

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA

**ESTUDO DE CASO: REMOÇÃO DE IMPUREZAS NO
ETANOL INDUSTRIAL**

Ulisses Pavanelli de Araujo Junior

Trabalho de Graduação apresentado ao
Departamento de Engenharia Química da
Universidade Federal de São Carlos

Orientador: Prof. Dr. **Thiago Faggion de Pádua**

São Carlos – SP

2022

BANCA EXAMINADORA

Trabalho de Graduação apresentado no dia 12 de abril de 2022 perante a seguinte banca examinadora:

Orientador: Thiago Faggion de Pádua, DEQ/UFSCar

Convidado: Vádila Giovana Guerra Béttega, DEQ/UFSCar

Professor da Disciplina: Marcelo Perencin de Arruda Ribeiro, DEQ/UFSCar

RESUMO

A produção de etanol Ren para fins comerciais deve estar pautada dentro das especificações estabelecidas pela Agência Nacional de Petróleo, tanto no que tange a concentração alcoólica do produto, quanto os limites de impurezas permitidos. Para tanto, o objetivo deste trabalho foi apresentar as técnicas utilizadas na Usina “X” para remoção das impurezas presentes no processo produtivo do etanol em questão. A partir do estudo de caso do sistema de destilação e dos dados de análises químicas e cromatográficas presentes, obteve-se a base para discussão. Com isso, abordou-se o funcionamento do sistema de sangria-degasagem utilizado para remoção de impurezas e o uso de hidróxido de sódio para redução de índices de crotonaldeído no etanol Ren. Por fim, verificou-se a eficiência do sistema de remoção de contaminantes utilizado, além da correlação demonstrada entre o crotonaldeído e o pH do produto final.

Palavras-chave: etanol Ren, degasagem, crotonaldeído, análises cromatográficas.

ABSTRACT

The production of Ren ethanol for commercial purposes must comply with the specifications established by the National Petroleum Agency, both in terms of the alcoholic concentration of the product and the limits of permitted impurities. Therefore, the objective of this work was to present the techniques used in Plant "X" to remove the impurities presents in the production process of the ethanol in question. From the case study of the distillation system and the chemical and chromatographic analysis data present, the basis for discussion was obtained. With this, the operation of the bleeding-degassing system used to remove impurities and the use of sodium hydroxide to reduce crotonaldehyde indices in Ren ethanol was discussed. Finally, the efficiency of the contaminant removal system used was verified, in addition to the correlation demonstrated between crotonaldehyde and the pH of the final product.

Keywords: Ren ethanol, degassing, crotonaldehyde, chromatographic analysis.

SUMÁRIO

Banca Examinadora.....	i
Resumo.....	ii
Abstract.....	iii
Sumário.....	iv
Lista de Figuras.....	vi
Lista de Tabelas e Quadros.....	vii
Nomenclatura.....	viii
1- INTRODUÇÃO E OBJETIVOS.....	1
2- REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	3
2.1- Tipos de Etanol.....	3
2.2- Fermentação Alcoólica.....	4
2.2.1- Tipos de Fermentação.....	5
2.2.2- Principais Fatores que Influenciam a Fermentação Alcoólica.....	6
2.2.3- <i>Saccharomyces cerevisiae</i>	8
2.3- Destilação.....	9
2.3.1- Conceitos Básicos de Destilação.....	9
2.3.2- Destilação Alcoólica.....	12
2.4- Contaminantes Presentes no Processo Produtivo do Etanol.....	13
3- MATERIAIS E MÉTODOS.....	17
3.1- Cromatografia Gasosa para Monitoramento.....	17
3.2- Materiais e Demais Análises de Caracterização.....	18
4- RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	19
4.1- Reconhecimento da Planta.....	19
4.2- Inputs e Outputs de Processo Produtivo de Etanol Industrial.....	20
4.3- Variáveis de Processo.....	20
4.4- Fluxograma do Processo Destilativo.....	21

4.5- Verificação de Análises Químicas e Cromatográficas.....	26
5- CONCLUSÕES.....	32
6- REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	33

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1.	Efeitos das bactérias na fermentação alcoólica	7
Figura 2.2.	Principais reações enzimáticas em leveduras	8
Figura 2.3.	Equilíbrio Líquido-Vapor Sistema Etanol + Água	10
Figura 2.4.	Layout Coluna de Destilação	10
Figura 2.5.	Volume de Controle para Estágios da Coluna	12
Figura 2.6.	Fluxograma do Processo de Destilação Alcoólica	13
Figura 2.7.	Coeficiente K' para Diferentes Contaminantes	14
Figura 2.8.	Perfil de Volatilidade do Crotonaldeído	15
Figura 3.1.	Aparelhagem de Cromatografia.....	17
Figura 4.1.	<i>Inputs e Outputs</i> do Processo	20
Figura 4.2.	Fluxograma do Sistema de Destilação de Etanol REN.....	22
Figura 4.3.	Sistema de Condensadores da Coluna B.....	24
Figura 4.4.	Sistema de Sangria-Degasagem dos Condensadores.....	25

LISTA DE QUADROS

Quadro 2.1.	Valor R\$/ litro para diferentes etanóis, obtidos em março/2022....	3
Quadro 2.2.	Vantagens e Desvantagens da Fermentação Contínua e Descontínua.....	5
Quadro 4.1.	Dados do Sistema de Destilação	23
Quadro 4.2.	Dados de Impurezas do Etanol REN no Mês de Agosto.....	27
Quadro 4.3.	Parâmetros para Produção de Etanol Industrial.....	27
Quadro 4.4.	Dados do Etanol REN.....	28
Quadro 4.5.	Crotonaldeído vs pH/Barbet.....	29
Quadro 4.6.	Teste de Verificação.....	30

NOMENCLATURA

ANP	Agência Nacional de Petróleo
°GL	° Gay-Lussac
INMP	Instituto Nacional de Pesos e Medidas
°Bx	Brix
ART	Açúcar Redutores Totais
RIT STAB	Rendimento Industrial STAB
v	Volume

1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

É comum encontrarmos em embalagens de mercado informações nutricionais referentes ao produto adquirido. No cenário industrial, a mesma analogia pode ser feita, os produtos finais devem ser especificados segundo normas de órgãos reguladores para que sejam legalmente comercializados. No caso da produção industrial de etanol, o órgão que regulamenta essas especificações é a Agência Nacional do Petróleo (ANP). Cada tipo de álcool produzido, de acordo com a sua utilização final, possui diferentes valores de grau alcoólico, condutividade e impurezas encontrados no mesmo (ZAPERLON, 2008).

O processo produtivo do etanol inicia-se a partir da junção do mosto – mistura entre melaço, água e caldo – com as leveduras *S. Cerevisiae* em uma dorna fermentativa. Nesta etapa, há a formação de vinho (fração alcóolica de baixo °GL - %v/v) que possui inúmeros contaminantes, sendo estes os principais precursores das impurezas encontrados no etanol e que para tanto exigem maior atenção para sua remoção (FERNANDES, 2003).

Atualmente, o etanol possui 3 aplicações principais: como biocombustível, insumo industrial ou laboratorial e como gênero alimentício ou farmacológico. Diante disso, a especificação de contaminantes, principalmente em relação às duas últimas aplicações, é tido como fator de qualidade primordial para comercialização. Aldeídos, álcoois superiores e inferiores, metanol, propanol e crotonaldeído são alguns exemplos de substâncias encontradas junto ao etanol e que possuem quantidades limites estipuladas pela Portaria 002/2002 ANP (ZAPERLON, 2008).

O álcool com pureza elevada possui maior valor agregado, mas a demanda energética, o gasto com insumos e a infraestrutura necessária são maiores para produzir dentro dos padrões estipulados. Portanto, o investimento fixo é maior tanto pelo custo e número de operações como pela tecnologia envolvida. De modo a manter lucratividade e atingir o mercado para tais demandas, é necessário o controle adequado durante todo o processo, assim, mantendo produção eficaz, dentro das especificações técnicas requeridas. (ZAPERLON, 2008)

O etanol Industrial, também denominado álcool REN, é um produto com grau alcoólico superior ao do etanol hidratado carburante e que demanda alta purificação de impurezas. Apesar de não ser utilizado para consumo humano, por possuir aplicações laboratoriais e de intermediação industrial, o mesmo exige teores relativamente baixos de impurezas, sendo que alguns processos produtivos desse produto requerem etapas complementares, como repasse e hidrosseleção, para atingir os parâmetros desejados (UNICA, 2010).

Tendo em vista o cenário supracitado, este trabalho tem como objetivo geral mostrar os meios utilizados para melhorar a qualidade do etanol industrial produzido na Usina “X”, localizada no centro oeste paulista, através de um estudo de caso da Safra 21’22. Além disso, deu-se ênfase em como o controle adequado do processo destilativo atrelado aos conceitos de volatilidade minimizariam perdas monetárias para a planta provenientes do alto grau de contaminantes perpassados pela fermentação alcoólica.

Em específico, abordou-se o funcionamento do sistema de sangria-degasagem contido nos conjuntos de condensadores das colunas de destilação, além de como o pH do produto final possui forte influência na remoção de crotonaldeído, impureza formada durante a própria destilação.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Tipos de Etanol

No Brasil, diversos produtos baseados em etanol são produzidos nas destilarias e serão denominados aqui genericamente de “etanóis”, sendo distintos em sua formulação, o que inclui os limites de especificação de impurezas. Cada nomenclatura varia de acordo com o grau alcoólico do produto final, a quantidade limite de determinada impureza ou a maneira como o mesmo é produzido.

Em relação aos etanóis utilizados em combustíveis de automóveis têm-se:

- o hidratado, carburante utilizado em carros flex ou a álcool;
- o etanol anidro, utilizado como mistura na gasolina brasileira.

Por sua vez, etanóis utilizados como intermediários industriais exigem maior purificação e são nomeados segundo a quantidade de contaminantes limites presentes no mesmo, podendo citar o álcool REN, COREIA24 E COREIA40.

Por fim, o álcool hidratado neutro é um álcool de utilização mais nobre, voltada para consumo humano e farmacológico, sendo então o que exige maior rigidez em relação às impurezas encontradas no mesmo e o que possui maior conjunto de colunas de destilação para obtenção do produto final.

O anidro comparado aos demais possui o maior °GL, sendo a sua especificação de 99,6, já os álcoois especiais (Industrial e Neutro) possuem especificação de 96,0°GL, no mínimo. Todavia em relação às impurezas, as especificações dos álcoois especiais são mais rigorosas que as do etanol anidro.

O gasto energético e demanda de pureza do álcool possui forte influência em seu valor final, como observado no Quadro 2.1.

