatura da Coluna AP para $P_{\text{topo}} = 2 \text{ atm}$ sem CO_2	103
Figura 31. Diagrama de Equilíbrio Etanol (1) - Água (2)	104
Figura 32. Detalhe do Diagrama de Equilíbrio Etanol (1) - Água (2).....	105
Figura 33. Consumo de Vapor para diferentes proporções de vinho	106
Figura 34. Perfil de Composição de etanol e água na fase líquida - Coluna AP	108
Figura 35. Perfil de Composição de etanol e água na fase vapor - Coluna AP	108
Figura 36. Perfil de Composição de etanol e água na fase líquida - Coluna BP	109
Figura 37. Perfil de Composição de etanol e água na fase vapor - Coluna BP	109
Figura 38. Perfis de Composição de etanol e água na fase vapor com 38 % de vinho	110
Figura 39. Perfil de Composição dos álcoois superiores na fase líquida - Coluna AP	112
Figura 40. Perfil de Composição dos álcoois superiores na fase vapor - Coluna AP	112
Figura 41. Perfil de Composição dos álcoois superiores na fase líquida - Coluna BP.....	113
Figura 42. Perfil de Composição dos álcoois superiores na fase vapor - Coluna BP.....	113
Figura 43. Perfil de Composição de etanol e água na fase líquida - Coluna BP com menos bandejas	115
Figura 44. Perfil de Composição de álcoois superiores na fase líquida - Coluna BP com menos bandejas.....	115
Figura 45. Perfil de Temperatura na Coluna A - Duplo Efeito Binário	118
Figura 46. Perfil de Composição na coluna A - Duplo Efeito Binário.....	119
Figura 47. Perfil de Temperatura na Coluna BB_1 - Duplo Efeito Binário.....	120

Figura 48. Perfil de Composição na Coluna BB ₁ na fase vapor - Duplo Efeito Binário....	120
Figura 49. Perfil de Composição na Coluna BB ₁ na fase líquida - Duplo Efeito Binário ..	121
Figura 50. Curva de contorno preliminar para CV.....	126
Figura 51. Valores preditos versus simulados para CV.....	128
Figura 52. Superfície de resposta para CV.....	129
Figura 53. Curva de Contorno para CV.....	129
Figura 54. Variação de PV para NBB = 44.....	130
Figura 55. Detalhe da variação de PV para NBB = 44.....	131
Figura 56. Perfil de Temperatura da Coluna A - Duplo Efeito Adaptado.....	134
Figura 57. Perfil de Composição de etanol e água na fase vapor - Coluna A.....	135
Figura 58. Perfil de Composição de etanol e água na fase líquida - Coluna A.....	135
Figura 59. Perfil de Composição dos álcoois superiores na fase líquida - Coluna A.....	136
Figura 60. Perfil de Composição dos álcoois superiores na fase vapor - Coluna A.....	137
Figura 61. Perfil de Composição de voláteis e ácidos orgânicos na fase líquida - Coluna A.....	137
Figura 62. Perfil de Composição de voláteis e ácidos orgânicos na fase vapor - Coluna A.....	138
Figura 63. Perfil de Temperatura da Coluna BB ₁ – Duplo Efeito Adaptado.....	139
Figura 64. Perfil de Composição de etanol e água na fase líquida – Coluna BB ₁	140
Figura 65. Perfil de Composição de etanol e água na fase vapor – Coluna BB ₁	140
Figura 66. Perfil de Composição dos álcoois superiores na fase líquida - Coluna BB ₁	141
Figura 67. Perfil de Composição dos álcoois superiores na fase vapor - Coluna BB ₁	141
Figura 68. Perfil de Composição de voláteis e ácidos orgânicos na fase líquida - Coluna BB ₁	142
Figura 69. Perfil de Composição de voláteis e ácidos orgânicos na fase vapor - Coluna BB ₁	142
Figura 70. Perfil de composição álcoois superiores - PV = 43 %.....	187

Figura 71. Perfil de composição álcoois superiores minoritários - PV = 43 %.....	187
Figura 72. Perfil de composição álcoois superiores - PV = 38 %	188
Figura 73. Perfil de composição álcoois superiores minoritários - PV = 38 %.....	188
Figura 74. Perfil de Composição de voláteis e ácidos orgânicos na fase líquida - Coluna AP	189
Figura 75. Perfil de Composição de voláteis e ácidos orgânicos na fase vapor - Coluna AP	189
Figura 76. Perfil de Composição de voláteis e ácidos orgânicos na fase líquida - Coluna BP	190
Figura 77. Perfil de Composição de voláteis e ácidos orgânicos na fase vapor - Coluna BP	190

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Especificação Técnica Álcool Etílico ANP	12
Tabela 2. Composição Típica do Vinho Industrial	33
Tabela 3. Composição da mistura azeotrópica etanol-água	41
Tabela 4. Composição do vinho	54
Tabela 5. Características Operacionais - Duplo Efeito Tradicional	57
Tabela 6. Características Operacionais - Duplo Efeito Binário.....	59
Tabela 7. Parâmetros estimados para a simulação em Duplo-Efeito Adaptado.....	59
Tabela 8. Condições operacionais extras.....	62
Tabela 9. Níveis das variáveis independentes no planejamento fracionado $2^{(5-1)}$	63
Tabela 10. Dados de equilíbrio líquido-vapor para o sistema etanol (1) - água (2) a 760 mmHg	66
Tabela 11. Dados de equilíbrio líquido-vapor para o sistema 2-butanol (1) - butanol (2) a 760 mmHg	67
Tabela 12. Faixa de concentração coberta pela curva de calibração	70
Tabela 13. Equação da reta para cada componente	71
Tabela 14. Composição do vinho – Usina Santa Adélia	73
Tabela 15. Dados experimentais e simulados de vinhaça e flegmaça - Usina Santa Adélia 74	
Tabela 16. Dados experimentais e simulados de álcool hidratado - Usina Santa Adélia.....	75
Tabela 17. Dados experimentais e simulados de óleo fúsel - Usina Santa Adélia	76
Tabela 18. Análise de Sensibilidade - Usina Santa Adélia	79
Tabela 19. Composição do vinho - Usina São Domingos	80
Tabela 20. Dados experimentais e simulados de vinhaça - Usina São Domingos	81
Tabela 21. Dados experimentais e simulados de álcool hidratado - Usina São Domingos..	81
Tabela 22. Dados experimentais e simulados de flegmaça - Usina São Domingos.....	82
Tabela 23. Dados experimentais e simulados de óleo fúsel - Usina São Domingos	83

Tabela 24. Análise de Sensibilidade - Usina São Domingos	85
Tabela 25. Composição do vinho - Companhia Müller de Bebidas	87
Tabela 26. Dados experimentais e simulados de vinhaça - Companhia Müller de Bebidas	87
Tabela 27. Dados experimentais e simulados de cachaça - Companhia Müller de Bebidas	88
Tabela 28. Análise de Sensibilidade - Companhia Müller de Bebidas	90
Tabela 29. Resultados da simulação convencional	94
Tabela 30. Resultados obtidos - Duplo Efeito Tradicional	95
Tabela 31. Resultados obtidos para $P_{\text{topo}} = 2 \text{ atm}$	99
Tabela 32. Resultados obtidos desconsiderando o CO_2	101
Tabela 33. Resultados obtidos para $P_{\text{topo}} = 2 \text{ atm}$ sem CO_2	103
Tabela 34. Resultados na condição ótima com e sem CO_2 – Duplo Efeito Tradicional	107
Tabela 35. Resultados Duplo Efeito Tradicional com menor número de bandejas	114
Tabela 36. Comparação de Resultados para etanol/água - Duplo Efeito Adaptado.....	117
Tabela 37. Resultados simulação não-otimizada.....	122
Tabela 38. Matriz do planejamento fatorial fracionado $2^{(5-1)}$	123
Tabela 39. Efeito das variáveis sobre a resposta TEF	124
Tabela 40. Efeito das variáveis sobre a resposta CV	124
Tabela 41. Níveis das variáveis independentes utilizadas no delineamento completo (DCCR).....	126
Tabela 42. Matriz do Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR) 2^2	127
Tabela 43. Efeito das variáveis independentes sobre CV.....	127
Tabela 44. Resultados da análise de variância (ANOVA) para CV	128
Tabela 45. Condições ótimas de trabalho para a integração térmica em duplo efeito adaptado.....	131
Tabela 46. Resultados na condição ótima - Duplo Efeito Adaptado.....	132
Tabela 47. Balanço de massa de etanol no processo	132

Tabela 48. Consumo Específico de Vapor para diferentes composições de vinho	133
Tabela 49. Comparação dos padrões de qualidade de álcool hidratado	144
Tabela 50. Comparação dos álcoois hidratados obtidos.....	147
Tabela 51. Constantes da Equação de Antoine estendida	165
Tabela 52. Constantes para o cálculo do calor específico	166
Tabela 53. Constantes para o cálculo da entalpia de vaporização.....	167
Tabela 54. Parâmetros NRTL líquido-líquido utilizados	169
Tabela 55. Constantes de Henry utilizadas.....	169

NOMENCLATURA

B_{ij}	Segundo coeficiente do virial (cm ³ /mol)
C_p	Calor Específico (J/mol.K)
\hat{f}_i^I	Fugacidade do componente i na fase I (Pa)
f_i^0	Fugacidade do componente i puro, a temperatura e pressão do sistema (Pa)
$H_{i,A}$	Constante de Henry para o soluto i no solvente A (Pa)
$\dot{m}_{\text{hidratado}}$	Vazão mássica de álcool hidratado (kg/h)
\dot{m}_{vinho}	Vazão mássica de vinho (kg/h)
P	Pressão do sistema (Pa)
P_c	Pressão crítica (Pa)
P_i^{vap}	Pressão de vapor do componente i na temperatura do sistema (Pa)
Q_r	Calor fornecido pelo refervedor (kcal/h)
R	Constante dos gases ideais (J/mol.K)
T	Temperatura do sistema (K)
T_r	Temperatura reduzida (K)
T_c	Temperatura crítica (K)
V	Volume (m ³)
V_c	Volume crítico (m ³)
\underline{V}_i^L	Volume molar do componente i na fase líquida (m ³ /mol)
$\dot{V}_{\text{hidratado}}$	Vazão volumétrica de álcool hidratado (L/h)
w_i	Fração mássica do componente i na fase líquida
$w_{\text{minoritários}}$	Fração mássica de todos os componentes menos o etanol e a água
x_i	Fração molar do componente i na fase líquida
y_i	Fração molar do componente i na fase vapor
Z	Fator de compressibilidade (mol)

Letras gregas

α_{ij}	Volatilidade relativa entre dois componentes i e j
γ_i	Coeficiente de atividade
λ	Entalpia de vaporização (J/mol)
τ_{ij}	Energia das interações entre as espécies i e j na Equação NRTL
ϕ_i	Coeficiente de fugacidade

ϕ_i^{sat} Coeficiente de fugacidade do líquido saturado

Siglas

AP	Alta pressão
BP	Baixa pressão
CED	Concentração de etanol no destilado (fração mássica)
CG	Cromatógrafo Gasoso
CV	Consumo específico de vapor (kg vapor/L álcool hidratado)
FP	Fator de Purificação
PFD	Produto de fundo da coluna D
RE	Recuperação de etanol (%)
TEF	Teor de etanol na flegmaça (mg/kg)

Parâmetros utilizados no modelo Hayden-O'Connell

b_0	Volume de esfera equivalente (cm ³ /mol)
k	Constante de Boltzman (1,3805.10 ⁻¹⁶ ergs/molécula.K)
N_0	Número de Avogadro (6,022141.10 ²³ moléculas/mol)
R'	Raio médio de gravitação (Angstrom)

Letras gregas

ε	Parâmetro de energia (ergs/molécula)
η	Parâmetro de associação
σ	Parâmetro de tamanho molecular (Angstrom)
ω'	Fator acêntrico

Parâmetros utilizados no modelo UNIFAC

a_{mn}	Parâmetro de energia de interação entre os grupos m e n (K)
q_i	Parâmetro da área superficial
Q_k	Parâmetro da área do grupo k
r_i	Parâmetro do volume molecular
R_k	Parâmetro de volume do grupo k
X_m	Fração molar do grupo m na mistura

Letras gregas

Γ_k	Coeficiente de atividade residual do grupo
------------	--

$\Gamma_k^{(i)}$	Coeficiente de atividade do grupo k em uma solução de referência contendo apenas moléculas do tipo i
θ_i	Fração de área da molécula i
$v_k^{(i)}$	Número de grupos k na molécula i
Φ_i	Fração de volume da molécula i
Ψ_{mn}	Parâmetro de interação de grupo

Nomenclatura nas equações *MESH*

B	Vazão molar do produto de fundo (mol/h)
b_i	Vazão molar do componente i no produto de fundo (mol/h)
D	Vazão molar de destilado (mol/h)
d_i	Vazão molar do componente i no destilado (mol/h)
E_{MVij}	Eficiência de Murphree
F	Vazão molar de alimentação (mol/h)
f_i	Vazão molar do componente i na corrente de alimentação (mol/h)
H_B	Entalpia do produto de fundo (J/mol)
H_D	Entalpia do destilado (J/mol)
H_F	Entalpia da corrente de alimentação (J/mol)
H_j	Entalpia da corrente que deixa o estágio j (J/mol)
H_W	Entalpia da corrente de retirada lateral (J/mol)
K_{ij}	Constante de equilíbrio
l_{ij}	Vazão molar do componente i na fase líquido no estágio j (mol/h)
l_{iF}	Vazão molar do componente i na corrente de alimentação (mol/h)
L_j	Vazão molar de líquida no estágio j (mol/h)
Q_C	Calor retirado no condensador (J/mol)
Q_R	Calor fornecido pelo refeedor (J/mol)
v_{ij}	Vazão molar do componente i na fase vapor no estágio j (mol/h)
V_j	Vazão molar de vapor no estágio j (mol/h)
W	Vazão molar da retirada lateral (mol/h)

Sumário

Capítulo 1 Introdução	1
Capítulo 2 Objetivos	5
Capítulo 3 Revisão Bibliográfica	7
3.1 Produção de Álcool Etílico	7
3.2 Fundamentação Teórica do Processo de Destilação	14
3.2.1 Processo de Destilação	14
3.2.2 Equilíbrio de Fases	16
3.2.3 Simulação Computacional	26
3.2.4 Planejamento Experimental	30
3.3 Destilação Alcoólica e Integração Térmica	32
3.3.1 Vinho Alcoólico e Destilação Industrial	32
3.3.2 Integração Térmica de Colunas de Destilação	38
Capítulo 4 Material e Métodos	43
4.1 Equilíbrio de Fases dos Componentes Envolvidos	43
4.2 Validação do Simulador	45
4.2.1 Usina Santa Adélia S/A	46
4.2.2 Usina São Domingos Açúcar e Álcool S/A	48
4.2.3 Companhia Müller de Bebidas	50
4.2.4 Cromatografia Gasosa	51
4.3 Simulação das Configurações com Integração Térmica	53
4.3.1 Duplo Efeito Tradicional	55
4.3.2 Duplo Efeito Adaptado	58
4.3.2.1 Planejamento Experimental	63
Capítulo 5 Resultados e Discussão	65
5.1 Ajuste dos Parâmetros Termodinâmicos	65
5.2 Validação do Simulador	69
5.2.1 Cromatografia Gasosa	69
5.2.2 Usina Santa Adélia S/A	73
5.2.3 Usina São Domingos Açúcar e Álcool S/A	80
5.2.4 Companhia Müller de Bebidas	86
5.3 Simulação da Configuração Convencional	91
5.4 Integração Térmica em Duplo Efeito Tradicional	95
5.5 Integração Térmica em Duplo Efeito Adaptado	116
5.5.1 Sistema binário etanol-água	116
5.5.2 Sistema multicomponente	121
5.5.2.1 Planejamento Experimental	122
5.5.2.2 Análise do sistema nas condições ótimas	130
5.6 Comparação das Alternativas e Padrão de Qualidade do Álcool Obtido	143

Capítulo 6 Conclusões e Sugestões para trabalhos futuros	149
Referências Bibliográficas.....	153
APÊNDICE A – Constantes para cálculo da pressão de vapor, calor específico e entalpia de vaporização.....	165
APÊNDICE B – Parâmetros NRTL líquido-líquido e Constantes de Henry	169
APÊNDICE C – Ajuste dos parâmetros NRTL – Diferenças absolutas e relativas	171
APÊNDICE D – Parâmetros NRTL-HOC utilizados.....	175
APÊNDICE E – Resultados da simulação convencional com CO ₂	181
APÊNDICE F – Resultados na condição ótima – Duplo Efeito Tradicional com CO ₂	183
APÊNDICE G – Resultados na condição ótima – Duplo Efeito Tradicional sem CO ₂	185
APÊNDICE H – Perfis de Composição de compostos minoritários na fase vapor na coluna AP das simulações sem CO ₂ – Duplo Efeito Tradicional	187
APÊNDICE I – Perfis de composição na condição ótima – Duplo Efeito Tradicional	189
APÊNDICE J – Resultados na condição ótima – Duplo Efeito Adaptado.....	191

Capítulo 1 Introdução

A crescente necessidade de ampliar de modo sustentável o uso de fontes renováveis de energia, para proporcionar maior segurança ao suprimento energético e reduzir os impactos ambientais associados aos combustíveis fósseis, encontra no bioetanol de cana-de-açúcar uma alternativa viável economicamente e com significativo potencial de expansão. A produção e o uso de bioetanol como combustível veicular são praticados regularmente no Brasil desde 1931, com notável evolução durante as últimas décadas, alcançando maturidade e consistência. Por meio do bioetanol e da bioeletricidade, a cana-de-açúcar representa atualmente a segunda mais importante fonte primária e a principal forma de energia renovável na matriz energética brasileira (BNDES; CGEE, 2008).

O etanol é produzido através da fermentação e destilação do caldo de cana. O caldo é purificado por vários processos para formar o mosto, que é misturado com leveduras e fermentado. Depois desta etapa, o líquido é chamado de vinho. O álcool deste vinho é recuperado em colunas de destilação, de onde se produz o etanol hidratado, utilizado como combustível. Para obter o etanol anidro, é necessária a etapa de desidratação para remoção da água.

Com mais de 30% da produção mundial, o Brasil é o segundo maior produtor de etanol do planeta, atrás apenas dos Estados Unidos. Na safra 2011/2012, a produção deve atingir 23.687 milhões de litros de álcool. Nos últimos anos, no entanto, tanto a produção quanto a exportação brasileira de etanol apresentaram queda, o que aumenta a pressão sobre as usinas brasileiras para produzir de forma cada vez mais eficiente.

Destilação é um processo de separação física de uma mistura em dois ou mais produtos, baseado na diferença de volatilidade dos componentes. É uma das mais importantes operações de separação utilizadas em indústrias, sendo responsável por uma grande parte do consumo de energia total da indústria. Desta forma, uma motivação importante para estudar o sistema de colunas de destilação é a redução do consumo de energia. No processo de destilação alcoólica convencional, a recuperação de energia se limita à corrente de alimentação ser pré-aquecida e para todo o resto do processo, se adiciona vapor como fonte de aquecimento externo.

Tendo em vista a necessidade crescente de otimizar as condições operacionais e os equipamentos de plantas industriais, visando a redução de custos, tanto da energia necessária para o seu funcionamento quanto do custo de implementação, a simulação de processo torna-se uma ferramenta de fundamental importância na atualidade. O *software Aspen Plus* é uma ferramenta de modelagem de processos, otimização e monitoramento de desempenho da indústria química, de polímeros, entre outras, através de cálculos rigorosos de transferência de massa (ASPEN TECHNOLOGY, 2011). Além disso, é um programa de fácil utilização e possibilita simulações muito próximas das condições reais de trabalho.

Em tempos de cogeração de energia, economizá-la na fonte fria é de fundamental importância. Para melhorar a eficiência térmica de uma coluna de destilação, vários métodos de integração térmica têm sido estudados. Integração térmica é o mecanismo de utilizar correntes de calor internas do processo, a fim de reduzir a adição externa de calor. Desta forma, o calor dispensado em uma operação pode ser utilizado como fonte térmica em outra operação.

Este trabalho tem como objetivo investigar os modelos propostos de integração térmica de colunas de destilação para produção de etanol, considerando diversos compostos minoritários presentes no vinho a fim de representar as condições reais encontradas em destilarias industriais. Foram considerados os dois componentes majoritários do vinho real (água e etanol) e 18 componentes minoritários, denominados congêneres. Para isto, serão utilizadas ferramentas de simulação de processos, através do *software Aspen Plus*. A avaliação da qualidade das previsões do simulador será realizada através de levantamento de dados em uma planta industrial em operação e posterior comparação com os resultados gerados pelo programa.

Embora a destilação alcoólica seja um tópico bastante abordado em pesquisas acadêmicas, algumas lacunas ainda persistem nestes estudos. Foi realizada uma pesquisa na Web of Science¹ e foram encontradas, nos últimos cinco anos, aproximadamente 550 publicações sobre integração térmica em processos de destilação. Se for levada em

¹ Nesta pesquisa foram utilizados como palavras-chave os seguintes termos: "heat-integration", "thermal-integration", "energy-saving", "ethanol", "distillation", "multicomponent" e "congeners". Os valores apresentados acima representam a soma dos resultados obtidos nesta pesquisa, sem a preocupação de checar eventuais sobreposições de dados.

consideração a destilação de etanol, este número cai para cerca de 57 trabalhos. No entanto, as investigações neste tema estão focadas apenas no comportamento da mistura binária etanol + água. Em relação à integração térmica de colunas de destilação de sistemas multicomponentes, foram encontrados aproximadamente 30 trabalhos, sendo que, para o sistema etanol + água + compostos minoritários do vinho real não foi encontrada nenhuma publicação.

Pode-se, então, notar que, apesar de integração térmica de colunas de destilação alcoólica ser um assunto bastante abordado, a influência dos compostos minoritários em tais estudos é praticamente um tema ignorado. No entanto, o vinho real a ser destilado inclui uma série destes compostos que decisivamente afetam o processo de destilação, bem como a qualidade do produto final. Desta forma, o estudo de modelos de integração térmica de colunas de destilação para produção de etanol considerando um vinho com uma grande quantidade de componentes, com o intuito de representar melhor o processo industrial real, expressa a contribuição específica deste trabalho.

Capítulo 2 Objetivos

O objetivo geral deste trabalho foi estudar modelos já propostos na literatura de integração térmica de colunas de destilação para produção de etanol, por meio de simulações do processo, investigando qual a influência dos compostos minoritários nestes modelos.

Os objetivos específicos foram:

- Coletar amostras em planta industrial em operação e analisá-las através de cromatografia gasosa com a finalidade de validar as previsões do simulador.
- Simular dois modelos já propostos de integração térmica em colunas de destilação no *software Aspen Plus* considerando diversos compostos minoritários do vinho e compará-los do ponto de vista de seu desempenho energético, recuperação de etanol e qualidade do produto (álcool hidratado).
- Otimizar o processo através de planejamento experimental fatorial, associado à análise de superfícies de respostas.

Capítulo 3 Revisão Bibliográfica

3.1 Produção de Álcool Etílico

A produção de bioetanol é efetuada em bases comerciais por duas rotas tecnológicas, dependendo da matéria-prima utilizada; as doces, diretamente fermentáveis, como a cana-de-açúcar e a beterraba açucareira, ou as matérias-primas amiláceas, como o milho e o trigo, cujo amido deve ser convertido em açúcares (sacarificado) antes da fermentação. Uma terceira rota, utilizando a biomassa disponível em materiais como o bagaço e a palha, hidrolisa as cadeias celulósicas e produz uma solução fermentável de açúcares, apresentando grande interesse graças ao baixo custo da matéria-prima. Contudo, essa rota ainda não está disponível em escalas comerciais (BNDES; CGEE, 2008).

Apesar da diversidade de alternativas de matérias-primas para a fabricação de bioetanol, as mais adequadas são aquelas que, em um sentido amplo, se mostram mais eficientes. Assim, cabe priorizar os cultivos que minimizem os requerimentos de terra, água e aportes externos de agroquímicos, entre outros aspectos. Além disso, a viabilidade econômica deve ser levada em conta; a matéria-prima representa, tipicamente, entre 60 e 70 % do custo final do bioetanol e a busca de alternativas de baixo custo é fundamental. A existência de co-produtos e subprodutos, de valor alimentício, industrial ou energético, é igualmente importante, associando a disponibilidade de biocombustíveis a outras fontes de valor econômico (BNDES; CGEE, 2008).

O etanol brasileiro representa, atualmente, a melhor e mais avançada opção para a produção sustentável de biocombustíveis em larga escala no mundo. O etanol de cana-de-açúcar oferece um excelente exemplo de como as questões sociais, econômicas e ambientais podem ser equalizadas no contexto do desenvolvimento sustentável (BRASIL, 2011). Biocombustíveis são combustíveis derivados de biomassa renovável que podem substituir, parcial ou totalmente, combustíveis derivados de petróleo e gás natural em motores a combustão ou em outro tipo de geração de energia. Os dois principais biocombustíveis líquidos usados no Brasil são o etanol extraído de cana-de-açúcar e, em escala crescente, o biodiesel, que é produzido a partir de óleos vegetais ou de gorduras animais e adicionado ao diesel de petróleo em proporções variáveis (ANP, 2011).

Os primeiros usos do etanol como combustível no Brasil ocorreram por volta do final dos anos 20 do século passado. Em 1931, a adição de 5% de álcool à gasolina tornou-se obrigatória por lei, a fim de drenar os excedentes de produção da indústria açucareira, cuja porcentagem foi sendo gradativamente aumentada (CAVALCANTE, 2010), atingindo o valor de 25 %. No entanto, a fim de tentar conter a alta do preço da gasolina, o governo decidiu alterar o percentual de álcool anidro que é adicionado ao combustível. A partir do dia 1º de outubro de 2011, o percentual de álcool anidro misturado à gasolina caiu de 25% para 20%. A medida é uma precaução por causa da incerteza sobre a próxima safra de cana-de-açúcar (BITENCOURT, 2011).

Na década de 1970, com o desencadeamento de duas crises do petróleo, a supervalorização do barril e a conseqüente ameaça ao abastecimento de combustíveis, o governo brasileiro decidiu introduzir a cultura do etanol no mercado, por meio do Programa Nacional do Álcool – Proálcool, implementado em 1975. Graças ao esforço tecnológico, aos recursos investidos pela indústria automobilística e aos incentivos do governo (como garantia de IPI menor), os automóveis a álcool conquistaram rapidamente o mercado interno, alcançando, em 1985, uma participação de 96% da produção de automóveis (PARRO, 1995). O etanol apresenta algumas diferenças importantes em relação aos combustíveis convencionais, derivados de petróleo. A principal delas é o elevado teor de oxigênio. De modo geral, as características do etanol possibilitam uma combustão mais limpa e o melhor desempenho dos motores, o que contribuiu para reduzir as emissões poluidoras (BNDES; CGEE, 2008).

Todavia, no final da década de 80, a participação dos automóveis movidos à álcool começou a cair devido à falta de confiança na garantia do abastecimento (graças à redução na safra de cana-de-açúcar aliada ao excesso de carros a álcool em circulação), ao aumento gradativo do preço do álcool hidratado, estimulado pela carência do álcool nacional, e à diminuição do estímulo de menor IPI. Isto provocou uma falta generalizada do produto no país, havendo um grande impacto sobre a credibilidade do programa (PARRO, 1995; SANTOS et. al, 2000).

No início de 2003, os números do setor sucroalcooleiro demonstravam que o etanol estava praticamente esgotado enquanto alternativa para o consumo de derivados de petróleo. Os níveis de consumo de etanol hidratado caíram ano a ano e a participação do

etanol anidro estava estagnada à mercê do comportamento do mercado de gasolina. Em janeiro de 2003, a frota de veículos movidos a etanol hidratado encontrava-se bastante reduzida. Este mesmo ano registrou um dos menores volumes de produção (e de consumo) de etanol hidratado em duas décadas (BRASIL, 2011).

No entanto, com a alta do preço dos derivados do petróleo e com a necessidade mundial de criar alternativas para a redução no consumo de combustíveis fósseis, em 2003 a produção de etanol no Brasil fortaleceu-se através da introdução dos veículos *flex-fuel*, que representou uma tecnologia eficiente a custos reduzidos e deu aos consumidores a oportunidade de escolher o tipo de combustível para abastecer seus veículos. Os investimentos nos veículos *flex-fuel* e o fortalecimento da cadeia produtiva levaram a um grande crescimento no mercado doméstico de etanol. Em 2008, o consumo interno do etanol ultrapassou o da gasolina e, atualmente, esse biocombustível é o principal combustível utilizado na frota de veículos leves no país (BRASIL, 2011).

Atualmente, cerca de 90% dos veículos leves vendidos no Brasil são *flex-fuel*. Entre 2003 e setembro de 2011, foram comercializados 14,4 milhões destes veículos, atingindo uma participação estimada em 46% da frota total de veículos leves. Com isto, o país se tornou, em pouco tempo, um dos maiores produtores e exportadores mundiais de álcool combustível. O Brasil é economicamente competitivo quanto à produção e exportação de etanol devido aos seus menores custos de produção, balanço energético inigualável, enorme possibilidade de ampliação da produção de etanol e o domínio tecnológico nas áreas industrial e agrícola (BRASIL, 2011).

Segundo a Companhia Nacional de Abastecimento – CONAB, órgão ligado ao Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento – MAPA, a lavoura de cana-de-açúcar continua em expansão no Brasil. As áreas em produção tiveram aumento considerável, e novas usinas entraram em funcionamento. Em março de 2011, 436 usinas estavam em funcionamento, sendo 122 produtoras de etanol e 301 mistas (açúcar e etanol).

Segundo o levantamento da CONAB de dezembro de 2011, a área cultivada com cana-de-açúcar que será colhida e destinada à atividade sucroalcooleira, ao final da safra atual (2011/2012), está estimada em 8,4 milhões de hectares. O Estado de São Paulo continua sendo o maior produtor com 52,2 % do total da área, seguido por Minas Gerais com 8,87 %, Goiás com 8,1 %, Paraná com 7,3 %, Mato Grosso do Sul com 5,7 %,

Alagoas com 5,45 %, e Pernambuco com 3,89 %. Nos demais Estados produtores as áreas são menores, mas com bons índices de produtividade.

Ainda segundo aquele levantamento, a produtividade média brasileira está estimada em 68.289 kg/ha. Além disso, a previsão de cana moída na safra 2011/12 é de 571,471 milhões de toneladas, com queda de 8,4 % em relação à safra 2010/11. Do total da cana moída, 47,3 % serão destinadas à produção de açúcar. O restante, destinado à produção de álcool, deve gerar um volume total de 22,9 bilhões de litros de álcool, 17,2 % menor que a produção da safra 2010/11. Deste total, 9,1 bilhões de litros serão de etanol anidro e 13,8 bilhões de litros serão de etanol hidratado. Em 2011 (até agosto), o Brasil exportou 1,089 bilhão de litros de álcool. O Brasil exporta para países como EUA, Japão, Jamaica, Nigéria, Coréia do Sul, Suécia, Países Baixos, Costa Rica, El Salvador e México. Os EUA são grandes importadores de álcool brasileiro, tendo importado 313 milhões de litros em 2010, e 307 milhões de litros no período de janeiro a agosto de 2011.

Segundo o Ministério do Desenvolvimento, Indústria e Comércio Exterior – MDIC, membro do Conselho Interministerial do Açúcar e do Álcool – CIMA, o Brasil tem trabalhado não só no sentido de aumentar sua produção de álcool etílico para fins carburantes, a partir da cana-de-açúcar, como também de transferir sua experiência e tecnologia para que outros países tropicais, que dispõem de terras, mão-de-obra e radiação solar intensa, possam ser produtores e exportadores de álcool, ampliando e diversificando sua oferta no mercado mundial. A intenção é tornar o álcool uma *commodity* internacional.

O etanol brasileiro possui inúmeras vantagens, tanto do ponto de vista econômico, como também ambiental e social. Trata-se de um combustível competitivo frente à gasolina, e possui menor custo de produção e maior rendimento em litros por hectare (BRASIL, 2011). Além disso, trata-se de um instrumento para inclusão social, através da geração de empregos, e de um fator de desenvolvimento econômico com respeito ao meio ambiente (MME, 2012).

Quando se calcula o potencial de substituição da gasolina por um combustível renovável como o etanol, deve ser levada em conta a energia fóssil utilizada na sua produção como, por exemplo, o consumo de combustível na colheita mecanizada do milho ou da cana-de-açúcar. Este efeito é calculado por um índice chamado *fossil energy ratio* (FER), que é a razão entre a energia contida no etanol e a energia de origem fóssil

empregada para produzi-lo. O FER do milho é 1,4, e o da cana-de-açúcar, 8,3. Isto significa que, embora os volumes de etanol produzidos pelos Estados Unidos e Brasil sejam equivalentes, a cana-de-açúcar é seis vezes mais eficaz do que o milho quando se trata de reduzir o consumo de combustíveis fósseis (CNI, 2007).

Segundo Carvalho (1995), a cana-de-açúcar é uma planta de alto grau de capacidade fotossintética, que tem como característica o grande poder de absorção de CO₂, contribuindo para a redução do efeito estufa. De acordo com a UNICA – União da Indústria de Cana-de-açúcar – o conceito de atividade auto-sustentada também está presente na fase industrial, pois todos os resíduos industriais podem ser utilizados na própria produção agrícola, como por exemplo, a vinhaça, outro subproduto do processamento da cana-de-açúcar. Trata-se de um líquido com alto teor de potássio e outros nutrientes, que pode ser aplicado como fertilizante orgânico. Esta prática, conhecida como fertirrigação, reduz o uso de fertilizantes químicos à base de petróleo, contribuindo para a diminuição da emissão de gases do efeito estufa.

Além disso, outro ponto importante é a cogeração de energia elétrica. Segundo a COGEN – Associação da Indústria de Cogeração de Energia, cogeração é a produção simultânea e de forma sequenciada, de duas ou mais formas de energia a partir de um único combustível. No caso das usinas de açúcar e etanol, energia elétrica é cogorada a partir da queima do bagaço da cana de açúcar e também da sua palha e pontas.

De acordo com a UNICA, todas as usinas brasileiras são auto-suficientes em energia, ou seja, produzem o bastante para atender as suas próprias necessidades. Um número cada vez maior de usinas produz mais que o necessário e comercializa esse excedente, que é enviado à grade de distribuição e ajuda a iluminar inúmeras cidades brasileiras. A produção crescente de bioeletricidade, combinada com a ampla utilização de etanol, fez com que a cana-de-açúcar se tornasse a segunda maior fonte da matriz energética brasileira, considerada a mais limpa do mundo. No início de 2010 a cana respondia por 2000 MW médios, ou 3% da eletricidade utilizada no Brasil. Se todo o potencial da cana fosse utilizado, o total gerado poderia superar 13000 MW médios, o suficiente para iluminar países inteiros, como a Suécia ou a Argentina.

De acordo com o MDIC, o etanol é usado no Brasil, em larga escala, como combustível, por meio de dois tipos distintos: Álcool Etílico Hidratado Combustível

(AEHC), em veículos movidos exclusivamente a álcool e em veículos *flex-fuel*, ou Álcool Etílico Anidro Combustível (AEAC) em mistura obrigatória à gasolina. Em menores proporções está a utilização do etanol nas indústrias químicas, farmacêuticas e de bebidas, na forma de álcool neutro.

Além do grau alcoólico específico, o padrão de qualidade dos diferentes tipos de álcool, mesmo aquele de uso exclusivo como carburante, envolve também outros aspectos, como acidez, pH, condutividade elétrica e presença de contaminantes, alguns dos quais podem sofrer reações que diminuem a qualidade do produto durante o armazenamento, que precisam ser considerados para se determinar a qualidade do álcool. A Resolução ANP N° 7, DE 9.2.2011 - DOU 10.2.2011 – RETIFICADA DOU 14.4.2011 – Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, estabelece os padrões de qualidade para os álcoois carburantes no Brasil, apresentados na Tabela 1.

Tabela 1. Especificação Técnica Álcool Etílico ANP

Característica	Unidade	Limite	
		AEAC	AEHC
Aspecto	-	Límpido e isento de impurezas	
Cor	-	(2)	(3)
Acidez Total	mg ác. acético/L		30
Condutividade Elétrica	µS/m		350
Massa Específica a 20 °C	kg/m ³	máx. 791,5	807,6 a 811
Teor Alcoólico	% volume	mín. 99,6	95,1 a 96
	% massa	mín. 99,3	92,5 a 93,8
Potencial Hidrogeniônico	-	-	6,0 a 8,0
Teor de metanol, máx.	% volume		1
Resíduo por evaporação, máx.	mg / 100 mL		5
Teor de Cloreto, máx.	mg/kg		1
Teor de Sulfato, máx.	mg/kg		4
Teor de Ferro, máx.	mg/kg		5
Teor de Sódio, máx.	mg/kg		2
Teor de Cobre, máx.	mg/kg	0,07	-

(2) Laranja após adição do corante especificado.

(3) Não pode conter qualquer corante e, em caso de dúvidas, uma amostra do produto deve ser analisada em laboratório quanto à presença de corante.

Como pode ser observado na tabela, para a produção destes álcoois é necessária a concentração do mosto fermentado até teores de etanol de, no mínimo, 99,3 %massa para o AEAC, e de 92,5 a 93,8 %massa para o AEHC, sendo esta operação realizada através do processo de destilação do vinho alcoólico.

Vinho é a solução hidroalcoólica resultante da fermentação do mosto da cana-de-açúcar. Trata-se de uma solução complexa, com componentes de natureza líquida, sólida e gasosa. Sua composição varia de acordo com a matéria-prima e com os métodos de tratamento empregados. Segundo Fernandes (2003), a cana-de-açúcar possui composição extremamente variável em função de diversos fatores, como idade cronológica e fisiológica da cultura, variedade, época e estágio de corte, adubação e fertirrigação, tipo de solo etc., o que afeta diretamente a composição do caldo.

Os processos que transformam a cana-de-açúcar em etanol foram esquematizados por Menezes (1980) e estão apresentados no fluxograma da Figura 1.

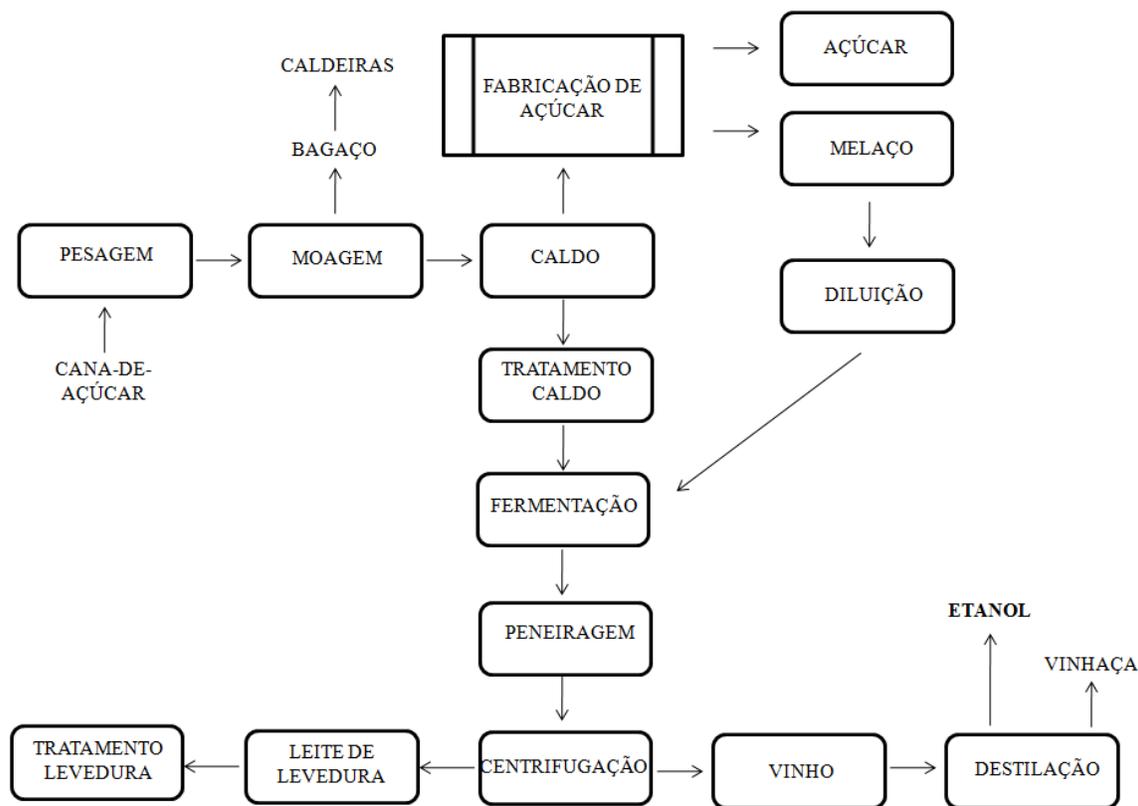


Figura 1. Fluxograma de produção de etanol de cana-de-açúcar. Fonte: MENEZES (1980).

O foco do presente trabalho está na última etapa da Figura 1 (Destilação), cuja fundamentação teórica está apresentada no item a seguir. Já o item 3.3, faz referência ao estado da arte do assunto estudado neste trabalho, apresentando o processo de destilação usualmente adotado nas usinas brasileiras, bem como alguns modelos de integração térmica já propostos na literatura.

3.2 Fundamentação Teórica do Processo de Destilação

3.2.1 Processo de Destilação

Destilação é uma operação unitária antiga e tem sido amplamente utilizada há milhares de anos. As primeiras aplicações utilizavam equipamentos simples de vaporização e condensação, frequentemente para aumentar o teor alcoólico de bebidas. A primeira coluna vertical de destilação contínua foi desenvolvida por Cellier-Blumenthal, em 1813, na França. Durante os primeiros anos do século XX, as aplicações da destilação expandiram, uma vez que esta operação foi reconhecida como um meio eficiente de separação de óleo bruto em vários produtos. A partir de então, a destilação se espalhou para a maioria dos processos químicos (KISTER, 1992).

Destilação é um processo de separação física de uma mistura em dois ou mais produtos, baseado na diferença de volatilidade dos componentes, de forma que os componentes mais leves (de maior volatilidade) são concentrados na fase vapor e os mais pesados na fase líquida. Segundo Kister (1992), a destilação é, em geral, o melhor e mais barato método para separar uma mistura líquida, exceto quando:

- a diferença de volatilidade entre os componentes é pequena,
- uma pequena quantidade de componente de alto ponto de ebulição precisa ser recuperada,
- um componente é termicamente instável mesmo sob vácuo ou
- quando a mistura é extremamente corrosiva.

A destilação pode ser classificada de diversas formas. Em relação aos componentes presentes na mistura a ser destilada, há dois grupos: a destilação binária, quando se deseja a separação de somente 2 componentes, e a destilação multicomponente, quando a alimentação contém 3 ou mais compostos. Ainda, no que se refere ao modo de

processamento, a destilação pode ser em batelada ou contínua. A primeira envolve a produção de vapor pela ebulição de uma mistura líquida a ser separada em um único estágio, além de não haver retorno de líquido ao estágio. Já a destilação contínua envolve o retorno de parte do condensado à coluna, que desce pela coluna através de uma série de bandejas ou estágios, em contracorrente com o vapor, que sobe pela coluna (GEANKOPLIS, 2003).

O principal objetivo da destilação alcoólica é concentrar o vinho até teores alcoólicos elevados, partindo-se de uma mistura hidroalcoólica contendo de 6 a 12% em volume de etanol. Para que haja a separação, é de fundamental importância o contato íntimo entre as fases vapor e líquida em contracorrente. Os processos de destilação alcoólica contínua são realizados, no Brasil, em colunas de pratos ou bandejas, com o propósito de favorecer este contato.

Devido à diferença de gravidade entre as fases líquida e vapor, o líquido desce pela coluna e quando chega à base da coluna, é parcialmente vaporizado pelo *reboiler*, gerando o vapor necessário para a destilação que sobe pela coluna, entrando em contato com o líquido a cada bandeja. O restante do líquido é retirado como produto de fundo, que contém principalmente os componentes mais pesados. O vapor no topo da coluna é resfriado e condensado e separado em duas correntes; parte é retirada como destilado e a outra parte retorna à coluna na bandeja superior como refluxo, representando a fonte primária de líquido descendente. Em alguns casos, apenas parte do vapor é condensado, de forma que pode ser retirado o destilado na fase vapor (PERRY et al., 1997). Em sistemas multicomponentes, a coluna pode conter uma corrente de saída lateral, através da qual componentes de volatilidades intermediárias são retirados da coluna.

O processo de destilação pode ser dividido basicamente em duas etapas distintas. A primeira, localizada abaixo da bandeja de alimentação, é conhecida como seção de esgotamento, na qual os elementos menos voláteis são concentrados no líquido descendente, esgotando o álcool contido no vinho. A segunda etapa, localizada acima do prato de alimentação, é conhecida como seção de retificação, na qual os elementos mais voláteis são concentrados no vapor ascendente, purificando e concentrando o álcool. (KISTER, 1992; MADSON, 2009).

A boa separação alcançada entre o destilado e o produto de fundo depende, principalmente, da volatilidade relativa dos seus componentes, do número de bandejas e da razão de refluxo adotada (PERRY et al., 1997). As configurações mais comuns serão detalhadas mais adiante.

Durante a destilação, as moléculas presentes no sistema migram de um espaço para outro. Quando duas fases são colocadas em contato, elas tendem a trocar seus componentes até que a composição de cada fase atinja um valor constante. Quando o número de moléculas que passa da fase líquida para a vapor é igual ao que passa da fase vapor à fase líquida, se estabelece um equilíbrio (PRAUSNITZ et al., 1999). Sendo assim, para o estudo desta operação unitária, faz-se necessário o conhecimento das equações de balanço de massa e energia, bem como o bom entendimento do equilíbrio de fases envolvido.

3.2.2 Equilíbrio de Fases

O equilíbrio é uma condição na qual não ocorrem variações nas propriedades macroscópicas de um sistema com o tempo (SMITH et al., 2005).

Segundo Smith et al. (2005), duas fases, nas mesmas temperatura e pressão, estão em equilíbrio quando a fugacidade de cada espécie constituinte é a mesma em cada fase, isto é:

$$\hat{f}_i^I = \hat{f}_i^{II} \quad (1)$$

A Equação (1) pode ser expandida introduzindo-se os conceitos de coeficiente de atividade e coeficiente de fugacidade. Segundo Sandler (1999), o coeficiente de fugacidade (ϕ_i) é dado por:

$$\phi_i = \frac{\hat{f}_i^V}{y_i P} \quad (2)$$

onde y_i é a fração molar do componente i na fase vapor e P é a pressão do sistema. O coeficiente de fugacidade nos informa o quanto o comportamento da fase vapor se desvia da idealidade, e pode ser encontrado a partir de equações de estado, tais como: Equação do Virial, Redlich-Kwong, Peng-Robinson, Hayden-O'Connell, entre outras.

Também segundo Sandler (1999), o coeficiente de atividade (γ_i) é definido como:

$$\gamma_i = \frac{\hat{f}_i^L}{x_i f_i^0} \quad (3)$$

onde, x_i é a fração molar do componente i na fase líquida e f_i^0 é a fugacidade do componente i puro, a temperatura e pressão do sistema. A introdução do coeficiente de atividade no cálculo da fugacidade do componente i na fase líquida é utilizada como medida do desvio do comportamento ideal. Para o seu cálculo são utilizados modelos para a energia de Gibbs molar em excesso baseados tanto em dados experimentais (NRTL, UNIQUAC), como em métodos de contribuição de grupos (ASOG, UNIFAC).

A fugacidade do componente i puro é dada por:

$$f_i^0 = P_i^{vap} \phi_i^{sat} \exp \int_{P_i^{vap}}^P \frac{V_i^L}{RT} dP \quad (4)$$

sendo P_i^{vap} a pressão de vapor do componente i na temperatura do sistema, ϕ_i^{sat} o coeficiente de fugacidade do líquido saturado, V_i^L o volume molar do componente i na fase líquida, R é a constante dos gases ideais e T , a temperatura do sistema.

A expressão $\exp \int_{P_i^{vap}}^P \frac{V_i^L}{RT} dP$ é conhecida como fator de Poynting e representa a influência da pressão na fugacidade da fase líquida. No entanto, a temperaturas abaixo da crítica, um líquido pode ser considerado incompressível, e neste caso, o fator de Poynting assume a forma $\exp \left[\frac{V_i^L (P - P_i^{vap})}{RT} \right]$ (PRAUSNITZ et al., 1999). Uma vez que o volume molar do líquido é pequeno, bem como a diferença de pressões envolvidas, este fator é aproximadamente igual a um. Além disso, para um composto puro não associado, a pressões não muito elevadas, o valor de ϕ_i^{sat} é normalmente próximo à unidade (BATISTA, 1995). Desta forma, podemos aproximar a fugacidade do componente i puro pela pressão de vapor do componente em questão, na temperatura do sistema.

Assim, substituindo as Equações (2), (3) e (4) na Equação (1), chegamos a:

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

A Equação (5) rege todo o cálculo do equilíbrio líquido-vapor em um sistema de destilação, a baixas pressões.

No entanto, principalmente para componentes gasosos dissolvidos, utiliza-se usualmente a Lei de Henry, que diz que a fugacidade de um componente em solução é proporcional à sua concentração, mas que vale apenas nas vizinhanças do limite $x_i \rightarrow 0$. Utilizando-se a Lei de Henry, a equação (5) torna-se:

$$\phi_i y_i P = H_{i,A} x_i \quad (6)$$

onde, $H_{i,A}$ é a constante de Henry para o soluto i no solvente A , que pode ser obtida experimentalmente ou através de modelos apropriados. Normalmente se diz que as soluções que seguem a lei de Henry se encontram a diluição infinita.

De acordo com Prausnitz et al. (1999), a definição termodinâmica da constante de Henry é:

$$H_{i,A} = \lim_{x_i \rightarrow 0} \frac{f_i^L}{x_i} \quad (7)$$

No programa *Aspen Plus* é possível selecionar componentes que obedecem a Lei de Henry. Assim, como o vinho utilizado neste trabalho contém dióxido de carbono dissolvido (como poderá ser visto mais adiante), a Lei de Henry pode ser aplicada para este componente. O simulador utiliza a seguinte relação para o cálculo de $H_{i,A}$:

$$\ln H_{i,A}(T, P_{vap}^A) = a_{iA} + \frac{b_{iA}}{T} + c_{iA} \ln T + d_{iA} T + \frac{e_{iA}}{T^2} \quad (8)$$

sendo a_{iA} , b_{iA} , c_{iA} , d_{iA} e e_{iA} são constantes previamente ajustadas, presentes no banco de dados do simulador, sendo e_{iA} normalmente nulo.

Segundo Reid et al. (1987), uma vez que $x_i \rightarrow 0$, a pressão do sistema pode ser considerada igual à pressão de vapor do solvente A na temperatura T , e, por isso, a constante de Henry é calculada nessas condições. Ainda, Prausnitz et al. (1999) afirmam que a dependência desta constante em relação à pressão pode ser negligenciada em pressões não muito altas.

Para o cálculo da constante de Henry na mistura multicomponente (H_i), o programa *Aspen Plus* utiliza a relação apresentada abaixo:

$$\ln(H_i / \gamma_i^\infty) = \sum w_A \ln(H_{i,A} / \gamma_{i,A}^\infty) \quad (9)$$

onde γ_i^∞ e $\gamma_{i,A}^\infty$ são os coeficientes de atividade a diluição infinita do gás na mistura e no solvente A , respectivamente, e são obtidos pelo modelo apropriado (neste trabalho, NRTL), e w_A é um fator de ponderação empregado na regra de mistura, sendo dado por:

$$w_A = \frac{x_A (V_{cA})^{2/3}}{\sum x_B (V_{cB})^{2/3}} \quad (10)$$

onde V_{cA} e V_{cB} os volumes críticos dos solventes A e B , respectivamente.

Um dos principais parâmetros envolvidos no processo de destilação é a *volatilidade relativa*, que é a relação entre os *coeficientes de distribuição* de dois componentes. O coeficiente de distribuição é a medida da tendência do componente i vaporizar-se (KISTER, 1992). Se ele é alto, o componente tende a se concentrar no vapor; se é baixo, no líquido. Se o coeficiente de distribuição é unitário, o componente se separa igualmente entre o vapor e o líquido.

De acordo com Kister (1992), a volatilidade relativa entre dois componentes i e j é a medida da facilidade de separação, e é dada por:

$$\alpha_{ij} = \frac{y_i/x_i}{y_j/x_j} = \frac{\gamma_i P_i^{vap}}{\gamma_j P_j^{vap}} \quad (11)$$

Se a volatilidade relativa é alta, um componente tem uma tendência a vaporizar-se maior do que o outro e a separação dos compostos será fácil. No entanto, se o seu valor se aproximar da unidade, a separação torna-se muito mais difícil, sendo necessário um maior número de estágios ou um aumento na razão de refluxo, ocasionando um elevado consumo energético. No caso de volatilidade relativa igual a 1, a separação dos compostos não é possível por destilação.

Outras propriedades importantes envolvidas no processo de destilação são o *calor específico*, a *entalpia de vaporização* e a *pressão de vapor*. Todas estão relacionadas com o cálculo de balanços de energia, sendo, portanto, importantes para a otimização do consumo energético de um processo.

A pressão de vapor de um líquido a uma dada temperatura é a pressão, na situação de equilíbrio, exercida pelas moléculas que passam através da superfície livre. Sendo assim,

um líquido entra em ebulição quando a sua pressão de vapor se iguala à pressão do ambiente. Os líquidos com pressões de vapor elevadas entram em ebulição a temperaturas mais baixas (para uma dada pressão total), sendo, portanto, mais voláteis.

A pressão de vapor de um líquido cresce à medida que a temperatura deste aumenta. Existem muitas relações para determinar a pressão de vapor de um dado componente, sendo que a mais comumente utilizada é a equação de Antoine. O simulador *Aspen Plus* utiliza, para a determinação desta propriedade, uma extensão desta equação, dada pela seguinte relação:

$$\ln P_i^{vap} = A + \frac{B}{T+C} + DT + E \ln T + FT^G \quad (12)$$

A entalpia de vaporização (λ), também conhecida como calor latente de vaporização, é a diferença entre a entalpia do vapor saturado e a do líquido saturado na mesma temperatura (REID et al., 1987). Para o cálculo desta propriedade, o programa *Aspen Plus* utiliza a seguinte relação:

$$\lambda = A(1 - T_r)^{(B+CT_r+DT_r^2+ET_r^3)} \quad (13)$$

onde T_r é a temperatura reduzida do componente em questão, dado por T/T_c .

Já o calor específico (C_p) é a quantidade de calor necessária para aquecer ou resfriar um grama de uma substância em um grau centígrado. A equação utilizada pelo *software* para o cálculo desta propriedade é:

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

Nas Equações (12), (13) e (14), T é dada em Kelvin e A , B , C , D , E , F e G são constantes previamente ajustadas, diferentes para cada equação. Todas estas constantes estão presentes no banco de dados do simulador e estão apresentadas mais adiante.

3.2.2.1 Fase Vapor

O coeficiente de fugacidade pode ser negligenciado em muitos casos (sistemas onde a fase vapor pode ser considerada ideal – pressões moderadas, baixas temperaturas e sem a presença de compostos capazes de formarem dímeros). No entanto, mesmo a pressões moderadas e temperaturas não muito elevadas, muitos sistemas podem apresentar um forte

desvio da idealidade na fase vapor. É o caso de sistemas contendo ácidos orgânicos que, por serem extremamente polares, são capazes de se associar formando dímeros na fase vapor, provocando um desvio da idealidade desta fase. Nestes casos, o coeficiente de fugacidade não pode ser desprezado.

A Equação do Virial truncada no segundo termo é um método simples e preciso, a densidades moderadas, para o cálculo do coeficiente de fugacidade. A sua forma mais conveniente é:

$$Z = \frac{PV}{RT} = 1 + \frac{BP}{RT} \quad (15)$$

onde Z é o fator de compressibilidade e B é definido como:

$$B = \sum_i \sum_j y_i y_j B_{ij} \quad (16)$$

O segundo coeficiente do virial (B_{ij}) caracteriza a interação entre as moléculas i e j , e é função apenas da temperatura.

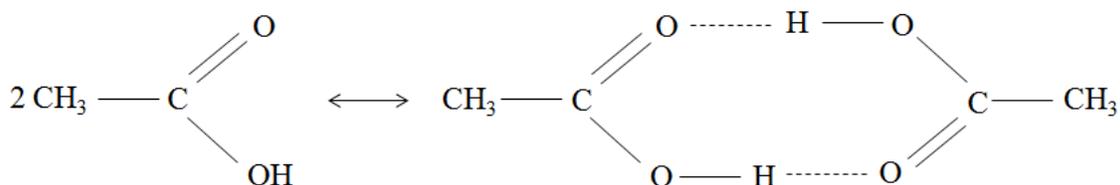
A partir destas equações, obtém-se o coeficiente de fugacidade por:

$$\ln \phi_i = \left(2 \sum_j^m y_j B_{ij} - B \right) \frac{P}{RT} \quad (17)$$

A Equação (17) não é válida para sistemas com fortes forças de atração entre as moléculas, como ácidos orgânicos, álcoois e outras moléculas capazes de formar pontes de hidrogênio, proporcionando o surgimento de novas espécies na fase vapor. Para esses casos, é necessário envolver a *Teoria Química* no cálculo do equilíbrio da fase vapor (PRAUSNITZ et al, 1999).

Geralmente, os modelos tentam explicar o comportamento não-ideal de soluções em termos de forças intermoleculares físicas. A Teoria Química, no entanto, assume uma abordagem diferente; a que as moléculas em uma solução interagem uma com as outras para formar novas espécies químicas e que, portanto, a não-idealidade é uma consequência de reações químicas. Assim, reações de polimerização resultam em desvios negativos do comportamento de gás ideal, enquanto que reações de dissociação resultam em desvios positivos. Esta abordagem é particularmente justificada para sistemas com fortes forças de atração entre as moléculas, como ácidos orgânicos, álcoois e outras moléculas capazes de

estabelecer ligações de hidrogênio (PRAUSNITZ et al, 1999). Para ilustrar, pode-se considerar a dimerização do ácido acético:



A Teoria Química pode ser usada com qualquer equação de estado para computar o coeficiente de fugacidade quando houver possibilidade de dimerização, como, por exemplo, a Equação de Hayden-O’Connell, que será utilizada neste trabalho. Hayden e O’Connell (1975) usaram a Equação do Virial truncada no segundo termo e desenvolveram uma correlação para o segundo coeficiente do virial de espécies polares, não polares e associativas, através do qual se leva em consideração efeitos de associação e solvatação entre os componentes do sistema.

De acordo com Hayden e O’Connell (1975), os vários tipos de forças intermoleculares contribuem para o segundo coeficiente do virial de formas distintas. Assim, eles consideraram que a dinâmica das colisões se dá devido às configurações moleculares, as quais podem ser descritas como pares ligados, metaestavelmente ligados e livres. Portanto, o segundo coeficiente do virial é calculado através da seguinte equação:

$$B_{ij} = B_{livre} + B_{metaestável} + B_{ligado} \quad (18)$$

Para substâncias polares e associativas, adiciona-se um fator à equação (18), relativo à contribuição dos pares de moléculas ligadas quimicamente (B_{quim}), e que pode ser obtido por:

$$B_{quim} = b_0 \exp\{\eta[650/(\epsilon/k + 300) - 4,27]\} \times \{1 - \exp[1500\eta/T]\} \quad (19)$$

onde,

$$b_0 = \frac{2\pi}{3} N_0 \sigma^3 \quad (20)$$

$$(\epsilon/kT_C) = 0,748 + 0,91\omega' - 0,4\eta/(2 + 20\omega') \quad (21)$$

$$\sigma = (2,44 - \omega')(T_C/P_C)^{1/3} \quad (22)$$

$$\omega' = 0,006R' + 0,02087R'^2 - 0,00136R'^3 \quad (23)$$

sendo b_0 o volume de esfera equivalente, N_0 o número de Avogadro, k é a constante de Boltzman, ε e σ são os parâmetros de energia e de tamanho molecular, respectivamente, R' o raio médio de gravitação, ω' o fator acêntrico e η é um parâmetro de associação.

3.2.2.2 Fase Líquida

Marquini (2007) comparou dados de processos coletados com resultados de simulações, utilizando os modelos NRTL, Van Laar e UNIQUAC para o cálculo dos coeficientes de atividade, sendo que o modelo NRTL apresentou boa capacidade de reproduzir os dados experimentais, conduzindo a menores desvios e trazendo uma maior confiança no cálculo do comportamento da fase líquida, sendo por isso, o modelo escolhido para este trabalho.

Porém, como o sistema analisado envolve uma mistura multicomponente complexa, não há dados experimentais de equilíbrio para todos os binários considerados. Nesses casos, foi utilizado o modelo UNIFAC para a predição de dados pseudo-experimentais de equilíbrio líquido-vapor, e o modelo NRTL foi, então, ajustado a esses valores.

O modelo UNIFAC baseia-se no conceito de contribuição de grupos, o qual admite que uma mistura não consiste de moléculas, mas de grupos funcionais. Dessa maneira, as propriedades de uma mistura podem ser representadas pela soma das contribuições individuais de cada um dos grupos que compõem a mesma. Segundo Reid et al. (1987), a suposição fundamental de um método de contribuição de grupos é a aditividade. Qualquer método desta natureza é uma abordagem aproximada, pois a contribuição de um grupo em uma molécula não é, necessariamente, a mesma em outra molécula.

De acordo com Sandler (1999), a grande vantagem desta abordagem é que com uma quantidade relativamente pequena de grupos, é possível representar uma quantidade imensa de misturas. Além disso, Reid et al. (1987) afirmam que este método é particularmente útil para fazer estimativas razoáveis para misturas fortemente não ideais, para as quais dados de equilíbrio são escassos ou totalmente ausentes na literatura.

Segundo Reid et al. (1987), pela Equação NRTL, os coeficientes de atividade podem ser expressos como:

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

sendo G um parâmetro dado por:

$$G_{ij} = \exp(-\alpha_{ij} \tau_{ij}) \quad (25)$$

onde τ_{ij} está relacionado à energia das interações entre as espécies i e j e α_{ij} , neste caso, refere-se à não-aleatoriedade da mistura, ou seja, que os componentes na mistura não se distribuem aleatoriamente, mas que seguem um padrão ditado pela composição local.

O simulador *Aspen Plus* utiliza parâmetros de ajuste da equação NRTL dependentes da temperatura, de tal forma que as constantes de interação do componente i em relação ao componente j são diferentes das constantes do componente j em relação ao componente i , como apresentado abaixo:

$$\tau_{ij} = a_{ij} + \frac{b_{ij}}{T} + e_{ij} \ln T + f_{ij} T \quad (26)$$

$$\alpha_{ij} = c_{ij} + d_{ij}(T + 273,15) \quad (27)$$

$$\tau_{ii} = 0 \quad (28)$$

$$G_{ii} = 1 \quad (29)$$

$$a_{ij} \neq a_{ji} \quad (30)$$

$$b_{ij} \neq b_{ji} \quad (31)$$

onde a_{ij} , a_{ji} , b_{ij} , b_{ji} , c_{ij} , d_{ij} , e_{ij} , e f_{ij} são constantes ajustadas a dados experimentais para o binário em estudo, sendo que d_{ij} , e_{ij} , e f_{ij} são normalmente nulos.

A ideia básica do UNIFAC é combinar o conceito da solução por grupos como a soma de duas partes: uma parte combinatorial, devido essencialmente às diferenças de forma e tamanho entre as moléculas na mistura, e outra parte residual, devido às interações energéticas entre os grupos que compõem as moléculas (REID et al., 1987). Assim, a equação que determina o coeficiente de atividade de um determinado componente i é:

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^C + \ln \gamma_i^R \quad (32)$$

onde $\ln \gamma_i^C$ é a contribuição combinatorial e $\ln \gamma_i^R$ a contribuição residual do coeficiente de atividade do componente i , e são dados por:

$$\ln \gamma_i^C = \ln \frac{\Phi_i}{x_i} + \frac{z}{2} q_i \ln \frac{\theta_i}{\Phi_i} + \ell_i - \frac{\Phi_i}{x_i} \sum_j x_j \ell_j \quad (33)$$

e

$$\ln \gamma_i^R = \sum_k v_k^{(i)} (\ln \Gamma_k - \ln \Gamma_k^{(i)}) \quad (34)$$

sendo

$$\ell_i = \frac{z}{2} (r_i - q_i) - (r_i - 1) ; \quad z = 10 ; \quad \theta_i = \frac{q_i x_i}{\sum_j q_j x_j} ; \quad \Phi_i = \frac{r_i x_i}{\sum_j r_j x_j}$$

Nestas equações, θ_i é a fração de área da molécula i , Φ_i é a fração de volume, $v_k^{(i)}$ é o número de grupos k na molécula i , Γ_k é o coeficiente de atividade residual do grupo e $\Gamma_k^{(i)}$ é o coeficiente de atividade do grupo k em uma solução de referência contendo apenas moléculas do tipo i . r_i e q_i são parâmetros do volume molecular e da área superficial, respectivamente, e são calculados como a soma dos parâmetros de volume do grupo k , R_k , e da área do grupo k , Q_k , obtidos em tabelas. Assim,

$$r_i = \sum_k v_k^{(i)} R_k ; \quad q_i = \sum_k v_k^{(i)} Q_k$$

Γ_k pode ser calculado por:

$$\ln \Gamma_k = Q_k \left[1 - \ln \left(\sum_m \theta_m \Psi_{mk} \right) - \sum_m \frac{\theta_m \Psi_{km}}{\sum_n \theta_n \Psi_{nm}} \right] \quad (35)$$

onde

$$\theta_m = \frac{Q_m X_m}{\sum_n Q_n X_n} \quad \text{e} \quad \Psi_{mn} = \exp \left(- \frac{a_{mn}}{T} \right)$$

sendo X_m a fração molar do grupo m na mistura, Ψ_{mn} o parâmetro de interação de grupo e a_{mn} o parâmetro que mede a energia de interação entre os grupos m e n . A mesma equação pode ser utilizada para o cálculo de $\Gamma_k^{(i)}$.

No processo de obtenção de álcool hidratado há na coluna de destilação, como poderá ser observada no Capítulo 4, a retirada de uma corrente lateral denominada óleo

fúsel. Esta corrente é rica em álcoois superiores e recebe este nome justamente porque a densidade destes álcoois é próxima à de óleos, ocasionando, dependendo de suas concentrações, a separação de fases. As duas fases líquidas formadas são separadas através de um decantador. Sendo assim, no processo completo de obtenção de álcool hidratado, há ainda que se considerar, de uma forma pontual, o equilíbrio líquido-líquido.

No decantador ocorre a extração líquido-líquido, também denominada extração por solvente, que é o processo de separação dos componentes de uma solução líquida através do contato com um outro líquido imiscível. A separação ocorre se esses componentes se distribuem de forma desigual nas duas fases líquidas (TREYBAL, 1980). No caso da destilação alcoólica, a separação do óleo fúsel ocorre através da adição de água como solvente.

A descrição termodinâmica do equilíbrio líquido-líquido está baseada nos mesmos critérios usados para o equilíbrio líquido-vapor, ou seja, uniformidade de pressões, temperaturas e fugacidades para cada componente através de ambas as fases em equilíbrio. A Equação (5), neste caso, é, então, alterada, assumindo a seguinte forma:

$$\gamma_i^I x_i^I = \gamma_i^{II} x_i^{II} \quad (36)$$

onde os algarismos romanos *I* e *II* representam cada fase líquida.

