

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA MARIA
CENTRO DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE
PROCESSOS**

**DESEMPENHO DE UMA COLUNA DE DESTILAÇÃO,
FRENTE À VARIAÇÃO DAS CONCENTRAÇÕES E VAZÕES
DE ALIMENTAÇÃO UTILIZANDO-SE SOLUÇÃO
HIDROALCOÓLICA PADRONIZADA**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Giseane Fumagalli Schettert

**Santa Maria, RS, Brasil
2012**

**DESEMPENHO DE UMA COLUNA DE DESTILAÇÃO,
FRENTE À VARIAÇÃO DAS CONCENTRAÇÕES E VAZÕES
DE ALIMENTAÇÃO UTILIZANDO-SE SOLUÇÃO
HIDROALCOÓLICA PADRONIZADA**

por

Giseane Fumagalli Schettert

Dissertação apresentada ao Curso de Mestrado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos, da Universidade Federal de Santa Maria, como requisito parcial para obtenção do grau de **Mestre em Engenharia de Processos**

Orientador: Prof. Dr. Ronaldo Hoffmann
PPGEPro

Santa Maria, RS, Brasil

2012

**Universidade Federal de Santa Maria
Centro de Tecnologia
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos**

A Comissão Examinadora, abaixo assinada, aprova a Dissertação
de Mestrado

**DESEMPENHO DE UMA COLUNA DE DESTILAÇÃO,
FRENTE À VARIAÇÃO DAS CONCENTRAÇÕES E VAZÕES
DE ALIMENTAÇÃO UTILIZANDO-SE SOLUÇÃO
HIDROALCOÓLICA PADRONIZADA**

elaborada por
Giseane Fumagalli Schettert

Como requisito parcial para a obtenção do grau de
Mestre em Engenharia de Processos

COMISSÃO EXAMINADORA:

Ronaldo Hoffmann, Dr.
(Presidente/Orientador)

Nilson Romeu Marcílio, Dr. (UFRGS)

Marcio Antônio Mazutti, Dr. (UFMS)

Santa Maria, 20 de dezembro de 2012.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus pela proteção e bênçãos concedidas a mim nesta vida;

Ao meu orientador e amigo, Professor Ronaldo Hoffmann, por mais uma vez aceitar o desafio;

A toda minha família, em especial à minha mãe Ana, pelo apoio e suporte nas horas difíceis e presença nos momentos felizes, divido com ela essa conquista;

À minha filha Luíza, pelo seu amor e por sua compreensão nos instantes em que estive ausente;

À minha amiga Izabel, por todo seu apoio nesta caminhada;

Ao Leonardo, secretário do PPGEPro, pela amizade e por me socorrer inúmeras vezes;

Ao Professor Marcio Mazutti, por sua disponibilidade em me auxiliar na análise estatística;

Ao Flávio, pela ajuda com seu conhecimento e suas observações;

Aos alunos de Engenharia Química, Vanessa e Gustavo, pela parceria na execução dos testes e coleta de dados;

Aos colegas e amigos da Pós-Graduação.

“A idade da pedra acabou-se não por falta de pedra, assim como a era do petróleo acabará, não por falta de petróleo”

Sheik ZakiYamani
(Ex-ministro de Energia da Arábia Saudita dos anos 1970)

RESUMO

Dissertação de Mestrado
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos
Universidade Federal de Santa Maria

DESEMPENHO DE UMA COLUNA DE DESTILAÇÃO, FRENTE À VARIAÇÃO DAS CONCENTRAÇÕES E VAZÕES DE ALIMENTAÇÃO UTILIZANDO-SE SOLUÇÃO HIDROALCOÓLICA PADRONIZADA

AUTORA: GISEANE FUMAGALLI SCHETTERT
ORIENTADOR: RONALDO HOFFMANN

Data e Local da Defesa: Santa Maria, 20 de dezembro de 2012.

No Brasil, principalmente no Rio Grande do Sul, há um aumento significativo na produção de etanol em pequena escala, ou seja, em microdestilarias. Essas microdestilarias beneficiam os pequenos agricultores, descentralizam a produção de etanol e tem como base a questão econômica, social e ambiental; porém não detêm tecnologia suficiente que permita um alto rendimento nos seus processos, em especial na etapa de destilação. Diante de tudo isso, desenvolveu-se este trabalho, que tem o propósito de estudar o desempenho de uma coluna de destilação em regime permanente, desenvolvida e construída no Laboratório de Pós-Graduação em Engenharia de Processos, utilizando como alimentação uma solução de etanol comercial e água, variando a concentração e a vazão de entrada na coluna. Optou-se por uma solução padronizada a fim de se alcançar resultados livres da interferência de possíveis impurezas. A concentração e a vazão de alimentação foram definidas como variáveis independentes e seus limites estabelecidos respectivamente em 5 e 9 °GL (% em volume) e 1848-4385 kg/h. As concentrações do destilado e do produto de fundo foram definidas como variáveis dependentes. Foram realizados onze ensaios de acordo com a metodologia de planejamento de experimentos, através da utilização de um delineamento composto central rotacional, com triplicata no ponto central. Foram coletadas, em frascos com tampa, três amostras de destilado e produto de fundo, em intervalos de quinze minutos. Os dados foram tabulados em planilhas do excel. A análise estatística, através do programa *Statistica versão 7*, foi realizada para avaliar se os parâmetros teor alcoólico e vazão de entrada do produto de alimentação interferem na obtenção de etanol nos padrões determinados pela Resolução ANP nº 7, de 9 de fevereiro de 2011, ou seja, Etanol Hidratado Combustível (EHC) com teor alcoólico entre 92,5-93,8 °INPM. Observou-se que, para o destilado, a concentração de alimentação e a vazão de alimentação, ambas na forma quadrática, são significativas, isto é, há a influência dessas duas variáveis na obtenção de etanol com maior teor alcoólico, porém não se conseguiu alcançar o padrão estabelecido pela Resolução da ANP. Para o produto de fundo, constatou-se que nem a concentração, nem a vazão de alimentação influenciam no seu teor alcoólico, possivelmente pelo desenho da coluna estudada.

Palavras chave: coluna de destilação; microdestilarias; etanol; teor alcoólico.

ABSTRACT

Master Dissertation
Post-Graduation Program in Processes Engineering
Universidade Federal de Santa Maria

PERFORMANCE OF A DISTILLATION COLUMN, FRONT TO VARIATION OF THE CONCENTRATIONS AND INPUT FLOW, USING STANDARDIZED HYDROALCOHOLIC SOLUTION

AUTHOR: GISEANE FUMAGALLI SCHETTERT
ADVISOR: RONALDO HOFFMANN

Place and Date of Defense: Santa Maria, December, 20th, 2012.

In Brazil, especially in Rio Grande do Sul, there is a significant increase in ethanol production in small scale, i.e. in micro distilleries. These small-scale distilleries benefit small farmers, decentralize ethanol production and are based on the economic, social and environmental issue, but they do not hold enough technology that enables high performance in their processes, especially in the distillation stage. View of all this, it has developed this work, which aims to study the performance of a distillation column in permanent regime, developed and built at the Laboratory for Post-Graduate Processes Engineering using as feed a commercial ethanol solution and water, varying the concentration and the input flow into the column. It was opted for a standardized solution in order to achieve free results from interference by possible impurities. The concentration and flow of feed were set as independent variables and their limits established respectively in 5 and 9 °GL (% by volume) and 1848-4385 g/h. The concentrations of the distillate and of the bottom product were defined as dependent variables. Eleven tests were carried out according to the methodology of planning of experiments by using a central composite rotatable delineation, with triplicate at the central point. Three samples of distillate and bottom product were collected in flasks with lids, at intervals of fifteen minutes. Data were tabulated in spreadsheets from excel. Statistical analysis, using the software “*Statistica*” 7th version, was performed to evaluate whether the parameters: ethanol concentration and input flow of feed product interfere in the obtaining ethanol in patterns determined by ANP Resolution n°. 7, February 9th, 2011, i.e., Hydrous Ethanol Fuel (HEF) with ethanol concentration between 92.5 - 93.8°INPM. It was observed that, for the distillate, feed concentration and input flow, both in the quadratic form, are significant, i.e., there is the influence of these two variables in the obtaining of ethanol with higher alcoholic strength, but it was not able to reach the standard established by resolution of ANP. For the bottom product, it was found that neither concentration nor the input flow influence in their alcoholic concentration, possibly by design of the studied column.

Keywords: distillation column, micro distilleries, ethanol, alcoholic strength.

LISTA DE SIGLAS

ANOVA – Análise de Variância

ANP – Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis

BEN – Balanço Energético Nacional

BNDES – Banco Nacional de Desenvolvimento

CIMA – Conselho Interministerial do Açúcar e do Alcool

CO – Monóxido de Carbono

CO₂ – Dióxido de Carbono

COOPERBIO – Cooperativa Mista de Produção, Industrialização e Comercialização de Biocombustíveis do Brasil Ltda

DCCR – Delineamento Composto Central Rotacional

E100 – Etanol Anidro sem adição de Gasolina

E22 – Mistura de 22% de Etanol Anidro com 78% de Gasolina

EAC – Etanol Anidro Combustível

EHC – Etanol Hidratado Combustível

EPE – Empresa de Pesquisa Energética

GEE – Gases de Efeito Estufa

°GL – Grau Gay Lussac

HEPT – Altura Equivalente de um Prato Teórico (em inglês: Height Equivalent of a Theoretical Plate)

INPM – Instituto Nacional de Pesos e Medidas

MAPA – Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento

MEG – Monoetilenoglicol

MSR – Metodologia de Superfície de Resposta

NAE – Núcleo de Assuntos Estratégicos

UNICA - União da Indústria de Cana-de-Açúcar

ZAE – Zoneamento Agroecológico de Cana-de-Açúcar

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Renováveis na Matriz Energética Brasileira x Mundo	17
Figura 2 – Processo de Produção de Etanol	21
Figura 3 – Esquema de Destilação de Sistemas Binários	32
Figura 4 – Componentes Básicos da Destilação	33
Figura 5 – Representação da vaporização parcial de uma mistura líquida no diagrama T,xy.....	34
Figura 6 – Diagrama de Equilíbrio x,y.	36
Figura 7– Estágio Teórico.	37
Figura 8 – Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR).....	41
Figura 9 – Representação de Planejamento Fatorial para DCCR $2^k = 2^2$	43
Figura 10 – Destilador de Bancada – Laboratório Pós-Graduação Engenharia de Processos.....	45
Figura 11 – Diagrama de Pareto – Concentração do Destilado.	54
Figura 12 – Curva de Contorno – Concentração do Destilado.	56
Figura 13 – Superfície de Resposta – Concentração do Destilado.	56
Figura 14 – Diagrama de Pareto - Concentração do Produto de Fundo.	58

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Respostas para Concentração de Destilado e Produto de Fundo.....	51
Tabela 2 – ANOVA para a Resposta Concentração de Destilado.....	53
Tabela 3 – Coeficientes de Regressão para a Resposta Concentração de Destilado	53
Tabela 4 – ANOVA Resumida para Concentração Destilado.....	55
Tabela 5– ANOVA para a Resposta Concentração de Produto de Fundo.....	57
Tabela 6– Coeficientes de Regressão para a Resposta Concentração de Produto de Fundo	58

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 – Matriz de Planejamento Fatorial DCCR 2 ² com Triplicata no Ponto Central.....	44
Quadro 2 – Valores Utilizados no DCCR.....	47
Quadro 3 – Matriz do Delineamento.....	47
Quadro 4– Concentração x Vazão da Solução Hidroalcoólica x Vazão do Destilado	49

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	12
1.1 Objetivo Geral	13
1.1.1 Objetivos Específicos	13
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	14
2.1 Bioenergia	14
2.2 Biocombustíveis	15
2.3 Bioetanol	17
2.3.1 Produção de Etanol	19
2.4 Microdestilarias	23
2.5 Aspectos Ambientais na Produção de Etanol	24
2.6 Destilação	28
2.6.1 Mecanismos da Destilação.....	33
2.6.2 Volatilidade Relativa	35
2.6.3 Dispositivos de Contato no Interior da Coluna	36
2.6.4 Estágio de Equilíbrio.....	37
2.7 Destilação de Etanol	38
3 METODOLOGIA	40
3.1 Planejamento Experimental	40
3.1.1 Planejamento Fatorial.....	41
3.2 Material e Métodos	44
3.2.1 Procedimento Experimental	46
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	50
4.1 Análise para a Resposta - Concentração de Destilado	52
4.2 Análise para a Resposta - Concentração de Produto de Fundo	57
4.3 Análise do Comportamento da Coluna de Destilação	59
5 CONCLUSÃO	62
REFERÊNCIAS	64
APÊNDICE A – MÉDIA DAS TRIPLICATAS DAS AMOSTRAS	69
ANEXO A – CURVA DE CALIBRAÇÃO DA BOMBA PROVITEC – DM 5900	71

1 INTRODUÇÃO

O consumo mundial de energia tem aumentado significativamente nos últimos tempos, levado pelo crescimento populacional e o avanço tecnológico, afetando de forma negativa o meio ambiente, principalmente com o aquecimento global e as mudanças climáticas. Sendo o aumento do efeito estufa gerado pelas emissões de gases provenientes das reações químicas produzidas na queima dos combustíveis fósseis um dos maiores contribuintes para o aquecimento global. Atualmente, menciona-se como forma de minimização do problema do aquecimento global, o desenvolvimento e a utilização de fontes alternativas de energia, como eólica e solar consideradas “limpas” e as energias provenientes de recursos renováveis, como biodiesel e etanol que possuem como matéria-prima as biomassas.

Além da questão ambiental, há uma preocupação mundial em relação à energia e aos combustíveis causada pelo aumento no preço do petróleo, pelas perspectivas de esgotamento das reservas de fontes não-renováveis de combustíveis fósseis e pelos riscos geopolíticos decorrentes da dependência do petróleo de países politicamente instáveis, que faz das fontes alternativas de energia um novo foco; onde, principalmente o etanol, passou a figurar de forma definitiva na visão estratégica dos governos e das políticas de praticamente todos os países.

Hoje, o etanol brasileiro, em sua maior parte, é produzido em grandes destilarias, que usam a cana-de-açúcar cultivada em monoculturas de larga escala. Este modelo de produção é centralizador e está colocando em questionamento o rótulo de combustível renovável, já que há a suspeita de que a produção de álcool combustível em larga escala utiliza muito mais recursos não-renováveis do que renováveis, tornando objeto de estudo.

Uma forma de descentralização da produção de etanol é a produção em pequena escala, ou seja, em microdestilarias, beneficiando assim, os pequenos agricultores, através de uma estrutura simples e acessível, permitindo um sistema integrado entre as produções agrícola, pecuária e agroindustrial, além de atender questões sociais, ambientais e econômicas. Para isso é necessário, além de

projetos de incentivo, um desenvolvimento tecnológico dos equipamentos e processos utilizados para a produção de etanol, principalmente da coluna de destilação, onde há o maior consumo de energia e onde se deve ter um melhor rendimento no processo.

1.1 Objetivo Geral

O objetivo geral desta pesquisa consiste no estudo do desempenho de uma coluna de destilação em regime permanente e escala de bancada, utilizando-se solução hidroalcoólica padronizada.

1.1.1 Objetivos Específicos

- Identificar a correlação existente entre a concentração e vazão de alimentação da coluna de destilação, utilizando solução hidroalcoólica padronizada, e suas interações nas concentrações de destilado e produto de fundo;
- Identificar as interferências provocadas pelas variações sobre os resultados obtidos para as concentrações do destilado e do produto de fundo;
- Determinar, se houver, as concentrações e vazões de alimentação ideais ao processo.
- Analisar a eficiência da coluna de destilação através da razão de recuperação de etanol;
- Analisar a influência da razão de refluxo no processo.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Bioenergia

A União da Indústria de Cana-de-Açúcar - UNICA (2010) define bioenergia como sendo a energia obtida a partir da matéria orgânica, resultante da transformação da radiação solar em energia química, realizada pela biomassa vegetal no seu processo de fotossíntese. A matéria orgânica, seja de origem animal ou vegetal, com potencial para se constituir fonte de energia é identificada como biomassa.

O Brasil possui hoje uma grande oportunidade com a aplicação das bioenergias, envolvendo a sua produção, sua distribuição e seu emprego. Esse setor faz parte da chamada economia verde, que oferece novas oportunidades de crescimento, empregos e renda e, além disso, contribui para a preservação do meio ambiente. O aumento do custo das energias convencionais e da crescente implantação de ações que aplaquem os efeitos da poluição atmosférica e do aquecimento global faz surgir um grande mercado potencial para as bioenergias, onde o Brasil possui uma experiência sem igual no mundo. Há a oportunidade de as empresas brasileiras se tornarem líderes mundiais, tanto na produção, quanto na comercialização de bioenergia, principalmente a que tem origem na cana-de-açúcar (BRASIL, 2010).