Quadro 2.1. Valor R\$/ litro para diferentes etanóis, obtidos em março/2022

Tipo de Etanol	R\$/ litro*
Etanol Hidratado Carburante	3,28
Etanol Anidro	3,62
Etanol Industrial (REN)	4,06
Etanol Neutro	8,56

Fonte: CEPEA

***Nota:** Sem frete, sem ICMS e sem PIS/Confins.

2.2. Fermentação Alcoólica

O processo produtivo do álcool etílico inicia-se na fabricação de açúcar, motivo este pelo qual muitas usinas possuem uma destilaria acoplada à fábrica de açúcar. O mel final, também denominado melaço, proveniente da centrifugação contínua de massa secundária é enviado para destilaria para ser misturado com caldo e água. O caldo previamente citado é obtido através da extração da cana-de-açúcar em ternos de moenda, como na maior parte das usinas brasileiras, ou através de um processo difusivo (REIN, 2013).

A junção do melaço, caldo e água formará o mosto que será responsável pela alimentação da dorna fermentativa, podendo o mesmo ser suplementado ou não com nutrientes contendo fósforo e compostos para crescimento celular. A levedura (*S. cerevisiae*), organismo responsável pela inversão da sacarose através da enzima invertase e a conversão da glicose, contida no mosto, em etanol, também é inserida na dorna fermentativa para que ocorra a reação bioquímica, simplificada na Equação 2.1 abaixo (FERNANDES, 2003).



O biorreator, popularmente conhecido como dorna de fermentação, pode atuar de acordo com a alimentação realizada de modo contínuo ou descontínuo, cada qual possuindo suas vantagens e desvantagens. Após o processo fermentativo, transcorrido um período de aproximadamente 7-10 horas, acompanhado pela redução do °Bx (Brix) e fim de despreendimento de CO₂, têm-se a formação do vinho levedurado com °GL em torno de 7-11. Porém, também são formadas impurezas provenientes do metabolismo celular (AMORIM, 2005). Deste modo, faz-se necessário atenção ao processo fermentativo para compreender a origem de tais impurezas.

Durante o processo fermentativo, parâmetros como pH, acidez, temperatura, %leveduras e °Bx devem ser monitorados constantemente a fim de se obter melhor rendimento alcoólico (LIMA, 2001). Muitos desses fatores estão intrinsecamente ligados à viabilidade celular da levedura, que é fortemente influenciada por fatores de floculação, contaminação bacteriana e variação da matéria-prima (CECCATO-ANTONINI, 2010).

Uma performance ineficaz da fermentação reflete em quadros de alto teor de glicerol, aldeídos e ácido lático e acético formado por bactérias, alta contaminação, queda abrupta de viabilidade celular e gastos exacerbantes com antibióticos industriais. Assim como, maior dispêndio energético para remoção dos contaminantes durante o processo de destilação

(AMORIM, 2005).

Destaca-se que muitas vezes a falta ou precariedade da automação encontrada na etapa fermentativa pode afetar o processo e reduzir o rendimento ou aumentar a concentração de contaminantes (UNICA, 2018). Devido à importância dessa etapa também para purificação, as seções seguintes descreverão em maiores detalhes a fermentação.

2.2.1. Tipos de Fermentação

A fermentação é classificada de acordo com a inserção da alimentação (substrato) e retirada do produto. Podemos ter processos em batelada, no qual o mosto juntamente com o fermento é adicionado em apenas um momento na dorna e, apenas após a conclusão do período fermentativo, o produto final é retirado (ANDRIETTA, 1994).

Por sua vez, o modelo contínuo trabalha em estado estacionário, possuindo a vazão de alimentação balanceada pela vazão de saída. Fermentações contínuas são comumente compostas por um conjunto de quatro dornas em série, sendo a última dorna considerada como dorna “morta”, pois nela espera-se que não haja mais reação bioquímica. Caso haja vestígios de emissão de CO₂ o tempo fermentativo deve ser aumentado para que haja o consumo adequado de açúcares (ANDRIETTA, 1994).

Em ambos os processos, o conteúdo da dorna fermentativa é resfriado a partir de serpentinas ou trocadores de calor em placa com a finalidade de manter a temperatura adequada para a cinética celular.

O Quadro 2.2 apresenta o resumo de algumas das vantagens e desvantagens encontradas para cada método:

Quadro 2.2. Vantagens e Desvantagens da Fermentação Contínua e Descontínua

	Rendimento	Custo de Instalação	Automação	Volume (m³)	Utilização de Insumos
Contínua	Menor	Menor	Mais fácil	Menor	Maior
Descontínua	Maior	Maior	Mais complexa	Maior	Menor

Fonte: CNPEM 2017

No processo contínuo, a levedura proveniente da centrifugação é direcionada às cubas de fermentação, onde a mesma é tratada com ácido sulfúrico e se necessário com antibióticos, bactericidas, clorito de sódio e ar. Depois do tratamento químico ela retorna ao

processo fermentativo, portanto, a mesma cepa desenvolvida no começo da safra será a cepa do final, portanto manter a estabilidade celular nesse regime de processo é primordial (AMORIM, 2005).

Observa-se, então, que o processo contínuo de fermentação possui maior possibilidade de contaminação celular e mortalidade de leveduras, pontos esses que aumentam a quantidade de contaminantes provenientes do processo fermentativo e dificultam o processo de purificação do etanol durante a destilação (AMORIM, 2005). Para tanto, entender como fatores microbiológicos, de temperatura e de pH influenciam na produção de substâncias contaminantes é relevante para restringir o aumento das mesmas. Sendo a Usina “X”, uma planta que possui fermentação contínua, as influências fermentativas abordadas a seguir tem forte respaldo para o surgimento de impurezas.

2.2.2. Principais Fatores que Influenciam a Fermentação Alcoólica

Dentre os principais fatores que influenciam a fermentação alcoólica pode-se destacar: pH, temperatura, floculação, contaminação bacteriana e grau alcoólico. Cada um deles afetando de diferentes formas os microrganismos e produto final da fermentação.

Segundo Lima *et al.* O pH de trabalho ótimo para o crescimento celular encontra-se na faixa de 4 a 5, todavia, em indústrias sucroalcooleiras, o enfoque está na produção de etanol. Para tanto, trata-se a levedura com ácido sulfúrico em um pH entorno de 2 a 3 para que o mesmo chegue ao meio fermentativo com um pH mais ácido. Como no meio fermentativo não há correção de pH, trabalhar com um tratamento químico mais ácido coíbe o crescimento celular e evita a produção de glicerol em contrapartida do aumento no rendimento da produção de etanol. Além disso, em meio mais ácido, a contaminação bacteriana é drasticamente diminuída. (SOUSA, 2011)

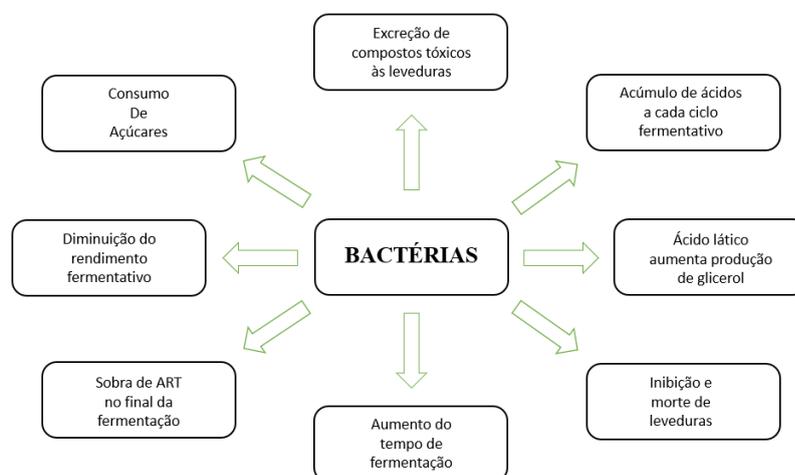
A temperatura por sua vez está intrinsicamente ligada à atividade metabólica da levedura. Trabalha-se durante a fermentação com faixas de temperatura que abrangem dos 30-35°C, durante a safra nos meses finais, principalmente, as temperaturas das dornas de fermentação chegam a extrapolar o limite estabelecido, fato este que propicia a morte celular (SOUSA, 2011).

A alta da concentração alcoólica na dorna de fermentação não é tão interessante para o processo produtivo. Em concentrações superiores a 11°GL o meio torna-se tóxico para a levedura, causando morte celular e necessidade da redução de produção para recuperação celular (BANAT, 1998).

Bactérias acéticas e lácticas são comuns no meio reacional da fermentação, porém

quando a população das mesmas se torna muito elevada, efeitos negativos começam a afetar o processo como os vislumbrados na Figura 2.1 abaixo.

Figura 2.1. Efeitos das bactérias na fermentação alcoólica



Fonte: Adaptado de Ceccato-Antonini, 2010.

Ou seja, o excesso de agentes bacterianos repercute em menor produção, morte celular, aumento de produtos contaminantes, como glicerol, e aumento da acidez repercutida pelos ácidos acético e láctico produzidos pelas bactérias, sendo está uma das especificações do produto final. Logo, combater os agentes bacterianos é prática indispensável para manter o produto final (etanol) adequado para venda.

Antibióticos e biocidas são largamente empregados para o tratamento de contaminações bacterianas, além disso, tornou-se comum o uso de dióxido de sódio para o tratamento do mesmo (MENECHIN, 2008). Somado a tais pontos, ações preventivas como a assepsia regular dos trocadores de calor e dornas de fermentação restringem a proliferação e agravamento da contaminação bacteriana no processo, evitando gastos dispendiosos com ações reativas (antibióticos).

Por fim, a floculação é outro fator que afeta a produção fermentativa. A floculação em si é um mecanismo de defesa da levedura, na qual há uma aglomeração celular que, consequentemente, diminui a superfície de contato com o meio líquido, reduzindo a produção de etanol e deixando sobras de ART no meio fermentativo. O tratamento ácido é eficaz para separação da floculação, portanto, infere-se que o ácido sulfúrico é essencial para a produção de etanol em destilarias (CECCATO-ANTONINI, 2010).

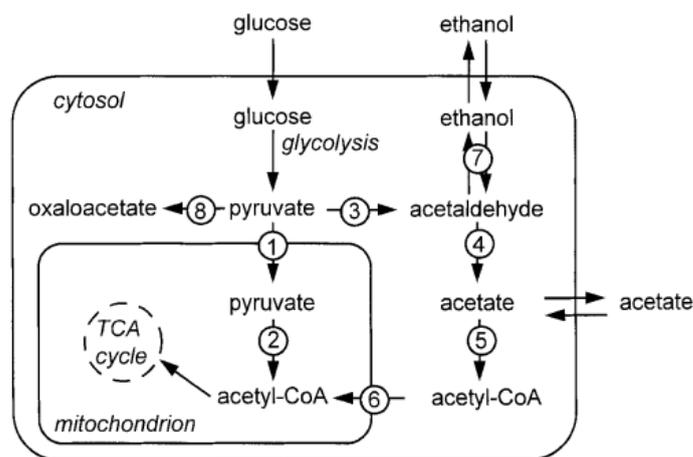
2.2.3. *Saccharomyces cerevisiae*

O organismo responsável pela produção fermentativa de etanol é a *Saccharomyces cerevisiae*. Popularmente conhecido como levedura, o microrganismo é um fungo que se reproduz principalmente por brotamento (TORTORA, 2003).