Para a obtenção dos coeficientes de atividade no equilíbrio líquido-líquido também foi utilizado, neste trabalho, o modelo NRTL.

3.2.3 Simulação Computacional

A simulação computacional de processos vem sendo cada vez mais utilizada tanto na indústria, por permitir a determinação de dados difíceis de serem obtidos na planta de processamento, como no meio acadêmico, a fim de possibilitar um conhecimento mais aprofundado do processo em questão. Segundo Scanavini (2006), essa é uma ferramenta que possibilita o estudo de alternativas do processamento, pois permite ajustes de entradas, de condições de operação e do projeto de equipamentos que não poderiam ser realizadas em escala industrial, já que pequenas variações nas condições de operação poderiam trazer alterações indesejáveis à rentabilidade do processo.

No caso do desenvolvimento de novos processos, a análise de uma planta via simulação pode muitas vezes indicar de antemão se a mesma é ou não econômica e tecnicamente viável. No caso de plantas já em operação, a simulação do processo pode auxiliar na otimização das condições operacionais, visando a obtenção de produtos de melhor qualidade e a redução do consumo de energia e de outras perdas de processo (MARQUINI et al., 2007).

Existe hoje no mercado uma grande quantidade de *softwares* comerciais para simulação de processos. Eles apresentam um extenso banco de dados de propriedades físicas, para diferentes componentes e suas misturas, além de possuírem diferentes procedimentos numéricos para resolver um conjunto de equações (balanços de massa, de entalpia e relações numéricas) que descreve a operação unitária em questão (UPRETI, 2004). Dentre esses simuladores comerciais pode-se citar o Hysys e o Aspen Plus, ambos comercializados pela Aspen Tech, o PRO/II, da Invensys, o ProSim Plus, da ProSim, e o ChemCAD, da Chemstations.

Utilizando o software PRO/II, Haypek et al. (2000) simularam uma planta industrial para a recuperação de compostos de aroma evaporados durante a concentração de suco de laranja. A corrente de alimentação continha 15 compostos minoritários mais a água, e os resultados obtidos na simulação estiveram de acordo com os valores de composição medidos em uma planta industrial. Kiss (2010) propôs um processo integrado de produção de biodiesel a partir de bioetanol hidratado utilizando o software *Aspen Plus*, através do qual pôde observar a viabilidade do processo.

Colunas de destilação para produzir álcool neutro foram estudadas por Decloux e Coustel (2005) através da utilização do software *ProSim Plus*. Nesse trabalho foi utilizada uma solução modelo contendo etanol, água e outros 6 congêneres que alimentavam um sistema de 7 colunas em série. As simulações permitiram entender o papel de cada uma dessas colunas na obtenção de álcool neutro que atendesse os requisitos comerciais.

Gaiser et al (2002) testaram o software comercial *Aspen Plus* para simular a produção de whisky através da destilação contínua, utilizando uma mistura complexa de etanol, água e outros 4 congêneres. Eles observaram que o *software* foi capaz de representar de forma precisa o processo estudado. Ainda, Smejkal e Soós (2002) fizeram um estudo comparativo dos *softwares Aspen Plus e Hysys*, simulando um sistema de destilação reativa

de ácido acético e 1-butanol, e concluíram que ambos os programas estiveram de acordo com resultados experimentais obtidos em planta piloto.

Todo processo de simulação computacional está baseado na solução de equações que representam o processo desejado. Para isto, é necessário dispor de um modelo capaz de simular bem os balanços de massa e energia do sistema de destilação. Kister (1992) sugere um modelo baseado nas equações *MESH* (*Material, Equilibrium, Summation, Heat*). Essas equações descrevem completamente a unidade de destilação, definindo os balanços de massa, energia e de composição, e devem ser sempre satisfeitas. As equações *MESH* podem ser descritas conforme apresentado a seguir:

a. Equação da Somatória

De acordo com a Equação da Somatória, a soma das frações molares de líquido e vapor em cada estágio deve ser igual à unidade, ou seja:

$$\sum_{i=1}^c x_{ij} - 1 = 0 \quad (37)$$

para o líquido, e

$$\sum_{i=1}^c y_{ij} - 1 = 0 \quad (38)$$

para o vapor, onde i representa um determinado componente da mistura e j , o estágio analisado.

b. Equação de Equilíbrio

A Equação de Equilíbrio é dada por:

$$y_{ij} = K_{ij} x_{ij} \quad (39)$$

onde K_{ij} é a constante de equilíbrio e pode ser representada por:

$$K_{ij} = \frac{\gamma_i P_i^{vap}}{\phi_i P} \quad (40)$$

A estas equações é adicionado um termo de correção da não idealidade dos pratos da coluna. Um estágio é considerado ideal quando sua eficiência é de 100%, ou seja, quando as correntes que por ele passam atingiram o equilíbrio e são passadas aos estágios

adjacentes sem que qualquer uma delas seja arrastada pela outra (BLACKADDER; NEDDERMAN, 1982). Essa correção é realizada através de um fator denominado *Eficiência de Murphree* (E_{MVij}), dado por:

$$E_{MVij} = \frac{y_{ij} - y_{ij+1}}{y_{ij}^* - y_{ij+1}} \quad (41)$$

onde y_{ij}^* é a composição de vapor se o vapor estivesse em equilíbrio com o líquido real no estágio, e y_{ij} e y_{ij+1} são as composições do vapor reais nos estágios j e $j+1$, respectivamente.

Com isto, a Equação (39) deve ser remodelada, resultando na seguinte equação:

$$y_{ij} = E_{MVij}K_{ij}x_{ij} + (1 - E_{MVij})y_{ij+1} \quad (42)$$

c. Balanço de Componentes

Para uma coluna simples (apenas uma corrente de alimentação e sem saída lateral), a equação do balanço global para o componente i é:

$$f_i - d_i - b_i = 0 \quad (43)$$

onde f_i , d_i e b_i são as vazões molares do componente i na corrente de alimentação, no destilado e no produto de fundo, respectivamente.

Para um determinado estágio j da coluna, o balanço de massa pode ser equacionado da seguinte forma:

$$v_{ij+1} + l_{ij-1} - v_{ij} - l_{ij} = 0 \quad (44)$$

sendo que v_{ij} e v_{ij+1} são as vazões molares do componente i na fase vapor nos estágios j e $j+1$, respectivamente. De forma análoga, l_{ij} e l_{ij-1} são as vazões molares do componente i na fase líquida nos estágios j e $j-1$.

Se o balanço for realizado para o estágio de alimentação, deve-se adicionar à Equação (44) a vazão molar do componente i na corrente de alimentação:

$$v_{if+1} + l_{if-1} + l_{iF} - v_{if} - l_{if} = 0 \quad (45)$$

d. Balanço Material Total

O Balanço Material Total é realizado da mesma maneira que o Balanço de Componentes. Desta forma:

$$V_{j+1} + L_{j-1} - V_j - L_j = 0 \quad (46)$$

onde V_j e V_{j+1} são as vazões molares de vapor nos estágios j e $j+1$, respectivamente, e, de forma análoga, L_j e L_{j-1} são as vazões molares de líquido nos estágios j e $j-1$, normalmente expressas em vazão molar.

Caso haja retirada lateral no estágio em questão, a vazão desta corrente deve ser subtraída nas Equações (44) e (46).

e. Equação do Balanço de Energia

As Equações de Balanço de Energia são necessárias em qualquer método rigoroso, principalmente porque elas têm uma grande influência na temperatura de cada estágio. O balanço de energia global para uma coluna com apenas uma corrente de alimentação e com retirada lateral é:

$$FH_F - DH_D - BH_B - WH_W + Q_R - Q_C = 0 \quad (47)$$

onde F , D , B e W são as vazões molares de alimentação, de destilado, de produto de fundo e da corrente lateral, respectivamente, H_F a entalpia da corrente de alimentação, H_D a entalpia do destilado, H_B a entalpia do produto de fundo, H_W a entalpia da retirada lateral, Q_R o calor fornecido pelo refeedor e Q_C o calor retirado no condensador. As entalpias (energia por mol) para cada fase são funções da temperatura, pressão e composição.

Analogamente, pode-se escrever o balanço para um determinado estágio j , sem retirada lateral:

$$V_{j+1}H_{j+1} + L_{j-1}H_{j-1} - V_jH_j - L_jH_j = 0 \quad (48)$$

3.2.4 Planejamento Experimental

Atualmente, a pesquisa científica tem promovido grandes avanços em todos os campos da ciência, gerando uma gama crescente de dados e informações, sendo que para a

devida exploração e o correto entendimento, a aplicação de ferramentas estatísticas torna-se indispensável (PEREIRA-FILHO et al, 2002). Ainda, a necessidade crescente de otimizar produtos e processos tem levado pesquisadores de diversas áreas a buscarem técnicas sistemáticas de planejamento de experimentos, com o intuito de minimizar custos e tempo, e maximizar rendimento, produtividade e qualidade dos produtos, dentre outras razões (RODRIGUES; IEMMA, 2005).

Geralmente, a otimização de variáveis experimentais é realizada por meio de procedimentos que avaliam o efeito de uma variável por vez (univariado), apresentando desvantagens tais como o tempo gasto para otimização e a falta de avaliação acerca das interações entre as variáveis que afetam o processo em estudo. Dentre os diversos tipos de planejamento experimental, os sistemas de planejamento fatorial destacam-se, pois permitem avaliar simultaneamente o efeito de um grande número de variáveis, a partir de um número reduzido de ensaios experimentais quando comparados aos processos univariados (PERALTA-ZAMORA et al., 2005).

Rodrigues e Iemma (2005) ressaltam diversas vantagens do uso do planejamento experimental como estratégia para otimização ou desenvolvimento de um novo processo e/ou produto. Dentre eles, estão:

- ✓ Possibilidade de redução do número de experimentos ou repetições, melhorando a qualidade da informação obtida.
- ✓ Análise simultânea dos fatores, o que permite verificar e quantificar efeitos sinérgicos e antagônicos entre os fatores de interesse.
- ✓ Possibilidade de otimizar mais de uma resposta ao mesmo tempo.
- ✓ Possibilidade de calcular e avaliar o erro experimental.

A metodologia do planejamento fatorial, associada à análise de superfícies de respostas, é uma ferramenta na teoria estatística que fornece informações seguras sobre o processo, minimizando o empirismo que envolve técnicas de tentativa e erro (BOX et al, 1978).

Já a metodologia de superfícies de resposta consiste, essencialmente, em estimar coeficientes de regressão polinomial para a geração de um modelo empírico que aproxime uma relação entre os fatores e as respostas de um processo. A superfície de resposta é útil quando o pesquisador não conhece a relação exata entre os fatores. Dentre as vantagens da

metodologia, a principal é que seus resultados são robustos. Outra vantagem é a simplicidade analítica da superfície de resposta obtida, pois normalmente trabalha-se com funções polinomiais (SARAMAGO et al, 2008).

3.3 Destilação Alcoólica e Integração Térmica

3.3.1 Vinho Alcoólico e Destilação Industrial

A transformação da cana-de-açúcar em álcool é efetuada por microrganismos, usualmente leveduras da espécie *Saccharomyces cerevisiae*, por meio da fermentação alcoólica, que transformam a sacarose contida no caldo da cana em etanol e CO₂.

No entanto, além destes dois produtos principais, durante a fermentação são produzidos diversos outros co-produtos através de rotas secundárias. Os álcoois superiores, que são álcoois que contém em sua molécula três ou mais átomos de carbonos, por exemplo, são formados principalmente devido ao catabolismo de aminoácidos. Os ésteres também podem ser produzidos durante a fermentação, devido ao metabolismo das leveduras (RUSSEL, 2003).

De maneira geral, os principais representantes das substâncias líquidas presentes no vinho alcoólico são a água, variando de 88 a 94% em volume, e o etanol, em uma proporção de 6 a 10%, também em volume, dependendo da natureza e composição do mosto que lhe deu origem (MARQUINI, 2007). Além destes, outras substâncias líquidas estão presentes, a saber: outros álcoois (metanol, propanol, isopropanol, butanol, isobutanol, amílico, isoamílico), aldeídos (acetaldeído, butiraldeído, crotonaldeído), ácidos orgânicos (acético, propiônico), cetonas (acetona), ésteres (acetato de etila, butirato de etila), éteres (acetal) etc. (MEIRELLES, 2006). Atualmente, há um esforço de aprimoramento dos processos de fermentação para elevar o teor alcoólico do vinho, procurando atingir valores de 12% ou mais (AMORIM, 2009). Uma composição típica do vinho pode ser observada na Tabela 2.

As substâncias sólidas presentes no vinho se encontram em suspensão (células de leveduras e bactérias) e em solução (açúcares não fermentescíveis, sais minerais, entre outros). O representante principal dos componentes de natureza gasosa é o gás carbônico

(CO₂), que aparece em pequena proporção no vinho, por desprender-se para a atmosfera durante a fermentação (MARQUINI, 2007).

Tabela 2. Composição Típica do Vinho Industrial

Componente	Peso Molecular (kg/kmol)	Ponto de Ebulição (°C)	Faixa de Concentração (w/w)	Referência
Água	18,02	100,00	0,92-0,95	Obtido por diferença
Etanol	46,07	78,40	0,05-0,08	Oliveira (2001)
Metanol	32,04	64,70	0,0-3,0.10 ⁻⁸	Boscolo et al. (2000)
Isopropanol	60,10	82,40	1,020.10 ⁻⁶	Cardoso et al. (2003)
Propanol	60,10	97,10	(2,1-6,8).10 ⁻⁵	Oliveira (2001)
Isobutanol	74,12	108,00	(1,3-4,9).10 ⁻⁵	Oliveira (2001)
Álcool Isoamílico	88,17	132,00	(2,7-18,8).10 ⁻⁵	Oliveira (2001)
Acetato de Etila	88,12	77,10	(5,5-11,9).10 ⁻⁵	Oliveira (2001)
Acetaldeído	44,05	20,20	(1,0-8,3).10 ⁻⁵	Oliveira (2001)
Acetona	58,09	56,53	-	Estimado
Ácido Acético	60,05	118,10	(3,3-99,3).10 ⁻⁴	Oliveira (2001)

Além do gás carbônico, outro representante gasoso do vinho pode ser o dióxido de enxofre (SO₂), em usinas que também produzem açúcar. Os caldos de cana-de-açúcar apresentam uma indesejável cor escura graças à formação de compostos solúveis de ferro devido à presença de polifenóis. No Brasil, para a fabricação de açúcar cristal branco, é adotado o processo de sulfitação, onde há adição de SO₂. A sulfitação resulta em uma melhor purificação do caldo devido à ação branqueadora do SO₂ (PULZATTO; SERRA, 1996). Sendo assim, como o melaço, que é o caldo final destinado à produção de açúcar, esgotado em sacarose, é encaminhado juntamente com o mosto à fermentação (Figura 1), o SO₂ presente no melaço é incorporado ao vinho alcoólico.

Percebe-se, portanto, que a solução alimentada à unidade de destilação, representada esquematicamente na Figura 2, é uma solução hidroalcoólica extremamente complexa, que recebe a designação de vinho. A configuração apresentada na Figura 2 é conhecida como configuração AB, sendo a instalação organizada com duas colunas separadas embora trabalhem como uma única coluna. A coluna A opera como seção de esgotamento do vinho e a coluna B como seção de enriquecimento e retificação da flegma. O vinho é alimentado no topo da coluna A a uma temperatura de aproximadamente 90 °C. Nessa coluna costuma-

se empregar de 16 a 24 bandejas, quantidade suficiente para garantir um bom esgotamento do vinho e perdas muito baixas de etanol pela corrente de fundo (MEIRELLES, 2006).

Quando o vinho é submetido ao processo de destilação na coluna A resultam duas frações: a flegma e a vinhaça. A primeira é uma mistura hidroalcoólica impura que envolve em sua composição praticamente todas as substâncias voláteis que se encontravam no vinho. A vinhaça, que é o resíduo da destilação do vinho, deve ter um teor alcoólico de, no máximo, 0,02% em massa. Nela se acumulam todas as substâncias fixas do vinho, além de uma pequena parte dos voláteis (MARQUINI, 2007).

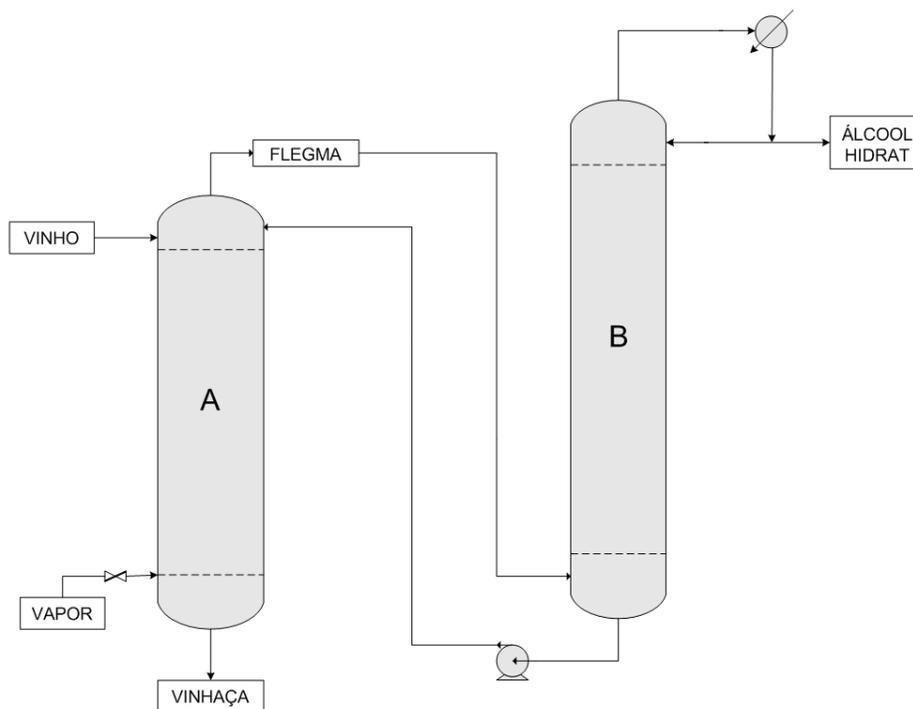


Figura 2. Coluna de Destilação Alcoólica – Configuração AB

Para a obtenção de um álcool livre de substâncias indesejáveis e com a concentração desejada, é necessário que a flegma seja submetida a um processo de purificação, denominado retificação, realizado na coluna B. Todo esse processo é realizado por colunas de destilação contínua que podem ser configuradas de acordo com a necessidade do produto a ser destilado.

Assim, a flegma retirada no topo da coluna A na forma de vapor, contendo de 35 a 45 % em massa de etanol, é alimentada na base da coluna B. Esta coluna contém de 43 a 45 bandejas, o que permite alcançar concentrações de etanol no álcool hidratado, retirado no

topo da coluna, próximas a 93 % em massa. O produto de fundo da coluna B retorna à coluna A, sendo alimentado no topo da mesma para ser novamente esgotado (BATISTA, 2008).

A energia necessária para evaporar os voláteis no interior da coluna A é fornecida em sua base normalmente por injeção direta utilizando vapor de baixa pressão, procedimento conhecido como borbotagem de vapor. Dois tipos de vapor de baixa pressão estão normalmente disponíveis: vapor vegetal, com pressão manométrica de 0,7 kgf/cm², e vapor de escape, com pressão manométrica de 1,7 kgf/cm² (MARQUINI, 2007).

Considerando que o vinho alcoólico é uma mistura multicomponente envolvendo inclusive a presença de sólidos solúveis e em suspensão, emprega-se normalmente nas plantas industriais configurações mais completas, como a ABB₁ mostrada na Figura 3.

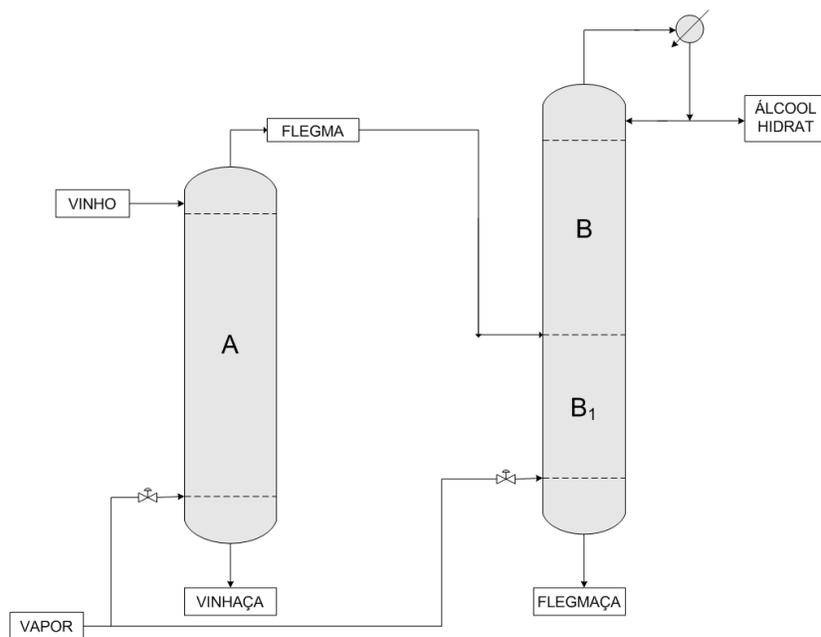


Figura 3. Coluna de Destilação Alcoólica – Configuração ABB₁

Nessa configuração, uma seção a mais de esgotamento, denominada coluna B₁, é utilizada com a finalidade de exaurir o álcool contido na flegma. Nesse caso, a corrente líquida que deixa a base da coluna B não retorna a coluna A, mas é esgotada na coluna B₁. O produto de topo da coluna B₁ volta para a coluna B, e a corrente de fundo, denominada flegmaça, deve conter um teor mássico máximo de 0,02 % de etanol, da mesma forma que

segunda, no qual se concentram os produtos mais voláteis. Os vapores desprendidos nessa coluna são encaminhados aos condensadores R e R₁, e, depois de condensados, são divididos em uma corrente de álcool de segunda e um refluxo realimentado ao topo da coluna (MEIRELLES, 2006). Parte da flegma gerada na coluna de esgotamento A é utilizado como fonte quente para a coluna A₁. Da base da coluna D é retirada uma flegma alcoólica (PFD), encaminhada à coluna retificadora B.

As colunas A, B e B₁ exercem as mesmas funções já mencionadas para as configurações AB e ABB₁, ou seja, esgotamento do vinho, retificação da flegma e esgotamento da flegma, respectivamente.

Antes de ser alimentado ao processo, o vinho é pré-aquecido no condensador E com os vapores provenientes do topo da coluna B, e completa seu aquecimento nos trocadores de calor K, recuperando parte do calor da vinhaça e atingindo temperaturas próximas a 90°C, sendo, então, alimentado no topo da coluna A₁. A retirada de álcool hidratado, como líquido, é realizada em bandeja pouco abaixo do topo, sendo então resfriado no trocador de calor J. Esse procedimento permite obter um produto de melhor qualidade, pois no topo da coluna B também se retira uma pequena quantidade de álcool de segunda, reduzindo assim a concentração de produtos mais voláteis no álcool hidratado (BATISTA, 2008).

Também se empregam, geralmente, procedimentos de degasagem nos condensadores E₂ da coluna B e R₁ da coluna D, com eliminação de compostos voláteis para o ambiente, auxiliando a regulagem de seu teor no produto final. O equipamento deve incluir ainda, retiradas de óleo fúsel, também conhecido como óleos baixos ou pesados, em bandejas situadas na região inferior da coluna B. A retirada de óleo fúsel na coluna B é indispensável para o bom funcionamento da coluna e obtenção de álcool hidratado de boa qualidade (MEIRELLES, 2006).

Batista (2008) investigou, através de simulação de um flash líquido-vapor, valores das volatilidades (K_i) de diferentes componentes presentes no vinho em função da concentração de etanol, bem como a volatilidade relativa entre as diferentes espécies envolvidas. Com esse trabalho, verificou-se que a baixas concentrações de etanol (regiões próximas à base da coluna), a volatilidade dos álcoois superiores é alta e eles, portanto, se concentram na fase vapor, subindo pela coluna. Conforme a concentração de etanol aumenta (quando se atinge regiões mais ao topo da coluna), a volatilidade desses álcoois

diminui, e eles tendem a se concentrar na fase líquida, descendo pela coluna. Dessa forma, os álcoois que compõem o óleo fúsel formam um ciclo dentro da coluna, atingindo sua máxima concentração em regiões próximas à base da coluna B, de onde devem ser retirados.

Sendo assim, tais álcoois devem ser classificados como componentes de volatilidade relativa intermediária, pois são mais pesados que o etanol, porém, em ambientes ricos em água, se tornam componentes de alta volatilidade. A não retirada desses componentes provoca o seu acúmulo no interior da coluna, com o conseqüente superaquecimento do equipamento, prejudicando a sua operação e também a obtenção de álcool hidratado com teor alcoólico desejado.

A partir desse quadro básico da produção de álcool hidratado, é possível analisar algumas das possibilidades de integração térmica a fim de reduzir o consumo de energia no processo de destilação.

3.3.2 Integração Térmica de Colunas de Destilação

Processos de destilação, que constituem o método mais comumente utilizado para separar misturas líquidas na indústria, são caracterizados pela sua alta demanda energética. Por este motivo, muitos pesquisadores estão motivados a explorar tecnologias de processo energeticamente mais eficientes (SEGOVIA-HERNÁNDEZ et al., 2004).

Para melhorar a eficiência térmica de uma coluna de destilação, alguns métodos têm sido explorados. Basicamente, a ideia é reduzir a adição de energia externa, utilizando de forma eficaz a energia térmica da unidade de destilação e distribuindo o calor uniformemente ao longo da coluna (JANA, 2010).

Nesse contexto, a integração térmica das várias correntes de um processo é um meio efetivo de reduzir o consumo de energia em processos de destilação. A integração térmica, como o próprio nome diz, se baseia no fato de utilizar fontes quentes do processo no aquecimento de sistemas mais frios. Cheng e Luyben (1985) dizem que as abordagens para conservação de energia em destilação geralmente são de duas categorias: (1) método de múltiplo efeito ou (2) método de recompressão de vapor (bomba de calor). A ideia da bomba de calor é pressurizar o vapor que sai no topo da coluna para aumentar a sua

temperatura de condensação de tal forma que ele possa ser utilizado como fonte de calor para o refeedor da mesma coluna.

No entanto, para a destilação de etanol, a diferença de temperatura no topo e no fundo da coluna (geralmente de 22°C, segundo Zhu e Feng, 2003) torna inviável, do ponto de vista econômico, o emprego de recompressão de vapor, já que esse é adequado para processos com diferenças menores de temperatura (BATISTA, 1995).

Engelien e Skogestad (2005) estudaram o sistema de destilação de duplo efeito, o qual se baseia no ajuste das pressões de tal maneira que a energia removida em uma coluna possa ser usada como energia de entrada na próxima coluna, como ilustrado na Figura 5, obtendo assim um ganho em energia. O estudo foi realizado para separar misturas de hidrocarbonetos.

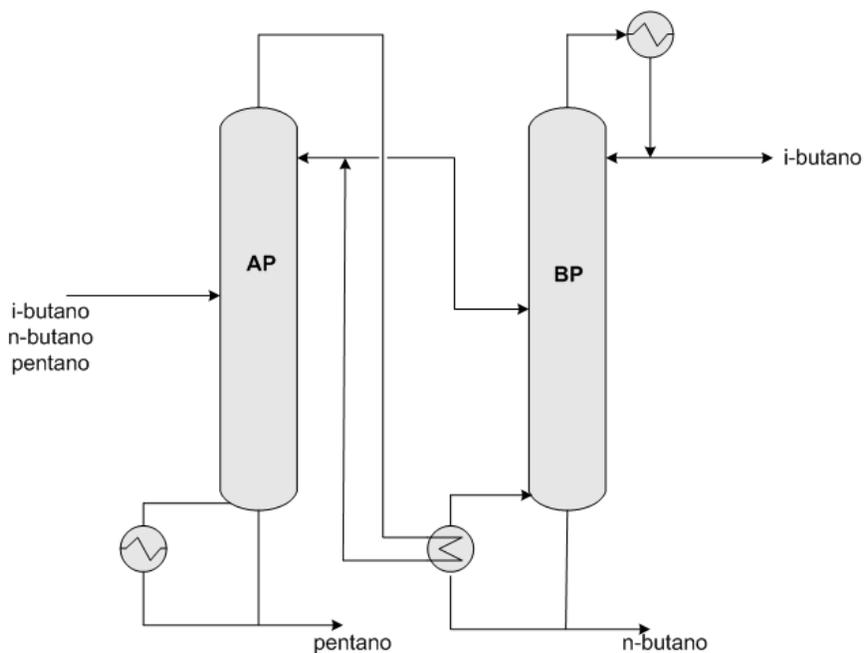


Figura 5. Integração Térmica - Duplo efeito tradicional. Fonte: ENGELIEN e SKOGESTAD (2005).

Marquini (2007) propôs uma adaptação ao modelo de integração térmica de duplo efeito através do qual a corrente de vinho que alimenta o processo de destilação é dividida em duas partes: vinho1 e vinho2, como pode ser observado na Figura 6.

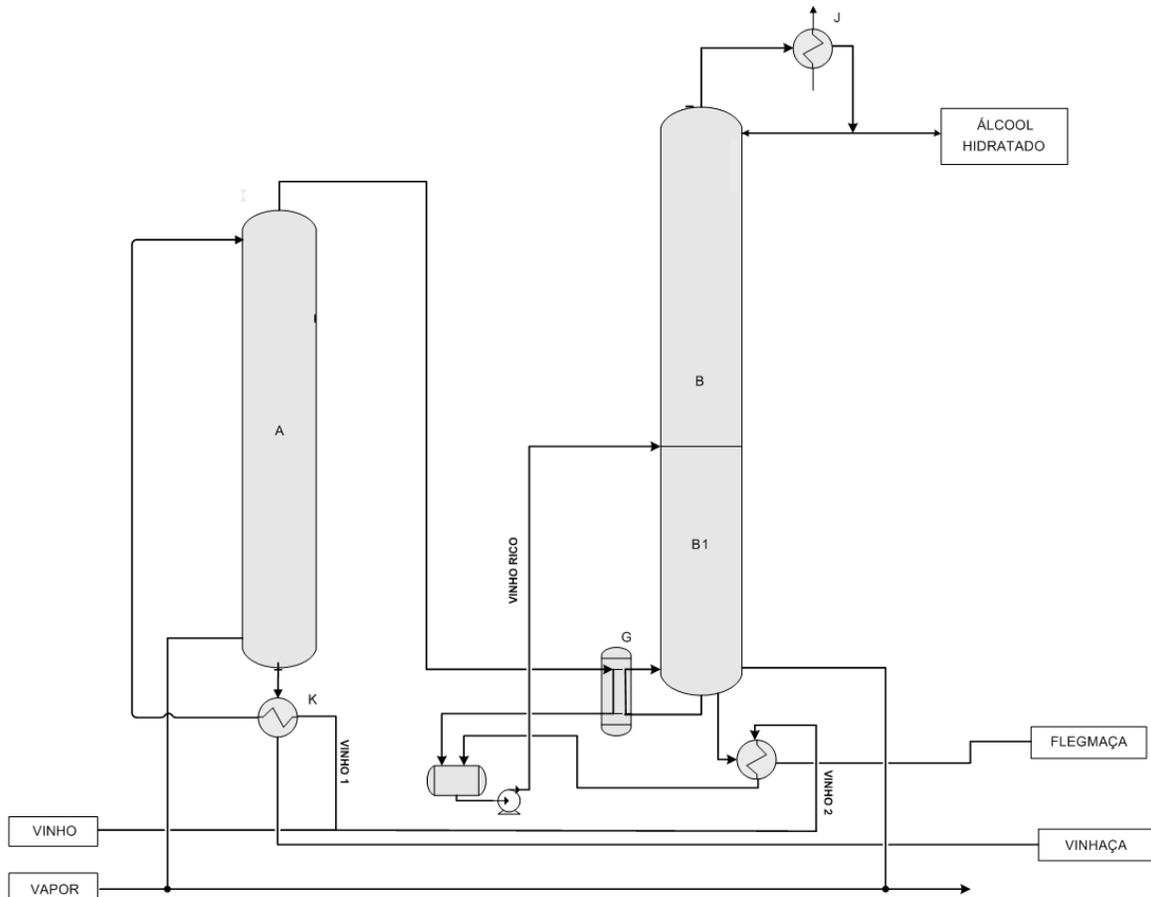


Figura 6. Integração Térmica – Duplo Efeito Adaptado

A corrente de vinho1 é alimentada à coluna A para ser esgotada. Nesta coluna, é gerada uma flegma alcoólica, retirada no topo, na fase vapor, que é condensada no refeedor da coluna B₁, recuperando parte da energia disponível na flegma. As colunas B e B₁ recebem como alimentação a flegma alcoólica condensada incorporada a uma quantidade adicional de vinho, o vinho2, e esta alimentação é denominada vinho rico, por possuir um teor alcoólico elevado. As colunas B e B₁ operam sob vácuo, fazendo com que a temperatura da base seja inferior à temperatura da flegma proveniente da coluna A, viabilizando o uso desta como fonte quente para a coluna B. Utilizou-se vapor a 1,667 bar (1,7 kgf/cm²) como fonte de calor para a coluna A (que operou, no seu topo, com pressão de 1,177 bar) e como fonte de calor complementar na coluna B₁. Esse estudo foi realizado para separar a mistura binária etanol/água. Nessa configuração em duplo efeito a vantagem energética ocorre pela redução na razão de refluxo, permitindo um consumo específico de vapor menor quando comparado ao processo convencional.

Sabe-se que a mistura etanol-água à pressão de 760 mmHg tem um ponto azeotrópico a 78,15°C e 95,57 % de etanol, em massa. Ou seja, nesta condição operacional as fases vapor e líquido têm a mesma concentração, impedindo o aumento da concentração a valores mais elevados.

As duas configurações de integração térmica mencionadas anteriormente alteram favoravelmente essa condição, pois submetendo o processo à pressão manométrica negativa, ou seja, sob vácuo, altera-se o ponto azeotrópico, proporcionando o enriquecimento da concentração alcoólica do vapor gerado.

Isso pode também ser observado na Tabela 3, que apresenta dados de variação da composição da mistura azeotrópica etanol-água em função da pressão e da temperatura de ebulição (MELONI, 1953). Pode-se notar que a diminuição da pressão conduz à diminuição da temperatura do ponto de ebulição e ao aumento na concentração alcoólica do vapor gerado.

Tabela 3. Composição da mistura azeotrópica etanol-água

Pressão absoluta (mmHg)	Temperatura de ebulição (°C)	Composição da mistura azeotrópica (% massa)	
		Água	Etanol
70	27,96	0	100
94	33,35	0,5	99,5
129	39,5	1,3	98,7
208	47,63	2,7	97,3
404	64,04	3,75	96,25
760	78,15	4,43	95,57
1075	87,12	4,65	95,35
1451	95,35	4,75	95,25

Dessa forma, no presente trabalho, os métodos descritos anteriormente foram estudados com o intuito de analisar a influência dos componentes minoritários do vinho nos modelos de integração térmica propostos.

Capítulo 4 Material e Métodos

4.1 Equilíbrio de Fases dos Componentes Envolvidos

Com o auxílio do simulador *Aspen Plus*, foi possível investigar o equilíbrio termodinâmico dos componentes do vinho, apresentados na Tabela 2. Além desses, foram considerados também os seguintes compostos: 2-butanol, ácido propiônico, 1-pentanol, 1-hexanol, amílico ativo, dióxido de enxofre e dióxido de carbono. Esses componentes foram escolhidos por serem os mais encontrados na literatura como presentes no mosto fermentado. Além disso, houve a preocupação de se escolher pelo menos um composto de cada classe orgânica e compostos que apresentassem volatilidades maiores que o etanol, intermediárias e menores que a água.

Como já mencionado, algumas propriedades são de extrema importância no estudo do processo de destilação, principalmente por estarem relacionadas com o cálculo do equilíbrio de fases. Dentre essas propriedades está a pressão de vapor. O simulador utiliza a equação de Antoine estendida, cujos parâmetros presentes em seu banco de dados estão apresentados no APÊNDICE A, assim como as constantes utilizadas no cálculo do calor específico e da entalpia de vaporização e a faixa de temperatura para qual os mesmos são válidos.

Os modelos NRTL, Van Laar e UNIQUAC foram utilizados por Marquini (2007) para a comparação de resultados de simulações com dados experimentais de amostras coletadas em usinas, considerando o sistema binário etanol/água, sendo que o modelo NRTL apresentou boa capacidade de reproduzir dados experimentais, conduzindo a menores desvios, e sendo, por isso, adotado neste trabalho para o cálculo do coeficiente de atividade no estudo do equilíbrio líquido-vapor do sistema. Para a fase vapor, foi utilizada a Equação do Virial em conjunto com o modelo de Hayden-O'Connell, devido à presença de componentes capazes de dimerizar, como os ácidos orgânicos. Portanto, o modelo termodinâmico escolhido no simulador foi o NRTL-HOC.

No entanto, a escolha de um bom modelo termodinâmico para a representação do equilíbrio líquido-vapor não é o suficiente para garantir a confiabilidade das simulações

realizadas. A eficiência dos modelos está intimamente relacionada a um bom ajuste dos parâmetros utilizados nestas equações.

Por este motivo, foi feito um estudo preliminar para avaliar os parâmetros presentes no banco de dados do simulador. Esse estudo foi baseado em Batista (2008) e consiste na comparação entre os dados de equilíbrio obtidos a partir dos parâmetros contidos no simulador e dados experimentais encontrados na literatura. Estes foram encontrados em diversas referências, sendo a principal o *DECHEMA DATABANK* (Gmehling e Onken, 1981). As referências para cada binário estão apresentadas no APÊNDICE C.

O vinho industrial utilizado neste trabalho contém 20 componentes, podendo-se formar, portanto, 190 binários. Destes, alguns binários já haviam sido estudados por Batista (2008), e os parâmetros utilizados naquele trabalho foram também assumidos neste trabalho, com exceção de alguns binários para os quais havia dados experimentais mais recentes na literatura. Para esses e para os binários restantes, foi utilizado o procedimento descrito a seguir.

Através da ferramenta *Data Regression* do simulador, calcularam-se os dados de equilíbrio para o binário em questão utilizando-se os parâmetros NRTL presentes no simulador. Esses dados foram, então, comparados com os dados experimentais encontrados na literatura calculando-se as diferenças absolutas de temperatura e composição da fase vapor, bem como a diferença relativa da composição da fase vapor. Quando a diferença absoluta média Δy era menor que 0,03 e a diferença relativa média menor que 10%, os parâmetros já presentes no simulador foram aceitos. Caso contrário, foram ajustados novos parâmetros a partir dos dados experimentais da literatura, os quais foram utilizados nas simulações subsequentes

No entanto, como o sistema analisado envolve uma mistura multicomponente complexa, não há dados experimentais de equilíbrio na literatura para todos os binários considerados. Esses binários sem dados experimentais disponíveis foram, então, divididos em dois conjuntos. O primeiro contém aqueles binários cujos parâmetros o simulador possuía em seu banco de dados e que foram diretamente aceitos, e o segundo conjunto representa os binários que não possuíam parâmetros no simulador. Nesse último caso, o modelo UNIFAC foi utilizado para prever dados de equilíbrio líquido-vapor, sendo os parâmetros do modelo NRTL regredidos a partir desses dados.

Como mencionado anteriormente, no processo completo de obtenção de álcool hidratado, é necessário considerar também o equilíbrio líquido-líquido que ocorre no decantador de óleo fúsel. Para isto, foi definido no simulador que esta operação unitária utilizaria um banco de dados diferente das demais operações. Este banco de dados contém os parâmetros NRTL líquido-líquido entre todos os binários que, na condição especificada, formam duas fases distintas. Esses parâmetros estão apresentados no APÊNDICE B. Para todos os outros binários, utilizaram-se os mesmos parâmetros NRTL-HOC das demais operações. Nesse apêndice também estão apresentadas as constantes de Henry utilizadas para os binários com o dióxido de carbono.

4.2 Validação do Simulador

A fim de se checar se os resultados obtidos no simulador são confiáveis, foram feitas validações experimentais do processo, comparando os resultados gerados pelo *software* com resultados coletados em plantas industriais. Amostras e informações de três usinas foram coletadas: Usina Santa Adélia S/A, unidade Pereira Barreto – SP, Usina São Domingos Açúcar e Álcool S/A, em Catanduva – SP, e Companhia Müller de Bebidas, em Pirassununga – SP. Todas as amostras foram coletadas no mês de julho de 2011, correspondente ao período intermediário da safra 2011/12. Cada amostra foi coletada uma única vez. Em todos os casos, os aparelhos operavam normalmente. Em cada usina, as amostras foram coletadas em um período máximo de uma hora entre a primeira e a última amostra, as quais foram coletadas diretamente das colunas, na fase líquida, acondicionadas em frascos herméticos e mantidas em refrigerador portátil para o transporte até o laboratório, onde elas foram congeladas. Cada amostra foi descongelada imediatamente antes da sua análise por cromatografia gasosa. Em seguida, as respostas obtidas no simulador foram comparadas com os dados coletados nas usinas.

Como a contagem das bandejas de uma coluna no simulador *Aspen Plus* ocorre do topo para a base, as descrições de todas as colunas simuladas neste trabalho seguirão a mesma ordem. Vale ainda ressaltar que em todas as simulações, o modelo de coluna de destilação utilizado foi a RadFrac, pois trata-se de um modelo rigoroso, que utiliza as equações *MESH* descritas no capítulo anterior, e pode ser utilizado para simular todos os

tipos de operações de separação líquido-vapor. Ainda, o método de convergência utilizado em todas as simulações foi o de Newton-Raphson.

4.2.1 Usina Santa Adélia S/A

A usina Santa Adélia S/A, unidade Pereira Barreto, produz apenas álcool, ou seja, trata-se de uma destilaria, sem produção de açúcar. No entanto, a usina comercializa apenas álcool anidro, obtido através da desidratação do álcool hidratado. No caso dessa usina, a desidratação acontece através do processo de peneira molecular. A destilação de álcool hidratado emprega as seções de esgotamento e epuração do vinho (colunas A, A₁ e D) e seções de retificação e enriquecimento da flegma (colunas B e B₁).

Nessa usina, a coluna A contém 20 bandejas, a coluna A₁ é composta por 4 bandejas e a coluna D contém 6 bandejas. A seção de retificação da flegma, coluna B, contém 43 bandejas e a coluna B₁ é composta por 15. A configuração das colunas desta usina, e que foi simulada no *software*, está esquematizada na Figura 7.

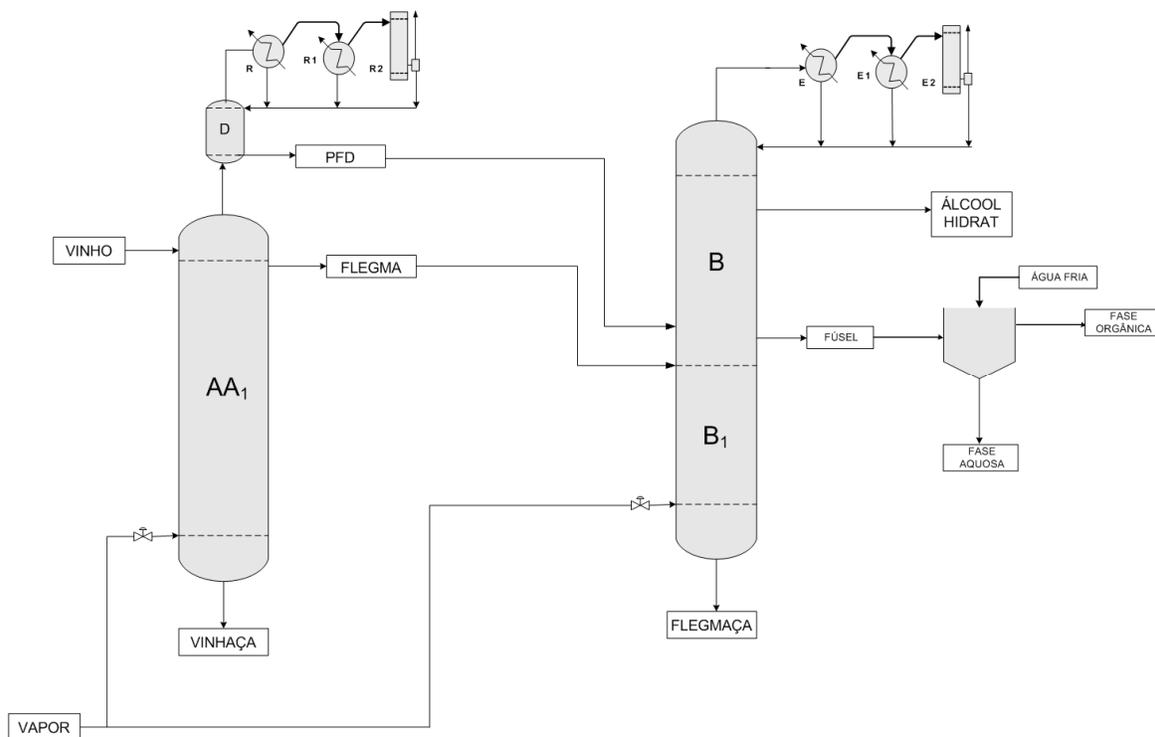


Figura 7. Colunas para produção de álcool hidratado - Usina Santa Adélia

O vinho é alimentado no topo da coluna A₁ com uma vazão média de 276,2 m³/h e temperatura próxima a 97 °C. Nessa condição, a densidade do vinho (utilizada pelo simulador) é 905 kg/m³, de forma que aquela vazão volumétrica corresponde a uma vazão mássica de aproximadamente 249.961 kg/h. Na coluna A há também a entrada de vapor saturado na base, com uma vazão de 39.230 kg/h. A vinhaça é retirada na base com um teor alcoólico máximo de 200 mg/kg e vazão média de 272 m³/h (densidade no simulador igual a 901 kg/m³), equivalente a aproximadamente 245.072 kg/h.

A flegma é retirada na fase vapor no topo da coluna A e é alimentada na base da coluna B. O produto de topo da coluna A₁ alimenta a base da coluna D, de onde saem dois produtos: o produto de fundo (PFD) alimenta a coluna B na bandeja 40; e o produto de topo vai para um conjunto de condensadores, sendo que no último uma pequena fração de vapor é liberada para a atmosfera (degasagem), permitindo a redução do teor de compostos de maior volatilidade na fase líquida, e o condensado retorna à coluna D como refluxo.

A coluna B recebe, então, como alimentação, a flegma e o PFD para enriquecê-los, obtendo, próximo ao topo do equipamento, álcool hidratado com teor próximo a 92,5 % massa, que é retirado na quarta bandeja. Da mesma forma que na coluna D, o produto de topo da coluna B segue para um conjunto de condensadores, liberando parte do vapor para a atmosfera e retornando o condensado à coluna, como refluxo. Na bandeja 41 da coluna B é retirada uma corrente lateral de óleo fúsel, que vai para um decantador, de onde, através da adição de água, se obtém uma fase aquosa, rica em água e etanol, que vai para um tanque volante para retornar ao processo, e uma fase orgânica, rica em álcoois superiores, que pode ser comercializado como um subproduto. Para efeito de validação, no entanto, não foi simulado o retorno da fase aquosa ao processo uma vez que a amostra de vinho foi coletada diretamente do tanque volante, ou seja, a composição do vinho utilizada para a validação já está contabilizando a corrente aquosa reciclada.

As colunas A e B₁ são aquecidas com injeção direta de vapor vegetal com pressão manométrica de 0,731 bar (0,745 kgf/cm²). A queda de pressão considerada no conjunto AA₁ foi de 6,1 mca (metros de coluna de água) e, no conjunto BB₁, de 4,8 mca. Foram coletadas amostras de vinho, vinhaça, flegmaça, álcool hidratado e óleo fúsel, que foram analisadas por cromatografia gasosa, como descrito adiante. Todas as amostras foram coletadas em um único dia (27/07/2011), quando o processo encontrava-se operando

normalmente. A composição do vinho analisada no CG foi utilizada como dado de entrada no simulador.

4.2.2 Usina São Domingos Açúcar e Álcool S/A

A Usina São Domingos Açúcar e Álcool S/A, localizada em Catanduva – SP, produz açúcar e álcool, sendo que todo o vinho alimentado às colunas de destilação é obtido da fermentação do melaço remanescente da produção de açúcar. A produção de álcool é voltada, principalmente, para álcool anidro, mas álcool hidratado também é produzido e comercializado. Quando a usina está produzindo álcool anidro, não há a preocupação em se obter álcool hidratado com teor alcoólico tão elevado, mantendo este valor em torno de 90,5 a 91,5 %, em massa.

Antigamente, para produzir álcool anidro, a usina desidratava o álcool utilizando cicloexano. Depois de alguns anos, no entanto, a usina passou a utilizar o processo com monoetilenoglicol, sendo necessário outro tipo de coluna. Dessa forma, a antiga coluna de desidratação passou a ser utilizada como uma coluna extra de retificação da flegma. Assim, a produção de álcool hidratado na Usina São Domingos ocorre através de 5 colunas, em uma configuração que pode ser esquematizada conforme ilustra a Figura 8.

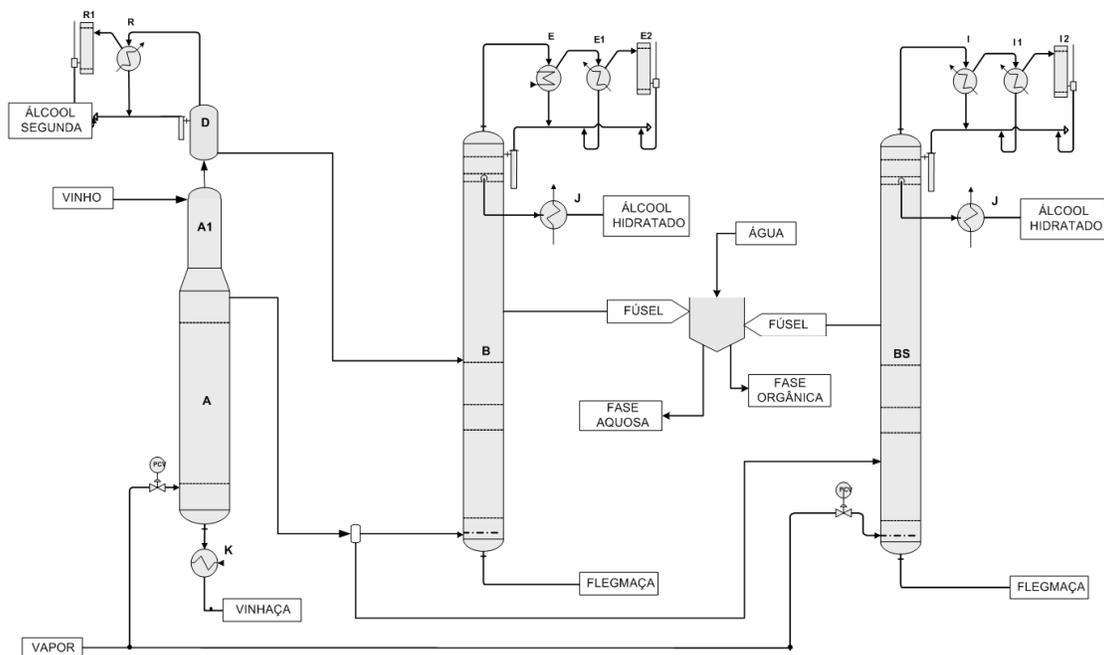


Figura 8. Colunas para produção de álcool hidratado - Usina São Domingos

Nessa configuração, as colunas A, A₁ e D têm as mesmas funções já mencionadas anteriormente e possuem, nesta usina, 18, 8 e 6 bandejas, respectivamente. A flegma gerada na coluna A é dividida em duas correntes, uma alimenta a base da coluna B e a outra é alimentada em bandejas próximas à base da coluna BS (“B safenada”), que é a antiga coluna de desidratação de álcool, adaptada à retificação da flegma.

A coluna B contém 47 bandejas, e recebe como alimentação parte da flegma e o PFD, que alimenta a coluna na bandeja 37. Como não há a seção de esgotamento da flegma, a flegma gerada nessa coluna é rica em etanol, sendo, portanto, encaminhada a um tanque volante para ser realimentada ao processo. Além da flegma, as outras correntes de saída desta coluna são o óleo fúsel, o álcool hidratado e o produto de topo da coluna, que é encaminhado a um conjunto de condensadores, sendo que uma pequena fração de vapor é liberada para a atmosfera, constituindo uma corrente de degasagem, e o condensado retorna à coluna como refluxo. O álcool hidratado é retirado na quarta bandeja e o óleo fúsel na bandeja 35.

A coluna BS contém 64 bandejas e é alimentada com a flegma gerada na coluna A, que entra na coluna em bandejas próximas à base. Como não há essa informação precisa, foi assumido, neste trabalho, que a flegma é alimentada na bandeja 61. Dessa coluna saem, da mesma forma que na coluna B, a flegma, o óleo fúsel, o álcool hidratado e o produto de topo, que também segue para um conjunto de condensadores, liberando parte para a atmosfera e retornando o condensado como refluxo. Como a seção de esgotamento da flegma nesta coluna é muito pequena, a flegma gerada também é rica em etanol, e, da mesma forma que na coluna B, ela é encaminhada ao tanque volante para ser realimentada ao processo.

Não se tem informações relativas à bandeja de retirada de óleo fúsel e álcool hidratado dessa coluna. Dessa forma, adotou-se a mesma proporção (bandeja de retirada de óleo fúsel por número total de bandejas) utilizada na coluna B. Assim, o óleo fúsel foi retirado, nessa coluna, na bandeja 47. Para o álcool hidratado, assumiu-se que ele é retirado, assim como na coluna B, na bandeja 4. As correntes de óleo fúsel retiradas em ambas as colunas são encaminhadas a um mesmo decantador, onde, com a adição de água, há a formação de duas fases. A fase orgânica, rica em álcool isoamílico, pode ser comercializada, e a fase aquosa retorna ao processo.

Para a validação, no entanto, não foi simulado o retorno das correntes de flegmaça e da fase aquosa ao processo, uma vez que a amostra de vinho foi coletada diretamente do tanque volante, ou seja, essas correntes já foram contabilizadas na análise da amostra do vinho.

As colunas A e BS são aquecidas com injeção direta de vapor vegetal com pressão manométrica de 0,667 bar (0,68 kgf/cm²). A coluna B não recebe vapor vegetal, sendo que todo o seu aquecimento é realizado pela flegma, que é retirada da coluna A na fase vapor. A queda de pressão no conjunto AA₁ foi de 1,35 mca e, na coluna B, de 1,61 mca. Novamente, não há informação referente à queda de pressão na coluna BS. Assim, adotou-se o mesmo valor de queda de pressão por bandeja da coluna B, resultando em uma queda total de pressão na coluna de 2,19 mca.

Nessa usina, foram coletadas amostras de vinho, vinhaça, flegmaça da coluna BS, álcool hidratado das colunas B e BS, e óleo fúsel, que também foram analisadas por CG. Todas as amostras foram coletadas em um único dia (28/07/2011), e a planta estava operando normalmente. A composição do vinho analisada foi utilizada como dado de entrada no simulador.

4.2.3 Companhia Müller de Bebidas

A Companhia Müller de Bebidas, localizada em Pirassununga – SP, é produtora da Cachaça 51. Cachaça é uma bebida brasileira que contém um teor alcoólico entre 38 e 54 °GL. Uma instalação industrial típica de destilação contínua de produção de cachaça contém uma seção pequena de retificação e uma seção um pouco maior (16 a 18 bandejas) de esgotamento. No caso da Companhia Müller de Bebidas, a produção total é dividida em 4 aparelhos independentes.

Foram coletadas amostras de destilado e vinhaça de duas colunas (Aparelho 1 e Aparelho 2) e uma amostra de vinho, que alimenta as 4 colunas, e essas foram analisadas por cromatografia gasosa para comparação com os resultados obtidos no simulador. Todas as amostras foram coletadas no dia 18/07/2011.

As configurações simuladas podem ser esquematizadas conforme apresentado na Figura 9.

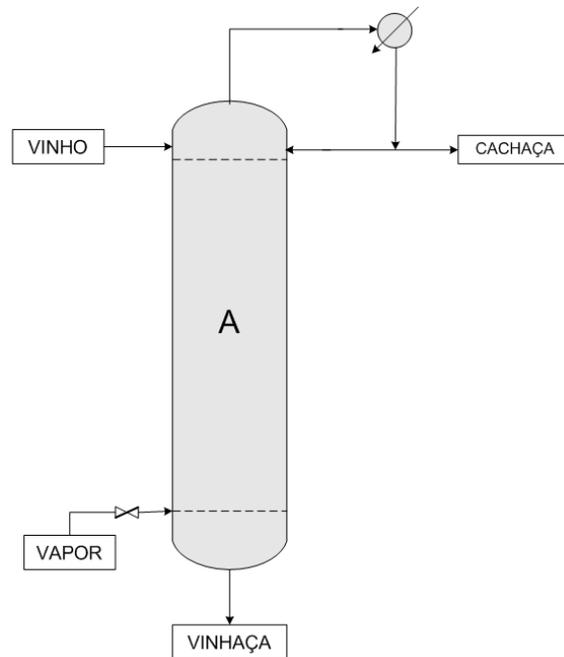


Figura 9. Coluna para obtenção de cachaça - Companhia Müller de Bebidas

O Aparelho 1 tem uma produção por volta de 4.000 L/h e contém 26 bandejas. A pressão na base é de, aproximadamente, 1,275 bar. Já o aparelho 2 contém 18 bandejas e a pressão na sua base é por volta de 1,373 bar. A produção dessa coluna é de, aproximadamente, 10.000 L/h. O vinho alimenta a coluna 1 na bandeja 11 e a coluna 2, na bandeja 3. A produção de vinhaça, retirada na base das colunas, é na proporção aproximada de 6 L vinhaça/L aguardente. A composição do vinho analisada no CG foi utilizada como dado de entrada no simulador.

4.2.4 Cromatografia Gasosa

A técnica cromatográfica utilizada foi a de eluição, através da qual, cada constituinte da amostra distribui-se de um modo característico de acordo com suas propriedades físicas. Os componentes da amostra são separados e saem da coluna em tempos diversos. Cada componente é identificado através do tempo de retenção, ou seja, tempo decorrido desde o instante em que a amostra foi introduzida ao instante de pico. A área sob o pico é proporcional à concentração do material.

Sendo assim, foi feita uma curva de calibração, com 8 pontos de diluição para cada componente, utilizando amostras-padrão, de grau cromatográfico, produzidas pela Sigma Aldrich, com pureza $\geq 99,9\%$. Com isso, foram obtidas equações de curva que correlacionam a área sob o pico com a concentração do componente na amostra. Para a água, a composição foi determinada, na maioria das amostras, por diferença. No entanto, para algumas amostras de óleo fúsel, o cromatograma apresentou muitos picos desconhecidos e, por isso, determinou-se o conteúdo de água pelo método de Karl Fischer. Nestes casos, a composição foi normalizada para comparar com os dados obtidos no simulador. No entanto, deve-se enfatizar que haviam nessas amostras outros compostos orgânicos que não puderam ser identificados.

Foi utilizado um cromatógrafo gasoso capilar modelo CGC AGILENT 6850 SERIES GC SYSTEM, EUA, equipado com um detector de ionização de chama (FID). A coluna utilizada foi a DB-624 Agilent (6 % cianopropil-fenil e 94 % dimetilpolisiloxano) com 60 m de comprimento, diâmetro interno de 0,25 mm e 1,4 μm de filme. A metodologia utilizada foi desenvolvida por Batista e Meirelles (2011), que fixou as temperaturas do detector e do injetor em 210 °C e pressão na coluna de 215 kPa. O volume de injeção foi de 1,5 μL , com divisão de injeção na razão de 1:30. O fluxo de gás de arraste (hélio) na coluna foi de 2,4 mL/min com velocidade linear de 35 cm/s. A rampa de temperatura utilizada iniciou-se a 40 °C durante 4 minutos, com um posterior acréscimo de temperatura a uma taxa de 1 °C/min até 80 °C e depois de 10 °C/min até 180 °C, quando permaneceu isotérmico por 5 minutos.

As amostras coletadas nas plantas industriais foram pesadas em balões volumétricos de 5 mL e diluídas com água deionizada na proporção de 40 mg da amostra original para 1 mL da solução final. Foi observado que, nessas condições, os componentes produziram picos identificáveis quando suas concentrações eram maiores que 1 mg/kg (10^{-6} em fração mássica). Assim, esse valor foi adotado como limite mínimo de detecção. Como as amostras de vinho, vinhaça e flegmaça são bastante diluídas, utilizou-se, para essas amostras, a proporção de 100 mg da amostra original para 1 mL da solução final. Todas as amostras foram analisadas em triplicata.

Em alguns casos, certos componentes foram identificados em amostras como álcool hidratado e óleo fúsel, mas não foram identificados nas amostras de vinho, por estarem

mais diluídos. Nesses casos, as suas composições na corrente de alimentação, no simulador, foram fixadas no limite mínimo de detecção do equipamento.

4.3 Simulação das Configurações com Integração Térmica

Com a caracterização termodinâmica dos componentes presentes no vinho e com a validação das respostas obtidas pelo simulador, é possível realizar as simulações dos processos de destilação alcoólica integrados termicamente com um certo grau de confiança.

Primeiramente, foi realizada uma simulação de uma configuração industrial convencional como base de comparação para as configurações integradas termicamente. Como o álcool hidratado em estudo é para fins carburantes, não há a exigência de uma maior qualidade do produto no que se refere à contaminação de minoritários, sendo importante apenas o teor alcoólico final. Por esse motivo, a configuração ABB₁, apresentada na Figura 3, foi estudada, com algumas modificações. Por se tratar de uma mistura multicomponente que contém, dentre outros compostos, álcoois superiores, há a necessidade de uma retirada lateral de óleo fúsel na coluna B. Esta corrente é encaminhada para um decantador, como mostra a Figura 7, e a fase aquosa retorna ao processo.

A vazão da corrente de alimentação (200.000 kg/h), bem como sua composição em etanol, foi baseada em Marquini (2007), que avaliou um vinho com alto teor alcoólico (10 °GL). A composição dos componentes minoritários foi baseada em Batista (2008). As concentrações dos componentes novos foram estimadas, exceto para o SO₂ e o CO₂. No caso do SO₂, a fração mássica utilizada foi a encontrada por Gutierrez (1988).

Para se estimar a concentração de gás carbônico no vinho, é necessário considerar que a fermentação industrial é conduzida em dornas fechadas sob pressão ligeiramente positiva (pressão manométrica de 600 a 800 mm de coluna de água) e temperatura próxima a 32 °C. Assumindo que a fase gás dentro da dorna de fermentação é composta por dióxido de carbono saturado com vapores de água e etanol, a solubilidade do CO₂ em um vinho com 10 °GL foi estimada em 1169 ppm. Esse valor foi baseado no modelo NRTL para misturas etanol-água com as constantes de Henry reportadas por Dalmolin et al. (2006). A composição do vinho está apresentada na Tabela 4 e foi utilizada em todas as simulações com integração térmica.

Tabela 4. Composição do vinho

Componente	Fração Mássica	Componente	Fração Mássica
Etanol	0,081	1-Pentanol	$1,00 \cdot 10^{-6}$
Água	0,91712934	Metanol	$3,20 \cdot 10^{-7}$
Álcool Isoamílico	0,0001425	Acetaldeído	$1,58 \cdot 10^{-5}$
Propanol	$3,00 \cdot 10^{-5}$	Acetona	$1,50 \cdot 10^{-5}$
Isopropanol	$1,02 \cdot 10^{-6}$	Acetato de Etila	$7,69 \cdot 10^{-6}$
Isobutanol	$2,78 \cdot 10^{-5}$	Acetato de Metila	$1,00 \cdot 10^{-6}$
Butanol	$1,43 \cdot 10^{-6}$	Ácido Acético	0,0004351
2-Butanol	$1,00 \cdot 10^{-6}$	Ácido Propiônico	$1,00 \cdot 10^{-6}$
Amílico Ativo	$1,00 \cdot 10^{-6}$	Dióxido de Enxofre	$1,90 \cdot 10^{-5}$
1-Hexanol	$1,00 \cdot 10^{-6}$	Dióxido de Carbono	0,001169

Uma vez que os dados de entrada no simulador devem ser precisos, o valor para a água apresentado na Tabela 4 foi obtido por diferença, em relação à soma dos valores fixados para os compostos minoritários.

A coluna A contém 22 bandejas e opera, em seu topo, a 1,177 bar com queda de pressão de 0,336 bar e eficiência de 0,65. Essa coluna é aquecida com injeção direta de vapor a 1,667 bar ($1,7 \text{ kgf/cm}^2$), com uma vazão suficiente para esgotar o etanol do vinho, com uma perda de 0,02 % na vinhaça e obtenção de uma flegma com 35 a 45%, em massa, de etanol.

A flegma alimenta a base da coluna B e óleo fúsel é retirado na bandeja 43 com uma vazão de 166 kg/h. As colunas B e B₁ contêm 44 e 18 bandejas, respectivamente. Essas condições foram definidas a partir de um estudo preliminar que será explicado mais adiante, baseado na configuração em duplo-efeito adaptada. A pressão no topo da coluna B é de 1,013 bar, inferior à da coluna A para viabilizar a admissão da flegma em sua base, e a queda de pressão é de 0,225 bar. A vazão de álcool hidratado e a razão de refluxo da coluna B foram definidas a fim de garantir um teor alcoólico no topo de 93 % de etanol, em massa, e uma perda na flegmaça de, no máximo, 0,02 %, também em massa.

Com isso, é possível simular as configurações integradas termicamente. Os resultados obtidos foram analisados e comparados de acordo com os seguintes critérios: concentração de etanol no destilado, consumo específico de energia (CV), indicado na Equação (49), recuperação de etanol (RE), expressa na Equação (50), e fator de purificação (FP), indicado na Equação (51):

$$CV = \frac{Q_r}{\lambda \cdot \dot{V}_{\text{hidratado}}} \quad (49)$$

$$RE = \frac{\dot{m}_{\text{hidratado}} \cdot w_{\text{etanol, hidratado}}}{\dot{m}_{\text{vinho}} \cdot w_{\text{etanol, vinho}}} \cdot 100 \quad (50)$$

$$FP = \frac{\left(\frac{w_{\text{etanol}}}{\sum w_{\text{minoritários}}} \right)_{\text{hidratado}}}{\left(\frac{w_{\text{etanol}}}{\sum w_{\text{minoritários}}} \right)_{\text{vinho}}} \quad (51)$$

onde λ é 529,2 kcal/kg, para o vapor saturado a 1,7 kgf/cm², Q_r é a carga térmica necessária no *reboiler*, $\dot{V}_{\text{hidratado}}$ é a vazão volumétrica de hidratado, $\dot{m}_{\text{hidratado}}$ e \dot{m}_{vinho} são as vazões mássicas de hidratado e de vinho, respectivamente, w_{etanol} é a composição mássica de etanol e $\sum w_{\text{minoritários}}$ é a somatória das frações mássicas na corrente em questão (hidratado ou vinho) de todos os componentes menos o etanol e a água.

O fator de purificação mede o quanto o destilado foi purificado dos componentes minoritários em relação ao vinho. Com isso, objetivou-se atingir menores valores de CV com maiores valores de CED, RE e FP.