Embora o país possua a maior biodiversidade do planeta, a disponibilidade de terras apropriadas para o cultivo, a inigualável experiência na produção e a utilização de biocombustíveis e o eficiente e competitivo agronegócio brasileiro, é imprescindível a inovação nos processos produtivos, a fim de se obter um aumento da eficiência do processo de conversão da biomassa em energia e redução das emissões de gases de efeito estufa (BRASIL, 2010).

Pesquisa, desenvolvimento, inovação e difusão de tecnologias serão necessárias para assegurar a continuidade de ganhos de produtividade na produção de etanol BRASIL (2010).

Processos novos incluem a “agricultura de precisão”; sistemas integrados de colheita e transporte de cana e palha; muito maior automação industrial; novos processos de separação (caldo e processamento final) UNICA (2007 p.69).

2.2 Biocombustíveis

De acordo com a Lei nº 11.097 de 13 de janeiro de 2005, Art 4º, inciso XXIV, biocombustível é definido como combustível derivado de biomassa renovável para uso em motores a combustão interna ou, conforme regulamento, para outro tipo de geração de energia, que possa substituir parcial ou totalmente combustíveis de origem fóssil (BRASIL, 2005).

Muitos países nas últimas décadas, segundo a UNICA (2010), veem o uso de biocombustíveis automotivos como uma contribuição para soluções importantes, tais como:

- a) aumento da eficiência energética, da flexibilidade e da diversificação das fontes de energia disponíveis;
- b) resposta mais rápida a situações de emergência que afetem a oferta de combustíveis, como choques de preços ou suspensão temporária do suprimento devido a questões de segurança;
- c) promoção do uso de fontes energéticas renováveis e menos agressivas ao meio ambiente, especialmente com relação a emissão de GEE; e
- d) exploração das vantagens comparativas do país, com a promoção do desenvolvimento e da exportação de novas tecnologias e produtos.

O desenvolvimento regional e nacional também pode ser impulsionado pela produção de biocombustíveis, com o incentivo da atividade econômica, através do desenvolvimento e da geração de empregos. Tal estímulo deve ser incrementado com mais intensidade em áreas rurais, geralmente menos desenvolvidas que os centros urbanos. Além dessas, outras vantagens podem resultar ao país, por exemplo, o desenvolvimento de tecnologias em relação aos setores agrícola e de

produção de biocombustível, bem como a expansão de produtos de exportação, utilizando nas exportações, novas tecnologias e produtos renováveis.

O planejamento da produção e uso de sua energia tem evoluído nos últimos anos. Tal planejamento abrange vários objetivos, entre eles: custos relativamente baixos no suprimento da demanda; diversificação das fontes de energia, minimizando tanto possibilidades de desabastecimento quanto o poder de mercado de alguns grandes fornecedores; e o monitoramento de impactos ambientais e sociais, dando importância aos efeitos positivos. No Brasil, o planejamento da produção de fontes renováveis de energia deve ser sustentado por políticas energéticas e metas de longo prazo, a serem definidas pelo Conselho Nacional de Política Energética e essencial para atingimento dos objetivos citados. Essas metas devem considerar os benefícios ambientais (como a mitigação dos gases de efeito estufa), sociais (geração de empregos), de desenvolvimento tecnológico, e a redução dos custos de energia que podem ser propiciados por essas fontes.

Em todos os países, com maior ou menor grau de sucesso, os governos planejam a evolução dos sistemas energéticos e atuam para assegurar um suprimento energético confiável e a preços razoáveis, essencial para o bem estar da sociedade e o desenvolvimento econômico. Além desses aspectos, o planejamento energético pode ter objetivos ainda mais amplos: considerando a forte relação entre a oferta e demanda de energia com os contextos sociais, econômicos e ambientais, o desenvolvimento desejável dos sistemas energéticos deve considerar também sua articulação com a promoção das atividades produtivas, com a geração de empregos, e de um modo crescente, seu impacto sobre a qualidade ambiental local e global BNDES (2008).

De acordo com os resultados preliminares do Balanço Energético Nacional (BEN) 2012 - Ano base 2011, houve um aumento da participação de renováveis na matriz elétrica brasileira (EPE, 2012). A participação de renováveis na produção de eletricidade ampliou-se em 2,5% em 2011, atingindo 88,8%. Houve redução na produção de bioeletricidade (a partir da biomassa da cana) e pequena redução (1%) na participação das energias renováveis na Matriz Energética Brasileira, refletindo restrições na oferta da biomassa da cana já que a safra caiu 9,8% nesse período. Ainda assim, em 2011, como se pode observar na Figura 1, a participação de

renováveis manteve-se no elevado patamar de 44,1%, com pequena redução devido à menor oferta de etanol, mas muito acima da média mundial, de 13,3% (EPE 2012).

Segundo a Empresa de Pesquisa Energética – EPE (2012), a repartição da oferta interna de energias renováveis se dá da seguinte forma: 15,7% biomassa de cana, 14,7% hidráulica e eletricidade, 9,7% lenha e carvão vegetal, 4,1% lixo e outras renováveis.

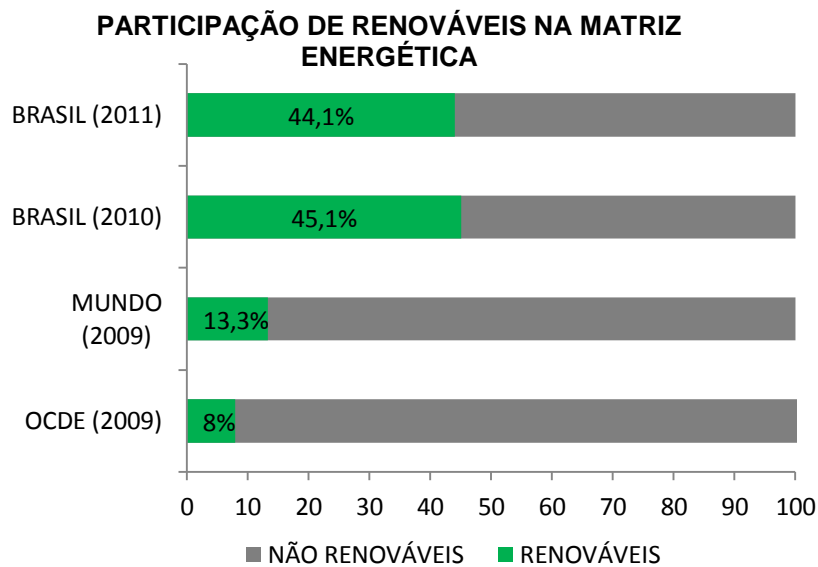


Figura 1 - Renováveis na Matriz Energética Brasileira x Mundo
Fonte: Balanço Energético Nacional. EPE, 2012.

2.3 Bioetanol

Denomina-se etanol ou álcool etílico, um composto orgânico oxigenado, constituído por dois átomos de carbono, cinco átomos de hidrogênio e um grupo hidroxila. É uma substância pura, composta por um único tipo de molécula: C_2H_5OH .

Um termo bastante utilizado atualmente é Bioetanol. Para a maioria dos autores, como por exemplo, BNDES (2008), Bioetanol é o etanol produzido com base em qualquer biomassa que contenha quantidades significativas de amido ou açúcares, através de processo por vias fermentativas. Já para Marabezi (2009), Bioetanol é o mesmo que etanol celulósico, ou seja, o etanol de segunda geração,

definido por Raele (2010) como o etanol produzido através de hidrólise enzimática, na qual não se fermentam os açúcares simples contidos no caldo da cana-de-açúcar, mas se transforma a madeira (celulose) da planta em açúcares simples para posterior fermentação e produção de etanol. Neste estudo, faz-se uso do termo Bioetanol, onde não se distingue o processo, apenas refere-se à produção de etanol provinda de qualquer biomassa capaz de gerá-lo.

Obtém-se etanol por duas vias principais: síntese química ou fermentação. Na síntese química, parte-se de hidrocarbonetos insaturados, como eteno e etino, e de gases de petróleo e hulha. O etanol obtido dessa forma não é considerado combustível alternativo, pois não provém de matéria-prima renovável. O processo usado no Brasil e na maior parte do mundo é o fermentativo (CANOVA, 2011, p.1).

As especificações para produção do etanol brasileiro são definidas pela Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – ANP. No caso da gasolina C (combustível obtido da mistura de gasolina A e etanol anidro combustível) pela Resolução ANP 57/2011 e para o etanol anidro e hidratado pela Resolução ANP 07/2011, denominados na legislação brasileira, respectivamente, Etanol Anidro Combustível (EAC) e Etanol Hidratado Combustível (EHC) (ANP, 2011).

De acordo com as especificações contidas no Regulamento Técnico ANP N° 3/2011, que faz parte da Resolução ANP 07/2011, o teor alcoólico para o EAC deve ser de no mínimo 99,6 °GL (% volume) ou 99,3 °INPM (% massa) e para o EHC deve estar entre 95,1 e 96 °GL (% volume) ou 92,5 e 93,8 °INPM (% massa) para comercialização (ANP, 2011).

O EAC é misturado à gasolina A, em um teor que pode variar de 20% a 25% $\pm 1\%$ em volume, para formar a gasolina C que é comercializada nos postos. O teor de EAC na gasolina é estabelecido pelo Ministro da Agricultura, Pecuária e Abastecimento, condicionado à aprovação do Conselho Interministerial do Açúcar e do Álcool (CIMA) em função das condições de oferta e demanda do produto. Através da Portaria MAPA 678/2011, ficou estabelecido em vinte por cento o percentual obrigatório de adição de etanol anidro combustível à gasolina (BRASIL, 2011); sendo essa revogada pela Portaria MAPA 105/2013, a qual fixa em vinte e cinco por cento o percentual obrigatório da adição de álcool etílico anidro combustível à gasolina, a partir da zero hora do dia 1º de maio de 2013 (BRASIL, 2013).

Diz a UNICA (2007) que “o etanol hidratado é usado diretamente no abastecimento de veículos automotores. É o álcool adquirido pelo consumidor no posto de abastecimento, para os veículos a etanol ou para os veículos com motor Flex-Fuel”.

No processo para obtenção de etanol do tipo hidratado, o produto sai diretamente da coluna de destilação, já o etanol anidro precisa de um processo adicional que eliminará grande parte da água restante (UNICA, 2007).

2.3.1 Produção de Etanol

O Bioetanol pode ser produzido através de diferentes rotas biológicas, com base em qualquer biomassa que contenha quantidades significativas de amido, celulose ou açúcares (BNDES, 2008). De acordo com Lima (2001), para a obtenção de etanol deve-se levar em conta o volume de produção, o rendimento industrial e o custo de fabricação.

Conforme Canova (2011, p.1) dependendo do tipo de carboidrato encontrado na matéria-prima, ela pode ser classificadas como:

- **materiais açucarados:** contém açúcares simples, como glicose, frutose e maltose. Os dissacarídeos são fermentados após uma hidrólise ocorrida pela ação enzimática invertase, produzida pelo próprio agente de fermentação. Ex.: cana-de-açúcar, beterraba açucareira, melaços, mel de abelhas e frutas;

- **materiais amiláceos:** contém amido que pode ser quebrado em glicose pela hidrólise ácida ou enzimática num processo denominado malteação ou sacarificação. Ex.: grãos amiláceos (milho, sorgo, cevada, trigo), raízes e tubérculos (batata, mandioca);

- **materiais celulósicos:** são constituídos de celulose, glicose, hemicelulose e lignina. Apesar de estarem disponíveis em grande quantidade, não oferecem, por enquanto, condições econômicas na produção de etanol, pois para tornarem-se fermentescíveis devem passar por um processo complexo de hidrólise ácida. Ex.: palha, madeira, resíduos agrícolas e de fábricas de papel. A levedura *Saccharomyces cerevisiae* não consegue metabolizar pentoses (monômeros que formam a hemicelulose) e para liberar a celulose para a fermentação é necessário primeiro separar a lignina.

Como já dito anteriormente, a produção de etanol pode se dar por duas vias principais: via sintética e via fermentativa. Neste trabalho, abordar-se-á apenas o processo fermentativo.

Atualmente, há uma leve predominância na produção mundial de etanol baseada em materiais amiláceos (53% do total), sendo os Estados Unidos um líder de produção (BNDES, 2008). O início da tecnologia de conversão ocorre com separação, limpeza e moagem dos grãos. A moagem é úmida, estando o grão embebido e fracionado antes da conversão amido/açúcar; ou é seca, quando isso ocorre durante o processo de conversão. Um processo enzimático a altas temperaturas converte o amido em açúcares, que são, então, fermentados por leveduras. O vinho obtido nesse processo é destilado para a purificação do Bioetanol. Esses processos envolvem, de acordo com a biomassa utilizada, diversos co-produtos.

A produção, no Brasil, outro líder mundial, baseia-se na cana-de-açúcar como matéria-prima. O processo é mais simples e envolve uma etapa a menos considerando a produção com base em açúcares, como é o caso da cana e da beterraba, já que os açúcares estão disponíveis na biomassa. Normalmente, o processo se baseia na extração dos açúcares (por meio da moagem ou da difusão), que podem seguir diretamente para a fermentação. Após a fermentação, o vinho resultante é destilado, assim como no caso da produção com base no amido.

A Figura 2 demonstra o fluxograma do processo de produção de etanol e de açúcar, onde se percebe que os processos de produção de ambos estão integrados. A seguir a descrição do processo de produção de etanol conforme BNDES (2008): A produção de etanol por via fermentativa envolve três etapas. A primeira etapa é o preparo do substrato, que é o tratamento da matéria-prima de onde se extraem os açúcares da fermentação e é diferente para cada uma delas. A segunda etapa é a fermentação, que é a transformação dos açúcares em etanol e dióxido de carbono e é comum a todos os substratos com apenas pequenas variações de processo. A terceira etapa é a destilação, onde ocorre a separação do etanol, ela é subdividida em duas operações: uma operação separa o etanol do substrato fermentado na forma de mistura hidroalcoólica impurificada com aldeídos, ésteres, álcoois superiores e ácidos orgânicos; a outra operação separa as impurezas do etanol (LIMA, 2001).

Devido à integração dos processos, primeiramente descreve-se o processo de produção de açúcar, onde inicialmente o caldo é peneirado e tratado quimicamente para “coagulação, floculação e precipitação das impurezas, que são eliminadas por decantação”. O material resultante da recuperação de açúcar do lodo do decantador através de filtros rotativos a vácuo chama-se torta de filtro e é utilizada como adubo. Concentra-se, então, o caldo tratado, em evaporadores de múltiplo efeito e cozedores para cristalização da sacarose. A solução residual rica em açúcar (mel) pode retornar mais de uma vez ao processo com o propósito de recuperar mais açúcar, pois nesse processo, nem toda a sacarose disponível na cana é cristalizada.

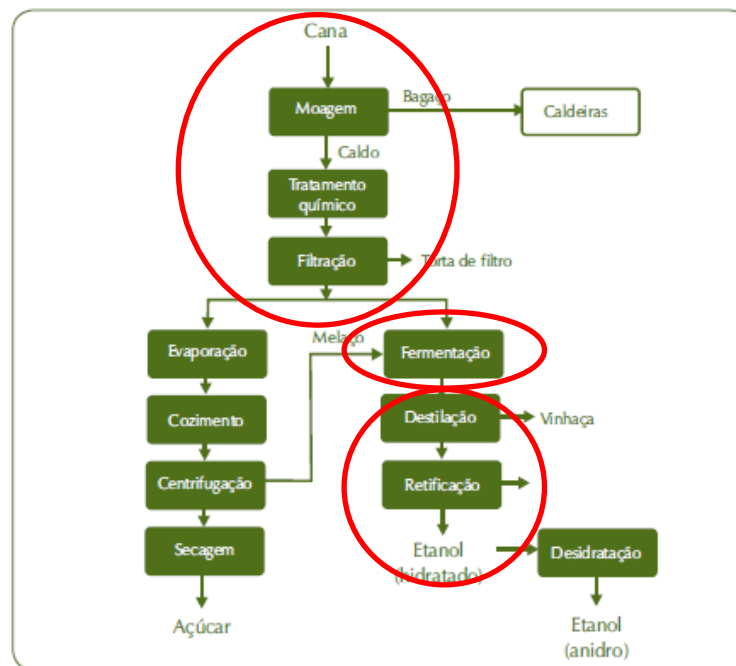


Figura 2 – Processo de Produção de Etanol
Fonte: Bioetanol de Cana de Açúcar –BNDES, 2008.