A levedura pode se desenvolver em ambientes com ou sem a presença de oxigênio, ou seja, são microrganismos anaeróbicos facultativos. Quando em meios aerados a produção de biomassa é aumentada, logo tal técnica é utilizada principalmente na multiplicação celular que ocorre em início de safra ou para recuperação da viabilidade após alta contaminação de bactérias. Já em condições normais, não é introduzido ar nas cubas fermentativas promovendo assim a maior produção de etanol e CO₂ (DARÉ, 2009).

Apesar de ser um microrganismo simples, a levedura gera diversos subprodutos metabólicos além do etanol comumente esperado no processo fermentativo. Na Figura 2.2, observa-se os três principais caminhos metabólicos desenvolvidos pela levedura a partir de um substrato açucarado, dentre eles têm-se a descarboxilação oxidativa do piruvato em acetil-Co A, a descarboxilação do piruvato em acetaldeído e a carboxilação anaplerótica do piruvato em oxalacetato, dados respectivamente pelos caminhos 1,3 e 8.

Figura 2.2. Principais reações enzimáticas em leveduras



Fonte: PRONK, 1996.

Durante o crescimento celular, além da produção de etanol, altas concentrações de glicerol são formadas. Compostos como álcoois superiores, ésteres, aldeídos e alguns ácidos orgânicos tais como o ácido succínico também são excretados pela levedura, porém em quantidades relativamente inferiores em relação ao etanol que, por sua vez, devem ser eliminadas durante o processo de destilação (PRONK, 1996). Logo, induzir o metabolismo

da levedura para a produção de etanol é essencial para reduzir fontes de contaminação indesejáveis no etanol.

Entende-se, então, que a formação de impurezas já é dada na etapa fermentativa, pelo menos em parte, sendo então necessário o controle adequado de temperatura, pH e demais fatores, assim como, a manutenção de uma boa viabilidade e baixa contaminação do meio de cultura. Fatores esses, que facilitam na produção de etanol dentro das especificações desejadas pela ANP.

2.3. Destilação

O vinho levedurado obtido na fermentação sofre um processo de centrifugação, permitindo assim a separação entre a mistura hidroalcolica e a levedura. A levedura segue então para o processo de tratamento químico com ácido sulfúrico e o vinho é bombeado a um tanque pulmão (volante de vinho) que será responsável pela corrente de alimentação da coluna de destilação.

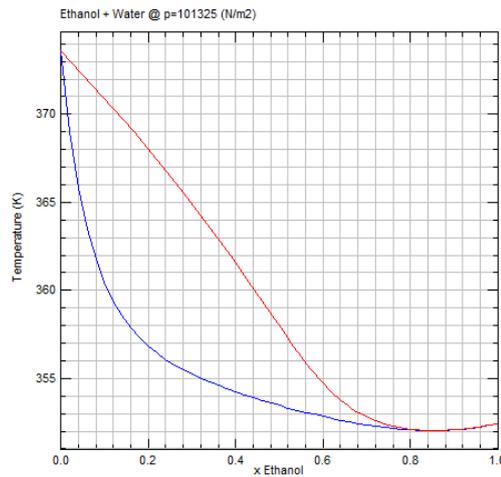
Dentro do processo destilativo, alguns conceitos como temperatura de ebulição (volatilidade), curvas de equilíbrio líquido-vapor (ELV), divisão de correntes e balanços de massa e energia considerando a coluna como volume de controle são necessários para um entendimento completo da operação unitária.

2.3.1. Conceitos Básicos de Destilação

Temperatura de ebulição: é a temperatura necessária para que uma substância pura inicie sua transformação da fase líquida para a fase vapor a uma determinada pressão. Ou seja, é o ponto no qual surgirão bolhas e a temperatura será constante até que o calor fornecido seja o suficiente para transformar toda a substância em vapor (HENLEY, 2011).

Equilíbrio Líquido-Vapor: em misturas binárias, o conhecimento do diagrama de equilíbrio líquido vapor é de suma importância, na Figura 2.3 é possível analisar os pontos de bolha representados pela linha azul e os pontos de orvalho, pela linha vermelha, para a substância mais volátil do sistema água-etanol, no caso o etanol. A partir disso, tendo a pressão constante, pode-se determinar quais são as frações de líquido e vapor de cada substância para diferentes temperaturas (HENLEY, 2011).

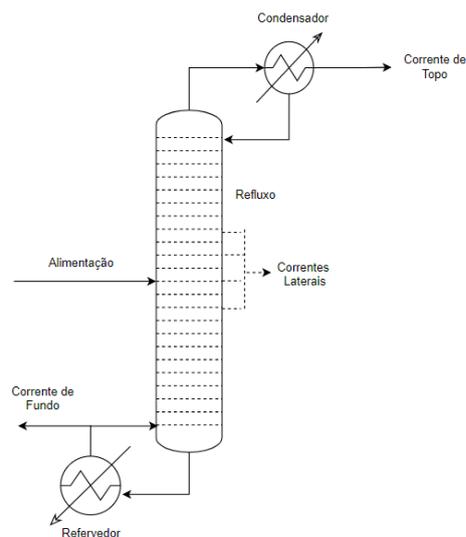
Figura 2.3. Equilíbrio Líquido-Vapor Sistema Etanol + Água



Fonte: ChemSep, 2001.

Layout da coluna de destilação: usualmente, a coluna de destilação é representada contendo 3 correntes principais, sendo elas a corrente de alimentação, de topo e de fundo, além das correntes laterais. Além disso, colunas possuem em sua base o refeedor ou borbotor que será responsável pela pressão da coluna e um condensador encontrado no topo, onde haverá separação de refluxo e corrente de destilado, como representado na Figura 2.4 (WANKAT, 2012).

Figura 2.4. Layout Coluna de Destilação



Fonte: Arquivo Pessoal.

Balanços na Coluna: no caso da destilação em coluna de pratos (ou bandejas), a transferência de massa e energia líquido-vapor é dada um por processo de múltiplos estágios de contato. Ou seja, a coluna pode ser subdividida em unidades menores, denominadas estágios. Cada estágio contém uma temperatura específica, que ao pressupor equilíbrio, trará consigo uma composição molar única, como analisado na Figura 2.3. Deste modo, usualmente aplica-se a hipótese de estágios ideais, ou seja, em equilíbrio.

Naturalmente, a suposição de equilíbrio em cada estágio de contato é uma hipótese de simplificação dos modelos matemáticos aplicados, pois a redistribuição de massa entre as fases no prato dependeria das restrições do transporte de massa. Ainda assim, a hipótese inclui simplificação para permitir a análise ou mesmo dimensionamento de colunas e a associação com eficiências correspondentes pode aproximar melhor a realidade da idealização.

A modelagem do comportamento da destilação em coluna de pratos faz uso do balanço interno para cada estágio. A modelagem completa fornece uma maneira a se obter as respectivas frações molares e temperaturas (HENLEY, 2011).

Ao desenvolver o balanço interno, obtém-se as relações apresentadas nas Equações 2.2, 2.3 e 2.4, sendo respectivamente o balanço de massa, o balanço de massa por componentes e o balanço de energia:

$$L_{in} + V_{in} = L_{out} + V_{out} \quad (2.2)$$

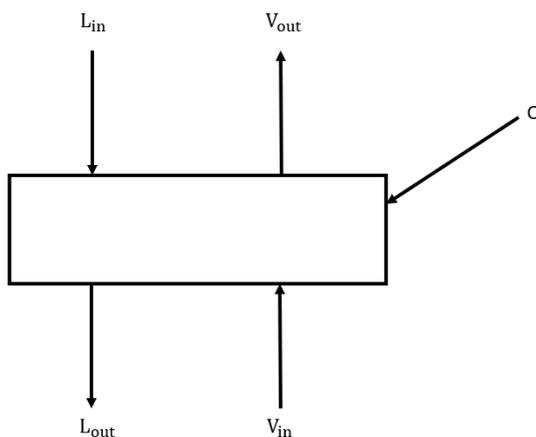
$$L_{in} \cdot x_{in} + V_{in} \cdot y_{in} = L_{out} \cdot x_{out} + V_{out} \cdot x_{out} \quad (2.3)$$

$$L_{in} \cdot h_{in} + V_{in} \cdot h_{in} + Q = L_{out} \cdot h_{out} + V_{out} \cdot h_{out} \quad (2.4)$$

Onde, L representa a vazão mássica de líquido no interior do estágio, V a vazão mássica de vapor, x a fração mássica da substância na fase líquida e y a fração mássica da substância na fase vapor, os subscritos in e out remetem respectivamente as correntes de entrada e saída do estágio. Além disso, no balanço de energia têm-se Q como o calor fornecido ao sistema e h a entalpia. O mais usual, é desprezar a transferência de calor trocada com o ambiente em cada estágio de modo a simplificar a modelagem matemática, exceto no condensador e refeedor, onde tal parâmetro é relevante para o dimensionamento da coluna e seus acessórios (HENLEY, 2011).

A Figura 2.5 abaixo, exemplifica o volume de controle nos estágios da coluna.

Figura 2.5. Volume de Controle para Estágios da Coluna



Fonte: Adaptado HENLEY, 2011.

2.3.2. Destilação Alcoólica

O processo de destilação alcoólica comum (etanol hidratado carburante) é efetuado em duas colunas de destilação: a coluna A denominada coluna de esgotamento e a coluna B denominada coluna de retificação. Para a produção de álcoois especiais (industrial e neutro) são utilizadas mais algumas colunas de destilação destinadas à eliminação de impurezas, tais como colunas dimetiladoras e colunas de hidrosseleção.

O vinho obtido na fermentação alcoólica e passado pelo processo de centrifugação é bombeado para a coluna de destilação realizando, previamente, troca térmica, através de um trocador casco e tubo, com a vinhaça a fim de se atingir uma temperatura próxima a 90°C para alimentar a coluna de destilação.

