

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

JOÃO MARCOS BELLEI

**PRODUÇÃO DE ÉSTERES DE ÁLCOOIS DA USINA
SUCROALCOOLEIRA: CAMINHO PARA A
BIORREFINARIA**

SÃO CARLOS - SP
2025

JOÃO MARCOS BELLEI

**PRODUÇÃO DE ÉSTERES DE ÁLCOOIS DA USINA SUCROALCOOLEIRA:
CAMINHO PARA A BIORREFINARIA**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentada ao Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de São Carlos, para obtenção do título de bacharel em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. André Bernardo

São Carlos-SP

2025

FICHA CATALOGRÁFICA

Bellei, João Marcos

Produção de ésteres de álcoois da usina sucroalcooleira:
caminho para a biorrefinaria / João Marcos Bellei --
2025.
69f.

TCC (Graduação) - Universidade Federal de São Carlos,
campus São Carlos, São Carlos
Orientador (a): André Bernardo
Banca Examinadora: André Bernardo, Fábio Bentes
Freire, Rodrigo Béttega
Bibliografia

1. Biorrefinaria. 2. Simulação de Processos. 3. Ésteres. I.
Bellei, João Marcos. II. Título.

Ficha catalográfica desenvolvida pela Secretaria Geral de Informática
(SIn)

DADOS FORNECIDOS PELO AUTOR

Bibliotecário responsável: Arildo Martins - CRB/8 7180

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

Centro de Ciências Exatas e Tecnologia
Departamento de Engenharia Química
Programa de Graduação

Folha de aprovação

Assinatura dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a Defesa de Trabalho de Conclusão de Curso do candidato João Marcos Bellei, realizada em 15/07/2025:

Prof. Dr. André Bernardo
Departamento de Engenharia Química - Universidade Federal de São Carlos

Prof. Dr. Fábio Bentes Freire
Departamento de Engenharia Química - Universidade Federal de São Carlos

Prof. Dr. Rodrigo Béttega
Departamento de Engenharia Química - Universidade Federal de São Carlos

Dedico este trabalho a meus pais, Selma e Marcos, à minha família, aos meus amigos e a todos que me incentivaram e apoiaram durante minha trajetória no curso de Engenharia Química.

AGRADECIMENTO

Expresso minha profunda gratidão aos meus pais, Selma e Marcos, e à minha família por todo amor, apoio e dedicação e por serem a base da minha jornada.

Agradeço de forma especial ao Professor Dr. André Bernardo, por todo o suporte, orientação e paciência ao longo do desenvolvimento deste trabalho. Sua dedicação e experiência foram fundamentais para o desenvolvimento e conclusão desta pesquisa.

Aos meus amigos, por todos os momentos de descontração, incentivo e apoio mútuo, tornando a jornada da graduação mais leve e prazerosa.

Agradeço, enfim, a todos que, de alguma forma, contribuíram para a realização deste trabalho e para a conclusão do curso de Engenharia Química.

“Na natureza, nada se cria, nada se perde, tudo se transforma”

Antoine Lavoisier

RESUMO

As mudanças climáticas são um dos grandes desafios a serem enfrentados pela humanidade no século XXI, podendo acarretar consequências catastróficas. Por conta disso, é necessária com urgência uma transição energética que substitua as fontes fósseis de energia. Dentre as alternativas, estão os biocombustíveis, combustíveis produzidos a partir da matéria orgânica. Isso impulsionou o surgimento do conceito de biorrefinaria, que consistem em indústrias que buscam produzir uma gama de diferentes produtos tendo como matéria a biomassa. Nos últimos anos, as biorrefinarias tem apresentado enorme expansão de mercado, de modo que a bioeconomia apresenta grande potencial para o futuro. No Brasil, um dos setores bioeconômicos mais proeminentes é o sucroalcooleiro, que tem a cana-de-açúcar como matéria-prima e o etanol como um de seus principais produtos. Os álcoois, através de reações de esterificação junto a ácidos carboxílicos, podem gerar os ésteres, dentre eles o acetato de etila e o acetato de amila. Tratam-se de compostos com diversas aplicações, em especial como solventes industriais e flavorizantes. Diante disso, este trabalho buscou investigar a viabilidade de se produzir os ésteres acetato de etila e acetato de amila em usina sucroalcooleira, de forma a aumentar os produtos sintetizados por estas indústrias e direcioná-las para se tornarem biorrefinarias multifuncionais. Para isso, foram realizadas simulações de processo de uma planta multifuncional e plantas alternativas usando o software livre *COCO Simulator*, de modo a avaliar as configurações de reação e separação. Os resultados demonstraram melhores conversões o uso de reatores PBR, grandes limitações no processo de separação com operações unitárias convencionais por conta da presença de azeótropo e as restrições da ferramenta de simulação utilizada. Dessa forma, concluiu-se que a etapa de separação e purificação consistem no principal obstáculo para o processo da produção de ésteres em uma usina, de modo que se sugere a realização de novos estudos com simulações mais aprofundadas através de softwares mais robustos.

