



RODRIGO PEREIRA VIEIRA

**SIMULAÇÃO DE DESTILAÇÃO PARA PRODUÇÃO DE
ETANOL HIDRATADO**

São Luís

2019

RODRIGO PEREIRA VIEIRA

**SIMULAÇÃO DE DESTILAÇÃO PARA PRODUÇÃO DE
ETANOL HIDRATADO**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Colegiado de Curso da Engenharia Química do Centro de Ciências Exatas e Tecnologia da Universidade Federal do Maranhão, como parte dos requisitos para obtenção do diploma de Graduação em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Valter Nunes Trindade Júnior

São Luís

2019

Ficha gerada por meio do SIGAA/Biblioteca com dados fornecidos pelo(a) autor(a).
Núcleo Integrado de Bibliotecas/UFMA

Pereira Vieira, Rodrigo.

Simulação de destilação para produção de etanol
hidratado / Rodrigo Pereira Vieira. - 2019.

50 f.

Orientador(a): Valter Nunes Trindade Júnior.

Monografia (Graduação) - Curso de Engenharia Química,
Universidade Federal do Maranhão, São Luís, 2019.

1. Destilação. 2. Etanol hidratado. 3. Simulação
computacional. I. Nunes Trindade Júnior, Valter. II.
Título.

BANCA EXAMINADORA:

Prof. Dr. VALTER NUNES TRINDADE JÚNIOR
Orientador – COEQ/CCET/UFMA

Prof. Dr. ANTONIO CARLOS DALTRO DE FREITAS
COEQ/CCET/UFMA

Prof. Dr. JAIVER EFRÉN JAIMES FIGUEROA
COEQ/CCET/UFMA

07 de março de 2019

VIEIRA, R. P. **Simulação de destilação para produção de etanol hidratado**. 2019. Trabalho de Conclusão de Curso do Centro de Ciências Exatas e Tecnologia da Universidade Federal do Maranhão, São Luís, 2019.

RESUMO

No contexto atual de busca do desenvolvimento sustentável, é possível reduzir as emissões de dióxido de carbono para a atmosfera através da substituição dos combustíveis fósseis por etanol. As mudanças dos preços do petróleo e a inevitabilidade do esgotamento das reservas de combustíveis fósseis são outros fatores que tornam essa substituição importante. O processo de obtenção de etanol a partir de biomassa inclui quatro etapas principais: pré-tratamento da matéria-prima, obtenção do substrato para fermentação, fermentação e destilação. O vinho que resulta da fermentação é composto principalmente por água e etanol, além de outros componentes em quantidades bem menores. As diferenças de volatilidade entre esses componentes tornam possível a sua separação por meio da operação de destilação. Este trabalho teve como objetivo simular a operação de destilação no processo de produção de álcool etílico hidratado, com o uso de duas colunas. Utilizou-se o *software* de simulação Aspen PLUS® V8.8 e a corrente de alimentação proveniente do reator de fermentação foi representada como uma solução real, incluindo não apenas os seus dois principais componentes (água e etanol), mas também os principais componentes minoritários nela presentes, com o objetivo de obter resultados com maior acurácia. A corrente de produto obtida se encontra em conformidade com os padrões de qualidade exigidos, com aproximadamente 93,73% de etanol em fração mássica e quantidades muito reduzidas (inferiores a 0,0004%) dos componentes minoritários levados em consideração. Por meio de uma análise de sensibilidade, verificou-se que a razão de refluxo utilizada na segunda coluna deve ser igual ou superior a 1,8 para que o conteúdo de etanol no produto obtido seja satisfatório.

Palavras-chave: Destilação. Etanol hidratado. Simulação computacional.

VIEIRA, R. P. **Simulation of distillation for hydrous ethanol production**. 2019. Graduate Work (Graduate in Chemical Engineering) – Curso de Engenharia Química do Centro de Ciências Exatas e Tecnologia da Universidade Federal do Maranhão, São Luís, 2019.

ABSTRACT

In the current context of pursuit of sustainable development, it is possible to lower the carbon dioxide emissions to the atmosphere through the substitution of fossil fuels for ethanol. The changes in petroleum prices and the inevitability of the depletion of the fossil fuels reserves are other factors that make that substitution important. The process of obtaining ethanol from biomass includes four main steps: pretreatment of the feedstock, obtaining the substrate for fermentation, fermentation and distillation. The wine that results from fermentation is composed mainly of water and ethanol, in addition to other components in much smaller quantities. The separation of those components is possible due to the differences in volatility between them. The objective of this work is to simulate the distillation operation in the process of hydrous ethanol production, using two columns. The simulation *software* Aspen PLUS® V8.8 was used, and the feed stream that comes from the fermentation reactor was represented as a real solution, including not only its two main components (water and ethanol), but also its main minor components, with the objective of obtaining more accurate results. The product stream obtained is in conformity with the required standards, with approximately 93,73 wt% of ethanol and very low quantities (lower than 0,0004 wt%) of the minor components taken into consideration. Through a sensitivity analysis, it was verified that the reflux ratio used in the second column must be equal to or higher than 1,8 for the ethanol content in the obtained product to be satisfactory.

Keywords: Computational simulation. Distillation. Hydrous ethanol.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Fluxograma simplificado de uma planta de produção de etanol hidratado.....	6
Figura 2 – Pratos com borbulhadores para contato entre duas fases fluidas.....	14
Figura 3 – Coluna de destilação com refluxo nos dois extremos.....	15
Figura 4 – Configuração típica de planta industrial de produção de bioetanol.....	17
Figura 5 – Configuração AB das colunas de destilação.....	19
Figura 6 – Configuração ABB1 das colunas de destilação.....	19
Figura 7 – Fluxograma do processo de destilação analisado por Marquini <i>et al.</i> (2007)	21
Figura 8 – Configuração do sistema utilizado nas simulações de Rocha <i>et al.</i> (2016).....	22
Figura 9 – Sistema de produção de álcool hidratado simulado por Batista (2008).....	23
Figura 10 – Fluxograma do processo simulado.....	28
Figura 11 – Resultados da análise de sensibilidade.....	32
Figura A.1 – Propriedades e vazões mássicas dos componentes da corrente de alimentação.....	39
Figura A.2 – Configurações da coluna de destilação COL1.....	39
Figura A.3 – Configurações da coluna de destilação COL2.....	40
Figura A.4 – Seleção da variável de entrada incluída na análise de sensibilidade.....	40
Figura A.5 – Seleção da variável de saída incluída na análise de sensibilidade.....	41

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Padrões de qualidade para álcoois carburantes no Brasil.....	8
Tabela 2 - Pontos de ebulição e faixas de concentrações dos principais componentes do vinho industrial.....	9
Tabela 3 – Frações mássicas dos componentes presentes no vinho alcoólico.....	9
Tabela 4 – Frações mássicas e vazões mássicas (kg/h) dos componentes na alimentação.....	27
Tabela 5 – Vazão e propriedades da corrente de alimentação de vinho alcoólico.....	28
Tabela 6 – Características e condições de operação das colunas de destilação.....	29
Tabela 7 – Vazões mássicas (kg/h) por componente nas correntes de material na primeira simulação.....	31
Tabela 8 – Frações mássicas dos componentes nas correntes de material na primeira simulação.....	31
Tabela 9 – Vazões mássicas (kg/h) por componente nas correntes de material com a utilização do modelo de van Laar.....	33
Tabela 10 – Frações mássicas dos componentes nas correntes de material com a utilização do modelo de van Laar.....	33

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AEAC	Álcool etílico anidro combustível
AEHC	Álcool etílico hidratado combustível
ANP	Agência Nacional do Petróleo
CONAB	Companhia Nacional de Abastecimento
INPM	Instituto Nacional de Pesos e Medidas

SUMÁRIO

	FOLHA DE APROVAÇÃO.....	ii
	RESUMO.....	iii
	ABSTRACT.....	iv
	LISTA DE FIGURAS.....	v
	LISTA DE TABELAS.....	vi
	LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS.....	vii
	SUMÁRIO.....	viii
1	INTRODUÇÃO.....	1
2	OBJETIVOS.....	3
2.1	Objetivo geral.....	3
2.2	Objetivos específicos.....	3
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	4
3.1	Simulação computacional em Engenharia Química.....	4
3.2	Produção, aplicações e características do etanol.....	5
3.3	Princípios da operação de destilação.....	11
3.4	Operação de destilação na produção de etanol.....	16
3.5	Simulações da operação de destilação para produção de etanol.....	20
4	MATERIAL E MÉTODOS	26
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	31
6	CONCLUSÃO.....	35
	REFERÊNCIAS.....	36
	APÊNDICE A.....	39

1 INTRODUÇÃO

Estudos e conferências relacionados à relação entre a atividade humana e as mudanças climáticas fizeram com que o tema adquirisse maior relevância nas últimas décadas. Produtos e processos que causam, direta ou indiretamente, adição de maiores quantidades de dióxido de carbono na atmosfera têm sido criticados devido ao papel desse gás no fenômeno do aquecimento global; conseqüentemente, alternativas que agridem menos o meio ambiente passaram a receber maior atenção. As emissões de dióxido de carbono para a atmosfera podem ser reduzidas a partir da substituição da gasolina pelo etanol produzido pela rota fermentativa, que também apresenta baixo custo e bom poder calorífico (CARDOSO, 2015).

Na atualidade, EUA e Brasil são os países que mais produzem etanol pela rota fermentativa. A produção de etanol no Brasil é realizada sobretudo a partir da cana-de-açúcar, cultivada tanto no Centro-Sul quanto no Nordeste do país. Essa produção sofreu grande influência do Programa Nacional do Álcool, criado na década de 1970, período em que se iniciou um crescimento vertiginoso da produção de etanol no país. A indústria sucroalcooleira está consolidada há muitos anos no Brasil e, atualmente, expande-se em direção ao Centro-Oeste do país (CARDOSO, 2015). As atividades desse setor contribuem para a geração de emprego e renda no campo (SILVA; PEIXINHO, 2011, apud OLIVEIRA *et al.*, 2012).

O processo de obtenção de etanol a partir de biomassa apresenta quatro grandes etapas: o preparo da matéria-prima, a obtenção do substrato para fermentação, a fermentação e a destilação. Devido às diferenças entre os pontos de ebulição das diferentes substâncias voláteis que estão presentes no vinho que é obtido na etapa de fermentação, é possível separá-las por meio da operação de destilação, a fim de recuperar o etanol produzido (OLIVEIRA *et al.*, 2012).

Sobreposto a isso, a simulação de processos consiste no processo de concepção de um modelo operacional de um sistema e realização de experimentos com esse modelo com o objetivo de compreender o comportamento desse sistema ou de avaliar alternativas para a sua operação e o seu desenvolvimento. Os avanços atuais na tecnologia da informação e nas ferramentas utilizadas para modelagem e simulação apresentam impacto significativo na Engenharia de Processos. Emerge, dessa forma, um novo paradigma, em que a simulação se encontra no cerne das três principais atividades da Engenharia: pesquisa e desenvolvimento, *design* e operação (DIMIAN *et al.*, 2014).

O presente trabalho visa simular a operação de destilação no processo de produção de etanol hidratado (a partir de uma solução real que representa o vinho alcoólico) e realizar uma análise de sensibilidade com o objetivo de avaliar a influência da razão de refluxo mássica da segunda coluna do sistema utilizado sobre a composição da corrente de saída de etanol hidratado.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Simular a operação de destilação no processo de produção de etanol hidratado a partir do vinho alcoólico.

2.2 Objetivos específicos

Representar a corrente de alimentação como uma solução real, levando em consideração a presença de componentes minoritários.

Avaliar a influência da razão de refluxo mássica utilizada em uma das colunas do sistema sobre a composição do etanol hidratado produzido, por meio de análise de sensibilidade.

Comparar os resultados obtidos com o uso de diferentes modelos termodinâmicos para o cálculo dos coeficientes de atividade.

Simular a operação de destilação em escala industrial por uma aproximação com duas colunas de destilação.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Simulação computacional em Engenharia Química

Um simulador de processos consiste em uma ferramenta computacional que compreende os seguintes elementos: uma função principal executiva que controla os cálculos de um fluxograma de processo e acompanha o fluxo de informação através de subrotinas; uma biblioteca de modelos de equipamentos; um banco de dados e subrotinas para determinações de valores de propriedades termodinâmicas; e um banco de dados e subrotinas para dimensionamentos e cálculos de custos (TOWLER; SINNOTT, 2007 *apud* FONSECA, 2014). A simulação de processos é baseada em modelos, que devem refletir a realidade com o grau de acurácia exigido pela aplicação desejada (DIMIAN *et al.*, 2014).