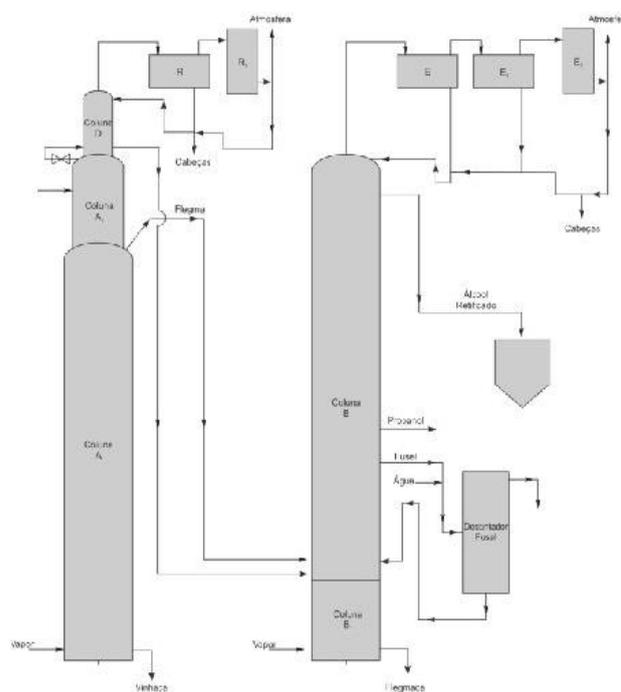
A coluna A receberá o vinho contido no tanque pulmão que será esgotado tendo como produto de fundo a vinhaça, substância constituída principalmente de água e substâncias orgânicas de baixa volatilidade que servirão como produto de irrigação nas lavouras de cana. Como produto de topo teremos uma mistura hidroalcoólica de elevado °GL, porém, com alta taxa de contaminantes como acetaldeído, álcoois superiores e substâncias mais voláteis, que passará por um conjunto de condensadores a fim de se eliminar uma porcentagem dessas impurezas e retorná-lo a coluna de destilação. Como *sidestream* têm-se o flegma, mistura hidroalcoólica com teor de aproximadamente 40-50 °GL, que alimentará a coluna B de destilação (ZARPELON, 2008).

O flegma é inserido próximo à base da coluna B de retificação, e nela será obtido o álcool hidratado após sua purificação nas bandejas superiores. Como produto de fundo, teremos o flegmaça, mistura com alto teor de água utilizada principalmente como líquido de

assepsia de dornas e cubas de fermentação. Igualmente ao processo de refluxo da coluna A, a coluna B também possui o refluxo do produto de topo que trocará calor com um conjunto de condensadores realizando a eliminação de mais algumas impurezas e retornará a coluna de destilação. Por fim, o álcool hidratado é retirado como produto final, vale ressaltar que o máximo °GL atingido na coluna é o ponto de azeotropia, para demandas de grau maior métodos de desidratação, peneiras moleculares e ademais devem ser utilizados (ZARPELON, 2008).

A Figura 2.6 a seguir retrata o processo de destilação anteriormente descrito:

Figura 2.6. Fluxograma do Processo de Destilação Alcoólica



Fonte: Adaptado The Alcohol Textbook, 2003.

Nesta etapa de destilação ocorre a retirada de um subproduto, o óleo fúsel, nas bandejas intermediárias da coluna. Esse óleo é decantado e parte dele retornará junto com o vinho para alimentar a coluna A de destilação, enquanto a o óleo de maior densidade é estocado para venda (GARCIA, 2008).

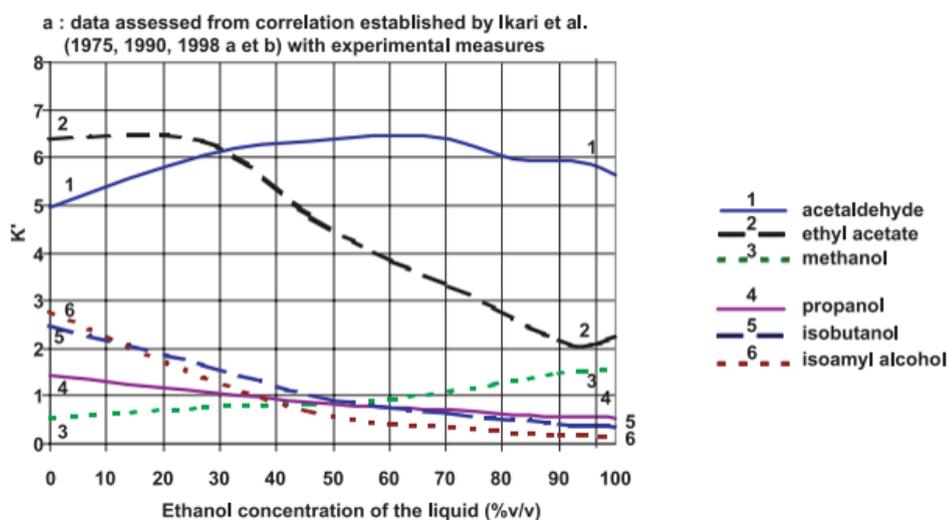
2.4. Contaminantes Presentes no Processo Produtivo do Etanol

Como já vislumbrado, o processo fermentativo em si traz consigo diversas impurezas na mistura hidroalcoólica que precisam ser eliminadas durante a destilação. Logo, um conhecimento mais detalhado sobre tais contaminantes é necessário para que sua eliminação

seja feita de maneira efetiva. Dentro das análises de controle de qualidade do produto final, alguns desses contaminantes são rigorosamente examinados em cromatógrafos, a fim de se obter dados de comparação com especificações de órgãos de regulamentação para posterior comércio.

Dentre os contaminantes que exigem um maior cuidado pode-se destacar: acetaldeído, acetato de etila, metanol, álcoois superiores (n-propanol, iso propanol, iso amílico, n-amílico, iso butanol, n-butanol), crotonaldeído e 1,4-dioxano. Para tanto, entender o comportamento de tais impurezas, no que diz respeito a volatilidade relativa, quando relacionadas a diferentes concentrações de etanol é pertinente a fim de determinar qual a melhor forma de eliminá-las (DECLoux, 2005). A Figura 2.6 abaixo traz alguns perfis de comportamento para diferentes substâncias.

Figura 2.7. Coeficiente K' para diferentes contaminantes



Fonte: Adaptado IKIRA, 1975.

Além disso, para melhor vislumbrar o conceito de volatilidade relativa pode-se analisar a equação 2.5, na qual é possível interpretar que para valores de K' superiores a 1 a substância torna-se mais volátil que o etanol, inversamente, para valores inferiores a 1 têm-se que o álcool é mais volátil que a substância avaliada na mistura (MARILLER, 1943).

$$K' = \frac{(y_i/y_{\text{ethanol}})}{(x_i/x_{\text{ethanol}})} \quad (2.5)$$

Onde o termo y representa a frações de vapor e x as frações de líquido na mistura, além disso, o termo subscripto i representa a substância a ser comparada com o etanol.

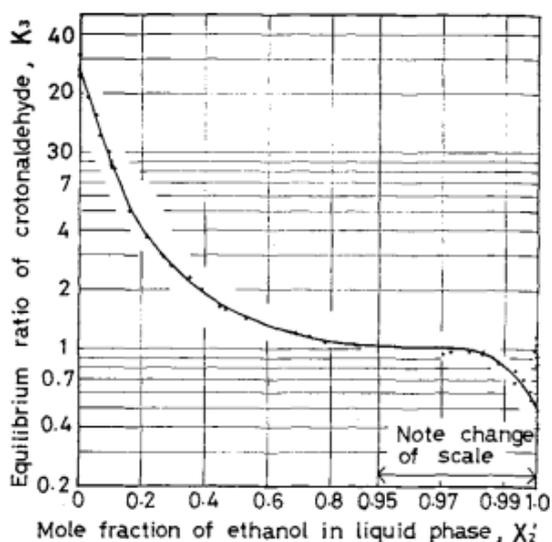
Dois dos contaminantes verificados no controle de qualidade e que possuem pouca base de estudos são o 1,4-dioxano e o crotonaldeído. O primeiro deles, é proveniente principalmente de insumos utilizados no processo fermentativo, tais como antiespumantes e dispersantes (COPERSUCAR, 2010).

O crotonaldeído, por sua vez, possui grande diferença em relação aos demais contaminantes sendo o único a ser formado no interior da coluna de destilação e não no processo fermentativo. Com fórmula química de $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCHO}$, o crotonaldeído é formado a partir da condensação aldólica de dois acetaldéidos utilizando uma base como catalizador, conforme a equação química 2.5 abaixo (SCHULZ, 2005):



Logo, vê-se que a formação do crotonaldeído é obtida a partir do acetaldéido proveniente da fermentação alcoólica e para ser formado necessita de calor, por consequência, essa reação acontece no interior da coluna de destilação, sendo um complicador para sua eliminação. Somado a isso, na Figura 2.7 é possível observar o perfil de volatilidade do contaminante em um meio hidroalcolólico.

Figura 2.8. Perfil de Volatilidade do Crotonaldeído



Fonte: IKIRA, 1978.

Observa-se da Figura 2.7 que apesar de altamente volátil em baixas concentrações

molaes de etanol, para faixas de 0,8 até 0,97 aproximadamente, a retirada do crotonaldeído é impossibilitada por métodos destilativos. (IKIRA, 1978)

É visível que a eliminação de impurezas exige grande conhecimento por parte dos destiladores, sendo necessária uma cooperação forte entre as análises de laboratório e a tomada de decisões para atingir as especificações almejadas pela ANP. Portanto, compreender o funcionamento do sistema de destilação juntamente com as possíveis impurezas presentes no processo é relevante para as indústrias sucroalcoleiras.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

A metodologia empregada para o desenvolvimento do trabalho foi um estudo de caso do sistema de destilação de etanol Ren presente na Usina “X”. Dentre as etapas realizadas para execução do mesmo têm-se: 1) Reconhecimento da planta (sistema de fermentação/destilação); 2) Inputs e Outputs do processo produtivo de etanol Industrial; 3) Principais variáveis de processo; 4) Confeção de fluxograma do sistema de destilação para acompanhamento de correntes.

3.1. Cromatografia Gasosa para Monitoramento

A metodologia utilizada para identificação de impurezas presentes no etanol Industrial foi um cromatógrafo gasoso, modelo Agilent 7890A N/S: CN121111137. O procedimento ocorre inicialmente com a injeção da amostra alcoólica, através da bomba peristáltica presente no equipamento, para dentro da coluna cromatográfica. Introduce-se, então, gás nitrogênio (N_2) como estado móvel, a membrana sólida constituída por silicato (fase estacionária) trabalha através do conceito de afinidade com as demais substâncias presentes no etanol Industrial. Por fim, ao final do processo, um cromatograma é obtido de maneira que se possa visualizar quais impurezas, assim como a quantidade destas, estão presentes no produto final. O procedimento como um todo perdura por aproximadamente 30 minutos, desde a etapa de coleta até o cromatograma final.

Algumas das particularidades do cromatógrafo são: a coluna cromatográfica tem um formato espiral que se colocado em linha reta abrange um total de 60 metros, além disso, o comprimento de onda utilizado para detecção das substâncias foi de 280 nm.

Figura 3.1. Aparelhagem de Cromatografia



Fonte: Arquivo Pessoal.

3.2. Materiais e Demais Análises de Caracterização

Para as análises realizadas, tanto cromatográficas quanto de caracterização, uma quantia de 500 ml da amostra de etanol Ren era retirada no painel de amostragem, próximo ao tanque de armazenagem do produto final.

O procedimento de amostragem foi feito uma vez ao dia no período da manhã. Todas as análises desenvolvidas utilizavam a mesma amostra contida no frasco virgem de 500 ml. Após a retirada, a amostra era levada ao laboratório, sendo a mesma mantida em bancada até atingir a temperatura ambiente e separada em 5 diferentes béqueres contendo aproximadamente 100 ml do etanol.