O mel final, chamado de melaço e que não retorna ao processo de fabricação de açúcar, pode ser utilizado como matéria-prima para a produção do bioetanol mediante fermentação porque contém ainda alguma sacarose e um elevado teor de açúcares redutores (como glicose e frutose, resultantes da decomposição da sacarose). Assim, a fermentação do caldo da cana direto ou de misturas de caldo e melaço, a mais frequente no Brasil, pode produzir bioetanol de cana-de-açúcar. No

caso de bioetanol de caldo direto, as primeiras etapas do processo de fabricação, da recepção da cana ao tratamento inicial do caldo, são semelhantes ao processo de fabricação do açúcar. Como no processo do açúcar, em tratamento mais completo, o caldo passa pela calagem, aquecimento e decantação. Depois de tratado, o caldo é evaporado para o ajustamento de sua concentração de açúcares, sendo, eventualmente misturado com o melaço, originando o mosto, uma solução açucarada e pronta para ser fermentada.

O mosto segue para as dornas de fermentação, onde é adicionado com leveduras (fungos unicelulares da espécie *Saccharomyces cerevisiae*) e fermentado por um período de 8 a 12 horas, dando origem ao vinho (mosto fermentado, com uma concentração de 7% a 10% de álcool). Melle-Boinot é o processo de fermentação mais utilizado nas destilarias do Brasil, sua característica principal é a centrifugação para a recuperação das leveduras; pois, após a fermentação, recuperam-se e tratam-se as leveduras para reuso, enquanto enviam o vinho para colunas de destilação.

O bioetanol é recuperado na destilação, inicialmente na forma hidratada, com aproximadamente 96 °GL (porcentagem em volume), correspondentes a cerca de 6% de água em peso, sendo a vinhaça ou vinhoto o resíduo, normalmente numa proporção de 10 a 13 litros por litro de bioetanol hidratado produzido. Outras frações líquidas também são separadas, e dão origem aos álcoois de segunda e ao óleo fúsel. O bioetanol hidratado pode ser estocado como produto final ou pode ser enviado para a coluna de desidratação para a produção de álcool anidro. Porém seus componentes não podem ser separados por uma simples destilação, pois se trata de uma mistura azeotrópica. A desidratação pela adição do cicloexano forma uma mistura azeotrópica ternária, que tem ponto de ebulição inferior ao do bioetanol anidro; essa é a tecnologia mais usada no Brasil. Na coluna de desidratação, o cicloexano é adicionado no topo, e o bioetanol anidro é retirado no fundo, com aproximadamente 99,7 °GL ou 0,4% de água em peso. A mistura ternária retirada do topo é condensada e decantada, enquanto a parte rica em água é enviada à coluna de recuperação de cicloexano. A adsorção com peneiras moleculares ou pela destilação extrativa com monoetilenoglicol (MEG) pode produzir desidratação do bioetanol. Esse processo caracteriza-se por menor consumo de energia e também pelos custos mais elevados. Produtores mundiais de bioetanol, inclusive no Brasil, devido às crescentes exigências do mercado externo, estão optando pelas peneiras

moleculares por essas produzirem bioetanol anidro livre de contaminantes (BNDES, 2008).

2.4 Microdestilarias

Uma proposta que beneficia os pequenos agricultores e descentraliza a produção de etanol são as pequenas ou microdestilarias. Elas podem produzir até 5000L/dia de álcool combustível e, geralmente atrelada a elas, está a agroindústria de derivados de cana-de-açúcar. Atualmente no Rio Grande do Sul, existem vários projetos para a produção de álcool combustível em microdestilarias, como por exemplo, as instaladas pela Cooperativa Mista de Produção, Industrialização e Comercialização de Biocombustíveis do Brasil Ltda - COOPERBIO, com o apoio da Petrobras. Esses projetos preveem a inserção da agricultura familiar nos “negócios” do álcool, onde os agricultores fornecem a matéria-prima para a produção do biocombustível e são responsáveis também pela operação das microdestilarias (QUEIROZ, 2007).

A produção de etanol em pequenas propriedades, através das microusinas ou microdestilarias possui grande importância tanto para o crescimento da região onde está inserida como para o pequeno produtor, pois tem como base a questão econômica, social e ambiental. Sua viabilidade tem como função a expansão da produção de etanol em regiões menos desenvolvidas; avanço tecnológico da cadeia produtiva com aproveitamento integral da matéria prima; autonomia energética, geração de trabalho e renda com inclusão social; otimização das culturas regionais agrícolas e agregação de valor à cadeia produtiva; respeito à política ambiental, redução dos impactos ambientais e desconcentração da produção (OLIVEIRA, 2009).

Conforme proposto no Projeto de Lei nº 849/2011, apensado a outros projetos de lei e em tramitação na Câmara dos Deputados, pretende-se estabelecer critérios para a produção e a comercialização de álcool hidratado automotivo pelas unidades produtoras. Reconhece que “A legislação brasileira, além de não estimular, dificulta a comercialização do álcool combustível fabricado por pequenos produtores rurais.” Prevê também a criação de “linhas de crédito específicas para o financiamento das

instalações das microdestilarias, das cooperativas de produção agrícola e das associações de produtores rurais” e uma nova norma regulamentar da ANP - Agência Nacional de Petróleo para regular a atividade de venda por cooperativas de pequenos produtores de álcool hidratado automotivo.

Ainda hoje, constatam-se adversidades referentes à produção de etanol em pequena escala, pois não há um desenvolvimento tecnológico que permita um alto rendimento nesse processo, o que influencia negativamente a questão econômica, aumentando os custos de produção.

Vários trabalhos abordam estudos envolvendo microdestilarias ou produção de etanol em pequena escala. Um deles é o de Bengston (1983), que compara três combinações de sistemas de produção de etanol em pequena escala: tipo 1 - sistema de destilação tipo batelada, refluxo do destilado, mesma estrutura para “cozimento”, fermentação e destilação, tipo 2 - sistema alimentação contínua, com pratos perfurados, refluxo de destilado, sem separação dos sólidos antes da alimentação e tipo 3 - sistema alimentação contínua, coluna empacotada, separação dos sólidos antes da alimentação e refluxo do destilado, sob os aspectos da tecnologia, da eficiência energética e da economia dos processos.

Mayer et al (2013) aborda a destilação em batelada aplicada à produção de etanol combustível hidratado em pequena escala, e diz que as condições de funcionamento da destilação em batelada são determinantes para garantir as características de um produto superior, particularmente a concentração e a produtividade. Os resultados de seu trabalho mostram que o controle das temperaturas da cuba e do deflegmador, juntamente com o ajuste da taxa de refluxo durante o processo de destilação, garantem a produção de etanol combustível hidratado com concentração definida pela legislação brasileira e permitem ainda alta produtividade.

2.5 Aspectos Ambientais na Produção de Etanol

As fontes alternativas de energia têm sido apontadas como solução para minimizar o problema do Aquecimento Global. Energias reconhecidas como “limpas”, que não geram CO₂ (eólica e solar) e as energias menos impactantes oriundas de

recursos renováveis (biodiesel e etanol, tendo como matéria-prima as biomassas), são fontes possíveis de serem geradas no Brasil (MACHADO, 2010).

Uma das principais substitutas para os combustíveis fósseis é a energia obtida através da biomassa, conforme vem sendo anunciada. Atualmente, além de ser uma solução para o esgotamento das reservas mundiais de petróleo, os biocombustíveis estão associados à diminuição das emissões de CO₂ (GONÇALVES et al. 2008 apud SOUZA, 2010). A contribuição para o aumento médio da temperatura do planeta terra ocorre pela queima dos combustíveis fósseis, que coloca na atmosfera, todos os dias, uma grande quantidade de CO₂.

Conforme o BNDES (2008):

Em uma acepção ampla e não apenas energética, impõe-se, de um modo cada vez mais decisivo, que os sistemas energéticos sejam não apenas conceitualmente renováveis, mas também sustentáveis. Assim, como definido pela Comissão Brundtland nos anos 1980, espera-se que os sistemas energéticos sejam capazes de “satisfazer às necessidades das gerações atuais sem comprometer as futuras, atendendo ao equilíbrio social e ecológico bem como às necessidades dos mais pobres (UNITED NATIONS, 1987).

A determinação da sustentabilidade de um sistema energético é uma tarefa complexa e depende não só do vetor energético em si, mas da sua produção e utilização. Em um sistema energético é mais fácil demonstrar a insustentabilidade do sistema do que afirmar sua sustentabilidade, ainda mais no caso das bioenergias. Por vezes, o debate a cerca da sustentabilidade das bioenergias gira em torno de visões utilitaristas ou preservacionistas; sendo que o aproveitamento dos fluxos energéticos atrelado à produção vegetal é praticado há muito tempo, através da agricultura. Essa alternativa energética deve ser mais conhecida e promovida à medida que se mostra mais adequada. A análise da produção sustentável de etanol de cana-de-açúcar deve levar em conta o conceito de sustentabilidade que é definida como “a possibilidade de os sistemas bioenergéticos manterem sua produção em largo prazo, sem depleção sensível dos recursos que lhe dão origem, como a biodiversidade, a fertilidade do solo e os recursos hídricos” (BNDES, 2008).

Dentro do contexto da sustentabilidade, que está baseado em três pilares: ambiental, social e econômico, um fator muito importante a ser observado são as

emissões de Gases de Efeito Estufa (GEE). De acordo com a UNICA (2010), uma das maneiras para aplacar as emissões de GEE e combater o aquecimento global é a utilização de fontes de energia renovável e de baixo teor de carbono. Uma alternativa disponível comercialmente e com elevado potencial de expansão em vários países é a produção de etanol de cana-de-açúcar, já que ele apresenta balanço energético e de emissões bastante favorável. No Brasil, o etanol de cana-de-açúcar possui capacidade de reduzir em aproximadamente 90% as emissões de GEE, quando comparado, em função dos seus ciclos de vida, com a gasolina. A UNICA (2010) afirma que em 2006 a redução de emissões de GEE gerada pelo uso do etanol (em substituição à gasolina) atingiu 22% das emissões finais dos setores de transporte e geração de eletricidade no Brasil e pode chegar a 43% em 2020.

Conforme Leite (2008):

Normas e legislações da grande maioria dos países já preveem uma substituição em torno de 10% para datas anteriores a 2025. A convicção crescente de que anomalias climáticas deverão aumentar em intensidade e em frequência exercerá pressões incontornáveis para a substituição de combustíveis fósseis por renováveis.

Ainda com relação à gasolina, houve eliminação do chumbo, de todos os compostos de enxofre, particulados com carbono e sulfatos (etanol a 100%). Compostos orgânicos voláteis passaram a ter menores emissões e toxicidade. Houve redução de 70% do CO nos E100-antigos e 40% do CO nos E22. A partir de 2001, o custo social evitado em função desses benefícios ambientais seria da ordem de R\$ 0,5 bilhão por ano (NAE, 2005).

Alguns pontos ainda são considerados pelo Núcleo de Assuntos Estratégicos - NAE (2005): a cultura da cana-de-açúcar não é irrigada, há a reciclagem ou aproveitamento de todos os efluentes industriais (vinhaça, torta, cinzas), ocorre a utilização em larga escala de controles biológicos de pragas e há a redução do uso de fertilizantes minerais e defensivos. Existem ainda, em regiões de maior produção, programas para a redução gradual da queima da cana, para a proteção de nascentes e para a redução da captação de água para uso industrial.

Outro fator importante a ser observado foi o Zoneamento Agroecológico de Cana-de-açúcar - ZAE, que surgiu da necessidade estratégica de se avaliar, indicar

e especializar o potencial das terras para a expansão da produção da cultura da cana-de-açúcar em regime de sequeiro (sem irrigação plena) para a produção de etanol e açúcar como base para o planejamento do uso sustentável das terras, em harmonia com a biodiversidade (ZAE, 2009). Sob a coordenação do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento - MAPA, liderado pela Embrapa Solos, envolvendo dezenas de instituições e pesquisadores, com o propósito de definir, indicativamente, as áreas aptas e as regiões para as quais não se recomenda essa cultura em grande escala e visando ordenar a expansão da agroindústria da cana no Brasil, desenvolveu-se o Zoneamento Agroecológico da Cana-de-Açúcar (ZAE-Cana).

A seguir, apresenta-se o objetivo geral do Zoneamento Agroecológico para a produção de etanol e açúcar:

[...] fornecer subsídios técnicos para formulação de políticas públicas visando à expansão e produção sustentável de cana-de-açúcar no território brasileiro. Por meio de técnicas de processamento digital procedeu-se uma avaliação do potencial das terras para a produção da cultura da cana-de-açúcar em regime de sequeiro (sem irrigação plena) tendo como base as características físicas, químicas e mineralógicas dos solos expressos especialmente em levantamentos de solos e em estudos sobre risco climático, relacionados com os requerimentos da cultura (precipitação, temperatura, ocorrência de geadas e veranicos). Os principais indicadores considerados na elaboração do Zoneamento Agroecológico foram a vulnerabilidade das terras, o risco climático, o potencial de produção agrícola sustentável e a legislação ambiental vigente. (ZAE, 2009)

O ZAE (2009) destaca também seus objetivos específicos:

- Oferecer alternativas econômicas sustentáveis aos produtores rurais;
- Disponibilizar uma base de dados espaciais para o planejamento do cultivo sustentável das terras com cana-de-açúcar em harmonia com a biodiversidade e a legislação vigente;
- Fornecer subsídios para o planejamento de futuros pólos de desenvolvimento no espaço rural;
- Alinhar o estudo com as políticas governamentais sobre energia;
- Indicar e espacializar áreas aptas à expansão do cultivo de cana-de-açúcar em regime de sequeiro (sem irrigação plena);
- Fornecer as bases técnicas para a implementação e controle das políticas públicas associadas.

A implementação desse projeto visa a promover impactos relevantes, tais como os ambientais: ordenamento da produção, evitando expansão em área com

cobertura vegetal nativa; produção de biocombustíveis de forma sustentável e ecologicamente limpa; co-geração de energia elétrica, diminuindo a dependência de combustíveis fósseis e gerando créditos de carbono; conservação do solo e da água, através de técnicas conservacionistas diminuindo a erosão dos solos cultivados; diminuição da emissão de gases de efeito estufa pela substituição progressiva da queimada pela colheita mecânica.

2.6 Destilação

Segundo Lima (2001), destilação é uma operação unitária em que um líquido, pelo aquecimento, passa para a fase gasosa, voltando logo após, ao estado líquido por meio de resfriamento. Tratando-se de uma única substância, o líquido destilado e o líquido original possuem a mesma composição. Tratando-se da ocorrência conjunta de líquidos imiscíveis, o destilado contém o líquido que possui ponto de ebulição mais baixo. Com líquidos perfeitamente miscíveis, há uma mistura dos vapores destilados, predominando o de menor volatilidade. Em uma série de destilações, os dois líquidos em estado de pureza podem ser separados, desde que não formem mistura azeotrópica.

Azeotropismo é o fenômeno que ocorre numa mistura de líquidos de certa concentração, na qual se formam vapores com todos os componentes, o ponto de ebulição é inferior ao dos integrantes da mistura individualmente, não sendo possível a separação dos componentes por destilação.

Há várias formas de classificação das destilações. Aqui são apresentadas as principais de acordo com os autores consultados (BLACKADDER e NEDDERMAN, 2008) e (FOUST, 1982). São elas:

- Quanto ao número de componentes:

- **Destilação Binária:** É a destilação de misturas que apresentam apenas dois componentes (A+B). Na prática, normalmente pode existir mais de dois componentes na alimentação da coluna, porém, se houver dois componentes que constituam mais de 90% da alimentação, ela pode ser considerada binária.

- **Destilação Multicomponentes:** É a destilação de misturas que apresentam vários componentes, sendo um processo bem mais complexo que a destilação binária, pois há um maior número de variáveis envolvidas.

- Quanto à continuidade da destilação:

- **Destilação em batelada/descontínua:** É a destilação na qual a coluna é alimentada de modo intermitente, utilizada quando se tem pequenas quantidades de componentes a separar.
- **Destilação contínua:** Nesse processo a coluna é alimentada continuamente e retira-se também continuamente, o produto da base e o destilado do topo, é utilizada para grandes vazões.

A destilação é classificada ainda como:

- **Destilação Integral:** O vapor do líquido se mantém em contato íntimo de tal modo que o vapor formado fica em equilíbrio com o líquido residual, é usada como operação auxiliar e serve para efetuar pequenas separações entre componentes de uma mistura.
- **Destilação Diferencial:** O vapor formado deixa de entrar em contato com o líquido e é retirado continuamente. As composições do destilado e do resíduo não se aproximam das composições variáveis com o tempo.
- **Destilação Fracionada:** Utilizada para separar misturas homogêneas, do tipo líquido-líquido como, por exemplo, água e etanol. Nelas, os líquidos são separados através de seus pontos de ebulição desde que eles não sejam muito próximos.
- **Destilação Extrativa:** Utilizada quando o processo de destilação convencional não permite obter-se a separação desejada, como no caso em que a mistura original da qual se deseja separar um componente forma um

azeótropo ou apresenta baixa volatilidade relativa. Na destilação extrativa, é adicionado um agente de separação à mistura original. Esse agente, que pode ser um solvente ou um sal, altera a volatilidade relativa dos componentes da mistura sem a formação de uma segunda fase líquida.