Segundo Marquini *et al.* (2007), a simulação computacional é útil não só para o estudo de plantas já existentes (por exemplo, com a finalidade de auxiliar na otimização de condições operacionais, a fim de que a qualidade dos produtos seja aprimorada e o consumo de energia seja reduzido), como também para o projeto de novas plantas (indicando, de antemão, se são viáveis dos pontos de vista técnico e econômico). Simuladores comerciais apresentam bancos de dados com métodos variados para a obtenção de estimativas de propriedades de misturas, além de ferramentas através das quais é possível analisar de forma mais aprofundada alterações no comportamento do processo decorrentes de ampliações de escala ou alterações pontuais de projetos.

O simulador Aspen PLUS® tem sido muito utilizado em análises técnicas e econômicas de projetos de processos. Esse simulador permite a realização de simulações com várias operações unitárias, além de avaliações econômicas e análises de sensibilidade do processo (ASPEN TECHNOLOGY, INC, 2011 *apud* ROCHA *et al.*, 2016).

Segundo Rocha *et al.* (2016), uma análise de sensibilidade consiste em variar parâmetros de entrada do processo de forma que se obtenha o retorno do comportamento de variáveis de saída de acordo com essa variação. A possibilidade de realizar esse tipo de análise representa uma das maiores vantagens da simulação computacional de processos. Análises de sensibilidade também podem ser realizadas por meio do simulador Aspen PLUS®.

3.2. Produção, aplicações e características do etanol

A queima de combustíveis fósseis como petróleo e carvão fornece grande parte da energia consumida no planeta. Grande parte das emissões de dióxido de carbono para a atmosfera, que contribuem para o fenômeno do aquecimento global, está relacionada ao uso desses combustíveis. Além disso, o emprego dessas fontes de energia provoca emissões de outros gases poluentes, como monóxido de carbono e óxidos de nitrogênio, que são gases tóxicos relacionados ao fenômeno do *smog* fotoquímico, e dióxido de enxofre e ácido sulfúrico, que causam o fenômeno conhecido como chuva ácida (OLIVEIRA *et al.*, 2012).

O grande objetivo da produção de etanol no Brasil é a produção de álcool carburante, a fim de substituir os derivados do petróleo. O etanol também é utilizado no país, em menor escala, como álcool neutro nas indústrias químicas, farmacêuticas e de bebidas (BATISTA, 2008).

Segundo Oliveira *et al.* (2012), as matérias-primas utilizadas para a produção de etanol podem ser classificadas de acordo com o componente a partir do qual o etanol é produzido: caso seja a sacarose, a matéria-prima é classificada como sacarínea (como cana-de-açúcar e beterraba); caso seja o amido, é classificada como amilácea (como mandioca, batata e mesocarpo de babaçu); e caso seja a celulose, trata-se de matéria-prima celulósica (como eucalipto, serragem, bagaço de cana, casca de arroz e pericarpo de babaçu).

A produção de etanol hidratado a partir de biomassa compreende quatro grandes etapas, na seguinte ordem: preparo da matéria-prima; obtenção do substrato a ser fermentado; fermentação; destilação. Para a produção de etanol anidro, também é necessário realizar uma etapa de desidratação. Um dos processos que podem ser utilizados nessa etapa é a destilação extrativa com etilenoglicol, em que se emprega uma coluna em cujo topo esse solvente é alimentado. O etanol que deve ser desidratado entra na coluna a um terço abaixo do seu topo. O etilenoglicol absorve e arrasta a água para o fundo da coluna e os vapores de etanol saem pelo topo, são condensados e o produto obtido é enviado para armazenamento.

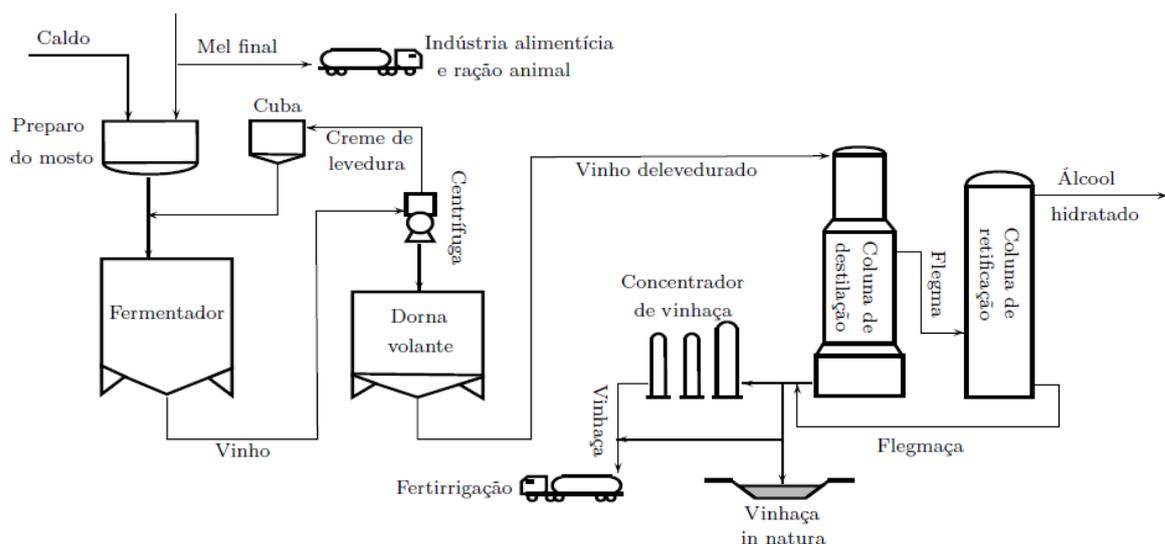
A escolha da matéria-prima mais adequada para determinada região depende de fatores como os solos, o clima, a tecnologia disponível, a disponibilidade de terras e o mercado dos insumos. A cana-de-açúcar é a matéria-prima mais utilizada em países da América Latina (MARCOCCIA, 2007 *apud* OLIVEIRA *et al.*, 2012).

Segundo Fonseca (2014), o etanol também é chamado de bioetanol quando é produzido pela rota bioquímica, isto é, por meio da fermentação de carboidratos contidos em biomassa vegetal por micro-organismos; a outra alternativa de produção é a hidratação do eteno (rota química). O bioetanol de primeira geração é obtido através da fermentação de glicose e frutose provenientes de matérias-primas sacaríneas ou amiláceas. O bioetanol de segunda geração não se distingue pelos açúcares que são fermentados em sua produção, e sim pela origem desses açúcares, que, nesse caso, consiste em materiais lignocelulósicos.

No contexto brasileiro, a via bioquímica de produção de etanol é a de maior importância, e as fontes dos açúcares empregados no processo são, sobretudo, o caldo proveniente da moagem da cana-de-açúcar e o melaço, que é composto por resíduos da fabricação de açúcar que contêm açúcares redutores e sacarose não cristalizada. O micro-organismo mais utilizado na etapa de fermentação desse processo é a levedura *Saccharomyces cerevisiae*. Com a tecnologia disponível atualmente, o custo do bioetanol de segunda geração produzido a partir do bagaço da cana ainda é muito elevado.

A Figura 1 apresenta um fluxograma simplificado de uma planta de produção de etanol hidratado, com os equipamentos utilizados para a fermentação e a destilação.

Figura 1 – Fluxograma simplificado de uma planta de produção de etanol hidratado



Fonte: Fonseca (2014).

Segundo Lima e Marcondes (2002), o etanol produzido sempre apresenta contaminantes, que variam de acordo com o tipo e a maturação da matéria-prima utilizada, os equipamentos utilizados, o processo industrial e as técnicas de fermentação. Portanto, são necessários parâmetros que expressem a qualidade do álcool obtido. Os principais contaminantes nocivos ao etanol industrial incluem óleo fúsel, aldeídos, ésteres, metanol e acidez.

O óleo fúsel é formado por fermentações secundárias e pela decomposição fermentativa de aminoácidos presentes no mosto e é composto, principalmente, pelos álcoois amílico, isoamílico e isobutírico; também estão presentes isopropanol e n-propanol. Trata-se de um contaminante altamente prejudicial; entretanto, quando obtido como subproduto da destilação do etanol, pode ser empregado como solvente na indústria. Também é útil para a obtenção de seus componentes puros.

A concentração alcoólica do etanol é um dos parâmetros que indicam sua qualidade, e pode ser expressa em várias unidades. O grau alcoólico Gay-Lussac (°GL) consiste no teor alcoólico, em volume, a 15 – 20 °C. Exprime, portanto, a quantidade de etanol absoluto, em mililitros, contida em 100 mililitros da mistura hidro-alcoólica. Outra forma de expressar essa concentração é o grau alcoólico °INPM (Instituto Nacional de Pesos e Medidas), que é utilizado somente no Brasil e consiste na massa de etanol absoluto, em gramas, presente em 100 gramas da mistura.

Outros parâmetros referentes à qualidade do etanol incluem os teores de aldeídos, bases voláteis, acidez, naftas, extratos secos, cinzas e metais pesados. Segundo Batista (2008), com o crescimento da demanda de etanol, tem aumentado também a preocupação com a qualidade do produto, sobretudo para atender às exigências do mercado externo.

A Tabela 1 apresenta os padrões de qualidade definidos pela Resolução nº 36, de 6.12.2005 – DOU 7.12.2005, da Agência Nacional do Petróleo (ANP). As siglas AEHC e AEAC significam, respectivamente, álcool etílico hidratado combustível e álcool etílico anidro combustível.

Tabela 1 – Padrões de qualidade para álcoois carburantes no Brasil

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

Fonte: Batista (2008).

Com base nas informações apresentadas por Oliveira (2008), Boscolo *et al.* (2000) e Cardoso *et al.* (2003), as faixas de concentrações (em frações mássicas) das principais substâncias que estão presentes no vinho alcoólico são apresentadas por Batista (2008). Essas informações, assim como as massas molares e os pontos de ebulição dessas substâncias, encontram-se na Tabela 2.

A Tabela 3, por sua vez, apresenta os valores obtidos por Batista *et al.* (2012) para a composição do vinho alcoólico, com base em análises (realizadas por cromatografia gasosa) de amostras industriais. Os valores apresentados correspondem às frações mássicas dos componentes levados em consideração nesse estudo. Segundo esses autores, a fração mássica da água na mistura vale 0,942.

Tabela 2 - Pontos de ebulição e faixas de concentrações dos principais componentes do vinho industrial

Componente	Ponto de ebulição (°C)	Faixa de concentração (w/w)
Água	100	0,92 – 0,95
Etanol	78,40	0,05 – 0,08
Metanol	64,70	$0,0 – 3,0 \cdot 10^{-8}$
Isopropanol	82,40	$1,020 \cdot 10^{-6}$
Propanol	97,10	$(2,1 – 6,8) \cdot 10^{-5}$
Isobutanol	108,00	$(1,3 – 4,9) \cdot 10^{-5}$
Álcool isoamílico	132,00	$(2,7 – 18,8) \cdot 10^{-5}$
Acetato de etila	77,10	$(5,5 – 11,9) \cdot 10^{-6}$
Acetaldeído	20,20	$(1,0 – 8,3) \cdot 10^{-5}$
Ácido acético	118,10	$(3,3 – 99,3) \cdot 10^{-4}$

Fonte: Batista (2008).

Tabela 3 – Frações mássicas dos componentes presentes no vinho alcoólico

Componente	Fração mássica	Componente	Fração mássica
Etanol	0,05748	1-pentanol	$1,000 \cdot 10^{-6}$
Metanol	$1,630 \cdot 10^{-5}$	1-hexanol	$1,000 \cdot 10^{-6}$
Isopropanol	$1,000 \cdot 10^{-6}$	Acetato de metila	$1,000 \cdot 10^{-6}$
Propanol	$5,737 \cdot 10^{-5}$	Acetato de etila	$1,877 \cdot 10^{-5}$
Isobutanol	$4,748 \cdot 10^{-5}$	Acetaldeído	$1,090 \cdot 10^{-5}$
N-butanol	$1,000 \cdot 10^{-6}$	Acetona	$1,000 \cdot 10^{-6}$
2-butanol	$1,850 \cdot 10^{-5}$	Ácido acético	$2,340 \cdot 10^{-4}$
Álcool isoamílico	$1,712 \cdot 10^{-4}$	Ácido propiônico	$5,043 \cdot 10^{-5}$
2-metil-1-butanol	$4,898 \cdot 10^{-5}$	Dióxido de carbono	$1,100 \cdot 10^{-3}$

Fonte: Batista *et al.* (2012).

Segundo Kohlhepp (2010), um fator de grande importância para o aumento da produção de etanol no Brasil foi o estabelecimento do Programa Nacional do Álcool (Pró-Álcool) em 1975. Esse programa tinha como propósitos apoiar a indústria açucareira (após a queda do preço

do açúcar em 1974) e reduzir a necessidade de importações de petróleo por meio da produção de etanol a partir da cana-de-açúcar.