Para a obtenção da graduação alcoólica, um densímetro portátil DMA 35 Basic foi utilizado. Introduzia-se o densímetro em um dos frascos e, através da densidade da amostra e posterior conversão para %v/v, fornecia o °GL. A medida era efetuada em triplicata para diminuição dos erros.

As medidas de pH do produto final, por sua vez, foram realizadas por um pHmêtro PHS3BW possuindo um eletrodo de vidro. Além disso, o pHmêtro possuía um pt-100 acoplado para correção de variações de temperatura.

O teste de Barbet é importante na identificação de impurezas indesejáveis para etanóis para fins especiais, pois sendo o permanganato de potássio um reagente fortemente oxidante, substâncias como os aldeídos, principalmente, reagem com o permanganato e oxidam-se a ácidos carboxílicos. Após o consumo do KMnO_4 a solução altera sua cor para rosa salmão, sendo o tempo decorrido (em minutos) o índice de Barbet. Portanto, quanto menor o tempo para mudança de cor, maior a quantidade de aldeídos presentes no etanol (ZAPERLON, 2008).

Para obtenção dos valores de Barbet, 50 ml de amostra de etanol foi misturada com uma concentração de 0,02M de permanganato de potássio e colocada em banho maria a 20°C. Após determinado tempo, no qual todo o reagente é consumido, ponto este percebido através da mudança de cor da solução, anotou-se o tempo decorrido. O padrão técnico utilizado para tal técnica foi o NBR 9866.

Para aquisição dos dados utilizou-se da plataforma SGIC, que contém o banco de dados de análises realizadas pelo laboratório presente na unidade. Vale ressaltar que todas as análises foram feitas por terceiros.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Reconhecimento da Planta

Primeiramente, realizou-se o reconhecimento da planta industrial, verificando o panorama geral do setor de Fabricação de Açúcar e Destilação de Álcool. Dividiu-se o acompanhamento em operações unitárias, no que diz respeito ao setor de produção alcoólica é possível datar os seguintes pareceres:

- O mosto é produzido através da mistura de água, caldo (preferencialmente filtrado, 7-9°Bx) e mel final proveniente da centrifugação em Kont's (centrífugas contínuas) através da separação do magma e do melaço;
- A fermentação, que recebe o mosto como suprimento de açúcares, opera em sistema contínuo por meio de 4 dornas de fermentação, sendo que as três primeiras possuem controle de temperatura através de trocadores de calor em placas;
- Os resíduos de álcool transportados a partir da liberação de CO₂ são recuperados em torres de absorção que realocam o álcool ao processo;
- O vinho bruto, produto final da fermentação, é enviado para um sistema de centrifugação, no qual o creme de levedura é separado da mistura hidroalcoólica, denominada então de vinho delevedurado, que possui °GL que varia entorno de 8-10. O creme de levedura por sua vez é tratado quimicamente por ácido sulfúrico, em um meio com pH próximo de 2,3. Além disso, nutriente, dióxido de cloro, antiespumante e antibióticos são inseridos nas cubas de acordo com as condições e necessidades abordadas pelo laboratório de microbiologia;
- O vinho é alocado em um tanque denominado dorna volante, por meio dele, a vazão de alimentação do sistema de destilação é efetuado. Ou seja, o nível do tanque vigora a vazão de alimentação do sistema destilativo;
- O vinho alimentado é purificado em um sistema constituído por três colunas de destilação e seus acessórios, sendo elas, respectivamente, coluna A (esgotamento), coluna B (retificadora) e coluna C (dimetiladora);
- O álcool final com grau alcólico de 96,1°GL, denominado álcool Ren (Industrial), passa por um conjunto de resfriadeiras para então ser armazenado em dornas de medição. Diariamente, análises laboratoriais são realizadas para verificar se o mesmo está dentro das especificações químicas e cromatográficas, podendo então ser estocado e comercializado.

4.2. Inputs e Outputs do Processo Produtivo de Etanol Industrial

Como em todo processo produtivo, entradas e saídas existem e devem ser minuciosamente avaliados e conhecidos. No que diz respeito ao processo produtivo de etanol industrial têm-se como *inputs* o mosto, previamente descrito como uma mistura entre água, caldo e melação com um °Bx de aproximadamente 23, variando de acordo com o período de Safra, a levedura *Saccharomyces cerevisiae*, água de resfriamento e insumos. Já, como *outputs* encontram-se, além do produto principal (álcool Ren, 96,1°GL), alguns subprodutos originários da destilação, tais como vinhaça, flegmaça, óleo fúsel e a água de resfriamento a uma temperatura maior do que a constituída pelo *input*.

Na Figura 3.1 abaixo as entradas e saídas do processo são didaticamente ilustradas através do volume de controle, retratado por um bloco, que concerne a destilaria como um todo. Vale ressaltar que a levedura que é inserida no processo é tratada e reutilizada, ou em caso de centrifugação ineficiente é tida como resíduo sólido da vinhaça produzida durante o processo de destilação.

Figura 4.1. Inputs e Outputs do Processo



Fonte: Arquivo Pessoal.

4.3. Variáveis de Processo

Em suma, dentro do processo fermentativo, o brix do mosto, a temperatura das dornas, a sobra de ART e a concentração alcóolica final são quatro variáveis que devem ser frequentemente analisadas e mantidas com alto padrão de estabilidade. Em relação as leveduras, o pH do tratamento químico, a viabilidade das células e o balanço de ácido láctico são de extrema importância, principalmente em um processo contínuo que está mais propenso a contaminações.

A fim de possuir um melhor controle da fermentação contínua, ensaios e análises microbiológicas devem ser feitas diariamente para obter o número de bastonetes/ml de amostra e o balanço de ácido láctico entre o mosto e no final da fermentação. Normalmente,

descobre-se a origem de infectantes bacterianos através do teste de Gram. A contagem de infecção é realizada por uma câmara de Petroff-Hauser em microscópio simples, sendo que valores superiores a 1.10^7 bastonetes/ml um alto teor de infecção. Testes de sensibilidade para diferentes tipos de agentes microbiológicos devem ser realizados, permitindo desta forma saber efetivamente qual o melhor meio para atacar a bactéria contaminante do meio (ALCOOLBRÁS, 2010). Desta forma, inicia-se o controle preventivo de impurezas na produção de álcool REN, já que um meio fermentativo estável se encontra menos propício a produção de impurezas.

Dentro da etapa de centrifugação, a porcentagem de levedo é fator de eficiência, assim como a porcentagem de levedo no vinho delevedurado, que idealmente deveria estar próximo a zero. Por fim, no processo de destilação, a vazão de alimentação, a pressão das colunas, a temperaturas das principais bandejas, entende-se por principais as que possuem monitoramento constante, a taxa de refluxo e o grau alcólico na saída são as principais variáveis supervisionadas.

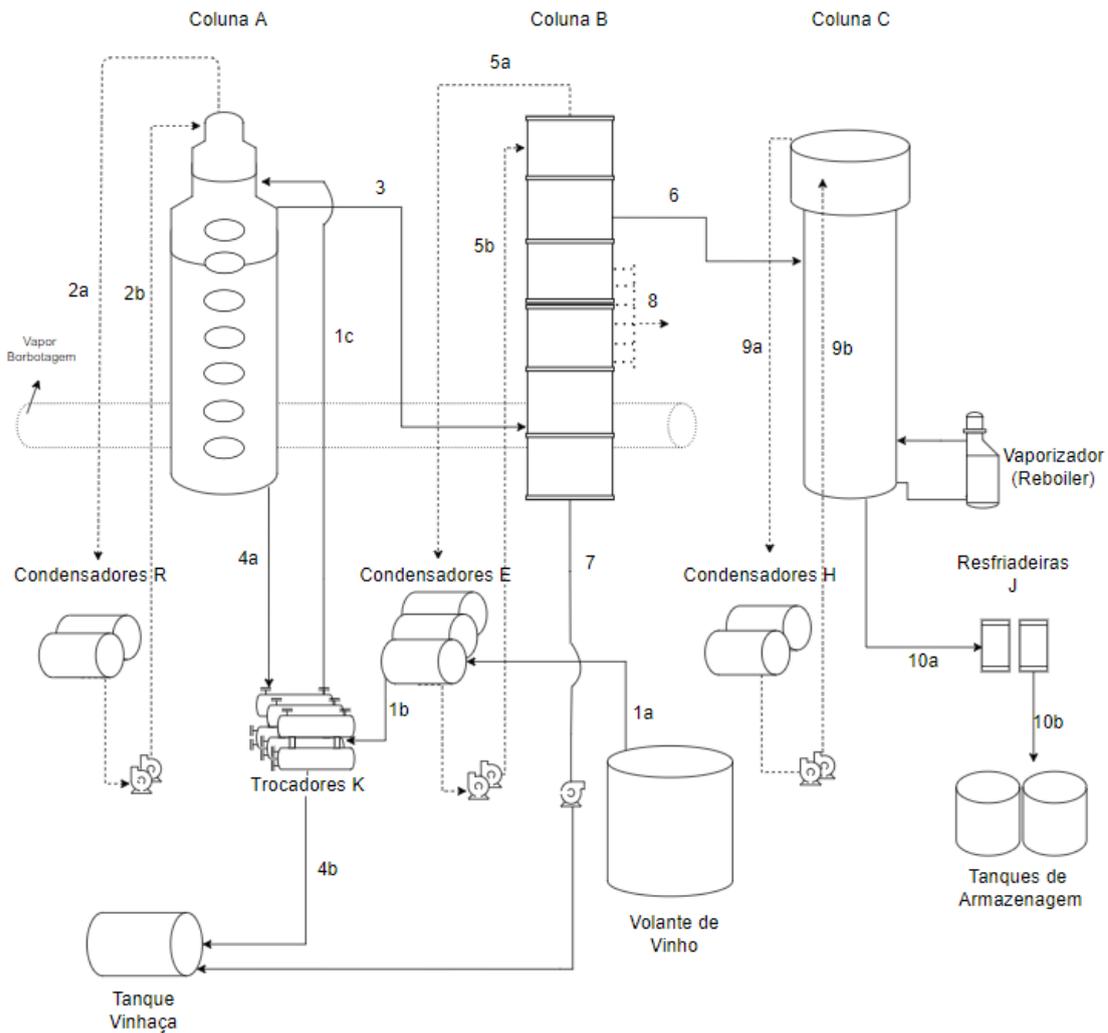
A partir de tais variáveis é possível inferir se determinado processo encontra-se estável, eficiente e produtivo, caso contrário planos de ações devem ser executados para evitar maiores perdas e diminuição do Rendimento Industrial STAB (RIT STAB).

4.4. Fluxograma do Processo Destilativo

A fim de obter um melhor entendimento das correntes encontradas dentro do processo de destilação do álcool REN, foi traçado um fluxograma de processo produtivo de destilação do etanol Industrial, como observado na Figura 4.2, no qual é possível vislumbrar o sentido de fluxo, entradas e saídas de cada coluna de destilação, número de condensadores, *sidestream* e ademais.