- **Destilação Azeotrópica:** É um processo de separação difusional, realizado quando a mistura contendo os componentes que precisam ser separados forma um azeótropo ou apresenta baixa volatilidade relativa. Um componente chamado de componente de arraste é adicionado à mistura original, formando um novo azeótropo que deve ser do tipo heterogêneo, ou seja, deve ocorrer a formação de duas fases líquidas. O novo azeótropo formado é retirado no topo (azeótropo de mínimo) ou no fundo (azeótropo de máximo ponto de ebulição) da coluna de destilação, enquanto que um dos componentes da mistura original é obtido puro na outra extremidade da coluna. Uma segunda coluna deve ser utilizada para realizar a separação do componente de arraste.

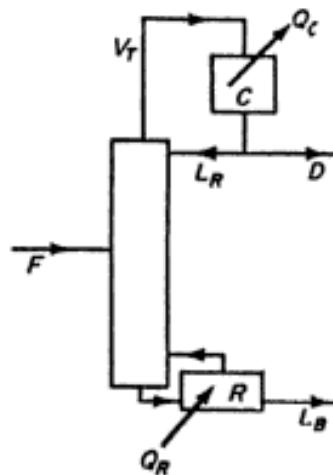
O processo de separação mais amplamente usado na indústria química é a destilação fracionada e está baseada na diferença de volatilidade, onde ocorre a transferência de massa do líquido para o vapor e do vapor para o líquido. A destilação é usada para separar misturas líquidas em componentes mais ou menos puros, sendo necessária grande quantidade de energia já que envolve a vaporização e a condensação da mistura. Na destilação, não se precisa adicionar nenhuma substância para efetivar a separação, o que a torna muito vantajosa. A temperatura e o volume dos materiais em ebulição dependem da pressão; as pressões elevadas podem ser usadas para diminuir os volumes ou aumentar as temperaturas a fim de facilitar a condensação: pode ser que se precisem de pressões baixas para abaixar o ponto de ebulição além do ponto de decomposição térmica (FOUST, 1982).

A destilação origina-se de uma característica geral do equilíbrio líquido-vapor. Para um equilíbrio líquido-vapor de dois componentes é comum uma diferença de composição entre as fases; em geral, o vapor é mais rico que o líquido de componentes mais voláteis, sendo que a adição de uma pequena quantidade desse componente em um dado líquido aumentará a pressão de vapor total desse líquido. Cada separação de fase é efetuada de forma não isotérmica, fazendo-se ebulir o

vapor e retirando-o continuamente. A ebulição uniforme, associada à destilação real, ocorre quando um vapor escapa de um líquido, numa razão constante, determinada pela razão de entrada de calor. Na destilação, o vapor contém, no mínimo, dois componentes. Um processo de destilação aceitável é aquele que proporciona uma alternativa eficiente para tal sequência de operações.

Quando um vapor ebole de um líquido na base de uma coluna de fracionamento, normalmente contém uma quantidade significativa do componente menos volátil, que deve ser removida antes que a corrente de vapor ascendente escape para a parte de condensação do equipamento. Essa remoção é realizada por uma corrente de líquido, chamada refluxo, que desce da parte superior da coluna de fracionamento. Denomina-se por razão de refluxo a razão entre o caudal da corrente reenviada e o caudal da corrente produzida no topo, que deixa a coluna, ou seja, o destilado. As correntes de vapor e de líquido são mais ricas no componente mais volátil na parte superior da coluna e, se a pressão for constante em sua extensão, significa que a temperatura será menor na parte superior da coluna devido ao fato de as ricas misturas do componente mais volátil terem menores pontos de ebulição. Os fracionamentos geralmente são efetuados continuamente. Onde o líquido de alimentação e o calor são injetados continuamente e simultaneamente, correntes de produtos ou correntes de produto e resíduos são extraídas.

A Figura 3 mostra em esquema, uma unidade típica de destilação (BLACKADDER e NEDDERMAN, 2008).



Legenda

- F** Alimentação;
- D** Produto superior ou destilado;
- L_B** Produto de base, possivelmente refugo;
- V_T** Vapor superior;
- L_R** Refluxo;
- Q_C** Calor removido pelo condensador C ;
- Q_R** Calor fornecido para o calefator R .

Figura 3 – Esquema de Destilação de Sistemas Binários

Fonte: Manual de Operações Unitárias - Blackadder, D. A.; Nedderman, R. M.

Em um modelo simples, como o da Figura 4, o vapor é passado através de uma serpentina fechada na base da própria coluna, mas é mais comum injetar-se o calor para uma câmara separada chamada reboilador. O líquido de alimentação normalmente não é inserido na base da coluna, mas em algum ponto intermediário. A parte superior da coluna, acima do ponto de alimentação, é conhecida como seção enriquecedora ou retificadora, enquanto que a parte abaixo dela, incluindo-a, é conhecida como seção de exaustão ou separação. Na parte superior da coluna, a qualidade do produto superior vai sendo constantemente melhorada e, na parte inferior da coluna, o componente de alta volatilidade vai sendo recuperado do produto da base ou resíduo. Na parte superior da coluna, a vazão de vapor ascendente é maior que a do fluido descendente, pois o vapor condensado proporciona tanto refluxo como produto superior. Na parte inferior da coluna, a vazão de líquido descendente excede a de vapor ascendente por uma razão similar.

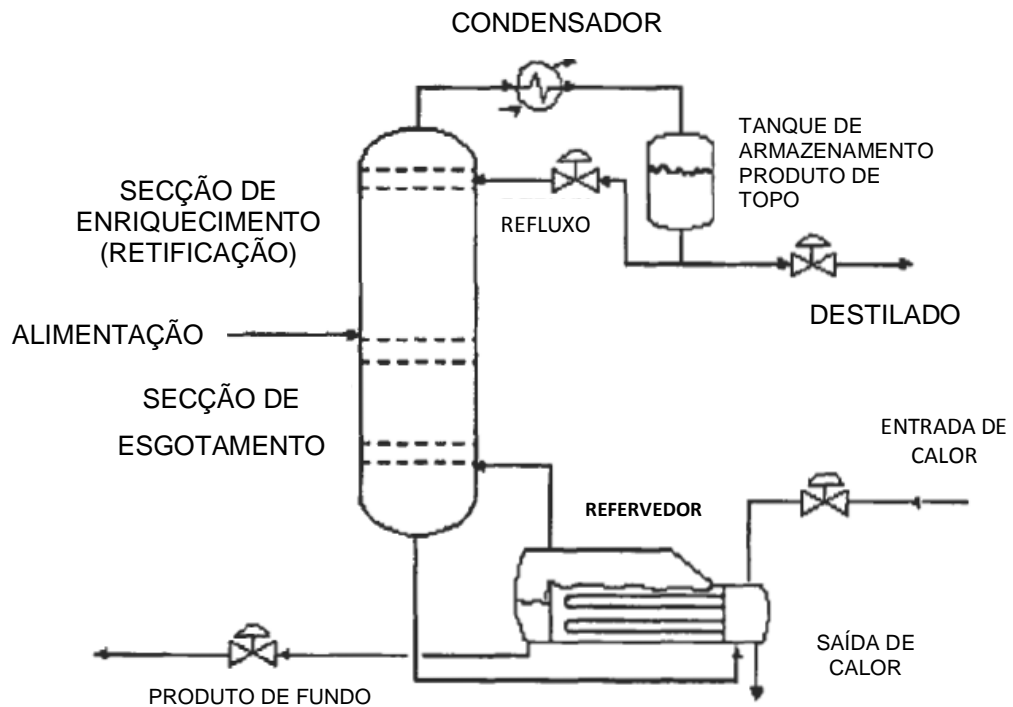


Figura 4 – Componentes Básicos da Destilação
 Fonte: Handbook of Chemical Processing Equipment – Cheremisinoff N. P.

2.6.1 Mecanismos da Destilação

O Equilíbrio Líquido-Vapor (VLE) é o mecanismo em que se baseia a separação por destilação. Um equilíbrio entre as fases líquida e vapor é estabelecido quando se fornece calor para uma mistura líquida, promovendo a sua vaporização parcial, para uma dada pressão total e a composição das duas fases diferentes como mostrado na Figura 5.

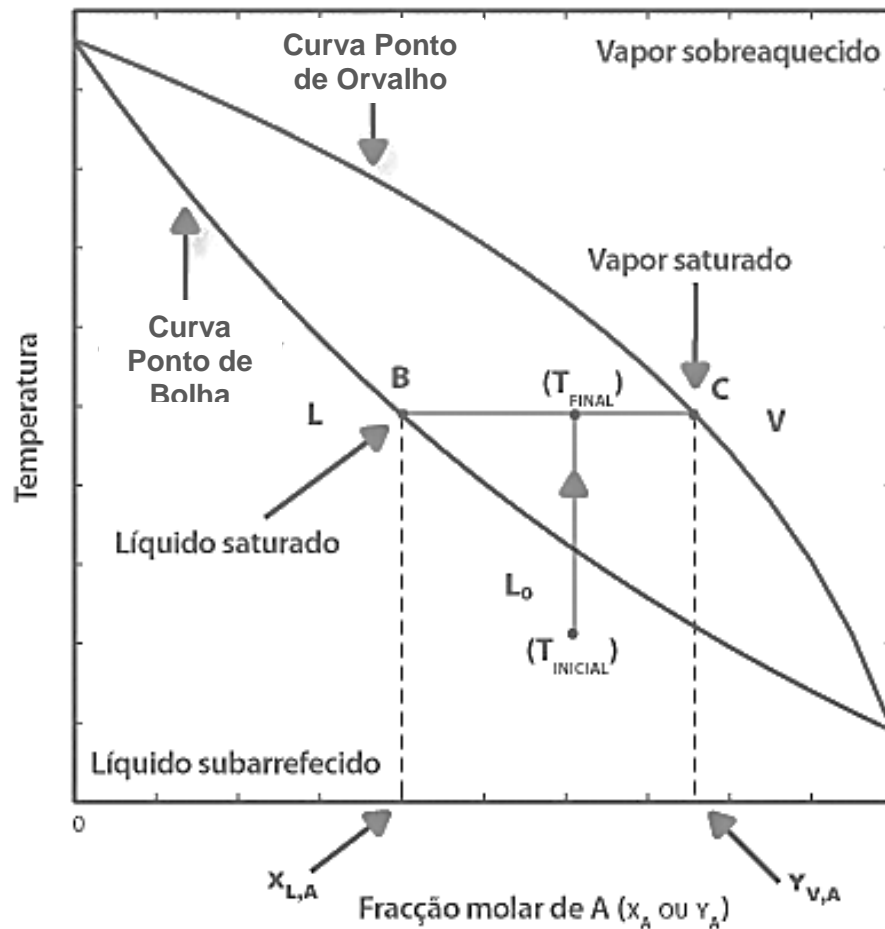


Figura 5 – Representação da vaporização parcial de uma mistura líquida no diagrama T,xy.
 Fonte: Portal de Laboratórios Virtuais de Processos Químicos

Conforme a representação anterior, aquecendo L_0 de T_{inicial} até T_{final} , ocorre a vaporização parcial de L_0 , produzindo-se um líquido saturado (L) de composição $x_{L,A}$ e um vapor saturado (V), em equilíbrio com o líquido, e de composição $y_{V,A}$. O componente mais volátil da mistura é A, as frações molares desse componente, são x e y (respectivamente nas fases líquida e vapor) e o componente menos volátil da mistura é B. O princípio base é a diferença de volatilidades dos componentes: vaporizam preferencialmente os componentes mais voláteis, sendo que a separação será tanto mais fácil quanto maior forem as diferenças de volatilidades.

2.6.2 Volatilidade Relativa

Chama-se volatilidade relativa (α) a medida numérica que relaciona as concentrações de A e B em ambas as fases e prediz a possibilidade de separação das substâncias. Refere-se à facilidade da substância de passar do estado líquido ao estado de vapor ou gasoso.

A destilação ocorrerá mais facilmente quanto mais elevada for a volatilidade relativa de A em relação a B ($\alpha_{A,B} > 1$). A volatilidade relativa $\alpha_{A,B}$ do componente A relativamente ao B, define-se como sendo a razão entre as razões de equilíbrio do componente A e do componente de referência B (TREYBAL, 1981):

$$\alpha_{A,B} = (y_A/x_A) / (y_B/x_B) = K_A/K_B \quad (\text{Eq.1})$$

Onde:

$\alpha_{A,B}$ = volatilidade relativa entre A e B;

y_A e y_B = frações molares de A e B, respectivamente, na fase vapor em equilíbrio com a fase líquida;

x_A e x_B = frações molares de A e B, respectivamente, na fase líquida em equilíbrio com a fase vapor;

K_A e K_B = razões de equilíbrio para cada um dos componentes.

Pode-se facilmente verificar se a separação por destilação será fácil ou difícil com a representação, para um sistema binário a pressão total constante, a composição do vapor e do líquido em equilíbrio, de um diagrama y,x (Figura 6). Quanto mais afastada da diagonal estiver a curva de equilíbrio, mais fácil será separação por destilação.

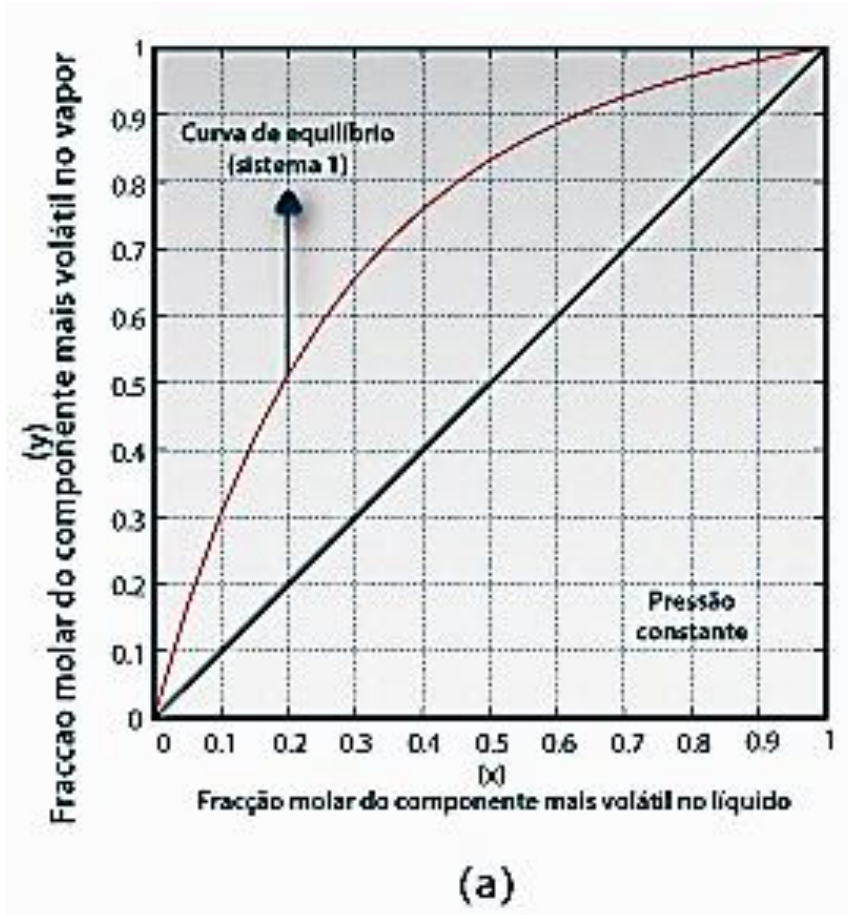


Figura 6 – Diagrama de Equilíbrio x,y.
 Fonte: Portal de Laboratórios Virtuais de Processos Químicos

2.6.3 Dispositivos de Contato no Interior da Coluna

Há colunas de fracionamento de pratos ou badejas e de enchimento ou recheio. No primeiro caso a coluna tem um casco cilíndrico vertical alongado, no interior do qual há certo número de pratos ou bandejas horizontais. Os pratos podem ser de vários tipos: perfurados, de campânula, de válvulas, etc. A alimentação é feita num ponto intermediário, podendo haver, também, diversas alimentações ao longo da coluna. O líquido percorre a coluna descendo de um prato para o outro através de canais de descida. Nestas colunas o líquido vai de um lado a outro das bandejas e o vapor sobe pela coluna borbulhando vigorosamente através do líquido. O escoamento das fases é dito cruzado, mas também há colunas sem canais de descida e neste caso as fases escoam em contracorrente pela coluna.