A construção de novas destilarias passou a ser incentivada com créditos estatais bastante baratos, e o excesso de produção de cana-de-açúcar passou a ser aproveitado para a produção de etanol anidro, que, inicialmente, passou a ser utilizado como aditivo na gasolina, sem que fossem necessárias modificações nos motores dos veículos.

A partir do início do Pró-Álcool, foi registrada uma grande expansão das áreas cultivadas com cana-de-açúcar e, conseqüentemente, grande aumento de produção, principalmente nas principais regiões de plantações em São Paulo. Também houve grande ampliação das zonas de plantio na Zona da Mata da região Nordeste. Na segunda metade da década de 1970 e nos anos 1980, foram instaladas várias destilarias no estado de São Paulo, sobretudo junto a fábricas de açúcar já existentes.

Esse programa foi expandido em 1979, quando houve a segunda crise do preço do petróleo. No início da década de 1980, os motores produzidos para veículos passaram a ser adaptados para o uso de etanol, de modo que, no ano de 1984, 94,4% dos novos carros brasileiros eram vendidos com incentivos e créditos baratos e eram movidos a etanol em vez de gasolina. Como o Brasil é autossuficiente no abastecimento de petróleo desde 2006, atualmente as maiores motivações para a produção de biocombustíveis são as discussões referentes às mudanças climáticas e ao aumento da produção de energias renováveis. O potencial que o Brasil apresenta para a produção de biocombustíveis é importante para a sua posição de potência regional com influência global.

Em decorrência da piora da situação econômica do Brasil, foi necessário reduzir drasticamente as subvenções para a produção de etanol na segunda metade dos anos 1980. A queda dos preços do petróleo fez com que o Programa Pró-Álcool deixasse de ser economicamente interessante. Além disso, o aumento do preço do açúcar e a liberalização da exportação desse produto contribuíram para a redução da produção de etanol. Com o aumento do preço do etanol, as vendas de veículos movidos a gasolina cresceram e, nos anos 1990, a produção de motores movidos somente a etanol foi interrompida. Todavia, manteve-se a mistura de 20% a 25% de etanol à gasolina. A necessidade de retomar o Programa Pró-Álcool foi considerada pelo governo brasileiro no início da década de 2000, diante das discussões referentes à substituição de combustíveis fósseis por energias renováveis e da queda do preço do açúcar no mercado mundial (KOHLHEPP, 2010). Segundo Dias *et al.* (2015), em 2004 teve

início uma nova fase de expansão do setor, com a construção de várias destilarias autônomas construídas a fim de atender à futura demanda doméstica e internacional de etanol.

Segundo Kohlhepp (2010), motores *flex-fuel*, que podem ser movidos a gasolina, a etanol ou a uma mistura dos dois, passaram a ser produzidos em série no Brasil a partir de 2003. Em novembro de 2007, 86,1% dos veículos novos vendidos no Brasil já eram equipados com motores *flex-fuel* (OLIVÉRIO, 2008 *apud* KOHLHEPP, 2010). Até 30 de julho de 2008, já foram vendidos seis milhões de automóveis com esse tipo de motor (AUTOMOTIVEBUSINESS, BOLETIM 1º.8.2008 *apud* KOHLHEPP, 2010). No ano de 2008, o etanol representou mais da metade dos combustíveis usados em automóveis no Brasil. O estado de São Paulo concentra a maior parte do plantio da cana-de-açúcar e da produção de etanol, com 62% em ambos os casos.

Segundo Goldemberg e Guardabassi (2009), o etanol produzido a partir da cana-de-açúcar é, até o momento, o mais competitivo pelos seguintes motivos: em uma análise de ciclo de vida, as emissões de gases relacionados ao efeito estufa são reduzidas em 84% em volume (enquanto se reduzem em apenas 30% quando se utiliza milho e em 40% quando se utiliza beterraba); o custo de produção é 60% menor em comparação com o do etanol de milho e 40% menor que o do etanol de beterraba; o rendimento por hectare vale 6470 litros, valor muito superior aos rendimentos de 4180 l/ha e 5500 l/ha do etanol de milho e do etanol de beterraba, respectivamente. No ano de 2012, havia 402 unidades de produção de açúcar e etanol no Brasil, sendo 257 usinas mistas, 127 destilarias autônomas e 18 unidades produtoras somente de açúcar (CONAB, 2013 *apud* FONSECA, 2014).

3.3. Princípios da operação de destilação

Operações de separação estão presentes em processos químicos de diversos segmentos industriais. Essas etapas dos processos visam, sobretudo, separar um produto de interesse de subprodutos e contaminantes, garantindo que esse produto seja obtido com alto teor de pureza. Portanto, essas operações representam etapas primordiais dos processos industriais (ROCHA *et al.*, 2016).

A destilação é a operação de separação mais amplamente utilizada na indústria química. Nessa operação, há contato entre uma fase vapor e uma fase líquida, nas quais estão presentes

os mesmos componentes, mas em quantidades relativas diferentes. Ocorre transferência de massa entre essas duas fases, pela vaporização do líquido e pela condensação do vapor. O resultado é o aumento da concentração do componente menos volátil na fase líquida e do componente mais volátil na fase vapor. A destilação apresenta a importante vantagem de não necessitar da adição de nenhuma substância para que a separação ocorra. Entretanto, requer grandes quantidades de energia, porque a operação envolve a vaporização e a condensação da mistura (FOUST *et al.*, 1982).

Segundo Batista (2008), a volatilidade relativa de um componente j em relação a um componente k (α_{jk}) é dada pela Equação 1:

$$\alpha_{jk} = \frac{y_j/x_j}{y_k/x_k} = \frac{\gamma_j P_j^{vp}}{\gamma_k P_k^{vp}} \quad (1)$$

Nessa equação, y representa a fração molar do componente na fase vapor, x representa a fração molar do componente na fase líquida, γ é o coeficiente de atividade do componente na mistura e P^{vp} é a sua pressão de vapor.

O sucesso da separação por destilação depende do valor da volatilidade relativa. Caso o valor seja muito superior ou muito inferior a 1, os componentes da mistura podem ser facilmente separados dessa forma. Valores muito próximos da unidade indicam que é necessário um maior número de estágios para a realização da separação, ou um aumento significativo da razão de refluxo, com maior consumo de energia.

A destilação *flash* consiste em vaporizar uma determinada fração do líquido, de modo que o vapor produzido se encontre em equilíbrio com o líquido residual; esse vapor é, posteriormente, separado do líquido e condensado. Esse tipo de destilação é utilizado, sobretudo, para a separação de componentes cujos pontos de ebulição são bastante diferentes entre si; entretanto, não é eficiente para a separação de componentes de volatilidades comparáveis (MCCABE *et al.*, 1993). A grande maioria dos processos industriais não se encontra nas condições em que a destilação *flash* é eficaz (ROCHA *et al.*, 2016).

O vapor produzido por meio da destilação *flash* não é muito enriquecido, a não ser que sejam utilizados muitos estágios; entretanto, essa alternativa poderia inviabilizar a realização

da separação em decorrência dos custos dos equipamentos. Portanto, em vez disso, é utilizado um equipamento de menor custo, denominado coluna de retificação ou fracionamento, na qual ocorrem vaporizações e condensações sucessivas (OLIVEIRA, 2015).

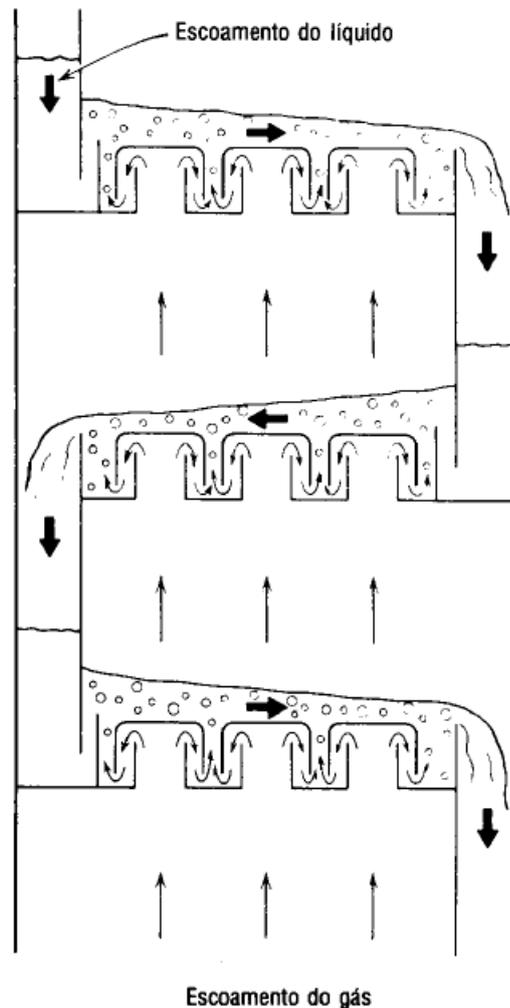
Um estágio consiste em uma unidade de equipamento em que duas fases diferentes entram em contato, sendo separadas posteriormente. Em um estágio de equilíbrio, essas fases ficam misturadas durante um intervalo de tempo suficiente para o estabelecimento do equilíbrio termodinâmico. Em um estágio real, não ocorre uma modificação de composição tão grande quanto a que aconteceria em um estágio de equilíbrio. A razão entre as mudanças de composição em um estágio real e em um estágio de equilíbrio é denominada eficiência de estágio. O estágio de equilíbrio também é chamado de estágio ideal ou teórico, pois nele ocorre a maior mudança de composição possível para determinado conjunto de condições operacionais; portanto, consiste em um modelo físico que representa uma versão idealizada de uma unidade real do equipamento, sendo útil para análises de operações em estágios (FOUST *et al.*, 1982).

As colunas mais utilizadas na produção industrial de álcool são as de pratos e borbulhadores, que consistem em um corpo cilíndrico em cujo interior pratos são dispostos uns sobre os outros, da base até o topo. Sobre cada prato, estão presentes vários borbulhadores, que consistem em dispositivos cilíndricos com 3 a 5 milímetros de abertura, fixados por parafusos especiais ou soldas. O número de pratos e a quantidade de borbulhadores sobre cada um deles são altamente variáveis. As colunas de recheio são menos utilizadas na indústria do álcool (LIMA; MARCONDES, 2002).

Segundo Foust *et al.* (1982), o líquido escoar no sentido descendente pela ação da gravidade, enquanto o vapor flui no sentido ascendente em decorrência de uma diferença de pressão. Os borbulhadores são projetados para dispersar a fase de vapor em bolhas finas no seio do líquido e também para minimizar o vazamento de líquido pelos canais por onde passa o vapor.

O esquema apresentado na Figura 2 representa uma coluna de pratos com borbulhadores, na qual há contato entre duas fases fluidas. As setas finas indicam o sentido do fluxo do vapor e as setas cheias se referem ao fluxo do líquido.

Figura 2 – Pratos com borbulhadores para contato entre duas fases fluidas



Fonte: Foust *et al.* (1982).

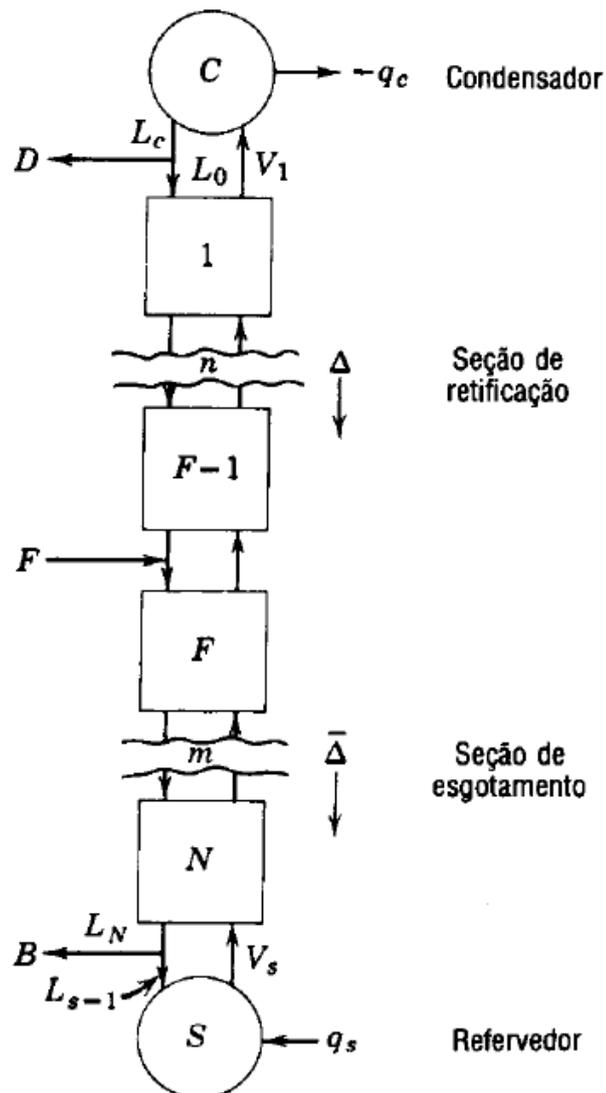
Existe um gradiente de temperatura ao longo da coluna, de modo que as temperaturas são mais baixas em sua parte superior (onde é obtido o componente de maior volatilidade) e maiores em sua parte inferior (onde é obtido o componente menos volátil) (OLIVEIRA, 2015).