4.3.1 Duplo Efeito Tradicional

A configuração utilizada na simulação da integração térmica em duplo efeito tradicional foi baseada na Figura 5. No entanto, por se tratar de uma alimentação multicomponente, algumas adaptações foram necessárias, como a retirada de uma corrente lateral de óleo fúsel em ambas as colunas, viabilizando a obtenção de etanol na concentração desejada no topo da coluna. O processo simulado está apresentado na Figura 10.

Cada coluna desta configuração é composta pelas seções de esgotamento do vinho (coluna A) e de retificação da flegma (coluna B). A primeira coluna opera sob pressão acima da atmosférica e a segunda, sob vácuo. Dessa forma, o calor gerado na condensação do álcool hidratado da primeira coluna é utilizado como fonte de calor para aquecer a segunda coluna.

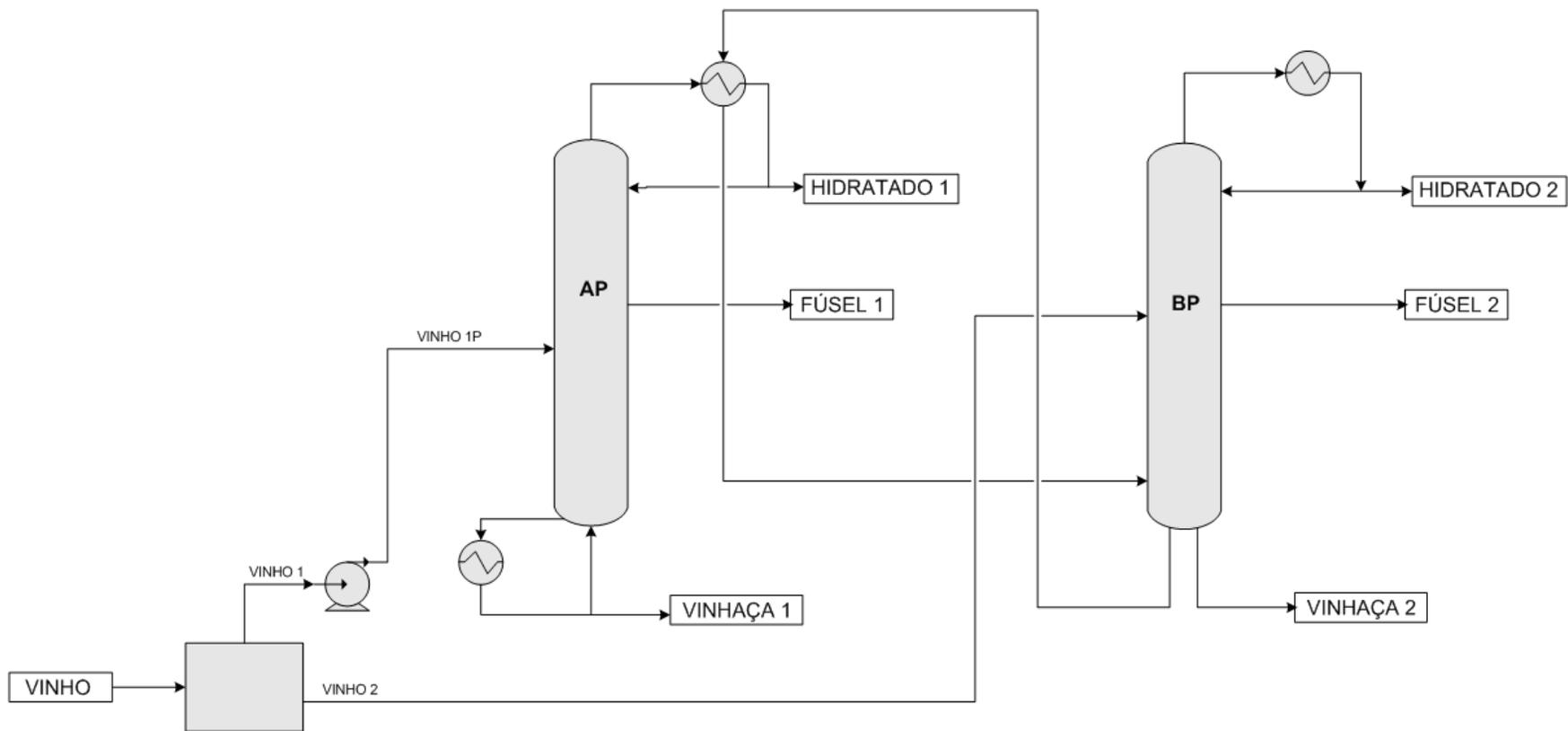


Figura 10. Configuração simulada - Duplo Efeito Tradicional

Para se determinar a taxa de destilado, realizou-se um balanço de massa de etanol, representado pela equação (52), considerando uma média de 99,5 % de recuperação desse componente no álcool hidratado. Assim,

$$0,995.w_{et,V} \cdot V = w_{et,H} \cdot H \quad (52)$$

onde $w_{et,V}$ e $w_{et,H}$ são as frações mássicas de etanol no vinho e no álcool hidratado, e V e H são as vazões mássicas de vinho e de álcool hidratado, respectivamente. Dessa forma, chegou-se que a taxa de destilado deve ser aproximadamente 17.332 kg/h. No entanto, no simulador foram necessários ajustes neste valor para garantir o teor desejado de etanol no álcool hidratado e máxima perda permitida na vinhaça. Os valores exatos estão apresentados na Tabela 5.

A corrente do vinho foi fixada em 400.000 kg/h, sendo que, em um primeiro estudo, 50% alimenta a coluna de alta pressão e a outra metade alimenta a coluna de baixa pressão. A temperatura e a pressão dessas correntes foram 94 °C e 1,177 bar, respectivamente. No entanto, para o vinho alimentado à coluna de alta pressão, houve a necessidade de se elevar a sua pressão, pois a bandeja na qual essa corrente seria alimentada estava com uma pressão maior do que a da própria corrente, inviabilizando a sua alimentação. Para isso, utilizou-se uma bomba que elevasse a sua pressão em 0,659 bar. As características operacionais das colunas de alta e baixa pressão especificadas na simulação estão apresentadas na Tabela 5.

Tabela 5. Características Operacionais - Duplo Efeito Tradicional

Número de Estágios	68	
Estágio de alimentação VINHO	46	
Estágio de retirada FÚSEL	44	
	HIDRATADO	1
	VINHAÇA	68
	AP	BP
Taxa de Destilado (kg/h)	17.315	17.365
Razão de Refluxo	5,6	-
Vazão FÚSEL (kg/h)	166	166
Pressão no topo (bar)	1,52	0,219
Queda de pressão (bar)	0,225	0,225

Essas condições, assim como na simulação convencional, também foram definidas a partir de um estudo preliminar da configuração em duplo-efeito adaptada, que será detalhado no item a seguir. Para a determinação dos valores de pressão no topo e queda de pressão nas colunas, houve a preocupação em viabilizar a troca térmica entre o destilado da coluna de alta pressão com o produto de fundo da coluna de baixa pressão, garantindo uma diferença de temperatura razoável entre essas correntes.

Para a coluna de baixa pressão foram especificados a taxa de destilação e o calor fornecido no refeedor, que é o calor liberado na condensação do destilado da primeira coluna. Assim, a razão de refluxo não é uma informação fornecida pelo usuário, mas sim, calculada pelo simulador. Nesse caso, esta variável assumiu o valor de 5,7.

Vale ressaltar que os estágios são contados no simulador *Aspen* do topo para a base, sendo que as bandejas de 2 a 45 correspondem à seção de retificação e os estágios 46 a 67, à seção de esgotamento. Ainda, o condensador e o refeedor correspondem aos estágios 1 e 68, respectivamente. A eficiência da seção de esgotamento do vinho foi fixada em 0,65 e a da seção de retificação da flegma em 0,5, valores utilizados por Marquini (2007).

4.3.2 Duplo Efeito Adaptado

Para o estudo da configuração em duplo-efeito, o primeiro passo foi reproduzir o modelo proposto por Marquini (2007), com o intuito de prever algumas condições operacionais que não haviam sido explicitadas. O modelo simulado foi a configuração ABB_1 apresentada na Figura 6.

Os parâmetros especificados em Marquini (2007) e utilizados neste trabalho estão apresentados na Tabela 6. Nesse caso, os estágios de 2 a 39 correspondem à seção de retificação (coluna B), os estágios de 40 a 57, à seção de esgotamento da flegma (coluna B_1) e o estágio 1, ao condensador. As eficiências das colunas A, B e B_1 foram fixadas em 0,65, 0,5 e 0,6, respectivamente.

Nesse estudo preliminar, o vinho foi considerado uma mistura hidroalcoólica contendo 8,1 %, em massa, de etanol e 91,9 %, em massa, de água, com vazão de 200.000 kg/h. A proporção entre vazão de vinho1 e vazão de vinho2 utilizada foi de 79 %, o que equivale a uma vazão de 158.000 kg/h de vinho1 e 42.000 kg/h de vinho2. No entanto,

alguns parâmetros não foram explicitados em Marquini (2007) e foram, portanto, estimados. Tais parâmetros estão apresentados na Tabela 7.

Tabela 6. Características Operacionais - Duplo Efeito Binário

Coluna A	
Número de Estágios	22
Estágio de alimentação VINHO1	1
VAPOR1	22
Estágio de retirada VINHAÇA	22
FLEGMA	1
Pressão no topo (bar)	1,177
Coluna BB₁	
Número de Estágios	57
Estágio de alimentação: VINHO RICO	40
VAPOR2	57
Estágio de retirada FLEGMAÇA	57
HIDRATADO	1

Tabela 7. Parâmetros estimados para a simulação em Duplo-Efeito Adaptado

Queda de pressão na Coluna A (bar)	0,336
Pressão no topo da Coluna B (bar)	0,288
Queda de pressão na Coluna BB1 (bar)	0,225
Dados da corrente de VINHO:	
Pressão de entrada (bar)	1,177
Temperatura (°C)	35

Esses parâmetros foram estimados procurando aproximar os resultados obtidos àqueles apresentados no referido trabalho. Além dessas, outras variáveis do processo precisaram ser estimadas, como as que seguem na descrição do processo a seguir.

Antes de ser alimentado à coluna A, o vinho1 troca calor com a vinhaça, atingindo a temperatura de 94 °C. Além desse, há, no processo, outros dois trocadores de calor, um para condensar a flegma oriunda da coluna A, através da transferência de calor com parte da flegmaça, gerando vapor para o aquecimento da coluna BB₁, e o outro para aproveitar parte do calor da flegmaça e aquecer o vinho2 até 60 °C. O vinho2 aquecido e a flegma

condensada são misturados na caixa de mescla gerando o vinho rico, que é alimentado à coluna BB₁ para a produção de álcool hidratado, retirado no topo da coluna.

Inicialmente, adotou-se a mesma vazão de álcool hidratado utilizada em Marquini (2007) (aproximadamente 21.308 L/h). No entanto, para garantir uma perda de etanol de, no máximo, 0,02 % em massa na flegmaça, foi necessário aumentar esta vazão para 22.240 L/h.

Tendo sido estabelecidas as condições operacionais das colunas de destilação, partiu-se para a simulação do processo considerando o vinho como uma mistura multicomponente composta pelos componentes presentes na Tabela 4, nas suas respectivas concentrações.

Como mencionado anteriormente, os álcoois superiores apresentam uma volatilidade relativa intermediária, concentrando-se na região entre a base da coluna B e o topo da coluna BB₁ e dificultando a concentração de etanol no topo da coluna B. Por esse motivo, é necessário fazer uma adaptação na configuração apresentada na Figura 6, com uma retirada lateral de óleo fúsel em bandejas próximas à base da coluna B. Como essa corrente contém um teor significativo de etanol, é comumente empregado um decantador para separar o etanol presente no óleo fúsel. Para isso, adiciona-se água fria na proporção de 4 : 6 (água : óleo fúsel) a 25 °C e 1,013 bar. Duas correntes deixam o decantador; uma fase orgânica, rica em álcool isoamílico, que pode ser comercializada pela usina, e uma fase aquosa, com um teor alcoólico significativo, que retorna ao tanque de alimentação para ser realimentada ao processo juntamente com o vinho. A configuração simulada está apresentada na Figura 11.

Para uma primeira avaliação, as condições operacionais utilizadas foram as mesmas apresentadas nas Tabelas 6 e 7. No entanto, alguns ajustes foram necessários devido às adaptações na configuração e operação das colunas, como a retirada da corrente lateral de óleo fúsel. Essas adaptações estão apresentadas na Tabela 8.

Tabela 8. Condições operacionais extras

Coluna BB1	
Vazão (kg/h) FÚSEL	166
DESTILADO*	17.475
Bandeja de retirada FÚSEL	38
Decantador	
Pressão (atm)	1,013
Temperatura (°C)	35

*Taxa de destilado total, considerando álcool hidratado e corrente de degasagem

A presença de gás carbônico na coluna acarreta uma queda acentuada da temperatura no topo da coluna, sendo necessário, portanto, adaptar a sua operação para viabilizar a utilização de água de resfriamento à temperatura ambiente para condensar o destilado no topo da coluna. Sendo assim, torna-se necessário uma pequena degasagem no topo, com liberação de grande parte do CO₂. Essa degasagem é feita através da condensação parcial do destilado no topo da coluna, de forma que a fração que não condensa é liberada para o ambiente.

Na prática, essa condensação é feita através do controle da vazão de água de resfriamento, de forma que, quando se deseja uma condensação parcial, diminui-se a vazão de água. No simulador, pode-se controlar a condensação definindo-se qual a fração de vapor desejada no destilado. Sendo assim, para garantir uma temperatura viável do destilado e uma perda aceitável de etanol, definiu-se que a fração que não condensa no destilado é de 1 % do total, o que gera uma vazão de álcool hidratado e de corrente de degasagem de, aproximadamente 17.300 kg/h e 175 kg/h, respectivamente.

A vazão de óleo fúsel foi definida com o objetivo de obter uma vazão de fúsel lavado (fase orgânica da saída do decantador) correspondente a 0,3 % da vazão de álcool hidratado, valor usualmente adotado nas usinas brasileiras.

Com os resultados obtidos, foi possível calcular o consumo específico de vapor, a recuperação de etanol e o fator de purificação, utilizando as equações (49), (50) e (51), respectivamente. No entanto, para se chegar às condições otimizadas de processo, foi utilizado o planejamento experimental fatorial, associado à análise de superfícies de respostas.

4.3.2.1 Planejamento Experimental

Estudos por simulação, normalmente, envolvem um grande número de variáveis. Com o intuito de otimizar o processo de integração térmica em duplo-efeito, foi elaborada uma metodologia de planejamento experimental. Para isso, é necessário definir as variáveis dependentes do processo (que são as funções-objetivo, ou seja, o que se deseja analisar no processo) e as variáveis independentes (que são os fatores que serão variados para possibilitar o estudo).

Neste trabalho, as funções-objetivo foram, em um primeiro momento, o consumo específico de vapor, recuperação de etanol, fator de purificação e teor de etanol na flegmaça. Para analisar essas respostas, decidiu-se estudar a influência de 5 fatores do processo: número de bandejas das coluna A (NBA), da coluna B (NBB) e da coluna B₁ (NBB₁), bandeja de retirada de óleo fúsel (BROF) e proporção de vinho1 x vinho2 (PV). Todas as outras variáveis do processo foram mantidas constantes e com valores iguais aos já descritos e/ou apresentados nas Tabelas 6, 7 e 8.

Em primeiro lugar, foi realizado um planejamento experimental fracionado $2^{(5-1)}$ para selecionar as variáveis estatisticamente significativas. Os níveis utilizados nesse planejamento estão apresentados na Tabela 9.

Vale lembrar que o condensador no topo da coluna é contabilizado no *Aspen* como um estágio (estágio 1). No entanto, os valores da Tabela 9 não estão levando em consideração esse estágio a mais.

Tabela 9. Níveis das variáveis independentes no planejamento fracionado $2^{(5-1)}$

Variável independente	Sigla	-1	0	+1
x ₁ Número de Bandejas Coluna A	NBA	18	22	26
x ₂ Número de Bandejas Coluna B	NBB	33	38	43
x ₃ Número de Bandejas Coluna B ₁	NBB ₁	14	18	22
x ₄ Bandeja de Retirada Óleo Fúsel*	BROF	x ₂	x ₂ - 2	x ₂ - 4
x ₅ Proporção vinho1 x vinho2	PV	40	63	86

*A variável BROF foi contabilizada de acordo com o número de bandejas da coluna B. Assim, a bandeja de retirada de óleo fúsel nas condições -1, 0 e +1 são na primeira, terceira e quinta bandejas, da base da coluna B para o topo, respectivamente.

Todos os cálculos estatísticos necessários para o estudo da otimização do processo foram realizados utilizando-se o *software* Statistica *version* 10, da StatSoft. Com os resultados obtidos nessas simulações, foi possível definir as variáveis estatisticamente significativas para realizar um planejamento completo, denominado *Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR)*, para ajustar às respostas experimentais um modelo de segunda ordem e definir as condições ótimas do processo através de análise de superfícies de repostas. Os níveis para tal planejamento, bem como todos os resultados, modelos e superfícies de repostas estão apresentados no Capítulo 5, item 5.5.2.1.

Capítulo 5 Resultados e Discussão

5.1 Ajuste dos Parâmetros Termodinâmicos

Conforme explicado na Capítulo 4, item 4.1, foi feito um estudo preliminar dos parâmetros do modelo NRTL-HOC presentes no simulador utilizado, comparando os dados obtidos por tais parâmetros com dados experimentais presentes na literatura. Os resultados obtidos nesse estudo estão apresentados no APÊNDICE C, onde constam os valores das diferenças médias absolutas de temperatura e da composição na fase vapor, bem como a diferença média relativa da composição na fase vapor entre os dados obtidos pelo simulador e os dados experimentais disponíveis na literatura para cada binário. Além disso, há uma coluna com a referência bibliográfica de onde se obteve os dados experimentais.

Dos 190 binários presentes, 55 já haviam sido estudados por Batista (2008), e foram aceitos diretamente, com exceção de 9 binários (água/álcool isoamílico, etanol/propanol, isobutanol/álcool isoamílico, acetato de etila/álcool isoamílico, isopropanol/álcool isoamílico, acetona/propanol, acetaldeído/isopropanol, isobutanol/acetona e acetaldeído/ácido acético) para os quais foram encontrados dados experimentais mais recentes e novo estudo foi realizado.

Foi possível encontrar dados experimentais na literatura para 76 dos 135 binários restantes, sendo possível realizar o estudo preliminar para eles. Vale ressaltar que 22 binários (dentre os 76 acima mencionados) não possuíam parâmetros no simulador, mas, por terem sido encontrados dados experimentais, foi possível regredir parâmetros a partir da ferramenta *Data Regression* presente no simulador. Para os demais binários (59), não foram encontrados dados experimentais, sendo que 2 binários (etanol/SO₂ e ácido acético/SO₂) possuíam parâmetros no banco de dados do simulador que foram, portanto, diretamente aceitos, e para os outros 57 binários foi utilizado o modelo UNIFAC para prever dados de equilíbrio líquido-vapor, ajustando os parâmetros NRTL a esses dados. O APÊNDICE D mostra os parâmetros utilizados para todos os binários do sistema, bem como indica se houve ou não a necessidade de reajuste dos parâmetros do simulador.

Com o intuito de melhor ilustrar esse estudo, tem-se a seguir dois exemplos; no primeiro os parâmetros presentes no banco de dados do simulador estavam de acordo com

dados experimentais (vide Tabela 10 e Figura 12), e no segundo, os parâmetros necessitaram reajuste (vide Tabela 11 e Figuras 13 e 14):

(a) Sistema etanol (1) – água (2)

Tabela 10. Dados de equilíbrio líquido-vapor para o sistema etanol (1) - água (2) a 760 mmHg

Dados Experimentais*			Aspen	
x_1	T	y_1	T_{calc}	y_{1calc}
0,00	100,00	0,0000	100,02	0,0000
0,05	90,00	0,3372	90,31	0,3266
0,10	85,93	0,4521	86,29	0,4413
0,15	83,97	0,5056	84,20	0,4990
0,20	82,90	0,5359	82,95	0,5342
0,25	82,14	0,5589	82,11	0,5593
0,30	81,52	0,5794	81,49	0,5795
0,35	80,99	0,5987	80,98	0,5977
0,40	80,52	0,6177	80,53	0,6156
0,45	80,10	0,6371	80,13	0,6339
0,50	79,75	0,6558	79,76	0,6535
0,55	79,42	0,6765	79,42	0,6747
0,60	79,13	0,6986	79,11	0,6980
0,65	78,85	0,7250	78,84	0,7236
0,70	78,60	0,7550	78,60	0,7520
0,75	78,42	0,7840	78,41	0,7834
0,80	78,30	0,8167	78,27	0,8181
0,85	78,22	0,8591	78,18	0,8567
0,90	78,20	0,8959	78,15	0,8995
0,95	78,24	0,9474	78,19	0,9471
1,00	78,33	1,000	78,31	1,0000

*Fonte: Gmehling e Onken (1981)

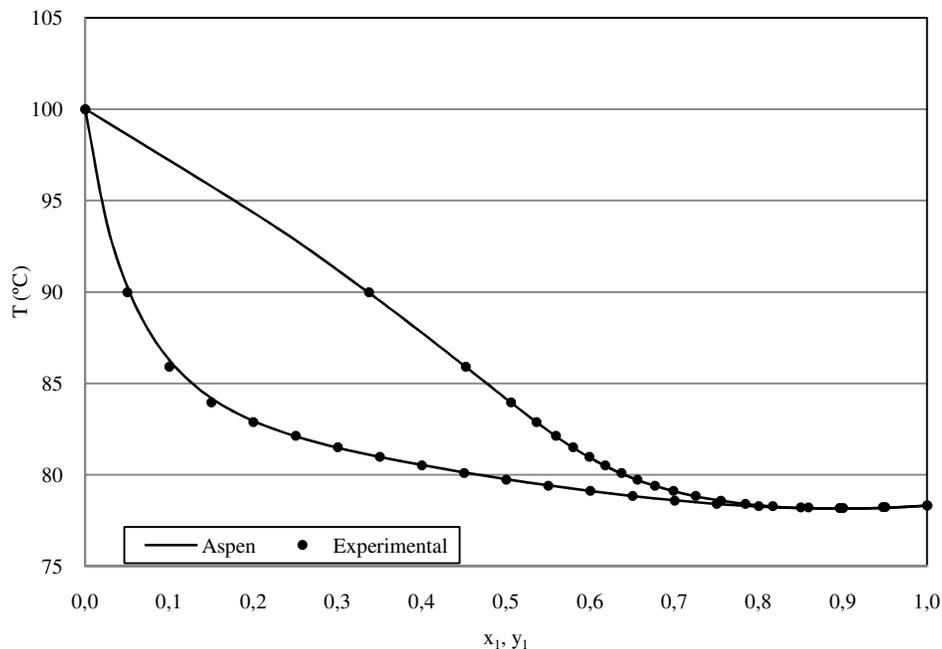


Figura 12. ELV sistema etanol (1) - água (2) a 760 mmHg

(b) Sistema 2-butanol (1) – butanol (2)

Tabela 11. Dados de equilíbrio líquido-vapor para o sistema 2-butanol (1) - butanol (2) a 760 mmHg

Dados Experimentais*			ASPEN			
			Antes do reajuste		Após o reajuste	
x_1	T	y_1	T_{calc}	y_{1calc}	T_{calc}	y_{1calc}
0,0000	117,46	0,0000	117,75	0,0000	117,75	0,0000
0,0752	116,56	0,1146	117,62	0,0782	116,34	0,1191
0,1793	114,60	0,2770	117,38	0,1962	114,31	0,2730
0,2403	113,60	0,3615	117,01	0,2762	113,10	0,3563
0,2771	112,80	0,4077	116,67	0,3279	112,37	0,4040
0,3675	111,00	0,5152	115,37	0,4605	110,58	0,5126
0,4796	108,70	0,6270	112,93	0,6184	108,42	0,6311
0,5132	108,00	0,6580	112,07	0,6612	107,79	0,6633
0,6744	105,20	0,7900	107,62	0,8274	104,90	0,7994
0,7164	104,50	0,8247	106,47	0,8602	104,19	0,8303
0,7962	103,11	0,8780	104,37	0,9124	102,87	0,8844
0,8603	102,10	0,9180	102,80	0,9460	101,86	0,9240
1,0000	99,56	1,0000	99,78	1,0000	99,78	1,000

*Fonte: Gmehling e Onken (1981)

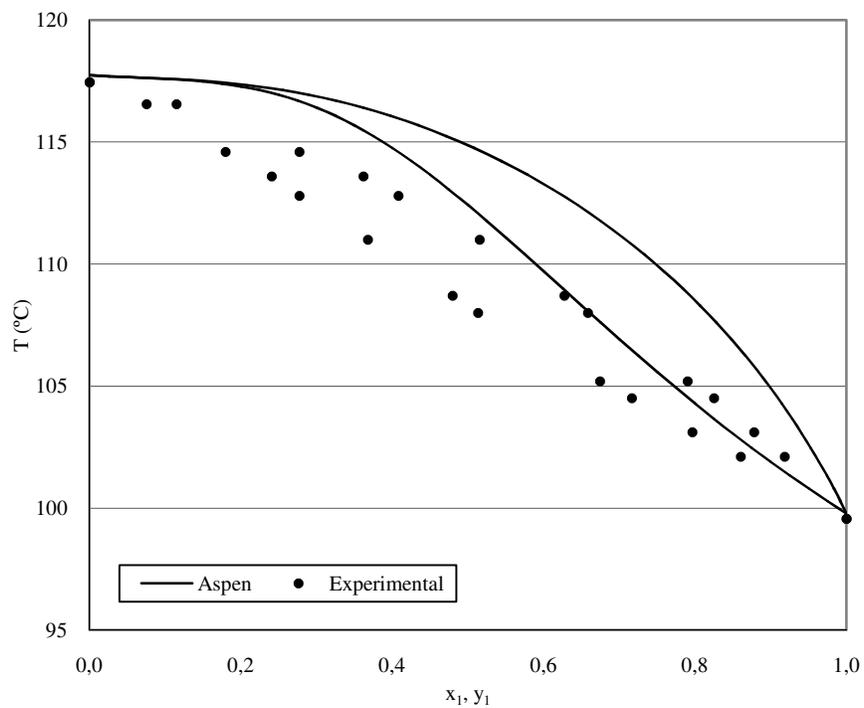


Figura 13. ELV sistema 2-butanol (1) - butanol (2) a 760 mmHg antes do reajuste

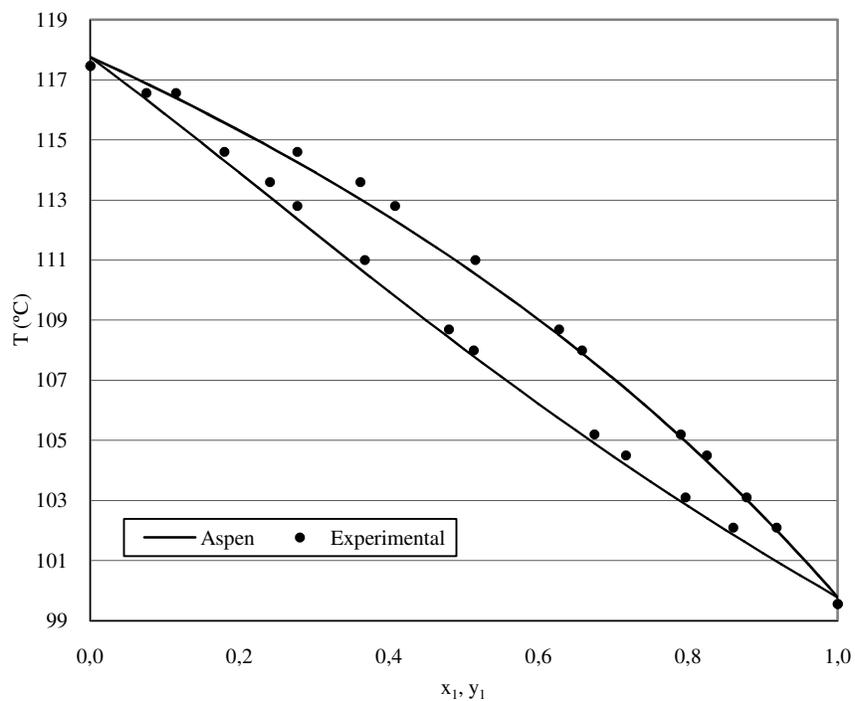


Figura 14. ELV sistema 2-butanol (1) - butanol (2) a 760 mmHg após o reajuste

Com isso, pode-se perceber que caso esses parâmetros não tivessem sido reavaliados muitos erros poderiam ter sido gerados nas simulações, de forma que os resultados poderiam não ser satisfatórios. No caso específico do sistema 2-butanol/butanol, nota-se que os parâmetros originais do simulador indicam um comportamento próximo ao azeotrópico na região de baixo teor de 2-butanol, um comportamento que não condiz com os dados experimentais e também não é esperado em um sistema contendo compostos similares em termos de classe orgânica e tamanho da cadeia. Vale ainda ressaltar que para esse binário em questão, outros modelos termodinâmicos foram testados (UNIQUAC e Wilson para a fase líquida e Redlich-Kwong e Nothnagel para a fase vapor) e todos os casos apresentaram comportamento azeotrópico, indicando que esta é uma falha do simulador para esse binário, e não do modelo NRTL-HOC.

5.2 Validação do Simulador

As configurações atuais de destilação alcoólica foram simuladas utilizando o *software* comercial *Aspen Plus*, a fim de se checar se os resultados obtidos no simulador são confiáveis. Assim, foram feitas validações experimentais do processo, comparando-se os resultados gerados pelo *software* com dados e amostras coletadas em três usinas: Usina Santa Adélia S/A, unidade Pereira Barreto – SP, Usina São Domingos Açúcar e Álcool S/A, em Catanduva – SP, e Companhia Müller de Bebidas, em Pirassununga – SP. Além das amostras, foram coletados dados de vazão e temperatura do vinho, pressão das colunas e dados construtivos e de configuração.

5.2.1 Cromatografia Gasosa

As amostras coletadas foram analisadas através de cromatografia gasosa, a fim de caracterizar detalhadamente sua composição. Para a determinação da concentração de cada componente foi feita uma curva de calibração com 8 diluições de uma amostra composta por todos os componentes considerados neste trabalho (exceto SO₂ e CO₂, que não foram analisados nas amostras), de forma que nenhuma amostra industrial obtivesse concentração de um determinado componente fora da faixa de concentração coberta pela curva obtida.

Assim, a Tabela 12 mostra os limites inferior e superior de concentração para cada componente.

Com isso, foram obtidas equações de curva que correlacionam a área sob o pico com a concentração do componente na amostra. A equação para cada componente está apresentada na Tabela 13. Todas as amostras industriais foram analisadas em triplicata, sendo o resultado expresso através da média entre as análises, juntamente com o erro padrão, dado por σ/\sqrt{n} , sendo σ o desvio padrão e n o número de repetições. O erro padrão é utilizado para representar a precisão ou incerteza da média (PAES, 2008).

Tabela 12. Faixa de concentração coberta pela curva de calibração

	Limites de Concentração (mg/mL)	
	Inferior	Superior
Acetaldeído	$3,40.10^{-3}$	1,70
Metanol	$3,54.10^{-3}$	1,77
Etanol	$9,68.10^{-2}$	48,32
Acetona	$2,97.10^{-3}$	1,48
Isopropanol	$2,28.10^{-3}$	1,14
Acetato de Metila	$3,66.10^{-3}$	1,83
Propanol	$8,09.10^{-3}$	4,04
Acetato de Etila	$4,38.10^{-3}$	2,19
2-Butanol	$1,86.10^{-3}$	0,93
Isobutanol	$8,07.10^{-3}$	4,03
Butanol	$6,92.10^{-3}$	3,45
Isoamílico	$2,10.10^{-2}$	10,47
Amílico Ativo	$8,02.10^{-3}$	4,00
1-Pentanol	$2,83.10^{-3}$	1,41
1-Hexanol	$2,95.10^{-3}$	1,47
Ácido Acético	$2,28.10^{-3}$	1,14
Ácido Propiônico	$3,04.10^{-3}$	1,52

A composição de água das amostras foi obtida, na maioria dos casos, por diferença. No entanto, para algumas amostras de óleo fúsel, o cromatograma apresentou muitos picos desconhecidos e, por isto, determinou-se o conteúdo de água pelo método de Karl Fischer. Para ilustrar esse fato, estão apresentados dois cromatogramas de amostras coletadas em usinas (Figura 15 e Figura 16). A primeira, referente a uma amostra de álcool hidratado, apresenta apenas alguns picos, todos conhecidos. Já no segundo cromatograma, que

representa uma amostra de óleo fúsel, nota-se a presença de diversos outros picos, sendo que a grande maioria deles não pôde ser identificado.

Para as amostras que apresentaram esta característica, determinou-se água, conforme já mencionado, por Karl Fischer. Dessa forma, a somatória total de todos os componentes, nessas amostras, foi inferior a 100 % e, por isso, as suas composições foram normalizadas.

Tabela 13. Equação da reta para cada componente

	Equação da reta
Acetaldeído	$y = 5,9919 \cdot 10^{-5} \cdot x$
Metanol	$y = 7,5990 \cdot 10^{-5} \cdot x$
Etanol	$y = 4,0012 \cdot 10^{-5} \cdot x$
Acetona	$y = 4,4084 \cdot 10^{-5} \cdot x$
Isopropanol	$y = 4,9128 \cdot 10^{-5} \cdot x$
Acetato de Metila	$y = 7,6972 \cdot 10^{-5} \cdot x$
Propanol	$y = 3,3992 \cdot 10^{-5} \cdot x$
Acetato de Etila	$y = 5,9845 \cdot 10^{-5} \cdot x$
2-Butanol	$y = 4,1002 \cdot 10^{-5} \cdot x$
Isobutanol	$y = 2,9589 \cdot 10^{-5} \cdot x$
Butanol	$y = 3,3043 \cdot 10^{-5} \cdot x$
Isoamílico	$y = 2,6124 \cdot 10^{-5} \cdot x$
Amílico Ativo	$y = 2,5668 \cdot 10^{-5} \cdot x$
1-Pentanol	$y = 3,2227 \cdot 10^{-5} \cdot x$
1-Hexanol	$y = 2,9661 \cdot 10^{-5} \cdot x$
Ácido Acético	$y = 1,5770 \cdot 10^{-4} \cdot x$
Ácido Propiônico	$y = 7,8916 \cdot 10^{-5} \cdot x$

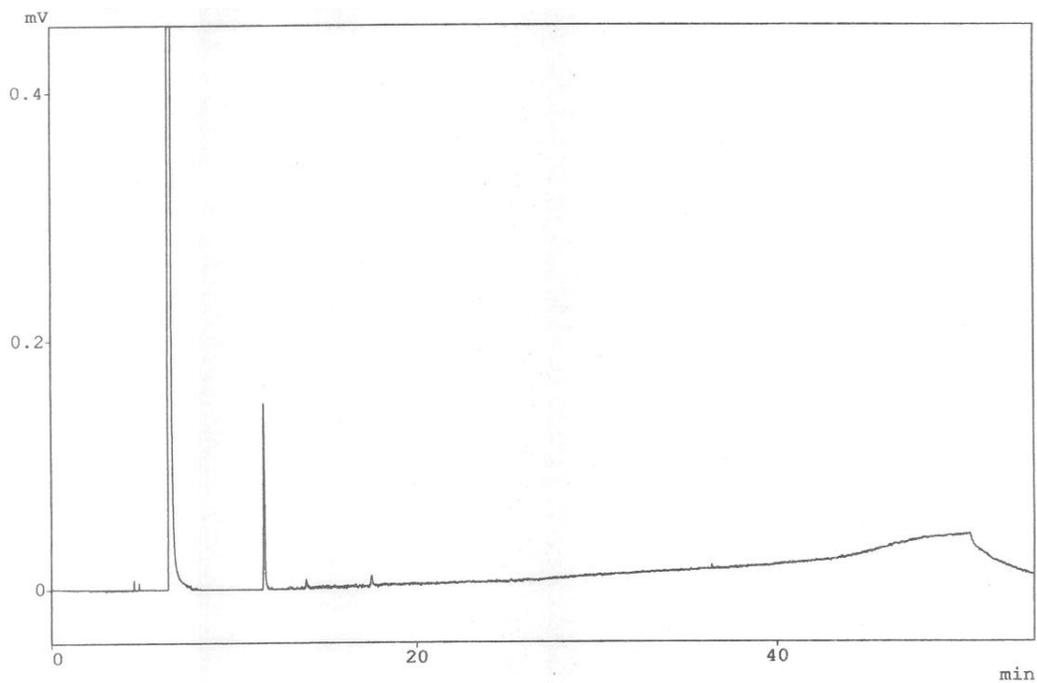


Figura 15. Cromatograma álcool hidratado

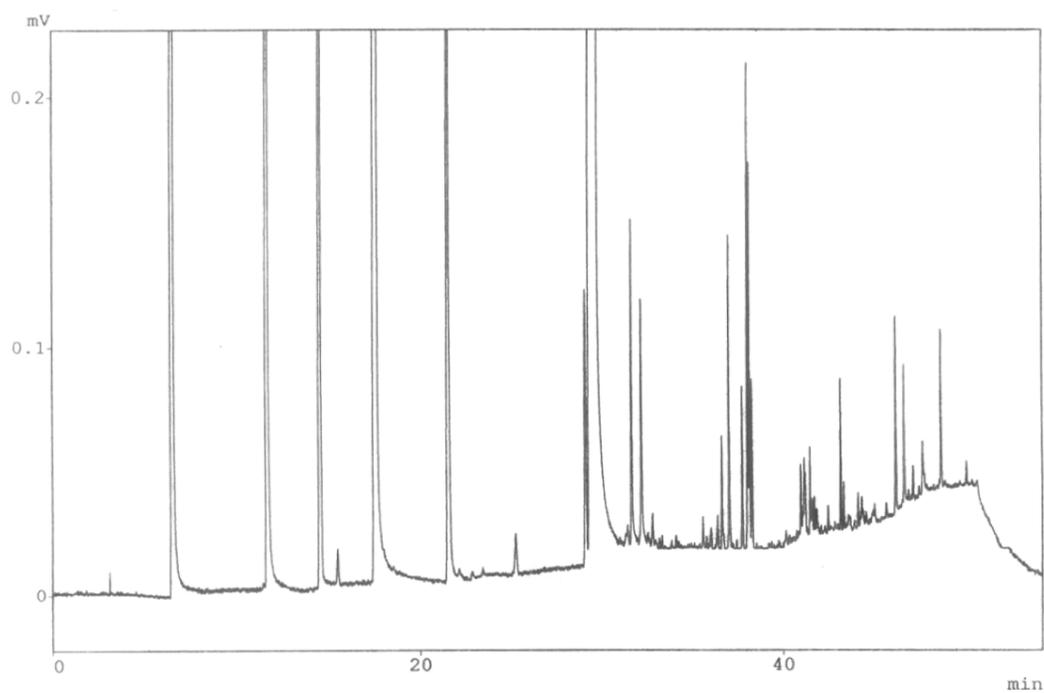


Figura 16. Cromatograma óleo fúsel

Percebe-se nas Figuras 15 e 16 que a linha base apresenta uma elevação no final da análise. Isso ocorre devido à rampa de temperatura, que foi definida para atingir 180 °C no

final do experimento com a intenção de eliminar quaisquer componentes que possam restar na coluna.

5.2.2 Usina Santa Adélia S/A

A Usina Santa Adélia S/A, unidade Pereira Barreto, produz álcool hidratado através de um conjunto de colunas que pode ser esquematizado conforme mostra a Figura 7. Essa configuração foi utilizada no simulador *Aspen Plus* com o intuito de validar os seus resultados. Foram coletadas, nessa usina, amostras de vinho, vinhaça, flegmaça, álcool hidratado e óleo fúsel final (após a decantação). A composição do vinho, obtida por cromatografia gasosa, foi utilizada como dado de entrada no simulador, e está apresentada na Tabela 14.

Pode-se perceber que essa composição não difere muito da composição utilizada no estudo das integrações térmicas deste trabalho, sendo que para propanol, isobutanol, butanol e álcool isoamílico, os valores de composição apresentaram a mesma ordem de grandeza, e para os demais componentes minoritários, esses valores diferiram ligeiramente. Em relação ao etanol, o vinho utilizado na usina Santa Adélia corresponde a um vinho de 8,5 °GL (0,0645 em fração mássica), valor comumente utilizado nas usinas brasileiras.

Tabela 14. Composição do vinho – Usina Santa Adélia

Componente	Fração Mássica
Acetaldeído	$(41,1 \pm 4,6) \cdot 10^{-7}$
Metanol	$(39,1 \pm 3,5) \cdot 10^{-7}$
Etanol	$0,0642 \pm 0,0003$
Propanol	$(48,8 \pm 2,7) \cdot 10^{-6}$
Acetato de Etila	$(19,3 \pm 1,4) \cdot 10^{-6}$
Isobutanol	$(72,7 \pm 2,1) \cdot 10^{-6}$
Butanol	$(27,8 \pm 6,2) \cdot 10^{-7}$
Álcool Isoamílico	$(243,9 \pm 3,3) \cdot 10^{-6}$
Amílico Ativo	$(472,2 \pm 6,0) \cdot 10^{-7}$
Água	$0,9353 \pm 0,0003$

A coluna A recebe, como alimentação, o vinho e o vapor saturado, e dessa coluna saem a vinhaça, a flegma e a corrente de topo, que segue para a coluna D. Por não haver

dados experimentais para essas duas últimas correntes, preocupou-se apenas em avaliar o teor alcoólico da flegma, que normalmente deve estar em torno de 35 %, em massa de etanol.

Da coluna D, saem o produto de fundo, que alimenta a coluna B, e o produto de topo, que, após passar por um conjunto de condensadores, se divide em duas partes, uma retornando à coluna como refluxo e a outra, em quantidade bem pequena, denominada degasagem, sendo liberada à atmosfera. Nesse caso, não há nenhuma informação referente à vazão dessa corrente de degasagem, sendo esse, portanto, um fator que dificultou a simulação. Por fim, do conjunto de coluna BB₁ saem a flegmaça, o álcool hidratado e óleo fúsel, além de uma corrente de degasagem no topo que, por também não se ter informações a seu respeito, dificultou, da mesma forma que na coluna D, a comparação dos dados.

Para as correntes de vinhaça e flegmaça, como era esperado, foi identificado, na cromatografia gasosa, apenas o pico de etanol. A água foi, portanto, obtida por diferença. A Tabela 15 mostra os resultados obtidos experimentalmente e através do simulador. Percebe-se que os valores previstos pelo simulador estão muito próximos dos valores experimentais, principalmente para a vinhaça, sendo que para a flegmaça, o valor simulado é ligeiramente inferior ao valor experimental. Vale ressaltar que a flegma gerada na coluna A, de acordo com o simulador, contém 38 % de etanol, em massa. Sendo assim, conclui-se que a coluna A foi devidamente representada pelo simulador.

Tabela 15. Dados experimentais e simulados de vinhaça e flegmaça - Usina Santa Adélia

Componente	Vinhaça		Flegmaça	
	Experimental	Simulado	Experimental	Simulado
Etanol	$(28,9 \pm 2,7).10^{-6}$	$28,5.10^{-6}$	$(13,4 \pm 1,3).10^{-6}$	$10,8. 10^{-6}$
Água	$0,99997 \pm 0,000002$	0,99998	$0,99999 \pm 0,000001$	0,99999

Os resultados obtidos para o álcool hidratado estão apresentados na Tabela 16. Através da análise dessa tabela, percebe-se que o simulador descreve muito bem o comportamento da água e do etanol, gerando resultados muito parecidos com os dados experimentais. Para o metanol, propanol e acetato de etila, os resultados obtidos estão na mesma ordem de grandeza, sendo que os resultados do simulador são um pouco maiores

que os experimentais para o metanol e acetato de etila, e ligeiramente menor para o propanol.

Em relação ao acetaldeído e isobutanol, os desvios apresentados foram maiores. Por se tratar de um composto extremamente volátil, grande parte do acetaldeído é liberado à atmosfera nos condensadores do topo das colunas, sendo que essa diferença pode ser explicada pelo fato de que não se tem muitas informações precisas sobre a degasagem na unidade industrial.

Tabela 16. Dados experimentais e simulados de álcool hidratado - Usina Santa Adélia

Componente	Experimental	Simulado
Acetaldeído	$(175,5 \pm 8,4).10^{-7}$	$63,9.10^{-7}$
Metanol	$(358,5 \pm 6,2).10^{-7}$	$418,5.10^{-7}$
Etanol	$0,935 \pm 0,006$	0,935
Propanol	$(593,1 \pm 2,0).10^{-6}$	$433,6.10^{-6}$
Acetato de Etila	$(63,8 \pm 2,1).10^{-6}$	$87,2.10^{-6}$
Isobutanol	$(33,6 \pm 2,6).10^{-6}$	$5,5.10^{-6}$
Água	$0,064 \pm 0,006$	0,064

O óleo fúsel retirado da coluna B segue para um decantador, no qual, com a adição de água, ocorre a separação de duas fases líquidas, uma fase aquosa e uma fase orgânica, sendo essa última comercializada. Foi coletada, na Usina Santa Adélia, uma amostra dessa fase orgânica, rica em álcool isoamílico. Os resultados obtidos na análise cromatográfica dessa amostra estão apresentados na Tabela 17, juntamente com os resultados gerados pelo simulador. Vale ressaltar que, conforme apresentado na Figura 16, o cromatograma dessa amostra apresentou diversos picos desconhecidos, sendo a água, portanto, determinada por Karl Fischer e a composição dessa amostra, normalizada.

A partir da análise desses dados, nota-se a importância da escolha correta dos parâmetros termodinâmicos no decantador. Caso não fosse dada atenção ao equilíbrio líquido-líquido que ocorre nessa operação e tivessem sido utilizados os mesmos parâmetros das outras operações, os resultados obtidos na simulação seriam bastante diferentes daqueles obtidos experimentalmente, principalmente para os componentes majoritários álcool isoamílico, amílico ativo e etanol.

Tabela 17. Dados experimentais e simulados de óleo fúsel - Usina Santa Adélia

Componente	Experimental	Simulado	
		ELL	ELV
Acetaldeído	$(140,1 \pm 8,3) \cdot 10^{-7}$	$4,1 \cdot 10^{-7}$	$3,6 \cdot 10^{-7}$
Metanol	$(11,8 \pm 2,1) \cdot 10^{-6}$	$3,8 \cdot 10^{-6}$	$4,1 \cdot 10^{-6}$
Etanol	$0,1911 \pm 0,0001$	0,1966	0,2188
Propanol	$0,0046 \pm 9,5 \cdot 10^{-6}$	0,0058	0,0208
Acetato de Etila	$(18,1 \pm 1,7) \cdot 10^{-6}$	$17,5 \cdot 10^{-6}$	$15,6 \cdot 10^{-6}$
Isobutanol	$0,0796 \pm 0,0002$	0,1336	0,0122
Butanol	$0,0040 \pm 1,8 \cdot 10^{-5}$	0,0044	0,0029
Isoamílico	$0,4174 \pm 0,0010$	0,4169	0,5245
Amílico Ativo	$0,0907 \pm 0,0003$	0,0886	0,0385
Água	$0,212 \pm 0,002$	0,154	0,182

Entretanto, quando os parâmetros líquido-líquido foram utilizados, a composição do óleo fúsel obtida pelo simulador aproximou-se dos valores obtidos na amostra industrial, em especial, para o álcool isoamílico e o etanol. Para o acetaldeído e o metanol, os valores gerados pelo simulador foram inferiores ao experimental, reforçando o fato de serem necessárias maiores informações sobre a degasagem. Para o propanol e acetato de etila, os resultados obtidos foram parecidos, sendo o experimental ligeiramente maior que o simulado para o propanol e o inverso para o acetato de etila. Para o amílico ativo, a diferença foi um pouco maior, porém dentro de uma faixa aceitável.

Em relação ao isobutanol, todavia, a diferença entre o valor simulado e o valor experimental foi bastante significativa, sendo que, nesse caso, ao contrário do que aconteceu no álcool hidratado, o resultado experimental é menor que o simulado, indicando que, pelo simulador, o isobutanol tende a se comportar de maneira semelhante ao álcool isoamílico, se concentrando mais na região próxima à base da coluna B, e saindo juntamente com o óleo fúsel, enquanto que, experimentalmente, observou-se que o isobutanol deve se concentrar em uma região mais acima da coluna, saindo em uma quantidade maior juntamente com o álcool hidratado. A diferença entre os valores de água ocorre, principalmente, devido a essa diferença de composição do isobutanol.

Para ilustrar melhor esses resultados, foi traçado um gráfico comparando os resultados experimentais com os obtidos pelo simulador. A reta indica a equação $y = x$,

sendo que, quanto mais próximo o ponto se encontra dessa curva, melhor o resultado gerado no simulador.

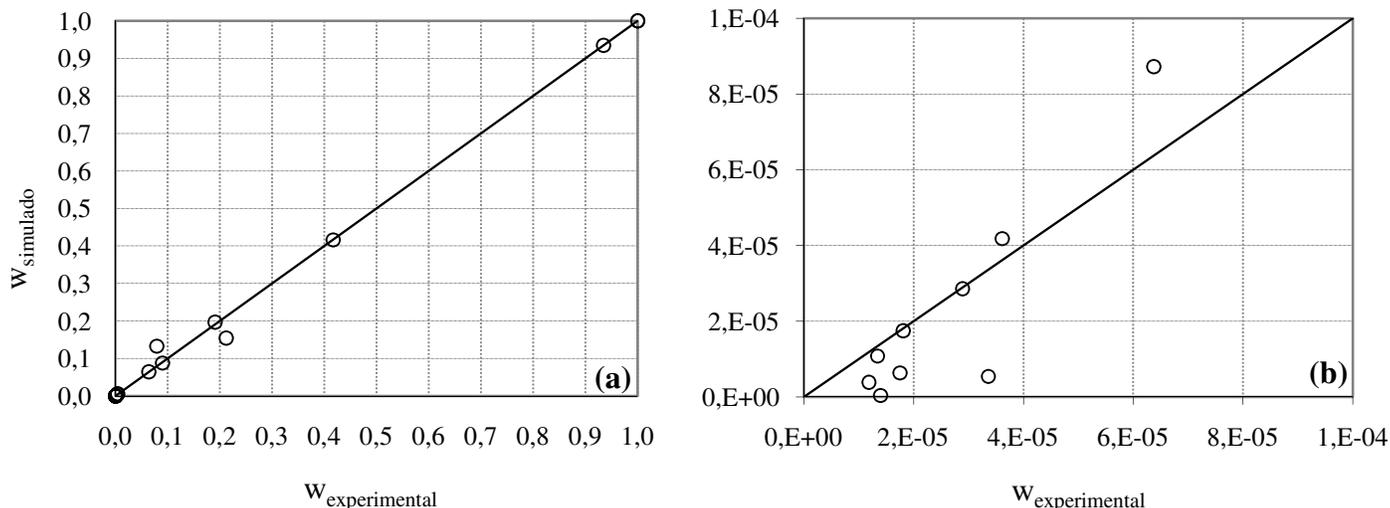


Figura 17. Comparação dos dados experimentais x simulados – Usina Santa Adélia
(a) Maiores concentrações **(b)** Menores concentrações

Através da análise dos gráficos acima, pode-se notar que, de uma forma geral, o processo foi devidamente representado. As maiores diferenças ocorrem para o isobutanol e o acetaldeído, tanto no álcool hidratado como no óleo fúsel, para o acetato de etila no álcool hidratado e para o metanol no óleo fúsel, esses dois últimos também envolvidos no processo de degasagem, por serem mais voláteis que o etanol.

A quantidade total de álcool hidratado é normalmente monitorada pelas usinas via medição nos tanques de armazenagem. Já a produção instantânea (vazão de álcool hidratado) é normalmente medida via rotâmetro ou outro tipo de medidor de vazão, sendo controlado para manter constantes o perfil de temperatura e o teor alcoólico do produto. No entanto, rotômetros industriais apresentam erros que definem a sua precisão, expressa normalmente em porcentagem do fundo de escala. Os catálogos de duas empresas fabricantes de rotômetros (OMEL Bombas e Compressores Ltda. e Grupo Vika Controls) indicam que os rotômetros podem ter precisão de $\pm 2\%$ ou $\pm 5\%$ do fundo de escala, dependendo do seu modelo.

Dessa forma, com a intenção de verificar a influência da vazão de álcool hidratado nos resultados, realizou-se uma análise de sensibilidade adotando uma variação próxima ao erro máximo de rotômetros industriais. Assim, admitiu-se que essa variável possa se alterar

em até 1 ou 3 % para mais e para menos. Os resultados para a composição do álcool hidratado, óleo fúsel e flegmaça podem ser observados na Tabela 18, na qual a coluna ‘Desvio’ indica o desvio relativo, em %, entre os valores simulados e experimentais, e a linha ‘Média’ indica o desvio médio global da corrente em questão, utilizado para verificar se a simulação em determinada condição gerou resultados mais ou menos próximos aos valores experimentais, em relação à simulação no valor padrão (coluna ‘Valor médio’ na tabela).

Como pode ser observado, o aumento em 1 % na vazão de álcool hidratado fez com que o seu teor alcoólico diminuísse ligeiramente. No entanto, para os outros componentes, esta variação mostrou melhores resultados, em especial para o propanol e o isobutanol, o que pode ser comprovado pelo menor desvio médio obtido. Para o óleo fúsel e flegmaça, porém, essa alteração provocou maiores desvios em relação aos valores experimentais. Na faixa considerada de variação (± 1 % ou ± 3 %), somente a variação +1 % atende simultaneamente o teor alcoólico requerido no álcool hidratado e o valor máximo de teor alcoólico na flegmaça. No caso dos outros valores de variação, pelo menos um desses requisitos não foi atendido.

De fato, o aumento da vazão de álcool hidratado em 3 % e a sua redução em 1 e 3 % seriam notados ao longo do processo, uma vez que o teor alcoólico obtido no álcool hidratado quando a vazão é elevada em 3 % está abaixo do exigido e quando a vazão é reduzida tanto em 1 como em 3 % a perda de etanol na flegmaça está acima do permitido. Para todos esses casos, o desvio relativo médio entre os valores experimentais e os obtidos no simulador aumentou.

Ainda pela análise da Tabela 18, é importante observar que a concentração de etanol em todas as correntes é bastante sensível a alterações na vazão de álcool hidratado, bem como a concentração de álcool isoamílico e amílico ativo no óleo fúsel. Já em relação aos componentes minoritários, percebe-se que as concentrações de isobutanol, tanto no álcool hidratado quanto no óleo fúsel, e de butanol no óleo fúsel se mostraram bastante sensíveis às variações realizadas, diferentemente dos outros componentes, que pouco variaram com essas alterações.

Tabela 18. Análise de Sensibilidade - Usina Santa Adélia

Alc. Hidrat.	Experimental	Valor médio		1%		3%		-1%		-3%	
		Simulado	Desvio								
Acetaldeído	1,7.10 ⁻⁵	6,4.10 ⁻⁶	63,6	6,3.10 ⁻⁶	64	6,5.10 ⁻⁶	62,9	6,4.10 ⁻⁶	63,6	6,4.10 ⁻⁶	63,7
Metanol	3,9.10 ⁻⁵	4,2.10 ⁻⁵	16,7	4,1.10 ⁻⁵	15,7	4,1.10 ⁻⁴	13,7	3,9.10 ⁻⁵	9,7	3,9.10 ⁻⁵	8,6
Etanol	0,935	0,935	0	0,930	0,5	0,914	2,3	0,935	0	0,936	0,1
Propanol	5,9.10 ⁻⁴	4,3.10 ⁻⁴	26,9	5,9.10 ⁻⁴	0,5	7,0.10 ⁻⁴	17,3	3,9.10 ⁻⁴	34,1	3,0.10 ⁻⁴	50,1
Ac. Etila	6,4.10 ⁻⁵	8,7.10 ⁻⁵	36,7	8,6.10 ⁻⁵	34,4	8,4.10 ⁻⁵	31,6	8,8.10 ⁻⁵	37,9	9,0.10 ⁻⁵	40,4
Isobutanol	3,4.10 ⁻⁵	5,5.10 ⁻⁶	83,7	2,2.10 ⁻⁵	35	9,2.10 ⁻⁴	2635,4	4,8.10 ⁻⁶	85,7	3,7.10 ⁻⁶	88,9
Água	0,064	0,065	0,8	0,069	7,2	0,084	31,5	0,064	0,2	0,063	1,5
		Média	32,6		22,5		399,2		33,1		36,2

Óleo Fúsel	Experimental	Valor médio		1%		3%		-1%		-3%	
		Simulado	Desvio								
Acetaldeído	1,4.10 ⁻⁵	4,1.10 ⁻⁷	97,1	3,0.10 ⁻⁷	97,9	2,5.10 ⁻⁷	98,2	4,2.10 ⁻⁷	97	4,4.10 ⁻⁷	96,9
Metanol	1,2.10 ⁻⁵	3,8.10 ⁻⁶	67,6	2,9.10 ⁻⁶	75,1	2,3.10 ⁻⁶	80,4	3,6.10 ⁻⁶	69,3	3,7.10 ⁻⁶	68,9
Etanol	0,1911	0,1966	2,8	0,1156	39,5	0,0835	56,3	0,2023	5,9	0,222	16,1
Propanol	4,6.10 ⁻³	5,8.10 ⁻³	24,8	4,8.10 ⁻³	4,3	2,8.10 ⁻⁴	93,8	5,9.10 ⁻³	28,2	5,7.10 ⁻³	24,5
Ac. Etila	1,8.10 ⁻⁵	1,7.10 ⁻⁵	3,8	1,2.10 ⁻⁵	33	1,2.10 ⁻⁵	35,8	1,8.10 ⁻⁵	1,1	1,8.10 ⁻⁵	1
Isobutanol	0,0796	0,1336	67,9	0,1541	93,7	0,0371	53,3	0,1328	67	0,1428	79,4
Butanol	4,0.10 ⁻³	4,4.10 ⁻³	9,9	5,7.10 ⁻³	43,5	1,1.10 ⁻²	167,2	3,3.10 ⁻³	17,6	1,1.10 ⁻³	72
Isoamílico	0,4174	0,4169	0,1	0,4496	7,7	0,5848	40,1	0,4175	0	0,3847	7,8
Am. Ativo	0,0907	0,0886	2,3	0,1473	62,4	0,1737	91,5	0,0837	7,7	0,0857	5,5
Água	0,212	0,154	27,5	0,123	42,2	0,110	48,3	0,154	27,4	0,158	25,7
		Média	30,4		49,9		76,5		32,1		39,8

Flegmaça	Experimental	Valor médio		1%		3%		-1%		-3%	
		Simulado	Desvio	Simulado	Desvio	Simulado	Desvio	Simulado	Desvio	Simulado	Desvio
Metanol	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2,3.10 ⁻⁶	-
Etanol	1,3.10 ⁻⁵	1,1.10 ⁻⁵	19	1,3.10 ⁻⁶	90,2	1,1.10 ⁻⁶	91,6	4,4.10 ⁻³	32725,9	1,3.10 ⁻²	96450,1
Água	0,99999	0,99999	0	0,99999	0	0,99999	0	0,996	0,4	0,987	1,3
		Média	9,5		45,1		45,8		16363,2		48225,7

5.2.3 Usina São Domingos Açúcar e Álcool S/A

A Usina São Domingos Açúcar e Álcool S/A, localizada em Catanduva - SP, produz álcool hidratado através de um conjunto de colunas esquematizado na Figura 8. Essa configuração foi simulada no *software* com o intuito de validar os seus resultados. Nessa usina foram coletadas amostras de vinho, vinhaça, flegmaça da coluna BS, álcool hidratado das colunas B e BS e óleo fúsel final (após a decantação). A amostra de vinho foi analisada por cromatografia gasosa, e a composição obtida (apresentada na Tabela 19) foi utilizada como dado de entrada no simulador.

Tabela 19. Composição do vinho - Usina São Domingos

Componente	Fração Mássica
Acetaldeído	$(86,7 \pm 1,4) \cdot 10^{-6}$
Etanol	$0,0542 \pm 0,00006$
Propanol	$(396,9 \pm 3,2) \cdot 10^{-7}$
Acetato de Etila	$(18,2 \pm 1,1) \cdot 10^{-6}$
Isobutanol	$(325,8 \pm 2,8) \cdot 10^{-7}$
Isoamílico	$(278,3 \pm 4,6) \cdot 10^{-6}$
Amílico Ativo	$(50,2 \pm 1,2) \cdot 10^{-6}$
Água	$0,94526 \pm 0,00007$

Vale ressaltar que o metanol, o butanol e o pentanol não foram identificados na análise cromatográfica do vinho. Porém, por terem sido identificados em outras amostras, adotou-se o valor de 1 mg/kg (10^{-6} em fração mássica) para as concentrações desses componentes no vinho, valor referente ao limite de detecção do equipamento.

Pode-se perceber que essa composição difere pouco da composição utilizada no estudo das integrações térmicas deste trabalho, sendo que para o acetaldeído, propanol e isobutanol, os valores de composição foram muito próximos, apresentando a mesma ordem de grandeza. Em relação ao etanol, o vinho utilizado nessa usina corresponde a um vinho de, aproximadamente, 7 °GL, valor inferior ao comumente utilizado nas usinas brasileiras.

Da mesma forma que na Usina Santa Adélia, não há informações sobre vazão e composição da flegma que deixa a coluna A. Assim, preocupou-se em obter um teor alcoólico nesta corrente em torno de 35 %. Também não há informações referentes às

correntes de degasagem desta usina, o que, novamente, dificultou a validação dos dados. A amostra de vinhaça, conforme esperado, apresentou no cromatograma apenas o pico de etanol, sendo que a água foi, portanto, obtida por diferença. Os resultados estão apresentados na Tabela 20.

Tabela 20. Dados experimentais e simulados de vinhaça - Usina São Domingos

Componente	Experimental	Simulado
Etanol	$(292,5 \pm 7,8) \cdot 10^{-7}$	$290,4 \cdot 10^{-7}$
Água	$0,99997 \pm 7,8 \cdot 10^{-6}$	0,99997

Percebe-se que o simulador gerou respostas muito próximas aos dados experimentais. Para a flegma, obteve-se uma corrente com 33,1 % de etanol, o que confirma que a coluna A foi devidamente reproduzida.

A Tabela 21 mostra os resultados obtidos para os álcoois hidratados obtidos nas colunas B e BS. Pela análise da tabela, verifica-se que para o produto obtido na coluna B os resultados gerados no simulador foram muito próximos aos valores experimentais, inclusive para os componentes minoritários. Por outro lado, os resultados referentes ao álcool hidratado da coluna BS apresentaram desvios grandes em relação aos dados experimentais para os componentes minoritários e desvio muito pequeno para o etanol. Essas grandes diferenças podem ter ocorrido pelo fato de não se ter muitas informações referentes a essa coluna.

Tabela 21. Dados experimentais e simulados de álcool hidratado - Usina São Domingos

Componente	Hidratado B		Hidratado BS	
	Experimental	Simulado	Experimental	Simulado
Acetaldeído	$0,00017 \pm 8,6 \cdot 10^{-7}$	0,00021	$0,00031 \pm 8,8 \cdot 10^{-7}$	0,00053
Metanol	$(28,2 \pm 1,9) \cdot 10^{-6}$	$12,9 \cdot 10^{-6}$	$(124,8 \pm 7,1) \cdot 10^{-6}$	$15,4 \cdot 10^{-6}$
Etanol	$0,9165 \pm 0,0008$	0,9168	$0,904 \pm 0,002$	0,904
Acetato de Etila	$(128,3 \pm 2,6) \cdot 10^{-6}$	$145,6 \cdot 10^{-6}$	$(167,6 \pm 4,5) \cdot 10^{-6}$	$4,7 \cdot 10^{-6}$
Água	$0,0831 \pm 0,0009$	0,0828	$0,095 \pm 0,002$	0,096
Propanol	ND	$8,5 \cdot 10^{-7}$	ND	$4,9 \cdot 10^{-7}$
Isobutanol	ND	$4,4 \cdot 10^{-7}$	ND	$2,3 \cdot 10^{-7}$

ND – não detectado

Nota-se que pelo simulador obteve-se uma pequena quantidade de propanol e isobutanol nos álcoois hidratados. No entanto, esses componentes estão presentes em teores inferiores ao limite mínimo de detecção do cromatógrafo gasoso (1 mg/kg, ou 1.10^{-6} em fração mássica), e, por isso, não foram utilizados para comparação.

A Tabela 22 apresenta os resultados da flegmaça gerada na coluna BS. Novamente, verifica-se que essa coluna não está bem reproduzida, uma vez que os resultados simulados estão muito distantes dos valores experimentais, inclusive para o etanol. Isto comprova a importância de se conhecer a maior quantidade possível das variáveis do processo industrial, de modo que ele possa ser bem representado em *softwares* comerciais de simulação.

Tabela 22. Dados experimentais e simulados de flegmaça - Usina São Domingos

Componente	Experimental	Simulado
Metanol	$(8,4 \pm 1,5).10^{-6}$	$1,6.10^{-6}$
Etanol	$0,0376 \pm 0,0002$	0,0195
Propanol	$(124,8 \pm 1,2).10^{-6}$	$18,5.10^{-6}$
Isobutanol	$(202,8 \pm 2,3).10^{-6}$	$35,6.10^{-6}$
Butanol	$(145,3 \pm 4,7).10^{-7}$	$87,7.10^{-7}$
Isoamílico	$(128,2 \pm 2,3).10^{-5}$	$261,8.10^{-5}$
Amílico Ativo	$(200,0 \pm 4,0).10^{-6}$	$389,0.10^{-6}$
Água	$0,9606 \pm 0,0002$	0,9774

As correntes de óleo fúsel das colunas B e BS são encaminhadas para um mesmo decantador, no qual ocorre, com a adição de água, a separação de fases, formando uma fase aquosa e uma fase orgânica, cujos resultados estão apresentados na Tabela 23. Conforme explicado anteriormente, foram utilizados, no decantador, parâmetros de equilíbrio líquido-líquido para melhor representar essa operação unitária.

É possível perceber que, de uma forma geral, o óleo fúsel foi bem representado no simulador, principalmente para os componentes majoritários. Em relação aos componentes minoritários, nota-se que para o acetaldeído, isobutanol e butanol, os resultados gerados no simulador foram próximos aos experimentais. Já para o pentanol e, principalmente, o propanol, os desvios foram bastante significativos.

Tabela 23. Dados experimentais e simulados de óleo fúsel - Usina São Domingos

Componente	Experimental	Simulado
Acetaldeído	$(88,2 \pm 8,2) \cdot 10^{-7}$	$26,5 \cdot 10^{-6}$
Etanol	$0,1023 \pm 0,0001$	0,1187
Propanol	$0,01400 \pm 0,00003$	0,00064
Isobutanol	$(775,0 \pm 2,3) \cdot 10^{-4}$	$877,0 \cdot 10^{-4}$
Butanol	$0,0025 \pm 7,7 \cdot 10^{-6}$	0,0011
Isoamílico	$0,563 \pm 0,001$	0,556
Amílico Ativo	$0,0880 \pm 0,0003$	0,1079
1-Pentanol	$(411,4 \pm 3,4) \cdot 10^{-6}$	$58,3 \cdot 10^{-6}$
Água	$0,153 \pm 0,002$	0,128

Esses resultados podem ser melhor visualizados pelos gráficos apresentados na Figura 18, nos quais os resultados obtidos no simulador são representados em função dos dados experimentais. Quanto mais próximo da diagonal, melhor o resultado do simulador.