Nas colunas de recheio, o contato entre fases em cada andar em equilíbrio é proporcionado através da altura de enchimento (coluna de enchimento). O líquido e o vapor passam através de um enchimento inerte que pode ter diversas configurações: anéis de Raschig, selas Berl, anéis Pall ou recheios estruturados, cuja função é promover o contato eficiente das fases. O objetivo último é sempre o de promover um bom contato entre as fases com uma queda de pressão mínima (KISTER, 1992).

2.6.4 Estágio de Equilíbrio

Designa-se “andar em equilíbrio” ou “estágio de equilíbrio” cada uma das unidades onde ocorre o contato íntimo entre as correntes de líquido (L) e vapor (V) em circulação na coluna e que produzam duas novas correntes de líquido e vapor em equilíbrio. A eficiência da unidade será, teoricamente, de 100% se receber as correntes, equilibrá-las perfeitamente e passá-las para os estágios adjacentes sem que qualquer uma delas seja contaminada por frações da outra.

Considera-se n o andar ou estágio em estudo, então o vapor V_{n+1} que chega em n , partindo do prato $n+1$ e o líquido L_{n-1} que desce a partir do prato $n-1$ para o prato n estão em contato íntimo, então, o vapor V_n e o líquido L_n tendem a um estado de equilíbrio em composição e temperatura. De acordo com o método McCabe-Thiele, o líquido que desce do prato e o vapor que sobe dele, estão em equilíbrio como mostrado na Figura 7.

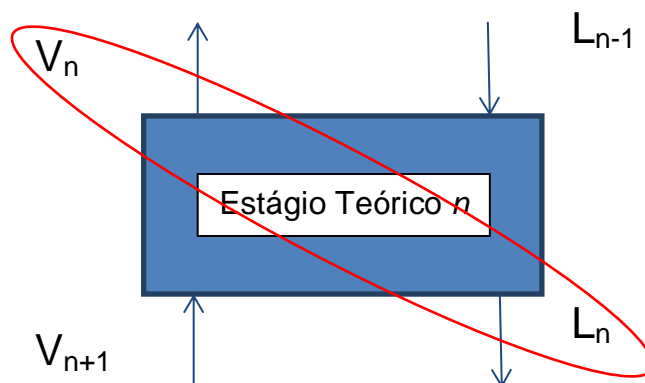


Figura 7– Estágio Teórico.

Fonte: Portal de Laboratórios Virtuais de Processos Químicos

As composições das fases que abandonam um estágio de equilíbrio dependem não somente das relações de equilíbrio do sistema, mas também das composições e quantidades relativas das duas fases que entram no estágio. Então, em termos de fluxo molar, o equilíbrio das massas para o enésimo prato (prato n), será:

$$L_{n-1} + V_{n+1} = L_n + V_n \quad (\text{Eq. 2})$$

2.7 Destilação de Etanol

Os vinhos, meios açucarados após a fermentação, apresentam constituição variável, embora encerrem substâncias gasosas, sólidas e líquidas. As gasosas são representadas principalmente pelo dióxido de carbono, que se dissolve em pequena proporção. Os sólidos são representados pelas células das leveduras alcoólicas de bactérias contaminantes mais minerais, açúcares infermentados e impurezas sólidas em suspensão.

Em vinhos comuns, os líquidos mais importantes são a água, em percentagem que varia entre 88 a 93% e o etanol que varia entre 12 e 7%. Outros líquidos que representam pouca importância em relação ao volume são os álcoois amílico, isoamílico, propílico, butílico, isobutílico, aldeídos, ácidos, furfurool, ésteres e ácidos orgânicos. No entanto, esses líquidos têm grande importância na qualidade dos destilados, principalmente das aguardentes, onde são classificadas como impurezas voláteis. Durante a fermentação, também ocorre a formação da glicerina.

O etanol, com variado grau de pureza e de concentração, é separado, através da destilação, desse material impuro e heterogêneo. Assim, são gerados vapores de álcool e água, que após resfriados formam um líquido isento de substâncias sólidas e que apresenta concentração superior a do vinho. Toda a produção de álcool realiza-se em sistema contínuo, menos a realizada em pequenas destilarias para a produção de aguardente ou de bebidas alcoólicas de vinhos.

A destilação contínua para a produção de etanol é realizada em colunas de destilação, fazendo-se a alimentação contínua do aparelho com vinho, retirando-se

continuamente a vinhaça pela base e o destilado pelo topo. A separação dos componentes secundários, que se constituem de todas as substâncias que não o etanol, faz-se pelo topo do aparelho, pela base, ou lateralmente em alturas determinadas, segundo a natureza das impurezas.

Geralmente as colunas de destilação constituem-se de gomos cilíndricos superpostos, contendo separações transversais às quais se dá o nome de pratos ou bandejas. Os gomos e as bandejas formam como que uma série de aparelhos de destilação simples, podendo-se utilizar em destilarias mais específicas, colunas de recheio.

3 METODOLOGIA

3.1 Planejamento Experimental

A busca de técnicas sistemáticas de planejamento de experimentos por profissionais de diferentes áreas visa à otimização de produtos e processos, minimização de custos e tempos, maximização de rendimentos, produtividade e qualidade de produtos. Com o planejamento experimental, reduz-se o número de experiências ou repetições e melhora-se a qualidade da informação obtida através dos resultados dos experimentos, diminuindo assim o trabalho, o custo e o tempo de pesquisa (RODRIGUES, 2009).

Sabe-se que o desenvolvimento de um novo produto ou processo depende, muitas vezes, de um grande número de variáveis, sendo a análise simultânea dessas variáveis ou fatores outra grande vantagem do planejamento de experimentos, detectando-se a interação entre elas/eles, além da possibilidade de se obter mais de uma resposta ao mesmo tempo (RODRIGUES, 2009). A pesquisa experimental consiste em definir um objeto de estudo, selecionar as variáveis que o influenciam, determinar as formas de controle e de observação dos efeitos que as variáveis causam nesse objeto. Estabelece-se uma relação causal entre as variáveis do processo (GIL, 2010).

Rodrigues (2009, p. 2) diz ainda sobre o planejamento de experimentos:

O planejamento consciente dos experimentos que devem ser realizados para determinar, e mesmo quantificar, a influência das variáveis sobre as respostas desejadas, é indispensável para que resultados confiáveis sejam obtidos e para que análises estatísticas consistentes possam ser realizadas.

Box et al (1978 apud RODRIGUES, 2009, p.1) comenta que a metodologia do planejamento fatorial, associada à análise de superfície de resposta, é uma ferramenta baseada na teoria estatística, fornecendo informações seguras sobre o processo, diminuindo o empirismo presente em técnicas de tentativa e erro. Nos últimos anos, ela tem sido muito empregada, embora a sua eficiência dependa de uma integração entre o processo, a estatística e o bom senso do pesquisador ou da equipe de pesquisa, visando ao atingimento dos objetivos desejados.

3.1.1 Planejamento Fatorial

Introduzindo-se mais de uma variável independente ao modelo tradicional de pesquisa experimental (que é aquele que envolve uma variável independente e duas ou mais condições experimentais), tem-se um plano do tipo fatorial. Nesse modelo, utilizam-se duas, três ou mais variáveis independentes, simultaneamente. Assim, é possível estudar seus efeitos em conjunto ou separadamente sobre uma variável dependente (GIL, 2010).

Haaland (1989 apud RODRIGUES, 2009, p.125) descreve caminhos que podem ser escolhidos para a resolução de um problema experimental. O caminho que utiliza um menor número de medidas e explora todo o ambiente experimental é o do planejamento experimental fatorial, conforme pode ser visto na Figura 8.

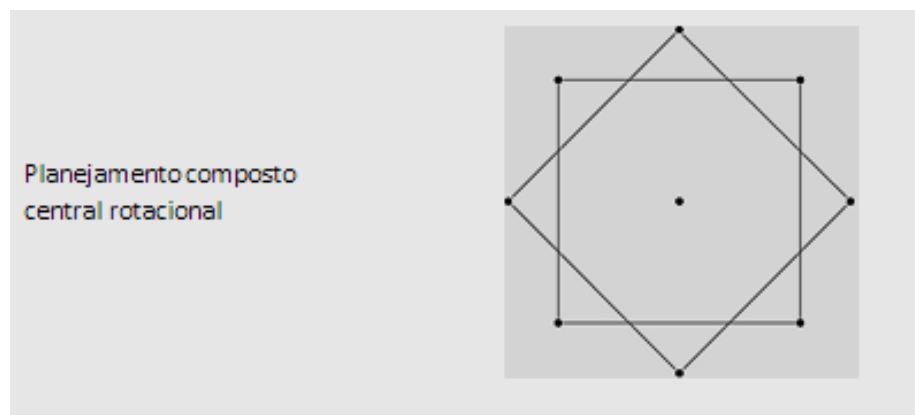


Figura 8 – Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR).
Fonte: Rodrigues, 2009.

Segundo Rodrigues (2009), “experimentos delineados em esquemas fatoriais são aqueles que envolvem combinações entre os níveis de dois ou mais fatores”. Fatores são as variáveis independentes que tiveram seus níveis fixados segundo o interesse do pesquisador. Estando presentes todas as combinações possíveis entre todos os níveis de cada fator, o esquema fatorial é completo, nos demais casos tem-se um esquema fatorial incompleto.

No caso do planejamento fatorial incompleto, o ambiente de estudo é maior com um menor número de testes a serem realizados. Pode-se ainda, calcular o erro experimental, já que a condição do ponto central é repetida pelo menos três vezes sendo ela indispensável para avaliar a reprodutibilidade do processo. Um modelo matemático deve ser elaborado e se, validado estatisticamente, obtém-se uma superfície de resposta. Condições otimizadas do processo são obtidas através dessa análise e a significância estatística das respostas conhecidas (RODRIGUES, 2009).

Para o caso de duas ou três variáveis independentes ou fatores deve-se utilizar o *Delineamento Composto Central Rotacional* (DCCR). Ele consiste em um número menor de tratamentos em relação aos fatoriais completos e pode ser realizado sequencialmente, de forma a caminhar no sentido da otimização do sistema. (RODRIGUES, 2009). A representação do Planejamento para o DCCR 2^2 está apresentada na Figura 9.

Para 2 níveis e k variáveis independentes tem-se:

$$2^k + (\text{pontos centrais}) + 2 \cdot k \text{ pontos axiais}$$

Resultando para k=2 em:

$$2^2 + \text{pontos centrais} + 2 \cdot 2 \text{ pontos axiais} = 4 + 3 + 4 = 11$$

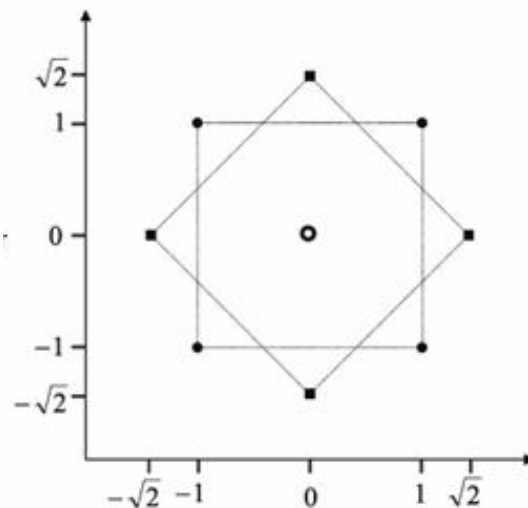


Figura 9 – Representação de Planejamento Fatorial para DCCR $2^k = 2^2$
 Fonte: Rodrigues, 2009. Adaptado pela autora.

Conforme Camorim (2008), no DCCR o α é a distância do centro do delineamento até os pontos axiais. O parâmetro α garante a rotabilidade do DCCR e é dependente do número de pontos existentes na porção fatorial do delineamento. O cálculo de α é dado pela equação:

$$\alpha = (2^k)^{\frac{1}{4}} \quad (\text{Eq. 3})$$

Então para $k = 2$, $\alpha = \pm 1,41$. Adiante, no Quadro 1, a matriz generalizada de delineamento e respostas. Através dos resultados e com base na metodologia de superfície de resposta (MSR), avalia-se a influência das variáveis, sendo possível criar um modelo matemático para o objeto de estudo.

Nº de Ensaios	Fatores (Valores Codificados)		Fatores (Valores Reais)		Respostas	
	X ₁	X ₂	X ₁	X ₂		
1	-1	-1				
2	1	-1				
3	-1	1				
4	1	1				
5	-1,41	0				
6	1,41	0				
7	0	-1,41				
8	0	1,41				
9	0	0				
10	0	0				
11	0	0				

Quadro 1 – Matriz de Planejamento Fatorial DCCR 2² com Triplicata no Ponto Central.
Fonte: Autora

3.2 Material e Métodos

O estudo consiste na análise do comportamento de uma coluna de destilação em escala de bancada mediante variação das concentrações e vazões de alimentação, utilizando-se uma solução de etanol e água padronizada. Para tanto, utilizou-se o destilador de bancada desenvolvido e construído no Laboratório de Pós-Graduação em Engenharia de Processos. O destilador, como pode ser visto na Figura 10, consiste em sua estrutura básica de um tanque de pré-aquecimento da alimentação, entrada de alimentação, refeedor, coluna de destilação do tipo *Vigreux*, coluna de destilação com recheio de Anéis de Raschig, condensador, tanque de pré-aquecimento de refluxo, além de medidores de temperatura e pressão, bomba peristáltica para a alimentação, manta de aquecimento, medidor de refluxo, torneiras e registros. Uma observação que se faz aqui, é que a coluna já está construída, ou seja, sua altura (que corresponde ao número de estágios na seção de retificação) e seu diâmetro são fixos, não sendo possíveis alterações na estrutura da mesma.



Figura 10 – Destilador de Bancada – Laboratório Pós-Graduação Engenharia de Processos
Fonte: Mayer, 2010.

3.2.1 Procedimento Experimental

A análise estatística será usada para avaliar se os parâmetros: teor alcoólico e vazão de entrada do produto de alimentação interferem no desempenho da coluna de destilação e na obtenção de etanol nos padrões determinados pela Resolução nº 7 da ANP de 9 de fevereiro de 2011, ou seja, EHC com teor alcoólico entre 92,5 e 93,8 °INPM. Caso estas variáveis interfiram no processo, verificar-se-á quais as melhores concentrações e vazões que deverão ser utilizadas. Para tanto, aplicou-se o Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR) com base na Metodologia de Superfície de Resposta (MSR).

Para o planejamento fatorial, a concentração (teor alcoólico) e a vazão de alimentação foram definidos como variáveis independentes e o teor alcóolico de destilado e do produto de fundo como variáveis dependentes. A análise da influência das variáveis independentes sobre as variáveis dependentes realizar-se-á através do planejamento fatorial de 2ª ordem.

Para esse DCCR, devem ser definidos cinco valores para a concentração de alimentação e cinco valores para a vazão de alimentação, conforme mostrado no Quadro 2. Para a definição dos valores de trabalho da concentração de alimentação, (X_1) leva-se em conta que, em microdestilarias, a concentração do vinho obtido após a fermentação está situada na faixa de 5 e 9 °GL (% volume); portanto, esses valores são tomados como os níveis extremos -1,41 e +1,41 do DCCR, respectivamente. Já para a definição dos valores de trabalho da vazão de alimentação (X_2), leva-se em conta a capacidade da bomba peristáltica da coluna de destilação, situada na faixa entre 1848 e 4385 g/h (mássica), valores também tomados para os níveis extremos.

Variável	Código	Níveis				
		-1,41	-1	0	1	1,41
Concentração (°GL)	X ₁	5	5,6	7	8,4	9
Vazão Mássica (g/h)	X ₂	1848,00	2204,50	3018,00	3930,00	4385,00

Quadro 2 – Valores Utilizados no DCCR
Fonte: Autora

A matriz do delineamento está apresentada no Quadro 3:

Nº de Ensaios	Fatores (Valores Codificados)		Fatores (Valores Reais)	
	X ₁	X ₂	Concentração (°GL)	Vazão Mássica (g/h)
1	-1	-1	5,6	2204,50
2	1	-1	8,4	2204,50
3	-1	1	5,6	3930,00
4	1	1	8,4	3930,00
5	-1,41	0	5	3018,00
6	1,41	0	9	3018,00
7	0	-1,41	7	1848,00
8	0	1,41	7	4385,00
9	0	0	7	3018,00
10	0	0	7	3018,00
11	0	0	7	3018,00

Quadro 3 – Matriz do Delineamento
Fonte: Autora

Inicialmente foram realizados ensaios no destilador, passando-se pelo equipamento uma solução padrão de etanol-água, com concentração e vazão variadas. Optou-se por uma solução hidroalcoólica padronizada para a alimentação, a fim de se alcançar resultados livres da interferência de possíveis impurezas. Para obtenção dessas soluções de concentrações variadas, realizou-se a diluição de etanol hidratado comercial em água. As medidas das concentrações mássicas e volumétricas de etanol comercial foram feitas no densímetro digital de bancada marca Anton Paar, modelo DMA 4500M. A conversão dos valores de densidade em concentração são baseados em uma tabela de valores que o equipamento tem correlacionados, mas que não estão disponíveis. Posteriormente foram efetuados cálculos para a diluição do etanol comercial através da fórmula: $V_1 C_1 = V_2 C_2$, onde V_1 e V_2 são os volumes da solução inicial e final e C_1 e C_2 são as concentrações das soluções inicial e final, respectivamente. A partir daí, realizou-se o ajuste da concentração do etanol com sua diluição em água.