Palavras-chave: acetato de amila; acetato de etila; biorrefinaria; *COCO Simulator*; mudanças climáticas; simulação.

ABSTRACT

Climate change is one of the greatest challenges facing humanity in the 21st century and could have catastrophic consequences. As a result, an energy transition to replace fossil fuels is urgently needed. Alternatives include biofuels, fuels produced from organic matter. This has led to the emergence of the concept of biorefineries, which consist of industries that seek to produce a range of different products using biomass as a raw material. In recent years, biorefineries have experienced a huge market expansion, so the bioeconomy has great potential for the future. In Brazil, one of the most prominent bioeconomic sectors is the sugar and alcohol industry, which uses sugarcane as a raw material and ethanol as one of its main products. Alcohols, through esterification reactions with carboxylic acids, can generate esters, including ethyl acetate and amyl acetate. These compounds have several applications, especially as solvents and industrial flavorings. Therefore, this study sought to investigate the feasibility of producing ethyl acetate and amyl acetate esters in a sugar and alcohol plant, in order to increase the products synthesized by these industries and direct them to become a multifunctional biorefinery. To this end, process simulations of a multifunctional plant and alternative plants were performed using the free software COCO Simulator, in order to evaluate the reaction and separation configurations. The results demonstrated better conversions using PBR reactors, major limitations in the separation process with conventional unit operations due to the presence of azeotrope, in addition to restrictions of the simulation tool used. Thus, it was concluded that the separation and purification stage constitutes the main obstacle to the ester production process in a plant, so that new studies with more in-depth simulations using more robust software are suggested.

Keyword: amyl acetate; biorefinery; climate change; COCO Simulator; ethyl acetate; simulation.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Cadeia de valor em uma biorrefinaria	21
Figura 2 – Estrutura do acetato de etila	22
Figura 3 – Estrutura do acetato de amila	23
Figura 4 – Reator acoplado à coluna de destilação	25
Figura 5 – Seleção do pacote de propriedades	30
Figura 6 – Adição dos compostos ao pacote de propriedades	31
Figura 7 – Configuração da corrente de entrada	32
Figura 8 – Seleção do pacote de reações	33
Figura 9 – Adição dos compostos ao pacote de reações	34
Figura 10 – Configuração da reação no pacote de reações	34
Figura 11 – Configuração de operação do Reator de Gibbs	35
Figura 12 – Configuração do reator para o CSTR	36
Figura 13 – Configuração de operação do reator CSTR	37
Figura 14 – Configuração de reator para o PBR	38
Figura 15 – Configuração de entalpia para o PBR	38
Figura 16 – Configuração de leito para o PBR	39
Figura 17 – Configuração de operação para a destilação fracionada	40
Figura 18 – Configuração de pressão para a destilação fracionada	40
Figura 19 – Configuração de especificades da coluna para a destilação fracionada	41
Figura 20 – Configuração de operação para a destilação extrativa	42
Figura 21 – Configuração de especificações para o <i>flash</i>	43
Figura 22 – Configuração de especificações para o <i>HeatCooler</i>	44
Figura 23 – Configuração de especificações para a bomba	45
Figura 24 – Configuração de especificações para o mixer	46
Figura 25 – Fluxograma de reação em Reator de Gibbs	47
Figura 26 – Fluxograma da planta multicomponente com reator CSTR	51
Figura 27 – Fluxograma da planta multicomponente com reator PBR	56
Figura 28 – Fluxograma da planta multicomponente com reator PBR e coluna extrativa	58

Figura 29 – Planta alternativa para obtenção de acetato de amila com uso de <i>flash</i> e de reator CSTR	61
Figura 30 – Planta alternativa para obtenção de acetato de amila com uso de <i>flash</i> e de reator PBR	62
Figura 31 – Fluxograma da planta alternativa de acetato de etila com uso de colunas extrativas e reator PBR	64
Figura 32 – Fluxograma inicial de planta alternativa de acetato de etila com uso de colunas extrativas e reator PBR	65

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Propriedades físicas do acetato de etila	22
Tabela 2 – Propriedades físicas do acetato de amila	23
Tabela 3 – Parâmetros cinéticos da reação de obtenção de acetato de amila	27
Tabela 4 – Parâmetros binários para o processo de produção de acetato de amila	29
Tabela 5 – Resultados do Reator de Gibbs para o acetato de etila com correntes estequiométricas a 323 K	47
Tabela 6 - Resultados do Reator de Gibbs para o acetato de etila com correntes estequiométricas a 343 K	48
Tabela 7 – Resultados do Reator de Gibbs para o acetato de etila com etanol em excesso a 323 K	48
Tabela 8 - Resultados do Reator de Gibbs para o acetato de etila com etanol em excesso a 343 K	48
Tabela 9 - Resultados do Reator de Gibbs para o acetato de amila com correntes estequiométricas a 353 K	49
Tabela 10 - Resultados do Reator de Gibbs para o acetato de amila com correntes estequiométricas a 383 K	49
Tabela 11 – Resultados do Reator de Gibbs para o acetato de amila com álcool amílico em excesso a 353 K	49
Tabela 12 – Resultados para o Reator de Gibbs para o acetato de amila com álcool amílico em excesso a 383K	49
Tabela 13 – Resultados da simulação para o acetato de etila na planta multicomponentes com reator CSTR a 323 K e correntes estequiométricas	52
Tabela 14 – Resultados da simulação para o acetato de etila na planta multicomponentes com reator CSTR a 343 K e correntes estequiométricas	52
Tabela 15 – Resultados da simulação para o acetato de etila na planta multicomponentes com reator CSTR a 343 K e etanol em excesso	53
Tabela 16 – Resultados da simulação para o acetato de amila na planta multicomponentes com reator CSTR a 353 K e correntes estequiométricas	54