Segundo Lima e Marcondes (2002), o aquecimento de uma coluna de destilação pode ser realizado de duas formas: por vapor direto (vapor vivo) ou por meio de reebulidores. Ambas as opções têm como finalidade aquecer a mistura e provocar emissão de vapores dos seus componentes mais voláteis. Nos reebulidores, que são instalados nas bases das colunas, não há contato direto da mistura com o vapor de aquecimento, de forma que esses dispositivos

funcionam como trocadores de calor de feixes de tubos. Pode ser necessário utilizar mais de um reebulidor, de acordo com o volume da mistura que se deseja destilar.

O esquema apresentado na Figura 3 representa uma coluna de destilação com refluxo em ambos os extremos.

Figura 3 – Coluna de destilação com refluxo nos dois extremos



Fonte: Foust *et al.* (1982).

A destilação em estágios com refluxo pode ser considerada, de forma simplificada, um processo em que estágios de vaporização *flash* são arranjados de forma que os fluxos de vapor

e de líquido se encontram em contracorrente. Em cada estágio da coluna, uma corrente líquida L e uma corrente de vapor V se misturam (GEANKOPLIS, 1993). O ponto em que a alimentação entra na coluna a divide em uma porção superior, que é chamada de seção enriquecedora ou retificadora, e uma porção inferior, que é denominada seção de esgotamento (GRISKEY, 2002).

No topo da coluna, encontram-se os condensadores, cuja finalidade é a condensação dos vapores leves que chegam ao topo da coluna. Após a condensação desses vapores, é obtido o produto desejado, com a concentração adequada. Na maior parte dos casos, junto aos condensadores há um sistema de refluxo, fazendo com que parte do condensado ou do vapor rico no componente mais volátil retorne ao topo da coluna. O cálculo da coluna de destilação, dos rebulidores e dos condensadores visa obter o produto na quantidade desejada e com a concentração correta (LIMA; MARCONDES, 2002).

Um problema que pode surgir em operações de destilação é a formação de azeótropos, quando as fases líquida e de vapor em equilíbrio apresentam composições iguais a condições de temperatura e pressão constantes e fixas, o que impossibilita a separação dos componentes por destilação simples (FONSECA, 2014).

3.4. Operação de destilação na produção de etanol

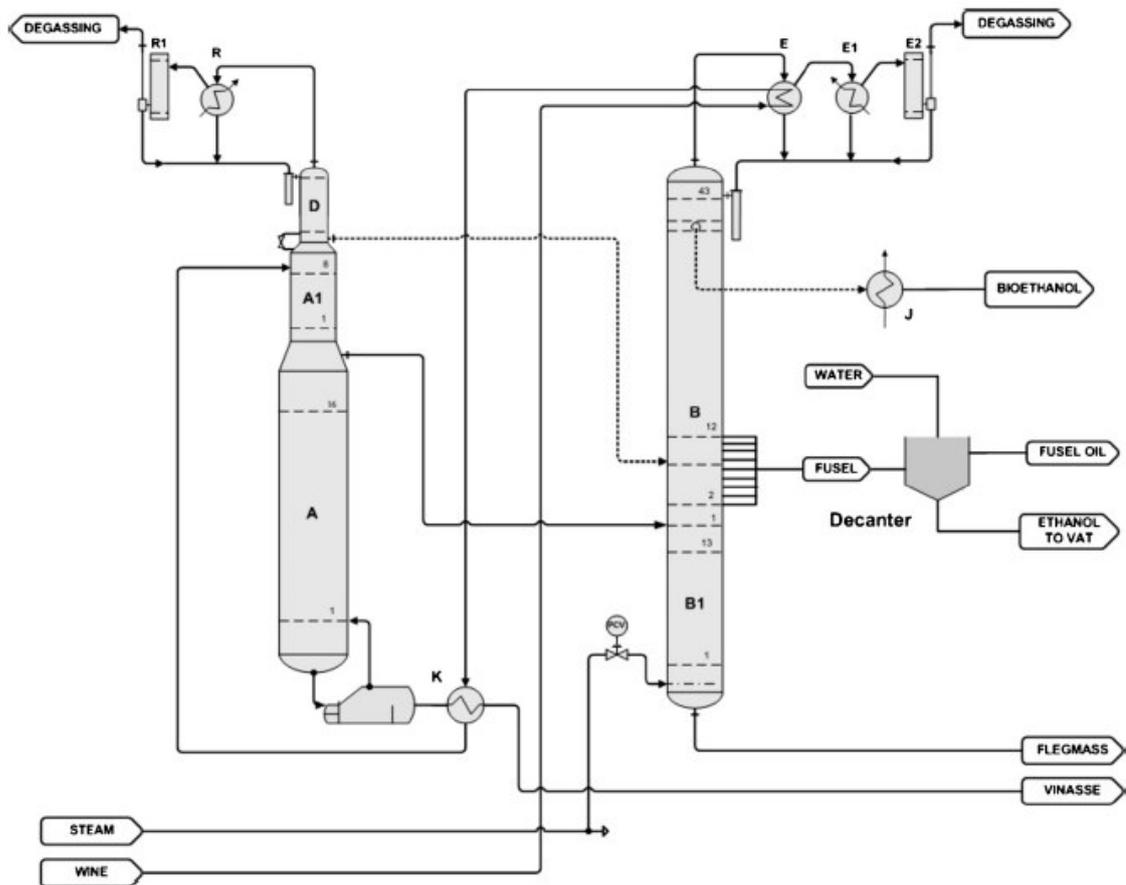
Segundo Batista *et al.* (2012), a configuração exata dos equipamentos industriais utilizados para a operação de destilação, incluindo o número de pratos em cada coluna e o uso de colunas adicionais, depende da pureza desejada para o produto. As especificações referentes a diferentes produtos etanólicos podem ser definidas pela ANP, como no caso do etanol combustível hidratado ou anidro, ou, em outros casos, por produtores ou associações de produtores (um exemplo é a Copersucar, uma das maiores companhias brasileiras de produção e comércio de bioetanol e açúcar). Segundo a ANP, o bioetanol combustível hidratado possui pelo menos de 92,6% a 93,8% de etanol em massa, enquanto o anidro deve apresentar fração mássica de etanol superior a 99,3%.

A configuração mais utilizada para a destilação nas usinas brasileiras compreende uma coluna de destilação e uma coluna de retificação. Essas colunas são, na realidade, conjuntos de colunas: a coluna de destilação é formada por uma coluna de esgotamento do vinho (coluna A),

uma coluna de depuração (coluna A1) e uma coluna de concentração do álcool (coluna D); a coluna de retificação é formada por duas colunas, identificadas como B e B1 (FONSECA, 2014).

A Figura 4 apresenta a configuração típica de uma planta industrial brasileira de produção de bioetanol, segundo Batista *et al.* (2012).

Figura 4 – Configuração típica de planta industrial de produção de bioetanol



Fonte: Batista *et al.* (2012).

Nas colunas de destilação de etanol, o componente água se dirige, por gravidade, ao fundo da coluna, enquanto o vapor de etanol é conduzido ao topo da coluna até que seja atingida a concentração desejada desse componente (LIMA; MARCONDES, 2002).

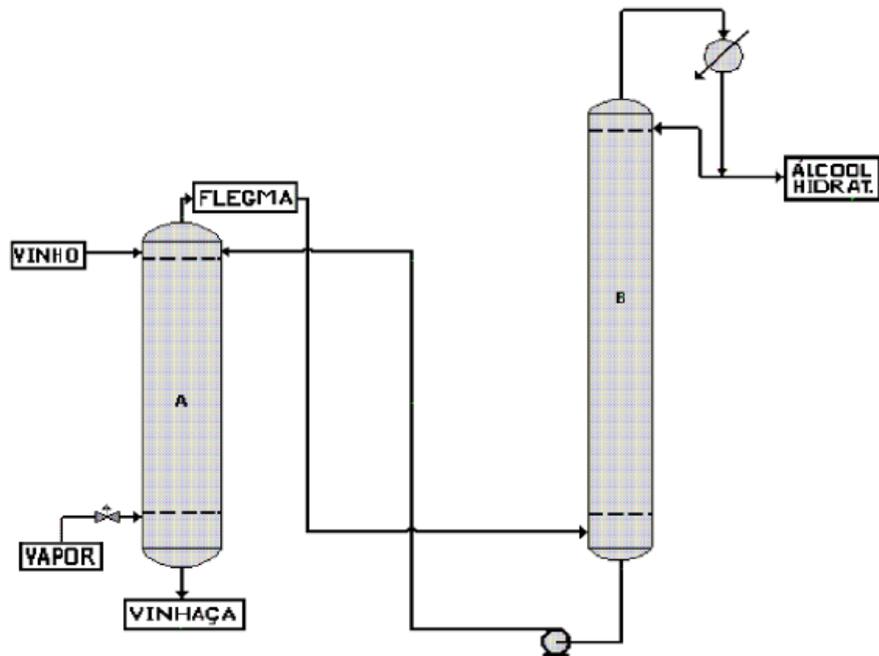
Segundo Marquini *et al.* (2007), a fração mássica de etanol no vinho oriundo da fermentação do mosto açucarado varia de acordo com a origem e a composição do caldo que o originou. A temperatura de 93 °C é adequada para a corrente de alimentação do vinho obtido na etapa de fermentação (PURGATTO *et al.*, 2016).

Segundo Fonseca (2014), a função da coluna A1 é purificar o vinho alcoólico que é alimentado em seu topo de substâncias mais voláteis. Os vapores que saem dessa coluna são alimentados à coluna D, e o produto de fundo desce para a coluna A. A finalidade da coluna D é concentrar os componentes mais voláteis do vinho. A coluna A possui 16 a 24 pratos, e o seu produto de fundo é denominado vinhaça, e é geralmente utilizado para a fertirrigação do canavial.

De acordo com Fonseca (2014), o produto de fundo da coluna que é identificada como B1 é chamado de flegmaça. Caso a fração mássica de etanol nessa corrente não seja suficientemente baixa, pode ser necessário realizar um reciclo da flegmaça para a coluna A1, para que o etanol que está presente nessa corrente seja recuperado. A flegmaça é utilizada na limpeza de equipamentos do processo e, posteriormente, é incorporada à vinhaça e enviada à fertirrigação (BATISTA, 2008).

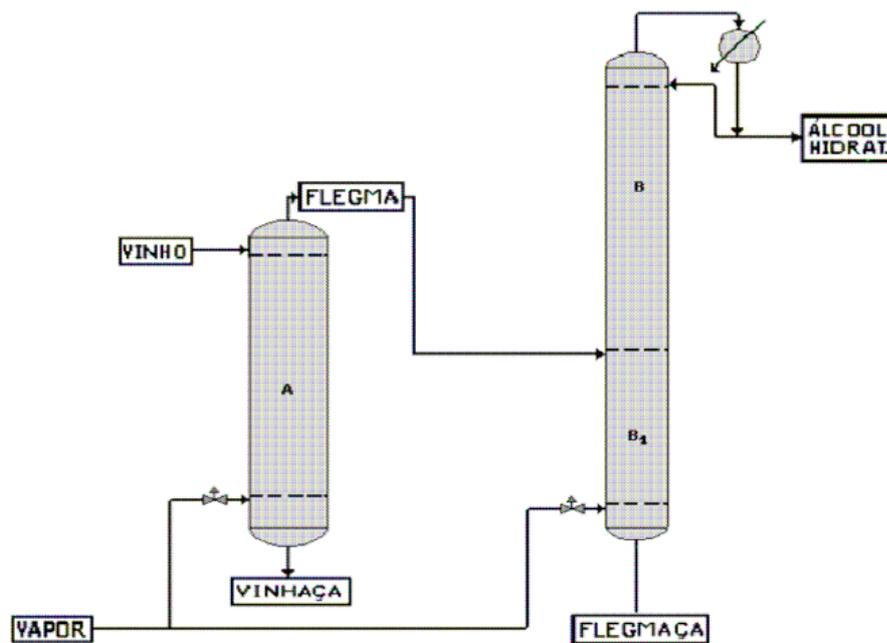
As Figuras 5 e 6 apresentam configurações alternativas das colunas de destilação. Segundo Batista (2008), essas configurações simplificadas do processo de destilação de etanol são identificadas, respectivamente, como AB e ABB1 (ou ABB').

Figura 5 – Configuração AB das colunas de destilação



Fonte: Batista (2008).