Primeiramente, todo o sistema de aquecimento do equipamento foi ligado na potência máxima e a coluna de destilação conectada ao aplicativo Elipse SCADA - RX Login 500, que faz a leitura das temperaturas em cada ponto e a cada instante. A coluna entra em operação a circuito interno e aproximadamente uma hora após o seu início, as temperaturas necessárias ao longo da coluna são atingidas, entrando o sistema em equilíbrio e então se inicia propriamente a operação de destilação em circuito externo, onde é possível a coleta do destilado e produto de fundo.

Cada ensaio consiste na alimentação do destilador através do tanque de armazenagem, que contém solução de concentração definida, setando-se também a vazão desejada (através da rotação) na bomba peristáltica, marca Provitec, modelo DM 5900, cuja curva de calibração efetuada por Mayer (2010) encontra-se no anexo A. Através da massa específica a 20 °C e da vazão mássica da solução foi calculado e fixado, para cada conjunto concentração *versus* vazão, o valor da vazão de destilado em mL/h. Os valores estão demonstrados no Quadro 4.

Nº de Ensaios	Fatores		Vazão Destilado (mL/h)
	Concentração (°GL)	Vazão Mássica (g/h)	
1	5,6 (-1)	2204,50 (-1)	105,90
2	8,4 (1)	2204,50 (-1)	170,07
3	5,6 (-1)	3930,00 (1)	233,11
4	8,4 (1)	3930,00 (1)	302,54
5	5 (-1,41)	3018,00 (0)	152,20
6	9 (1,41)	3018,00 (0)	248,79
7	7 (0)	1848,00 (-1,41)	120,26
8	7 (0)	4385,00 (1,41)	275,11
9	7 (0)	3018,00 (0)	185,85
10	7 (0)	3018,00 (0)	185,85
11	7 (0)	3018,00 (0)	185,85

Quadro 4– Concentração x Vazão da Solução Hidroalcoólica x Vazão do Destilado
Fonte: Autora

Foram realizados onze ensaios em regime permanente, conforme descrito no Quadro 4 e de acordo com o planejamento experimental, com três amostras para formar a triplicata de cada ensaio. Para cada concentração e vazão estabelecidas, foram coletadas, em frascos com tampa, amostras de destilado e produto de fundo, em intervalos de quinze minutos. Os dados de cada amostra do material coletado, como a densidade, a concentração volumétrica e a concentração mássica, foram medidos no densímetro digital de bancada marca Anton Paar, modelo DMA 4500M.

A temperatura da alimentação foi medida com termômetro digital - marca Equitherm, a temperatura do refluxo e do refeedor foram medidas com termômetro infravermelho - marca Instrutemp, modelo ITTI - 550 e a vazão de refluxo foi medida através de rotâmetro - marca Tecnofluid. Todos os dados obtidos foram tabulados em planilhas do excel para posterior análise e discussão. Através do programa *Statistica* – v. 7 foi possível obter a Análise da Variância (ANOVA), os Coeficientes de Determinação (R^2), F_{calc} e F_{tab} , além do Diagrama de Pareto, Curva de Contorno e Superfície de Resposta. Também foi calculada a razão de recuperação (%) de etanol, baseada na razão entre a massa de etanol obtida no destilado e a massa de etanol contida na alimentação.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados obtidos para cada amostra foram tabulados e fazem parte do Apêndice A. Para cada combinação concentração *versus* vazão, estabelecida pelo planejamento fatorial, realizou-se uma triplicata de ensaios e para cada triplicata foi feita uma média dos valores obtidos. Na Tabela 1 estão as médias obtidas para a concentração do destilado e do produto de fundo dessas triplicatas, ambos em °INPM, além da razão de refluxo e da razão de recuperação de etanol em %. Utilizou-se uma versão do programa *Statistica* – v. 7, da Statsoft, para análise estatística do trabalho.

Os valores codificados correspondem aos valores reais para concentração de alimentação e vazão mássica da solução alcoólica, tomadas por variáveis independentes do estudo. A análise da resposta foi feita primeiramente para a concentração do destilado (mássica) e posteriormente para a concentração do produto de fundo (mássica), ambas tomadas como variáveis dependentes.

Tabela 1 – Respostas para Concentração de Destilado e Produto de Fundo.

Nº de Ensaio	Fatores		Respostas		Razão de Refluxo	Razão de Recuperação Destilado (%)
	Concentração (C) °GL	Vazão Mássica (M) (g/h)	Destilado (°INPM)	Produto Fundo (°INPM)		
1	5,6 (-1)	2204,50 (-1)	91,33	0,95	6,95	79,02
2	8,4 (1)	2204,50 (-1)	90,82	1,86	2,87	83,78
3	5,6 (-1)	3930,00 (1)	88,17	0,69	1,94	94,99
4	8,4 (1)	3930,00 (1)	89,77	2,63	1,26	83,14
5	5 (-1,41)	3018,00 (0)	88,55	0,21	3,91	90,93
6	9 (1,41)	3018,00 (0)	90,65	0,51	3,81	83,50
7	7 (0)	1848,00 (-1,41)	89,67	1,27	4,06	84,21
8	7 (0)	4385,00 (1,41)	90,40	0,31	3,32	81,75
9	7 (0)	3018,00 (0)	91,36	1,59	3,39	80,70
10	7 (0)	3018,00 (0)	92,01	1,34	3,77	81,27
11	7 (0)	3018,00 (0)	92,39	1,02	3,58	81,60

Fonte: Autora

4.1 Análise para a Resposta - Concentração de Destilado

A Análise da Variância (ANOVA) é apresentada na Tabela 2 para a concentração de destilado, tendo para o teste F, nível de significância de 10%. Esta análise da variância demonstra que são significativas a C (Q) e a M (Q), ou seja, concentração de alimentação (quadrática) e vazão de alimentação (quadrática). Não sendo significativa a variável linear da concentração de alimentação, nem a variável linear da vazão de alimentação. Também não é significativa a interação da concentração de alimentação com a vazão de alimentação.

O Coeficiente de Determinação (R^2), conforme diz Rodrigues (2009) “fornece uma medida da proporção da variação explicada pela equação de regressão em relação à variação total das respostas.” Nessa análise, o Coeficiente de Determinação para a concentração de destilado foi de 0,7477, ou seja, a variação explicada pelo modelo é de 74,77%.

De acordo com Ribeiro (2011), “ R^2 é uma medida de quão bem a equação de regressão múltipla se ajusta aos dados amostrais e indica a percentagem da variabilidade total que é explicada pelo modelo de regressão.” Afirma ainda que se $R^2 = 1$ todas as observações estarão sobre o hiperplano definido pelo modelo e se $R^2 = 0$ não há nenhuma relação entre a variável de resposta e as variáveis independentes. Portanto, com resultado mais próximo a 1 (um) tem-se um bom ajuste dado pela equação. O Coeficiente de Determinação encontrado para o resultado concentração de destilado possui um valor aceitável dentro da análise estatística.

Tabela 2 – ANOVA para a Resposta Concentração de Destilado

ANOVA: Var.: Var3; R ² =0,74767; Resíduo = 0,903362					
Fatores	Soma de Quadrados	Graus de Liberdade	Quadrado Médio	F _{calc}	p-valor
C (L)	2,05852	1	2,058522	2,278734	0,191540
C (Q)	6,94717	1	6,947174	7,690352	0,039219
M (L)	1,27461	1	1,274608	1,410961	0,288242
M (Q)	4,46857	1	4,468570	4,946598	0,076732
1L x 2L	1,12360	1	1,123600	1,243798	0,315454
Erro	4,51681	5	0,903362		
Total	17,90027	10			

Fonte: Autora

Na Tabela 3 estão apresentados os Coeficientes de Regressão, calculados para a resposta concentração do destilado:

Tabela 3 – Coeficientes de Regressão para a Resposta Concentração de Destilado

Coeficientes de Regressão; Var 3; R ² = 0,74767						
Fatores	Coeficientes de Regressão	Erro Padrão	t(5)	p – valor	Estimativa por Intervalo (90%)	
					Lim. Inf.	Lim. Sup.
Média	91,92097	0,548738	167,5133	0,000000	90,81523	93,02670
C (L)	0,50802	0,336537	1,5095	0,191540	-0,17012	1,18616
C (Q)	-1,11363	0,401576	-2,7731	0,039219	-1,92283	-0,30444
M (L)	-0,39975	0,336537	-1,1878	0,288242	-1,07789	0,27839
M (Q)	-0,89314	0,401576	-2,2241	0,076732	-1,70234	-0,08395
1L x 2L	0,53000	0,475227	1,1153	0,315454	-0,42761	1,48761

Fonte: Autora

O Diagrama de Pareto, representado na Figura 11, é construído com a utilização da Tabela 3, onde estão apresentados os Coeficientes de Regressão. Os valores para a construção das barras horizontais são retirados da coluna $t(5)$ da tabela, em ordem decrescente, e através da análise do Pareto, pode-se observar os efeitos das variáveis consideradas e seus resultados sobre a concentração do destilado. Neste diagrama, o efeito é tão significativo quanto mais à direita do valor $p=1$ estiver, com nível de significância de 90% de confiança. No Diagrama de Pareto nota-se que os efeitos significativos são a concentração de alimentação (quadrática), e a vazão mássica de alimentação (quadrática), conforme já descrito anteriormente pela Análise da Variância. Não são significativas a C (L) – concentração de alimentação (linear), nem a M (L) – vazão de alimentação (linear), tampouco a interação C (L) e M (L), ou seja, concentração e vazão de alimentação (linear).

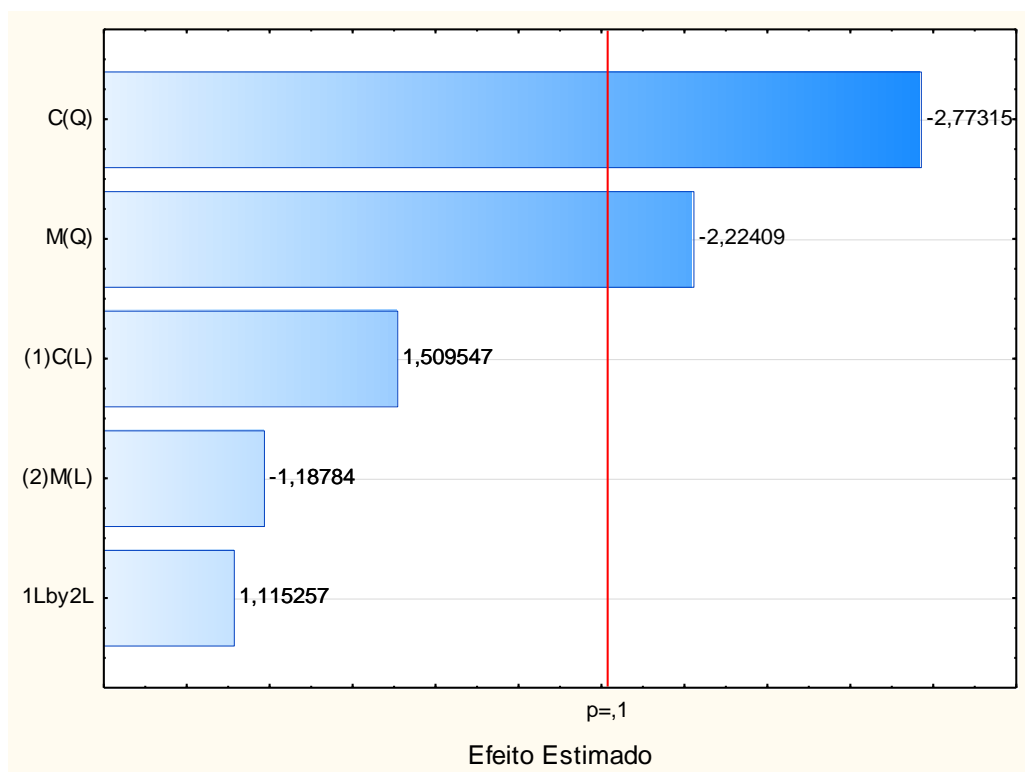


Figura 11 – Diagrama de Pareto – Concentração do Destilado.

De acordo com Ribeiro (2011), se o valor do F_{cal} , comparado ao valor do F_{tab} , for maior, o(s) efeito(s) correspondente(s) é(são) significativo(s). Na Tabela 4 apresenta-se o valor do F_{cal} .

Tabela 4 – ANOVA Resumida para Concentração Destilado

	Soma Quadrática	Graus de Liberdade	Média Quadrática	F_{calc}
Regressão	8,43	2	4,47	3,99
Resíduo	8,97	8	1,12	
Total	17,90	10		

Os valores tabelados para o F, com nível de significância de 10% ($\alpha = 0,1$), são encontrados em Rodrigues (2009, p.358). Para o $F_{tab}(\alpha; GL_{reg}, GL_{res}) = F_{tab}(10\%; 2; 8)$, tem-se o valor de 3,11.

Fazendo:

$$\frac{F_{cal}}{F_{tab}} = \frac{3,99}{3,11} \cong 1,3 \quad (\text{Eq 4})$$

Portanto o valor do F_{cal} é 1,3 vezes maior que o F_{tab} . Através desse resultado percebe-se que os efeitos correspondentes são significativos, ou seja, o efeito da concentração (Q) e da vazão (Q) são significativos.

Na Figura 12, apresenta-se a Curva de Contorno gerada para a resposta concentração de destilado. Analisando a Curva de Contorno pode-se observar a existência de uma região ótima de trabalho, onde se obtém a maior concentração de destilado para a faixa de combinação otimizada. Essa faixa se encontra em uma concentração de alimentação em torno de 7 °GL e vazão de alimentação em torno de 3028 kg/h.

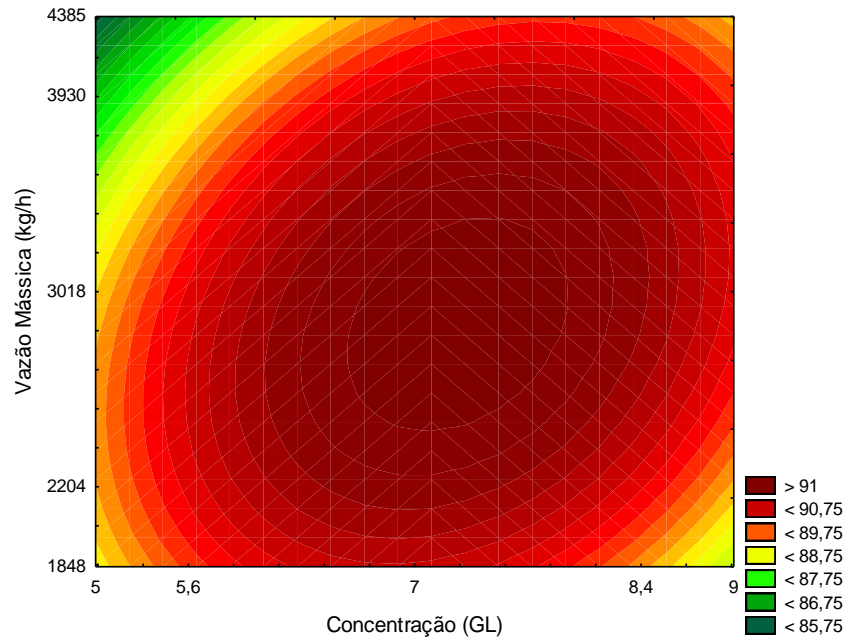


Figura 12 – Curva de Contorno – Concentração do Destilado.

A Superfície de Resposta para a concentração de destilado está apresentada na Figura 13, nela consegue-se uma melhor visualização da região ótima de trabalho.