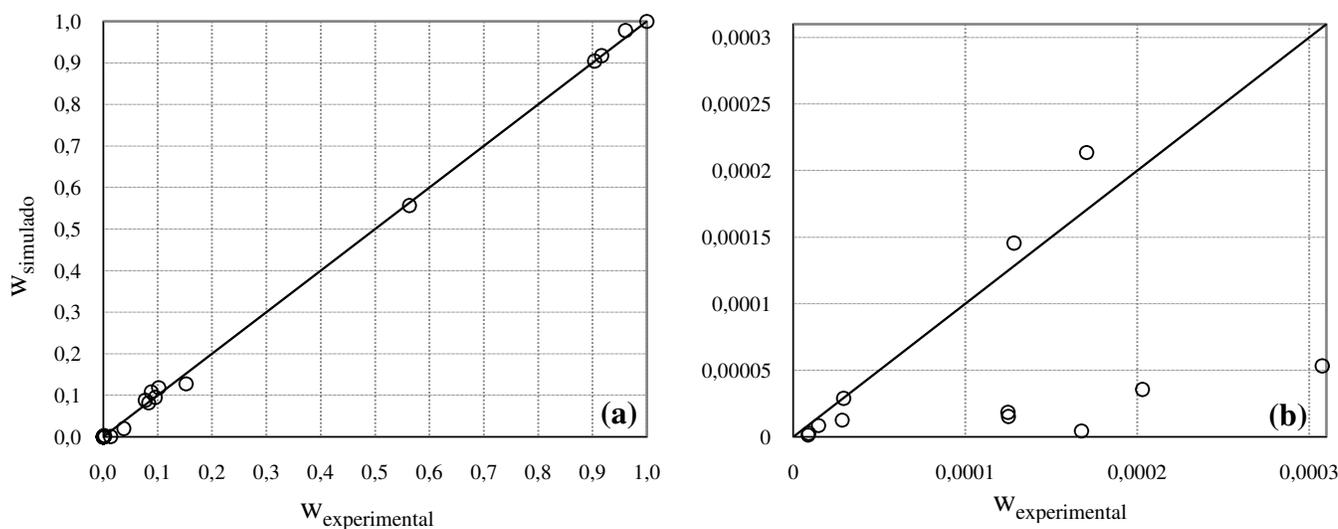


Figura 18. Comparação dos dados experimentais x simulados – Usina São Domingos
(a) Maiores concentrações **(b)** Menores concentrações

Pode-se perceber que o comportamento dos componentes majoritários foi bem reproduzido pelo simulador, uma vez que os pontos da Figura 18(a) estão muito próximos da diagonal. Já para os componentes que se encontram em menores concentrações, os desvios entre os valores gerados pelo simulador e os dados experimentais foram grandes, em especial para as correntes oriundas da coluna BS, sendo que para as correntes da coluna B, as respostas foram próximas.

Da mesma forma que na validação da Usina Santa Adélia, também foi realizada, para a Usina São Domingos, uma análise de sensibilidade da concentração das correntes à variação da vazão de álcool hidratado. No entanto, nesse caso, variou-se a vazão em apenas 1 % para mais e para menos, devido à dificuldade de convergência do programa. Os resultados para os álcoois hidratados da coluna B e BS, da flegmaça da coluna BS e do óleo fúsel estão na Tabela 24.

Através da análise da Tabela 24, pode-se perceber que, de uma maneira geral, os componentes acetaldeído, metanol, acetato de etila, pentanol e butanol se mostraram pouco sensíveis às alterações realizadas, uma vez que suas concentrações, nas correntes em que estavam presentes, pouco mudaram com as mudanças de vazão de álcool hidratado.

Para o álcool hidratado da coluna B, as alterações causaram poucas mudanças na sua concentração, sendo que quando elevou-se a sua vazão em 1 %, a concentração de etanol diminuiu e, quando a vazão foi reduzida em 1 %, o teor alcoólico aumentou, alterações que estão de acordo com o esperado. Essa alteração não afetaria o processo, uma vez que os teores alcoólico atingidos são aceitáveis para a obtenção de álcool anidro através da desidratação com monoetilenoglicol. Note que o teor alcoólico resultante da análise cromatográfica está abaixo do requerido para o álcool hidratado carburante. No entanto, como nessa usina todo o álcool hidratado é posteriormente desidratado e como o processo de desidratação em questão admite uma alimentação com maior teor de água sem muitas mudanças nas condições operacionais, a concentração de álcool hidratado não gera problemas.

Da mesma forma, as variações realizadas afetaram pouco a concentração do álcool hidratado da coluna BS. No entanto, nesse caso, o aumento em 1 % da sua vazão reduz seu teor alcoólico para 89,5 %, em massa, o que poderia prejudicar as etapas subsequentes de desidratação.

Em relação à flegmaça da coluna BS, todos os componentes apresentaram pouca sensibilidade às alterações, sendo que as maiores variações ocorreram para o amílico ativo e isobutanol. Para essa corrente, o aumento da vazão de álcool hidratado em 1 % gerou melhores resultados, quando comparados aos dados experimentais, uma vez que foi obtido um menor desvio médio. Para todas as outras correntes, as modificações realizadas levaram a um maior desvio médio em relação aos valores experimentais.

Tabela 24. Análise de Sensibilidade - Usina São Domingos

Hidratado B	Experimental	No valor médio		1%		-1%	
		Simulado	Desvio	Simulado	Desvio	Simulado	Desvio
Acetaldeído	$1,7 \cdot 10^{-4}$	$2,1 \cdot 10^{-4}$	25,4	$2,1 \cdot 10^{-4}$	25,4	$2,1 \cdot 10^{-4}$	25,5
Metanol	$2,8 \cdot 10^{-5}$	$1,3 \cdot 10^{-5}$	54,4	$1,3 \cdot 10^{-5}$	55,2	$1,3 \cdot 10^{-5}$	54,1
Etanol	0,9165	0,9168	0	0,9072	1	0,9237	0,8
Acetato de Etila	$1,3 \cdot 10^{-4}$	$1,5 \cdot 10^{-4}$	13,5	$1,4 \cdot 10^{-4}$	6,3	$1,5 \cdot 10^{-4}$	14,6
Água	0,0831	0,0828	0,4	0,0925	11,2	0,0759	8,7
		Média	18,7			19,8	20,7

Fúsel	Experimental	Simulado	Desvio	Simulado	Desvio	Simulado	Desvio
Acetaldeído	$8,8 \cdot 10^{-6}$	$2,7 \cdot 10^{-6}$	69,9	$2,6 \cdot 10^{-6}$	70,8	$2,9 \cdot 10^{-6}$	67,7
Etanol	0,1023	0,1187	15,9	0,1057	3,3	0,1334	30,4
Propanol	0,014	$6,4 \cdot 10^{-4}$	95,5	$5,0 \cdot 10^{-4}$	96,4	$1,5 \cdot 10^{-3}$	89,2
Isobutanol	0,0775	0,0877	13,1	0,0123	84,1	0,144	86,2
Butanol	$2,5 \cdot 10^{-3}$	$1,1 \cdot 10^{-3}$	55,4	$1,5 \cdot 10^{-3}$	40,5	$8,2 \cdot 10^{-4}$	67,1
Isoamílico	0,5627	0,5561	1,2	0,6835	21,5	0,49	12,9
Amílico Ativo	0,088	0,1079	22,6	0,077	12,4	0,0877	0,2
1-Pentanol	$4,1 \cdot 10^{-4}$	$5,8 \cdot 10^{-5}$	85,8	$7,5 \cdot 10^{-5}$	81,9	$4,9 \cdot 10^{-5}$	88,1
Água	0,153	0,128	16,2	0,120	21,7	0,142	6,8
		Média	41,7			48,1	49,9

Hidratado BS	Experimental	Simulado	Desvio	Simulado	Desvio	Simulado	Desvio
Acetaldeído	$3,1 \cdot 10^{-4}$	$5,3 \cdot 10^{-5}$	82,6	$5,4 \cdot 10^{-5}$	82,6	$5,4 \cdot 10^{-5}$	82,5
Metanol	$1,2 \cdot 10^{-4}$	$1,5 \cdot 10^{-5}$	87,6	$1,6 \cdot 10^{-5}$	87,5	$1,6 \cdot 10^{-5}$	87,3
Etanol	0,904	0,904	0	0,895	1	0,912	0,9
Acetato de Etila	$1,7 \cdot 10^{-4}$	$4,7 \cdot 10^{-6}$	97,2	$4,7 \cdot 10^{-6}$	97,2	$4,8 \cdot 10^{-6}$	97,1
Água	0,095	0,096	0,9	0,105	9,8	0,087	8,4
		Média	53,7			55,6	55,3

Flegmaça BS	Experimental	Simulado	Desvio	Simulado	Desvio	Simulado	Desvio
Metanol	$8,4 \cdot 10^{-6}$	$1,6 \cdot 10^{-6}$	80,9	$1,6 \cdot 10^{-6}$	81,1	$1,6 \cdot 10^{-6}$	80,7
Etanol	0,0376	0,0195	48,1	0,017	54,8	0,0171	54,4
Propanol	$1,2 \cdot 10^{-4}$	$1,9 \cdot 10^{-5}$	85,1	$1,8 \cdot 10^{-5}$	85,7	$2,0 \cdot 10^{-5}$	84,3
Isobutanol	$2,0 \cdot 10^{-4}$	$3,6 \cdot 10^{-5}$	82,4	$9,6 \cdot 10^{-6}$	95,3	$7,9 \cdot 10^{-5}$	61,3
Butanol	$1,5 \cdot 10^{-5}$	$8,8 \cdot 10^{-6}$	39,7	$8,0 \cdot 10^{-6}$	44,9	$9,1 \cdot 10^{-6}$	37,2
Isoamílico	$1,3 \cdot 10^{-3}$	$2,6 \cdot 10^{-3}$	104,2	$2,4 \cdot 10^{-3}$	90,2	$2,8 \cdot 10^{-3}$	117,3
Amílico Ativo	$2,0 \cdot 10^{-4}$	$3,9 \cdot 10^{-4}$	94,5	$2,3 \cdot 10^{-4}$	14,2	$4,3 \cdot 10^{-4}$	117,3
Água	0,9606	0,9774	1,8	0,9803	2,1	0,9795	2
		Média	67,1			58,5	69,3

Por fim, o óleo fúsel foi a corrente cujos componentes apresentaram maior sensibilidade às variações na vazão dos álcoois hidratados. O etanol apresentou uma variação significativa, obtendo o menor desvio em relação aos dados experimentais quando as vazões dos destilados aumentaram em 1 %. Já o propanol e o amílico ativo, que também se mostraram sensíveis às alterações realizadas, apresentaram menores desvios quando as vazões foram reduzidas. Diferentemente, os desvios para o álcool isoamílico e o isobutanol aumentaram com as mudanças nos valores das vazões de álcoois hidratados.

5.2.4 Companhia Müller de Bebidas

A Companhia Müller de Bebidas, localizada em Pirassununga – SP, contém quatro colunas independentes para a produção da Cachaça 51. Após a destilação, a cachaça obtida nas quatro colunas segue para o laboratório para sua análise e padronização. As colunas recebem como alimentação o mesmo vinho, mas elas possuem características construtivas diferentes. Foram coletadas amostras de vinhaça e cachaça de duas colunas: Aparelho 1 e Aparelho 2. Esses aparelhos diferem um do outro pelo número de bandejas e espaçamento entre elas, mas de forma geral, ambas podem ser esquematizadas conforme mostra a Figura 9.

Além de vinhaça e cachaça, foi coletada também uma amostra de vinho, e todas foram analisadas por cromatografia gasosa, em triplicata. Para efeito de comparação, foram utilizados os valores da média da concentração de cada componente. A composição do vinho analisado, e utilizado como dado de entrada do simulador, está apresentada na Tabela 25.

O vinho utilizado nesta destilaria possui composição de propanol, isobutanol e acetato de etila muito próxima aos valores usualmente encontrados na literatura. Para o metanol, álcool isoamílico, amílico ativo e acetaldeído, no entanto, esses valores são um pouco diferentes. Em relação ao etanol, esse vinho contém um teor alcoólico menor do que os valores normalmente utilizados, correspondendo a, aproximadamente, 6 °GL. Contudo, vale ressaltar que a cachaça deve conter um teor alcoólico de 38 a 54 °GL, valor muito abaixo do necessário para o álcool hidratado. Por esse motivo, não há a necessidade de se

preocupar com um teor alcoólico elevado no vinho, o que pode justificar esse valor reduzido.

Tabela 25. Composição do vinho - Companhia Müller de Bebidas

Componente	Fração Mássica
Acetaldeído	$(44,8 \pm 2,9) \cdot 10^{-7}$
Metanol	$(49,2 \pm 3,8) \cdot 10^{-7}$
Etanol	$0,0487 \pm 0,0008$
Propanol	$(16,1 \pm 2,2) \cdot 10^{-6}$
Acetato de Etila	$(10,7 \pm 5,4) \cdot 10^{-6}$
Isobutanol	$(25,2 \pm 1,0) \cdot 10^{-6}$
Isoamílico	$(554,3 \pm 2,6) \cdot 10^{-7}$
Amílico Ativo	$(17,4 \pm 1,0) \cdot 10^{-6}$
Água	$0,9512 \pm 0,0009$

Da mesma forma que para as outras usinas, as amostras de vinhaça apresentaram, no cromatograma, apenas o pico de etanol. Assim, a água foi, novamente, obtida por diferença. A Tabela 26 mostra os resultados obtidos experimentalmente e através do simulador. Percebe-se que para ambas as amostras, os valores obtidos para etanol no caso do simulador foram próximos aos valores experimentais, sendo que para a vinhaça 2, os resultados foram mais distantes.

Tabela 26. Dados experimentais e simulados de vinhaça - Companhia Müller de Bebidas

Componente	Vinhaça 1		Vinhaça 2	
	Experimental	Simulado	Experimental	Simulado
Etanol	$(49,2 \pm 4,8) \cdot 10^{-6}$	$16,4 \cdot 10^{-6}$	$(19,3 \pm 3,6) \cdot 10^{-6}$	$6,1 \cdot 10^{-6}$
Água	$0,99995 \pm 0,000007$	$0,99998$	$0,99998 \pm 0,000005$	$0,99999$

Os resultados obtidos para a cachaça de ambos os aparelhos estão apresentados na Tabela 27. Através da análise dessa tabela, nota-se que o simulador representou de forma precisa o comportamento da coluna de destilação para produção de cachaça. Em relação aos componentes majoritários água e etanol os resultados foram muito próximos. Além disso, esse sistema foi bem reproduzido inclusive para os componentes minoritários, principalmente para o acetaldeído, isobutanol, álcool isoamílico e amílico ativo, que também obtiveram desvios pequenos em relação aos resultados experimentais. O

componente que apresentou maior desvio foi o propanol, mas mesmo nesse caso, a diferença foi relativamente pequena.

Tabela 27. Dados experimentais e simulados de cachaça - Companhia Müller de Bebidas

Componente	Cachaça I		Cachaça II	
	Experimental	Simulado	Experimental	Simulado
Acetaldeído	$(30,9 \pm 1,6) \cdot 10^{-6}$	$24,0 \cdot 10^{-6}$	$(25,4 \pm 2,4) \cdot 10^{-6}$	$23,4 \cdot 10^{-6}$
Metanol	$(33,9 \pm 4,5) \cdot 10^{-6}$	$19,5 \cdot 10^{-6}$	$(20,0 \pm 1,5) \cdot 10^{-6}$	$19,4 \cdot 10^{-6}$
Etanol	$0,391 \pm 0,007$	0,390	$0,386 \pm 0,008$	0,381
Propanol	$(98,9 \pm 3,2) \cdot 10^{-6}$	$129,1 \cdot 10^{-6}$	$(92,0 \pm 3,5) \cdot 10^{-6}$	$126,1 \cdot 10^{-6}$
Acetato de Etila	$(52,0 \pm 3,7) \cdot 10^{-6}$	$86,1 \cdot 10^{-6}$	$(54,1 \pm 3,1) \cdot 10^{-6}$	$84,1 \cdot 10^{-6}$
Isobutanol	$(214,2 \pm 3,4) \cdot 10^{-6}$	$202,2 \cdot 10^{-6}$	$(194,3 \pm 6,8) \cdot 10^{-6}$	$197,6 \cdot 10^{-6}$
Isoamílico	$(413,1 \pm 9,3) \cdot 10^{-6}$	$444,8 \cdot 10^{-6}$	$(408,1 \pm 7,3) \cdot 10^{-6}$	$434,5 \cdot 10^{-6}$
Amílico Ativo	$(125,5 \pm 3,5) \cdot 10^{-6}$	$139,5 \cdot 10^{-6}$	$(119,4 \pm 3,6) \cdot 10^{-6}$	$136,3 \cdot 10^{-6}$
Água	$0,607 \pm 0,007$	0,60856	$0,613 \pm 0,008$	0,617

Esses resultados também foram plotados em gráfico, apresentado na Figura 19, juntamente com a diagonal, para a melhor visualização dos desvios.

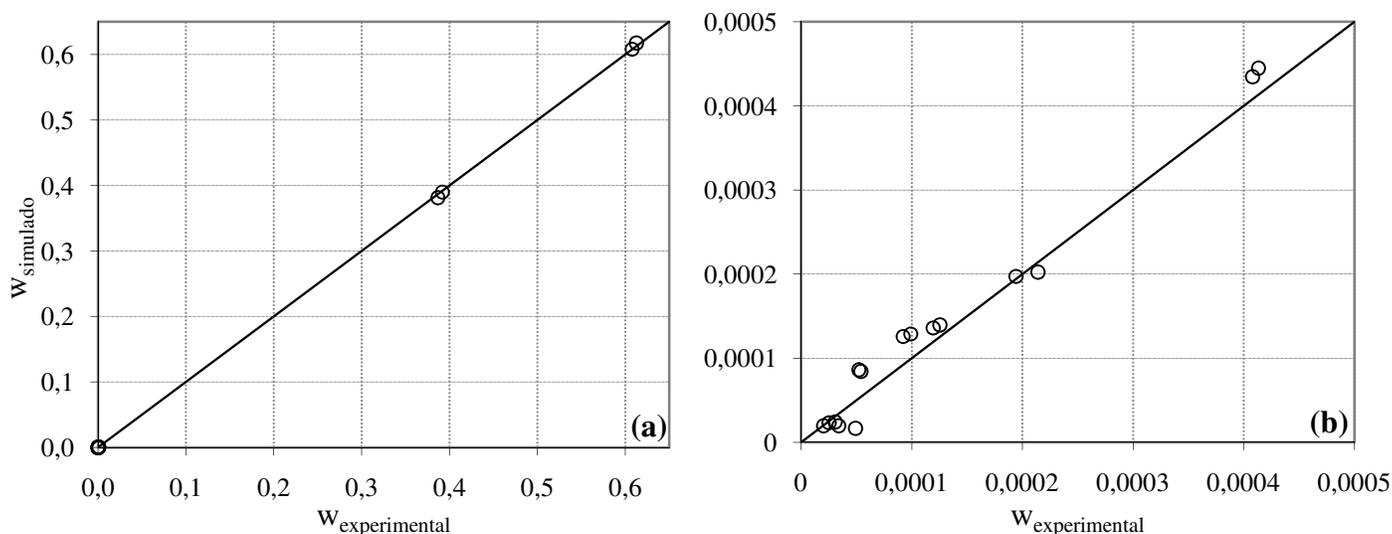


Figura 19. Comparação dos dados experimentais x simulados – Companhia Müller de Bebidas
(a) Maiores concentrações **(b)** Menores concentrações

Também foi realizada nesse caso uma análise de sensibilidade alterando a vazão de destilado em 1 e 3 % para mais e para menos, em ambos os aparelhos, a fim de verificar a

influência dessa variável na composição das correntes do processo. Os resultados para a cachaça, tanto do Aparelho 1 quanto do Aparelho 2, podem ser observados na Tabela 28. Em relação às correntes de vinhaça, estão apresentados nessa tabela apenas os teores de etanol, uma vez que, para a água, em todas as situações, os desvios em relação aos dados experimentais foram sempre menor ou igual a 0,004 %.

Nota-se que nenhum componente minoritário se mostrou sensível às alterações de vazão de destilado, visto que suas concentrações mudaram muito pouco entre as simulações. Já o etanol apresentou uma ligeira sensibilidade, sendo que em todas as simulações, o teor exigido para cachaça foi atingido, assim como a máxima perda admitida na vinhaça.

Analisando os resultados obtidos em todas as validações, nota-se que as maiores diferenças entre os valores experimentais e os resultados gerados pelo simulador estão relacionadas à falta de informações completas sobre o processo. Industrialmente, não há o controle preciso de muitas variáveis necessárias na simulação, dificultando a validação. Apesar disso, o simulador comercial *Aspen Plus* conseguiu reproduzir de forma satisfatória o processo de destilação alcoólica industrial. No caso dos componentes majoritários etanol e água, a reprodução dos resultados experimentais foi boa em termos qualitativos e quantitativos. Já no caso dos compostos minoritários, os desvios observados são consideravelmente maiores, mas em geral a mesma ordem de grandeza foi constatada nos valores simulados em comparação aos experimentais, indicando que o processo foi reproduzido adequadamente pelo menos do ponto de vista qualitativo.

Tabela 28. Análise de Sensibilidade - Companhia Müller de Bebidas

	No valor médio			1%		3%		-1%		-3%	
Cachaça I	Experimental	Simulado	Desvio								
Acetaldeído	3,1.10 ⁻⁵	2,4.10 ⁻⁵	22,5	2,4.10 ⁻⁵	23,2	2,3.10 ⁻⁵	24,7	2,4.10 ⁻⁵	21,7	2,5.10 ⁻⁵	20,1
Metanol	3,4.10 ⁻⁵	2,0.10 ⁻⁵	42,4	1,9.10 ⁻⁵	42,6	1,9.10 ⁻⁵	43,1	2,0.10 ⁻⁵	42,2	2,0.10 ⁻⁵	42
Etanol	0,391	0,390	0,3	0,387	1,3	0,379	3,2	0,394	0,7	0,402	2,8
Propanol	9,9.10 ⁻⁵	1,3.10 ⁻⁴	30,4	1,3.10 ⁻⁴	29,2	1,3.10 ⁻⁴	26,6	1,3.10 ⁻⁴	31,8	1,3.10 ⁻⁴	34,5
Ac. Etila	5,2.10 ⁻⁵	8,6.10 ⁻⁵	65,7	8,5.10 ⁻⁵	64	8,4.10 ⁻⁵	60,8	8,7.10 ⁻⁵	67,3	8,9.10 ⁻⁵	70,8
Isobutanol	2,1.10 ⁻⁴	2,0.10 ⁻⁴	5,6	2,0.10 ⁻⁴	6,5	2,0.10 ⁻⁴	8,3	2,0.10 ⁻⁴	4,6	2,1.10 ⁻⁴	2,7
Isoamílico	4,1.10 ⁻⁴	4,4.10 ⁻⁴	7,7	4,4.10 ⁻⁴	6,6	4,3.10 ⁻⁴	4,5	4,5.10 ⁻⁴	8,8	4,6.10 ⁻⁴	11
Am. Ativo	1,3.10 ⁻⁴	1,4.10 ⁻⁴	11,1	1,4.10 ⁻⁴	10	1,4.10 ⁻⁴	7,9	1,4.10 ⁻⁴	12,3	1,4.10 ⁻⁴	14,6
Água	0,607	0,609	0,2	0,612	0,8	0,620	2	0,605	0,5	0,596	1,8
		Média	20,6		20,5		20,1		21,1		22,2
Cachaça II	Experimental	Simulado	Desvio								
Acetaldeído	2,5.10 ⁻⁵	2,3.10 ⁻⁵	7,8	2,3.10 ⁻⁵	8,8	2,3.10 ⁻⁵	10,5	2,4.10 ⁻⁵	6,9	2,4.10 ⁻⁵	5
Metanol	2,0.10 ⁻⁵	1,9.10 ⁻⁵	3,2	1,9.10 ⁻⁵	3,7	1,9.10 ⁻⁵	4,8	2,0.10 ⁻⁵	2,7	2,0.10 ⁻⁵	2
Etanol	0,386	0,381	1,3	0,378	2,3	0,37	4,2	0,385	0,3	0,393	1,7
Propanol	9,2.10 ⁻⁵	1,3.10 ⁻⁴	37,1	1,2.10 ⁻⁴	35,7	1,2.10 ⁻⁴	33,1	1,3.10 ⁻⁴	38,4	1,3.10 ⁻⁴	41,3
Ac. Etila	5,4.10 ⁻⁵	8,4.10 ⁻⁵	55,4	8,3.10 ⁻⁵	53,8	8,2.10 ⁻⁵	50,8	8,5.10 ⁻⁵	56,9	8,7.10 ⁻⁵	60,2
Isobutanol	1,9.10 ⁻⁴	2,0.10 ⁻⁴	1,7	2,0.10 ⁻⁴	0,7	1,9.10 ⁻⁴	1,3	2,0.10 ⁻⁴	2,7	2,0.10 ⁻⁴	4,8
Isoamílico	4,1.10 ⁻⁴	4,3.10 ⁻⁴	6,5	4,3.10 ⁻⁴	5,4	4,2.10 ⁻⁴	3,4	4,4.10 ⁻⁴	7,6	4,5.10 ⁻⁴	9,8
Am. Ativo	1,2.10 ⁻⁴	1,4.10 ⁻⁴	14,1	1,3.10 ⁻⁴	13	1,3.10 ⁻⁴	10,8	1,4.10 ⁻⁴	15,3	1,4.10 ⁻⁴	17,7
Água	0,613	0,617	0,8	0,621	1,4	0,629	2,6	0,614	0,2	0,606	1,1
		Média	14,2		13,9		13,5		14,6		16
	Experimental	Simulado	Desvio								
Vinhaça I	4,9.10 ⁻⁵	1,6.10 ⁻⁵	66,6	1,4.10 ⁻⁵	71,7	1,0.10 ⁻⁵	79,5	1,9.10 ⁻⁵	60,4	2,8.10 ⁻⁵	43,8
Vinhaça II	1,9.10 ⁻⁵	6,1.10 ⁻⁶	68,4	5,1.10 ⁻⁶	73,4	3,7.10 ⁻⁶	81	7,3.10 ⁻⁶	62,3	1,0.10 ⁻⁵	45,9

5.3 Simulação da Configuração Convencional

Para melhor analisar os resultados das simulações com integração térmica, foi realizada, primeiramente, uma simulação de uma configuração industrial convencional ABB_1 com retirada lateral de óleo fúsel, sua posterior decantação e retorno da fase aquosa ao processo.

Para o melhor entendimento dos resultados, estão apresentadas a seguir figuras contendo algumas telas do simulador *Aspen Plus*. A Figura 20 mostra o fluxograma da destilação convencional, que é o primeiro passo para a simulação.

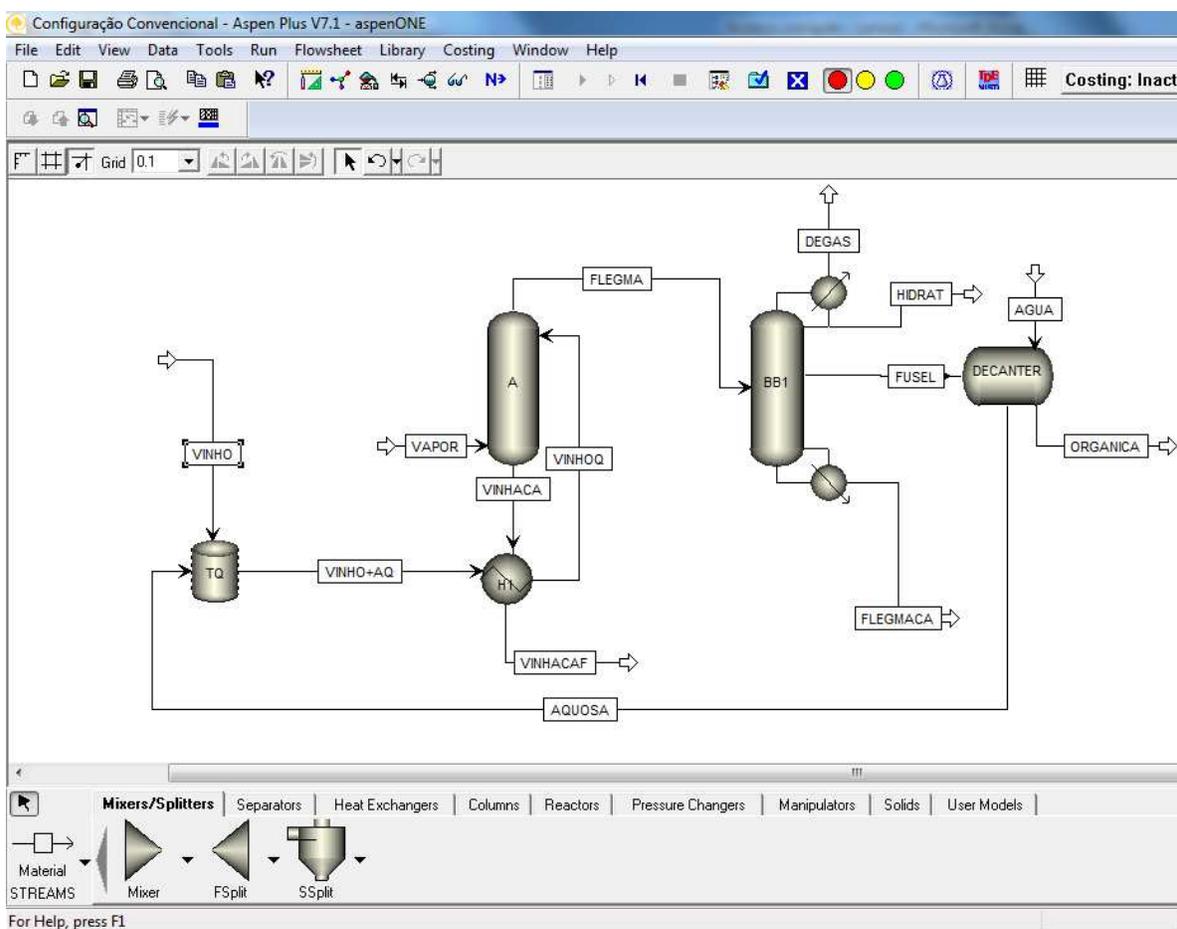


Figura 20. Tela do simulador - Fluxograma do processo

Com o fluxograma esquematizado, o programa solicita informações sobre as correntes de entrada do processo e sobre as condições operacionais de cada bloco (operação unitária), apresentadas nas Figuras 21 e 22.

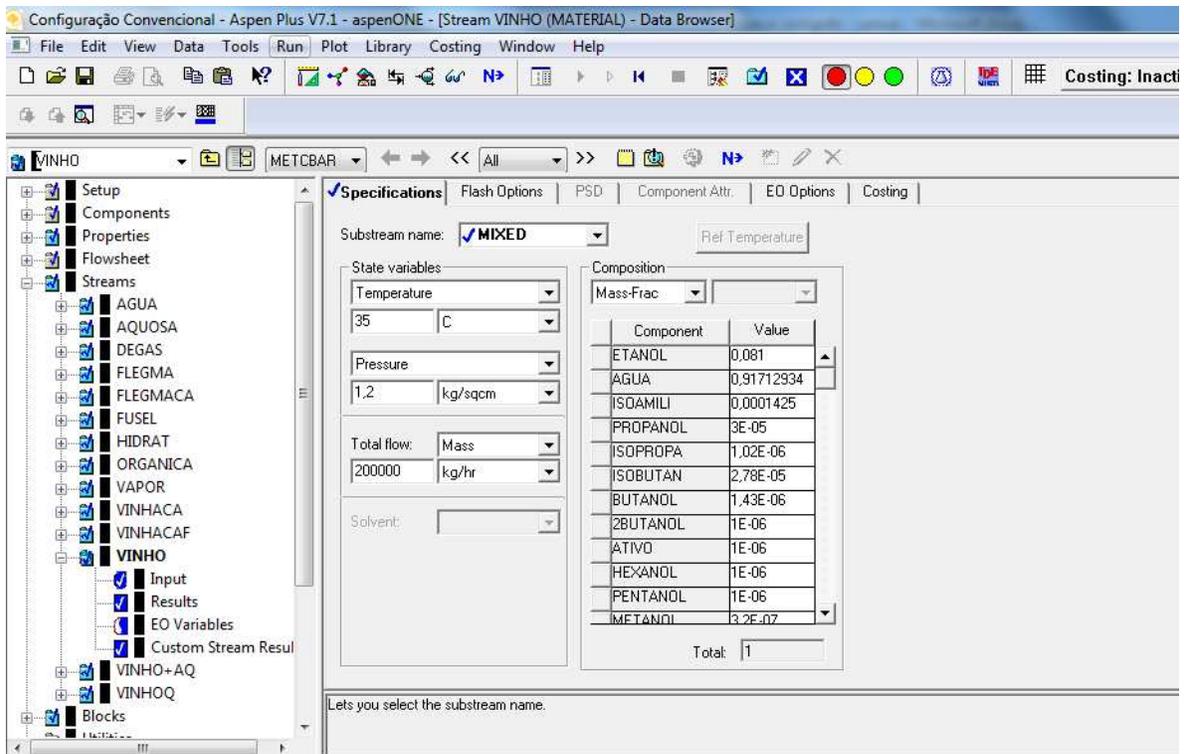


Figura 21. Tela do simulador - Dados de entrada do vinho

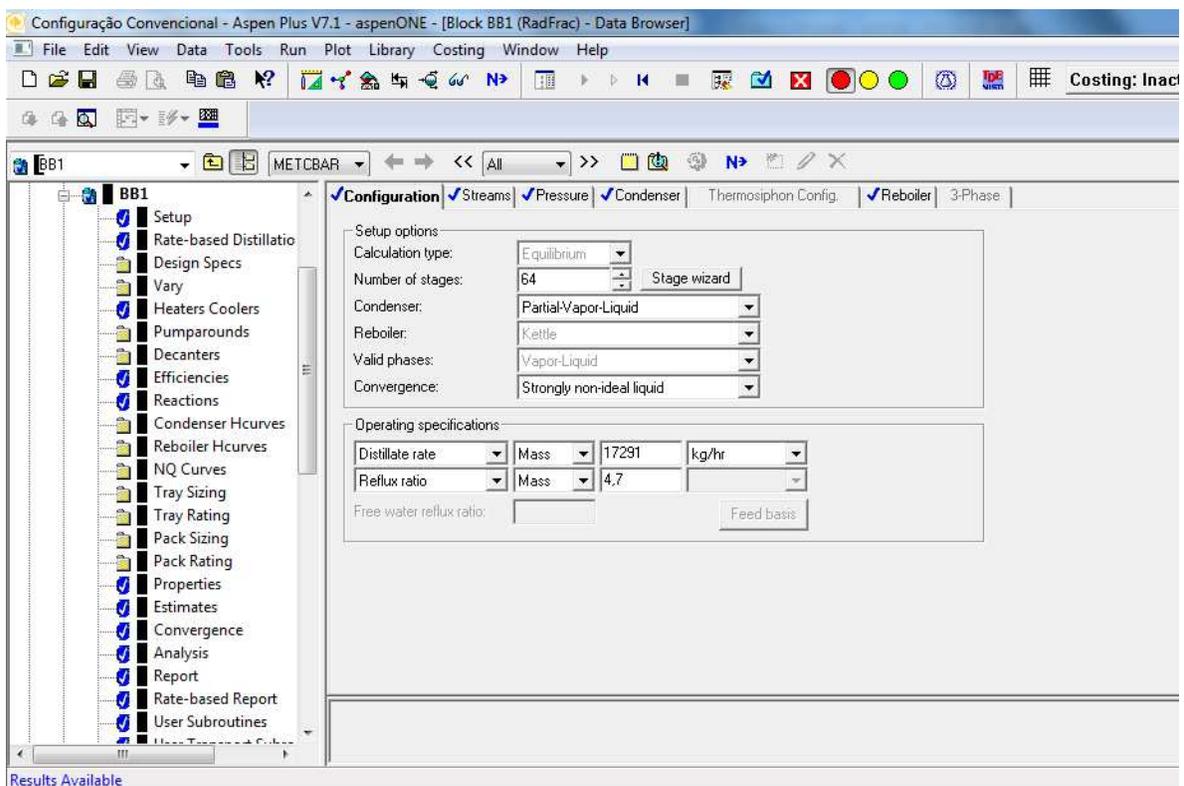


Figura 22. Tela do simulador - Condições da coluna BB₁

Após a especificação de todas as correntes de entrada e das operações unitárias, pode-se realizar a simulação. Os resultados são apresentados em tabelas contendo propriedades de cada corrente como temperatura, pressão, vazão (mássica, molar e volumétrica) total e por componente e composição. Ainda, é possível obter como resultado, a composição de cada bandeja, conforme apresentado na Figura 23, com a qual, é possível construir os perfis de composição que serão apresentados nas próximas seções.

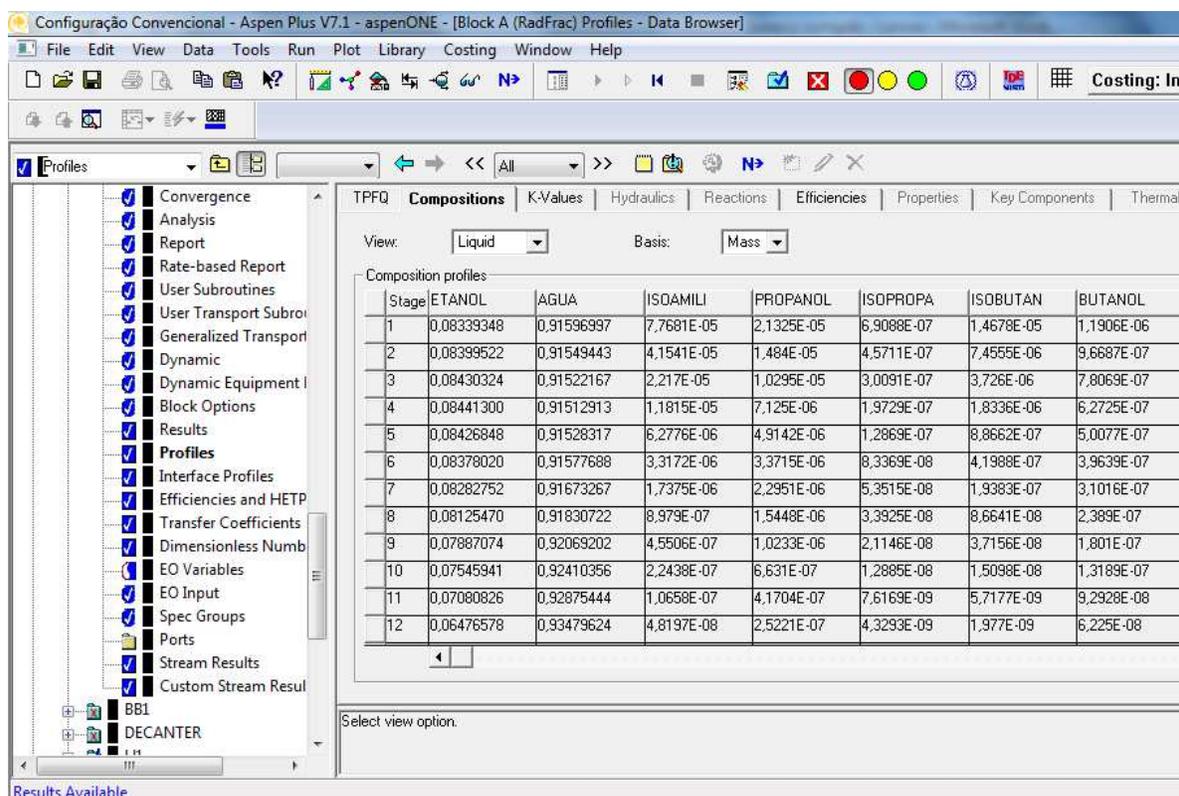


Figura 23. Tela do simulador - Resultados

A presença do dióxido de carbono, um composto gasoso nas condições do processo, diminui a temperatura do sistema, principalmente no topo da coluna. A solubilidade do CO₂ diminui com o aumento da temperatura e com a redução da pressão. Assim, a redução da temperatura no topo da coluna é ainda mais crítica em colunas sob vácuo, como nas integrações térmicas estudadas neste trabalho. Dessa forma, resolveu-se estudar o sistema com e sem a presença de dióxido de carbono.

Através do balanço de massa apresentado no Capítulo 4, obteve-se que a taxa de destilado deve ser próxima a 17.332 kg/h. No entanto, no simulador foram necessários

alguns ajustes para garantir o teor desejado de etanol no álcool hidratado e máxima perda permitida na flegmaça, de forma que, com o vinho completo, a vazão de álcool hidratado foi de 17.291 kg/h, com razão de refluxo de 4,7 e para o processo sem a presença de dióxido de carbono, esses valores foram 17.377 kg/h e 4,6. Os resultados obtidos nessas simulações estão apresentados na Tabela 29.

Tabela 29. Resultados da simulação convencional

Resposta	Valor	
	Com CO ₂	Sem CO ₂
Consumo de Vapor (Gcal/h)	25,85	25,25
Consumo Específico de Vapor (CV)	2,151	2,051
Recuperação de Etanol (RE)	99,21	99,71
$\sum w_{\text{minoritários, vinho}}$	$1,87 \cdot 10^{-3}$	$7,02 \cdot 10^{-4}$
$\sum w_{\text{minoritários, hidratado}}$	$1,16 \cdot 10^{-2}$	$1,27 \cdot 10^{-3}$
Fator de Purificação (FP)	1,844	6,363
Concentração de etanol no destilado (CED)	0,930	0,930
Temperatura do álcool hidratado (°C)	67,7	78,1

Percebe-se que, conforme havia sido previsto, a temperatura no topo da coluna diminuiu quando o dióxido de carbono estava presente. Vale relembrar que os parâmetros de equilíbrio entre o dióxido de carbono e todos os outros componentes utilizados nessas simulações foram obtidos através da predição pelo modelo UNIFAC, pois não foram encontrados dados experimentais na literatura e também não existiam parâmetros NRTL-HOC no banco de dados do programa *Aspen Plus*. Sendo assim, é necessário considerar que o equilíbrio do sistema contendo CO₂ pode envolver desvios maiores próprios de um método preditivo, de forma que essa queda da temperatura pode estar superestimada.

Além disso, o consumo específico de vapor, com o vinho completo, foi levemente superior, e o oposto ocorre para a recuperação de etanol. Nesse caso, é importante destacar que, quando a alimentação contém o dióxido de carbono, foi feita uma pequena degasagem no topo da coluna B para liberação de parte do CO₂, carregando com ele parte dos componentes mais voláteis e, inclusive, um pouco de etanol. Sendo assim, há uma perda de etanol maior nesse processo. Caso a degasagem não fosse feita, a temperatura do álcool hidratado seria ainda menor.

Por fim, nota-se que a maior diferença entre os dois processos está no fator de purificação, sendo que, quando o dióxido de carbono é desconsiderado, a purificação do álcool hidratado, em componentes minoritários, em relação ao vinho, é cerca de 3,5 vezes maior do que quando ele é levado em consideração. Todas as correntes do processo, com suas respectivas vazões e composições mássicas estão apresentadas no APÊNDICE E.

Assim, as configurações para produção de álcool hidratado com integração térmica foram estudadas e estão descritas nas próximas seções.

5.4 Integração Térmica em Duplo Efeito Tradicional

A configuração apresentada na Figura 5 pode ser utilizada para a separação de misturas binárias de etanol-água. Devido à presença dos componentes minoritários, foi necessária uma adequação, com a retirada de uma corrente lateral de óleo fúsel em cada coluna, como apresentado na Figura 10. A princípio, realizou-se a simulação com a alimentação de vinho sendo dividida igualmente para as colunas de alta e baixa pressão.

Inicialmente, a produção de álcool hidratado utilizada foi de 17.332 kg/h. No entanto, para garantir perda de etanol na vinhaça das colunas de alta e baixa pressão abaixo do permitido (0,02 %) e teor alcoólico no álcool hidratado de 93 % em massa, foram necessárias algumas alterações nas vazões de álcool hidratado das duas colunas, bem como no ajuste da razão de refluxo da coluna AP, valores apresentados na Tabela 5.

Como apresentado no Capítulo 4, calcularam-se o consumo específico de vapor, a recuperação de etanol e o fator de purificação. Além disso, avaliou-se a concentração de etanol no destilado. Os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 30.

Tabela 30. Resultados obtidos - Duplo Efeito Tradicional

Resposta	Valor	
Consumo de Vapor (Gcal/h)	30,21	
Consumo Específico de Vapor (CV)	1,270	
Recuperação de Etanol (RE)	99,50	
$\sum w_{\text{minoritários, vinho}}$	1,87.10 ⁻³	
	AP	BP
$\sum w_{\text{minoritários, hidratado}}$	7,966.10 ⁻³	8,262.10 ⁻³
Fator de Purificação (FP)	2,696	2,599
Concentração de etanol no destilado (CED)	0,930	0,930

Com essa integração térmica, foi possível reduzir o consumo específico de vapor em, aproximadamente, 41 %, quando comparado ao processo convencional com o vinho completo (apresentado no item 5.3). Ainda, foram obtidos maiores recuperação de etanol e fator de purificação.

Como mencionado anteriormente, a presença de dióxido de carbono, principalmente na coluna sob vácuo, acarreta em uma queda acentuada na temperatura do topo da coluna, como poderá ser visto nos perfis de temperatura apresentados mais adiante. Assim, para viabilizar a troca térmica entre a corrente do topo da coluna de alta pressão com a corrente do fundo da coluna sob vácuo, é necessário realizar uma degasagem para retirada parcial do CO₂. Nesse caso, a degasagem foi realizada no vinho, antes de alimentar as colunas. Para isso, o vinho foi conduzido a um trocador de calor para evaporá-lo parcialmente, sendo, então, formadas duas correntes: uma líquida e uma vapor. A fase vapor, por conter grande quantidade de etanol, foi encaminhada a um novo trocador de calor, para ser resfriada e parcialmente condensada, para a recuperação de etanol. A corrente vapor desse segundo trocador de calor constitui a corrente de degasagem, sendo liberada à atmosfera. Os condensados dos dois trocadores de calor são encaminhados a um tanque volante e, assim, formam a corrente de vinho alimentada às colunas.

As Figuras 24 e 25 mostram os perfis de temperatura nas colunas de alta e baixa pressão, respectivamente. A seção de retificação da flegma está representada pelas bandejas de 2 a 45, e a seção de esgotamento do vinho pelos estágios de 46 a 67. Vale ressaltar que o condensador do topo da coluna representa a bandeja 1, e o refeedor da base, a bandeja 68.

Pode-se perceber que a temperatura na base da coluna de alta pressão é praticamente a temperatura de ebulição da água a 1,743 bar (pressão na base), cujo valor é de 116 °C. Isso indica um bom esgotamento do vinho, de forma que muito pouco etanol é perdido na corrente que deixa esta região da coluna (vinhaça).

Analogamente, a temperatura da base da coluna de baixa pressão (aproximadamente 77 °C) é praticamente a temperatura de ebulição da água a 0,443 bar (77,1 °C), e a temperatura na primeira bandeja do topo (43,9 °C) é muito próxima da temperatura de ebulição do etanol puro a 0,219 bar (43,8 °C). Isso indica que se perde muito pouco etanol na base e que a quantidade de água no topo é baixa.

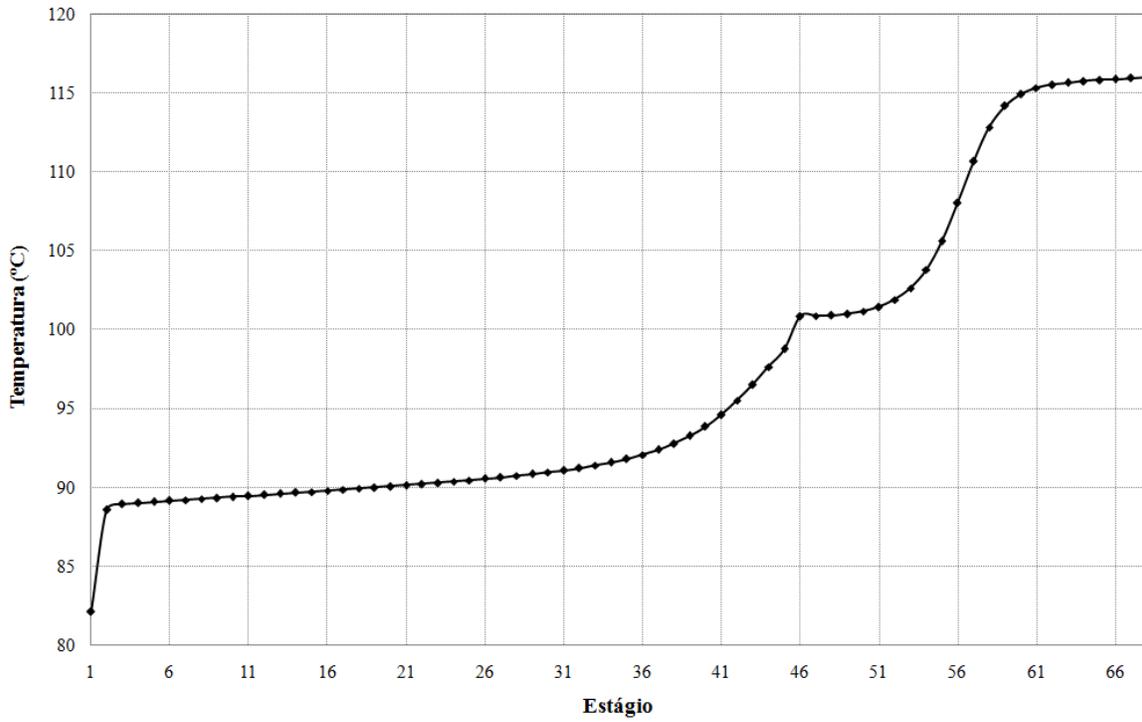


Figura 24. Perfil de temperatura da coluna AP

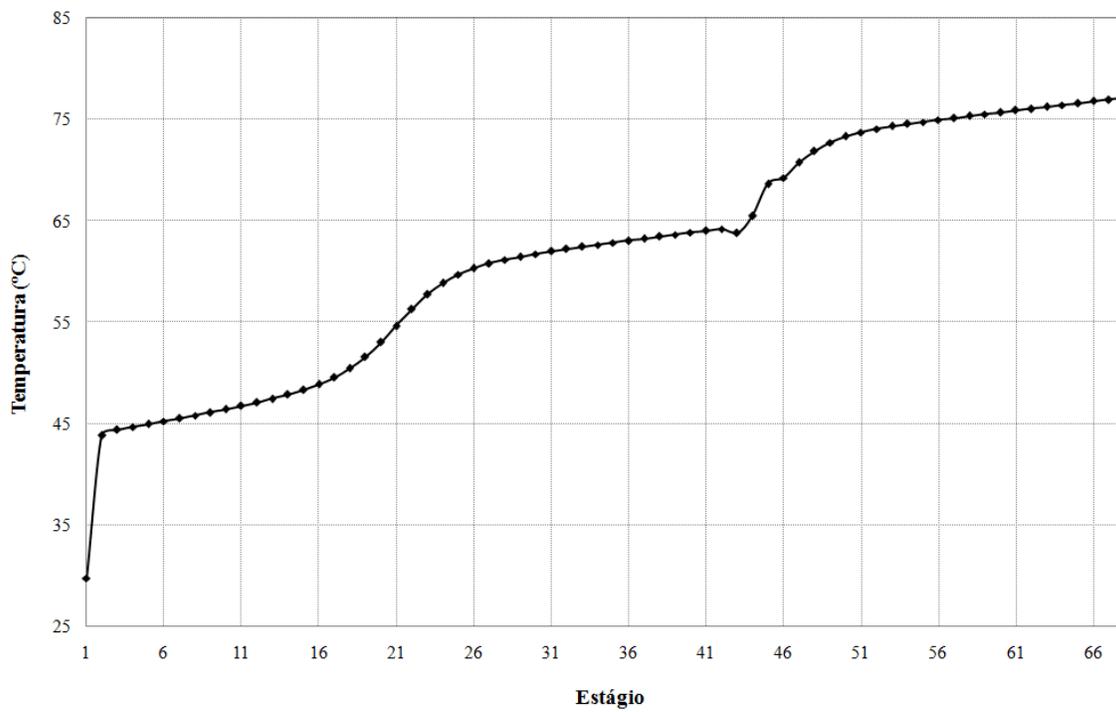


Figura 25. Perfil de temperatura da coluna BP

Em ambos os perfis, pode-se perceber a queda acentuada de temperatura no primeiro estágio da coluna, que ocorre devido à presença de dióxido de carbono, um gás incondensável, no condensador. Esse fato é ainda mais pronunciado na coluna sob vácuo, pois, a temperatura do estágio 1 nessa coluna é de, aproximadamente, 30 °C. Usualmente, nas usinas brasileiras, o fluido refrigerante utilizado nos condensadores do topo das colunas é a água a temperatura ambiente. Sendo assim, em dias mais quentes, torna-se difícil a troca térmica entre a água e a corrente de destilado dessa coluna, sendo necessário um sistema de refrigeração da água.

Ainda através da análise dos perfis anteriores, nota-se que a diferença de temperatura entre o álcool hidratado da coluna de alta pressão (82,1 °C) e a vinhaça da coluna de baixa pressão (77,1 °C) é de apenas 5 °C. Para ocorrer essa troca térmica, é necessário um trocador de calor com dimensões muito grandes. Para elevar essa diferença de temperatura, há duas opções: aumentar a vazão da corrente de degasagem, retirando mais dióxido de carbono do processo, ou aumentar a diferença de pressão entre as colunas. O primeiro caso melhoraria, também, a situação do condensador da coluna sob vácuo, pois a temperatura do destilado dessa coluna seria maior, facilitando a troca térmica com a água à temperatura ambiente, mesmo em dias quentes. No entanto, o aumento da degasagem acarreta, conseqüentemente, na maior perda de etanol, como observado na Figura 26, o que não é interessante para o processo.

Nessa figura, as curvas “Hidratado AP” e “Hidratado BP” representam as temperaturas dos álcoois hidratados das respectivas colunas e correspondem ao eixo da esquerda. Por outro lado, as curvas “Perda de etanol” e “Retirada de CO₂”, representam a vazão de etanol e dióxido de carbono, respectivamente, na corrente de degasagem e se referem ao eixo da direita. A porcentagem de degasagem é medida através da relação entre a vazão da corrente de degasagem em função da vazão total de vinho. Por fim, a reta horizontal tracejada indica a máxima perda de etanol adotada, usualmente, nas usinas brasileiras.

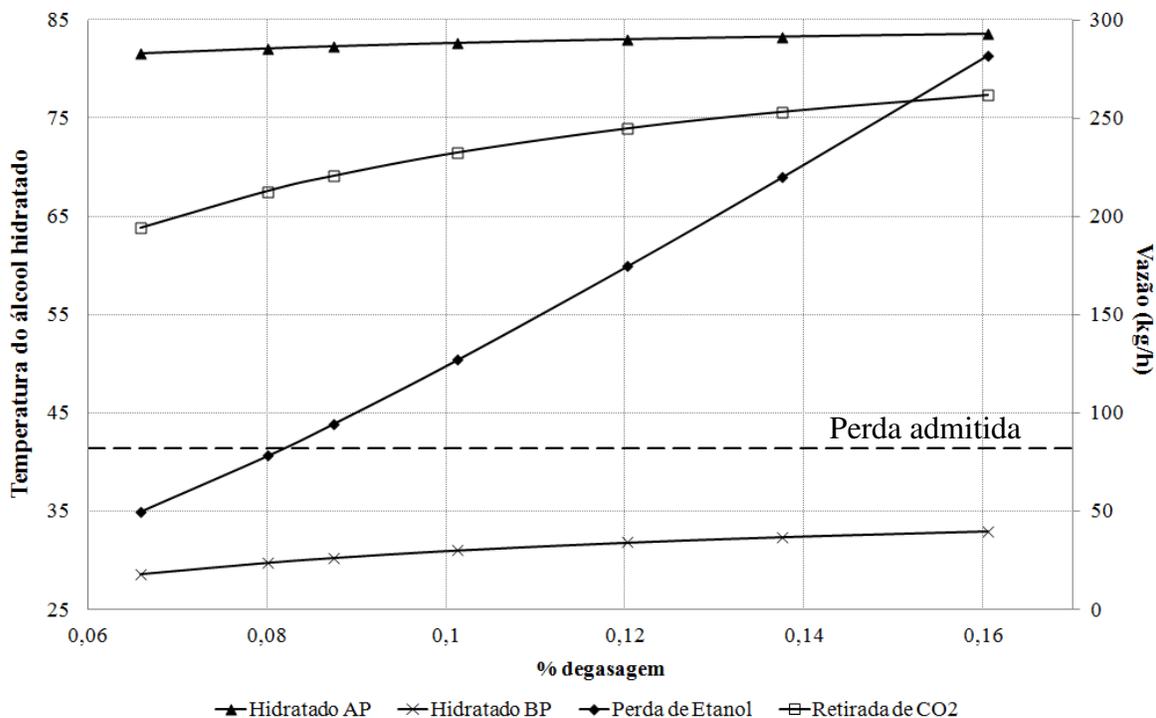


Figura 26. Impacto da porcentagem de degasagem no processo

O aumento da diferença de pressão entre as colunas pode ser feito diminuindo a pressão da coluna sob vácuo, ou aumentando a pressão da coluna de alta pressão. A primeira opção ocasiona duas novas dificuldades: o aumento do diâmetro da coluna e a diminuição da temperatura do destilado. Sendo assim, optou-se por estudar o processo com a primeira coluna operando, em seu topo, a 2 atm. A Tabela 31 mostra os resultados obtidos, e a Figura 27, o novo perfil de temperatura desta coluna:

Tabela 31. Resultados obtidos para $P_{\text{topo}} = 2 \text{ atm}$

Resposta	Valor	
Consumo de Vapor (Gcal/h)	44,19	
Consumo Específico de Vapor (CV)	1,844	
Recuperação de Etanol (RE)	99,40	
	AP	BP
Fator de Purificação (FP)	2,699	2,599
Concentração de etanol no destilado (CED)	0,930	0,930

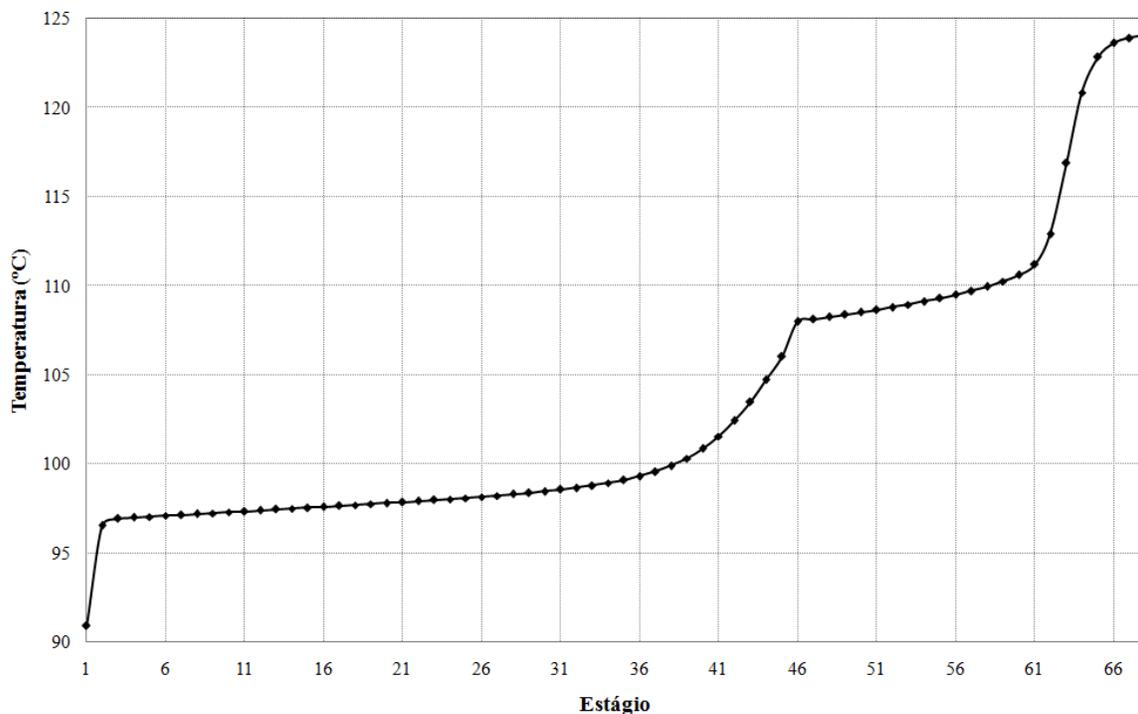


Figura 27. Perfil de temperatura da coluna AP para $P_{\text{topo}} = 2$ atm

Percebe-se que, de fato, a temperatura no topo da coluna aumentou, assumindo, neste caso, o valor de $90,9$ °C. Assim, a diferença de temperatura para a vinhaça da coluna sob vácuo é de $13,8$ °C, sendo necessário um trocador de calor com dimensões menores.

No entanto, quando um sistema contendo etanol e água é submetido a pressões elevadas, o ponto azeotrópico dessa mistura é deslocado, conforme apresentado na Tabela 3, do Capítulo 3, dificultando a separação desses componentes. Dessa forma, foi necessária uma razão de refluxo maior (9,0) para a obtenção de álcool hidratado com 93 % em massa de etanol e, por isso, o consumo de vapor aumentou. Nesse caso, a redução do CV, comparado ao processo convencional, foi de apenas 14 %, o que pode não justificar o investimento necessário para a instalação dessa configuração, pois, como mencionado anteriormente, a coluna sob vácuo exige maiores diâmetros.

Sendo assim, foi decidido manter a pressão no topo em 1,52 bar, admitir um $\Delta T = 5$ °C entre o hidratado da coluna AP e a vinhaça da coluna BP, e estudar o sistema com e sem a presença de CO_2 . Nesse último caso, o vinho possui composição igual à apresentada na Tabela 4, desconsiderando o dióxido de carbono e com fração mássica de água de 0,91829834. Os resultados dessa simulação estão apresentados na Tabela 32.

Tabela 32. Resultados obtidos desconsiderando o CO₂

Resposta	Valor	
Consumo de Vapor (Gcal/h)	25,39	
Consumo Específico de Vapor (CV)	1,048	
Recuperação de Etanol (RE)	99,81	
$\sum W_{\text{minoritários, vinho}}$	7,02.10 ⁻⁴	
	AP	BP
$\sum W_{\text{minoritários, hidratado}}$	9,33.10 ⁻⁴	1,06.10 ⁻³
Fator de Purificação (FP)	8,635	7,571
Concentração de etanol no destilado (CED)	0,930	0,930

Nota-se que, quando o dióxido de carbono não é levado em consideração, o consumo de vapor é reduzido, correspondendo a uma diminuição de, aproximadamente, 49 % em relação ao processo convencional (também sem CO₂). Ainda, percebe-se que a recuperação de etanol é maior, devido, principalmente, ao fato de que, nesse caso, não foi realizado o processo de degasagem. Por fim, o fator de purificação foi significativamente maior, indicando que os componentes minoritários se concentraram menos no álcool hidratado, resultando em um produto mais puro. Em relação ao processo convencional, da mesma forma que no processo em que se considerou a presença do CO₂, nesse caso também se observou um aumento na recuperação de etanol e no fator de purificação.

As Figuras 28 e 29 apresentam os perfis de temperatura das colunas de alta e baixa pressão, respectivamente. Nota-se que as temperaturas no topo e no fundo de cada coluna pouco mudaram em relação ao processo com vinho completo. No entanto, nesse caso, não há a queda acentuada de temperatura no primeiro estágio, sendo que o álcool hidratado sai, na coluna de alta pressão, a 88,7 °C, 11,6 °C acima da temperatura da vinhaça da coluna BP (77,1 °C).

Como o consumo de vapor é bastante baixo, há uma maior flexibilidade para elevar a pressão da coluna AP, aumentando o ΔT da troca térmica. Assim, estudou-se, novamente, o processo com a pressão no topo da coluna de 2 atm e sem a presença de CO₂. Os resultados obtidos e o perfil de temperatura na coluna AP estão apresentados na Tabela 33 e na Figura 30, respectivamente. Nesse caso, o álcool hidratado sai a 96,8 °C, gerando um ΔT de 19,7 °C em relação a vinhaça da coluna BP. Ainda, o consumo de vapor aumentou, mas

continuou baixo, representando uma redução de 39 % em relação ao processo convencional.