Figura 6 – Configuração ABB1 das colunas de destilação



Fonte: Batista (2008).

3.5. Simulações da operação de destilação para produção de etanol

Marquini *et al.* (2007) realizaram simulações da operação de destilação para produção de etanol hidratado combustível, e utilizaram três diferentes equações (NRTL, UNIQUAC e VAN LAAR) para a determinação dos coeficientes de atividade da mistura binária não ideal etanol-água. As equações de equilíbrio líquido-vapor foram obtidas a partir do banco de dados do simulador. Foram analisadas quatro situações, com diferentes valores para a temperatura, a vazão e o percentual de etanol da corrente de alimentação. As pressões na base e no topo das colunas foram mantidas constantes. Os resultados das simulações foram comparados com dados obtidos do sistema industrial real que serviu como base para as simulações. Esses dados foram obtidos por meio de um sistema supervisor *online* e da análise de amostras coletadas em diferentes pontos.

A qualidade das simulações realizadas foi avaliada por meio do cálculo e da análise de resíduos quadráticos, segundo as equações 2 e 3, que se referem, respectivamente, aos resíduos quadráticos da temperatura e da concentração alcoólica:

$$\mathcal{O}_T = \sum(T_P - T_S)^2 \quad (2)$$

$$\mathcal{O}_C = \sum(C_P - C_S)^2 \quad (3)$$

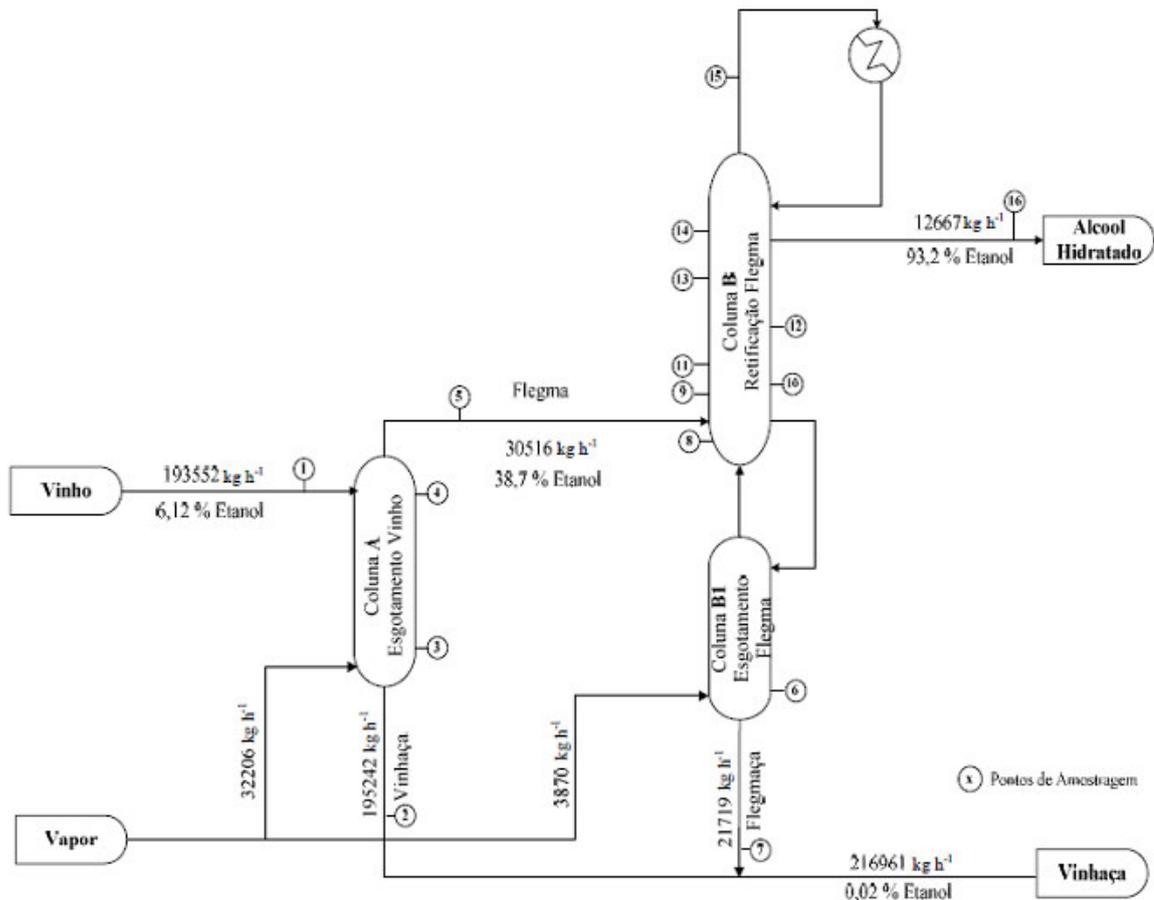
Na Equação 2, \mathcal{O}_T representa o resíduo quadrático acumulado da temperatura, T_P é a temperatura de processo e T_S é a temperatura simulada. Na Equação 3, \mathcal{O}_C corresponde ao resíduo quadrático acumulado da concentração alcoólica, C_P é a concentração de processo e C_S é a concentração simulada.

Marquini *et al.* (2007) concluíram que os resultados mais representativos da operação industrial (com menores desvios entre os resultados obtidos nas simulações e os dados do processo) foram obtidos quando foi utilizado o modelo NRTL. Nesse caso, as temperaturas e concentrações de etanol previstas pelo simulador apresentaram, em geral, desvios inferiores a

2% e a 2,5%, respectivamente, nos quatro conjuntos de condições operacionais estudados. O uso do modelo de Van Laar resultou na obtenção das previsões menos satisfatórias.

A Figura 7 ilustra o processo de destilação em análise nesse estudo.

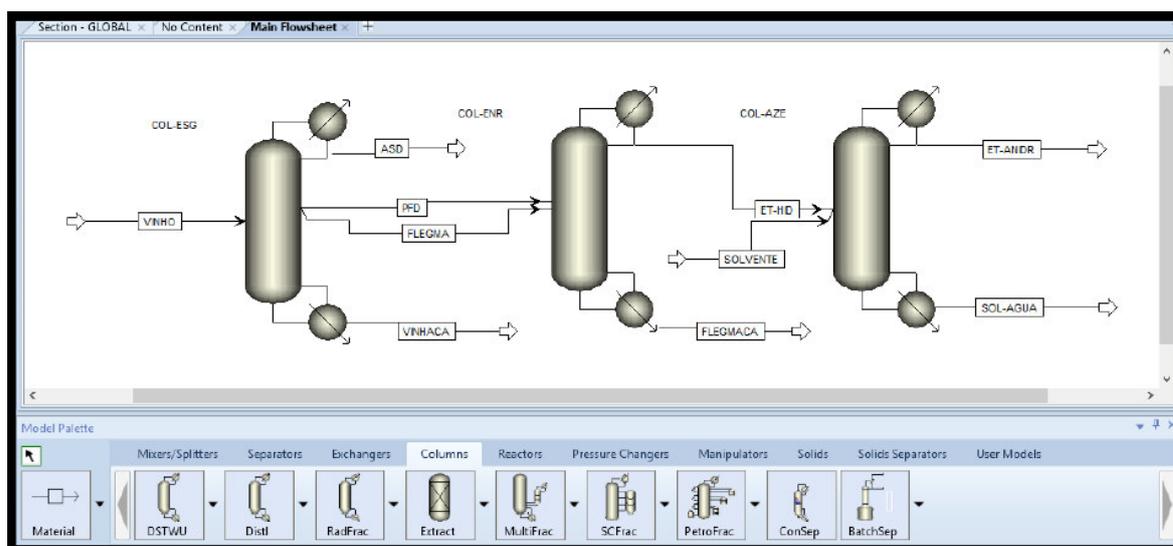
Figura 7 – Fluxograma do processo de destilação analisado por Marquini *et al.*



Fonte: Marquini *et al.* (2007).

Rocha *et al.* (2016) realizaram, com o auxílio do simulador Aspen PLUS®, simulações da operação de destilação para produção de etanol (hidratado e anidro). Os componentes incluídos na corrente de alimentação foram somente etanol (com fração mássica igual a 0,0645) e água. A temperatura e a pressão dessa corrente de alimentação foram definidas como 94 °C e 101 kPa, respectivamente. O modelo NRTL-RK foi selecionado para o cálculo dos coeficientes de atividade. A Figura 8 mostra a configuração do sistema utilizado nessas simulações.

Figura 8 – Configuração do sistema utilizado nas simulações de Rocha *et al.* (2016)



Fonte: Rocha *et al.* (2016).

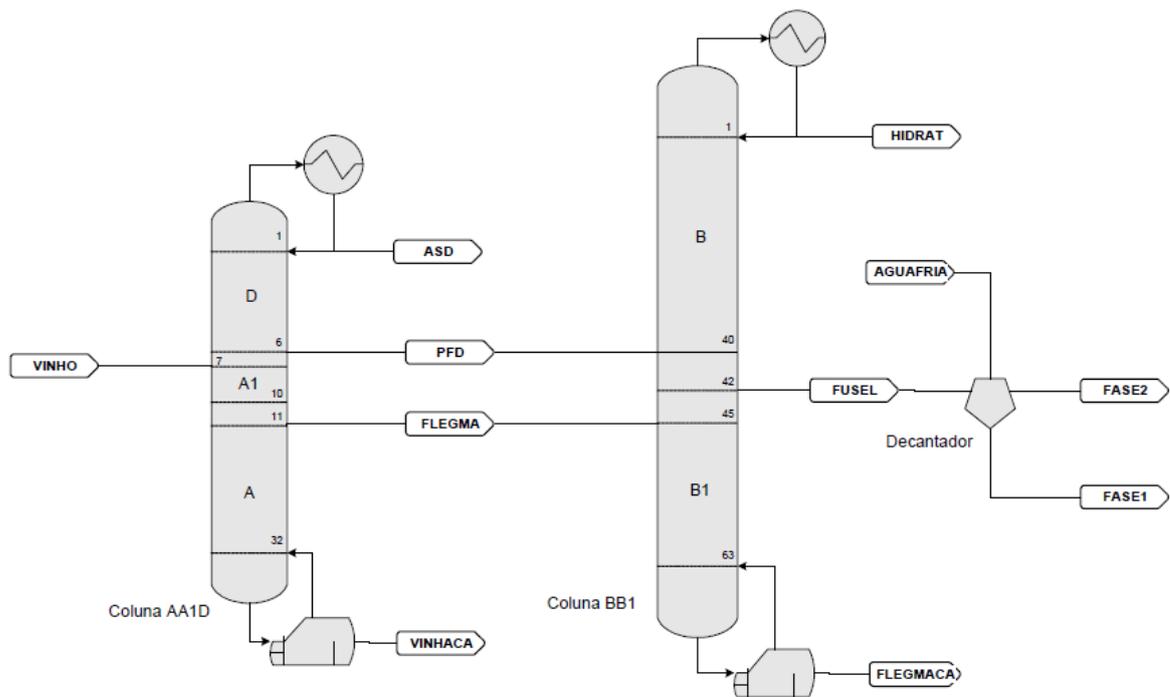
Nas simulações realizadas por esses autores, as colunas D, A1 e A foram agrupadas em apenas uma coluna, que foi chamada de coluna de esgotamento e apresentava 34 estágios. As colunas B e B1 também foram agrupadas em uma coluna de enriquecimento, que apresentava 65 estágios. Os valores das razões de refluxo empregadas nessas colunas foram, respectivamente, 30 e 6,5. A técnica empregada para a desidratação do etanol hidratado foi a destilação extrativa com etilenoglicol. Portanto, além dessas duas colunas, foi necessário também incluir uma coluna de extração no sistema, com 24 estágios e razão de refluxo igual a 0,4. As vazões definidas para as correntes da alimentação do vinho alcoólico, do AEHC produzido, do AEAC e do etilenoglicol foram, respectivamente, 202542 kg/h, 13800 kg/h, 10640 kg/h e 9500 kg/h. Os percentuais de etanol, em massa, obtidos nas correntes de etanol hidratado e etanol anidro foram, respectivamente, 94% e 99,4519%.

Foram realizadas também análises de sensibilidade, com o objetivo de analisar a influência de duas variáveis de entrada do processo (vazão de etilenoglicol e razão de refluxo empregada na coluna de extração) sobre a fração mássica do componente etanol no AEAC produzido e verificar quais seriam os valores mínimos que essas variáveis deveriam apresentar para que o teor de etanol nesse produto fosse superior a 99,3%, encontrando-se, portanto, em conformidade com os padrões de qualidade exigidos. O valor mínimo para o qual o produto atendeu às especificações foi 8500 kg/h no caso da vazão de etilenoglicol e 0,35 no caso da razão de refluxo.