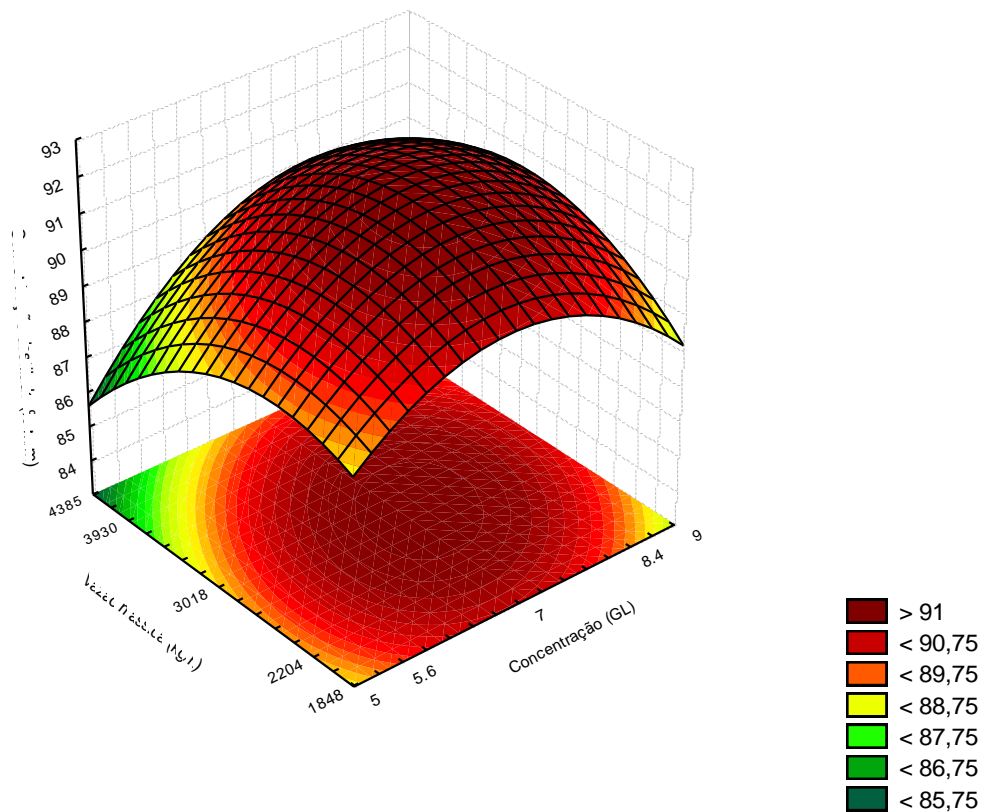


Figura 13 – Superfície de Resposta – Concentração do Destilado.

A equação para o modelo fica:

$$Y = 91,92 - 1,11 C^2 - 0,89 M^2 \quad (\text{Eq 5})$$

Onde:

Y = Concentração do Destilado

C = Valor Codificado para Concentração de Alimentação

M = Valor Codificado para Vazão de Alimentação

4.2 Análise para a Resposta - Concentração de Produto de Fundo

A análise da variância (ANOVA) para o produto de fundo está descrita na Tabela 5. O Coeficiente de Determinação R^2 obtido para este experimento foi de 0,3869, ou seja, apenas 38,69% da variação é explicada para a concentração do produto de fundo.

Tabela 5– ANOVA para a Resposta Concentração de Produto de Fundo

ANOVA: Var.: Var4; $R^2=0,38969$; Resíduo = 0,6382033					
Fatores	Soma de Quadrados	Graus de Liberdade	Quadrado Médio	F_{calc}	p-valor
C (L)	1,347209	1	1,347209	2,110940	0,205980
C (Q)	0,320299	1	0,320299	0,501876	0,510329
M (L)	0,089827	1	0,089827	0,140749	0,722925
M (Q)	0,002768	1	0,002768	0,004337	0,950044
1L x 2L	0,266359	1	0,266359	0,417358	0,546735
Erro	3,191016	5	0,638203		
Total	5,228488	10			

Fonte: Autora

A Tabela 6 apresenta os Coeficientes de Regressão para o Produto de Fundo.

Tabela 6– Coeficientes de Regressão para a Resposta Concentração de Produto de Fundo

Fatores	Coeficientes de Regressão	Erro Padrão	t(5)	p - valor	Estimativa por Intervalo (90%)	
					Lim. Inf.	Lim. Sup.
Média	1,314633	0,461226	2,850302	0,035811	0,385241	2,244026
C (L)	0,410979	0,282866	1,452907	0,205980	-0,159011	0,980968
C (Q)	-0,239119	0,337533	-0,708432	0,510329	-0,919265	0,441027
M (L)	-0,106122	0,282866	-0,375166	0,722925	-0,676111	0,463868
M (Q)	-0,022229	0,337533	-0,065857	0,950044	-0,702375	0,657917
1L x 2L	0,258050	0,399438	0,646032	0,546735	-0,546837	1,062937

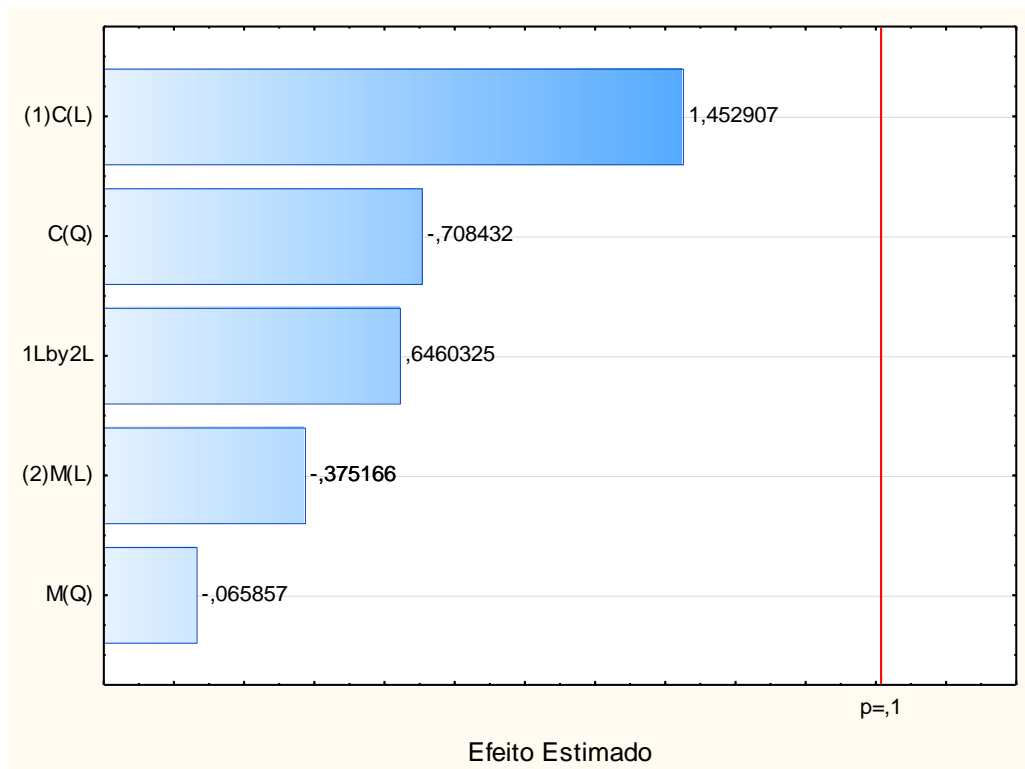


Figura 14 – Diagrama de Pareto - Concentração do Produto de Fundo.

Conforme se constata através do Diagrama de Pareto, representado na Figura 14, nenhuma das variáveis estudadas (concentração e vazão de alimentação) além de sua interação, são significativas para a concentração do produto de fundo.

4.3 Análise do Comportamento da Coluna de Destilação

No presente estudo, embora os valores obtidos para a concentração de destilado não atingissem os estabelecidos pela Resolução nº 7 de 2011 da ANP encontrou-se uma região ótima de trabalho. O menor teor alcóolico obtido foi de 88,17 °INPM e o maior 92,39 °INPM, verificando-se valores muito próximos aos exigidos pela ANP para comercialização. Através do cálculo da razão de recuperação, que leva em conta a massa de etanol obtida no destilado e a massa de etanol na solução de alimentação, constatou-se que a eficiência da coluna quanto à recuperação de etanol foi muito boa. Os percentuais para a razão de recuperação encontram-se na faixa de 79,02% a 94,99%, sendo que, dos onze testes realizados, dez tiveram percentual acima de 80%. Conforme Mayer (2010 apud MAYER, HOFFMANN e HOFFMANN, 2013), o desempenho de colunas de destilação avaliadas na produção de etanol em pequena escala, tem uma eficiência de aproximadamente 66% na separação do etanol, confirmando assim o bom desempenho da coluna de destilação estudada neste trabalho.

De acordo com Caldas et al (2007), outro fator importante na análise de colunas de destilação é a eficiência de pratos ou recheios, pois ela relaciona o número de estágios teóricos (pratos teóricos) com o número de estágios reais necessários para uma separação. A eficiência, em torres recheadas, está relacionada ao contato contínuo em contracorrente e com as taxas de transferência de carga e calor entre as fases líquida e vapor e dependente tanto da altura quanto da estrutura interna do recheio, sendo normalmente expressa em termos de altura equivalente de um prato teórico (HEPT). Segundo Kister (1992), o cálculo da HEPT é definido pela razão entre a altura do recheio necessária à separação e o número de estágios teóricos: $HEPT = H/n$. Quanto menor o valor da HEPT, menor a altura da coluna e mais eficiente o recheio. Então para obtenção de um destilado com concentração maior, dever-se-ia modificar sua estrutura, aumentando a altura da

coluna, (aumentando assim o número de estágios de separação). Para a coluna em questão, os valores da HEPT e do número de estágio teóricos foram definidos por Mayer (2010) e utilizados na sua construção. Portanto, essa coluna de destilação possui altura e diâmetro fixos, não sendo possível a alteração das características construtivas e, conseqüentemente, não sendo possível um aumento de sua eficiência por meio de modificação estrutural.

Através da análise estatística verificou-se que a concentração e a vazão de alimentação não foram variáveis significativas (pelo menos para os valores estabelecidos no trabalho) para a obtenção do produto de fundo, provavelmente pelo desenho da coluna na sua região de esgotamento. A configuração desenvolvida nesta parte é uma coluna de destilação do tipo *vigreaux*. De acordo com Batista e Meirelles (2011), o produto de fundo deve conter em torno de 0,02% em massa de etanol, o que corresponde à perda de cerca de 0,3% a 0,6% do total de etanol alimentado. Isso não foi constatado, já que os percentuais mássicos encontrados para a concentração do produto de fundo estão na faixa entre 0,21 °INPM e 2,63 °INPM.

Outro ponto analisado foi a razão de refluxo obtida nos testes. A eficiência em colunas de recheio com refluxo finito, conforme afirma Kister (1992), é similar à eficiência com refluxo total, portanto, a eficiência em coluna de recheio não é influenciada pela razão de refluxo. Isto pode ser constatado observando-se os seguintes testes:

- (1) e (3), onde a concentração de alimentação é mantida constante, a vazão de alimentação é variada e a razão de refluxo no teste (1) é aproximadamente 3,5 (três e meia) vezes maior que no teste (3), sendo que o resultado obtido para a concentração de destilado e produto de fundo foi menor no teste (3);
- (9), (10), (11), que representam o ponto central do estudo, com concentração e vazão de alimentação iguais, não se obteve maior concentração para a maior razão de refluxo;
- (5) e (6), com os valores extremos de concentração de alimentação, vazões iguais e razões de refluxo aproximadamente iguais, obteve-se maior concentração de destilado e maior concentração de produto de fundo na maior concentração de alimentação.

Pode se observar também, através dos testes (5) e (6), que variando as concentrações de alimentação nos extremos do planejamento experimental, isto é,

5 °GL e 9 °GL, não houve uma variação significativa na concentração de destilado, nem na concentração de produto de fundo, mostrando que as concentrações extremas do estudo não são bons pontos de trabalho para essa coluna.

Também foram observadas inundações na torre, quando, em algumas concentrações de entrada, a potência da manta de aquecimento era de 50% ou mais. É o caso dos testes com concentração de alimentação de 5,6 °GL e 7 °GL. Possivelmente essas inundações ocorreram por causa de estrangulamento no encontro de módulos, na estrutura da coluna de destilação, já que a coluna foi construída com limitações na sua configuração.

Muitos outros trabalhos sobre destilação e colunas para obtenção de etanol foram desenvolvidos por outros autores, embora visando a estudos sobre a termodinâmica dos processos (exergia, conservação de energia, transferência de calor) e métodos mais complexos de destilação (extrativa, azeotrópica). Como não foram encontradas muitas referências de trabalhos similares ao desenvolvido aqui, não foi possível a obtenção de mais parâmetros comparativos.

5 CONCLUSÃO

A análise dos experimentos desenvolvidos na coluna de destilação demonstra que a variável tomada por dependente, concentração de destilado, é influenciada significativamente pelas variáveis independentes: concentração e vazão mássica de alimentação, ambas na forma quadrática. Ainda foi possível verificar a existência de uma região ótima de trabalho e estabelecer uma faixa em torno de 7 °GL e 3 kg/h, respectivamente, para o teor alcoólico e a vazão mássica, porém não atingindo o estabelecido pela Resolução nº 7 da ANP. Em termos de processo em microdestilarias, significa que, para obtenção do etanol nas condições estabelecidas (ou mais próximas das estabelecidas) pela resolução da ANP, devem ser levados em conta o teor alcóolico (que alimenta a coluna de destilação e é proveniente do processo de fermentação) e a vazão de alimentação da coluna. Isso força um controle maior na qualidade da fermentação e o estabelecimento de um padrão para as condições de operação da coluna, definido através da região ótima de trabalho, visando sempre à obtenção de um produto adequado ao mercado e passível de comercialização.

Por outro lado, não foram encontradas influências significativas dessas mesmas variáveis independentes e nem da sua interação sobre a concentração do produto de fundo, em nenhuma de suas formas (linear e quadrática), demonstrando que para a região de esgotamento da coluna os efeitos não foram importantes.

Nota-se, através da razão de recuperação de etanol, que o destilador teve um desempenho muito bom, atingindo um percentual acima de 80% em dez dos onze testes e acima de 90% em dois dos onze testes, o que reforça seu bom rendimento se comparado a sistemas comuns de produção de etanol em pequena escala.

Quanto à eficiência da coluna de destilação em função da razão de refluxo, não se constatou interferência efetiva sobre os resultados obtidos para concentração de destilado e produto de fundo.

A maior dificuldade encontrada no desenvolvimento da pesquisa foi o fato de a coluna de destilação estudada não possuir flexibilidade de conformação em sua estrutura. Tendo altura e diâmetro fixos, não foi possível verificar a influência de outras variáveis fluidodinâmicas na obtenção das concentrações de destilado e produto de fundo.

Sugere-se um novo estudo para a comprovação da hipótese de que os resultados obtidos não são significativos, possivelmente devido à configuração da coluna atual ser *vigreux*. Estudo a ser realizado com a nova coluna de destilação, também desenvolvida no laboratório de processos, que possui configuração de pratos perfurados, que não contém estrangulamento e que ainda apresenta a possibilidade de alterações em sua estrutura (variação do tipo de prato, do diâmetro do prato), a fim de se obter resultados mais claros. Caso, com essa nova pesquisa, as variáveis independentes aqui estabelecidas surjam como significativas para o produto de fundo, comprovar-se-á que é devido ao desenho da atual coluna que seus efeitos não foram significativos.

Ainda outros estudos podem ser realizados na coluna de destilação atual, como:

- Fixar os valores da concentração e da vazão de alimentação encontrados na região ótima de trabalho a fim de se obter a validação da equação do modelo;
- Verificar se há a possibilidade de fixar ou variar a razão de refluxo e observar então o desempenho da coluna nas novas condições.

Esses conhecimentos serviriam para um maior domínio na operacionalização e controle do destilador.

REFERÊNCIAS

ANP - AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. **Resolução ANP nº 7, de 09 de fevereiro de 2011**. Disponível em: <http://nxt.anp.gov.br/NXT/gateway.dll/leg/resolucoes_anp/2011/fevereiro/ranp%207%20-%202011.xml>. Acesso em: 17 nov 2012.

_____. **Resolução ANP nº 57, de 20 de outubro de 2011**. Disponível em: <[http://nxt.anp.gov.br/NXT/gateway.dll/leg/folder_portarias_anp/portarias_anp_tec/2001/dezembro/panp%20309%20-%202001.xml?fn=document-frameset.htm\\$f=templates\\$3.0](http://nxt.anp.gov.br/NXT/gateway.dll/leg/folder_portarias_anp/portarias_anp_tec/2001/dezembro/panp%20309%20-%202001.xml?fn=document-frameset.htm$f=templates$3.0)>. Acesso em: 17 nov 2012.