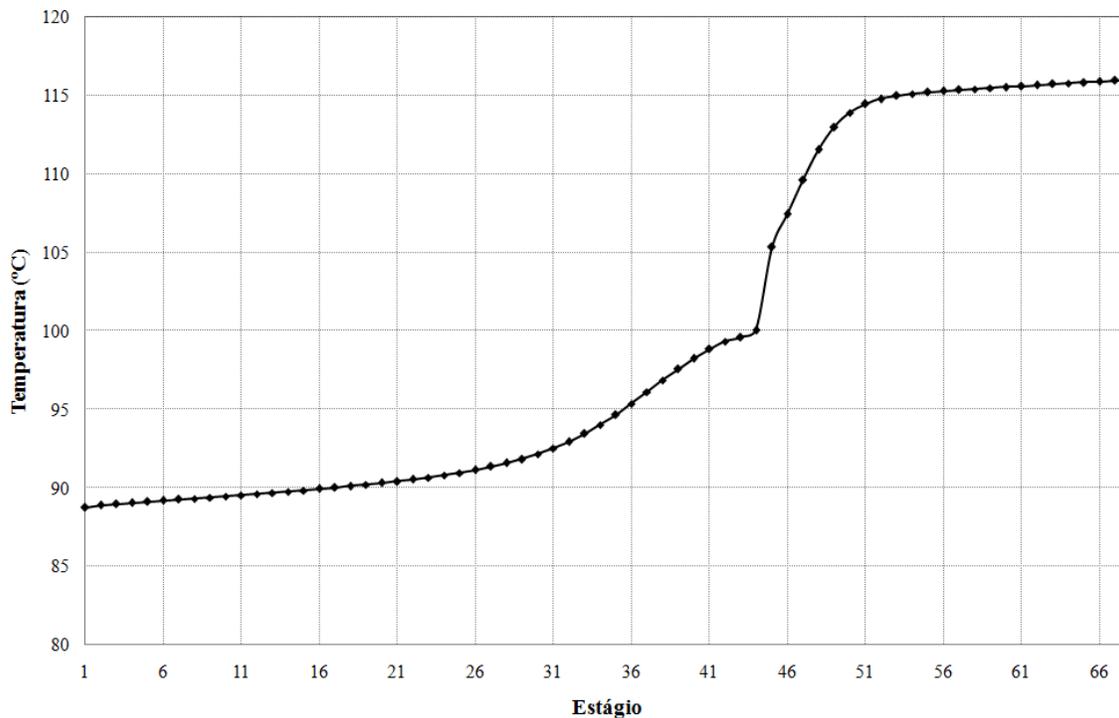


Figura 28. Perfil de Temperatura da Coluna AP sem CO₂

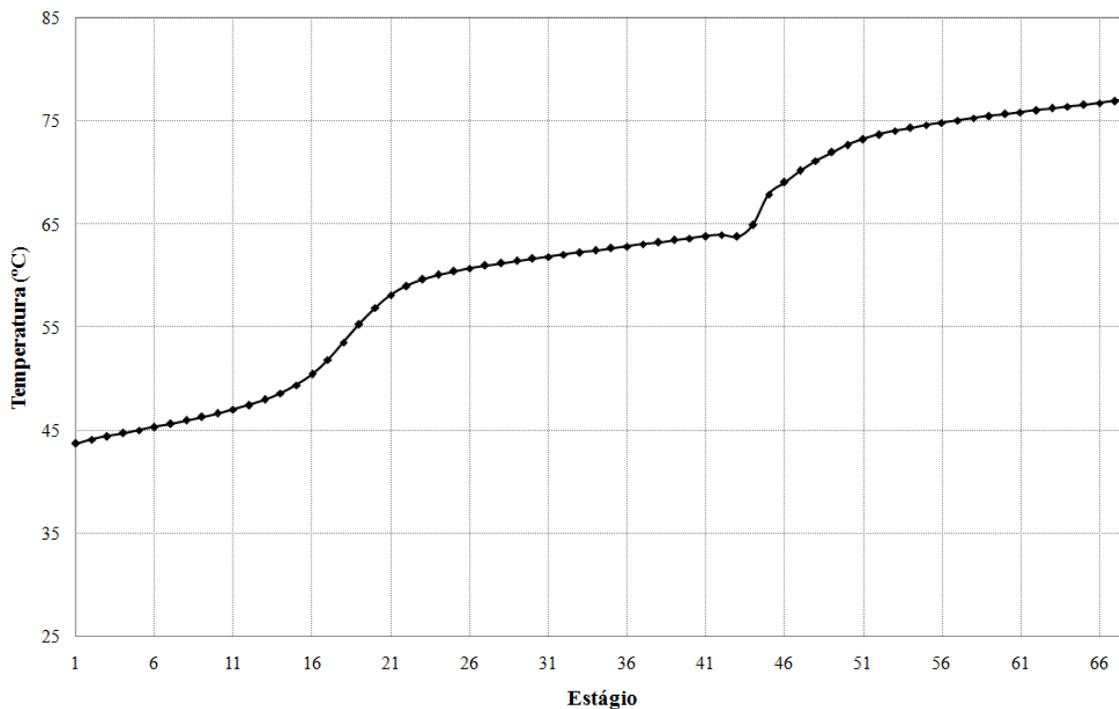


Figura 29. Perfil de Temperatura da Coluna BP sem CO₂

Tabela 33. Resultados obtidos para $P_{\text{topo}} = 2 \text{ atm}$ sem CO_2

Resposta	Valor	
Consumo de Vapor (Gcal/h)	30,10	
Consumo Específico de Vapor (CV)	1,233	
Recuperação de Etanol (RE)	99,79	
	AP	BP
$\sum W_{\text{minoritários, hidratado}}$	$7,47 \cdot 10^{-4}$	$1,07 \cdot 10^{-3}$
Fator de Purificação (FP)	10,784	7,540

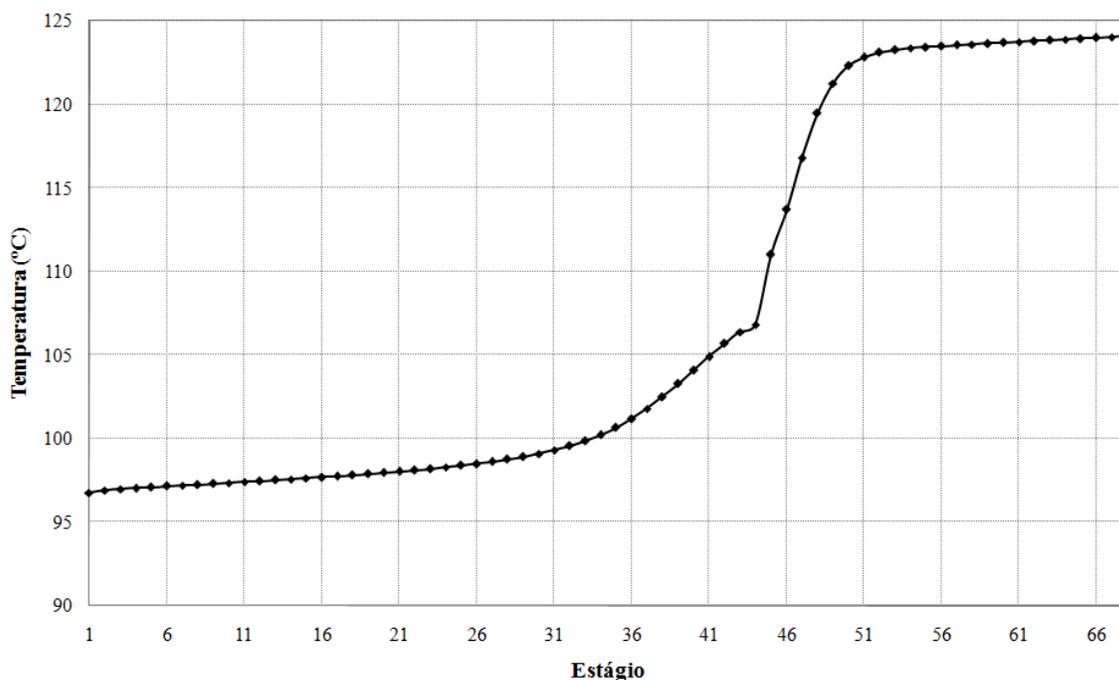


Figura 30. Perfil de Temperatura da Coluna AP para $P_{\text{topo}} = 2 \text{ atm}$ sem CO_2

Com isso, conclui-se que quando se leva em consideração a presença de dióxido de carbono no vinho, a pressão no topo da coluna AP não pode ser muito alta, pois isso leva a um aumento no consumo de vapor. Assim, a desvantagem dessa configuração é que, para garantir um consumo de vapor baixo, é necessária uma grande área de troca térmica no condensador. Por outro lado, esse processo apresenta vantagens como alta recuperação de etanol e obtenção de álcool hidratado quase três vezes mais puro que o vinho. Além disso, quando o dióxido de carbono é desconsiderado, o processo se mostrou satisfatório, com um

baixo consumo de vapor, uma diferença de temperatura alta no condensador e recuperação de etanol e fator de purificação elevados.

Toda a análise realizada anteriormente foi considerando a vazão de alimentação de vinho igual em ambas as colunas. No entanto, sabe-se que, sob vácuo, a separação de etanol e água é facilitada devido ao deslocamento do ponto azeotrópico da mistura, como já foi descrito no Capítulo 3. Para melhor ilustrar esse fenômeno, a Figura 31 mostra o diagrama de equilíbrio líquido-vapor do sistema etanol (1) – água (2) para duas pressões diferentes: 1,52 bar (topo da coluna AP) e 0,219 bar (topo da coluna BP). A Figura 32 apresenta este sistema em detalhe, na região de frações mássicas maiores.

Através da análise desses diagramas, observa-se que, em sistemas sob vácuo, a curva de equilíbrio se distancia da diagonal $y = x$, comprovando que, em pressões mais baixas, a separação desses componentes, por ocorrer mais facilmente, demanda menor quantidade de energia térmica. Sendo assim, pode-se supor que o menor consumo específico de vapor no processo não ocorre, necessariamente, quando a alimentação é dividida igualmente entre as colunas.

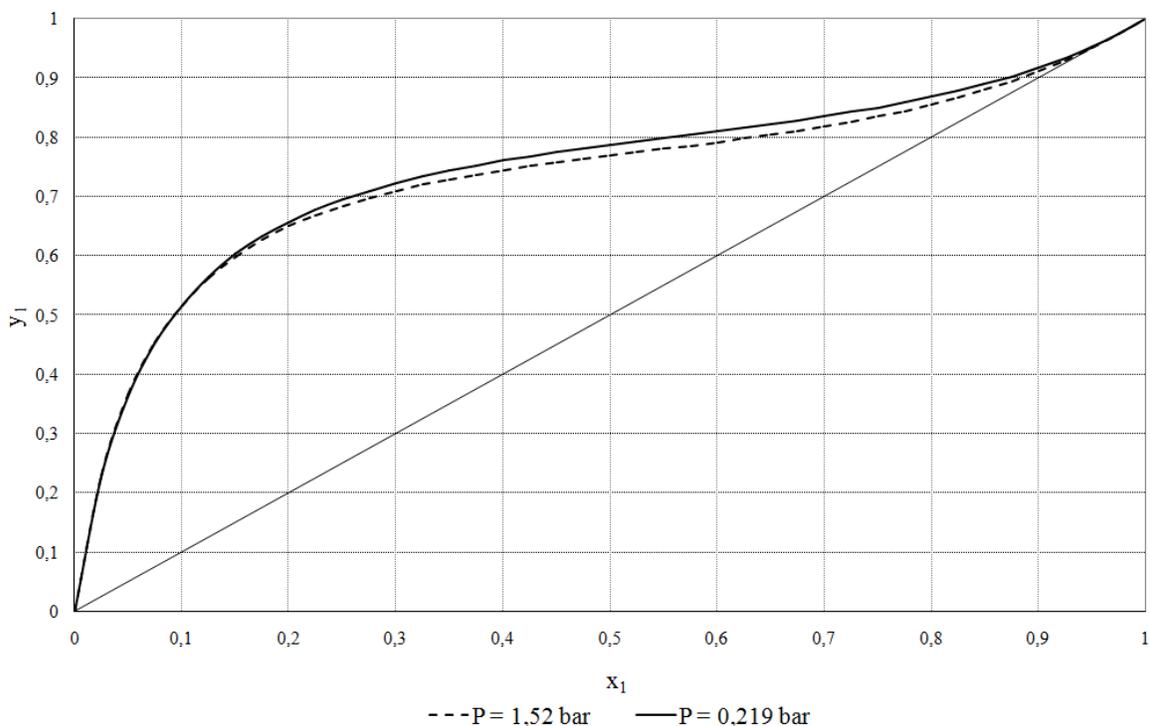


Figura 31. Diagrama de Equilíbrio Etanol (1) - Água (2)

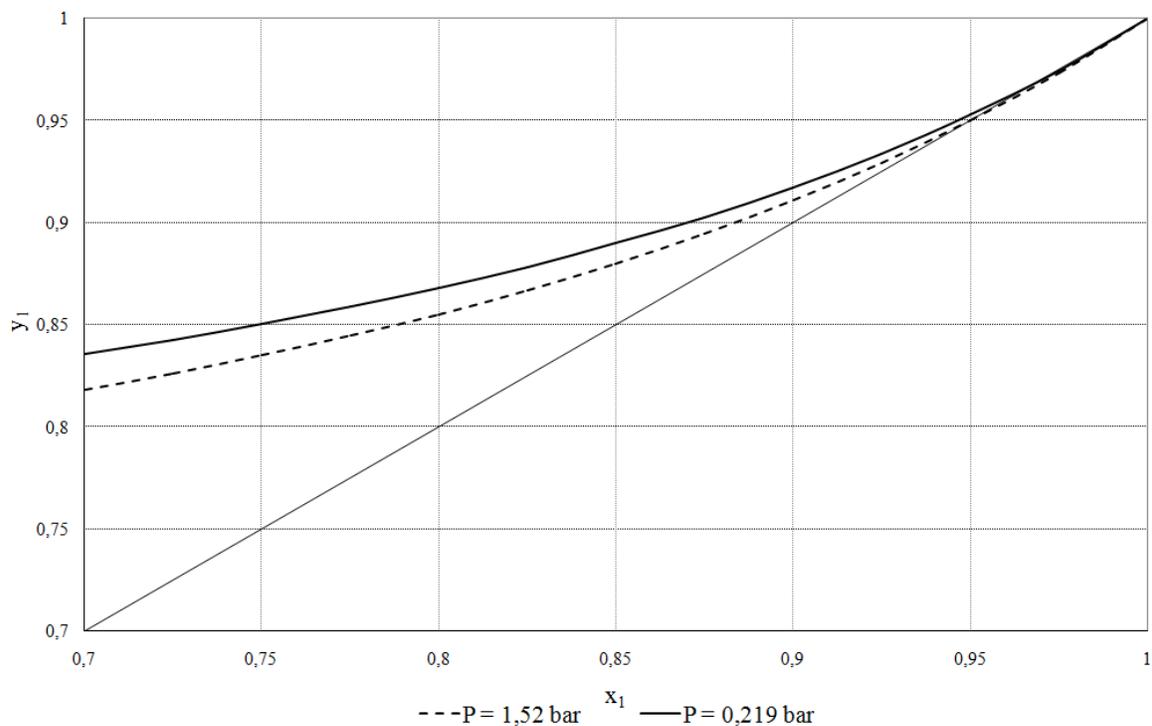


Figura 32. Detalhe do Diagrama de Equilíbrio Etanol (1) - Água (2)

Dessa forma, foi realizado um estudo, variando a proporção de vinho que alimenta as colunas, mantendo-se constantes todas as outras variáveis do processo, exceto a vazão de álcool hidratado, que foi ajustada em cada situação para a obtenção de um produto no topo com 93 % em massa de etanol e perda máxima de etanol na vinhaça de 0,02 %. Houve alguns casos em que, para se respeitar essas duas exigências, foi necessário alterar, também, a razão de refluxo da coluna AP. Esse estudo também foi realizado para o sistema com e sem a presença de dióxido de carbono. Os resultados podem ser observados na Figura 33.

Vale relembrar que na integração térmica em duplo efeito tradicional, a coluna de baixa pressão é aquecida com o calor gerado na condensação do destilado da coluna de alta pressão. Dessa forma, quando a vazão de vinho alimentado a essa coluna é menor, o calor liberado no topo diminui. Assim, chega-se a um ponto em que a quantidade de calor não é suficiente para enriquecer o vinho na coluna sob vácuo até um teor alcoólico de 93 %, em massa, sendo necessário, nesses casos, adição de vapor complementar nessa coluna, que foi somado ao consumo global de vapor no processo.

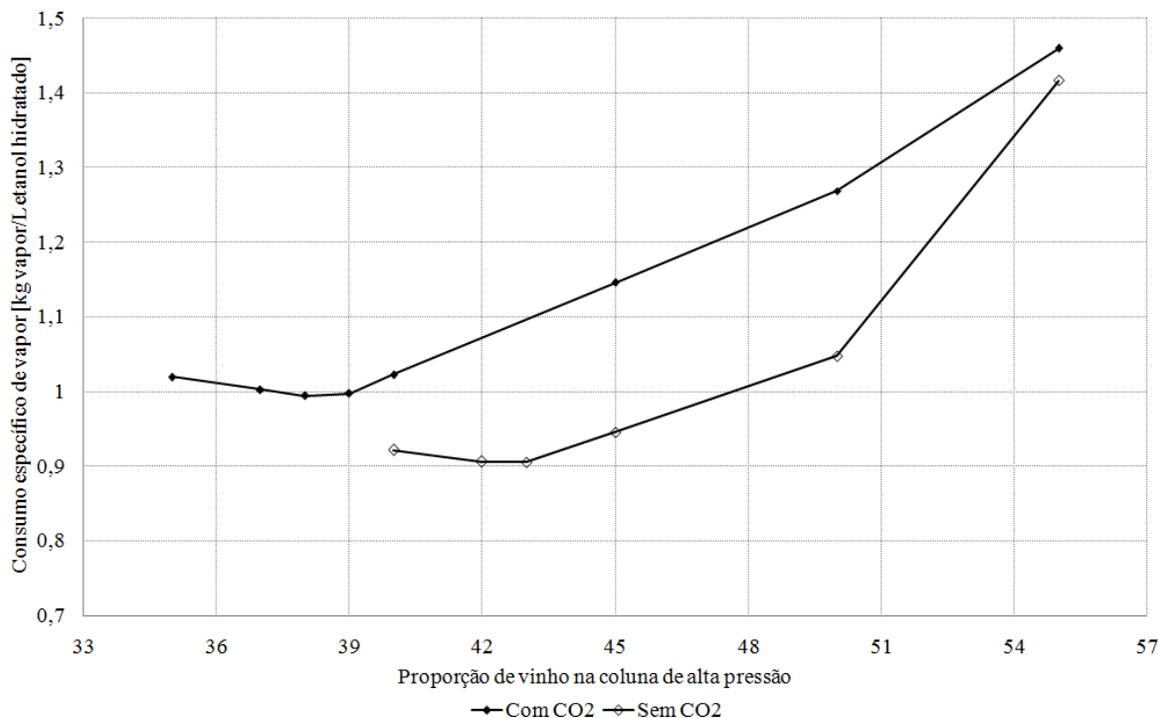


Figura 33. Consumo de Vapor para diferentes proporções de vinho

Pela análise da Figura 33, percebe-se que para o sistema sem dióxido de carbono o menor consumo específico de vapor é atingido quando 43 % do vinho é alimentado à coluna de alta pressão, consumindo, nesse caso, 0,906 kg vapor/L etanol hidratado produzido, correspondendo a uma redução de 56% em relação ao processo convencional. Para o sistema com a presença de CO₂, o consumo específico mínimo de vapor é 0,995 kg vapor/L etanol hidratado, alcançado quando 38 % do vinho alimenta a primeira coluna. Nessa situação, a redução do consumo de vapor é de aproximadamente 54 %.

Os resultados para os dois sistemas nas suas respectivas condições ótimas estão apresentados na Tabela 34, e as vazões de todas as correntes do processo simulado, bem como as suas frações mássicas estão apresentadas nos APÊNDICES F e G.

Pode-se perceber que os fatores de purificação pouco mudaram em relação ao processo com alimentação dividida igualmente entre as colunas. Por outro lado, a recuperação de etanol diminuiu em ambos os sistemas, mas a concentração de etanol no destilado foi mantida, bem como a máxima perda admitida de etanol na vinhaça, como pode ser visto nos APÊNDICES F e G. Nesses apêndices também pode ser observado que a diferença de temperatura entre o álcool hidratado da coluna AP e a vinhaça da coluna BP

manteve-se em 5 °C para o sistema com vinho completo, e em 11,6 °C para o sistema desconsiderando o dióxido de carbono.

Tabela 34. Resultados na condição ótima com e sem CO₂ – Duplo Efeito Tradicional

Resposta	Valor			
	Com CO ₂		Sem CO ₂	
Consumo de Vapor (Gcal/h)	23,38		21,82	
Consumo Específico de Vapor (CV)	0,995		0,906	
Recuperação de Etanol (RE)	99,26		99,72	
	AP	BP	AP	BP
$\sum w_{\text{minoritários, hidratado}}$	$7,98 \cdot 10^{-3}$	$8,28 \cdot 10^{-3}$	$9,32 \cdot 10^{-4}$	$1,06 \cdot 10^{-3}$
Fator de Purificação (FP)	2,692	2,592	8,646	7,587
Fator de Purificação em base livre de CO ₂	13,41	8,62	-	-
Concentração de etanol no destilado (CED)	0,930			

Pela Tabela 34 pode-se ainda observar a diferença no fator de purificação entre os processos com e sem a presença de dióxido de carbono, fenômeno já observado em simulações anteriores. A fim de verificar se essa diferença ocorre devido à uma possível influência do CO₂ no processo ou apenas à sua presença (concentração) no sistema, recalculou-se esse parâmetro para a simulação com o vinho completo desconsiderando o teor de CO₂ na somatória das frações mássicas dos componentes minoritários (Equação (51)) tanto no vinho como no álcool hidratado, o que corresponde a um fator de purificação em base livre de CO₂. Como o CO₂ é um não-condensável (extremamente volátil) sua mera presença no sistema eleva a concentração de minoritários no destilado, e por isso os fatores de purificação são menores em base total. Por outro lado, considerar a presença de CO₂ possibilita analisar de forma mais realista a degasagem nos condensadores, o que permite reduzir a contaminação do álcool com os outros minoritários, conduzindo a maiores fatores em base livre de CO₂.

Uma vez que a proporção ótima de vinho foi definida, é possível estudar de forma mais detalhada o processo, através da análise dos perfis de composição ao longo das colunas. As Figuras 34 a 37 mostram os perfis de composição de etanol e água, nas fases líquida e vapor, ao longo das colunas de alta e baixa pressão e para os processos (I) com e (II) sem CO₂. As bandejas 2 a 45 correspondem à coluna B (seção de retificação), de 46 a

67, à coluna A (seção de esgotamento), e os estágios 1 e 68, ao condensador e refeedor, respectivamente.

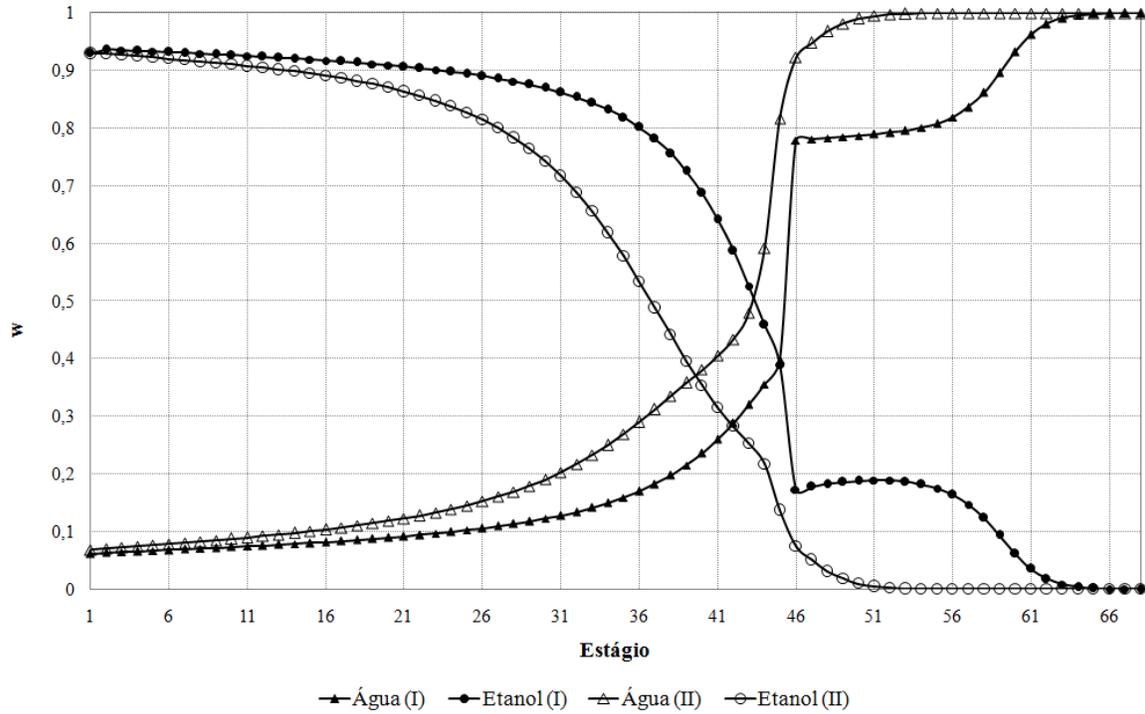


Figura 34. Perfil de Composição de etanol e água na fase líquida - Coluna AP

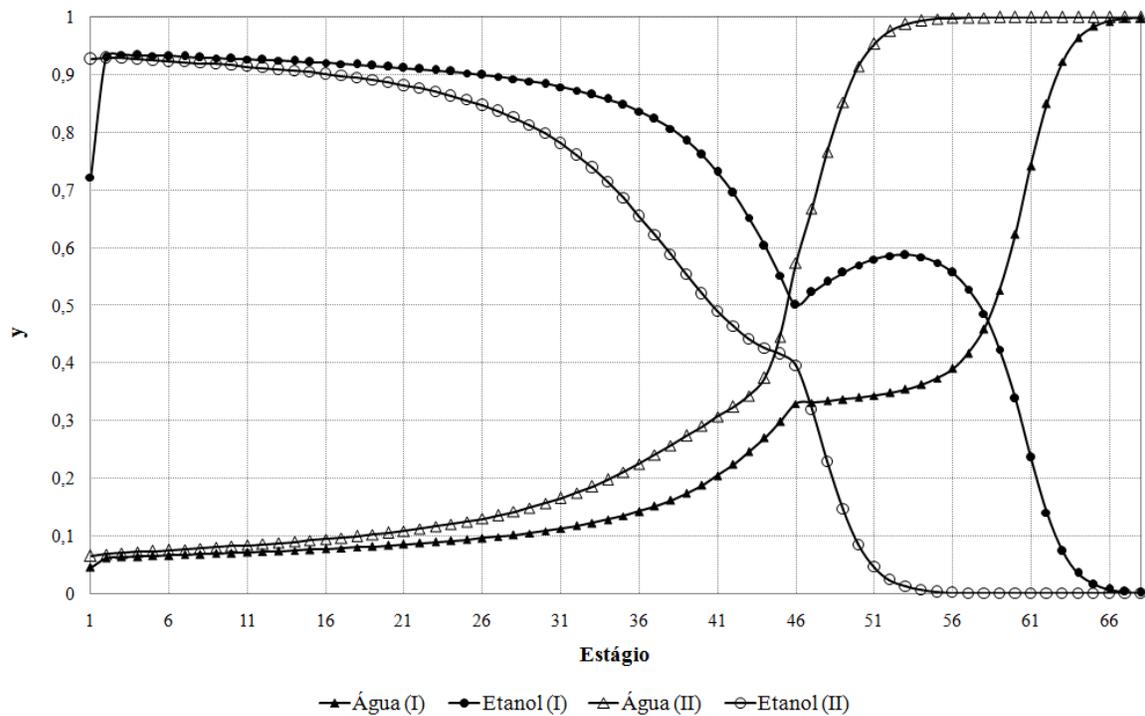


Figura 35. Perfil de Composição de etanol e água na fase vapor - Coluna AP

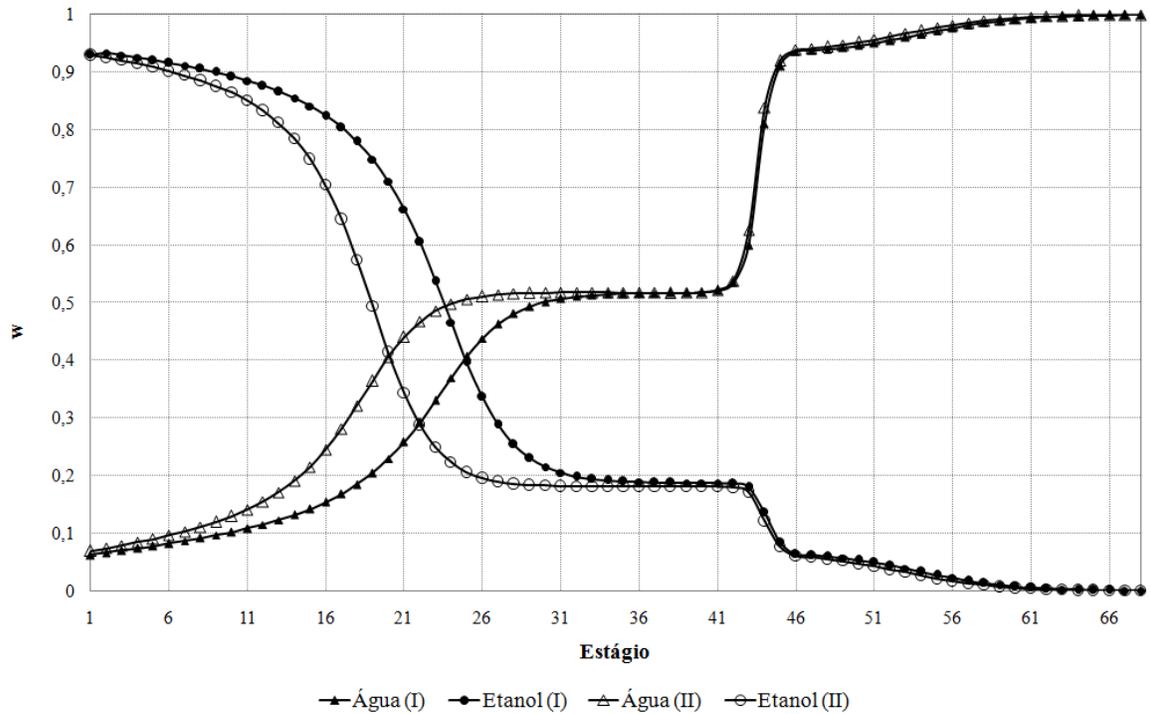


Figura 36. Perfil de Composição de etanol e água na fase líquida - Coluna BP

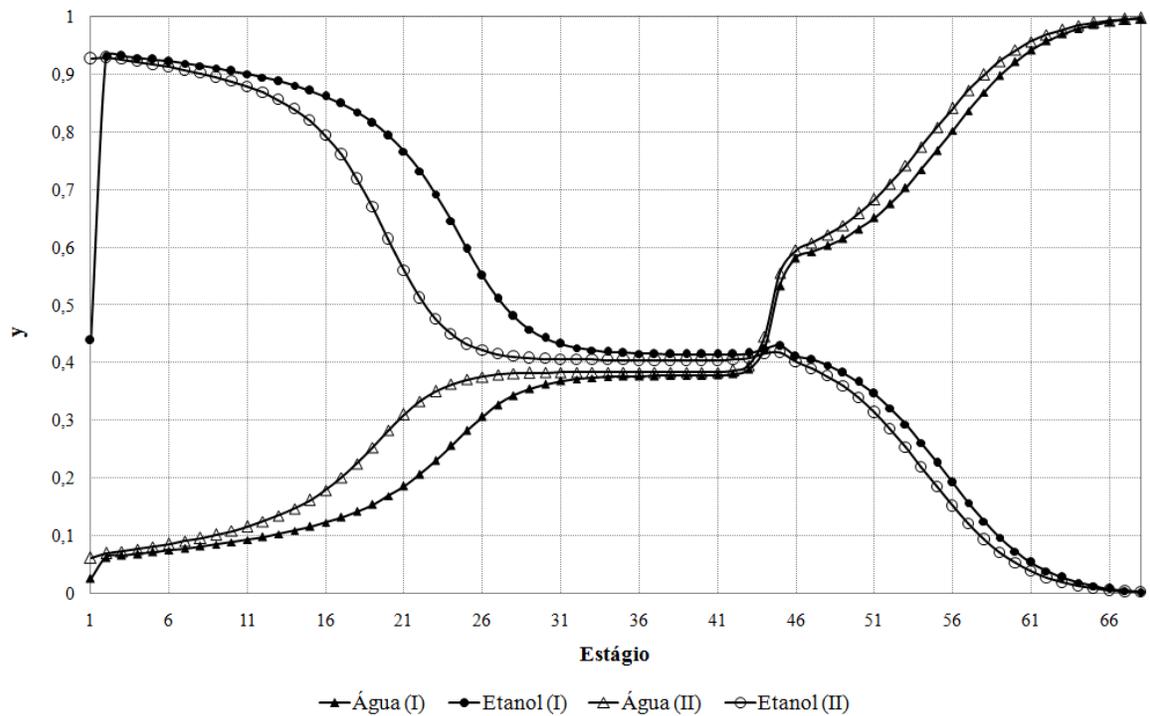


Figura 37. Perfil de Composição de etanol e água na fase vapor - Coluna BP

A finalidade da coluna A, como já mencionado, é esgotar o etanol do vinho, gerando um produto de fundo praticamente isento desse componente. Pela análise dos perfis acima, é possível identificar que essa coluna exerceu devidamente a sua função. Da mesma forma, a coluna B tem como objetivo enriquecer o vapor proveniente da coluna A, obtendo um produto de topo com teor alcoólico próximo a 93 %, o que também pode ser observado nos perfis acima.

Percebe-se ainda, nos perfis de composição de etanol na fase vapor, uma queda acentuada da fração mássica no primeiro estágio. Isso ocorre porque no condensador o dióxido de carbono se torna o componente majoritário na fase vapor, diminuindo a concentração de etanol nessa fase, que condensa e é retirado no álcool hidratado.

Por fim, nota-se que há uma diferença entre os perfis dos processos com e sem a presença de CO₂. Com a finalidade de verificar o motivo dessa diferença, foi realizada uma nova simulação do processo com vinho sem CO₂ nas mesmas condições daquele com vinho completo, ou seja, com 38 % do vinho sendo alimentado à coluna de alta pressão. Os perfis de etanol e água na fase vapor da coluna AP dessa nova simulação estão apresentados na Figura 38 (perfis II), juntamente com os perfis do processo com vinho completo (I), para melhor visualização.

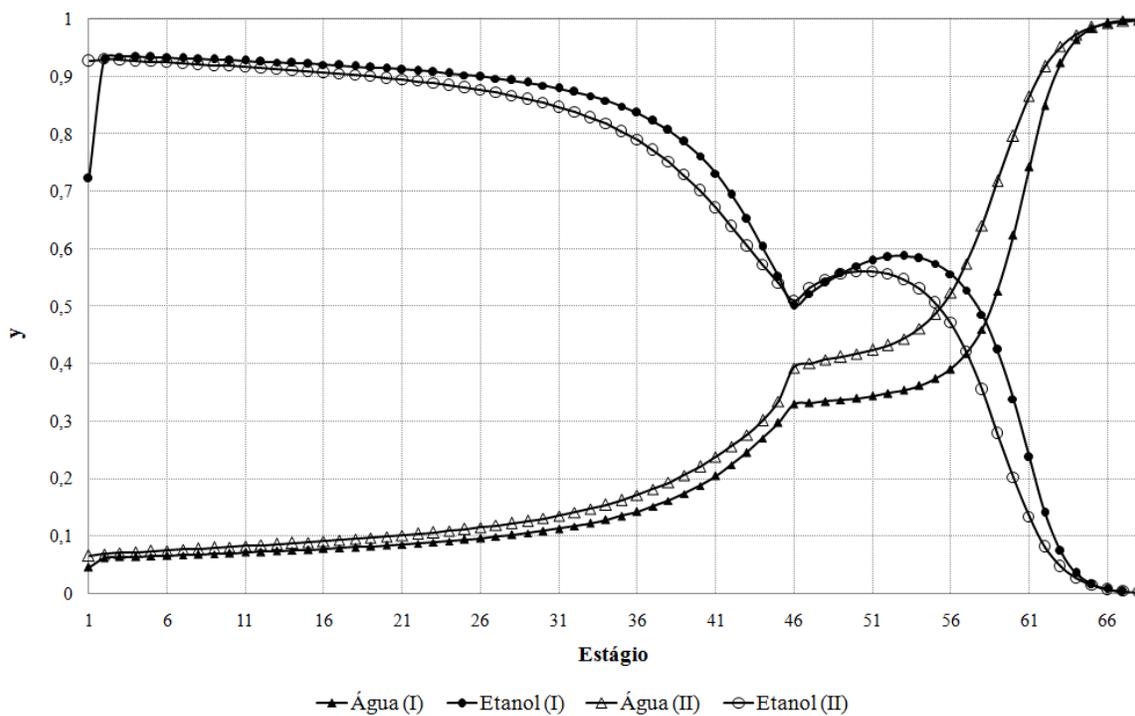


Figura 38. Perfis de Composição de etanol e água na fase vapor com 38 % de vinho

Com isso, pode-se concluir que as diferenças nos perfis não ocorrem diretamente pela presença do dióxido de carbono, mas sim indiretamente, em função das diferentes condições operacionais requeridas para garantir que, na presença de CO₂, o teor alcoólico desejado seja alcançado no produto e não se ultrapasse a perda máxima admissível na vinhaça.

Além disso, essas condições operacionais exigidas acarretam um maior acúmulo de componentes minoritários na região abaixo da bandeja 46, o que justifica esse comportamento diferente do etanol. Isso pode ser comprovado através da análise dos perfis desses componentes minoritários na simulação sem a presença de CO₂, que estão apresentados no APÊNDICE H, tanto na sua condição ótima (43 % do vinho sendo alimentado à coluna de alta pressão) como na condição na qual 38 % do vinho é alimentado na coluna AP.

As Figuras 39 a 42 mostram os perfis de composição dos álcoois superiores nas fases líquida e vapor, nas colunas de alta e baixa pressão, da simulação com vinho completo. Os perfis de composição dos componentes voláteis e dos ácidos orgânicos dessa simulação estão apresentados no APÊNDICE I.

A análise dos perfis de álcoois superiores comprova a necessidade de retirada de uma corrente lateral da coluna, pois esses componentes, sobretudo o álcool isoamílico, tendem a se concentrar na fase líquida na base da seção de retificação e na fase vapor em regiões mais acima da coluna A. Caso não houvesse essa retirada, esses álcoois formariam um ciclo e ficariam concentrados na coluna, prejudicando a obtenção da concentração de etanol no topo da coluna.

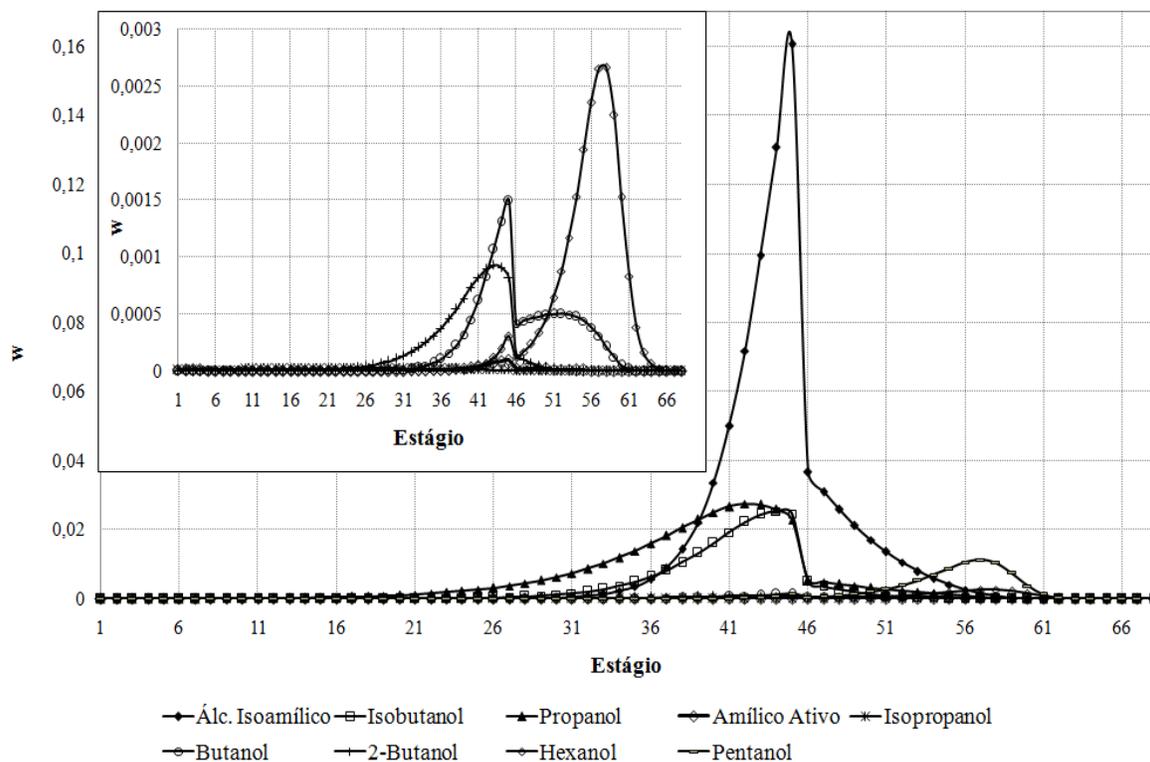


Figura 39. Perfil de Composição dos álcoois superiores na fase líquida - Coluna AP

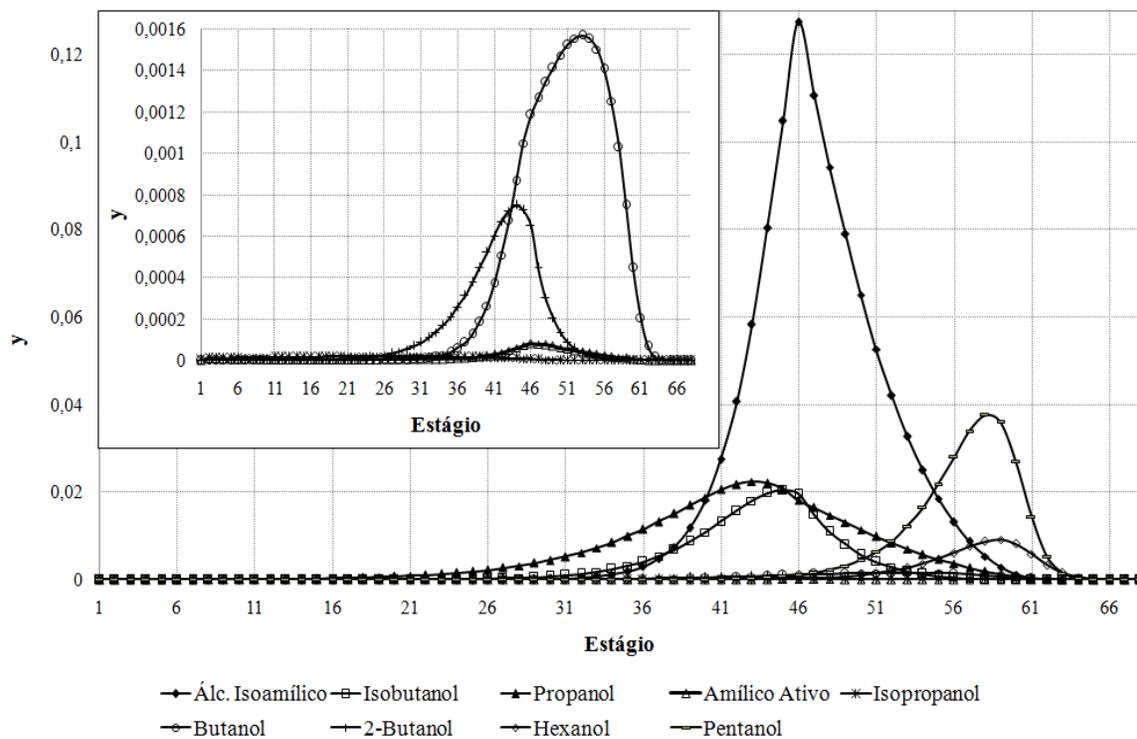


Figura 40. Perfil de Composição dos álcoois superiores na fase vapor - Coluna AP

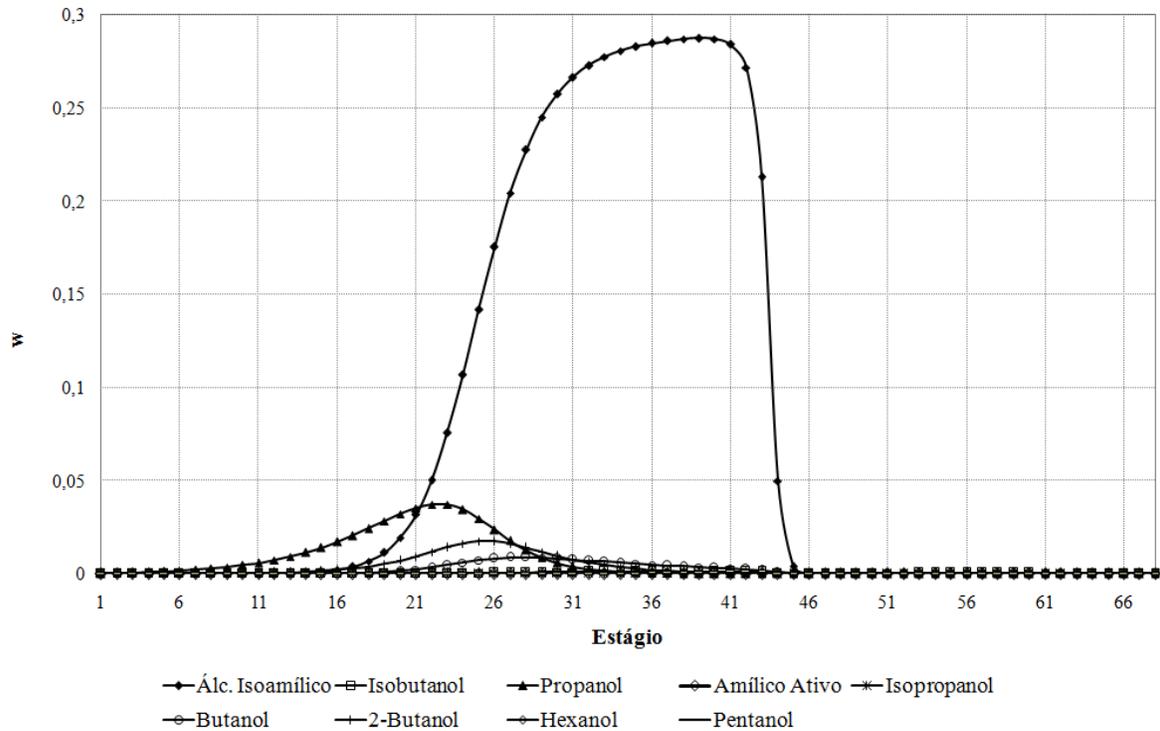


Figura 41. Perfil de Composição dos álcoois superiores na fase líquida - Coluna BP

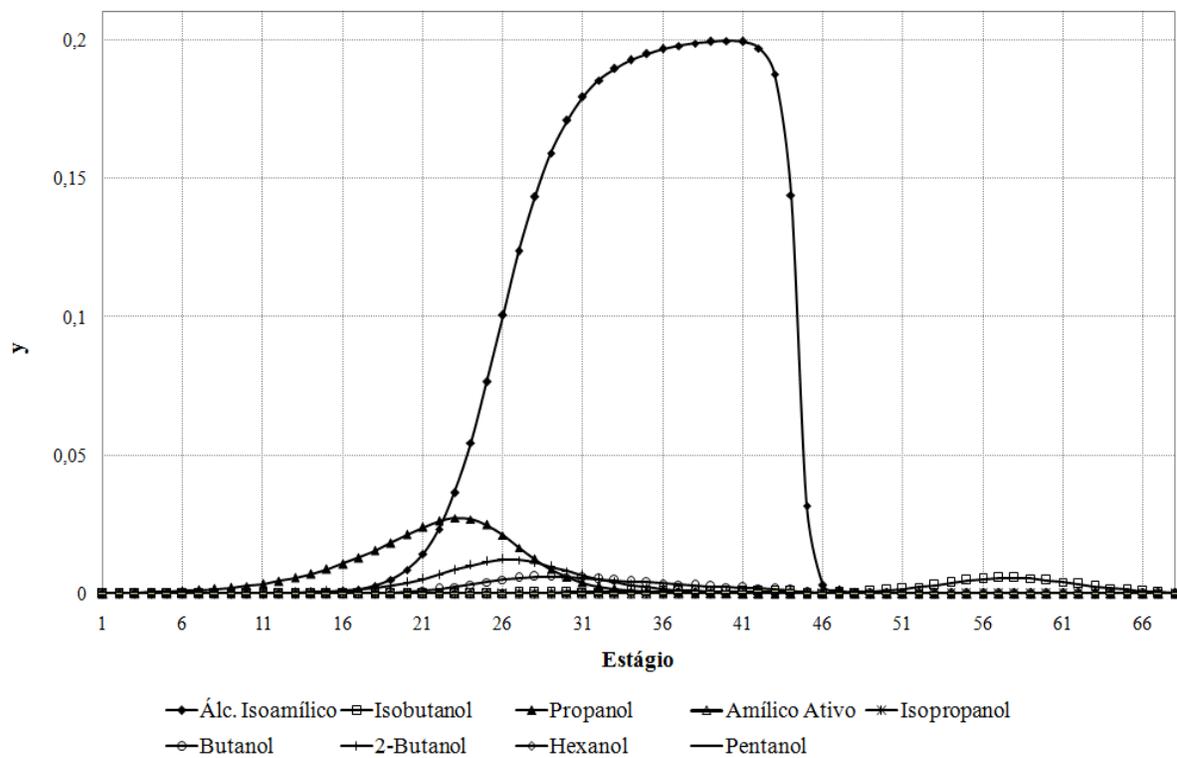


Figura 42. Perfil de Composição dos álcoois superiores na fase vapor - Coluna BP

Observa-se que na coluna de baixa pressão, o álcool isoamílico se concentra em uma região maior da coluna B, tanto na fase líquida quanto na fase vapor. Além disso, nota-se também nas Figuras 36 e 37 que as concentrações de etanol e água variam muito pouco ao longo dos estágios na mesma região intermediária da coluna, o que sugere que tais bandejas podem ser desnecessárias. Por esse motivo, realizou-se uma nova simulação, diminuindo-se o número de bandejas da coluna B, a fim de verificar se nessa condição pode-se também obter álcool hidratado com 93 % de etanol, em massa, e perda máxima de 0,02 % de etanol na flegmaça. Os resultados dessa simulação estão apresentados na Tabela 35.

Tabela 35. Resultados Duplo Efeito Tradicional com menor número de bandejas

Resposta	Valor
Consumo de Vapor (Gcal/h)	23,46
Consumo Específico de Vapor (CV)	0,999
Recuperação de Etanol (RE)	99,25
	BP
$\sum W_{\text{minoritários, hidratado}}$	$8,27 \cdot 10^{-3}$
Fator de Purificação (FP)	2,596

Nessa simulação foi possível retirar 10 bandejas da seção de retificação, mantendo-se 22 bandejas na seção de esgotamento. No entanto, para obedecer aos critérios de teor alcoólico mínimo no produto de topo e de perda máxima de etanol na vinhaça, foi necessário um ligeiro aumento na razão de refluxo, o que justifica o pequeno incremento no consumo de vapor do processo. Além disso, verifica-se uma leve diminuição da recuperação de etanol e um leve aumento do fator de purificação.

A análise dos perfis de etanol, água e álcool isoamílico na fase líquida na coluna de baixa pressão, apresentados nas Figuras 43 e 44, comprova que a redução do número de bandejas dessa coluna foi efetiva no sentido de eliminar a região na qual as concentrações mantinham-se constantes ou variavam muito pouco. Nessas figuras, os estágios 2 a 35 correspondem à seção de retificação, e de 36 a 57, à seção de esgotamento. Os estágios 1 e 58 correspondem ao condensador no topo da coluna e ao *reboiler* em sua base, respectivamente.

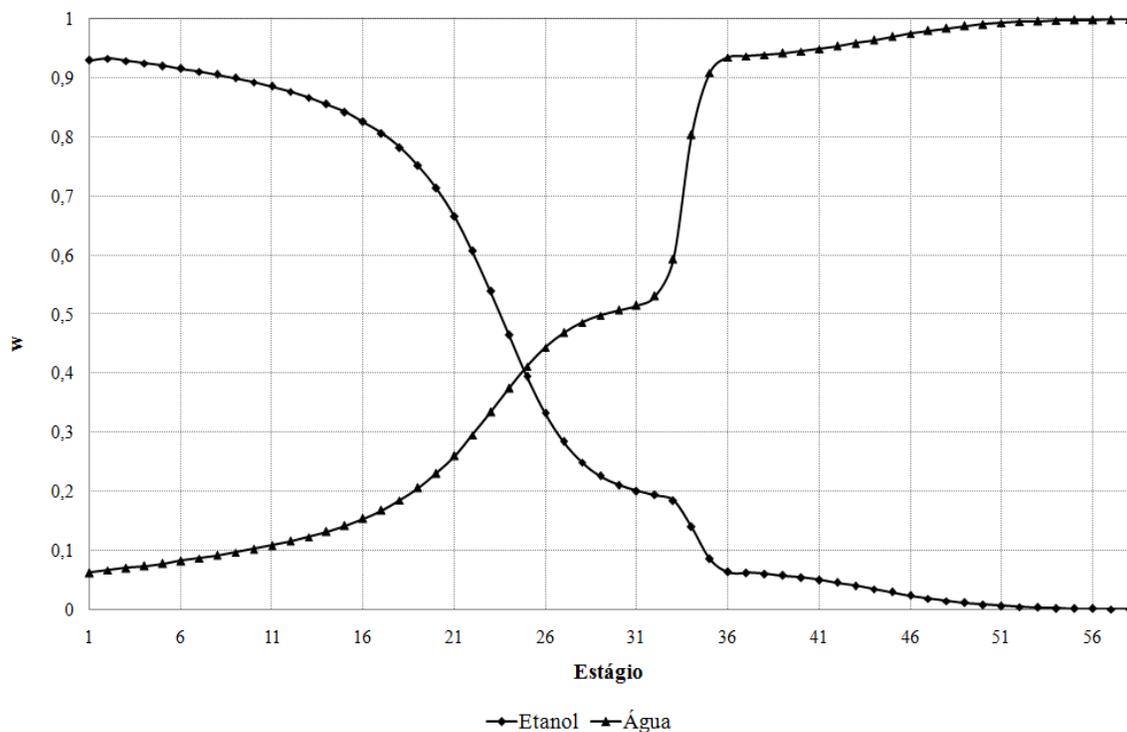


Figura 43. Perfil de Composição de etanol e água na fase líquida - Coluna BP com menos bandejas

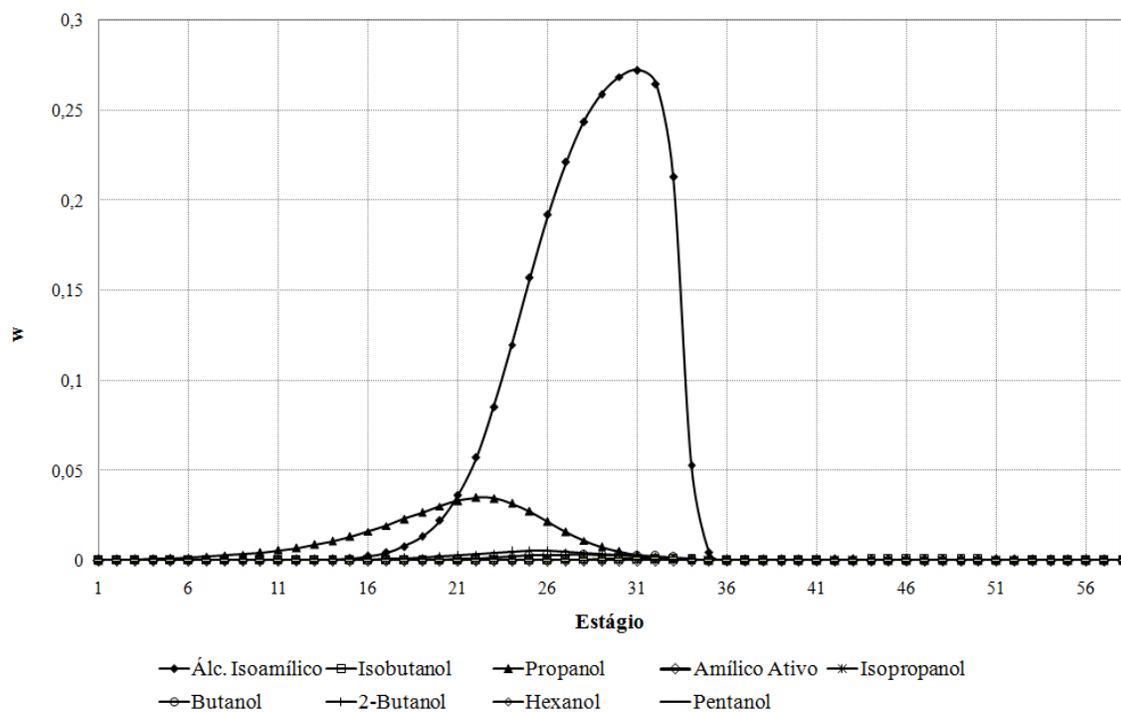


Figura 44. Perfil de Composição de álcoois superiores na fase líquida - Coluna BP com menos bandejas

5.5 Integração Térmica em Duplo Efeito Adaptado

Para o estudo da configuração em duplo-efeito, foi necessária a reprodução do modelo proposto por Marquini (2007) para a separação de uma mistura binária, com o objetivo de definir algumas condições operacionais até então desconhecidas.

5.5.1 Sistema binário etanol-água

Para realizar uma simulação no programa *Aspen Plus*, diversos dados são necessários, sejam eles parâmetros termodinâmicos (como os referentes ao estudo apresentado no item 5.1), detalhes construtivos ou condições de operação. Marquini (2007) simulou a configuração apresentada na Figura 6 no simulador HYSYS e detalhou diversos dados necessários para esse programa. No entanto, alguns parâmetros não foram explicitados em seu trabalho, como a queda de pressão nas colunas e condições de temperatura e pressão do vinho que alimenta o processo, dentre outros. A fim de se obter tais dados, a mesma configuração foi simulada, nas mesmas condições apresentadas naquele trabalho, estimando os dados desconhecidos, e os resultados foram, então, comparados.

Como já dito no Capítulo 4, utilizou-se, inicialmente, uma taxa de destilado igual à adotada por Marquini (2007) (21.308 L/h)². Todavia, empregando-se esse valor, atingiu-se um teor de etanol no álcool hidratado de 0,932 e de 0,012 na flegmaça (ambos em fração mássica), além de obter uma recuperação de etanol de apenas 95,8 %. Sendo assim, para diminuir o teor de etanol no hidratado e na flegmaça e para aumentar a recuperação de etanol, elevou-se a vazão de álcool hidratado para 22.240 L/h, atingindo-se teores de 0,93 e 6 mg/kg no hidratado e na flegmaça, respectivamente, e uma recuperação de etanol de 99,8 %.

² O valor exato da taxa de destilado adotado em Marquini (2007) não foi informado no referido trabalho. No entanto, como foram fornecidos a vazão total de vapor utilizado (25.293 kg/h) e o consumo específico de vapor (1,187 kg vapor/L álcool hidratado), foi possível obter o valor de 21.308 L de álcool hidratado/h.

Os valores de concentração e composição da flegma e do vinho rico, bem como os valores de consumo de vapor encontrados nessa simulação estão apresentados abaixo, juntamente com os resultados reportados por Marquini (2007).

Tabela 36. Comparação de Resultados para etanol/água - Duplo Efeito Adaptado

		Marquini (2007)	Este trabalho
Concentração Alcoólica (% massa etanol)	Flegma	47,57	47,41
	Vinho Rico	23,32	23,46
Vazão (kg/h)	Flegma	26548	26990
	Vinho Rico	68548	68930
Consumo Vapor (kg/h)	Coluna A	23800	23800
	Coluna BB1	1493	1493
Consumo Específico de Vapor (kg vapor/L hidratado)		1,187	1,137

Pode-se perceber que os valores encontrados de vazão e concentração alcoólica de flegma e vinho rico foram muito próximos daqueles reportados por Marquini (2007). No entanto, o consumo específico de vapor encontrado foi ligeiramente menor. Como as vazões de vapor foram as mesmas em ambas as simulações, conclui-se que esse valor menor se deve ao maior volume de álcool hidratado produzido.

Além disso, traçaram-se os perfis de temperatura e composição na fase gasosa e na fase líquida nas colunas A e BB₁ e compararam-se com os perfis encontrados naquele trabalho. Vale ressaltar que os perfis da simulação realizada por Marquini (2007) foram digitalizados, uma vez que os valores numéricos não estavam disponíveis no trabalhos. Esses pontos foram obtidos utilizando-se o *software* aberto Engauge Digitizer 2 (MITCHELL, 2011).

O perfil de temperatura na coluna A está apresentado na Figura 45. Vale ressaltar que, no *Aspen*, as bandejas são contadas, de forma crescente, do topo para a base, sendo assim, a bandeja de número 1 representa a bandeja do topo da coluna.

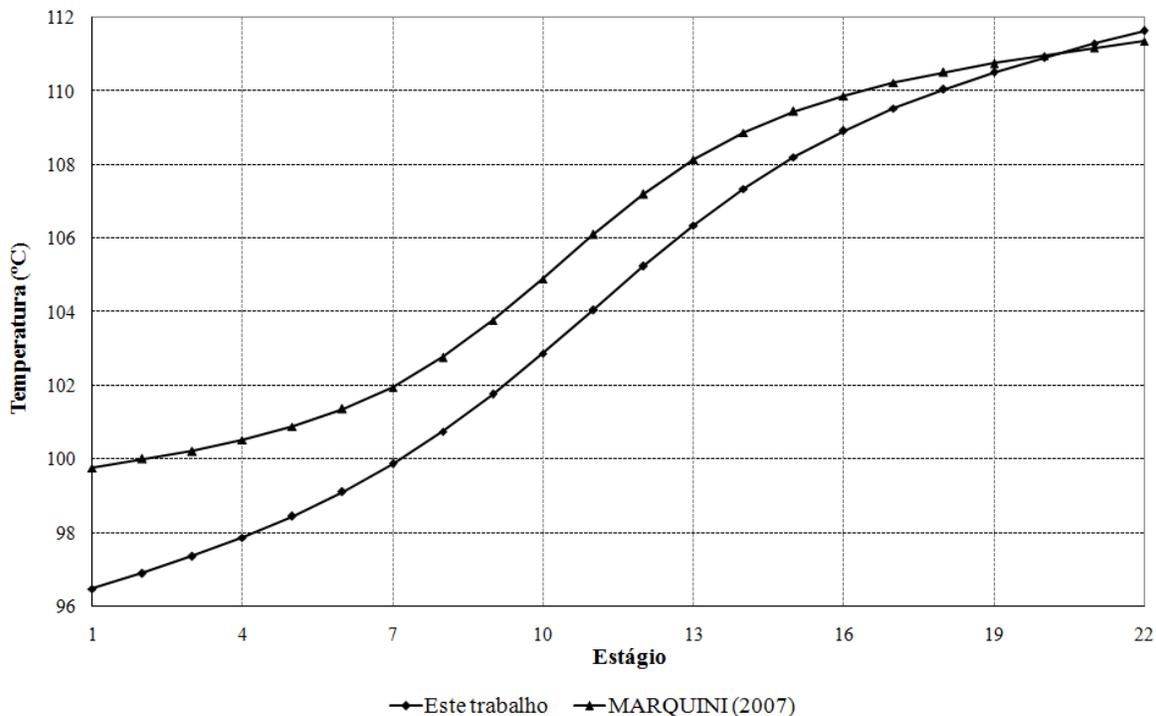


Figura 45. Perfil de Temperatura na Coluna A - Duplo Efeito Binário

Pode-se perceber que os perfis apresentam uma tendência semelhante. No entanto, as curvas vão se separando até atingirem uma diferença de, aproximadamente, 3 °C no topo da coluna. Sabendo-se que as pressões utilizadas nesse ponto da coluna foram as mesmas (1,177 bar) e as concentrações alcoólicas das flegmas obtidas foram bastante semelhantes (sendo a obtida nesse trabalho ligeiramente inferior), pode-se atribuir essa diferença de temperatura ao fato de os parâmetros líquido-vapor do modelo NRTL para o binário etanol/água serem, possivelmente, diferentes. Entretanto, como apresentado anteriormente (seção 5.1), os parâmetros utilizados neste trabalho representaram adequadamente o sistema etanol/água, pois apresentaram desvios muito pequenos em relação a dados experimentais.

Em relação ao perfil de composição de etanol e água na coluna A, percebe-se na Figura 46 que os perfis estão bastante próximos.

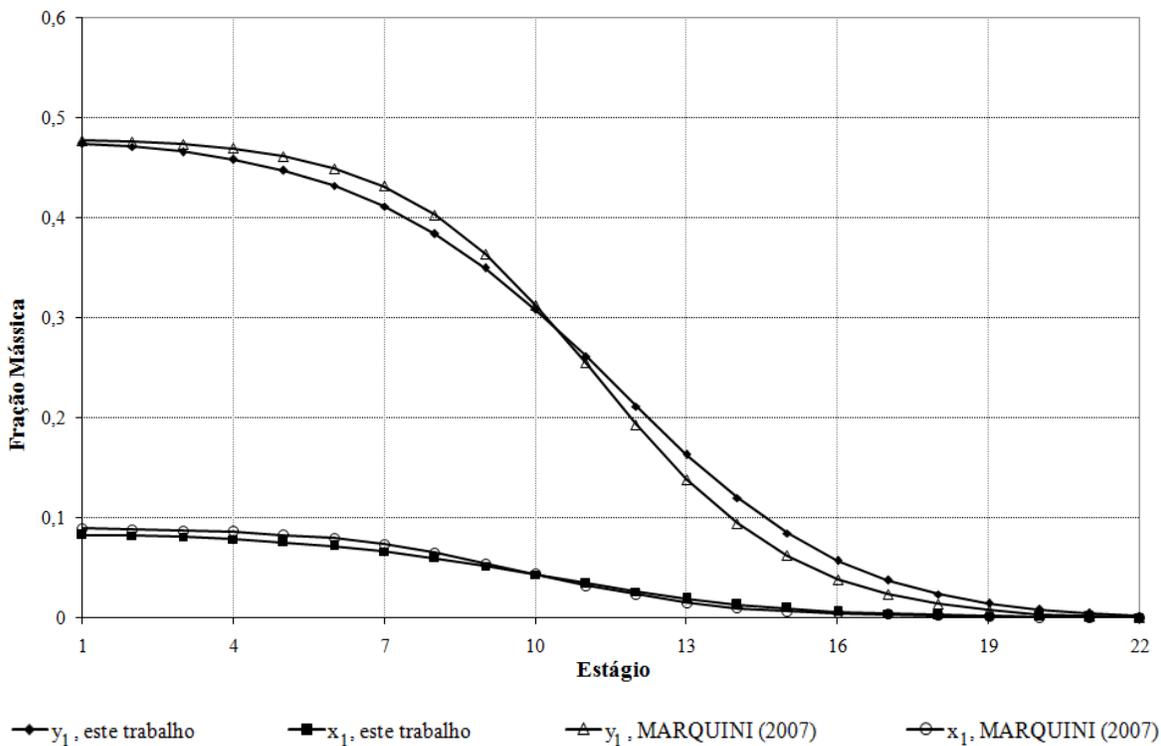


Figura 46. Perfil de Composição na coluna A - Duplo Efeito Binário

Em relação à coluna BB_1 , pode-se perceber que os perfis de temperatura e composição, tanto na fase vapor como na líquida, apresentados nas Figuras 47 a 49, estão próximos aos perfis apresentados no referido trabalho, sendo que as maiores diferenças encontram-se nas bandejas abaixo da alimentação de vinho rico.

Como já mencionado, no simulador *Aspen Plus* o condensador no topo da coluna é considerado um estágio, resultando em um total de 57 estágios ao longo da coluna BB_1 , diferentemente dos 56 estágios simulados por Marquini (2007). Por esse motivo, a bandeja de alimentação do vinho rico é diferente nas duas simulações, sendo que na simulação no *Aspen* ela ocorre na bandeja 40, e na simulação realizada por Marquini (2007), ela ocorre na bandeja 39, o que explica o desvio nas Figuras 47 a 49.