Rocha *et al.* (2016) concluíram que o simulador Aspen PLUS® permitiu, de forma precisa e eficiente, a elaboração de um projeto de colunas de destilação, além de possibilitar, por meio de análises de sensibilidade, a realização de um estudo detalhado do processo, de forma que foi possível visualizar a interdependência entre variáveis.

Com o objetivo de simular plantas industriais de produção de álcool hidratado, álcool neutro e cachaça, Batista (2008) utilizou o simulador de processos Aspen PLUS® 12.1. Nesse simulador, foi selecionada a opção NRTL-HOC na etapa de seleção do modelo termodinâmico a ser utilizado, de modo que o modelo NRTL foi utilizado para o cálculo dos coeficientes de atividade, sendo a equação do virial calculada através da correlação de Hayden-O'Connell aplicada à fase vapor. No sistema utilizado nas simulações, as colunas A, A1 e D foram agrupadas em apenas uma coluna, assim como as colunas B1 e B. Foi utilizado aquecimento indireto nas colunas, de modo que refeedores estavam presentes. As espécies químicas cuja presença foi levada em consideração no vinho alcoólico foram aquelas cujas faixas de concentração foram apresentadas na Tabela 2. A Figura 9 apresenta a configuração do sistema simulado no Aspen PLUS® nesse estudo no caso da produção de álcool etílico hidratado.

Figura 9 – Sistema de produção de álcool hidratado simulado por Batista (2008)



Fonte: Batista (2008).

Batista *et al.* (2012) também realizaram simulações da operação de destilação para produção de bioetanol, com o diferencial de levar em consideração a presença de 19 componentes no vinho alcoólico, ao contrário da maioria dos estudos disponíveis na literatura, que consideram somente uma mistura binária formada por etanol e água, sem a presença de componentes minoritários que podem influenciar significativamente essa operação. A composição da corrente de alimentação de vinho alcoólico utilizada nesse estudo foi definida a partir de informações da literatura e de análises cromatográficas de amostras industriais. Ainda que vários estudos que partem da simplificação de não considerar a presença de componentes minoritários tenham contribuído para o aprimoramento do desempenho de equipamentos industriais utilizados no processo, a configuração e as condições de operação utilizadas na atualidade foram determinadas, sobretudo, por uma abordagem baseada em tentativa e erro, realizada em escala industrial.

A configuração das colunas de destilação utilizadas nas simulações realizadas neste estudo foi apresentada anteriormente na Figura 4.

Batista e Meirelles (2011, *apud* Batista *et al.*, 2012) investigaram detalhadamente o equilíbrio líquido-vapor do vinho alcoólico, considerando a presença de água, etanol e dez componentes minoritários. Os componentes minoritários considerados nesse estudo foram classificados em três grupos: os componentes leves (acetato de etila, acetaldeído e acetona), os pesados (ácido acético) e os de volatilidade intermediária (álcoois superiores). No estudo de Batista *et al.* (2012), os outros componentes incluídos na composição do vinho alcoólico para a realização das simulações, além dos que foram levados em consideração nesse estudo anterior, foram: acetato de metila (considerado um componente leve), ácido propiônico (considerado um componente pesado), n-butanol, 2-butanol, 1-pentanol, 1-hexanol e álcool amílico (considerados componentes de volatilidade intermediária).

Os resultados das simulações foram validados por meio da comparação com dados experimentais obtidos a partir de amostras provenientes de uma unidade industrial de destilação (Usina Santa Adélia, que se localiza no município de Jaboticabal, em São Paulo), analisadas por meio de cromatografia gasosa.

Os cálculos dos desvios entre os perfis simulados e experimentais foram efetuados em relação às frações mássicas dos componentes da mistura, de acordo com as equações 4 e 5, que se referem aos desvios absolutos ($|\Delta w|$) e relativos (Δw_{rel}), respectivamente:

$$|\Delta w| = \frac{\sum_{i=1}^n |w_{exp,i} - w_{sim,i}|}{n} \quad (4)$$

$$|\Delta w_{rel}| = 100 \cdot \left(\frac{1}{n} \cdot \sum_{i=1}^n \frac{|w_{exp,i} - w_{sim,i}|}{w_{exp,i}} \right) \quad (5)$$

Nessas equações, $w_{exp,i}$ e $w_{sim,i}$ se referem às frações mássicas experimentais e simuladas, respectivamente, dos componentes identificados pelo índice i . O valor de n é o número de resultados experimentais.

A comparação entre os dados experimentais e os resultados obtidos nesse trabalho mostra que os desvios entre as concentrações das substâncias nesses dois casos foram muito pequenos para os componentes presentes em maior quantidade (água e etanol). Na coluna AA1D, os valores do desvio absoluto e do desvio relativo foram de 0,0061 e 2,47%, respectivamente, para o etanol e de 0,0063 e 7,57% para a água; na coluna BB1, os valores desses desvios foram de 0,0221 e 7,16%, respectivamente, tanto para o etanol quanto para a água.

Entretanto, as discrepâncias referentes aos componentes minoritários foram muito mais significativas, o que pode ser atribuído à dificuldade de representar satisfatoriamente o equilíbrio líquido-vapor a concentrações muito baixas. Apesar dessas discrepâncias, o comportamento da destilação foi bem descrito do ponto de vista qualitativo; portanto, os autores concluíram que a abordagem adotada no trabalho foi capaz de representar a operação de destilação em escala industrial, incluindo as configurações dos equipamentos utilizados e a complexidade da composição do vinho alcoólico.

4 MATERIAL E MÉTODOS

O presente trabalho foi desenvolvido com o auxílio do *software* de simulação Aspen PLUS® V8.8, utilizado via acesso remoto com a Universidade Estadual de Campinas. Selecionou-se a opção *User* e, posteriormente, *General with Metric Units*, de modo que o sistema métrico foi escolhido para as unidades de medida das grandezas envolvidas nas simulações.

Na pasta *Setup* do menu *Properties*, definiu-se “Destilação” como o título da simulação. Na pasta *Methods*, o modelo termodinâmico utilizado para o cálculo dos valores dos coeficientes de atividade foi selecionado no campo *Method name*. Selecionou-se a opção NRTL-HOC, de modo que se utilizou o modelo NRTL para calcular os coeficientes de atividade, sendo a equação do virial calculada pela correlação de Hayden-O’Connell aplicada à fase vapor.

Os parâmetros do modelo foram obtidos a partir do banco de dados do simulador utilizado; aqueles cujos valores não se encontravam disponíveis foram estimados através do método de contribuição de grupos UNIFAC. A aplicação da correlação de Hayden-O’Connell foi necessária devido à presença do ácido acético, um composto fortemente polar e capaz de se associar formando dímeros na fase vapor, o que faz com que essa fase se desvie da idealidade, como explicado por Batista (2008).

Ainda no menu *Properties*, os componentes presentes nas correntes de material foram definidos na pasta *Components*. Os seis componentes levados em consideração na composição da corrente de alimentação de vinho alcoólico foram água, etanol, ácido acético, álcool isoamílico, propanol e ácido propiônico. De acordo com os resultados de análises de amostras industriais, realizadas por meio de cromatografia gasosa, apresentados por Batista *et al.* (2012), todos esses componentes apresentam frações mássicas superiores a 0,005% nessa corrente. Os valores apresentados nesse estudo, mostrados anteriormente na Tabela 3, foram utilizados como referências para as frações mássicas desses seis componentes na alimentação trabalho. A vazão mássica total de vinho alcoólico nas simulações realizadas vale 200000 kg/h.

Após o procedimento de normalização, foram obtidos os valores finais das frações mássicas e vazões mássicas de cada componente na corrente de vinho alcoólico. Esses valores se encontram na Tabela 4:

Tabela 4 – Frações mássicas e vazões mássicas (kg/h) dos componentes na alimentação

Componente	Fração mássica (%)	Vazão mássica (kg/h)
Água	94,2006594	188401,3188
Etanol	5,7480402	11496,0805
Ácido acético	0,02340015	46,8003
Álcool isoamílico	0,0171201	34,2402
Propanol	0,00573705	11,4741
Ácido propiônico	0,00504305	10,0861

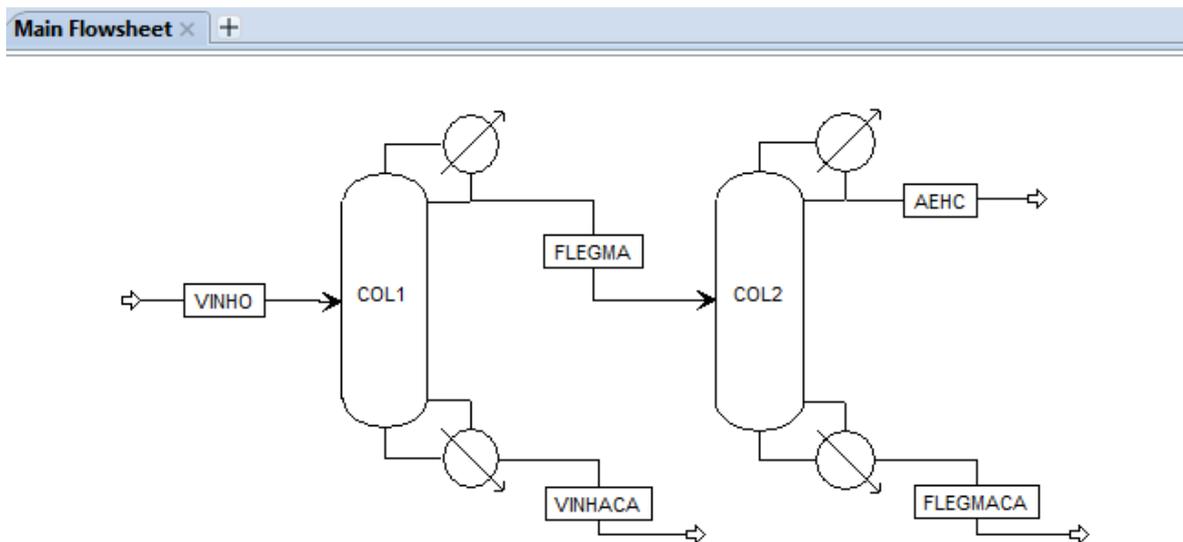
Fonte: O autor (2019).

No ambiente de simulação (*Simulation*) do Aspen PLUS®, construiu-se o fluxograma do processo, com o posicionamento dos equipamentos (colunas de destilação) e das correntes de material. Utilizou-se o esquema apresentado por Marquini *et al.* (2007), mostrado anteriormente na Figura 7, como principal referência para a construção do fluxograma neste trabalho. Para a inserção das colunas, foi selecionada a opção *RadFrac* (utilizada para simulações rigorosas), dentre as opções de blocos disponíveis no *software*.

As cinco colunas presentes na configuração usual foram agrupadas em apenas duas colunas. A primeira coluna, que reúne as colunas D, A1 e A, foi identificada como COL1, e a segunda, que reúne as colunas B e B1, recebeu a denominação COL2. O número de estágios de cada uma dessas colunas foi definido por meio da soma dos números de estágios das colunas que as compõem, de acordo com as informações apresentadas por Batista *et al.* (2012). Dessa forma, COL1 apresenta 32 estágios (6 da coluna D, 4 da coluna A1 e 22 da coluna A) e COL2 é composta por 63 estágios (45 da coluna B e 18 da coluna B1).

O fluxograma construído é apresentado na Figura 10. Nessa figura, é possível identificar as outras correntes de material presentes no sistema, além da alimentação: a vinhaça (produto de base da coluna COL1), a flegma (obtida no topo da coluna COL1), a flegmaça (produto de base da coluna COL2) e o álcool etílico hidratado combustível (obtido no topo da coluna COL2).

Figura 10 – Fluxograma do processo simulado



Fonte: O autor (2019).

Posteriormente, a composição, a vazão e as propriedades da corrente de alimentação foram definidas. Foram utilizados os valores apresentados na Tabela 5. A seleção dos valores no simulador é mostrada na Figura A.1, no Apêndice A.

Tabela 5 – Vazão e propriedades da corrente de alimentação de vinho alcoólico

Vazão mássica (kg/h)	Temperatura (°C)	Pressão (bar)
200000	93	1

Fonte: O autor (2019).

As vazões mássicas da flegma e do AEHC foram definidas como 30000 kg/h e 12000 kg/h, respectivamente. Como o sistema opera em estado estacionário, por diferença, conclui-se que as vazões de vinhaça e flegmaça valem, respectivamente, 170000 kg/h e 18000 kg/h.

A Tabela 6 apresenta as características e condições de operação das colunas de destilação presentes no sistema. A seleção desses valores no simulador é apresentada nas Figuras A.2 (para COL1) e A.3 (para COL2), no Apêndice A. Em ambos os casos, foram utilizados reebulidores para o aquecimento e definiu-se que o condensador é total, e não parcial.