Somado a isso, no Quadro 4.1 observa-se o número de bandejas, diâmetro e altura das colunas, prato de alimentação, bem como o material do qual as colunas são constituídas juntamente com suas funções.

Figura 4.2. Fluxograma do Sistema de Destilação de Etanol REN



Fonte: Arquivo Pessoal.

Descrição do Processo: o vinho (10°GL, aproximadamente) contido na Volante de Vinho é aquecido (corrente 1a e 1b) para então ser introduzido na coluna A através da corrente 1c. Como produto de fundo da coluna A (corrente 4a) têm-se a vinhaça, solução aquosa com nenhum ou quase nenhum teor alcoólico que será destinada ao tanque de vinhaça para posterior uso em irrigação. Na corrente 2a e 2b, o refluxo da coluna de destilação ocorre através dos condensadores R. O flegma, corrente 3, contendo aproximadamente 45°GL sai da coluna A e é introduzido na coluna B.

Assim como na coluna A, a coluna B terá sua corrente de refluxo (5a e 5b). O flegmaça que sai no fundo da coluna, analogamente a vinhaça, possui quase 100% de água, sendo o conteúdo do mesmo destinado ao tanque de vinhaça ou para assepsia de dornas fermentativas (corrente 7). A corrente 8 representa as correntes de sangria de óleo fúsel, que posteriormente passam por um processo de decantação. Por fim, na corrente 6 é obtido o álcool com elevado

teor de metanol que é destinado para a coluna C.

A coluna C, tem a função de retirar boa parte do metanol encontrado no produto final (coluna dimetiladora) através do refluxo passado pelos condensadores H (corrente 9a e 9b). Diferente das demais que utilizam o vapor de borbotagem, a coluna C possui um reboiler pois o vapor de borbotagem inserido diretamente na coluna contém contaminantes indesejáveis ao processo e, como na coluna C já se têm um produto com alta pureza, utiliza-se o reboiler. O produto final, etanol REN 96,1°GL, passa então por um sistema de resfriamento para ser retido em tanques de armazenagem (corrente 10a e 10b).

Quadro 4.1. Dados do Sistema de Destilação

Coluna	A (Esgotamento)	B (Retificadora)	C (Dimetiladora)
Material	AISI 304	AISI 304	AISI 304
Altura	15,40 m	19,60 m	14,15 m
Diâmetro	2,80 m	2,50 m	2,25 m
Nº Pratos	22	42	31
Prato de Alimentação	A16	B4	C5

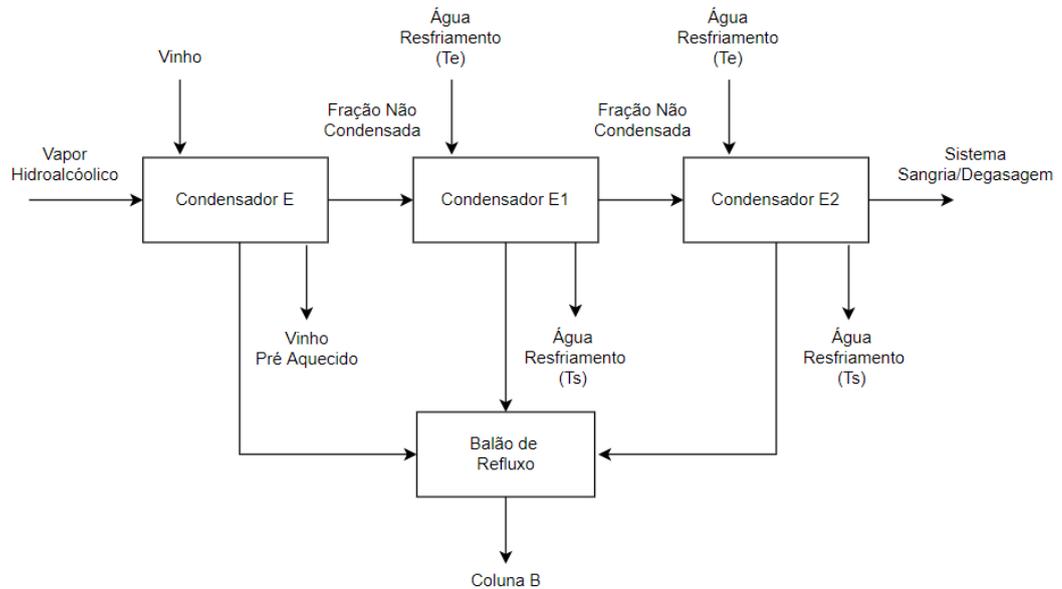
Fonte: Arquivo Pessoal.

Observa-se da Figura 4.2 que a troca térmica realizada pelo vinho antes de ser alimentado na coluna A é feita do modo mais eficaz, trocando calor inicialmente com o Condensador E (vapor hidroalcolico/ vinho volante) atingindo uma temperatura de 60°C, e posteriormente com os trocadores K (vinhaça/ vinho volante) obtendo, assim, a temperatura de 93°C, aproximadamente. Além disso, apesar de não representado, o condensador final de cada conjunto de condensadores possui um sistema de sangria e degasagem, no qual são retiradas as principais impurezas vinculadas ao processo de fermentação.

Para melhor representação do sistema de condensação, optou-se por utilizar o conjunto de condensadores parciais da coluna B. Nele, encontram-se 3 condensadores casco-tubo: E, E1 e E2. O vapor hidroalcolico proveniente da coluna de destilação passa inicialmente no condensador E, trocando calor com o vinho. Uma fração do vapor hidroalcolico é condensada, dirigindo-se ao balão de refluxo, enquanto a fração restante segue para o condensador E1. No condensador E1, o vapor não condensado trocará calor com a água de resfriamento, no qual parte será condensado e parte prosseguirá para o condensador final E2. Por fim, no condensador E2, ocorre a troca térmica com a água, sendo que uma parcela é

condensada, prosseguindo ao balão de refluxo, enquanto a fração restante passa pelo sistema de sangria-degasagem como representado na Figura 4.3. O conteúdo do balão de refluxo será então reenviado para coluna B.

Figura 4.3. Sistema de Condensadores da Coluna B



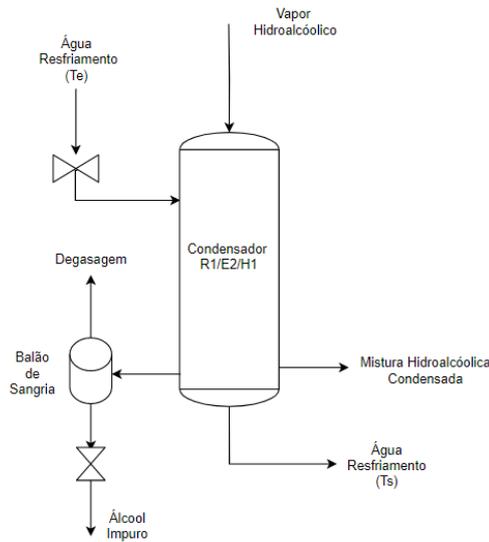
Fonte: Arquivo Pessoal.

A água utilizada no sistema de condensação trabalha por meio de um circuito fechado, onde a parcela de água que trocou calor no sistema de condensação passa por uma torre de resfriamento, obtendo uma temperatura de aproximadamente 10°C inferior a temperatura de entrada da torre, como representado na equação 4.1.

$$T_s - T_e = 10^\circ\text{C} \quad (4.1)$$

Os demais conjuntos de condensadores seguem a mesma lógica, todavia possuem apenas 2 condensadores, trocando calor apenas com a água. Em relação a coluna A têm-se os condensadores R e R1, já para a coluna C, têm-se H e H1. Na Figura 4.4, o sistema de retirada de impurezas, encontrado nos condensadores R1, E2 e H1, citado acima é melhor detalhado.

Figura 4.4. Sistema de Sangria-Degasagem dos Condensadores



Fonte: Arquivo Pessoal.

O sistema de sangria é dividido em duas correntes: a degasagem e a fração líquida retirada. A mistura líquido-vapor encontrada no balão de sangria atinge determinado valor de temperatura a uma dada pressão, variando de acordo com a coluna de destilação ao qual pertence o conjunto de condensadores. A regulação das válvulas de entrada de água dos condensadores e de retirada de álcool com alto teor de impurezas é feita através de experiência prévia dos operadores, sendo o visual de evaporação da degasagem um parâmetro de reconhecimento para a regulação de água, por sua vez, para a retirada de álcool é esperado os resultados de análise cromatográfica laboratorial.

Caso a corrente superior (degasagem) apresente excesso de vapor hidroalcolico saindo para atmosfera, abre-se a válvula de água para que haja maior parcela de condensação. A retirada da mistura alcoólica rica em impurezas através da sangria é controlada a partir de uma válvula manual. Quando as análises cromatográficas mostram elevadas taxas de impurezas no produto final, a sangria do condensador é ampliada, afim de se atingir as especificações requeridas, todavia, como consequência de tal processo, a produção de etanol Industrial diminui, já que uma maior fração de álcool está sendo retirada do processo. A corrente inferior é conduzida a um tanque que será reciclado posteriormente ao processo de produção de etanol hidratado carburante.

Conhecendo tal cenário, é possível avaliar quais substâncias são mais fáceis de serem separadas em detrimento de outras. Aldeídos em sua maioria, possuem valores de K' muito superiores a 1, como observado na Figura 2.6, logo sua eliminação através da degasagem do condensador R1 é viabilizada, já que o mesmo é muito mais volátil que a mistura

hidroalcolica. Somada a retirada de aldeídos, têm-se também boa parte dos ésteres retirados através da sangria do condensador R1, enquanto a parte sobressalente do que resta devido ao perfil de declínio de volatilidade é retida juntamente ao óleo fúsel (DECLoux, 2005).

O metanol, por sua vez, possui perfil muito contrastante com os aldeídos, o mesmo encontra-se próximo de valores de $K' = 1$ em grande faixa de concentrações de etanol, possuindo uma volatilidade maior que a do etanol apenas em concentrações mais elevadas, para tanto uma coluna dimetiladora é necessária para eliminação do mesmo, pois a corrente de topo, conteúdo mais volátil, possuirá maior fração de metanol, sendo então sua remoção facilitada no sistema sangria-degasagem do condensador H1 (IKARI, 1998).

Álcoois superiores, como o propanol, isobutanol e álcoois amílicos possuem um perfil decrescente de volatilidade relativa conforme aumento da concentração de etanol, logo em altas concentrações tais componentes encontram-se em grande parte como líquidos dentro da coluna, sendo comumente retirados em tomadas intermediárias na coluna B de retificação, também denominadas sangrias de óleo fúsel - corrente 8 (DECLoux, 2005).