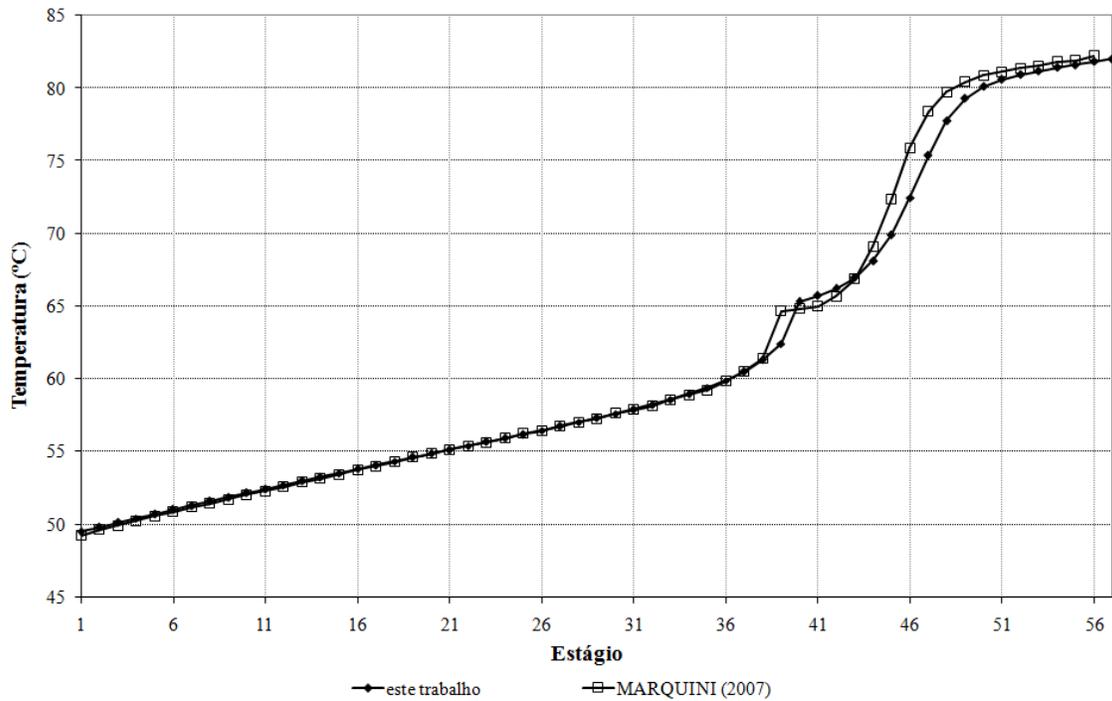


Figura 47. Perfil de Temperatura na Coluna BB_1 - Duplo Efeito Binário

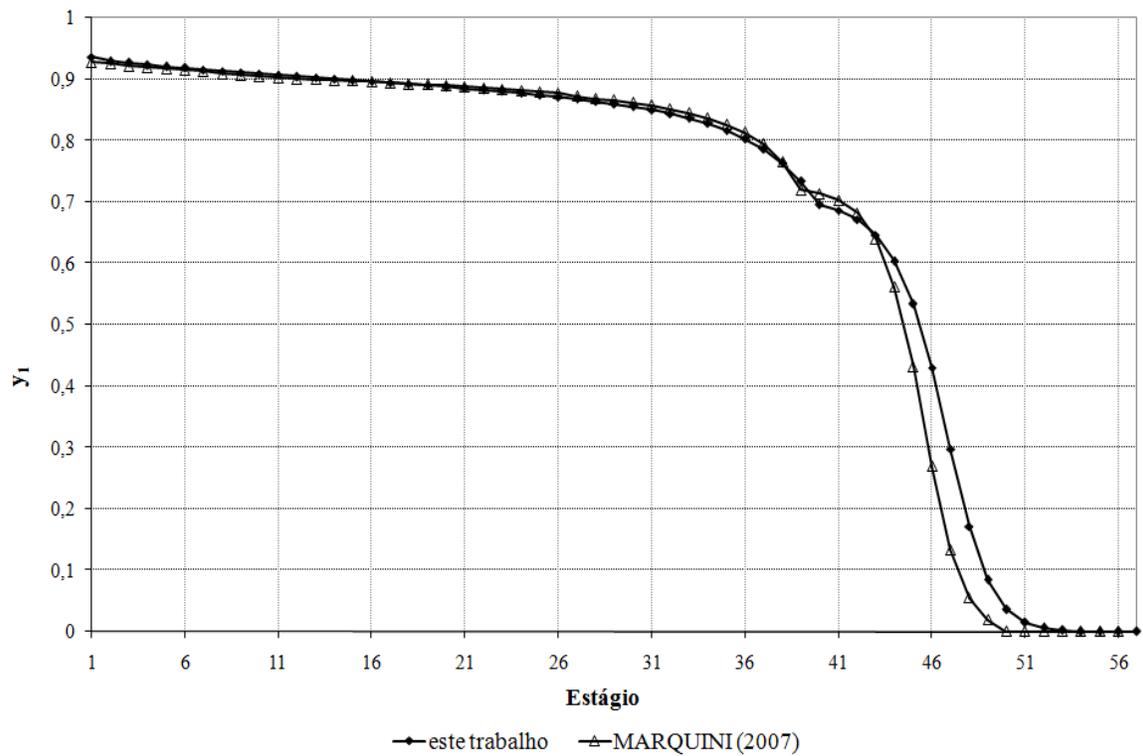


Figura 48. Perfil de Composição na Coluna BB_1 na fase vapor - Duplo Efeito Binário

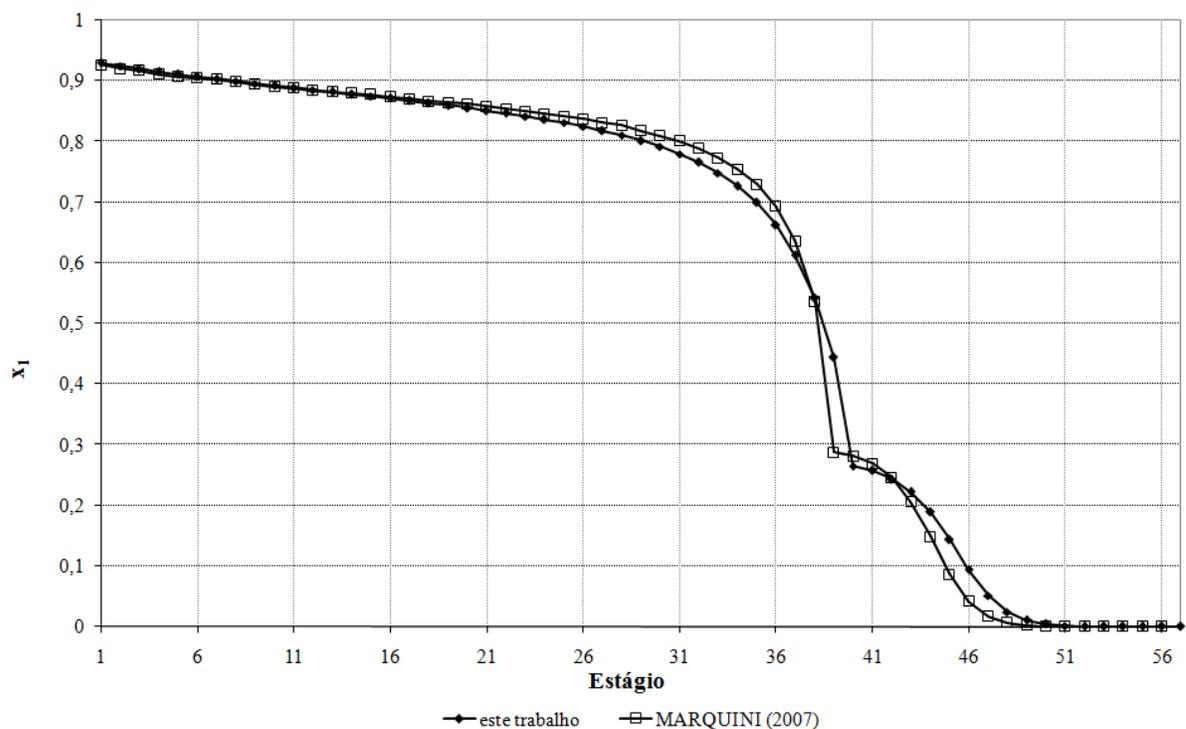


Figura 49. Perfil de Composição na Coluna BB₁ na fase líquida - Duplo Efeito Binário

Pela análise dos resultados apresentados e dos perfis, pode-se concluir que as variáveis que não haviam sido explicitadas foram devidamente estimadas, permitindo a obtenção de resultados muito similares no caso dessas simulações.

5.5.2 Sistema multicomponente

Tendo sido estabelecidas as condições operacionais das colunas de destilação do processo em duplo-efeito adaptado, partiu-se para a simulação do processo considerando o vinho como uma mistura multicomponente composta pelos 20 componentes apresentados no Capítulo 4.

Em um primeiro momento, simulou-se o processo com as mesmas condições definidas nos itens anteriores. Para esse caso, calculou-se, como apresentado no Capítulo 4, o consumo específico de vapor, a recuperação de etanol e o fator de purificação, além de se avaliar o teor de etanol na flegmaça. Os resultados estão apresentados na Tabela 37.

Tabela 37. Resultados simulação não-otimizada

Respostas	Valor
Consumo Específico de Vapor (CV) (<i>kg vapor/L hidratado</i>)	1,50
Recuperação de Etanol (RE) (%)	99,26
Fator de Purificação (FP)	2,32
Teor de Etanol na Flegmaça (TEF) (<i>mg/kg</i>)	43,994

No entanto, para se chegar às condições ótimas do processo, utilizou-se o planejamento experimental, apresentado no item a seguir.

5.5.2.1 Planejamento Experimental

Conforme apresentado no Capítulo 4, a otimização do processo foi iniciada a partir de um planejamento fatorial fracionado para se definir as variáveis estatisticamente significativas para o processo e, em seguida, realizou-se um delineamento composto central rotacional, gerando superfícies de resposta, através das quais, foi possível avaliar as melhores condições do processo.

a) Planejamento Fatorial Fracionado $2^{(5-1)}$

Seguindo os níveis apresentados na Tabela 9, realizou-se um planejamento fatorial fracionado com o objetivo de avaliar a influência do número de bandejas nas três colunas, da bandeja de retirada de óleo fúsel e da proporção de vinho1 x vinho2 nas funções-objetivo consumo específico de vapor (CV), em kg vapor/L hidratado, teor de etanol na flegmaça (TEF), em mg/kg, recuperação de etanol (RE), em porcentagem, e fator de purificação (FP), adimensional. Essas respostas estão apresentadas na Tabela 38, juntamente com a matriz do planejamento $2^{(5-1)}$. Os valores reais das variáveis codificadas +1, 0 e -1 estão apresentados na Tabela 9, no Capítulo 4, página 63.

Como pode ser observado nos resultados obtidos para os diferentes ensaios realizados, as simulações apresentaram valores de recuperação de etanol e fator de purificação praticamente constantes. É importante observar que os valores dessas respostas

no ponto central também estão muito próximos àqueles obtidos nas outras condições do delineamento.

O fato de não haver grande variação nessas respostas indica que independentemente do número de bandejas nas colunas A, B e B₁, da bandeja de retirada de óleo fúsel e da proporção de vinho1 x vinho2, a recuperação de etanol e o fator de purificação não apresentam alterações significativas.

Tabela 38. Matriz do planejamento fatorial fracionado 2⁽⁵⁻¹⁾

Ensaio	x ₁	x ₂	x ₃	x ₄	x ₅	CV	FP	RE	TEF
1	-1	-1	-1	-1	1	1,8631	2,31615	99,2629	1,85.10 ⁻²
2	1	-1	-1	-1	-1	1,7746	2,31659	99,2629	128
3	-1	1	-1	-1	-1	1,7199	2,31411	99,2629	129
4	1	1	-1	-1	1	1,7495	2,31413	99,2629	3,10.10 ⁻²
5	-1	-1	1	-1	-1	1,6877	2,31858	99,2629	119
6	1	-1	1	-1	1	1,8309	2,31632	99,2629	4,78.10 ⁻⁷
7	-1	1	1	-1	1	1,7568	2,31397	99,2629	1,10.10 ⁻⁶
8	1	1	1	-1	-1	1,5737	2,31262	99,2630	130
9	-1	-1	-1	1	-1	1,9114	2,32049	99,2630	113
10	1	-1	-1	1	1	2,0309	2,31820	99,2629	1,34.10 ⁻³
11	-1	1	-1	1	1	1,7700	2,31469	99,2629	5,52.10 ⁻³
12	1	1	-1	1	-1	1,6327	2,31584	99,2629	122
13	-1	-1	1	1	1	2,0279	2,31793	99,2629	2,45.10 ⁻⁸
14	1	-1	1	1	-1	1,8585	2,32071	99,2633	116
15	-1	1	1	1	-1	1,5597	2,31467	99,2631	125
16	1	1	1	1	1	1,7414	2,31487	99,2629	1,66.10 ⁻⁷
17	0	0	0	0	0	1,5984	2,31683	99,2629	82

x₁ = NBA, x₂ = NBB, x₃ = NBB₁, x₄ = BROF, x₅ = PV

Já em relação ao teor de etanol na flegmaça, expresso em mg/kg, é importante observar que os valores obtidos apresentaram duas faixas de variação: uma entre 2,45x10⁻⁸ e 0,031 e outra entre 112,99 e 130,39 mg/kg, que se diferenciam pela proporção de vinho1 x vinho2, única variável estatisticamente significativa, como pode ser visto na Tabela 39 apresentada a seguir. Observa-se que quando a variável PV (x₅) assume o valor -1, os valores de TEF são maiores do que no caso de PV = +1. Isso ocorre pois com a maior vazão de vinho direcionada à coluna BB₁, mais etanol é alimentado nessa coluna, e,

portanto, mais etanol é perdido na flegmaça, já que as outras correntes de saída não foram alteradas, como a vazão do etanol hidratado. No entanto, vale destacar que em todas as simulações, os valores de TEF foram menores que o exigido de 200 mg/kg.

Tabela 39. Efeito das variáveis sobre a resposta TEF

Fatores	Efeito	Erro Padrão	t(11)	p -valor	Estimativas por intervalo	
					-90, %	+90, %
Média	0,000063	0,000002	36,3872	0,000000	0,000059	0,000066
NBA	0,000001	0,000004	0,3582	0,726981	-0,000005	0,000008
NBB	0,000004	0,000004	1,0947	0,297029	-0,000002	0,000010
NBB1	0,000000	0,000004	-0,0609	0,952554	-0,000007	0,000006
BROF	-0,000004	0,000004	-1,0625	0,310783	-0,000010	0,000003
PV	-0,000123	0,000004	-34,6214	0,000000	-0,000129	-0,000116

Como independentemente dos valores adotados para as variáveis NBA, NBB, NBB1, BROF e PV o teor de etanol na flegmaça está dentro do limite, decidiu-se analisar pelo delineamento composto central rotacional apenas as variáveis estatisticamente significativas para a função-objetivo consumo específico de vapor, que foram o número de bandejas da coluna B (NBB) e a proporção de vinho1 x vinho 2 (PV), conforme apresentado na Tabela 40.

Tabela 40. Efeito das variáveis sobre a resposta CV

Fatores	Efeito	Erro Padrão	t(11)	p -valor	Estimativas por intervalo	
					-90, %	+90, %
Média	1,769813	0,020423	86,65622	0,000000	1,733135	1,806491
NBA	-0,013016	0,042104	-0,30914	0,762993	-0,088630	0,062598
NBB	-0,185175	0,042104	-4,39805	0,001067	-0,260789	-0,109561
NBB1	-0,051918	0,042104	-1,23310	0,243242	-0,127532	0,023696
BROF	0,072056	0,042104	1,71140	0,115022	-0,003557	0,147670
PV	0,131550	0,042104	3,12442	0,009673	0,055937	0,207164

b) Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR) 2²

Com as variáveis NBB e PV, que foram estatisticamente significativas para a resposta consumo específico de vapor, segundo o planejamento fatorial fracionado,

realizou-se um planejamento completo 2^2 com um ensaio no ponto central e quatro ensaios nos pontos axiais, totalizando 9 ensaios.

Para a realização desse delineamento, foi necessário determinar os novos níveis para as variáveis a serem estudadas, além de se definir os valores adotados para as variáveis NBA, NBB1 e BROF. Para as duas primeiras, mantiveram-se os valores adotados em Marquini (2007), que representavam o ponto central no planejamento fatorial fracionado. Em relação à bandeja de retirada do óleo fúsel, pôde-se perceber que quanto mais para cima este produto é retirado, maior a necessidade de vapor no processo, como pode ser visto na Tabela 38, comparando-se, por exemplo, os ensaios 2 e 9, cujas condições de processo são as mesmas, com exceção da variável BROF e NBA. Pode-se perceber que, no ensaio 9, no qual o óleo fúsel é retirado na bandeja 30, o consumo específico de vapor é maior que no ensaio 2, cuja bandeja de retirada daquele produto é a 34 (para NBB = 33 nos dois casos, considerando o condensador no topo como um estágio a mais). Por este motivo, definiu-se que óleo fúsel deve ser retirado na bandeja $x_2 - 1$, sendo x_2 o número de bandejas da coluna B.

Para a variável x_2 os valores codificados para os pontos axiais, representados por $-\alpha$ e $+\alpha$, foram -1,5 e +1,5, visto que a variável número de bandejas da coluna B é uma variável discreta (números inteiros). Para x_5 os valores de α foram -1,41 e +1,41, de acordo com as condições de rotabilidade ($\alpha = (2^2)^{1/4}$).

Para os níveis da variável NBB, foram adotados, inicialmente, os valores de -1 e +1 apresentados na Tabela 9 para os níveis $-\alpha$ e $+\alpha$. Com esses valores foi possível gerar uma curva de contorno, apresentada na Figura 50.

Entretanto, pela análise da curva, decidiu-se aumentar o valor de $+\alpha$ na intenção de verificar se a região de menor consumo específico de vapor se mantém para números de bandejas maiores. Dessa forma, os níveis utilizados no delineamento completo estão apresentados na Tabela 41.

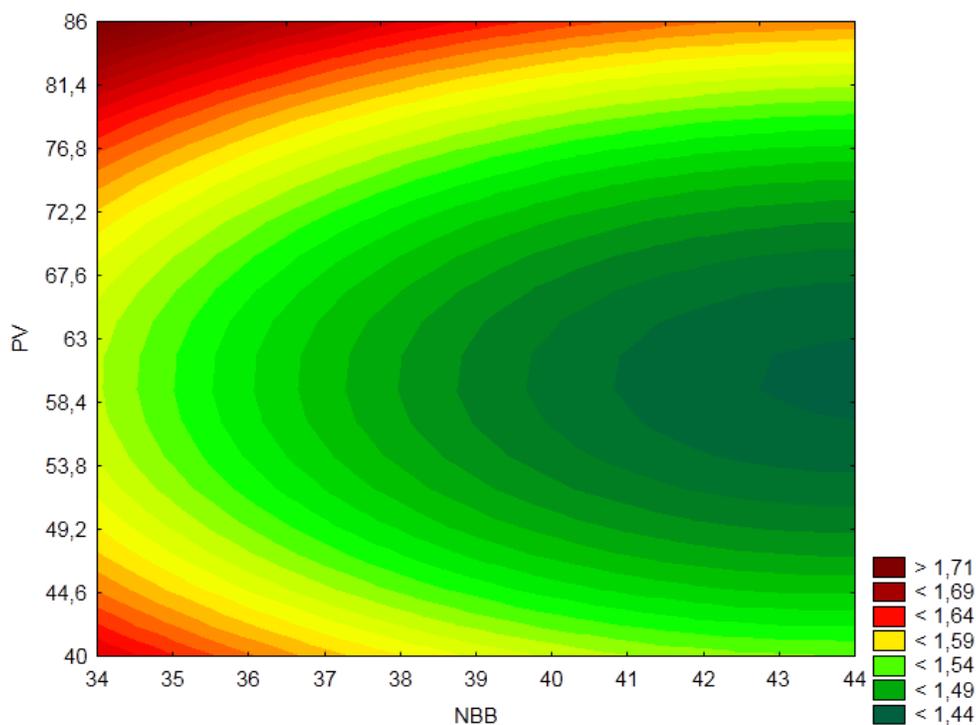


Figura 50. Curva de contorno preliminar para CV

Tabela 41. Níveis das variáveis independentes utilizadas no delineamento completo (DCCR)

Variável independente	Sigla	$-\alpha^*$	-1	0	+1	$+\alpha^*$
x_1 Número de Bandejas Coluna A	NBA			22		
x_2 Número de Bandejas Coluna B	NBB	36	38	42	46	48
x_3 Número de Bandejas Coluna B ₁	NBB ₁			18		
x_4 Bandeja de Retirada Óleo Fúsel	BROF			$x_2 - 1$		
x_5 Proporção vinho1 x vinho2	PV	40	46,7	63	79,3	86

*Para a variável x_2 não foi possível a realização do α correspondente a $\pm 1,41$, por se tratar de uma variável discreta, adotando o valor de $\pm 1,5$.

Assim, com as variáveis do processo definidas, realizou-se o delineamento composto central rotacional 2². A Tabela 42 apresenta a matriz utilizada para esse planejamento, bem como as respostas obtidas em cada ensaio.

A Tabela 43 apresenta o resultado do delineamento completo para a resposta CV. Através da sua análise, é possível perceber que, além da média, foram também

estatisticamente significativos, a 5% de significância, o efeito linear da variável NBB e o efeito quadrático da variável PV, obtendo uma variação explicada (R^2) de 0,9569.

Contudo, a eliminação das demais variáveis para a obtenção de um modelo matemático acarreta em um baixo valor de R^2 , optando-se, portanto, por não excluí-los para a construção do modelo e para a realização da análise de variância (ANOVA), visto que esta exclusão é adotada apenas com o intuito de simplificar o modelo.

Tabela 42. Matriz do Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR) 2²

Ensaio	x ₂	x ₅	CV
1	-1	-1	1,5345
2	1	-1	1,5058
3	-1	1	1,5512
4	1	1	1,5225
5	0	0	1,4452
6	-1,5	0	1,5179
7	1,5	0	1,4316
8	0	-1,41	1,5453
9	0	1,41	1,6200

Tabela 43. Efeito das variáveis independentes sobre CV

	Coeficiente de Regressão	Erro Padrão	t(3)	p-valor	Limite de Confiança	
					-95,%	+95,%
Média	1,4453	0,019073	75,77676	0,000005	1,384606	1,506005
NBB (L)	-0,0220	0,006561	-3,35252	0,043976	-0,042876	-0,001116
NBB (Q)	0,0133	0,010201	1,30272	0,283652	-0,019175	0,045754
PV (L)	0,0174	0,006773	2,56585	0,082791	-0,004176	0,038933
PV (Q)	0,0694	0,011454	6,05638	0,009032	0,032918	0,105823
NBB x PV	0,0000	0,009564	0,00000	1,000000	-0,030438	0,030438

Dessa forma, o modelo matemático representativo da resposta CV adotado, utilizando os valores das variáveis independentes na forma codificada, foi:

$$CV = 1,4453 - 0,022 * NBB + 0,0133 * NBB^2 + 0,0174 * PV + 0,0694 * PV^2 \quad (53)$$

Para avaliar a confiabilidade do modelo, é necessário realizar a análise de variância, apresentada na Tabela 44. Além disso, pode-se traçar o gráfico da Figura 51, na qual estão apresentados os valores preditos pelo modelo versus os valores obtidos através das simulações.

Tabela 44. Resultados da análise de variância (ANOVA) para CV

Fonte de variação	Soma dos quadrados	Graus de Liberdade	Quadrado Médio	F_{calc}	p-valor
Regressão	0,0244	5	0,004871	13,314	0,02923
Resíduo	0,0011	3	0,000366		
Total	0,0255	8			

$F_{tab(5;3)} = 5,41$

Pela análise da Tabela 44, conclui-se que o modelo foi capaz de representar apropriadamente a resposta CV, visto que $p\text{-valor} < 0,05$ e $F_{cal} > F_{tab}$. Ainda, isso pode também ser comprovado através da análise da Figura 51, onde pode ser visto que os valores preditos estão próximos aos valores simulados. Vale ressaltar que no gráfico apresentado na Figura 51, obtido diretamente do programa *Statistica* como uma das ferramentas de análise dos dados, a reta apresentada não é uma diagonal $y = x$, mas sim uma reta ajustada aos pontos.

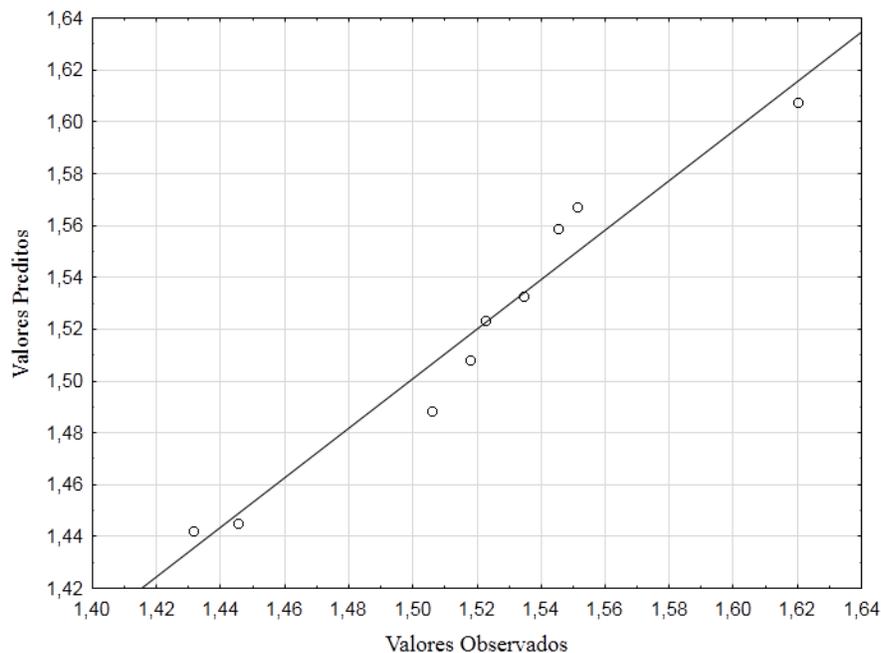


Figura 51. Valores preditos versus simulados para CV

Uma vez que o modelo apresentou-se viável, é possível construir superfícies de resposta e curvas de contorno para a resposta consumo específico de vapor, que estão apresentadas nas Figuras 52 e 53, respectivamente.

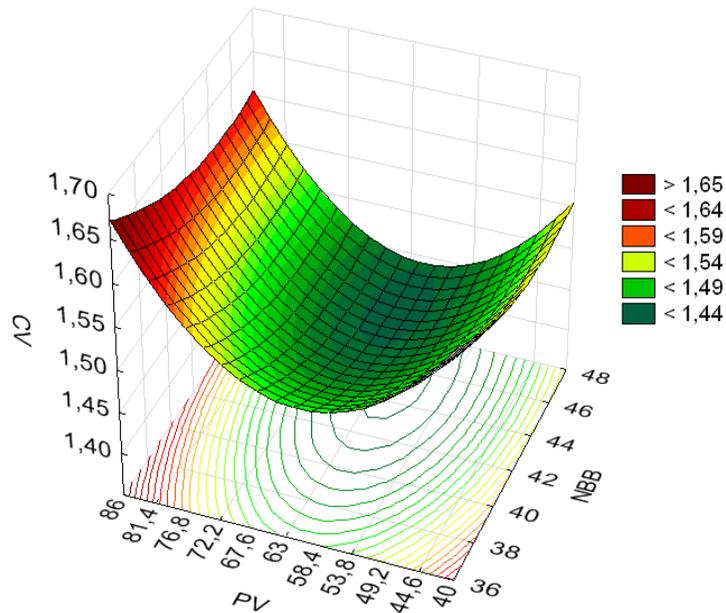


Figura 52. Superfície de resposta para CV

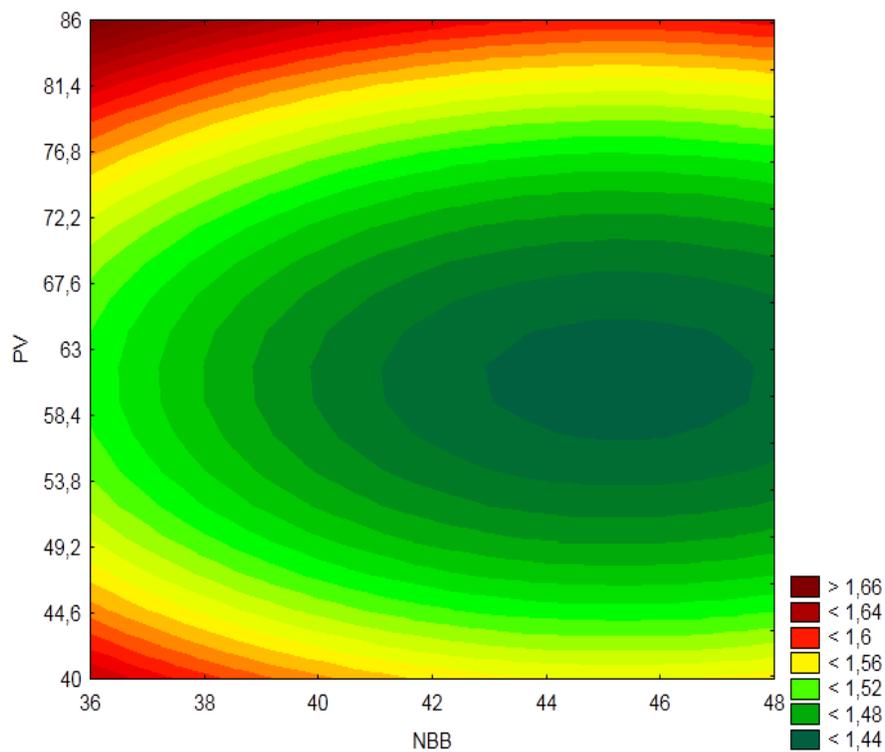


Figura 53. Curva de Contorno para CV

5.5.2.2 Análise do sistema nas condições ótimas

A análise de curvas de contorno e superfícies de resposta permite a determinação das condições ótimas de trabalho do sistema estudado. Assim, mediante a observação das Figuras 52 e 53, foi possível identificar o ponto ideal de trabalho. Percebe-se, portanto, que o menor consumo específico de vapor é atingido quando a coluna B contém de 43 a 47 bandejas e quando o vinho1 representa de 57 a 66 % do total de vinho alimentado ao processo. Utilizando-se a equação (53), foram calculados valores de CV para todas as combinações possíveis entre NBB e PV (considerando apenas números inteiros de PV), obtendo resultados entre 1,435 e 1,443 kg vapor/L hidratado. Assim, um investimento em mais bandejas na coluna não justificaria a pequena redução no consumo específico de vapor. Por isso, adotou-se 44 bandejas na coluna B, pois trata-se de um número de bandejas usual nas destilarias industriais. Para se determinar a melhor proporção de vinho, realizou-se uma série de simulações com NBB = 44 variando-se PV entre 57 e 66 % (novamente, apenas valores inteiros). Ainda, para confirmar a avaliação realizada pelo *software* Statistica, realizou-se, também, uma simulação com PV = 67 %. Os resultados estão apresentados na Figura 54, e em detalhe na Figura 55.

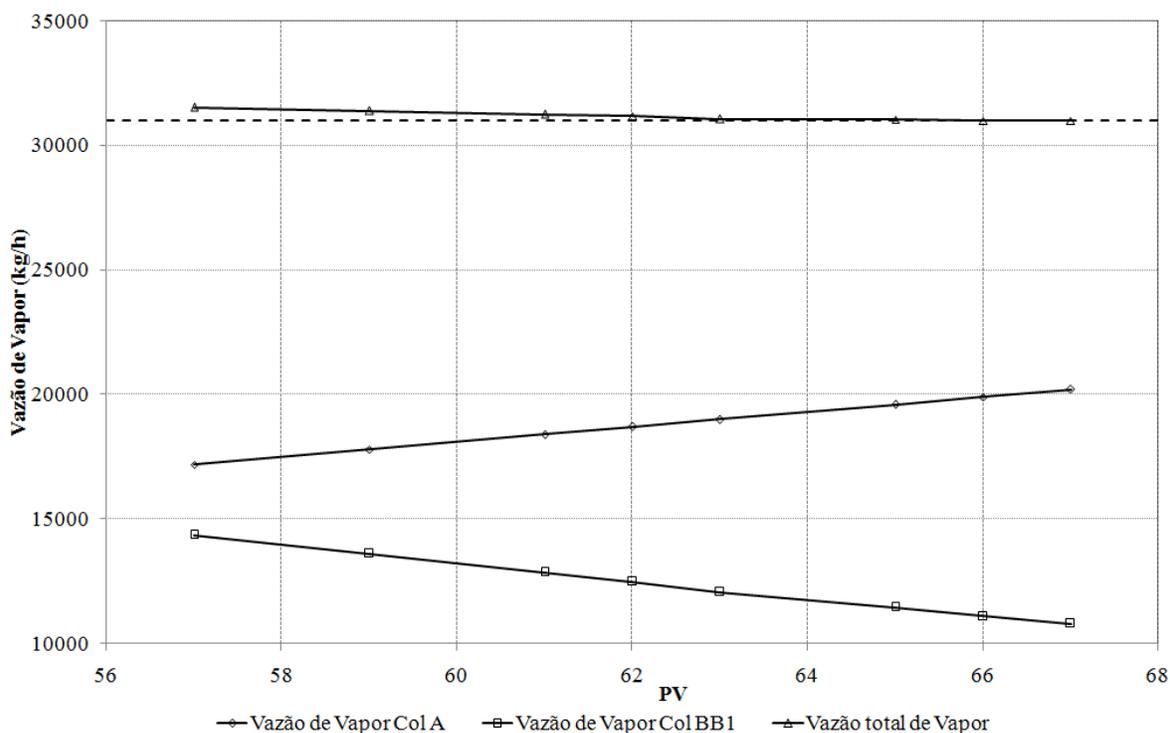


Figura 54. Variação de PV para NBB = 44

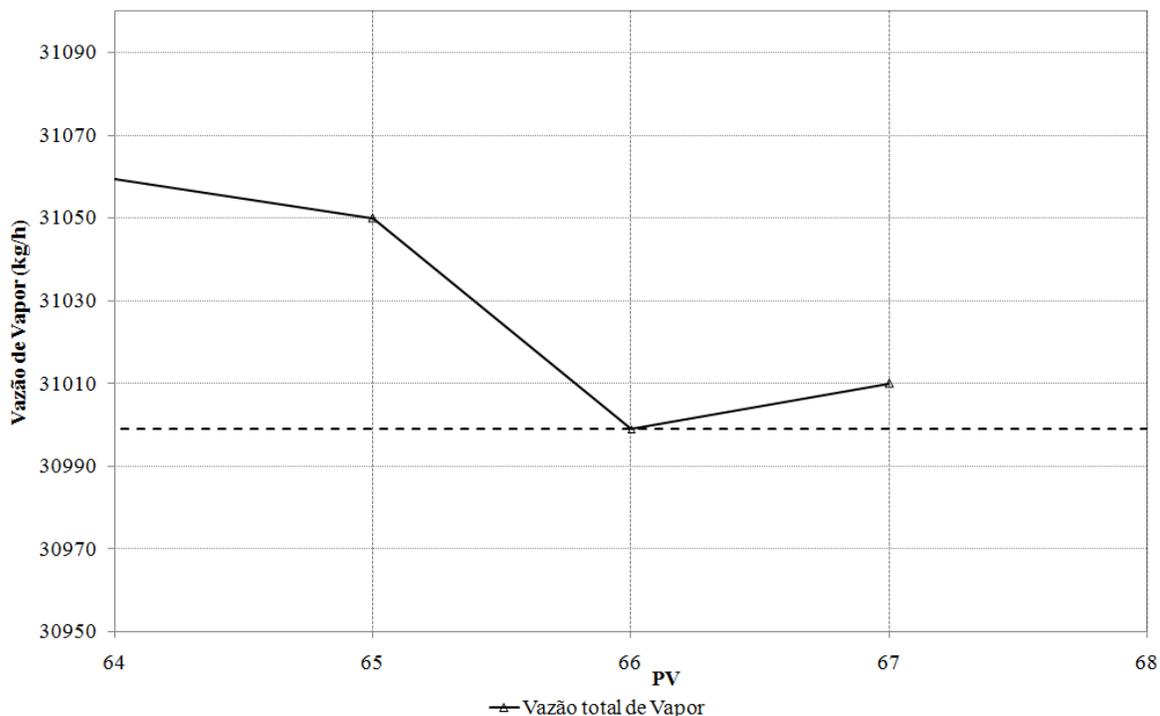


Figura 55. Detalhe da variação de PV para NBB = 44

Assim, determinou-se que a melhor combinação (NBB, PV) deve ser (44, 66). Dessa forma, os valores estabelecidos para a condição ótima de trabalho, para todas as variáveis estudadas no planejamento experimental, estão resumidos na Tabela 45.

Tabela 45. Condições ótimas de trabalho para a integração térmica em duplo efeito adaptado

	Variável independente	Sigla	Valor
x_1	Número de Bandejas Coluna A	NBA	22
x_2	Número de Bandejas Coluna B	NBB	44
x_3	Número de Bandejas Coluna B ₁	NBB ₁	18
x_4	Bandeja de Retirada Óleo Fúsel	BROF	44
x_5	Proporção vinho1 x vinho2	PV	66

Com as condições ótimas do processo estabelecidas, realizou-se uma simulação nesse ponto com a finalidade de confirmar o resultado apresentado pelo planejamento experimental, bem como analisar as respostas obtidas nessas condições, como a qualidade do álcool produzido. A Tabela 46 mostra os resultados obtidos nessa simulação. Todas as

correntes, com suas respectivas vazões e frações mássicas, estão apresentadas no APÊNDICE J.

Como já era previsto, a recuperação de etanol e o fator de purificação foram os mesmos apresentados em todos os ensaios do planejamento fatorial fracionado, mostrados na Tabela 38. Sendo assim, no processo há uma perda de 0,74% de etanol, a qual está discriminada na Tabela 47.

Tabela 46. Resultados na condição ótima - Duplo Efeito Adaptado

Resposta	Valor
Vazão de Vapor Coluna A (<i>kg/h</i>)	19.909
Vazão de Vapor Coluna B ₁ (<i>kg/h</i>)	11.090
Consumo Específico de Vapor (CV) (<i>kg vapor/L hidratado</i>)	1,431
Concentração de etanol no hidratado (<i>% massa</i>)	0,930
Recuperação de Etanol (RE) (<i>%</i>)	99,26
$\sum W_{\text{minoritários, hidratado}}$	9,27.10 ⁻³
Fator de Purificação (FP)	2,32
Teor de Etanol na Flegmaça (TEF) (<i>mg/kg</i>)	59,06

Ainda pela análise da Tabela 46, pode-se perceber que a simulação no ponto ótimo apresentou um consumo específico de vapor conforme previsto pelo planejamento experimental (CV < 1,44), o que representa uma diminuição de cerca de 33 % de consumo de vapor, quando comparado ao processo convencional. Todavia, vale ressaltar que esse valor é 17% maior que o encontrado por Marquini (2007), apresentado na Tabela 36, indicando que os componentes minoritários exercem influência negativa no consumo de vapor.

Tabela 47. Balanço de massa de etanol no processo

Corrente	Vazão de etanol (<i>kg/h</i>)
Vinho	16.200
Álcool Hidratado	16.080,59
Vinhaça	25,82
Flegmaça	4,98
Fase Orgânica	9,70
Degasagem	78,92
Perda	119,42

Com o intuito de verificar se há algum componente que contribua em especial para esse aumento no consumo de vapor, realizou-se uma série de simulações retirando, em cada caso, componentes de uma determinada classe. A Tabela 48 mostra os resultados dessas simulações. Cada coluna corresponde a uma simulação, com o vinho composto pelos componentes marcados com um “x”.

Tabela 48. Consumo Específico de Vapor para diferentes composições de vinho

	1	2	3	4	5	6	7	8	9
CO ₂	x		x	x	x	x	x		
Álcoois Superiores	x	x		x	x	x		x	
Voláteis	x	x	x		x				
Pesados	x	x	x	x					
Etanol + Água	x	x	x	x	x	x	x	x	X
CV	1,431	1,301	1,214	1,423	1,369	1,356	1,195	1,340	1,117

Percebe-se, através da tabela acima, que os componentes pesados e, sobretudo, os voláteis são os que menos influenciam o consumo específico de vapor (expresso em kg vapor/L hidratado). Em relação aos álcoois superiores e ao dióxido de carbono, nota-se que quando estes não estão presentes no processo (simulações 2 e 3), o consumo de vapor reduz de forma acentuada, principalmente no caso dos componentes do óleo fúsel. Estes compostos apresentam miscibilidade parcial com água, o que indica que seus coeficientes de atividade são significativamente elevados em soluções aquosas, assim como o coeficiente de atividade da própria água (desvio positivo da idealidade significativo). Assim, a água torna-se mais volátil, sendo necessária uma razão de refluxo maior para a concentração de etanol até 93 %, em massa. Isso pode ser comprovado observando-se a simulação 8, na qual apenas água, etanol e álcoois superiores estão presentes, e cujo consumo específico de vapor não é muito baixo.

Em relação ao CO₂, já foi observado na integração em duplo efeito tradicional que a sua presença influencia negativamente o consumo de vapor. Entretanto, é interessante observar que, quando o vinho é composto apenas por etanol, água e dióxido de carbono (simulação 7), o consumo específico de vapor é baixo, o que sugere que os parâmetros NRTL líquido-vapor obtidos através de dados pseudo-experimentais previstos pelo modelo UNIFAC para os binários água/CO₂ e etanol/CO₂ não estejam mal descritos.

Por fim, nota-se que a simulação contendo apenas água e etanol (simulação 9) apresentou um consumo de vapor muito baixo, o que evidencia que, de fato, os componentes minoritários, em especial os álcoois superiores, exercem uma grande influência no consumo de vapor do processo e que, por isso, não devem ser desconsiderados em estudos e pesquisas sobre o tema.

Considerando, novamente, o vinho completo, é interessante um estudo mais detalhado do processo simulado. A Figura 56 apresenta o perfil de temperatura da coluna A. Vale lembrar que os estágios são contados, no programa *Aspen Plus*, de cima para baixo, de forma que o estágio 1 corresponde à bandeja do topo da coluna, de onde se retira a flegma, e a bandeja 22, à base da coluna, de onde sai a vinhaça.

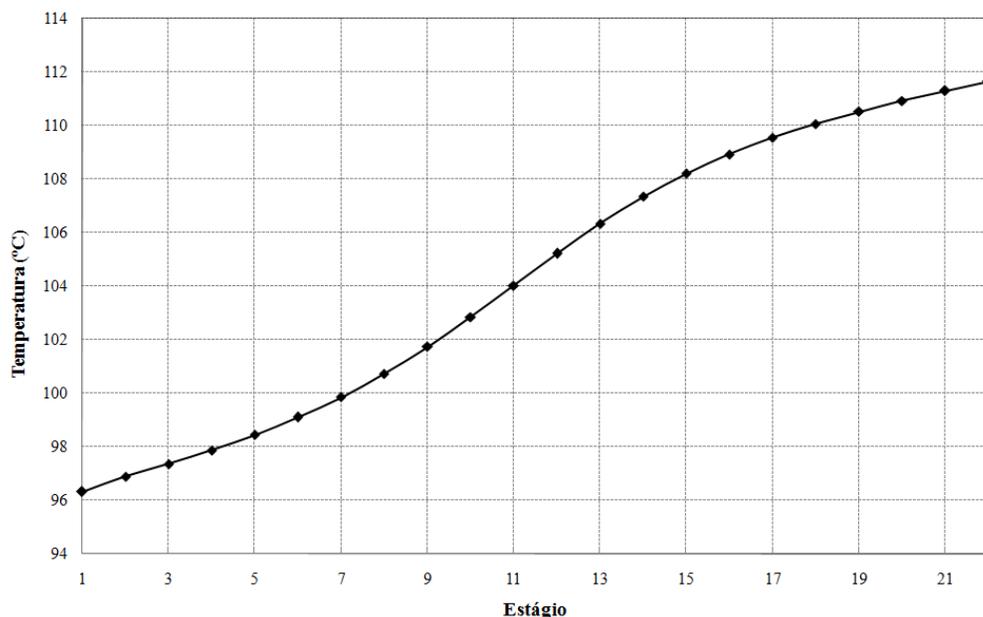


Figura 56. Perfil de Temperatura da Coluna A - Duplo Efeito Adaptado

Nota-se na Figura 56 que a temperatura na base da coluna (111,7 °C) está muito próxima da temperatura de ebulição da água a 1,51 bar (pressão nesta região), cujo valor é 112 °C, indicando que a presença de etanol nessa região é muito baixa. Já no topo da coluna, a temperatura é de 96,3 °C, valor acima da temperatura de ebulição de etanol a 1,18 bar (82 °C), o que sugere que há ainda bastante água na flegma e que, portanto, ela precisa ser esgotada, o que ocorre na coluna B₁.

As Figuras 57 e 58 apresentam os perfis de etanol e água na coluna A nas fases vapor e líquida, respectivamente.

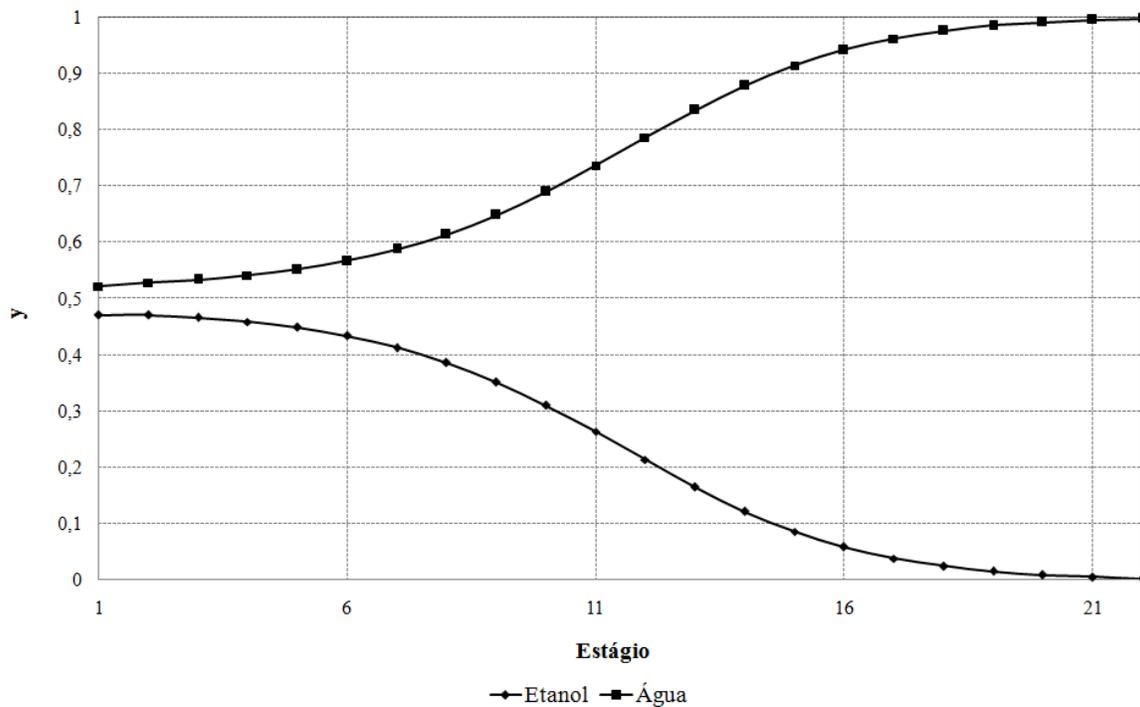


Figura 57. Perfil de Composição de etanol e água na fase vapor - Coluna A

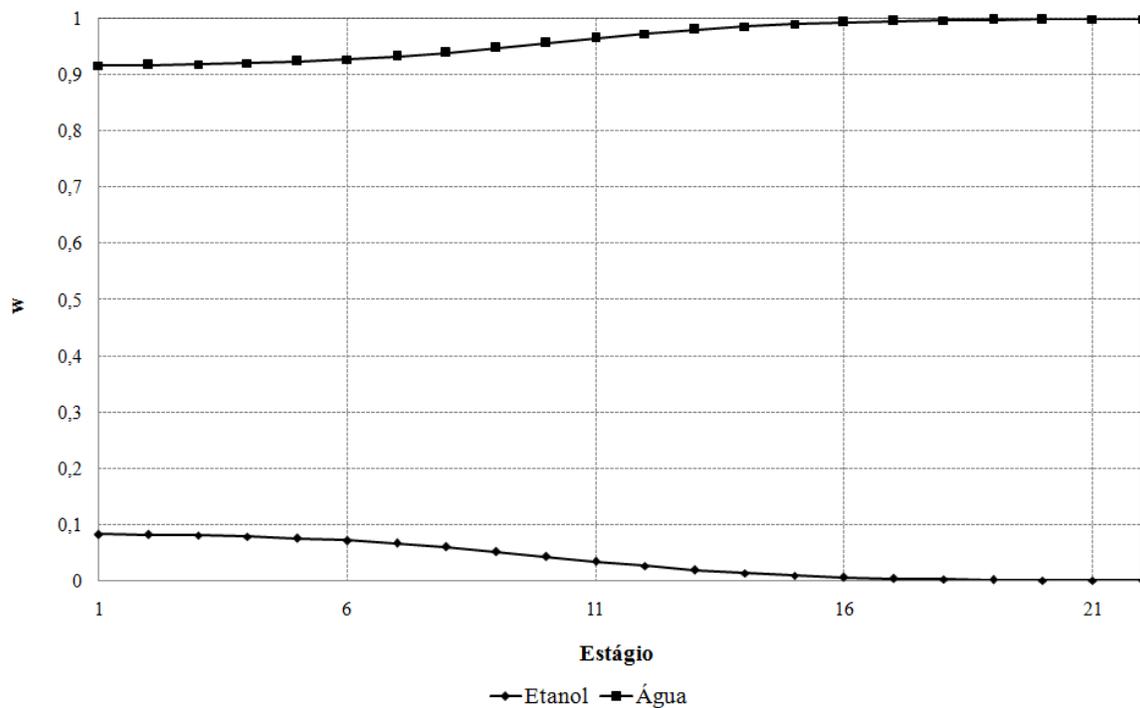


Figura 58. Perfil de Composição de etanol e água na fase líquida - Coluna A

Através da análise dessas figuras, é possível compreender perfeitamente a função dessa coluna, que é de esgotar o etanol presente no vinho, uma vez que a vinhaça é praticamente isenta desse componente, comprovado também pela sua temperatura, como visto na Figura 56. Ainda, pode-se perceber que o etanol se concentra na fase vapor, sendo retirado na flegma, e encaminhado às colunas B e B₁ para ser enriquecido.

Nas Figuras 59 a 62, tem-se os perfis de concentração de diversos componentes minoritários na coluna A, tanto na fase líquida como na fase vapor.

Através da análise desses perfis, percebe-se que os álcoois superiores e os componentes voláteis se concentram no topo da coluna, sendo carregados na flegma à coluna B. Já os ácidos orgânicos possuem perfis que tendem a se manter constantes ao longo da coluna, de forma que parte deles é retirada na vinhaça, e outra parte é levada à coluna B na flegma.

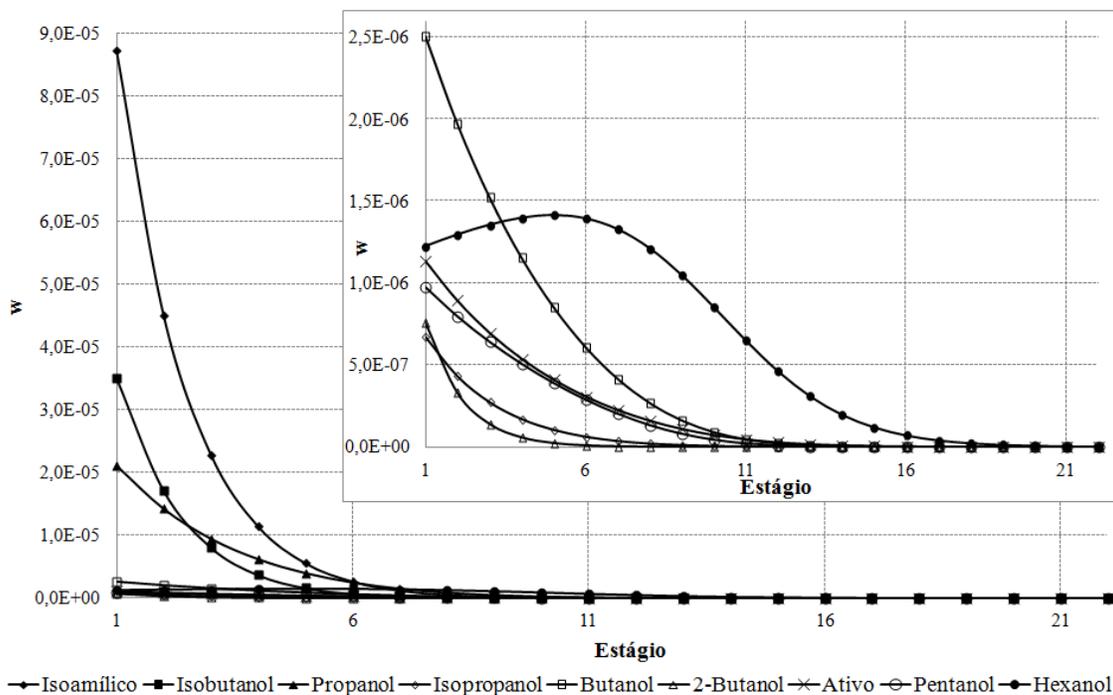


Figura 59. Perfil de Composição dos álcoois superiores na fase líquida - Coluna A

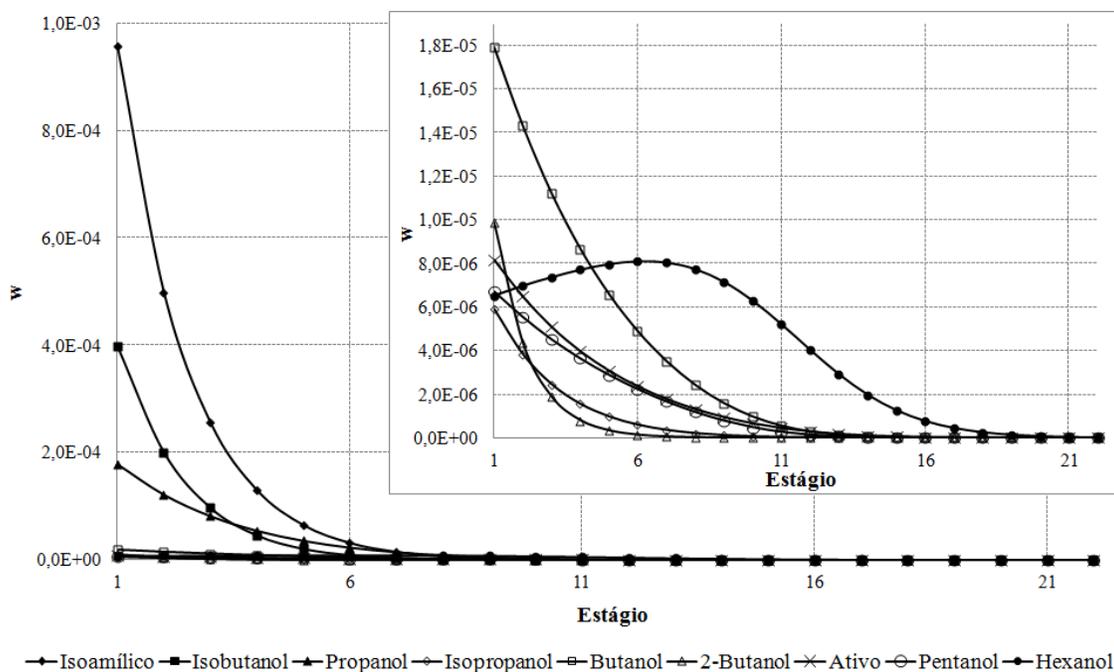


Figura 60. Perfil de Composição dos álcoois superiores na fase vapor - Coluna A

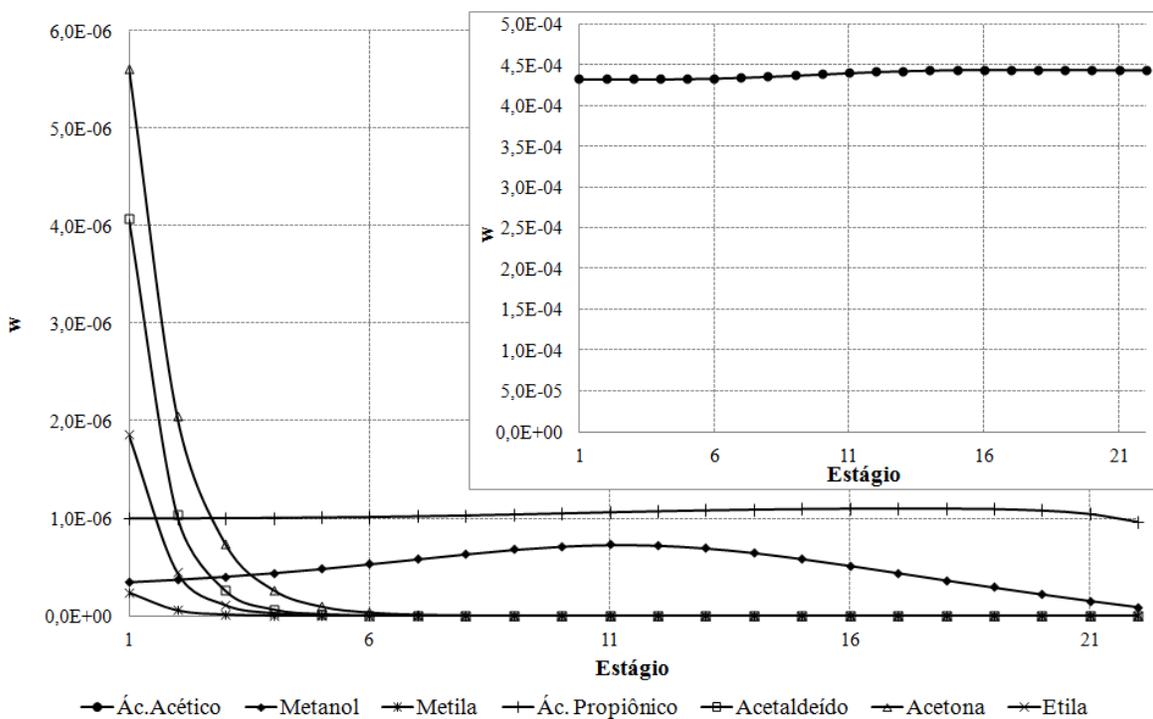


Figura 61. Perfil de Composição de voláteis e ácidos orgânicos na fase líquida - Coluna A

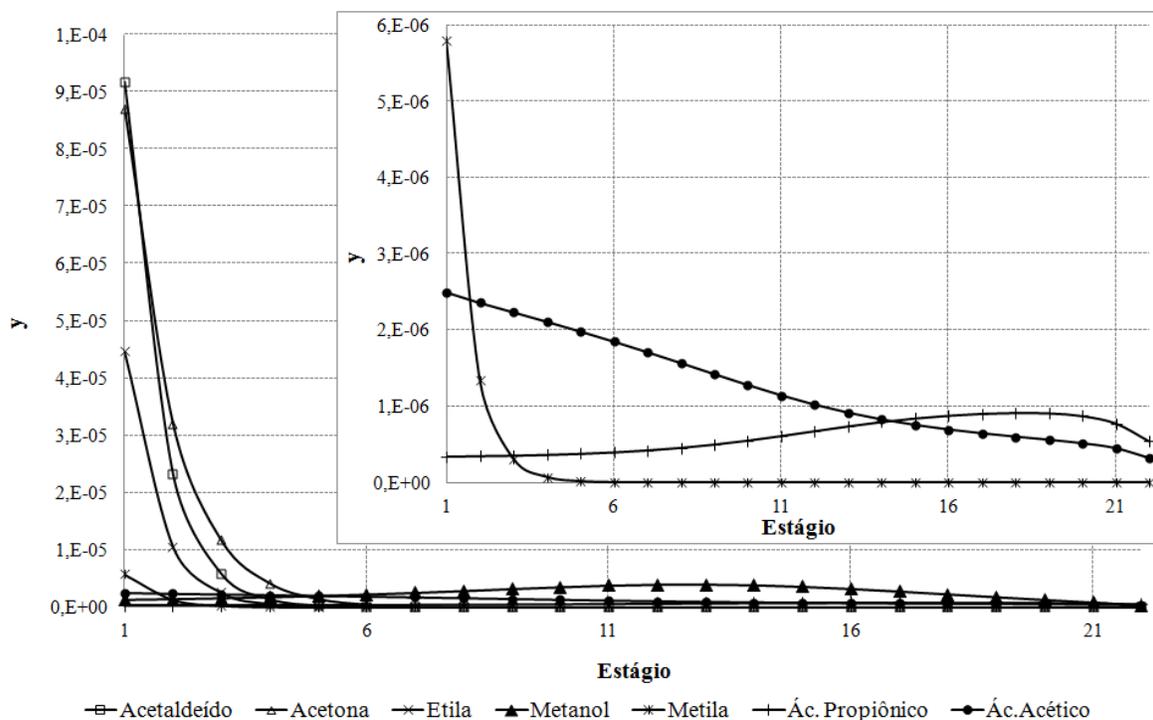


Figura 62. Perfil de Composição de voláteis e ácidos orgânicos na fase vapor - Coluna A

Também pode ser feita uma análise das colunas B e B₁, começando pelo perfil de temperatura desse conjunto, apresentado na Figura 63. As bandejas de 2 a 45 correspondem à coluna B, de 46 a 62, à coluna B₁, e os estágios 1 e 63, ao condensador e refeedor, respectivamente.

Percebe-se que, assim como na integração térmica em duplo efeito tradicional, devido à presença do dióxido de carbono, há uma queda acentuada na temperatura do primeiro estágio, atingindo um valor de 35,4 °C. Em dias quentes, essa temperatura também pode criar uma dificuldade para a troca térmica com a água a temperatura ambiente, necessitando-se de um sistema de refrigeração.

A mesma análise realizada nos perfis de temperatura apresentados anteriormente pode ser feita nesse caso. Assim, na base da coluna, a temperatura se aproxima da temperatura de ebulição da água a 0,51 bar (82 °C), e na primeira bandeja da coluna (estágio 2) a temperatura é próxima à temperatura de ebulição do etanol a 0,289 bar (49,5 °C), indicando que a presença de água no topo da coluna é baixa, assim como a presença de etanol na base, confirmando que as colunas exerceram devidamente suas funções.

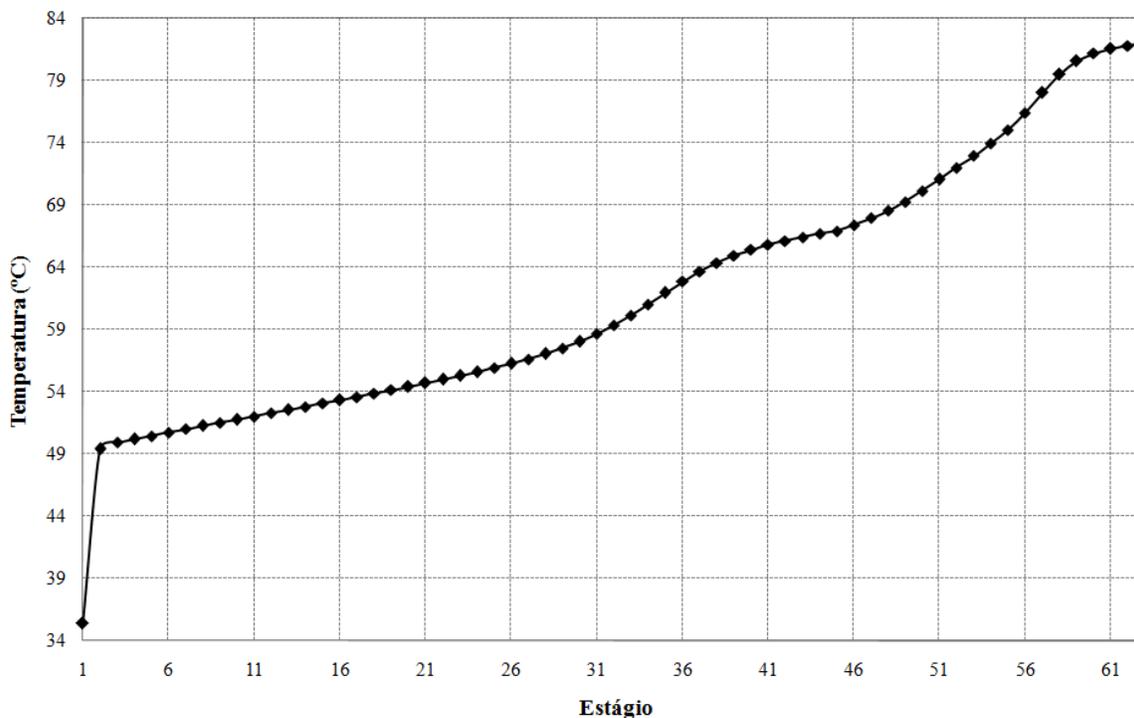


Figura 63. Perfil de Temperatura da Coluna BB₁ – Duplo Efeito Adaptado

As Figuras 64 e 65 apresentam os perfis de composição de etanol e água nas fases líquida e vapor, respectivamente. Observando essas figuras, pode-se perceber claramente as funções de cada uma das colunas, sendo que a coluna B₁ esgota a flegma em etanol, gerando uma corrente de fundo (flegmaça) praticamente isenta desse componente, e transfere o etanol para a coluna B, que, por sua vez, tem a função de concentrá-lo até o teor especificado na legislação.

Na Figura 65, percebe-se que há uma queda acentuada na fração mássica de etanol na fase vapor do primeiro estágio. Isso ocorre porque no condensador, parte do destilado não é condensado, sendo liberado à atmosfera como corrente de degasagem. Nessa corrente a presença de etanol é baixa, uma vez que grande parte dele condensa e é retirada no álcool hidratado, como pode ser visto no APÊNDICE J, o que justifica essa queda.