Os cálculos foram realizados com base no estabelecimento do equilíbrio entre as fases, e não na taxa de transferência de massa. A definição dos estágios de alimentação das colunas foi feita de acordo com as informações apresentadas por Batista *et al.* (2012) a respeito da configuração usualmente utilizada nessa operação. Assim como nas simulações realizadas por Marquini *et al.* (2007), a flegma é obtida no topo da primeira coluna. A numeração dos estágios das colunas foi feita do topo para a base.

Tabela 6 – Características e condições de operação das colunas de destilação

Coluna de destilação	Vazão de destilado (kg/h)	Razão de refluxo mássica	Número de estágios	Número do estágio de alimentação
COL1	30000	30	32	7
COL2	12000	2,5	63	45

Fonte: O autor (2019).

Posteriormente, para a realização da análise de sensibilidade, selecionou-se a pasta *Sensitivity*, interna à pasta *Model Analysis Tools*. Selecionou-se a opção *New* para que fosse criada uma nova análise, que foi denominada S-1. Na aba *Vary*, foi escolhida a razão de refluxo mássica da coluna COL2 como a variável de entrada cuja influência seria analisada. Foram definidos também os limites (superior e inferior) do intervalo analisado e o valor em que essa variável seria incrementada a cada passo. Essa etapa é apresentada na Figura A.4 do Apêndice A. Definiu-se o valor do limite inferior como 1,0, o do superior como 4,0 e o do incremento como 0,1.

Na aba *Define*, definiu-se a fração mássica de etanol na corrente de AEHC como a variável de saída cujo comportamento deveria ser analisado. Essa etapa é mostrada na Figura A.5 do Apêndice A. Na aba *Tabulate*, determinou-se que os valores dessa variável de saída seriam apresentados, com os valores correspondentes da variável de entrada, na tabela gerada na análise de sensibilidade.

Finalmente, após o fornecimento de todas as informações necessárias, selecionou-se a opção *Run* para a realização da simulação. Após a realização de cada simulação, os resultados (propriedades e composição de cada corrente de material) foram verificados na pasta *Results*

Summary do menu *Simulation*. A pasta *S-1*, interna à pasta *Sensitivity* foi acessada para que os resultados fossem visualizados e, em seguida, a opção *Results Curve* foi selecionada, para que fosse construído o gráfico da relação entre os valores da variável de entrada e da variável de saída.

Em seguida, para fins de comparação de resultados, foi testado o modelo de van Laar, utilizado em algumas das simulações realizadas por Marquini *et al.* (2007). Alterou-se a opção escolhida no campo *Method name* da pasta *Methods* do menu *Properties* para VANLAAR e selecionou-se a opção *Run* para que fosse executada uma nova simulação, sendo mantidas todas as demais informações.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Após a realização da primeira simulação, foram obtidos os resultados apresentados nas Tabelas 7 e 8, que mostram, respectivamente, as vazões mássicas e frações mássicas de cada componente nas quatro correntes de material presentes no sistema além da alimentação. O tempo necessário para a realização da simulação e da análise de sensibilidade com o uso do modelo NRTL-HOC foi de aproximadamente 71 segundos.

Tabela 7 – Vazões mássicas (kg/h) por componente nas correntes de material na primeira simulação

Componente	Vinhaça	Flegma	Flegmaça	AEHC
Água	169943	18458,1	17706	752,046
Etanol	$3,1068 \cdot 10^{-23}$	11496,1	248,178	11247,9
Álcool isoamílico	$4,9526 \cdot 10^{-40}$	34,2402	34,2402	$1,7983 \cdot 10^{-27}$
Ácido acético	46,7129	0,0874317	0,0874317	$6,2315 \cdot 10^{-44}$
Propanol	$3,5116 \cdot 10^{-32}$	11,4741	11,4273	0,0468244
Ácido propiônico	10,0362	0,04993	0,04993	$1,3802 \cdot 10^{-55}$

Fonte: O autor (2019).

Tabela 8 – Frações mássicas dos componentes nas correntes de material na primeira simulação

Componente	Vinhaça	Flegma	Flegmaça	AEHC
Água	0,99966	0,61527	0,98367	0,062670
Etanol	$1,8275 \cdot 10^{-28}$	0,38320	0,013788	0,93732
Álcool isoamílico	$2,9133 \cdot 10^{-45}$	$1,1413 \cdot 10^{-3}$	$1,9022 \cdot 10^{-3}$	$1,4986 \cdot 10^{-31}$
Ácido acético	$2,7478 \cdot 10^{-4}$	$2,9144 \cdot 10^{-6}$	$4,8573 \cdot 10^{-6}$	$5,1929 \cdot 10^{-48}$
Propanol	$2,0656 \cdot 10^{-37}$	$3,8247 \cdot 10^{-4}$	$6,3485 \cdot 10^{-4}$	$3,9020 \cdot 10^{-6}$
Ácido propiônico	$5,9036 \cdot 10^{-5}$	$1,6643 \cdot 10^{-6}$	$2,7739 \cdot 10^{-6}$	$1,1502 \cdot 10^{-59}$

Fonte: O autor (2019).

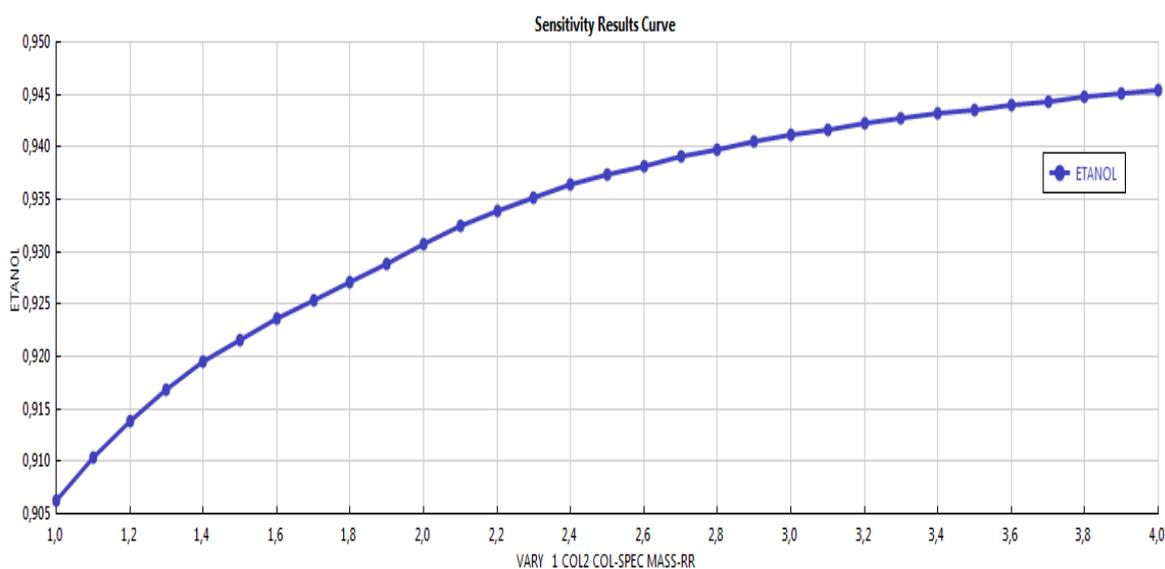
Verificou-se que o percentual de etanol, em massa, na corrente do álcool etílico hidratado produzido vale aproximadamente 93,73%. As frações mássicas dos componentes minoritários levados em consideração na simulação são inferiores a 0,0004%. Houve sucesso, portanto, na obtenção de um produto em conformidade com os padrões de qualidade definidos pela ANP quanto à sua composição.

Verificou-se também que aproximadamente 97,84% do etanol presente na alimentação sai do sistema na corrente de AEHC. O restante é quase completamente eliminado na flegmaça, pois a fração desse componente na vinhaça é extremamente baixa.

Por meio da ferramenta de análise de sensibilidade, foi possível verificar para quais valores da razão de refluxo mássica em COL2, dentro do intervalo utilizado nessa análise, a fração de etanol no produto obtido se encontra dentro da faixa adequada de acordo com as especificações legais.

Os resultados obtidos são apresentados, em forma de gráfico, na Figura 11, em que os valores da razão de refluxo em COL2 se encontram no eixo horizontal e os valores correspondentes da fração mássica de etanol na corrente de AEHC se encontram no eixo vertical.

Figura 11 – Resultados da análise de sensibilidade



Fonte: O autor (2019).

A partir dos resultados apresentados nesse gráfico, verificou-se que, mantidos os valores das demais variáveis, é necessário utilizar uma razão de refluxo igual ou superior a 1,8 na coluna COL2 para que o percentual de etanol na corrente de AEHC, em massa, seja superior a 92,6%.

O tempo necessário para a realização da simulação e da análise de sensibilidade com o uso do modelo de van Laar foi de aproximadamente 46 segundos. Posteriormente, os resultados obtidos com o uso desse modelo foram comparados com os que foram obtidos com o uso do modelo NRTL-HOC. Os resultados obtidos na nova simulação são apresentados nas Tabelas 9 e 10, que se referem, respectivamente, às vazões mássicas e às frações mássicas dos componentes presentes nas correntes de material.

Tabela 9 – Vazões mássicas (kg/h) por componente nas correntes de material com a utilização do modelo de van Laar

Componente	Vinhaça	Flegma	Flegmaça	AEHC
Água	169900	18501,2	16916,9	1584,33
Etanol	$2,21225 \cdot 10^{-3}$	11496,1	1080,1	10415,3
Álcool isoamílico	34,2393	$8,84287 \cdot 10^{-4}$	$8,84287 \cdot 10^{-4}$	$7,7515 \cdot 10^{-26}$
Ácido acético	46,7413	0,0590424	0,0590424	$9,9131 \cdot 10^{-12}$
Propanol	8,84967	2,62443	2,23465	0,389785
Ácido propiônico	10,0861	$4,63086 \cdot 10^{-5}$	$4,63086 \cdot 10^{-5}$	$3,8602 \cdot 10^{-32}$

Fonte: O autor (2019).

Tabela 10 – Frações mássicas dos componentes nas correntes de material com a utilização do modelo de van Laar

Componente	Vinhaça	Flegma	Flegmaça	AEHC
Água	0,99941	0,61671	0,93982	0,13203
Etanol	$1,3013 \cdot 10^{-8}$	0,38320	0,060006	0,86794
Álcool isoamílico	$2,0141 \cdot 10^{-4}$	$2,9476 \cdot 10^{-8}$	$4,9127 \cdot 10^{-8}$	$6,4596 \cdot 10^{-30}$
Ácido acético	$2,7495 \cdot 10^{-4}$	$1,9680 \cdot 10^{-6}$	$3,2801 \cdot 10^{-6}$	$8,2609 \cdot 10^{-16}$
Propanol	$5,2057 \cdot 10^{-5}$	$8,7481 \cdot 10^{-5}$	$1,2415 \cdot 10^{-4}$	$3,2482 \cdot 10^{-5}$
Ácido propiônico	$5,933 \cdot 10^{-5}$	$1,5436 \cdot 10^{-9}$	$2,5727 \cdot 10^{-9}$	$3,2168 \cdot 10^{-36}$

Fonte: O autor (2019).

Verificou-se que, com o uso do modelo de van Laar, a fração mássica de etanol na corrente de AEHC foi inferior à que havia sido obtida na simulação anterior e não é superior a 92,6%. Portanto, nesse caso, o produto não se encontra em conformidade com os padrões de qualidade exigidos.

Discrepâncias entre os resultados obtidos com esses dois modelos termodinâmicos também foram relatadas por Marquini *et al.* (2007), que testaram ambos nas simulações realizadas e verificaram que os resultados foram bastante distintos, sendo mais próximos dos valores obtidos a partir de um sistema industrial real nos casos em que o modelo NRTL foi utilizado. Dessa forma, com base na literatura consultada, era esperado que a utilização do modelo de van Laar levasse à obtenção de resultados menos próximos da realidade.

Conclui-se, portanto, a partir dos resultados apresentados nas Tabelas 5 e 6, que a configuração do sistema utilizado e as condições selecionadas permitiram a obtenção de uma corrente de AEHC com teor de etanol adequado, de acordo com as especificações legais.

6 CONCLUSÃO

A partir dos resultados obtidos nas simulações realizadas, verificou-se que, por meio do simulador de processos Aspen PLUS®, foi possível realizar com sucesso simulações da operação de destilação no contexto da produção de álcool etílico hidratado. Com a utilização do modelo NRTL-HOC para o cálculo dos coeficientes de atividade, obteve-se um produto com teor de etanol satisfatório (superior a 92,6% em massa), de acordo com os padrões de qualidade definidos pela ANP. Os quatro componentes minoritários levados em consideração na composição do vinho alcoólico estão presentes em quantidades muito baixas nesse produto.