Vale ressaltar, que apesar da importância de se conhecer a temperatura da corrente de saída do último condensador de cada coluna de destilação, a planta industrial conta apenas com um medidor de temperatura (pt-100) na saída de água do condensador (Ts). Portanto, constatou-se esse como sendo um ponto de melhoria para facilitar a identificação da eficiência de purificação do condensador.

4.5. Verificação de análises químicas e cromatográficas

O acompanhamento do processo está intrinsicamente ligado a verificação de dados laboratoriais (*off-line*) e a partir deles são tomadas as principais ações pela equipe de processos. Para tanto, procedimentos técnicos são traçados, tanto na coleta quanto na execução da análise para que o menor número de erros humanos seja cometido.

Frequentemente, dados como perda de álcool na vinhaça, grau alcóolico, pH do produto final, condutividade e acidez (especificada em ácido acético) são computados em uma plataforma virtual para que a equipe de processos tenha acesso e avalie se o etanol REN está dentro das especificações ou não. Portanto, a equipe de controle de qualidade e a equipe de processos trabalham em conjunto para contribuir com melhorias operacionais.

O Quadro 4.2 relata os valores de impurezas (todas em mg/L) do etanol Industrial obtidos no mês de agosto da Safra 21'22.

Quadro 4.2. Dados de Impurezas do Etanol REN no Mês de Agosto

DATA	IMPUREZAS				
	ACETALDEÍDO (<=10,0)	ACETATO DE ETILA (<=10,0)	METANOL (<=10,0)	ÁLCOOIS SUPERIORES (<=30,0)	CROTONALDEÍDO (<=0,4)
01/08/2021	-	-	-	-	-
02/08/2021	0,0	0,0	0,0	0,0	0,3
03/08/2021	0,0	0,0	0,0	0,0	0,6
04/08/2021	0,0	0,0	0,0	0,0	1,1
05/08/2021	4,3	4,9	0,0	22,4	1,4
06/08/2021	0,0	0,0	0,0	3,5	1,3
07/08/2021	7,0	5,7	0,0	39,7	1,1
08/08/2021	10,9	7,4	0,0	34,1	0,7
09/08/2021	0,0	0,0	0,0	5,1	0,7
10/08/2021	4,3	0,0	3,3	0,0	0,0
11/08/2021	0,0	0,0	0,0	3,8	0,0
12/08/2021	0,0	0,0	0,0	0,0	1,0
13/08/2021	2,2	0,0	0,0	29,3	0,0
14/08/2021	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
15/08/2021	0,0	0,0	0,0	288,5	0,0
16/08/2021	0,0	0,0	0,0	0,0	0,2
17/08/2021	0,0	0,0	0,0	0,0	0,7
18/08/2021	0,0	0,0	0,0	0,0	0,9
19/08/2021	0,0	0,0	0,0	0,0	0,2
20/08/2021	8,2	0,0	0,0	12,5	0,9
21/08/2021	0,0	0,0	0,0	7,1	0,9
22/08/2021*	0,0	0,0	0,0	0,0	0,5
23/08/2021*	0,0	0,0	0,0	0,0	0,4
24/08/2021	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
25/08/2021	0,0	0,0	0,0	217,6	0,8
26/08/2021	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
27/08/2021	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
28/08/2021	0,0	0,0	0,0	0,0	0,5
29/08/2021	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
30/08/2021	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
31/08/2021	0,0	0,0	0,0	0,0	0,9

Fonte: Arquivo Pessoal

As especificações do etanol REN encontram-se no Quadro 4.3.

Quadro 4.3. Parâmetros para Produção de Etanol Industrial

Parâmetro	Unidades	Especificações
Gradação a 20°C	°GL	96,1 +
Acetato de Etila	mg/L	0 a 10
Acetaldeído	mg/L	0 a 10
Acidez	mg/L	0 a 8
Metanol	mg/L	0 a 10
Álcoois superiores	mg/L	0 a 30
Benzeno, cloreto, enxofre	ppm	Ausente
Acetal	-	ND
Acetona	-	ND
Crotonaldeído	mg/L	0 a 0,4

Fonte: ZAPERLON, 2008.

As datas em destaque (asterisco) remetem aos dias nos quais a análise cromatográfica apresentou a presença de 1,4-dioxano. Identificou-se que a utilização de dispersante na fermentação era o responsável por tais índices, já que a dosagem do insumo havia iniciado na mesma data em que se apresentou tal impureza. Além disso, o processo fermentativo não

é responsável pela excreção de tal composto (JACQUES, 2003). Após a parada de utilização do dispersante houve desaparecimento da impureza em questão, o lote em questão foi levado para análise e relatou-se a presença da impureza no insumo.

Observa-se também que 17 dos 31 dias do mês de agosto tiveram a produção de etanol Industrial desclassificada e realocada como etanol hidratado carburante devido excesso de crotonaldeído no produto final, representado perda econômica. Em relação aos álcoois superiores, observa-se que 4 dos 31 dias apresentaram índices superiores aos especificados pela ANP, sendo três deles apresentados em conjunto com altos índices de crotonaldeído.

Por fim, em relação ao metanol, acetaldeído e acetato de etila os índices apresentaram-se dentro do esperado, mostrando efetividade na purificação dos mesmos. Fato este que implica que o sistema de degasagem da unidade possui boa eficiência de purificação. Todavia, o sistema de remoção de óleo fúsel, responsável por maior parte da eliminação de álcoois superiores (propanol, álcool iso amílico e iso butanol) em determinados casos excedeu os valores permitidos.

Além dos valores de impurezas, dados como concentração alcóolica, acidez (mg/L), condutividade ($\mu\text{S/m}$), pH e Barbet são importantes para comercialização do produto, para tanto, o Quadro 4.4 retrata tais variáveis durante o mês de agosto.

Quadro 4.4. Dados do Etanol REN

DATA	ETANOL INDUSTRIAL				
	CONCENTRAÇÃO ALCÓOLICA ($\geq 96,0\% \text{GL}$)	ACIDEZ ($\leq 8,0$)	CONDUTIVIDADE (≤ 390)	pH	BARBET (≥ 15)
01/08/2021	-	-	-	-	-
02/08/2021	96,38	5,7	10,0	7,26	25
03/08/2021	96,43	6,6	20,0	7,48	23
04/08/2021	96,50	5,0	27,0	6,13	16
05/08/2021	96,43	4,0	22,3	6,59	20
06/08/2021	96,30	7,1	116,0	5,87	20
07/08/2021	95,86	2,8	63,3	6,63	20
08/08/2021	96,28	5,0	4,0	7,05	23
09/08/2021	96,25	5,9	129,0	7,27	16
10/08/2021	96,10	6,2	24,0	7,80	25
11/08/2021	96,41	3,2	19,0	8,23	31
12/08/2021	96,38	5,4	23,0	8,54	16
13/08/2021	96,41	6,7	44,0	8,40	22
14/08/2021	96,43	5,1	22,0	8,32	25
15/08/2021	96,18	4,2	16,0	7,83	25
16/08/2021	96,45	3,5	25,0	7,78	17
17/08/2021	96,23	3,5	36,0	8,09	16
18/08/2021	96,30	2,8	35,0	8,19	9
19/08/2021	96,23	3,7	17,0	8,27	20
20/08/2021	96,23	5,1	65,0	6,49	15
21/08/2021	96,23	4,3	35,0	6,46	20
22/08/2021*	96,30	3,6	34,0	7,39	10
23/08/2021*	96,28	2,4	44,9	7,15	21
24/08/2021	96,35	2,6	31,0	7,97	28
25/08/2021	96,41	5,2	135,0	5,25	17
26/08/2021	96,35	2,9	28,0	7,99	25
27/08/2021	96,30	3,1	48,0	8,04	28
28/08/2021	96,25	3,8	35,0	6,99	16
29/08/2021	96,28	3,3	37,0	7,97	37
30/08/2021	96,25	4,5	19,0	8,19	27
31/08/2021	96,38	6,3	20,1	6,12	21

Fonte: Arquivo Pessoal.

Confrontando o valor de impureza do crotonaldeído, principal contaminante encontrado na produção de etanol REN na unidade, com as análises de pH e Barbet do Quadro 4.4 obtém-se o Quadro 4.5.

Quadro 4.5. Crotonaldeído vs pH/Barbet

DATA	CROTONALDEÍDO ($\leq 0,4$)	pH	BARBET (≥ 15)
01/08/2021	-	-	-
02/08/2021	0,3	7,26	25
03/08/2021	0,6	7,48	23
04/08/2021	1,1	6,13	16
05/08/2021	1,4	6,59	20
06/08/2021	1,3	5,87	20
07/08/2021	1,1	6,63	20
08/08/2021	0,7	7,05	23
09/08/2021	0,7	7,27	16
10/08/2021	0,0	7,80	25
11/08/2021	0,0	8,23	31
12/08/2021	1,0	8,54	16
13/08/2021	0,0	8,40	22
14/08/2021	0,0	8,32	25
15/08/2021	0,0	7,83	25
16/08/2021	0,2	7,78	17
17/08/2021	0,7	8,09	16
18/08/2021	0,9	8,19	9
19/08/2021	0,2	8,27	20
20/08/2021	0,9	6,49	15
21/08/2021	0,9	6,46	20
22/08/2021*	0,5	7,39	10
23/08/2021*	0,4	7,15	21
24/08/2021	0,0	7,97	28
25/08/2021	0,8	5,25	17
26/08/2021	0,0	7,99	25
27/08/2021	0,0	8,04	28
28/08/2021	0,5	6,99	16
29/08/2021	0,0	7,97	37
30/08/2021	0,0	8,19	27
31/08/2021	0,9	6,12	21

Fonte: Arquivo Pessoal

A partir dos valores da tabela acima, é possível observar o que segue nos itens abaixo:

- 1) Datas nas quais o valor de pH do produto final estiveram abaixo ou igual a 7,5 apresentaram valores de crotonaldeído superiores aos limites estipulados pela ANP, indicando uma correlação entre as variáveis;
- 2) Dos 15 valores de pH acima de 7,5 apenas três deles apresentaram traços de crotonaldeído no etanol Industrial, sendo assim, é possível que o pH mais alcalino reduz a presença desta impureza no produto final;

- 3) Dos 15 valores de teste de Barbet inferiores ou iguais a 20, em apenas dois casos a concentração de crotonaldeído se mostrou dentro dos limites estabelecidos para comercialização. Portanto, supõe-se que o teste de Barbet é eficaz, na maioria dos casos, na identificação de aldeídos, em especial, o crotonaldeído.

Além disso, optou-se como ação de controle de qualidade para as impurezas relatadas no mês de agosto do etanol Industrial, a adição da solução aquosa de hidróxido de sódio (NaOH) 18% v/v próximo a entrada de flegma na coluna B do sistema de destilação, repercutindo assim no pH do produto final. Tal adição foi iniciada no dia 06/09/2021.

Com tais observações e plano de ação implementado, verificou-se para o mês seguinte (3 primeiras semanas), se tal ação possuía validade. Os valores de crotonaldeído (mg/L), pH e Barbet (minutos) estão apresentados no Quadro 4.6.