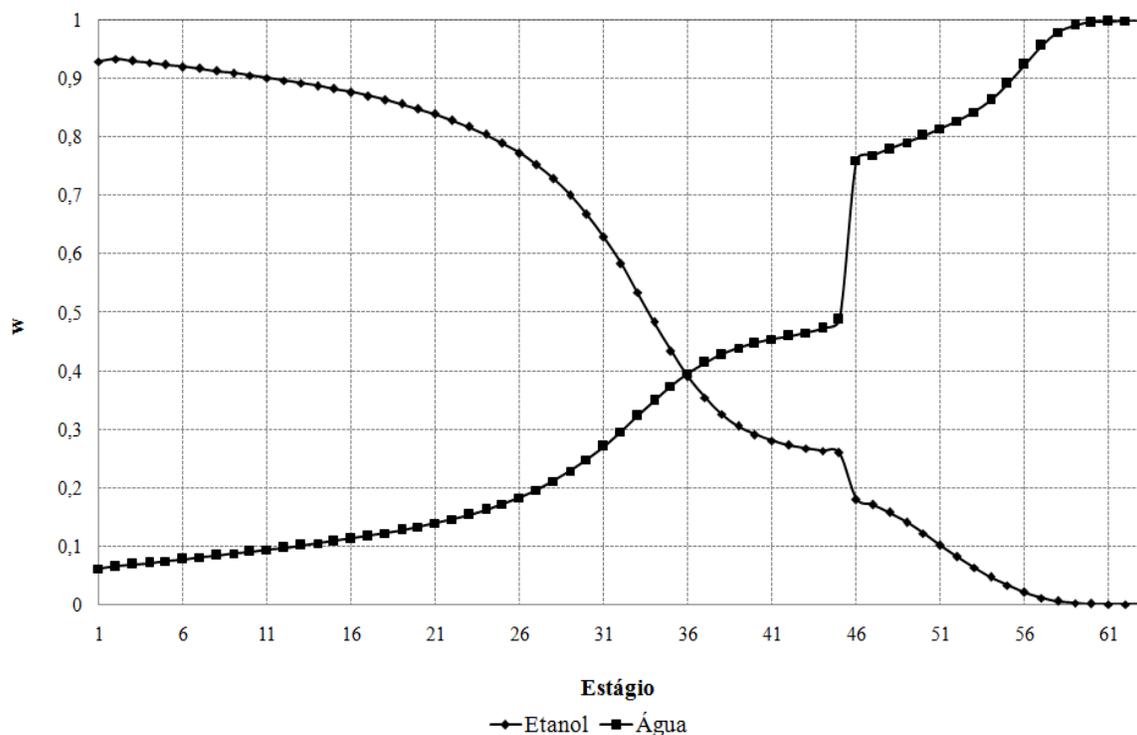


Figura 64. Perfil de Composição de etanol e água na fase líquida – Coluna BB₁

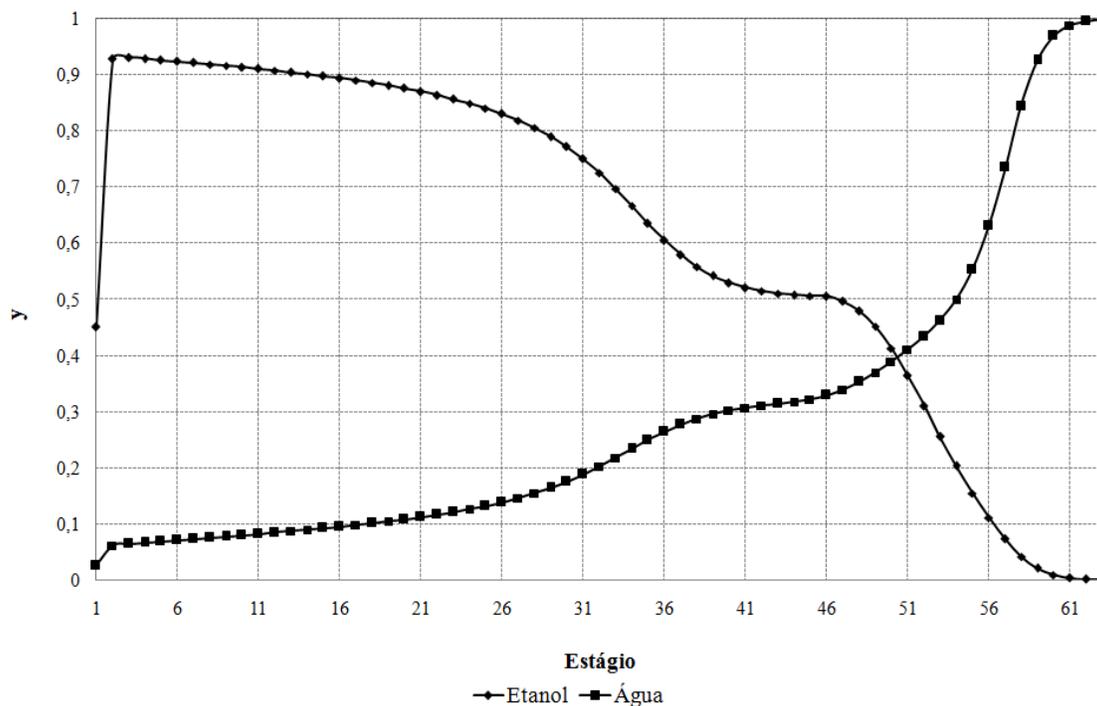


Figura 65. Perfil de Composição de etanol e água na fase vapor – Coluna BB₁

As Figuras 66 a 69 apresentam os perfis de composição dos componentes minoritários, tanto na fase líquida como na vapor, ao longo da coluna.

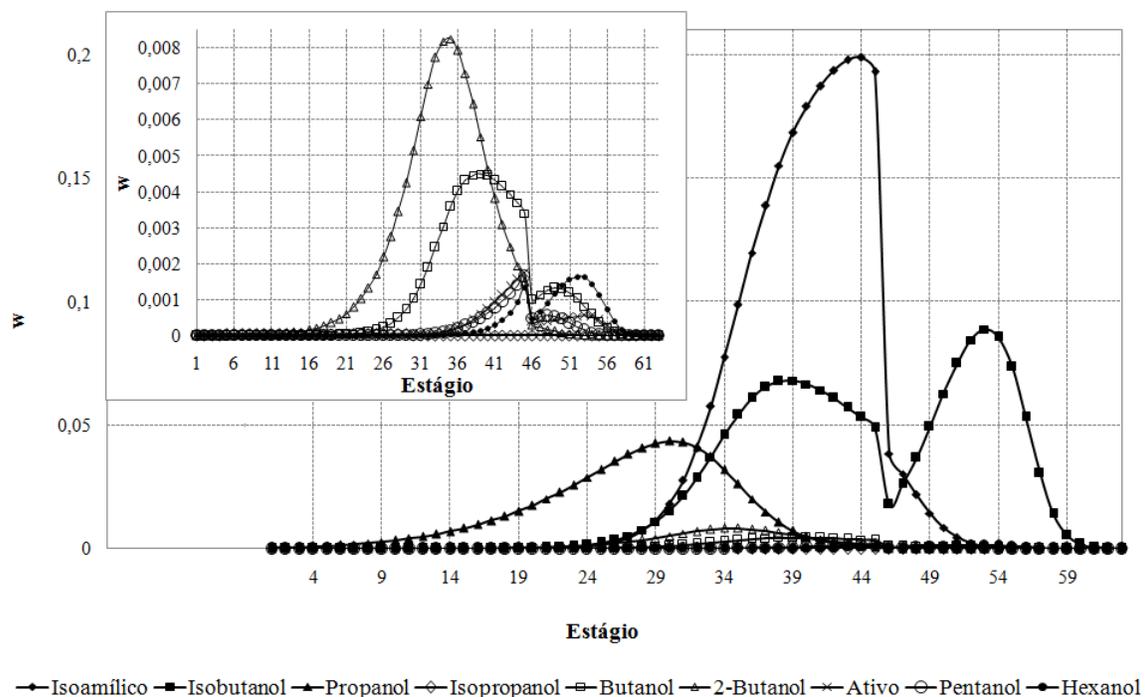


Figura 66. Perfil de Composição dos álcoois superiores na fase líquida - Coluna BB₁

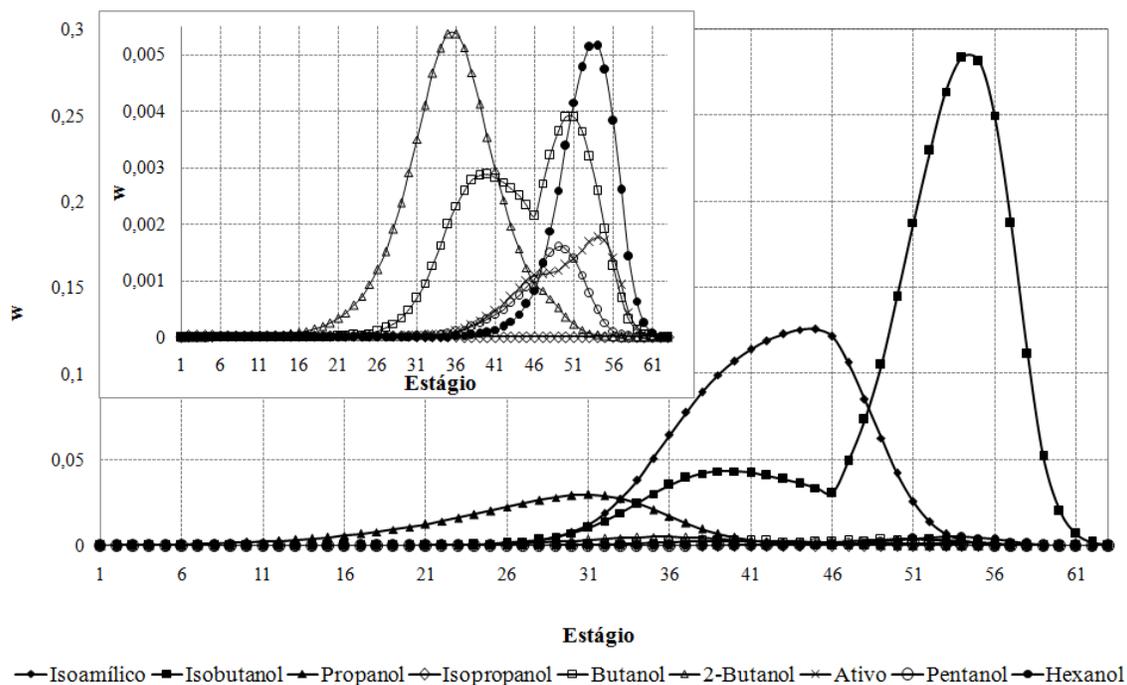


Figura 67. Perfil de Composição dos álcoois superiores na fase vapor - Coluna BB₁

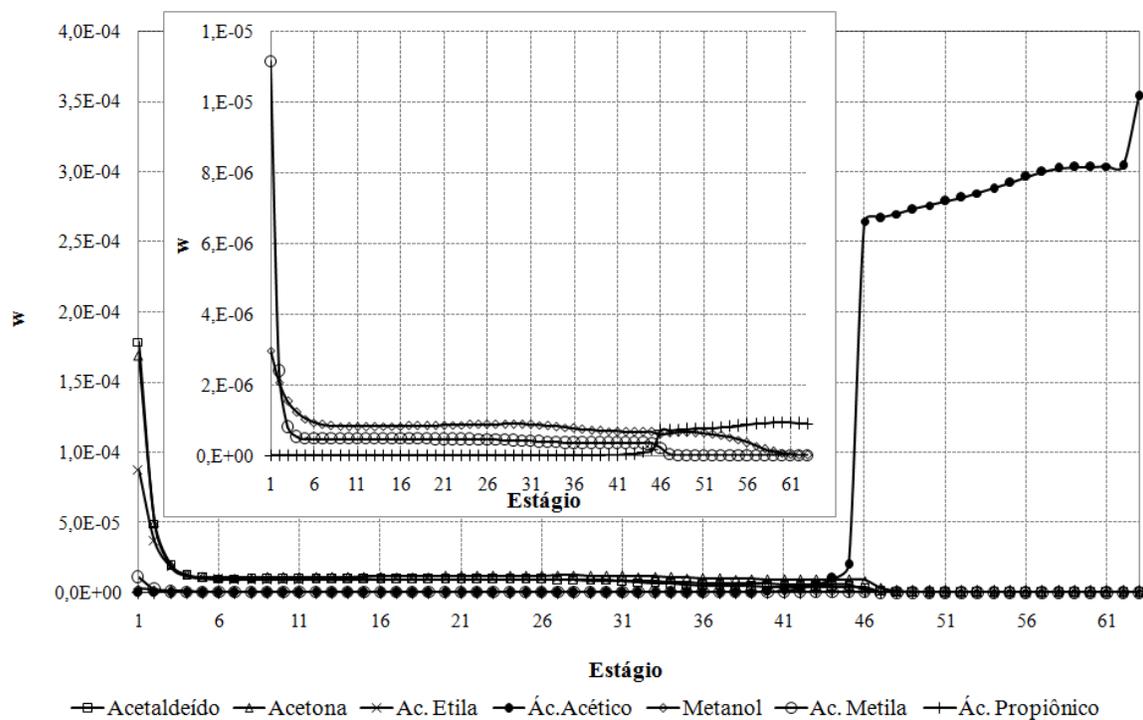


Figura 68. Perfil de Composição de voláteis e ácidos orgânicos na fase líquida - Coluna BB₁

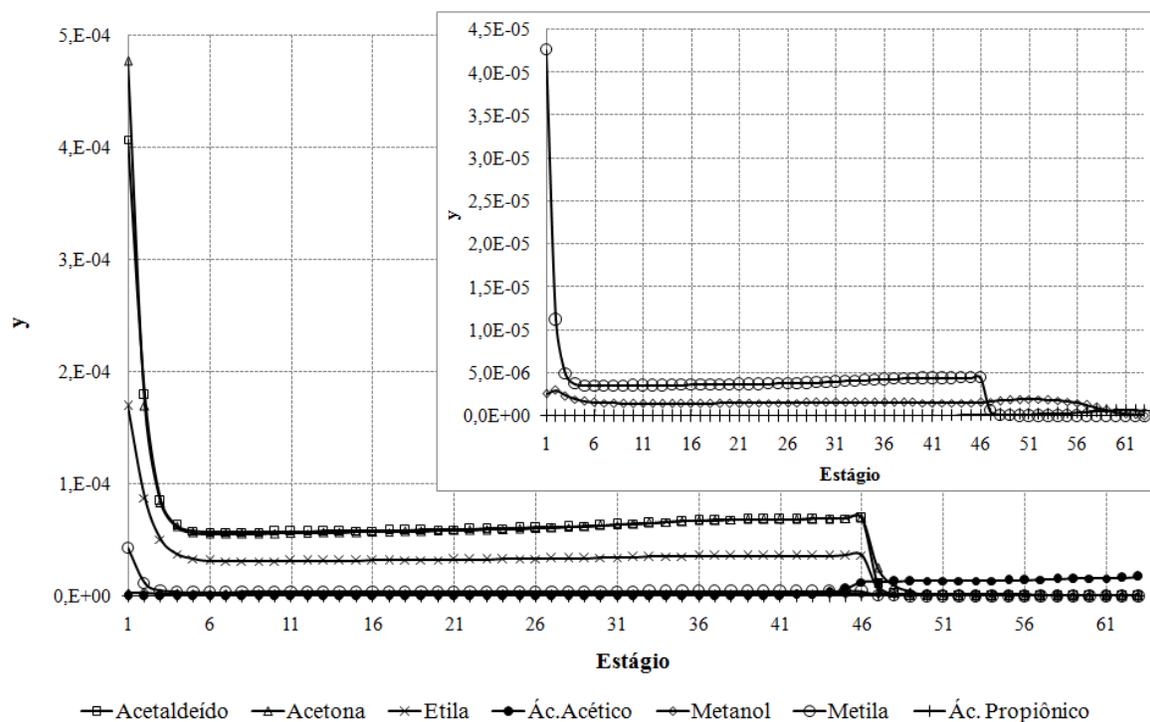


Figura 69. Perfil de Composição de voláteis e ácidos orgânicos na fase vapor - Coluna BB₁

A análise das Figuras 66 e 67, esclarece, mais uma vez, o fenômeno explicado no Capítulo 3. A base da coluna B é uma região rica em etanol, devido à alimentação da flegma. Assim, a volatilidade dos álcoois superiores, em especial a do álcool isoamílico, diminui, fazendo com que eles se concentrem na fase líquida (Figura 66). Já na coluna B₁, ocorre o processo contrário; o líquido descendente possui concentração cada vez maior de água, aumentando a volatilidade desses componentes, e fazendo com que eles se concentrem na fase vapor (Figura 67). Essa situação deixa claro a formação de uma região de acúmulo de álcoois superiores no interior da coluna, justificando a necessidade de uma corrente de retirada lateral.

5.6 Comparação das Alternativas e Padrão de Qualidade do Álcool Obtido

Como já mencionado, a Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), estabelece o padrão de qualidade exigido para o álcool hidratado carburante, apresentado na Tabela 1. Além desse, há a regulamentação de outros tipos de álcool de pureza mais elevada, como os álcoois hidratados definidos pela Copersucar S/A (COPERSUCAR *apud.* BATISTA, 2008) e o álcool neutro, definido pela Usina Açucareira Ester S/A (USINA ESTER *apud.* BATISTA, 2008). O álcool hidratado produzido pela Usina Ester (álcool neutro) é um produto mais puro e odor neutro, utilizado para consumo humano em indústrias de cosméticos, bebidas, produtos farmacêuticos, entre outros.

Os álcoois padrão H1 e H2 da Copersucar possuem padrões de qualidade superiores pois têm níveis mais exigentes de alguns contaminantes, além de levar em consideração a presença de outros contaminantes como o cicloexano ou etileno glicol, que poderiam contaminar o álcool hidratado, uma vez que em usinas produtoras de álcoois hidratado e anidro, as correntes de subprodutos das instalações de desidratação são geralmente recicladas para as colunas de hidratado.

A Tabela 49 apresenta uma comparação entre os padrões definidos para esses diversos tipos de álcool, com a qualidade do álcool obtido pelas simulações realizadas neste trabalho.

Tabela 49. Comparação dos padrões de qualidade de álcool hidratado

Característica	Unidade	ANP	Copersucar Usina Ester Convencional			Duplo Efeito Tradicional			Duplo Efeito Adaptado
		AEHC	H1	H2	Neutro	Álcool Hidratado	Álcool Hidratado AP	Álcool Hidratado BP	Álcool Hidratado
Teor Alcoólico	% massa	92,5 a 93,8	92,8	93,8	94	93	93	93	93
Acidez Total	mg ác. acético/L	30	20	10	10	106 ¹	64 ¹	70 ¹	106 ¹
Massa Específica a 20 °C	kg/m ³	807,6 a 811	-	-	807,1	818,8	816,5	816,4	816,4
Massa Específica a 20 °C (base livre CO ₂) ²	kg/m ³	-	-	-	-	817,2	815,4	815,3	815,2
Teor de metanol, máx.	mg/L	-	40	20	10	2	2,1	2,5	2,4
Teor de metanol, máx.	% vol	1	-	-	-	0,013	0,008	0,008	0,012
Acetaldeído, máx.	mg/L	-	50	10	5	132	127	137	143
Acetona, máx.	mg/L	-	-	-	2	127	125	136	135
Acetato de Etila, máx.	mg/L	-	120	80	5	65	63	68	70
Isopropanol, máx.	mg/L	-	20	5	-	8,8	8,6	9,4	9,4
Propanol, máx.	mg/L	-	180	-	-	256	15	277	273
Butanol, máx.	mg/L	-	10	-	-	0,018	3,3.10 ⁻⁵	0,13	1,8.10 ⁻³
Isobutanol, máx.	mg/L	-	120	-	-	176	0,07	0,07	0,05
Álcool Isoamílico, máx.	mg/L	-	200	-	-	0,014	8.10 ⁻⁵	0,229	1,5.10 ⁻³
Alcoóis Superiores, máx.	mg/L	-	400	50	5	447	31	304	284
Teor de SO ₂	mg/kg	-	-	-	-	145	119	119	180

¹ Acidez total foi medida a partir da concentração de SO₂, utilizando o número de equivalente de ácido acético.

² Massa específica a 20 °C calculada desconsiderando o CO₂.

A massa específica apresentada na Tabela 49 foi o valor obtido pelo simulador *Aspen Plus*. Pode-se observar que ele está acima dos valores estabelecidos pela ANP. Para verificar a influência dos minoritários nesse parâmetro, calculou-se a massa específica do álcool hidratado considerando-o uma mistura ideal composta por 93 % em massa de etanol e 7 % de água. Foram utilizados os valores de densidade a 20 °C presentes no simulador (790,4 kg/m³ para o etanol e 996,5 kg/m³ para a água) e o valor obtido para massa específica foi 801,9 kg/m³. Ainda, utilizando os valores de densidade encontrados na literatura (789,34 kg/m³ para o etanol e 998,2 kg/m³ para a água)(PERRY et al., 1997), a massa específica calculada foi de 800,8 kg/m³. Também foi calculada a massa específica apenas sem o dióxido de carbono, e o valor está apresentado na Tabela 49.

Nota-se que a exclusão dos componentes minoritários, mesmo com dados do próprio simulador, geram valores abaixo do limite estabelecido pela ANP. Com isso, percebe-se que a diferença nos valores se deve, provavelmente, pela presença dos compostos minoritários e pelos métodos de cálculo do simulador. No entanto, a composição dos álcoois hidratados, calculada diretamente pelo *software*, está dentro da especificação em todos os casos.

A acidez total do álcool nas resoluções é expressa em ácido acético. No entanto, como esse componente é um composto pesado nesse sistema, na destilação alcoólica ele sai pela base da coluna, nas correntes de vinhaça e flegmaça e, portanto, não está presente no álcool hidratado. Acredita-se que a acidez do álcool seja proveniente de ácidos mais voláteis, como o ácido sulfuroso e o ácido carbônico. Por esse motivo, a acidez total do álcool hidratado foi calculada, nesse trabalho, em mg H₂SO₃/L e com esse valor obteve-se o equivalente em ácido acético, através das seguintes relações:

$$(NV)_{\text{ác.acético}} = (NV)_{\text{ác.sulfuroso}} \quad (54)$$

$$(n.k)_{\text{ác.acético}} = (n.k)_{\text{ác.sulfuroso}} \quad (55)$$

onde N é a normalidade, n o número de moles, k a valência do composto e V o volume, em litros. De acordo com BACCAN et al. (2001), o ácido sulfuroso se dissocia segundo as seguintes reações:



sendo $k_1 = 1,3 \cdot 10^{-2}$ e $k_2 = 6,3 \cdot 10^{-8}$. Como a segunda constante de dissociação é muito menor que a primeira, considerou-se que, no pH do álcool, o ácido sulfuroso tem apenas um hidrogênio ionizado. Assim, o número de moles de ácido sulfuroso no produto é equivalente ao número de moles de ácido acético e, assim, a sua concentração (C , em mg/L) é dada pela equação (56).

$$C = \frac{n \cdot MM_{\text{ác.acético}}}{V_{\text{destilado}}} \quad (56)$$

Com isso, chegou-se nos valores apresentados na Tabela 49. Comparando-se esses valores com o exigido pela ANP, percebe-se que ele está acima do permitido. A fim de controlar esse requisito pode-se controlar a presença de SO_2 no vinho, melhorar a degasagem (o que implicaria em maior perda de etanol) ou controlar a acidez do destilado através da adição de hidróxido de sódio em bandejas próximas ao topo da coluna, sendo este último um procedimento usualmente adotado nas usinas.

Em relação aos álcoois com padrões de qualidade superiores (padrões H1 e H2 da Copersucar e padrão álcool neutro da Usina Ester), o álcool produzido não atende a diversos requisitos, sendo necessárias etapas adicionais para que o mesmo atenda esses padrões mais superiores.

Além disso, percebe-se uma variação grande entre os álcoois hidratados obtidos nas simulações, principalmente em relação aos álcoois superiores. Como foi visto nas simulações ao longo deste trabalho, conforme as condições operacionais são alteradas, o perfil desses componentes se modifica, sendo deslocado mais para cima ou para baixo da coluna, dependendo da situação. Assim, uma vez que as condições construtivas, como a bandeja de retirada de óleo fúsel, são as mesmas em todas as simulações, os álcoois superiores foram ora mais deslocados para o topo, ora para a corrente de óleo fúsel, sendo, em algumas situações, também deslocados mais para a base da coluna, como no caso do isobutanol na integração em duplo efeito adaptado.

Do ponto de vista de álcool combustível, portanto, não é possível definir qual dos produtos apresenta melhores características apenas com base nos dados da Tabela 49. Para isso, é necessário observar os parâmetros estudados neste trabalho. A Tabela 50 sintetiza os principais resultados apresentados nas seções anteriores.

Tabela 50. Comparação dos álcoois hidratados obtidos

	Convencional		Duplo Efeito Tradicional		Duplo Efeito Adaptado
	Com CO ₂	Sem CO ₂	Com CO ₂	Sem CO ₂	
Consumo específico de vapor (<i>kg vapor/ L hidratado</i>)	2,151	2,051	0,995	0,906	1,431
Recuperação de etanol (%)	99,21	99,71	99,26	99,72	99,26
Fator de Purificação	1,844	6,363	2,692 ¹	8,646 ¹	2,32
			2,592 ²	7,587 ²	

¹ Coluna AP ² Coluna BP

Apesar de ter apresentado maior redução no consumo específico de vapor, a diferença de temperatura entre o álcool hidratado da coluna de alta pressão e a vinhaça da coluna sob vácuo na configuração tradicional foi de apenas 5°C, o que exige um trocador de calor com dimensões muito grandes, enquanto que, no modelo adaptado, esta diferença foi de 14,3 °C. Além disso, nesta simulação, a pressão na coluna sob vácuo foi um pouco superior, necessitando de colunas com menores diâmetros. Ambas as configurações apresentaram a mesma recuperação do etanol alimentado ao processo, sendo este valor ligeiramente superior ao valor na configuração convencional. Em relação ao fator de purificação, novamente ambos os modelos de integração térmica produziram álcool hidratado mais puro do que a simulação convencional, sendo que a integração adaptada apresentou valor levemente inferior.

Capítulo 6 Conclusões e Sugestões para trabalhos futuros

Com a finalidade de checar se os resultados obtidos no simulador são confiáveis, foram coletadas amostras de produtos e subprodutos de três usinas brasileiras, e estas foram analisadas por cromatografia gasosa a fim de determinar a sua composição. As configurações encontradas nestas usinas foram simuladas utilizando o *software* comercial *Aspen Plus*, e os resultados obtidos no simulador foram comparados com as amostras coletadas. De uma maneira geral, o simulador comercial *Aspen Plus* conseguiu reproduzir satisfatoriamente o processo de destilação alcoólica industrial, pelo menos do ponto de vista qualitativo. Industrialmente, muitas variáveis necessárias na simulação não são controladas precisamente, o que dificultou a validação. Observou-se que as maiores diferenças entre os valores experimentais e os resultados gerados pelo simulador estão relacionadas à falta de informações completas sobre o processo. Além disso, foi possível observar que o modelo termodinâmico adotado (NRTL-HOC) representou devidamente o sistema.

Foram estudadas duas configurações de colunas com integração térmica em duplo efeito: tradicional e adaptada. Ambas baseiam-se na diferença de pressão entre as colunas, de forma que o calor gerado na condensação do produto de topo da primeira coluna possa ser usado como energia de entrada na segunda coluna. As duas configurações desempenharam devidamente suas funções, com redução no consumo específico de vapor significativo e produção de um álcool hidratado dentro das especificações. Na integração em duplo efeito tradicional, o consumo específico de vapor foi 0,995 kg vapor/L hidratado, o que corresponde a uma redução de, aproximadamente, 54 %, quando comparado ao processo convencional. Já a configuração sugerida por Marquini (2007) apresentou um consumo específico de vapor de 1,431 kg vapor/L hidratado, representando uma diminuição de cerca de 33 % de consumo de vapor.

Estas condições foram alcançadas após a otimização dos processos. No caso da configuração tradicional, foi realizado um estudo variando a proporção de vinho que alimenta as colunas, concluindo-se que a condição ótima ocorre quando 38 % do vinho é alimentado à primeira coluna. Já para a configuração em duplo efeito adaptado, a otimização foi realizada a partir do planejamento experimental, através do qual estudou-se

a influência de cinco variáveis independentes: número de bandejas das colunas A, B e B₁, bandeja de retirada de óleo fúsel e proporção de vinho₁ x vinho₂. Apenas o número de bandejas da coluna B e a proporção de vinho foram estatisticamente significativas. Por isso, foi realizado um delineamento composto central rotacional com estas duas variáveis, chegando à conclusão que a situação ótima ocorre com 22 bandejas na coluna A, 44 na coluna B e 18 na coluna B₁. Ainda, óleo fúsel deve ser retirado na bandeja 44 e 66 % do vinho deve ser alimentado à coluna A. Este método de otimização pode ser considerado satisfatório, uma vez que as simulações realizadas na faixa ótima determinada apresentaram, de fato, valores menores de consumo energético, bem como valores de fator de purificação e recuperação de etanol elevados e teor de etanol na flegmaça dentro da especificação. Ainda, os dados de consumo específico de vapor gerado pelo modelo matemático fornecido pelo programa *Statistica* correspondeu aos valores obtidos nas simulações.

A integração térmica tradicional foi mais eficiente em termos de economia de energia, uma vez que esta apresentou uma maior redução no consumo específico de vapor. No entanto, no modelo adaptado, a diferença de temperatura entre o produto de topo da primeira coluna e o produto de fundo da segunda coluna é maior, exigindo um trocador de calor com menores dimensões. Ainda, nesta configuração, o diâmetro da coluna pode ser menor, uma vez que o vácuo é ligeiramente inferior. Em relação à recuperação de etanol e fator de purificação, as configurações apresentaram valores semelhantes e satisfatórios.

Sendo assim, para o caso de uma adaptação das colunas já existentes em uma usina, a configuração em duplo efeito adaptado seria, a princípio, mais propícia, pois é necessário menos adequações no processo, uma vez que apenas a coluna BB₁ precisa ser alterada, enquanto que no modelo tradicional, ambas as colunas necessitam de modificações. No entanto, é necessário calcular o custo de implementação dos equipamentos, para então, concluir se o menor consumo específico de vapor da integração tradicional justifica o investimento. Este cálculo é ainda mais fundamental para o caso de instalação de uma nova usina.

Além disso, foi possível perceber que, em ambas as configurações, há uma queda acentuada na temperatura no condensador devido à presença do dióxido de carbono, tornando difícil a troca térmica com a água a temperatura ambiente e exigindo,

principalmente em dias quentes, um sistema de refrigeração de água. No entanto, como os parâmetros de equilíbrio entre o dióxido de carbono e todos os outros componentes utilizados nestas simulações foram obtidos através da predição pelo modelo UNIFAC, é necessário considerar que o equilíbrio do sistema pode não estar bem representado, de forma que esta queda de temperatura pode estar superestimada.

Assim, a configuração em duplo efeito tradicional foi estudada considerando um vinho com e sem dióxido de carbono, e para a configuração adaptada, realizou-se uma série de simulações retirando, em cada caso, componentes de uma determinada classe. Em relação aos álcoois superiores e ao dióxido de carbono, notou-se que quando estes não estão presentes no processo, o consumo de vapor reduz de forma acentuada, e, portanto, tais compostos devem necessariamente ser considerados em estudos e pesquisas sobre esse tema. Ainda, todas as simulações realizadas esclareceram o fenômeno envolvendo a mudança brusca de volatilidade dos álcoois superiores ao longo da coluna, de forma que foi possível compreender a obrigatoriedade da retirada de uma corrente lateral.

Além disso, pode-se concluir que o simulador escolhido desempenhou devidamente sua função, uma vez que, apesar de haver, para alguns casos, a necessidade de alterar lentamente determinados valores, a convergência foi obtida em todas as simulações.

Em continuidade a este trabalho, sugere-se a investigação de colunas de destilação para produção de álcoois especiais com baixos níveis de contaminantes, como o álcool neutro.

Além disso, tendo em vista as dificuldades encontradas na validação do simulador, seria interessante realizar um estudo mais aprofundado nas usinas a fim de obter o maior conhecimento possível de todo o processo, diminuindo as fontes de erros. Como alternativa, tem-se a possibilidade de estudar a destilação alcoólica em uma unidade piloto bem instrumentada.

Por fim, estudar apropriadamente o equilíbrio de fases dos componentes do vinho envolvendo o dióxido de carbono seria uma possibilidade para melhor compreender o processo e diminuir as dúvidas a respeito da influência deste componente, principalmente na temperatura de topo das colunas.

Referências Bibliográficas

AMEZAGA, S. A. Equilibrio Líquido Vapor de Sistemas Binarios Formados por el Acido Propionico y los Alcoholes Metanol, Etanol, n-Propanol, Isopropanol, n-Butanol, Isobutanol, Butanol Secundario y Butanol Terciário a 760 mm. **Anales de Química**, 71, 1975a.

AMEZAGA, S. A. Equilibrio Líquido Vapor En Sistemas Binarios Formados por el Acido Propionico com el Agua y los Alcoholes n-Amilico, Isoamílico, Amilico Secundário, Amilico Terciario y n-Hexanol a 760 mm. **Anales de Química**, 71, 1975b.

AMORIM, H. V. de. **Seleção de leveduras tolerantes em processos de fermentação com alto teor alcoólico visando à redução de vinhaça e economia de energia**. Programa Inovação Tecnológica em Pequenas Empresas. Processo FAPESP N° 2009/52427-2, jul/2009.

ANP – Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/?id=470>>. Acesso em 13 de julho de 2011.

ASPEN TECHNOLOGY. Disponível em: <<http://www.aspentech.com/core/aspentech-plus.aspx>>. Acesso em 23 de janeiro de 2012.

AUCEJO, A.; BURGUET, M.C.; MONTÓN, J.B.; MUÑOZ, R.; SANCHOTELLO, M.; VÁZQUEZ, M.I. Vapor-Liquid-Equilibria for Systems of 1-Butanol with 2-Methyl-1-butanol, 3-Methyl-1-butanol, 2-Methyl-2-butanol, and 3-Methyl-2-butanol at 30 and 100 Kpa. **Journal of Chemical and Engineering Data**, Washington, v. 39, n. 2, p. 271-274, 1994a.

AUCEJO, A.; BURGUET, M.C.; MONTÓN, J.B.; MUÑOZ, R.; SANCHOTELLO, M.; VÁZQUEZ, M.I. Isothermal Vapor-Liquid-Equilibria of 1-Pentanol with 2-Methyl-1-butanol, 2-Methyl-2-butanol, and 3-Methyl-2-butanol. **Journal of Chemical and Engineering Data**, Washington, v. 39, n. 3, p. 578-580, 1994b.

BACCAN, N., ANDRADE, J. C. de, GODINHO, O. E. S., BARONE, J. S. **Química Analítica Quantitativa Elementar**, 3.ed., São Paulo, 2001.

BATISTA, E. A. C. **Simulação e Integração Térmica SRV em Colunas de Destilação Extrativa**. 113 f. Tese (Mestrado em Engenharia de Alimentos) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Departamento de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1995.

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

BATISTA, F. R. M. e MEIRELLES, A. J. A. Computer simulation applied to studying continuous spirit distillation and product quality control. **Food Control**, 22, p. 1592-1603, 2011.

BITENCOURT, R. **Governo anuncia redução do percentual de álcool na gasolina para 20%**. Disponível em: <<http://economia.uol.com.br/ultimas-noticias/valor/2011/08/29/governo-anuncia-reducao-o-percentual-de-alcool-na-gasolina-para-20.jhtm>>. Acesso em 28 de setembro de 2011.

BLACKADDER, D. A., NEDDERMAN, R. M. **A Handbook of Unit Operations**. London: Academic Press Inc, 276 p, 1982.

BNDES; CGEE – Banco Nacional do Desenvolvimento Econômico e Social; Centro de Gestão e Estudos Estratégicos (Coord.). **Bioetanol de cana-de-açúcar: energia para o desenvolvimento sustentável**. Rio de Janeiro: BNDES, 2008.

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, 2000.

BOX, G. E. P., HUNTER, W. G., HUNTER, J. S. **Statistics for experimenters: An introduction to designs, data analysis and model building**. Wiley, New York, 1978.

BRASIL. **Economia – Matriz Energética: Etanol**. Disponível em: <<http://www.brasil.gov.br/sobre/economia/matriz-energetica/etanol>>. Acesso em: 23 de janeiro de 2012.

BRUNJES, A.S.; BOGART, M. J. P. Vapor-Liquid Equilibria for Commercially Important Systems of Organic Solvents: The Binary Systems Ethanol-n-Butanol, Acetone-Water and Isopropanol-Water. **Industrial and Engineering Chemistry**, Washington, v. 35, n. 2, p. 255-260, 1943.

CAI, J., CUI, X., ZHANG, Y., LI, R. AND FENG, T. J. Vapor-Liquid Equilibrium and Liquid-Liquid Equilibrium of Methyl Acetate + Methanol + 1-Ethyl-3-methylimidazolium Acetate. **Journal of Chemical and Engineering Data**, 56, 282-287 (2011).

CARDOSO, D.R., LIMA-NETO, B.S., FRANCO, D.W., NASCIMENTO, R.F. Influência do Material do Destilador na Composição Química das Aguardentes de Cana – Parte II. **Química Nova**, 26(2), 165. 2003.

CARVALHO, L. C. C. A visão do setor sucroalcooleiro. In: **Perspectivas do Álcool Combustível no Brasil**. Seminário, USP – Instituto de Eletrotécnica e Energia, São Paulo, 1995.

CAVALCANTE, H. P. M. Aspectos Jurídicos Relativos ao Etanol Brasileiro e as Barreiras Não-tarifárias à sua Importação. **Direito e Energia**. Ano II – v. 2. ISSN 2175-6198, jan-jul/2010.

CHENG, H. C., LUYBEN, W. L. Heat-integrated Distillation Columns for Ternary Separations. **Industrial and Engineering Chemistry, Process Design and Development**, Pennsylvania, v. 24, No. 3, p. 707-713, 1985.

CNI – Confederação Nacional da Indústria. Matriz Energética: Cenários, Oportunidades e Desafios. Brasília, 2007.

COGEN – Associação da Indústria de Cogeração de Energia. Disponível em: <<http://www.cogen.com.br/>>. Acesso em: 23 de janeiro de 2012.

CONAB – Companhia Nacional de Abastecimento. Disponível em: <<http://www.conab.gov.br/>>. Acesso em: 23 de janeiro de 2012.

COPERSUCAR. Álcool Etílico – Padrões de qualidade. Disponível em <http://www.copersucar.com.br/produtos/por/alcool_etilico.asp>. Acesso em: 2 de outubro de 2006.

DALMOLIN, I., SKOVROINSKI, E., BIASI, A., CORAZZA, M. L., DARIVA, C., VLADIMIR OLIVEIRA, J. Solubility of carbon dioxide in binary and ternary mixtures with ethanol and water. **Fluid Phase Equilibria**, 245, 193 – 200, 2006.

DECLoux, M., COUSTEL, J. Simulation of a neutral production plant using beer distillation. **International Sugar Journal**, v. 107, n. 1283, 2005.

DIAS, T. P. V. B. **Equilíbrio Líquido-Vapor de Misturas de Álcoois Superiores contendo 2-propanol, 2-metil-1-propanol e 3-metil-1-propanol**. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Departamento de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2011.

ENGELIEN, H. K., SKOGESTAD, S. Multi-effect Distillation Applied to an Industrial Case Study. **Chemical Engineering and Processing**, Norway, v. 44, p. 819-826, 2005.

FERNANDES, A. C. **Cálculos na agroindústria de cana-de-açúcar**. 2.ed. Piracicaba, STAB – Sociedade dos Técnicos Açucareiros e Alcooleiros do Brasil, 2003.

GAISER, M., BELL, G. M., LIM, A. W. Computer simulation of a continuous whisky still. **Journal of Food Engineering**, v. 51 (1), p. 27 – 31, 2002.

GAO, D., ZHU, D., SUN, H., ZHANG, L., CHEN, H., AND SI, J. J. Isobaric Vapor-Liquid Equilibria for Binary and Ternary Mixtures of Methanol, Ethanoic Acid and Propanoic Acid. **Journal of Chemical and Engineering Data**, 55, 4002-4009, 2010a.

GAO, D., ZHU, D., ZHANG, L., GUAN, H., SUN, H. CHEN, H., AND SI, J. J. Isobaric Vapor-Liquid Equilibria for Binary and ternary Mixtures of Propanal, Propanol, and Propanoic Acid. **Journal of Chemical and Engineering Data**, 55, 5887-5895, 2010b.

GEANKOPLIS, C. J. **Transport Processes and Separation Process Principles (Includes Unit Operations)**. 4th Ed. United States: Prentice Hall, 2003.

GMEHLING, J.; ONKEN, U. **Vapor-liquid equilibrium data collection**. Frankfurt: Dechema, 1981.

GRUPO VIKA CONTROLS. Disponível em: <<http://vikacontrols.com.br/web/index.php>>. Acesso em 01 de fevereiro de 2012.

GUTIERREZ, L. E. **Efeito da adição de sulfito sobre a produção de álcoois superiores durante a fermentação alcoólica.** An. ESALQ, Piracicaba, 45 (parte 2), 359 -368, 1988.

HAYDEN, J. G., O'CONNELL, J. P. A Generalized Method for Predicting Second Virial Coefficients. **Industrial and Engineering Chemistry, Process Design and Development**, Florida, v. 14, No. 3, p. 209-216, 1975.

HAYPEK, E. SILVA, L. H. M., BATISTA, E., MARQUES, D. S., MEIRELLES, M. A. A., MEIRELLES, A. J. A. Recovery of aroma compounds from orange essential oil. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 17, p. 705 – 712, 2000.

HELLWIG, L. R.; WINKLE, M. V. Vapor-Liquid Equilibria for Ethyl Alcohol Binary Systems. **Industrial and Engineering Chemistry**, Washington, v. 45, n. 3, p. 624-629, 1953.

HILL, W. D.; WINKLE, M. V. Vapor-Liquid Equilibria in Methanol Binary Systems: Methanol-Propanol, Methanol-Butanol, and Methanol-Pentanol. **Industrial and Engineering Chemistry**, Washington, v. 44, n. 1, p. 205-210, 1952.

JANA, A. K. Heat integrated distillation operation. **Applied Energy**, India, v. 87, p. 1477 – 1494, 2010.

KISS, A. A. Separative reactors for integrated production of bioethanol and biodiesel. **Computers and Chemical Engineering**. V. 34, p. 812 – 820, 2010.

KISTER, H. Z. **Distillation Design**. United States: McGraw-Hill, Inc.. 710 p, 1992.

LEE, M., HSIAO, C., LIN, H. Isothermal vapor-liquid equilibria for mixtures of methyl *tert*-butyl ether, methyl acetate and ethyl acetate. **Fluid Phase Equilibria**, 137, 193 – 207, 1997.

LEU, A., ROBINSON, D. B. Vapor-Liquid Equilibrium for Four Binary Systems. **Journal of Chemical and Engineering Data**, 44, 398-400, 1999.

LLADOSA, E.; MONTÓN, J. B.; BURGUET, M. C.; MUÑOZ, R. Vapor-liquid equilibria in the ternary system dipropyl ether plus 1-propanol plus 1-pentanol and the binary systems

dipropyl ether plus 1-pentanol, 1-propanol plus 1-pentanol at 101.3 kPa. **Fluid Phase Equilibria**, Amsterdam, v. 247, n. 1-2, p. 175-181, 2006.

MADSON, P. W. Ethanol distillation: the fundamentals. In: Jacques, K. A., Lyons, T. P. Kelsall, D. R. (Eds.), **The Alcohol Textbook**, 4th Ed. United Kingdom: Nottingham University Press, 2003.

MARQUINI, M. F. **Análise de um Sistema Industrial de Colunas de Destilação**. 112 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2007.

MARQUINI, M. F., MARIANI, D. C., MEIRELLES, A. J. A., SANTOS, O. A. A., JORGE, L. M. M. Simulação e Análise de um Sistema Industrial de Colunas de Destilação de Etanol. **Acta Scientiarum. Technology**, v. 29, n. 1, p. 23-28, 2007.

MDIC - Ministério do Desenvolvimento, Indústria e Comércio Exterior. Disponível em: <<http://www.mdic.gov.br/>>. Acesso em: 28 de setembro de 2011.

MEIRELLES, A. J. A. **Expansão da Produção de Bioetanol e Melhoria Tecnológica da Destilação Alcoólica**. In: WORKSHOP “PRODUÇÃO DE ETANOL” – Escola de Engenharia de Lorena/Universidade de São Paulo, 2006.

MELONI, G. **L’Industria dell’Alcole II processi e impianti di produzioni e transdormazione**, Milano-Italy, Copyright, 1953.

MENEZES, T. J. B. **Etanol, o combustível do Brasil**. Editora Agronômica Ceres Ltda, São Paulo, 1980.

MITCHELL, M. **Engauge Digitizer – Digitizing software**. Disponível em: <<http://digitizer.sourceforge.net/>>. Acesso em: 28 de março de 2011.

MIYAMOTO, S., NAKAMURA, S., IWAI, Y., ARAI, Y. Measurement of Isothermal Vapor-Liquid Equilibria for Monocarboxylic Acid + Monocarboxylic Acid Binary Systems with a Flow-Type Apparatus. **Journal of Chemical and Engineering Data**, 46, 405-409, 2001a.

MIYAMOTO, S., NAKAMURA, S., IWAI, Y., ARAI, Y. Measurement of Isothermal Vapor-Liquid Equilibria for Binary and Ternary Systems Containing Monocarboxylic Acid. **Journal of Chemical and Engineering Data**, 46, 1225 – 1230, 2001b.

MME – Ministério de Minas e Energia. Disponível em: < <http://www.mme.gov.br/mme>>. Acesso em: 23 de janeiro de 2012.

MOHSEN-NIA, M.; MEMARZADEH, M. R. Isobaric (vapour plus liquid) equilibria for the (1-propanol+1-butanol) binary mixture at (53.3 and 91.3) kPa. **Journal of Chemical Thermodynamics**, London, v. 42, n. 6, p. 792-796, 2010.

MUÑOZ, L. A. L, KRÄHENBÜHL, M. A. Isobaric Vapor Liquid Equilibrium (VLE) Data of the Systems *n*-Butanol + Butyric Acid and *n*-Butanol + Acetic Acid. **Journal of Chemical and Engineering Data**, 46, 120 – 124, 2001.

MUÑOZ, R., MONTÓN, J. B., BURGNET, M. C., de La TORRE, J. Phase equilibria in the ternary system isobutyl alcohol + isobutyl acetate + 1-hexanol and the binary systems isobutyl alcohol + 1-hexanol, isobutyl acetate + 1-hexanol at 101,3 kPa. **Fluid Phase Equilibria**, 235, 64 – 71, 2005.

NAVARRO-ESPINOSA, I. R., CARDONA, C. A., LÓPEZ, J. A. Experimental measurements of vapor-liquid equilibria at low pressure: Systems containing alcohols, esters and organic acids. **Fluid Phase Equilibria**, 287, 141-145 (2010).

OLIVEIRA, E. S. **Características Fermentativas, Formação de Compostos Voláteis e Qualidade da Aguardente de Cana obtida por Linhagens de Leveduras Isoladas de Destilarias Artesanais**. Dissertação (Doutorado em Tecnologia de Alimentos) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas. Campinas, 2001.

OMEL Bombas e Compressores Ltda. Disponível em: <<http://www.omel.com.br/home.php>>. Acesso em 01 de fevereiro de 2012.

ORTEGA, J., SUSIAL, P., ALFONSO, C. Vapor-Liquid Equilibrium Measurements at 101,32 kPa for Binary Mixtures of Methyl Acetate + Ethanol or 1-Propanol. **Journal of Chemical and Engineering Data**, 35, 350-352, 1990.

ORTEGA, J., SUSIAL, P. Vapor-Liquid Equilibria Behavior of Methyl Esters and Propan-2-ol at 74.66, 101.32 and 127.99 kPa. **Journal of Chemical Engineering of Japan**, 26, n. 3, 1993.

ORTEGA, J., HERNANDEZ, P. Isobaric Vapor-Liquid equilibria for methyl esters + butan-2-ol at different pressures. **Fluid Phase Equilibria**, 118, 249-270, 1996.

PAES, A. T. Por Dentro da Estatística. **Educação Continuada em Saúde**, 6 (3 Pt. 2), p. 107-108, 2008.

PARRO, J. E. A visão do setor automobilístico. In: **Perspectivas do Álcool Combustível no Brasil**. Seminário, USP – Instituto de Eletrotécnica e Energia, São Paulo, 1995.

PERALTA-ZAMORA, P.; MORAIS, J. L.; NAGATA, N. Por que otimização multivariada? **Engenharia Sanitária e Ambiental**. v.10, n.2, p.106-110, 2005.

PEREIRA-FILHO, E. R., POPPI, R. J.; ARRUDA, M. A. Z. Employment of factorial design for optimization of pirolisys and atomization temperatures for Al, Cd, Mo and Pb determination by ETAAS. **Química Nova**. v. 25, n. 2, p.246-253, 2002.

PERRY, R. H., GREEN, D. W., MALONEY, J. O. **Perry's Chemical Engineers' Handbook**. 7th. Ed. United States: McGraw-Hill, Inc., 1997.

PRAUSNITZ, J. M., LICHTENTHALER, R., N., AZEVEDO, E. G. **Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria**. Prentice Hall PTR, Nem Jersey, 1999.

PULZATTO, M. E., SERRA, G. E. Ação do enxofre na clarificação do caldo de cana por sulfo-defecação. **STAB**. v. 14, n. 4, 1996.

REID, R. C., PRAUSNITZ, J. M., POLING, B. E. **The Properties of Gases and Liquids**. 4^a Ed. United States: McGraw-Hill, Inc., 741 p, 1987.

RESA, J.M.; GONZÁLEZ, C.; GOENAGA, J.M. Density, refractive index, speed of sound at 298.15 K, and vapor-liquid equilibria at 101.3 kPa for binary mixtures of methanol plus 2-methyl-1-butanol and ethanol plus 2-methyl-1-butanol. **Journal of Chemical and Engineering Data**, Washington, v.50, n. 5, p. 1570-1575, 2005.

RESA, J.M.; GONZÁLEZ, C.; GOENAGA, J.M. Density, refractive index, speed of sound at 298.15 K, and vapor-liquid equilibria at 101.3 kPa for binary mixtures of propanol+2-methyl-1-butanol and propanol+3-methyl-1-butanol. **Journal of Chemical and Engineering Data**, Washington, v. 51, n. 1, p. 73-78, 2006.

RESA, J. M.; GOENAGA, J. M.; IGLESIAS, M. Vapor-liquid equilibria at 101.3 kPa for binary mixtures containing 2-methyl-1-propanol+2-methyl-1-butanol, 2-methyl-1-propanol+3-methyl-1-butanol, and 2-methyl-1-propanol+1-pentanol. **Journal of Chemical and Engineering Data**, Washington, v. 51, n. 5, p. 1892-1895, 2006.

RESA, J. M., GONZÁLEZ, C. JUEZ, M., LANDALUCE, S. O. Density, refractive index and speed of sound for mixtures of ethyl acetate with 2-butanol and 3-methyl-1-butanol. Vapor-liquid equilibrium of the ethyl acetate + 3-methyl-1-butanol system. **Fluid Phase Equilibria** 217, 175 -180, 2004a.

RESA, J. M., GONZÁLEZ, C., GOENAGA, J. M., IGLESIAS, M. J. Density, Refractive Index, and Speed of Sound at 298,15 K and Vapor-Liquid Equilibria at 101,3 kPa for Binary Mixtures of Ethyl Acetate + 1-Pentanol and Ethanol + 2-Methyl-1-propanol. **Journal of Chemical and Engineering Data**, 49, 804-808, 2004b.

RESA, J. M., GOENAGA, J. M., LANZ J. Vapor-Liquid Equilibrium of Binary Mixtures Containing Ethyl Acetate + 2-Methyl-1-propanol and Ethyl acetate + 2-Methyl-1-butanol at 101,3 kPa. **Journal of Chemical and Engineering Data**, 51, 595-598, 2006.

RODRIGUES, M. I., IEMMA, A. F. **Planejamento de experimentos e otimização de processo: uma estratégia seqüencial de planejamento**. 1ª Ed. Campinas, SP: Casa do Pão, 2005.

RUSSELL, I. Understanding yeast fundamentals. In: Jacques, K. A., Lyons, T. P. Kelsall, D. R. (Eds.), **The Alcohol Textbook**, 4th Ed. United Kingdom: Nottingham University Press, 2003.

SANDLER, S. I. **Chemical and Engineering Thermodynamics**. 3ª Ed. United States: John Wiley & Sons, Inc., 772 p, 1999.

SANTOS, A. S., VALLE, M. L. M., GIANNINI, R. G. Adição de Compostos Oxigenados na Gasolina e a Experiência do Proálcool. **Economia & Energia**. v. 19, 2000.

SARAMAGO, S. P., STEFFEN Jr., V., SILVA, J. D., SARAMAGO, S. F. P. Planejamento de Experimentos e Otimização de Sistemas Mistos. **FAMAT em Revista, Universidade Federal de Uberlândia**. n. 11, p. 231 – 246, 2008.

SCANAVINI, H. F. A. **Destilação em Batelada do Aroma Natural de Caju e Óleo Essencial de Manjeriço: investigação via simulação computacional**. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Departamento de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2006.

SCHMITT, M., HASSE, H. Phase Equilibria for Hexyl Acetate Reactive Distillation. **Journal of Chemical and Engineering Data**, 50, 1677 – 1683, 2005.

SEGOVIA-HERNÁNDEZ, J. G., HERNÁNDEZ, S., RICO-RAMÍREZ, V., JÍMENEZ, A. A comparison of the feedback control behavior between thermally coupled and conventional distillation schemes. **Computers and Chemical Engineering**. v. 28, p. 811 – 819, 2004.

SMEJKAL, Q., SOÓS, M. Comparison of computer simulation of reactive distillation using ASPEN PLUS and HYSYS softwares. **Chemical Engineering and Processing**. V. 41, p. 413 – 418, 2002.

SMITH, J. M., VAN NESS, H. C., ABBOTT, M. M. **Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics**. 7th. ed., New York: McGraw-Hill, Inc., 2005.

SUSIAL, P., ORTEGA, J. Vapor-Liquid Equilibria of Methyl Ethanoate with n-Butyl and Iso-butyl Alcohol at 74.66 and 127.99 kPa. **Journal of Chemical Engineering of Japan**, 28, n. 1, 1995.

TAMIR, A., WISNIAK, J. Vapor-Liquid Equilibria of Isobutanol-n-Butanol and Isopropanol-sec-Butanol Systems. **Journal of Chemical and Engineering Data**, 20, n. 4, 1975.

TAMIR, A.; WISNIAK, J. Binary Vapor-Liquid Equilibria of some Amyl Alcohols. **Journal of Chemical and Engineering Data**, Washington, v. 21, n. 2, p. 182-185, 1976.

TREYBAL, R. E. **Mass-transfer Operations**. 3rd Ed., Singapore: McGraw-Hill Book Co., 1980.

UNICA – União da Indústria da Cana-de-açúcar. Disponível em: <<http://www.unica.com.br>> Acesso em: 28 de setembro de 2011.

UPRETI, S. R. A new robust technique for optimal control of chemical engineering processes. **Computer and Chemical Engineering**. v. 28, p. 1325 – 1336, 2004.

USINA ESTER. Disponível em: <<http://www.usinaester.com.br>>. Acesso em: 2 de outubro de 2006.

WISNIAK, J., TAMIR, A. Vapor-Liquid Equilibria of sec-Butanol-Isobutanol, sec-Butanol-tert-Butanol and Isobutanol-tert-Butanol Systems. **Journal of Chemical and Engineering Data**, 20, n. 4, 1975.

WISNIAK, J.; TAMIR, A. Association Effects in the Methanol-1-Pentanol System. **Journal of Chemical and Engineering Data**, Washington, v. 33, n. 4, p. 432-434, 1988.

ZHU, P., FENG, X. Optimal Design and Optimal Operation of Separate Heat Pump Distillation. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, China, v. 81, No. 5, p. 963-967, out/2003.

APÊNDICE A – Constantes para cálculo da pressão de vapor, calor específico e entalpia de vaporização

Tabela 51. Constantes da Equação de Antoine estendida

	A	B	C	D	E	F	G	Temperatura (K)	
Água	62,136	-7258,2	0,0	0,0	-7,304	4,1653E-06	2,0	273,16	647,13
Etanol	61,791	-7122,3	0,0	0,0	-7,142	2,8853E-06	2,0	159,05	514,00
Isoamílico	105,56	-10743,0	0,0	0,0	-13,17	1,167E-17	6,0	155,95	577,20
Propanol	73,151	-8307,2	0,0	0,0	-8,577	7,5091E-18	6,0	146,95	536,80
Isopropanol	99,207	-9040,0	0,0	0,0	-12,68	5,538E-06	2,0	185,26	508,30
Isobutanol	110,27	-10504,0	0,0	0,0	-13,92	1,6898E-17	6,0	165,15	547,80
Butanol	94,777	-9866,4	0,0	0,0	-11,66	1,0832E-17	6,0	183,85	563,10
2-Butanol	111,04	-10236,0	0,0	0,0	-14,13	2,3559E-17	6,0	158,45	535,90
Ativo	107,73	-10738,0	0,0	0,0	-13,52	1,4271E-17	6,0	195,00	575,40
Hexanol	123,91	-12288,0	0,0	0,0	-15,73	1,2701E-17	6,0	228,55	611,30
Pentanol	103,24	-10643,0	0,0	0,0	-12,86	1,2491E-17	6,0	195,56	588,10
Metanol	71,205	-6904,5	0,0	0,0	-8,862	7,4664E-06	2,0	175,47	512,50
Acetaldeído	182,18	-8036,7	0,0	0,0	-29,5	0,043678	1,0	150,15	466,00
Acetona	57,493	-5599,6	0,0	0,0	-7,099	6,2237E-06	2,0	178,45	508,20
Ac. Etila	55,311	-6227,6	0,0	0,0	-6,41	1,7914E-17	6,0	189,60	523,30
Ac. Metila	49,754	-5618,6	0,0	0,0	-5,647	2,108E-17	6,0	175,15	506,55
Ác. Acético	41,757	-6304,5	0,0	0,0	-4,299	8,8865E-18	6,0	289,81	591,95
Ác. Propiônico	43,039	-7149,4	0,0	0,0	-4,277	1,1843E-18	6,0	252,45	600,81
SO ₂	35,852	-4084,5	0,0	0,0	-3,647	1,799E-17	6,0	197,67	430,75
CO ₂	129,03	-4735,0	0,0	0,0	-21,27	0,040909	1,0	216,58	304,21

Tabela 52. Constantes para o cálculo do calor específico

	A	B	C	D	E	Temperatura (K)	
Água	7,96862	6,39868	2610,5	2,12477	1169	100	2273,15
Etanol	11,7512	34,8166	1662,8	22,4276	744,7	200	1500
Isoamílico	22,007	79,7053	1836,1	58,8612	757,83	298,15	1500
Propanol	14,7846	48,2779	1629,3	30,9449	727,4	200	1500
Isopropanol	17,4704	48,5168	1937,5	35,385	843,37	298,15	1500
Isobutanol	21,0041	57,7052	1718	39,5051	798,7	300	1200
Butanol	17,8036	61,8778	1607,3	41,3681	712,4	200	1500
2-Butanol	21,7058	60,9248	1893	44,2343	832,13	298,15	1500
Ativo	25,6544	75,5064	1936	54,6957	849,69	298,15	1500
Hexanol	25,3774	84,0976	1583,5	58,8039	715,75	200	1500
Pentanol	21,6394	73,1346	1605,4	50,5159	717,97	200	1500
Metanol	9,37518	20,9946	1916,5	12,815	896,7	200	1500
Acetaldeído	10,631	25,5255	1614,1	14,6532	737,8	200	1500
Acetona	13,6238	38,9797	1607	23,1203	731,5	200	1500
Ac. Etila	23,8392	49,9928	2022,6	43,0639	928,05	200	1500
Ac. Metila	13,2559	42,5623	1260	20,3736	562	298	1500
Ác. Acético	9,60161	32,6622	1262	16,7264	569,7	50	1500
Ác. Propiônico	16,6213	42,462	1709,8	30,2236	763,78	298,15	1500
SO ₂	7,97148	6,17751	932,8	25,9864	423,7	100	1500
CO ₂	7,0149	8,24974	1428	6,30553	588	50	5000

Tabela 53. Constantes para o cálculo da entalpia de vaporização

	A	B	C	D	E	Temperatura (K)	
Água	12,4326	0,3199	-0,212	0,25795	0,0	273,2	647,1
Etanol	13,325	0,31245	0,0	0,0	0,0	159,1	514,0
Isoamílico	24,2787	1,4422	-1,6123	0,75941	0,0	156,0	577,2
Propanol	16,4775	0,6458	-0,5384	0,3317	0,0	147,0	536,8
Isopropanol	20,3067	1,474	-1,878	0,933	0,0	185,3	508,3
Isobutanol	18,1332	0,5012	0,0	0,0	0,0	165,2	547,8
Butanol	17,0235	0,0483	0,8966	-0,5116	0,0	183,9	563,1
2-Butanol	17,9151	0,09616	1,1444	-0,78448	0,0	158,5	538,9
Ativo	21,038	0,65681	0,1343	-0,33006	0,0	195,0	575,4
Hexanol	16,8028	-0,9575	3,1431	-1,8066	0,0	228,6	611,3
Pentanol	17,6507	-0,1464	1,4751	-0,9208	0,0	195,6	588,1
Metanol	12,05	0,33594	0,0	0,0	0,0	175,5	512,5
Acetaldeído	9,16356	0,40081	0,0	0,0	0,0	150,2	466,0
Acetona	10,0674	0,3397	0,0	0,0	0,0	178,5	508,2
Ac. Etila	11,7823	0,3847	0,0	0,0	0,0	189,6	523,3
Ac. Metila	10,729	0,3685	0,0	0,0	0,0	175,2	506,6
Ác. Acético	9,59659	2,6037	-5,0031	2,7069	0,0	289,8	592,0
Ác. Propiônico	9,55384	1,3936	-2,9465	1,794	0,0	252,5	600,8
SO ₂	8,77998	0,4	0,0	0,0	0,0	197,7	430,8
CO ₂	5,19012	0,382	-0,4339	0,42213	0,0	216,6	304,2

APÊNDICE B – Parâmetros NRTL líquido-líquido e Constantes de Henry

Tabela 54. Parâmetros NRTL líquido-líquido utilizados

Componente i	Componente j	a _{ij}	a _{ji}	b _{ij}	b _{ji}	c _{ij}
Água	Isoamílico	8,6813	-2,682	-894,6339	620,1924	0,2
Água	Isobutanol	134,8263	109,9394	-7139,1128	-4578,1157	0,2
Água	Butanol	90,5263	204,2348	-4983,1548	-9291,7021	0,2
Água	2-Butanol	94,6708	19,4315	-5168,9722	-330,2215	0,2
Água	Ativo	9,9206	-1,8935	-1319,3188	410,6462	0,2
Água	Hexanol	437,8042	-269,8314	-21026,158	13512,4238	0,2
Água	Pentanol	98,8196	53,6519	-5091,6499	-1936,1385	0,2
Água	Ac. Etila	9,4632	-3,7198	-1705,683	1286,1383	0,2
Água	Ac. Metila	296,7232	-120,5114	-14952,746	6966,938	0,2

Tabela 55. Constantes de Henry utilizadas

Component i	Component j	a _{ij}	b _{ij}	c _{ij}	d _{ij}
CO ₂	Etanol	89,5831	-5018,8	-11,891	0,0
CO ₂	Água	159,865	-8741,6	-21,669	1,10E-03
CO ₂	Álcool	-20,407	185,3	4,324	0,0
CO ₂	Isoamílico	82,5921	-4594,6	-10,914	0,0
CO ₂	Propanol	82,7488	-4414,7	-11,039	0,0
CO ₂	Isopropanol	82,7488	-4414,7	-11,039	0,0
CO ₂	Isobutanol	-5,3023	-628,4	2,179	-9,50E-05
CO ₂	Butanol	4,75197	0,0	0,0	0,0
CO ₂	Hexanol	4,40057	0,0	0,0	0,0
CO ₂	Pentanol	-34,05	688,5	6,422	0,0
CO ₂	Metanol	15,4699	-3426,7	1,511	-0,0255
CO ₂	Acetona	105,384	-3890,6	-17,532	0,0388
CO ₂	Acetato de Etila	9,47228	-1708,8	0,0	0,0
CO ₂	Acetato de Metila	3,90447	0,0	0,0	0,0
CO ₂	Ácido Acético	-76,158	2162,3	12,889	0,0
CO ₂	Ácido Propiônico	96,2291	-6104,6	-12,844	0,0

APÊNDICE C – Ajuste dos parâmetros NRTL – Diferenças absolutas e relativas

Componente i	Componente j	ΔT médio	Δy absoluto médio	Δy relativo médio	Fonte
Água	Ac. Metila	0,1644	0,0103	1,37	
Água	Amílico Ativo	0,61	-	-	
Água	Butanol	0,62	0,02	4,80	
Água	Pentanol	1,66	0,009	1,20	
Água	Ác. Propiônico	1,9698	0,0181	3,94	
2-Butanol	Água	1,347	0,0361	7,56	
Água	Hexanol	2,0463	0,0156	2,46	
Etanol	Hexanol	0,1333	-	-	
Etanol	2-Butanol	0,2366	0,0032	0,69	
Etanol	Propanol	0,1869	0,0069	1,78	
Etanol	Ác. Propiônico	0,7935	0,0289	3,83	
Isopropanol	Pentanol	0,4163	0,0015	0,17	Gmehling e Onken (1981)
Isopropanol	Hexanol	0,8132	0,0018	0,22	
Isopropanol	Butanol	0,1978	0,007	1,06	
Butanol	Pentanol	0,4141	0,0173	5,30	
Butanol	Hexanol	0,2543	0,0055	0,81	
Acetaldeído	Butanol	0,736	0,0089	0,91	
Butanol	Isobutanol	0,26	0,013	3,20	
Acetona	Butanol	1,2354	0,0067	1,12	
Ac. Etila	Butanol	0,4453	0,0118	2,91	
2-Butanol	Butanol	2,3583	0,0372	11,04	
Propanol	2-Butanol	0,2062	-	-	
Ac. Etila	2-Butanol	0,2959	0,004	0,02	

Componente i	Componente j	ΔT médio	Δy absoluto médio	Δy relativo médio	Fonte
2-Butanol	Ác. Propiônico	0,5745	0,026	8,13	
2-Butanol	Ác. Acético	0,7534	0,0101	3,85	
Metanol	2-Butanol	1,1275	0,0036	0,58	
Acetaldeído	Isopropanol	-	0,0074	0,010	
Metanol	Hexanol	0,5875	-	-	
Acetona	Ac. Metila	0,0416	0,0007	0,48	
Acetona	Hexanol	0,2796	0,0068	1,82	
Acetona	Propanol	2,0173	0,0365	10,55	Gmehling e Onken (1981)
Acetona	Isobutanol	0,2377	0,0038	0,62	
Propanol	Hexanol	0,197	-	-	
Pentanol	Hexanol	0,6877	0,0178	3,28	
Ác. Acético	Pentanol	-	0,019	0,05	
Isoamílico	Isobutanol	1,01*	0,006	1,00	
Acetaldeído	Ác. Acético	0,9063	0,0125	2,55	
Amílico Ativo	Ác. Propiônico	1,1547	0,028	6,85	
Ác. Acético	Hexanol	3,6867	0,0753	56,27	
Isopropanol	Ác. Propiônico	1,9117	0,0278	7,07	
Butanol	Ác. Propiônico	0,6472	0,0147	3,33	Amezaga (1975a)
Isobutanol	Ác. Propiônico	1,5837	0,0191	4,65	
Hexanol	Ác. Propiônico	0,3006	0,0064	4,86	
Isoamílico	Ác. Propiônico	0,4064	0,01	3,53	Amezaga (1975b)
Pentanol	Ác. Propiônico	0,9047	0,0136	3,99	
Acetaldeído	Ac. Metila	-	0,0021	0,31	Leu et. al (1999)
Ac. Metila	2-Butanol	0,3751	0,0019	0,77	Ortega et al (1996)
Ác. Acético	Ác. Propiônico	-	0,0019	0,89	Miyamoto et al (2001a)

Componente i	Componente j	ΔT médio	Δy absoluto médio	Δy relativo médio	Fonte
Ac. Metila	Etanol	0,2817	0,0048	0,86	Ortega et al (1990)
Ac. Metila	Propanol	0,1618	0,0064	1,13	
Ac. Metila	Ac. Etila	-	0,0095	1,84	Lee et al (1997)
Ac. Metila	Ác. Acético	1,4286	0,0187	2,42	Navarro-Espinosa (2010)
Metanol	Ac. Metila	0,1408	0,0054	1,42	Cai et al (2011)
Ac. Etila	Ác. Propiônico	0,9762	0,0029	0,58	Miyamoto et al (2001b)
Isobutanol	Hexanol	0,5598	0,0141	3,62	Muñoz et al (2005)
Butanol	Ác. Acético	0,5017	0,0125	3,45	Muñoz et al (2001)
Ac. Etila	Isoamílico	0,3727	0,0068	1,39	Resa et al (2004a)
Isopropanol	Isoamílico	0,2422	0,0067	0,03	Dias (2011)
Etanol	Amílico Ativo	0,67	0,014	2,40	Resa, González e Goenaga (2005)
Metanol	Amílico Ativo	0,44	0,008	1,30	
Amílico Ativo	Isoamílico	0,260*	-	-	
Isobutanol	Pentanol	0,23	0,01	2,70	Resa, Goenaga e Iglesias (2006)
Isobutanol	Amílico Ativo	0,17	0,004	1,00	
Ac. Etila	Amílico Ativo	0,4205	0,0052	1,47	Resa, Goenaga e Lanz (2006)
Propanol	Amílico Ativo	0,17	0,002	0,40	Resa, González e Goenaga (2006)
Metanol	Pentanol	0,52	0,039	6,50	Wisniak e Tamir (1988)
Butanol	Amílico Ativo	0,37	0,005	1,50	Aucejo et al. (1994a)
Isoamílico	Butanol	0,29	0,005	1,10	
Pentanol	Amílico Ativo	0,31*	0,009	2,40	Aucejo et al. (1994b)
Ac. Etila	Pentanol	0,2686	0,004	1,04	Resa et al (2004b)
Ac. Metila	Isopropanol	0,4077	0,0072	1,82	Ortega et al (1993)
Etanol	Pentanol	0,46	0,008	2,90	Hellwig e Winkle (1953)

Componente i	Componente j	ΔT médio	Δy absoluto médio	Δy relativo médio	Fonte
Ac. Metila	Butanol	1,3406	0,0209	5,30	Susial et al (1995)
Ac. Metila	Isobutanol	0,3406	0,0033	0,81	
Isobutanol	2-Butanol	0,6556	0,0069	1,88	Wisniak et al (1975)
Isopropanol	2-Butanol	0,1717	0,0067	1,80	Tamir et al (1975)
Metanol	Ác. Propiônico	4,3123	0,0569	8,85	Gao et al (2010a)
Propanol	Ác. Propiônico	5,0256	0,0517	11,68	Gao et al (2010b)
Etanol	Butanol	1,7	0,027	4,70	Brunjes e Bogart (1943)
Isoamílico	Pentanol	0,23	0,009	2,50	Tamir e Wisniak (1976)
Metanol	Butanol	0,28*	0,003	0,30	Hill e Winkle (1952)
Propanol	Butanol	0,49	0,021	5,40	Mohsen-Nia e Memarzadeh (2010)
Propanol	Pentanol	0,83	0,014	11,20	Lladosa et al. (2006)

*Dados experimentais isotérmicos, valores são de ΔP médio.