Entretanto, quando foi utilizado o modelo de van Laar, os resultados obtidos foram bastante distintos, com significativa redução da fração mássica de etanol na corrente de AEHC, de modo que esse produto deixou de atender às especificações legais. Também houve grandes diferenças entre os resultados obtidos com diferentes modelos termodinâmicos nas simulações realizadas por Marquini *et al.* (2007), que, por meio da comparação desses resultados com dados obtidos a partir de um sistema industrial real, verificaram que a utilização do modelo NRTL-HOC fornece resultados mais próximos da realidade. Portanto, a configuração do sistema utilizado nas simulações permitiu a obtenção de uma corrente de AEHC que se encontra em conformidade com os padrões de qualidade exigidos.

Por meio da análise de sensibilidade, foi possível verificar para quais valores da razão de refluxo mássica utilizada na coluna COL2, dentro do intervalo analisado, o AEHC produzido apresenta fração mássica de etanol satisfatória. Dessa maneira, essa ferramenta do simulador foi útil para o estudo da interdependência entre uma variável de entrada e uma variável de saída do processo.

Para trabalhos futuros sobre o tema, sugere-se aprimorar a complexidade do sistema utilizado nas simulações, com retirada de óleo fúsel na segunda coluna e/ou retirada de flegma através de saídas laterais na primeira coluna, com o objetivo de comparar os resultados obtidos a partir de diferentes configurações dos equipamentos utilizados. Outras alterações interessantes seriam a inclusão de componentes adicionais na corrente de alimentação de vinho alcoólico e a substituição dos rebulidores das colunas por aquecimento direto por vapor.

REFERÊNCIAS

BATISTA, F. R. M. **Estudo do processo de destilação alcoólica contínua**. 2008. 200 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

BATISTA, F. R. M. *et al.* Computational simulation applied to the investigation of industrial plants for bioethanol distillation. **Computers and Chemical Engineering**, v. 46, pp. 1-16, 2012.

CARDOSO, V. M. **Estudo da absorção do vapor de etanol carregado por gás carbônico, em diferentes solventes**. 2015. 143 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Centro de Ciências Exatas e Tecnológicas, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos.

DIAS, M. O. S. *et al.* Sugarcane processing for ethanol and sugar in Brazil. **Environmental Development**, v. 15, pp. 35-51, 2015.

DIMIAN, A. C.; BELDEA, C. S.; KISS, A. A. **Integrated design and simulation of chemical processes**. 2nd edition. Elsevier, 2014. Disponível em: <<http://books.google.com.br>>. Acesso em: 20 fev. 2019.

FONSECA, G. C. **Modelagem e simulação de uma destilaria autônoma de produção de etanol de primeira geração (E1G)**. 2014. 90 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos.

FOUST, A. S. *et al.* **Princípios das operações unitárias**. 2^a edição. LTC, 1982.

GEANKOPLIS, C. J. **Transport processes and unit operations**. 3rd edition. Prentice-Hall Int. Editions, 1993.

GOLDEMBERG, J.; GUARDABASSI, P. The potential for first-generation ethanol production from sugarcane. **Biofuels, Bioproducts & Biorefining**, v. 4, pp. 17-24, 2010.

GRISKEY, R. G. **Transport phenomena and unit operations: a combined approach**. Wiley, 2002.

KOHLHEPP, G. Análise da situação da produção de etanol e de biodiesel no Brasil. **Estudos Avançados**, v. 24, n. 68, pp. 223-253, 2010.

LIMA, L. R.; MARCONDES, A. A. **Álcool carburante: uma estratégia brasileira**. Editora da UFPR, 2002.

MARQUINI, M. F. *et al.* Simulação e análise de um sistema industrial de colunas de destilação de etanol. **Acta. Sci. Technol**, v. 29, n. 1, pp. 23-28, 2007.

MCCABE, W. L. *et al.* **Unit operations of chemical engineering**. 5th edition. McGraw-Hill, 1993.

OLIVEIRA, J. F. S. **Simulação e estudo das variáveis de um processo de destilação de etanol utilizando coluna de retificação**. 2015. 55 f. Monografia (Graduação em Engenharia Química) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, São Paulo.

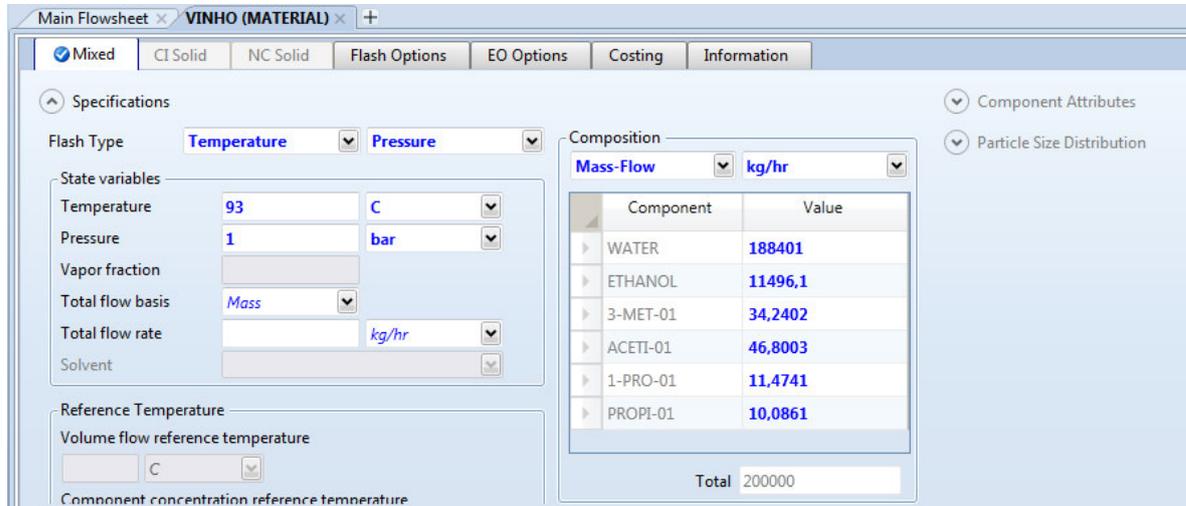
OLIVEIRA, L. M. *et al.* Estudo comparativo das diferentes tecnologias utilizadas para produção de etanol. **Revista Eletrônica do Curso de Geografia – Campus Jataí - UFG**. Jataí, n. 19, pp. 1-23, 2012.

PURGATTO, A. G. *et al.* **Simulação da produção de etanol como combustível**. 2016. 73 f. Projeto de graduação (Bacharelado em Engenharia Química) – Instituto de Química, Universidade de Brasília, Brasília.

ROCHA, L. B. *et al.* Simulação rigorosa de colunas de destilação em Aspen PLUS® para produção de etanol hidratado e etanol anidro. In: ENCONTRO DE PESQUISA DA FATEB, 3., 2016, Telêmaco Borba. **Anais do III Encontro de Pesquisa da Fateb: vol. 2 – engenharia química**. Editora FATEB, 2016, pp.491-511.

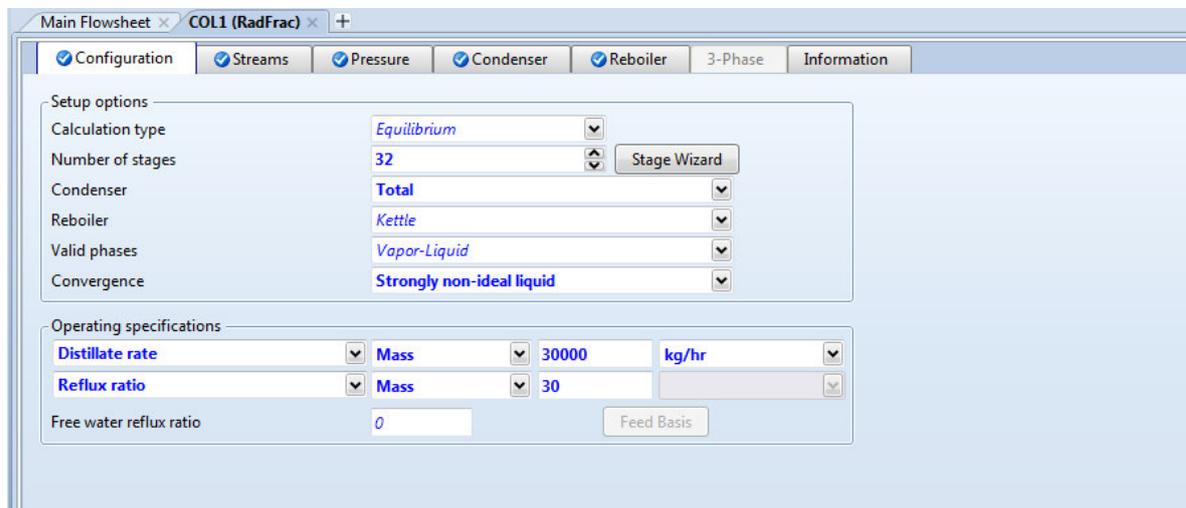
APÊNDICE A – IMAGENS DO DESENVOLVIMENTO DAS SIMULAÇÕES

Figura A.1 – Propriedades e vazões mássicas dos componentes da corrente de alimentação



Fonte: O autor (2019).

Figura A.2 – Configurações da coluna de destilação COL1



Fonte: O autor (2019).

Figura A.3 – Configurações da coluna de destilação COL2

The screenshot shows the configuration window for distillation column COL2 (RadFrac). The window is divided into several sections:

- Setup options:**
 - Calculation type: *Equilibrium*
 - Number of stages: **63** (with a **Stage Wizard** button)
 - Condenser: *Total*
 - Reboiler: *Kettle*
 - Valid phases: *Vapor-Liquid*
 - Convergence: *Strongly non-ideal liquid*
- Operating specifications:**
 - Distillate rate: *Mass*, **12000**, *kg/hr*
 - Reflux ratio: *Mass*, **2,5**
 - Free water reflux ratio: **0** (with a **Feed Basis** button)

Fonte: O autor (2019).

Figura A.4 – Seleção da variável de entrada incluída na análise de sensibilidade

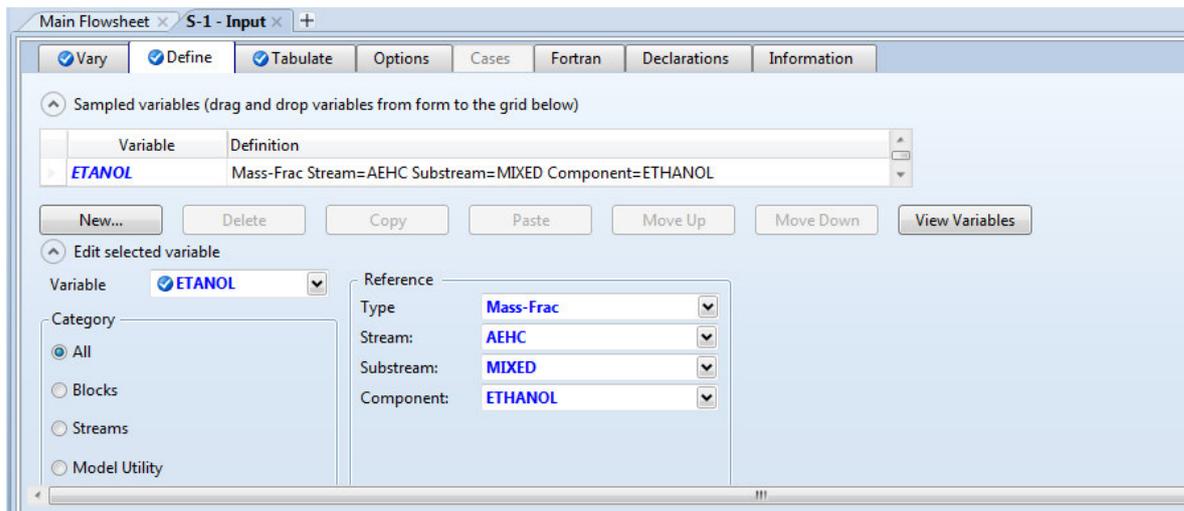
The screenshot shows the sensitivity analysis window for distillation column S-1. The window is divided into several sections:

- Manipulated variables (drag and drop variables from form to the grid below):**

Variable	Active	Manipulated variable	Units
1	<input checked="" type="checkbox"/>	Block-Var Block=COL2 Variable=MASS-RR Sentence=COL-SPECS	
- Edit selected variable:**
 - Manipulated variable:
 - Variable: **1**
 - Type: *Block-Var*
 - Block: *COL2*
 - Variable: *MASS-RR*
 - Sentence: *COL-SPECS*
 - Manipulated variable limits:
 - Specify limits
 - Lower: **1,0**
 - Upper: **4,0**
 - Number of points: **31**
 - Increment: **0,1**

Fonte: O autor (2019).

Figura A.5 – Seleção da variável de saída incluída na análise de sensibilidade



Fonte: O autor (2019).