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

BENGSTON, H. H. *Small scale ethanol production from corn – technology, energy efficiency and economics*. **Energy Agric.**, 2:197-217, 1983.

BLACKADDER, D. A.; NEDDERMAN, R. M. **Manual de Operações Unitárias**. Tradução: Luiz Roberto de Godoi Vidal. 2 ed. São Paulo: Hemus Editora Ltda, 2008.

BNDES - BANCO NACIONAL DE DESENVOLVIMENTO ECONÔMICO E SOCIAL. **Bioetanol de Cana-de-Açúcar: Energia para o desenvolvimento sustentável**. Organização BNDES/CGEE. Rio de Janeiro: BNDES, 2008. Disponível em: <<http://www.bioetanoldecana.org/pt/download/bioetanol.pdf>> Acesso em 27 set 2012.

BRASIL. **Lei Federal nº 11.097, de 13 de janeiro de 2005**. Brasília, DF, 13 jan. 2005. Disponível em: <<http://nxt.anp.gov.br/NXT/gateway.dll/leg/leis/2005/lei%2011.097%20-%202005.xml>>. Acesso em: 17 nov 2012.

_____. Ministério da Ciência e Tecnologia. **Livro Azul da 4ª Conferência Nacional de Ciência e Tecnologia e Inovação para o Desenvolvimento Sustentável** – Brasília: Ministério da Ciência e Tecnologia/Centro de Gestão e Estudos Estratégicos, 2010.

_____. Ministério de Minas e Energia. Empresa de Pesquisa Energética. **Balanço Energético Nacional 2012 – Ano base 2011: Resultados Preliminares**. Brasília, 2004. 169p.

_____. **Portaria MAPA nº 105, de 28 de fevereiro de 2013**. Disponível em: < http://nxt.anp.gov.br/nxt/gateway.dll/leg/folder_portarias/portarias_mapa/2013/pmapa%20105%20-%202013.xml>. Acesso em: 02 maio 2013.

_____. **Portaria MAPA nº 678, de 31 de agosto de 2011**. Disponível em: < http://nxt.anp.gov.br/NXT/gateway.dll/leg/folder_portarias/portarias_mapa/2011/pmapa%20678%20-%202011.xml>. Acesso em: 02 dez 2012.

CALDAS, J. N.; LACERDA, A. I. de; VELOSO, E.; PASCHOAL, L. C. M. **Internos de Torres, Pratos e Recheios**. 2.ed. Rio de Janeiro: Editora Interciência, 2007.

CAMORIM, J. E. V.; MORABITO, R. **Estudo Comparativo das Aproximações Baseadas no Método de Decomposição Paramétrico para Avaliar Redes de Filas de Manufatura Utilizando Planejamento de Experimentos**. Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Produção, Universidade Federal de São Carlos. São Paulo, 2008. Disponível em: <http://200.136.241.56/htdocs/tedeSimplificado/tde_busca/arquivo.php?codArquivo=1898>. Acesso em: 23 set 2012.

CANOVA, M. D. **Biocombustíveis: Análise de Viabilidade Econômica da Implantação de Microdestilarias de Etanol no Rio Grande do Sul**. Trabalho de Diplomação em Eng^a Química, Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, RS, 2011. Disponível em: <<http://www.lume.ufrgs.br/bitstream/handle/10183/36917/000793112.pdf?sequence=1>>. Acesso em 07 out 2012.

EMBRAPA. **Plano Nacional de Agroenergia 2006-2011** / Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento, Secretaria de Produção e Agroenergia. 2. ed. rev. - Brasília, DF: Embrapa Informação Tecnológica, 2006. Coordenadores: Antônio Jorge de Oliveira e José Ramalho. Disponível em <http://www.agricultura.gov.br/arq_editor/file/Ministerio/planos%20e%20programas/P_LANO%20NACIONAL%20DE%20AGROENERGIA.pdf>. Acesso em 17 out 2012.

EPE – Empresa de Pesquisa Energética. Ministério de Minas e Energia. **Balanço Energético Nacional 2012 – Ano base 2011: Resultados Preliminares**. Rio de Janeiro: EPE, 2012. Disponível em: <https://ben.epe.gov.br/downloads/Resultados_Pre_BEN_2012.pdf>. Acesso em 02 nov 2012.

FOUST, A. S. et al. **Princípio das Operações Unitárias**. Tradução: Horacio Macedo. 2 ed. Rio de Janeiro: LTC Editora, 1982.

GIL, A. C. **Como Elaborar Projetos de Pesquisa**. 5 ed. São Paulo: Atlas, 2010.

KISTER, H. Z. **Distillation Design**. New York: Ed. McGraw-Hill, 1992.

LEITE, R. C.; CORTEZ, L. A. B. O Etanol no Brasil. **Revista Biocombustíveis no Brasil: Realidade e perspectivas**. EMBRAPA, 2008. Disponível em: <http://ag20.cnpqia.embrapa.br/Repositorio/etanol3_000g7gq2cz702wx5ok0wtedt3xdrmftk.pdf>. Acesso em: 28 set 2012.

LIMA, U. de A. (Coord.). **Biotecnologia Industrial – Processos Fermentativos e Enzimáticos**. São Paulo: E. Blucher, 2001. 3 v.

LIMA, A. C.; SOARES, R. B.; MENDES, M. F. **Estudo de uma Coluna Recheada para a Produção de Etanol Anidro**. VIII Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica. Uberlândia, MG, 2009.

MACHADO, A. M. C. **Potencial das Biomassas Disponíveis no Nordeste Brasileiro como Fontes Alternativas de Geração de Energia**. Dissertação de Mestrado, Núcleo de Pós Graduação em Desenvolvimento e Meio Ambiente. Universidade Federal de Sergipe. São Cristóvão, 2010. Disponível em: <<http://200.17.141.110/pos/prodema/files/dis2010/dissertacaoanamercedes.pdf>>. Acesso em 17 out 2012.

MARABEZI, K. **Estudo sistemático das reações envolvidas na determinação dos teores de lignina e Holocelulose em amostras de Bagaço e Palha de Cana-de-Açúcar**. Dissertação de Mestrado, Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo. São Carlos, 2009. Disponível em: <<http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/75/75131/tde.../KarenMarabezi.pdf>>. Acesso em: 02 out 2012.

MAYER, F. D. **Desenvolvimento da Tecnologia de Destilação Adequada à Produção de Alcool Combustível em Pequena Escala**. Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos, Universidade Federal de Santa Maria. Santa Maria, 2010. Disponível em: <http://cascavel.cpd.ufsm.br/tede/tede_busca/arquivo.php?codArquivo=3594> Acesso em 23 mar 2012.

MAYER, F. D., HOFFMANN, R. S., HOFFMANN, R. *An innovative project involving an appropriate hybrid distillation system for small-scale ethanol fuel production*, **Chemical Engineering Communications**, 200:4, p.563-574, 2013.

MAYER, F. D. et al. *Use of factorial design to optimize ethanol fuel production in small-scale batch Distillation*, Resultados não publicados, 2013.

NAE - NÚCLEO DE ASSUNTOS ESTRATÉGICOS DA PRESIDÊNCIA DA REPÚBLICA. **Caderno nº. 2**. Secretaria de Comunicação de Governo e Gestão Estratégica. Coord. Glauco Arbix. Brasília, 2005.

OLIVEIRA, L. C. de. **Indústria de Etanol no Brasil: Uma Estrutura de Mercado em Mudança**. Dissertação de Mestrado, Setor de Ciências Sociais Aplicadas, Universidade Federal do Paraná. Curitiba, 2009. Disponível em: <[http://dspace.c3sl.ufpr.br/dspace/bitstream/handle/1884/19502/Dissertacao%20Luiz%20Cesar%20_revisado%20%20Final%20formatado3\[1\].pdf;jsessionid=57052D02DBC6A73B0E3C0B](http://dspace.c3sl.ufpr.br/dspace/bitstream/handle/1884/19502/Dissertacao%20Luiz%20Cesar%20_revisado%20%20Final%20formatado3[1].pdf;jsessionid=57052D02DBC6A73B0E3C0B)>. Acesso em 21 out 2012.

PORTAL DE LABORATÓRIOS VIRTUAIS DE PROCESSOS QUÍMICOS. Faculdade de Ciências e Tecnologia. Universidade de Coimbra. Disponível em: <http://labvirtual.eq.uc.pt/siteJoomla/index.php?option=com_frontpage&Itemid=1>. Acesso em 27 set de 2012.

QUEIROZ, M. S. de. *Atuação da Petrobras na Produção de Biocombustíveis*. COOPERBIO, 2007. Disponível em: <<http://www.cooperbio.com.br/artigos/OTR01.pdf>> Acessado em 17 out 2012.

RAELE, R. **A aplicação de um modelo de construção de cenários no setor produtivo de etanol: um estudo sobre o etanol de segunda geração**. Dissertação de Mestrado, Faculdade de Economia, Administração e Contabilidade da Universidade de São Paulo: São Paulo, SP, 2010. Disponível em: <http://www.teses.usp.br/...22102010.../Cellulosic_Ethanol_Scenarios.pdf>. Acesso em 01 out 2012.

RIBEIRO, J. L. D.; CATEN, C. S. **Projeto de Experimentos**. Série Monográfica Qualidade. Porto Alegre/RS, 2011. Escola de Engenharia – Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Produção da Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Disponível em: <http://www.producao.ufrgs.br/arquivos/disciplinas/117_apostila_pe_2011.pdf>. Acesso em 02 nov 2012.

RORIGUES, M. I.; IEMMA, A. F. **Planejamento de Experimentos & Otimização de Processos**. 2.ed. Campinas, SP: Casa do Espírito Amigo Fraternidade Fé e Amor, 2009.

SOUZA, A. M. **Sustentabilidade e Viabilidade Econômica de um Projeto de Microdestilaria de Álcool Combustível em um Grupo de Agricultores do Assentamento Gleba XV de Novembro**. Tese de Doutorado, Laboratório de Engenharia Ecológica e Informática Aplicada, Universidade Estadual de Campinas. Campinas, 2010. Disponível em: <<http://www.unicamp.br/fea/ortega/extensao/Tese-AlexandreSouza.pdf>>. Acesso em 21 out de 2012.

TREYBAL, R. E. **Mass Transfer Operations**. 2 ed. Singapura: Ed. McGraw-Hill 1981.

UNICA. **Etanol e Bioeletricidade: a cana-de-açúcar no futuro da matriz energética**. Coord. e org. Eduardo L. Leão de Souza e Isaias de Carvalho Macedo. São Paulo: Luc Projetos de Comunicação, 2010.

UNICA. **Produção e uso do Etanol combustível no Brasil – Resposta às questões mais frequentes**. São Paulo, 2007. Disponível em: <http://www.ambiente.sp.gov.br/wp-content/uploads/publicacoes/etanol/producao_etanol_unica.pdf>. Acesso em: 23 set 2012.

ZAE - Zoneamento Agroecológico da Cana-de-Açúcar. Organização Celso Vainer Manzatto et al. Rio de Janeiro: Embrapa Solos, 2009. Disponível em: http://www.cnps.embrapa.br/zoneamento_cana_de_acucar/ZonCana.pdf. Acesso em 23 set 2012.

APÊNDICE A – MÉDIA DAS TRIPLICATAS DAS AMOSTRAS

Concentração (°GL)	Vazão (g/h)	Destilado	Produto Fundo
5	3018,00	88,1700	0,2666
		88,8433	0,2233
		88,6300	0,1300
Médias		88,5478	0,2066

Concentração (°GL)	Vazão (g/h)	Destilado	Produto Fundo
5,6	2204,50	90,8266	1,0433
		91,4000	0,9600
		91,7766	0,8500
Médias		91,3344	0,9511

Concentração (°GL)	Vazão (g/h)	Destilado	Produto Fundo
5,6	3930,00	91,5166	0,6700
		89,6133	0,8400
		83,3666	0,5533
Médias		88,1655	0,6878

Concentração (°GL)	Vazão (g/h)	Destilado	Produto Fundo
7	1848,00	89,5533	2,1100
		89,5400	1,8133
		89,9200	1,6900
Médias		89,6711	1,2667

Concentração (°GL)	Vazão (g/h)	Destilado	Produto Fundo
7	3018,00	90,8666	1,4766
		91,4833	1,4066
		91,7433	1,9000
Médias		91,3644	1,5944

Concentração (°GL)	Vazão (g/h)	Destilado	Produto Fundo
7	3018,00	91,8033	1,4266
		92,0333	1,2900
		92,1933	1,2933
Médias		92,0100	1,3366

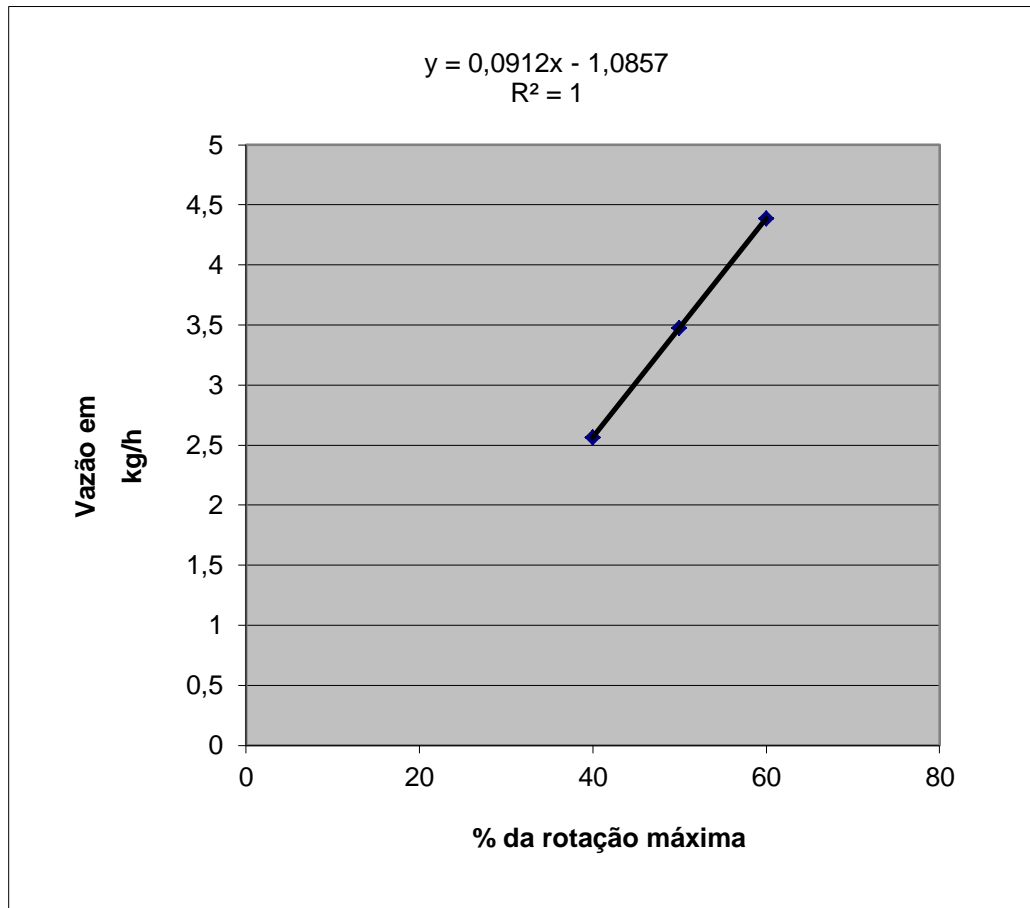
Concentração (°GL)	Vazão (g/h)	Destilado	Produto Fundo
7	3018,00	92,2333	1,1300
		92,4766	0,9900
		92,4633	0,9533
Médias		92,3911	1,0244

Concentração (°GL)	Vazão (g/h)	Destilado	Produto Fundo
7	4385,00	90,2333	0,2900
		90,1700	0,2433
		90,8000	0,3900
Médias		90,4011	0,3078

Concentração (°GL)	Vazão (g/h)	Destilado	Produto Fundo
8,4	2204,50	91,0133	2,0000
		90,6566	1,9833
		90,7900	1,6066
Médias		90,8200	1,8633

Concentração (°GL)	Vazão (g/h)	Destilado	Produto Fundo
8,4	3930,00	88,6466	2,9200
		90,3766	2,6233
		90,2900	2,3533
Médias		89,7711	2,6322

Concentração (°GL)	Vazão (g/h)	Destilado	Produto Fundo
9	3018,00	90,4466	0,5566
		90,8666	0,7100
		90,6300	0,2500
Médias		90,6477	0,5055

ANEXO A – CURVA DE CALIBRAÇÃO DA BOMBA PROVITEC – DM 5900

Fonte: Flávio Dias Mayer