APÊNDICE D – Parâmetros NRTL-HOC utilizados

Componente i	Componente j	aij	aji	bij	bji	cij	Fonte
Etanol	Água	-0,9852	3,7555	302,237	-676,03	0,3	<i>Aspen</i>
Água	Isoamílico	0	0	1846,1	-8,4445	0,3	<i>Aspen</i>
Isopropanol	Água	-1,3477	6,6784	438,615	-1444,3	0,3	<i>Aspen</i>
Metanol	Água	-2,6311	4,8683	838,594	-1347,5	0,3	<i>Aspen</i>
Água	Isobutanol	28,7638	-4,2273	-9311,5	1868,51	0,47493	BATISTA(2008)
Acetaldeído	Água	-1,6276	4,82055	769,745	-1129,1	0,3	BATISTA(2008)
Água	Ác. Acético	1,87837	-20,057	-566,15	6708,78	0,3	BATISTA(2008)
Ac. Etila	Água	-18,598	-4,0823	7083,01	2820,09	0,48178	BATISTA(2008)
Acetona	Água	17,8229	4,33131	-5609,3	-1106,5	0,3	BATISTA(2008)
Propanol	Água	-4,2297	3,9896	1800,51	-467,52	0,5366	BATISTA(2008)
Água	Butanol	7,5558	-1,1934	-1390,6	455,482	0,3	<i>Aspen</i>
Água	Hexanol	0	0	1637,26	217,338	0,3	<i>Aspen</i>
2-Butanol	Água	2,13707	4,23106	-726,84	-135,7	0,3	Reajustado
Água	Pentanol	0	0	1781,17	64,8296	0,3	<i>Aspen</i>
Água	Ativo	0,54094	-0,5065	1218,77	259,98	0,3	Reajustado*
Água	Ac. Metila	-1,4674	21,1437	1286,32	-6633,6	0,35	<i>Aspen</i>
Água	CO ₂	0	0	291,41	177,401	0,3	UNIFAC
Água	SO ₂	0	0	562,113	1948,87	0,3	UNIFAC
Água	Ác. Propiônico	3,273	-1,9109	-505,46	712,094	0,3	<i>Aspen</i>
Etanol	Isopropanol	0,1288	0,657	-215,98	-42,617	0,3	<i>Aspen</i>
Metanol	Etanol	-3,0554	1,9434	1328,65	-877,4	0,3	<i>Aspen</i>
Etanol	Isobutanol	-1,1481	0,63814	644,232	-411,76	0,3	BATISTA(2008)
Etanol	Isoamílico	-1,9349	1,62924	1152,52	-898,97	0,3	BATISTA(2008)
Acetaldeído	Etanol	-0,1601	10,4142	-361,89	-2879,6	0,3	<i>Aspen</i>
Ac. Etila	Etanol	-0,3981	-1,2101	319,392	547,762	0,3	<i>Aspen</i>
Acetona	Etanol	-1,1757	-0,0764	462,206	174,538	0,3	<i>Aspen</i>
Etanol	Propanol	8,1511	-9,5271	-2808,3	3342,61	0,3	<i>Aspen</i>
Etanol	Hexanol	-1,0953	1,3547	745,392	-732,17	0,3	<i>Aspen</i>
Etanol	Pentanol	-10,911	22,8505	3678,03	-7637,2	0,3	<i>Aspen</i>
Etanol	Ativo	25,347	-1,534	8683,62	152,142	0,3	Reajustado*
Etanol	2-Butanol	0	0	-325,3	483,833	0,3	<i>Aspen</i>
Etanol	Ac. Metila	0	0	216,042	115,068	0,3	<i>Aspen</i>
Etanol	Ác. Propiônico	0	0	281,232	-383,87	0,3	<i>Aspen</i>
Etanol	Butanol	0	0	-127,82	199,039	0,3	<i>Aspen</i>
Etanol	CO ₂	0	0	1097,88	-656,26	0,3	UNIFAC

Componente i	Componente j	aij	aji	bij	bji	cij	Fonte
Etanol	SO ₂	0	0	-306,75	1852,42	0,3	<i>Aspen</i>
Etanol	Ác. Acético	-2,1977	-0,3256	930,156	-16,709	0,3	BATISTA(2008)
Isobutanol	Isoamílico	0	0	506,819	-324,33	0,3	<i>Aspen</i>
Propanol	Isoamílico	-3,5467	2,7034	1480,72	-1127,3	0,3	<i>Aspen</i>
Ac. Etila	Isoamílico	7,09086	-3,1731	-2121,5	926,45	0,3	Reajustado*
Metanol	Isoamílico	5,90316	0,07032	-1342,7	-412,69	0,3	BATISTA(2008)
Isopropanol	Isoamílico	-0,3471	0,61849	-20,508	-59,324	0,3	Reajustado*
Acetona	Isoamílico	0,61685	-1,0561	149,533	217,083	0,3	BATISTA(2008)
Isoamílico	Butanol	0	0	-242,99	327,298	0,3	<i>Aspen</i>
Isoamílico	Pentanol	0	0	-342,08	514,633	0,3	<i>Aspen</i>
Ativo	Isoamílico	-0,105	0,057	266,7	-218,56	0,277	Reajustado*
Isoamílico	2-Butanol	0	0	118,442	-105,12	0,3	UNIFAC
Isoamílico	Hexanol	0	0	126,251	-111,75	0,3	UNIFAC
Isoamílico	Ac. Metila	0	0	-0,9008	314,414	0,3	UNIFAC
Isoamílico	Ác. Propiônico	-1,27	-22,116	-20,64	10000	0,3	Reajustado*
Acetaldeído	Isoamílico	-1,0974	-0,1203	630,501	-27,593	1,4552	BATISTA(2008)
Isoamílico	CO ₂	0	0	2442,45	-1009,7	0,3	UNIFAC
Isoamílico	SO ₂	0	0	-458,41	1054,77	0,3	UNIFAC
Ác. Acético	Isoamílico	-4,8679	2,21641	3351,29	-1961,6	0,3	BATISTA(2008)
Propanol	Ac. Etila	0,41519	1,32998	-144,71	-259,95	0,3	BATISTA(2008)
Isopropanol	Propanol	-1,3894	42,5643	1026,98	-9844	0,3	BATISTA(2008)
Metanol	Propanol	2,78063	-0,2914	-539,14	-192,86	0,3	BATISTA(2008)
Propanol	Ác. Acético	-3,3644	-3,3373	798,889	2029,85	0,3	BATISTA(2008)
Propanol	Isobutanol	-0,9904	0,738	111,629	62,9552	0,3	<i>Aspen</i>
Acetona	Propanol	8,23254	0,65847	-2357,5	-444,06	0,3	Reajustado
Propanol	Butanol	0	0	148,702	-115,94	0,3	<i>Aspen</i>
Propanol	Pentanol	0,9816	-0,7168	9,8452	-11,817	0,3	<i>Aspen</i>
Propanol	Ativo	0,354	1,127	-716,68	239,587	0,06	Reajustado*
Propanol	2-Butanol	0,91594	6,00675	-1774	-680,22	0,02027	Reajustado*
Propanol	Ac. Metila	3,3917	-4,6339	-1161,2	1883,03	0,3	<i>Aspen</i>
Propanol	Hexanol	0,1102	0,1456	-98,835	0,5946	0,3	<i>Aspen</i>
Acetaldeído	Propanol	0,44199	0,04796	138,829	-46,445	1,74476	BATISTA(2008)
Propanol	CO ₂	0	0	1528,47	-796,16	0,3	UNIFAC
Propanol	SO ₂	0	0	-345,21	1156,08	0,3	UNIFAC
Propanol	Ác. Propiônico	7,63532	-7,4846	-2498,5	2700,07	0,3	Reajustado
Isopropanol	Isobutanol	1,67383	0,88892	-159,22	-647,85	0,3	BATISTA(2008)

Componente i	Componente j	Aij	aji	bij	bji	cij	Fonte
Isopropanol	Ac. Etila	-8,7267	13,3521	3092,79	-4535,1	0,3	BATISTA(2008)
Acetona	Isopropanol	-2,6868	2,8235	913,341	-731,27	0,3	BATISTA(2008)
Isopropanol	Ác. Acético	0	0	430,35	-485,49	0,3	<i>Aspen</i>
Acetaldeído	Isopropanol	6,81955	-6,2071	-2098,4	2169,11	0,3	Reajustado*
Metanol	Isopropanol	18,4097	27,8617	-6368,9	-8655,1	0,3	BATISTA(2008)
Isopropanol	Butanol	0	0	230,73	-208,91	0,3	<i>Aspen</i>
Isopropanol	Hexanol	0	0	-182,47	194,95	0,3	<i>Aspen</i>
Isopropanol	2-Butanol	0	0	-25,654	65,0458	0,3	<i>Aspen</i>
Isopropanol	Pentanol	0	0	233,604	-212,06	0,3	<i>Aspen</i>
Isopropanol	Ac. Metila	0	0	155,595	145,904	0,3	<i>Aspen</i>
Isopropanol	Ác. Propiônico	-1,8141	-3,3774	980,943	945,267	0,3	<i>Aspen</i>
Isopropanol	CO ₂	0	0	1529,92	-796,59	0,3	UNIFAC
Isopropanol	SO ₂	0	0	-344,88	1156,23	0,3	UNIFAC
Isopropanol	Ativo	-1,9876	0,8972	-635,61	1461,57	0,3	Reajustado*
Metanol	Isobutanol	-6,8711	25,5322	2273,58	-7754,3	0,3	BATISTA(2008)
Acetona	Metanol	1,99304	-3,6301	-555,21	1340,89	0,3	BATISTA(2008)
Metanol	Ác. Acético	-3,8438	7,43728	978,487	-2170	0,3	BATISTA(2008)
Acetaldeído	Metanol	0,34161	-0,0011	-283,49	-80,532	0,79562	BATISTA(2008)
Metanol	Butanol	-2,5147	1,2811	1129,31	-615,31	0,3	<i>Aspen</i>
Metanol	Ác. Propiônico	-5,1121	5,24354	1546,01	-1322,7	0,3	Reajustado
Metanol	Pentanol	-11,34	10,9038	3731,15	-2513,6	0,3	Reajustado
Metanol	Ativo	7,31	-1,881	-2258,8	433,318	0,3	Reajustado*
Metanol	Ac. Metila	0	0	139,516	214,419	0,3	<i>Aspen</i>
2-Butanol	Metanol	0	0	153,653	-166,85	0,3	<i>Aspen</i>
Hexanol	Metanol	0,6551	2,0702	-590,45	-120,06	0,3	<i>Aspen</i>
Metanol	CO ₂	0	0	-48,675	126,042	0,3	UNIFAC
Metanol	SO ₂	0	0	-51,066	1066,11	0,3	UNIFAC
Metanol	Ac. Etila	10,5964	-2,5218	-3343,8	1010,7	0,43313	BATISTA(2008)
Acetona	Isobutanol	5,3551	-0,1457	-1308,6	-240,9	0,3	<i>Aspen</i>
Isobutanol	Ac. Etila	0	0	95,3984	209,862	0,3	BATISTA(2008)
Isobutanol	Ác. Acético	0	0	-346,96	488,068	0,3	BATISTA(2008)
Isobutanol	Acetaldeído	-0,0099	-1,3569	-55,063	699,57	1,46871	BATISTA(2008)
Isobutanol	Butanol	-5,3722	5,0747	1831,3	-1635,2	0,3	<i>Aspen</i>
Isobutanol	2-Butanol	0	0	-195,63	179,101	0,3	<i>Aspen</i>
Isobutanol	Pentanol	-2,8917	0,8694	1522,84	-642,99	0,3	<i>Aspen</i>
Isobutanol	Hexanol	0	0	277,758	-231,93	0,3	<i>Aspen</i>

Componente i	Componente j	aij	aji	bij	bji	cij	Fonte
Isobutanol	Ativo	14,074	-23,568	-5778,6	9633,28	0,3	Reajustado*
Isobutanol	Ác. Propiônico	-7,0109	-6,1873	2244,55	3564,78	0,3	Reajustado
Isobutanol	CO ₂	0	0	1965,53	-908,62	0,3	UNIFAC
Isobutanol	SO ₂	0	0	-407,3	1109,48	0,3	UNIFAC
Ac. Metila	Isobutanol	-2,9963	0,88925	1133,23	-156,4	0,3	Reajustado*
Butanol	Acetona	10,8195	-10,984	-3764,8	4065,8	0,3	<i>Aspen</i>
Ác. Acético	Butanol	0	0	550,162	-381,6	0,3	<i>Aspen</i>
Acetaldeído	Butanol	0	0	-189,78	153,66	0,3	<i>Aspen</i>
Ac. Etila	Butanol	0	0	234,57	15,7791	0,3	<i>Aspen</i>
Butanol	2-Butanol	3,79094	-3,9282	-1131,1	1227,67	0,3	Reajustado
Butanol	Hexanol	0	0	-199,84	258,057	0,3	<i>Aspen</i>
Butanol	Pentanol	0	0	-404,65	580,229	0,3	<i>Aspen</i>
Butanol	Ativo	20,863	-0,009	-7699,7	-344,79	0,3	Reajustado*
Butanol	Ac. Metila	-4,8859	12,7161	1426,45	-3772,6	0,3	<i>Aspen</i>
Butanol	CO ₂	0	0	1964,11	-908,28	0,3	UNIFAC
Butanol	SO ₂	0	0	-407,6	1109,25	0,3	UNIFAC
Butanol	Ác. Propiônico	0	0	254,933	-276,98	0,3	<i>Aspen</i>
2-Butanol	Ativo	0	0	125,463	-110,62	0,3	UNIFAC
2-Butanol	Hexanol	0	0	127,89	-108,89	0,3	UNIFAC
2-Butanol	Pentanol	0	0	125,548	-110,72	0,3	UNIFAC
2-Butanol	Ác. Propiônico	0	0	422,321	-468,51	0,3	<i>Aspen</i>
2-Butanol	Acetaldeído	0	0	-327,69	679,612	0,3	UNIFAC
2-Butanol	Acetona	0	0	73,0275	165,824	0,3	UNIFAC
Ac. Etila	2-Butanol	10,4081	-3,26	-3308,9	969,767	0,3	Reajustado*
2-Butanol	Ác. Acético	-10,696	-22,602	3520,75	10000	0,3	Reajustado*
2-Butanol	CO ₂	0	0	1965,53	-908,62	0,3	UNIFAC
2-Butanol	SO ₂	0	0	-407,3	1109,48	0,3	UNIFAC
Ac. Metila	2-Butanol	-3,4398	0,7879	1215,36	-96,85	0,3	Reajustado*
Hexanol	Pentanol	1,005	1,0548	-211,14	-536,78	0,3	<i>Aspen</i>
Ativo	Pentanol	-0,938	0,05	178,354	184,571	0,3	Reajustado*
Pentanol	Ác. Propiônico	0	0	243,541	-262,89	0,3	<i>Aspen</i>
Ac. Etila	Pentanol	-2,9613	2,21983	1113,56	-670,25	0,3	Reajustado*
Pentanol	Acetaldeído	0	0	-335,7	692,994	0,3	UNIFAC
Pentanol	Acetona	0	0	40,0743	192,317	0,3	UNIFAC

Componente i	Componente j	aij	aji	bij	Bji	cij	Fonte
Pentanol	Ac. Metila	0	0	-1,2398	314,898	0,3	UNIFAC
Pentanol	CO ₂	0	0	2440,96	-1009,4	0,3	UNIFAC
Pentanol	SO ₂	0	0	-458,67	1054,47	0,3	UNIFAC
Ác. Acético	Pentanol	23,7455	-22,262	-8254,8	10000	0,22272	Reajustado*
Hexanol	Acetona	5,6428	-14,19	253,61	4976,13	0,3	<i>Aspen</i>
Ác. Acético	Hexanol	-0,187	-0,4416	869,253	-292,72	0,3	Reajustado
Ativo	Hexanol	0	0	126,251	-111,75	0,3	UNIFAC
Hexanol	Acetaldeído	0	0	-343,31	708,443	0,3	UNIFAC
Hexanol	Ac. Etila	0	0	-2,0353	277,669	0,3	UNIFAC
Hexanol	Ac. Metila	0	0	-48,803	365,412	0,3	UNIFAC
Hexanol	CO ₂	0	0	2995,82	-1108,2	0,3	UNIFAC
Hexanol	SO ₂	0	0	-501,32	991,641	0,3	UNIFAC
Hexanol	Ác. Propiônico	0	0	-456,72	702,187	0,3	<i>Aspen</i>
Ativo	Ác. Propiônico	0	0	242,037	-272,32	0,3	<i>Aspen</i>
Ativo	Acetaldeído	0	0	-335,71	692,826	0,3	UNIFAC
Ativo	Acetona	0	0	40,3871	191,783	0,3	UNIFAC
Ativo	Ac. Metila	0	0	-0,9008	314,414	0,3	UNIFAC
Ativo	Ác. Acético	0	0	-340,63	542,406	0,3	UNIFAC
Ativo	CO ₂	0	0	2442,45	-1009,7	0,3	UNIFAC
Ativo	SO ₂	0	0	-458,41	1054,77	0,3	UNIFAC
Ac. Etila	Ativo	-7,6274	8,55665	2567,64	-2564,7	0,3	Reajustado*
Ac. Etila	Ác. Acético	33,932	24,8292	-10000	-8104,5	0,3	BATISTA(2008)
Ác. Acético	Acetona	0	0	-212,11	505,593	0,3	BATISTA(2008)
Acetaldeído	Ác. Acético	0	0	505,593	-212,11	0,3	<i>Aspen</i>
Ac. Metila	Ác. Acético	0	0	415,27	-239,25	0,3	<i>Aspen</i>
Ác. Acético	CO ₂	0	0	-334,55	199,003	0,3	UNIFAC
Ác. Acético	SO ₂	0	0	-350,12	781,917	0,3	<i>Aspen</i>
Ác. Acético	Ác. Propiônico	-3,0776	2,4452	1247,89	-966,96	0,3	<i>Aspen</i>
Acetaldeído	Ac. Etila	1,84742	-3,8116	-1423,3	2232,87	0,3	BATISTA(2008)
Acetaldeído	Acetona	22,3601	-8,209	-6964,9	2535,05	0,37786	BATISTA(2008)
Acetaldeído	Ac. Metila	0	0	298,342	-212,23	0,3	<i>Aspen</i>
Acetaldeído	CO ₂	0	0	-237,82	42,3148	0,3	UNIFAC
Acetaldeído	SO ₂	0	0	-167,59	728,057	0,3	UNIFAC
Acetaldeído	Ác. Propiônico	0	0	601,615	-285,21	0,3	UNIFAC

Componente i	Componente j	aij	aji	bij	Bji	cij	Fonte
Acetona	Ac. Etila	-4,8205	4,86058	1875,08	-1780,9	0,3	BATISTA(2008)
Acetona	Ác. Propiônico	0	0	757,547	-445,43	0,3	UNIFAC
Acetona	CO ₂	0	0	877,123	-561,92	0,3	UNIFAC
Acetona	SO ₂	0	0	-265,15	806,832	0,3	UNIFAC
Acetona	Ac. Metila	1,3247	-1,9089	-572,81	833,078	0,3	<i>Aspen</i>
Ac. Etila	Ac. Metila	1,0457	-5,1693	-526,7	1988,76	0,3	<i>Aspen</i>
Ac. Etila	CO ₂	0	0	1307,62	-715,95	0,3	UNIFAC
Ac. Etila	SO ₂	0	0	-336,38	556,736	0,3	UNIFAC
Ac. Etila	Ác. Propiônico	44,7398	-22,964	-10000	7433,52	0,34442	Reajustado*
Ac. Metila	CO ₂	0	0	912,211	-573,18	0,3	UNIFAC
Ac. Metila	SO ₂	0	0	-263,44	588,736	0,3	UNIFAC
Ac. Metila	Ác. Propiônico	0	0	692,083	-337,81	0,3	UNIFAC
Ác. Propiônico	CO ₂	0	0	1479,24	-782,21	0,3	UNIFAC
Ác. Propiônico	SO ₂	0	0	-285,14	879,045	0,3	UNIFAC
CO ₂	SO ₂	0	0	14,2628	43,0346	0,3	UNIFAC

Na coluna “Fonte” está indicado de onde os parâmetros foram retirados. Assim, quando está indicado “*Aspen*”, não foi necessário reajustar novos parâmetros, de forma que foram utilizados os parâmetros já presentes no simulador. Para os binários cujos parâmetros foram reajustados a partir de dados experimentais, está indicado “Reajustado”, e para os binários cujos parâmetros já haviam sido reajustados por BATISTA (2008), está indicado o referido trabalho. Os binários para os quais não havia parâmetros no simulador, mas foram encontrados dados experimentais na literatura estão marcados com um asterisco (*). Por fim, utilizou-se “UNIFAC” quando não havia dados no banco do simulador e também não foram encontrados dados experimentais.

APÊNDICE E – Resultados da simulação convencional com CO₂

	Flegma	Vinhaça	Vapor	Degasagem	Flegmaça	Óleo Fúsel	Fase Aquosa	Fase Orgânica	Álcool Hidratado	Vinho + Fase Aq.
Temperatura (°C)	96,3	111,7	114,6	67,7	105,8	91,2	35	35	67,7	35,0
Pressão (bar)	1,177	1,513	1,667	1,013	1,238	1,163	1,177	1,177	1,013	1,177
Vazão (kg/hr)	34456,9	195929,2	29366	141,5	16600,9	166	230	46,0	17291	200230
Fração Mássica										
Etanol	0,470	2,0.10 ⁻⁴	0,0	0,573	1,8.10 ⁻¹³	0,197	0,113	0,148	0,930	0,081
Água	0,521	0,999	1,0	0,063	1,000	0,457	0,773	0,175	0,059	0,917
Álc. Isoamílico	9,6.10 ⁻⁴	7,2.10 ⁻¹⁵	0,0	1,4.10 ⁻⁹	1,1.10 ⁻²²	0,199	0,020	0,619	1,9.10 ⁻⁸	1,7.10 ⁻⁴
Propanol	1,8.10 ⁻⁴	2,0.10 ⁻¹²	0,0	1,2.10 ⁻⁴	1,7.10 ⁻²¹	1,3.10 ⁻³	5,4.10 ⁻⁴	1,9.10 ⁻³	3,4.10 ⁻⁴	3,1.10 ⁻⁵
Isopropanol	5,9.10 ⁻⁶	1,9.10 ⁻¹⁴	0,0	6,2.10 ⁻⁶	3,6.10 ⁻²⁴	3,1.10 ⁻⁶	1,5.10 ⁻⁶	3,9.10 ⁻⁶	1,2.10 ⁻⁵	1,0.10 ⁻⁶
Isobutanol	7,6.10 ⁻⁴	7,8.10 ⁻²⁰	0,0	4,6.10 ⁻⁵	0,0	0,134	0,090	0,033	2,3.10 ⁻⁴	1,3.10 ⁻⁴
Butanol	1,9.10 ⁻⁵	5,6.10 ⁻¹³	0,0	3,3.10 ⁻⁹	1,1.10 ⁻²⁰	3,8.10 ⁻³	1,5.10 ⁻³	6,2.10 ⁻³	2,3.10 ⁻⁸	3,2.10 ⁻⁶
2-Butanol	6,8.10 ⁻⁶	8,9.10 ⁻²⁰	0,0	2,3.10 ⁻⁶	9,4.10 ⁻²⁴	4,6.10 ⁻⁴	1,5.10 ⁻⁴	8,9.10 ⁻⁴	9,0.10 ⁻⁶	1,2.10 ⁻⁶
Amílico Ativo	1,4.10 ⁻⁵	3,8.10 ⁻¹¹	0,0	8,5.10 ⁻¹¹	6,2.10 ⁻¹⁸	2,9.10 ⁻³	1,2.10 ⁻³	4,3.10 ⁻³	8,6.10 ⁻¹⁰	2,4.10 ⁻⁶
Hexanol	7,0.10 ⁻⁶	1,4.10 ⁻⁹	0,0	2,4.10 ⁻¹⁵	1,4.10 ⁻¹⁶	1,5.10 ⁻³	1,8.10 ⁻⁴	4,3.10 ⁻³	9,4.10 ⁻¹⁴	1,2.10 ⁻⁶
Pentanol	6,7.10 ⁻⁶	7,6.10 ⁻¹⁴	0,0	9,2.10 ⁻¹⁴	1,2.10 ⁻²²	1,4.10 ⁻³	1,4.10 ⁻⁴	4,3.10 ⁻³	1,4.10 ⁻¹²	1,2.10 ⁻⁶
Metanol	1,4.10 ⁻⁶	8,9.10 ⁻⁸	0,0	2,7.10 ⁻⁶	3,3.10 ⁻¹⁵	5,6.10 ⁻⁷	3,5.10 ⁻⁷	2,8.10 ⁻⁷	2,6.10 ⁻⁶	3,2.10 ⁻⁷
Acetaldeído	9,2.10 ⁻⁵	1,0.10 ⁻¹⁹	0,0	7,2.10 ⁻⁴	0,0	3,5.10 ⁻⁶	2,1.10 ⁻⁶	2,3.10 ⁻⁶	1,7.10 ⁻⁴	1,6.10 ⁻⁵
Aetona	8,7.10 ⁻⁵	7,3.10 ⁻¹⁸	0,0	4,5.10 ⁻⁴	1,7.10 ⁻²¹	5,4.10 ⁻⁶	3,5.10 ⁻⁶	1,7.10 ⁻⁶	1,7.10 ⁻⁴	1,5.10 ⁻⁵
Ac. Etila	4,5.10 ⁻⁵	8,2.10 ⁻²⁰	0,0	1,5.10 ⁻⁴	0,0	5,6.10 ⁻⁶	1,5.10 ⁻⁶	1,3.10 ⁻⁵	8,6.10 ⁻⁵	7,7.10 ⁻⁶
Ac. Metila	5,8.10 ⁻⁶	3,8.10 ⁻²²	0,0	4,3.10 ⁻⁵	2,2.10 ⁻²²	3,1.10 ⁻⁷	1,5.10 ⁻⁷	3,8.10 ⁻⁷	1,1.10 ⁻⁵	1,0.10 ⁻⁶
Ác. Acético	2,5.10 ⁻⁶	4,4.10 ⁻⁴	0,0	1,3.10 ⁻²⁰	5,2.10 ⁻⁶	3,9.10 ⁻⁷	1,3.10 ⁻⁷	7,2.10 ⁻⁷	2,9.10 ⁻¹⁹	4,3.10 ⁻⁴
Ác. Propiônico	3,4.10 ⁻⁷	9,6.10 ⁻⁷	0,0	4,4.10 ⁻²¹	7,1.10 ⁻⁷	1,2.10 ⁻⁷	6,0.10 ⁻⁸	1,1.10 ⁻⁷	3,2.10 ⁻¹⁹	1,0.10 ⁻⁶
SO₂	1,1.10 ⁻⁴	0,0	0,0	3,1.10 ⁻³	0,0	1,0.10 ⁻⁶	4,4.10 ⁻⁷	1,4.10 ⁻⁶	1,9.10 ⁻⁴	1,9.10 ⁻⁵
CO₂	6,8.10 ⁻³	5,2.10 ⁻²¹	0,0	0,359	0,0	9,2.10 ⁻⁴	1,0.10 ⁻⁵	3,3.10 ⁻³	1,0.10 ⁻²	1,2.10 ⁻³

APÊNDICE F – Resultados na condição ótima – Duplo Efeito Tradicional com CO₂

	Óleo Fúsel AP	Álcool Hidratado AP	Vinhaça AP	Degasagem	Óleo Fúsel BP	Álcool Hidratado BP	Vinhaça BP
Temperatura (°C)	96,5	82,1	116,0	60	62,7	29,8	77,1
Pressão (bar)	1,664	1,520	1,745	1,013	0,346	0,219	0,422
Vazão (kg/h)	166	13110	138602,3	320,3	166	21480	227105,4
Fração Mássica							
Etanol	0,459	0,930	8,399.10 ⁻⁵	0,245	0,180	0,930	1,869.10 ⁻⁴
Água	0,356	0,062	0,999	0,077	0,600	0,062	0,999
Álc. Isoamílico	0,131	1,082.10 ⁻¹⁰	6,603.10 ⁻¹¹	3,167.10 ⁻⁴	0,213	2,831.10 ⁻⁷	8,592.10 ⁻¹⁷
Propanol	2,580.10 ⁻²	2,023.10 ⁻⁵	1,010.10 ⁻⁹	1,040.10 ⁻⁴	1,268.10 ⁻⁴	3,444.10 ⁻⁴	4,349.10 ⁻¹³
Isopropanol	8,897.10 ⁻⁶	1,166.10 ⁻⁵	2,093.10 ⁻¹⁴	5,370.10 ⁻⁶	3,696.10 ⁻⁶	1,170.10 ⁻⁵	1,978.10 ⁻¹³
Isobutanol	2,542.10 ⁻²	9,354.10 ⁻⁸	4,046.10 ⁻¹⁷	4,128.10 ⁻⁵	1,416.10 ⁻³	3,537.10 ⁻⁹	2,929.10 ⁻⁵
Butanol	1,308.10 ⁻³	4,451.10 ⁻¹¹	3,093.10 ⁻¹⁰	2,013.10 ⁻⁶	2,112.10 ⁻³	1,588.10 ⁻⁷	9,775.10 ⁻¹⁰
2-Butanol	9,076.10 ⁻⁴	6,150.10 ⁻⁸	3,134.10 ⁻¹⁶	4,375.10 ⁻⁶	2,591.10 ⁻⁴	9,503.10 ⁻⁶	1,404.10 ⁻¹⁸
Amílico Ativo	8,923.10 ⁻⁵	1,044.10 ⁻⁵	2,069.10 ⁻¹⁰	2,757.10 ⁻⁶	3,079.10 ⁻⁵	1,128.10 ⁻⁵	8,967.10 ⁻¹³
Hexanol	1,938.10 ⁻⁴	7,920.10 ⁻¹⁶	8,643.10 ⁻⁷	3,269.10 ⁻⁷	1,479.10 ⁻³	2,263.10 ⁻¹³	1,058.10 ⁻⁸
Pentanol	9,005.10 ⁻⁴	7,123.10 ⁻¹⁴	1,744.10 ⁻⁸	8,044.10 ⁻⁷	1,493.10 ⁻³	1,463.10 ⁻¹¹	6,204.10 ⁻¹⁶
Metanol	6,998.10 ⁻⁷	2,813.10 ⁻⁶	8,335.10 ⁻⁸	7,323.10 ⁻⁷	5,467.10 ⁻⁷	3,074.10 ⁻⁶	5,770.10 ⁻⁸
Acetaldeído	4,494.10 ⁻⁶	1,714.10 ⁻⁴	2,147.10 ⁻²²	1,263.10 ⁻³	2,384.10 ⁻⁶	1,707.10 ⁻⁴	1,479.10 ⁻¹⁴
Acetona	6,917.10 ⁻⁶	1,694.10 ⁻⁴	2,317.10 ⁻¹⁹	4,754.10 ⁻⁴	7,309.10 ⁻⁶	1,687.10 ⁻⁴	1,422.10 ⁻¹⁷
Ac. Etila	9,142.10 ⁻⁶	8,522.10 ⁻⁵	2,770.10 ⁻¹⁷	4,117.10 ⁻⁴	3,258.10 ⁻⁶	8,496.10 ⁻⁵	1,152.10 ⁻²²
Ac. Metila	3,261.10 ⁻⁷	1,064.10 ⁻⁵	4,909.10 ⁻²⁰	1,028.10 ⁻⁴	2,314.10 ⁻⁷	1,059.10 ⁻⁵	1,430.10 ⁻²¹
Ác. Acético	4,960.10 ⁻⁷	2,843.10 ⁻¹⁹	4,770.10 ⁻⁴	8,214.10 ⁻⁸	1,380.10 ⁻⁵	4,211.10 ⁻¹⁷	4,750.10 ⁻⁴
Ác. Propiônico	9,009.10 ⁻⁸	3,382.10 ⁻²⁰	1,097.10 ⁻⁶	5,997.10 ⁻⁹	1,840.10 ⁻⁷	5,215.10 ⁻¹⁹	1,092.10 ⁻⁶
SO₂	6,499.10 ⁻⁷	1,192.10 ⁻⁴	1,683.10 ⁻²¹	1,089.10 ⁻²	4,083.10 ⁻⁷	1,187.10 ⁻⁴	2,045.10 ⁻²⁴
CO₂	1,758.10 ⁻⁴	7,380.10 ⁻³	4,770.10 ⁻²²	0,665	2,613.10 ⁻⁴	7,350.10 ⁻³	7,818.10 ⁻²⁵

APÊNDICE G – Resultados na condição ótima – Duplo Efeito Tradicional sem CO₂

	Álcool Hidratado AP	Óleo Fúsel AP	Óleo Fúsel BP	Álcool Hidratado BP	Vinhaça AP	Vinhaça BP
Temperatura (°C)	88,7	100,3	62,8	43,7	116,0	77,1
Pressão (bar)	1,520	1,664	0,346	0,219	1,745	0,422
Vazão (kg/h)	14940	166	166	19800	156894	208034
Fração Mássica						
Etanol	0,930	0,217	0,172	0,930	1,765.10 ⁻⁸	1,285.10 ⁻⁴
Água	0,069	0,592	0,625	0,069	1,000	0,999
Álc. Isoamílico	2,892.10 ⁻⁹	0,148	0,196	4,704.10 ⁻⁶	3,143.10 ⁻¹⁹	2,841.10 ⁻¹⁷
Propanol	2,329.10 ⁻⁴	1,013.10 ⁻²	1,039.10 ⁻⁴	3,446.10 ⁻⁴	1,444.10 ⁻¹⁶	2,264.10 ⁻¹³
Isopropanol	1,171.10 ⁻⁵	2,566.10 ⁻⁶	3,461.10 ⁻⁶	1,172.10 ⁻⁵	2,887.10 ⁻²⁰	1,150.10 ⁻¹³
Isobutanol	4,340.10 ⁻⁶	2,841.10 ⁻²	2,461.10 ⁻³	4,076.10 ⁻⁸	1,833.10 ⁻²⁵	2,850.10 ⁻⁵
Butanol	1,165.10 ⁻⁹	1,482.10 ⁻³	1,715.10 ⁻³	2,082.10 ⁻⁶	2,458.10 ⁻¹⁸	3,513.10 ⁻¹⁰
2-Butanol	3,252.10 ⁻⁶	7,435.10 ⁻⁴	2,402.10 ⁻⁵	1,131.10 ⁻⁵	5,876.10 ⁻²⁶	3,082.10 ⁻¹⁹
Amílico Ativo	3,386.10 ⁻⁶	7,314.10 ⁻⁴	1,892.10 ⁻⁵	1,136.10 ⁻⁵	2,954.10 ⁻¹⁴	5,489.10 ⁻¹³
Hexanol	2,469.10 ⁻¹⁴	1,036.10 ⁻³	1,368.10 ⁻³	9,123.10 ⁻¹³	1,254.10 ⁻¹²	4,134.10 ⁻⁹
Pentanol	3,350.10 ⁻¹³	1,036.10 ⁻³	1,373.10 ⁻³	1,587.10 ⁻¹⁰	1,024.10 ⁻¹⁸	1,634.10 ⁻¹⁶
Metanol	3,666.10 ⁻⁶	8,693.10 ⁻⁷	5,468.10 ⁻⁷	3,156.10 ⁻⁶	7,589.10 ⁻¹⁰	4,991.10 ⁻⁸
Acetaldeído	1,819.10 ⁻⁴	4,091.10 ⁻⁶	2,406.10 ⁻⁶	1,819.10 ⁻⁴	6,683.10 ⁻²⁶	9,951.10 ⁻²⁶
Acetona	1,726.10 ⁻⁴	5,808.10 ⁻⁶	7,180.10 ⁻⁶	1,727.10 ⁻⁴	3,165.10 ⁻²³	8,873.10 ⁻¹⁸
Ac. Etila	8,846.10 ⁻⁵	6,836.10 ⁻⁶	2,961.10 ⁻⁶	8,853.10 ⁻⁵	1,858.10 ⁻¹⁹	1,180.10 ⁻²²
Ac. Metila	1,151.10 ⁻⁵	3,345.10 ⁻⁷	2,308.10 ⁻⁷	1,151.10 ⁻⁵	1,348.10 ⁻²⁰	2,164.10 ⁻²³
Ác. Acético	9,202.10 ⁻²⁰	2,977.10 ⁻⁷	1,417.10 ⁻⁵	3,658.10 ⁻¹⁷	4,769.10 ⁻⁴	4,767.10 ⁻⁴
Ác. Propiônico	2,131.10 ⁻¹⁹	3,495.10 ⁻⁷	2,003.10 ⁻⁷	1,158.10 ⁻¹⁸	1,096.10 ⁻⁶	1,096.10 ⁻⁶
SO₂	2,187.10 ⁻⁴	1,114.10 ⁻⁶	6,948.10 ⁻⁷	2,188.10 ⁻⁴	0,0	0,0

APÊNDICE H – Perfis de Composição de compostos minoritários na fase vapor na coluna AP das simulações sem CO₂ – Duplo Efeito Tradicional

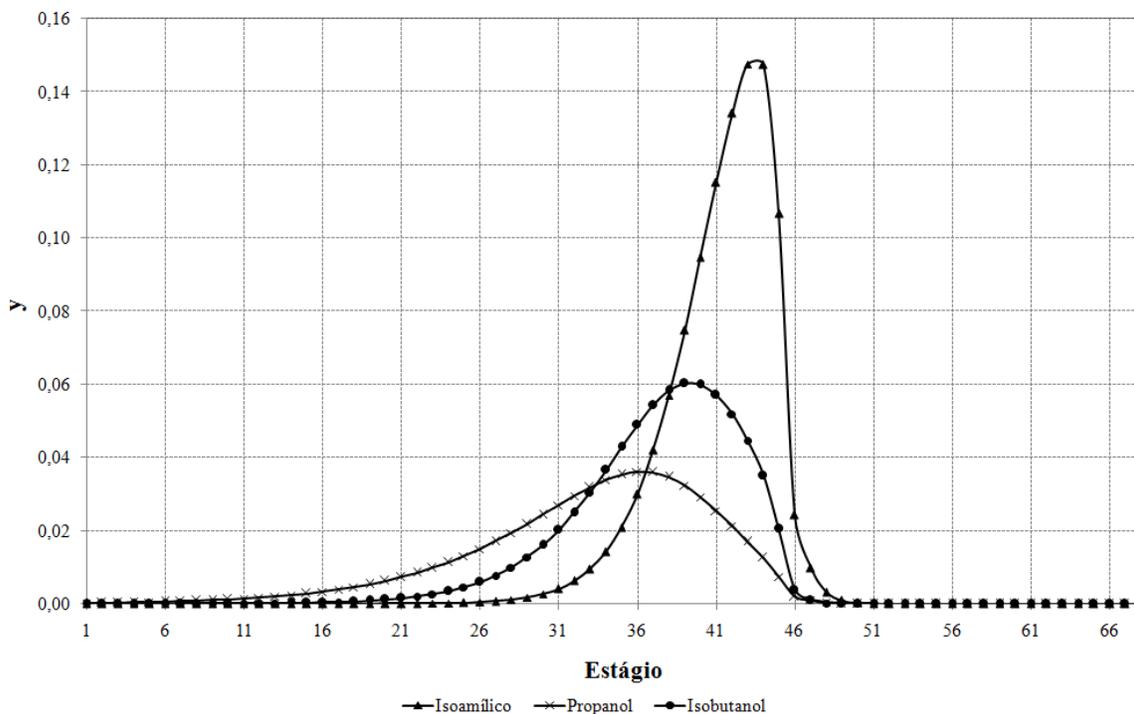


Figura 70. Perfil de composição álcoois superiores - PV = 43 %

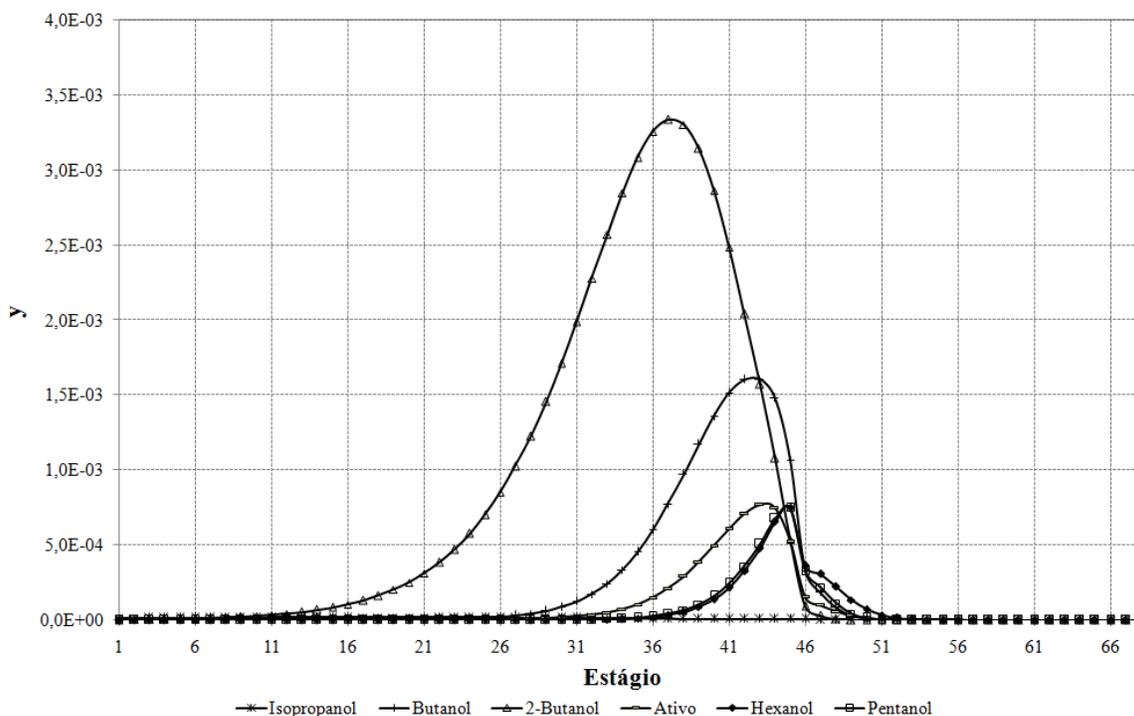


Figura 71. Perfil de composição álcoois superiores minoritários - PV = 43 %

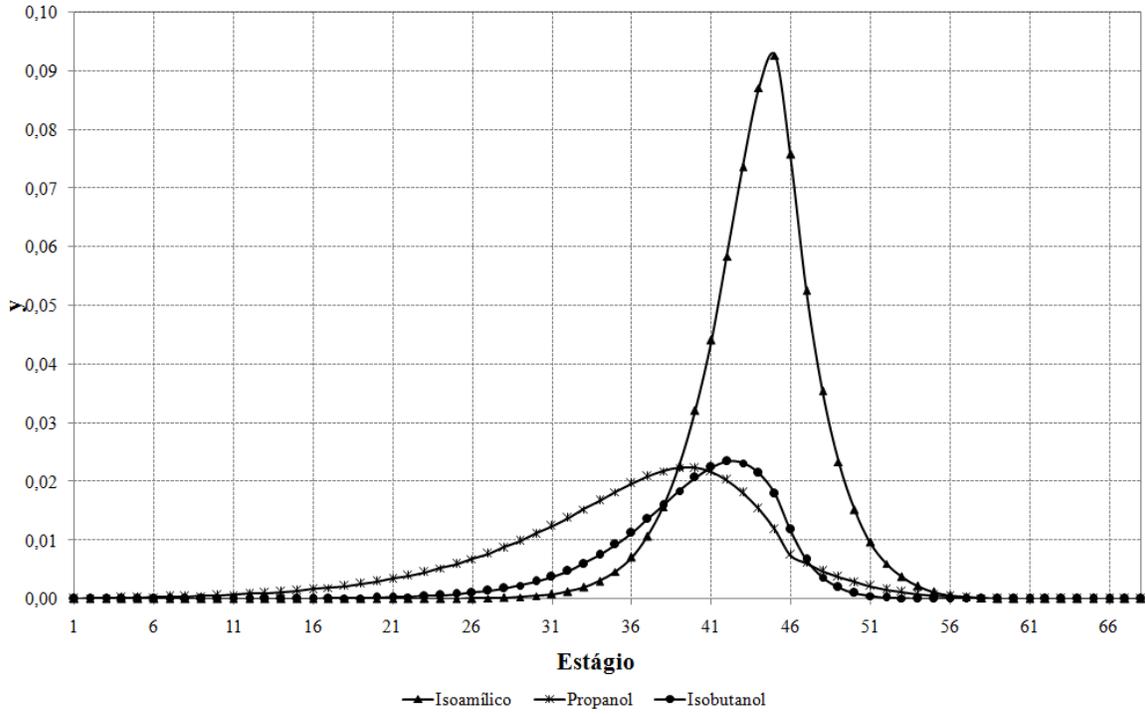


Figura 72. Perfil de composição álcoois superiores - PV = 38 %

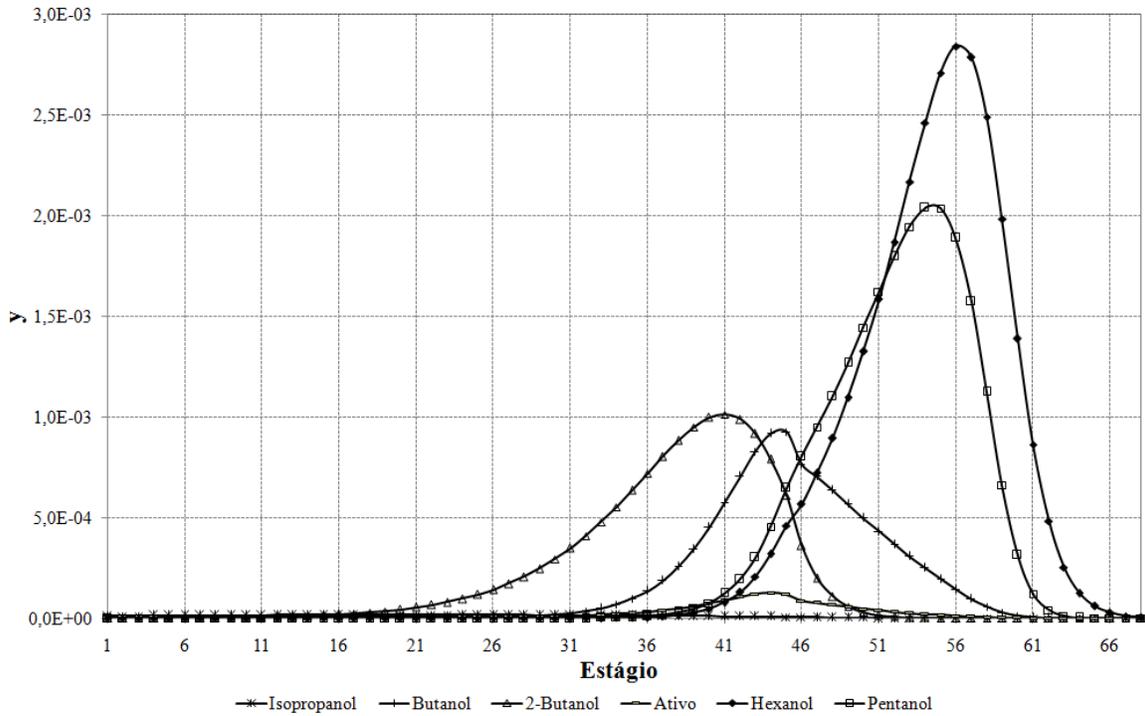


Figura 73. Perfil de composição álcoois superiores minoritários - PV = 38 %

APÊNDICE I – Perfis de composição na condição ótima – Duplo Efeito Tradicional

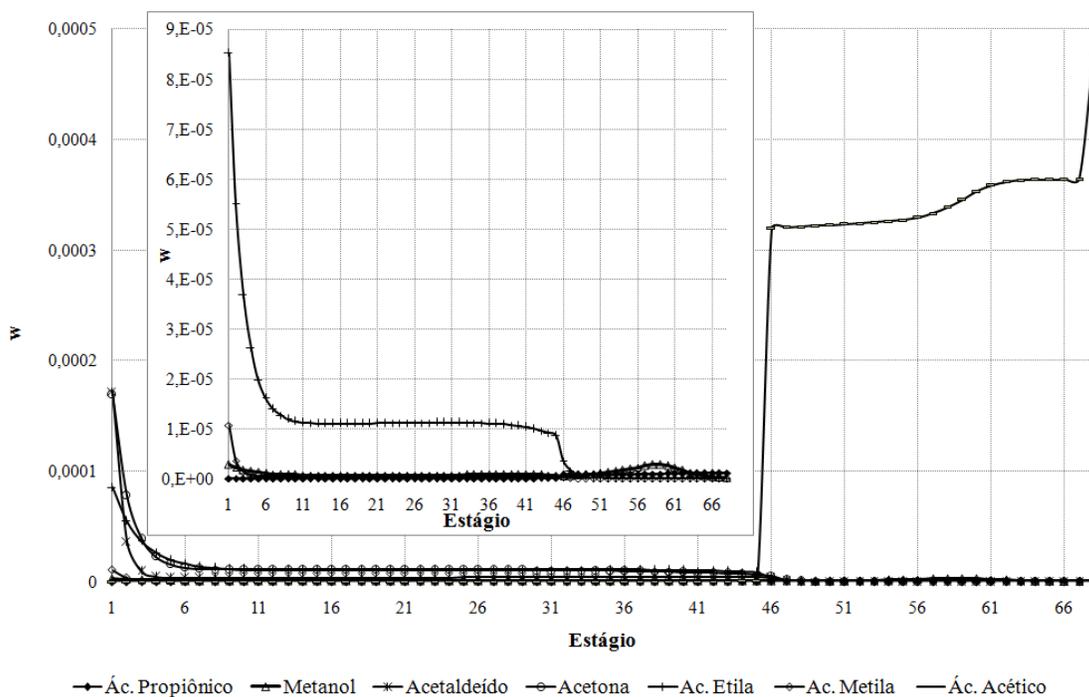


Figura 74. Perfil de Composição de voláteis e ácidos orgânicos na fase líquida - Coluna AP

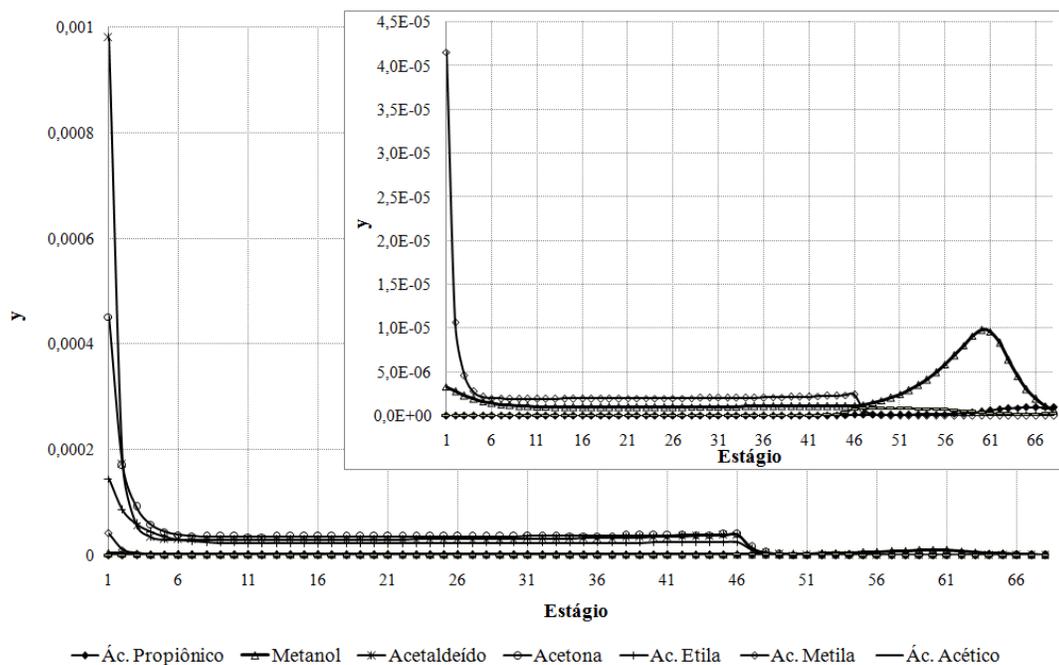


Figura 75. Perfil de Composição de voláteis e ácidos orgânicos na fase vapor - Coluna AP

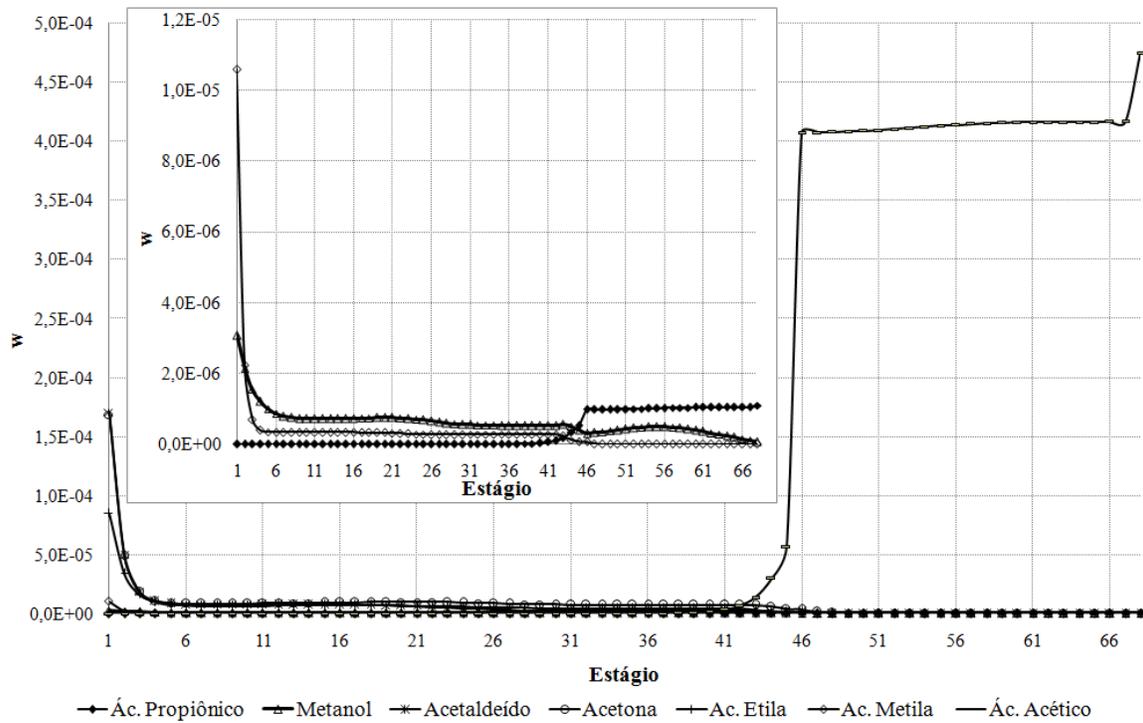


Figura 76. Perfil de Composição de voláteis e ácidos orgânicos na fase líquida - Coluna BP

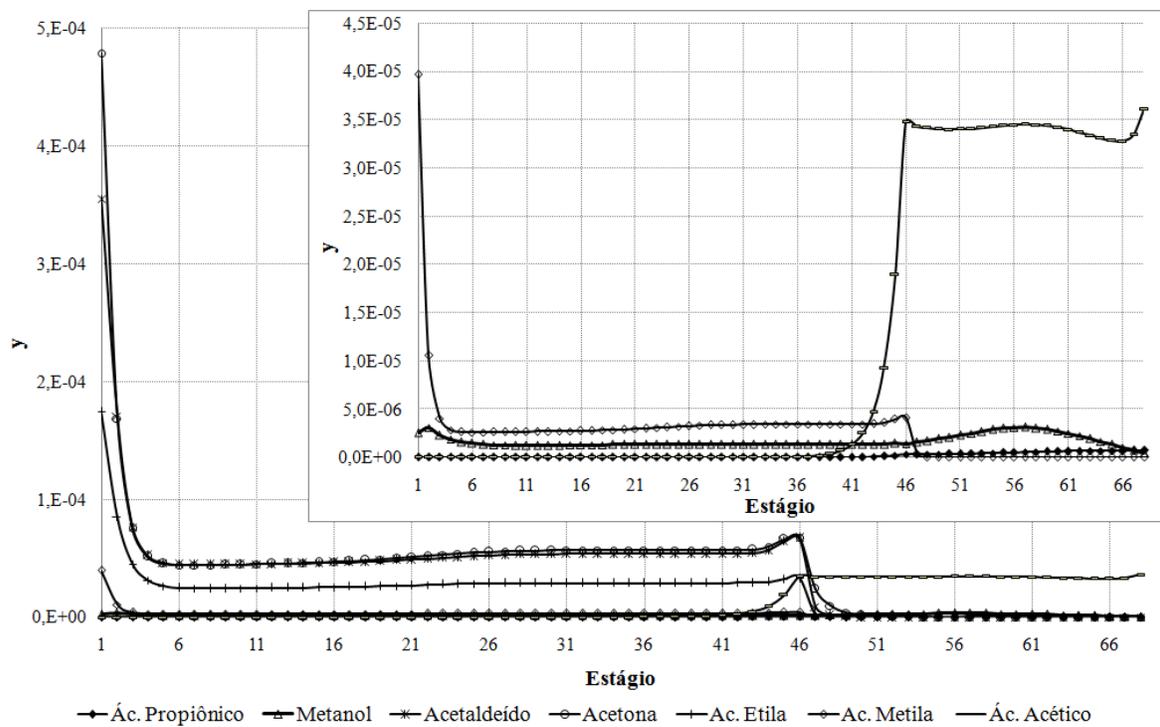


Figura 77. Perfil de Composição de voláteis e ácidos orgânicos na fase vapor - Coluna BP

APÊNDICE J – Resultados na condição ótima – Duplo Efeito Adaptado

	Flegma	Vinhaça	Vinho Rico	Degasagem	Flegmaça	Óleo Fúsel	Fase Orgânica	Fase Aquosa	Álcool Hidratado	Vinho + Fase Aq.
Temperatura (°C)	96,3	111,7	80,1	35,4	62,9	66,7	35,0	35,0	35,4	35,0
Pressão (bar)	1,177	1,513	1,177	0,289	0,514	0,445	1,013	1,013	0,289	1,177
Vazão (kg/h)	22402,0	127352,7	92481,5	174,8	86283,5	166,0	48,8	227,2	17300,3	200227,2
Fração Mássica										
Etanol	0,470	2,00.10 ⁻⁴	0,175	0,452	6,20.10 ⁻⁵	0,263	0,199	0,150	0,930	0,081
Água	0,521	0,999	0,821	0,026	1,000	0,473	0,180	0,791	0,061	0,917
Álc. Isoamílico	9,6.10 ⁻⁴	6,88.10 ⁻¹⁵	3,6.10 ⁻⁴	5,64.10 ⁻¹¹	3,43.10 ⁻¹¹	0,199	0,584	0,020	1,93.10 ⁻⁹	0,000165
Propanol	1,8.10 ⁻⁴	2,0.10 ⁻¹²	6,6.10 ⁻⁵	6,0.10 ⁻⁵	5,5.10 ⁻¹¹	1,1.10 ⁻³	1,5.10 ⁻³	4,6.10 ⁻⁴	3,4.10 ⁻⁴	3,0.10 ⁻⁵
Isopropanol	5,9.10 ⁻⁶	1,8.10 ⁻¹⁴	2,2.10 ⁻⁶	4,0.10 ⁻⁶	1,6.10 ⁻¹²	5,2.10 ⁻⁶	6,7.10 ⁻⁶	2,4.10 ⁻⁶	1,2.10 ⁻⁵	1,0.10 ⁻⁶
Isobutanol	4,0.10 ⁻⁴	3,8.10 ⁻²⁰	1,5.10 ⁻⁴	3,6.10 ⁻⁹	5,7.10 ⁻⁵	0,053	0,013	0,036	6,8.10 ⁻⁸	6,9.10 ⁻⁵
Butanol	1,8.10 ⁻⁵	5,2.10 ⁻¹³	6,7.10 ⁻⁶	1,7.10 ⁻¹⁰	5,8.10 ⁻⁸	3,7.10 ⁻³	5,8.10 ⁻³	1,5.10 ⁻³	2,3.10 ⁻⁹	3,1.10 ⁻⁶
2-Butanol	9,9.10 ⁻⁶	1,2.10 ⁻¹⁹	3,7.10 ⁻⁶	1,4.10 ⁻⁷	2,6.10 ⁻¹³	1,9.10 ⁻³	3,7.10 ⁻³	6,2.10 ⁻⁴	1,0.10 ⁻⁶	1,7.10 ⁻⁶
Amílico Ativo	8,2.10 ⁻⁶	2,2.10 ⁻¹¹	3,1.10 ⁻⁶	4,1.10 ⁻⁸	8,8.10 ⁻⁸	1,6.10 ⁻³	3,6.10 ⁻³	3,6.10 ⁻⁴	8,5.10 ⁻⁷	1,4.10 ⁻⁶
Hexanol	6,5.10 ⁻⁶	1,2.10 ⁻⁹	2,4.10 ⁻⁶	5,8.10 ⁻¹⁷	8,3.10 ⁻⁷	9,3.10 ⁻⁴	2,6.10 ⁻³	1,1.10 ⁻⁴	7,1.10 ⁻¹⁵	1,1.10 ⁻⁶
Pentanol	6,7.10 ⁻⁶	7,2.10 ⁻¹⁴	2,5.10 ⁻⁶	6,4.10 ⁻¹⁶	5,4.10 ⁻¹¹	1,4.10 ⁻³	4,1.10 ⁻³	1,4.10 ⁻⁴	2,1.10 ⁻¹³	1,2.10 ⁻⁶
Metanol	1,4.10 ⁻⁶	8,9.10 ⁻⁸	5,7.10 ⁻⁷	2,5.10 ⁻⁶	9,7.10 ⁻⁹	6,7.10 ⁻⁷	3,3.10 ⁻⁷	4,2.10 ⁻⁷	3,0.10 ⁻⁶	3,2.10 ⁻⁷
Acetaldeído	9,2.10 ⁻⁵	4,4.10 ⁻²¹	3,4.10 ⁻⁵	4,1.10 ⁻⁴	0,0	4,2.10 ⁻⁶	2,8.10 ⁻⁶	2,5.10 ⁻⁶	1,8.10 ⁻⁴	1,6.10 ⁻⁵
Acetona	8,7.10 ⁻⁵	7,2.10 ⁻¹⁸	3,2.10 ⁻⁵	4,8.10 ⁻⁴	1,1.10 ⁻¹⁶	9,4.10 ⁻⁶	3,0.10 ⁻⁶	6,2.10 ⁻⁶	1,7.10 ⁻⁴	1,5.10 ⁻⁵
Ac. Etila	4,5.10 ⁻⁵	9,1.10 ⁻²⁰	1,7.10 ⁻⁵	1,7.10 ⁻⁴	3,5.10 ⁻²⁰	6,0.10 ⁻⁶	1,3.10 ⁻⁵	1,5.10 ⁻⁶	8,7.10 ⁻⁵	7,7.10 ⁻⁶
Ac. Metila	5,8.10 ⁻⁶	4,5.10 ⁻²²	2,2.10 ⁻⁶	4,3.10 ⁻⁵	0,0	3,5.10 ⁻⁷	4,2.10 ⁻⁷	1,7.10 ⁻⁷	1,1.10 ⁻⁵	1,0.10 ⁻⁶
Ác. Acético	2,5.10 ⁻⁶	4,4.10 ⁻⁴	3,3.10 ⁻⁴	8,9.10 ⁻¹⁹	3,5.10 ⁻⁴	1,0.10 ⁻⁵	1,8.10 ⁻⁵	3,7.10 ⁻⁶	2,4.10 ⁻¹⁷	4,3.10 ⁻⁴
Ác. Propiônico	3,4.10 ⁻⁷	9,6.10 ⁻⁷	8,4.10 ⁻⁷	2,6.10 ⁻²²	9,0.10 ⁻⁷	9,0.10 ⁻⁸	8,7.10 ⁻⁸	4,7.10 ⁻⁸	4,4.10 ⁻²⁰	1,0.10 ⁻⁶
SO₂	1,1.10 ⁻⁴	2,5.10 ⁻²²	4,1.10 ⁻⁵	3,7.10 ⁻³	1,3.10 ⁻²⁴	1,1.10 ⁻⁶	1,7.10 ⁻⁶	4,8.10 ⁻⁷	1,8.10 ⁻⁴	1,9.10 ⁻⁵
CO₂	6,8.10 ⁻³	0,0	2,5.10 ⁻³	0,517	0,0	5,6.10 ⁻⁴	1,9.10 ⁻³	7,1.10 ⁻⁶	8,3.10 ⁻³	1,2.10 ⁻³