Quadro 4.6. Teste de Verificação

DATA	CROTONALDEÍDO ($\leq 0,4$)	pH	BARBET (≥ 15)
01/09/2021	0,0	7,53	26
02/09/2021*	0,7	7,34	23
03/09/2021*	0,9	6,54	18
04/09/2021	0,4	6,79	23
05/09/2021*	0,7	7,24	19
06/09/2021	0,0	7,99	28
07/09/2021	0,0	7,90	28
08/09/2021	0,0	8,00	28
09/09/2021	0,0	7,89	24
10/09/2021	0,0	7,86	28
11/09/2021	0,0	7,76	22
12/09/2021	0,0	9,04	30
13/09/2021	0,0	7,99	38
14/09/2021	0,0	7,87	24
15/09/2021	0,3	7,36	21
16/09/2021	0,2	7,56	24
17/09/2021	0,0	7,82	25
18/09/2021	0,0	7,80	25
19/09/2021	-	-	-
20/09/2021	0,0	7,71	21
21/09/2021	0,0	9,74	29

Fonte: Arquivo Pessoal

Verificou-se a partir dos dados da Tabela 4.5 que dos três dias aos quais o etanol REN apresentou valores acima do limite permitido pelas especificações (representado por asterisco), 2 deles forneceram suporte em relação a correlação entre pH inferior a 7,5 e a presença de crotonaldeído no produto final.

Vale ressaltar ainda que no dia 15/09/2021 houve problema mecânico na bomba dosadora

de soda cáustica, refletindo assim no reaparecimento de traços de crotonaldeído no produto final, fortalecendo a relação entre pH e a impureza avaliada.

Para o item 2, referente aos valores de pH acima de 7,5, é possível observar que a suposição esteve em concordância com as análises feitas, logo obteve-se uma evidência de que o pH mais alcalino é importante para evitar o crotonaldeído no produto final. E, conseqüentemente, o plano de ação tomado surtiu efeito.

Vale ressaltar que a adição de NaOH deve ser feita após a eliminação do acetaldeído na degasagem dos condensadores da coluna A, pois bases, como a soda cáustica, são catalizadores de reações aldólicas, que são as formadoras do crotonaldeído, como observado na equação 2.6 (COSTA, 2003).

Apesar de desconhecidos os mecanismos do pH na molécula de crotonaldeído, valores mais alcalinos demonstraram forte influência na redução do mesmo no produto final. Como o cenário industrial é permeado de variáveis espúrias, além de erros humanos, um estudo mais aprofundado da relação pH crotonaldeído deve ser feito, a fim de reforçar a prática do uso de NaOH para redução de crotonaldeído.

5. CONCLUSÃO

A partir do estudo do processo produtivo do etanol Industrial foi possível verificar como os sistemas de sangria e degasagem dos condensadores mostrou-se eficiente no que tange os aspectos de eliminação de impurezas indesejáveis na produção de álcool especial. Além disso, foi verificado ao longo da Safra 21'22 alguns problemas de especificação na produção do etanol Ren, principalmente durante o mês de agosto, os principais problemas foram a presença elevada de crotonaldeído, álcoois superiores e de maneira pontual a presença de 1,4-dioxano. A origem do 1,4-dioxano foi traçada até a aplicação do dispersante, que gerou o contaminante indesejado.

Em relação ao crotonaldeído, a partir de diversos itens traçados com base em análises químicas e cromatográficas feitas em laboratório industrial, obteve-se indicativo de que o pH era uma variável de processo determinante para casos em que o produto excedia os limites autorizados. Ações para um melhor controle de pH do produto final foram tomadas para contornar o excesso de impurezas no produto final, assim como, vislumbrou-se possibilidades de melhoria de controle de processo de fácil estruturação e de extrema importância para a obtenção de um produto final dentro das especificações limites, a partir da realocação de um sistema controlador de temperatura nos condensadores.

Apesar das incertezas encontradas quanto a teoria da utilização de hidróxido de sódio para evitar o crotonaldeído no produto, a adição de base ao processo indicou que de fato a prática parece ser eficaz. Ainda assim, foi possível obter somente evidências disso, dadas as limitadas amostragens do processo, assim como instrumentação restrita e número reduzido de dias analisados. A análise da qualidade do produto durante períodos mais longos poderia por si só já reforçar essa prática como sendo eficaz.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

_____. **Indicador Semanal do Etanol**. Piracicaba: CEPEA, 2022. Disponível em: <https://www.cepea.esalq.usp.br/br/indicador/etanol.aspx>. Acesso em: 14 fev. 2022.

ALCOOLBRÁS. **Guerra contra as bactérias**. São Paulo: ALCOOLbrás, n. 91, 2005. Disponível em: [Edição 91 - Revista ALCOOLbras \(editoravalete.com.br\)](http://editoravalete.com.br). Acesso em: 24 fev. 2022.

AMORIM, H. V.; LEAO, R. M. **Fermentação alcoólica: ciência e tecnologia**. [S.l.: s.n.], 2005.

BANAT, I. M.; NIGAM, P.; SINGH, P.; MARCHANT, R.; McHALE, A. P. Review: ethanol production at elevated temperatures and alcohol concentration: Part i – Yeast in general. **World Journal of Microbiology and Biotechnology**, v.14, n.6, p.809-821, 1998.

CECCATO-ANTONINI, S. R. **Microbiologia da fermentação alcoólica: a importância do monitoramento microbiológico em destilarias**. São Carlos: EdUFSCar, n. 5, 2010, p.16-20.

COSTA P. R. R.; PILLI, R. A.; PINHEIRO, S.; VASCONCELLOS, M. L. A. A. **Substâncias carbonílicas e derivados**. Porto Alegre: Bookman, 2003.

DARÉ, R. M. **Avaliação de coeficientes de rendimento e modelagem do processo fermentativo de produção de etanol**. São Carlos: UFSCar, 2009.

DECLoux, M.; COUSTEL, J. Simulation of a neutral spirit production plant using beer distillation. **International Sugar Journal**, v107, n1283, 2005.

GARCIA, V. **Subproduto de destilaria de óleo fúsel: Caracterização da composição química e estudo de sua aplicação industrial**. São Caetano do Sul: CEUN-EEM, 2008, p. 98.

GÓES-FAVONI, S. P.; MONTEIRO, A. C. C.; DORTA, C.; CRIPPA, M. G.; SHIGEMATSU, E. Fermentação alcoólica na produção de etanol e os fatores determinantes do rendimento. **Revista Ibero Americana de Ciências Ambientais**, v.9, n.4, p.285-296, 2018.

HENLEY, E. J., SEADER, J. D., ROPER, D. K. **Separation Process Principles (International Student Edition)**, 3rd. Edition, John Wiley and Sons, 2011.

HENRIQUE, A. **Fermentação: contínua ou em batelada?** RPANews, 2017. Disponível em: <https://cnpem.br/fermentacao-continua-ou-em-batelada/#:~:text=%E2%80%9CA%20grande%20vantagem%20da%20fermenta%C3%A7%C3%A3o,m%C3%A3o%E2%80%9D%2C%20adiciona%20Dalla%20Vecchia>. Acesso em: 16 fev. 2022

IKARI, A., & KUBO, R. Behavior of Various Impurities in Simple Distillation of Aqueous Solution of Ethanol. **Journal of Chemical Engineering in Japan**, v.8, p. 294-299, 1975.

IKARI, A., HATATE, Y., & AIKO, R. Vapor-liquid equilibria of trace isobutyraldehyde,

ethyl acetate and isoamyl acetate in aqueous ethanol solution under reduced pressure. **Kagaku Kogaku Ronbunshu**, v.24, p. 678-681, 1998.

IKARI, A., HATATE, Y., & FUKUMOTO, T. Vapor-liquid equilibria of minute amount of methanol, isovaleraldehyde and diacetyl in aqueous ethanol solution under reduced pressure. **Kagaku Kogaku Ronbunshu**, v.24, p. 111-115, 1998.

IKARI, A., HATATE, Y., YANAGIDA, K., & ETA, M. Vapor-liquid equilibria of minute amount of n-propyl, isobutyl, and isoamyl alcohols in aqueous ethanol solution under reduced pressure. **Kagaku Kogaku Ronbunshu**, v.16, p. 1101-1104, 1990.

IKARI, A.; HATATE, Y.; DEGUCHI, R. Continuous Distillation of Aqueous Solution of Ethanol Containing a Minute Amount of Crotonaldehyde. **Kagaku Kogaku Ronbunshu**, v.11, n.4, 1978.

JACQUES. K.A.; LYONS, T.P.; KELSALL. D.R. **The Alcohol textbook**. 4. ed. Nottingham University Press, United Kingdom, 2003.

KOOIJMAN, H.A., TAYLOR R. **The ChemSep Book**, Books on Demand, 2001.

LIMA, U. A., AQUARONE, E., BORZANI, W., SCHMIDELL, W. **Biotecnologia industrial: Processos fermentativos e enzimáticos**. São Paulo: Blucher, 2001.

MARILLER, C. **Distillation et rectification des liquides industriels**. Par Ungda, Paris, 1943, 606 p.

MENEGHIN, S. P., REIS, F. C., ALMEIDA, P. G., CECCATO-ANTONINI, S. R. Dióxido de cloro contra bactérias e leveduras da fermentação alcoólica. **Brazilian Journal of Microbiology**, São Paulo, v. 39, n. 2, p. 337-343, 2008.

PRONK, J. T., STEENSMA, H. Y., VAN DIJKEN, J. P. **Pyruvate Metabolism in *Saccharomyces cerevisiae***. John Wiley & Sons, v.12, 1996, p.1607-1633.

RAISCH, J., ITIGIN, A., MOOR, T. **Proc. ADPM2000**, The International Symposium on Advanced Control of Chemical Processes, Shaker Verlag, Germany, 2000, p. 67.

SCHULZ, R. P.; BLUMENSTEIN, J.; KOHLPAINTNER, C. "**Crotonaldehyde and Crotonic Acid**". Weinheim: Ullmann's Encyclopedia of Chemical Technology Wiley-VCH, 2005.

SOUSA, J. L. U.; MONTEIRO, R. A. B. **Fatores interferentes na fermentação alcoólica para produção de etanol**. Uberaba: FAZU em Revista, n.8, p.100-107, 2011.

UNICA – União da Indústria de Cana-de-açúcar, 2018. Disponível em: <https://unica.com.br/setor-sucroenergetico/>. Acesso em: 23 mar. 2022.

WANKAT, P. C. **Separation Process Engineering**, 3rd Edition, New Jersey: Prentice Hall, 2012.

ZAPERLON, F. **As Especificações do Álcool Focadas para o Mercado Mundial**. Brasília: EMBRAPA, 2008. Disponível em:

http://www.agencia.cnptia.embrapa.br/Repositorio/Especificacoes_do-Alcool_Focado_para_Mercado_Mundial_000fxgfctu02wyiv80soht9hal6t8qx.pdf. Acesso em: 16 fev. 2022.