Tabela 17 - Resultados da simulação para o acetato de amila na planta multicomponentes com reator CSTR a 383 K com correntes estequiométricas	54
Tabela 18 - Resultados da simulação para o acetato de amila na planta multicomponentes com reator CSTR a 383 K e álcool amílico em excesso	55
Tabela 19 – Resultados da simulação para o acetato de etila na planta multicomponentes com reator PBR a 343 K e correntes estequiométricas	57
Tabela 20 – Resultados da simulação para o acetato de etila na planta multicomponentes com reator PBR a 343 K e etanol em excesso	57
Tabela 21 – Resultados da simulação para o acetato de etila na planta multicomponente com reator PBR a 343 K, correntes estequiométricas e coluna extrativa	59
Tabela 22 – Resultados da simulação para o acetato de amila na planta multicomponente com reator PBR a 343 K e correntes estequiométricas	59
Tabela 23 – Resultados da simulação para o acetato de amila na planta multicomponentes com reator PBR a 343 e álcool amílico em excesso	60
Tabela 24 – Resultados para obtenção de acetato de amila com uso de <i>flash</i> para separação e reator CSTR	62
Tabela 25 – Resultados para obtenção de acetato de amila com uso de <i>flash</i> para separação e reator PBR	63

LISTA DE ABREVIATURAS

AmAc	Acetato de Amila
AmOH	Álcool Amílico
EtAc	Acetato de Etila
EtOH	Etanol
Fl.	Fluxo
HAc	Ácido Acético
Pres.	Pressão
Temp.	Temperatura

LISTA DE SIGLAS

CSTR – Reator Contínuo de Tanque Agitado

FNR – Agência para Recursos Renováveis (Alemanha)

GEE – Gases do Efeito Estufa

IPCC – Painel Intergovernamental de Mudanças Climáticas

IUPAC – União Internacional de Química Pura e Aplicada

NRTL – Modelo Não Aleatório de Dois Líquidos

NIST – Instituto Nacional de Padrões e Tecnologia (EUA)

PBR – Reator de Leito Empacotado

UNIFAC – Coeficiente de Atividade de Grupos Funcionais Universal

UNIQUAC – Conceito Quase Químico Universal

VLE – Equilíbrio Líquido-Vapor

LISTA DE SÍMBOLOS

r	Taxa de reação
k_1	Constante cinética
k_{-1}	Fator pré-exponencial
a_i	Atividade do componente i
γ_i	Coefficiente de atividade do componente i
x_i	Fração molar do componente i
T	Temperatura
R	Constante dos gases
A_f	Fator pré-exponencial de Arrhenius para a reação direta
A_r	Fator pré-exponencial de Arrhenius para a reação reversa
E_0	Energia de Ativação
α	Constante de potência na expressão cinética
K_i	Constante de adsorção do componente i
A_{ij}, A_{ji}	Parâmetros binários no modelo NRTL
α_{ij}	Fator de não aleatoriedade no modelo NRTL
C_i	Corrente i , onde $i = 1, 2, 3\dots$
H_2O	Água

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	18
1.1	Contextualização e Justificativas	18
1.2	Objetivos	19
1.2.1	<i>Objetivo Geral</i>	19
1.2.2	<i>Objetivos Específicos</i>	19
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	20
2.1	O Conceito de Biorrefinaria e o Cenário Contemporâneo	20
2.2	Ésteres: Acetato de Etila e Acetato de Amila	21
2.2.1	<i>Acetato de Etila</i>	22
2.2.2	<i>Acetato de Amila</i>	23
2.3	Processo de Produção Industrial de Ésteres	24
2.3.1	<i>Processo de Produção Industrial de Acetato de Etila</i>	24
2.3.2	<i>Processo de Produção Industrial de Acetato de Amila</i>	24
2.4	Cinética das Reações	24
2.4.1	<i>Cinética de Reação do Acetato de Etila</i>	24
2.4.2	<i>Cinética de Reação do Acetato de Amila</i>	26
2.5	Ferramentas de Simulação	27
2.5.1	<i>COCO Simulator</i>	27
2.5.2	<i>Modelos Termodinâmicos</i>	27
3	METODOLOGIA	30
3.1	Pacote de Propriedades Termodinâmicas	30
3.2	Correntes de Entrada	31
3.3	Reatores	32
3.3.1	<i>Pacote de Reações</i>	32
3.3.2	<i>Reator de Gibbs</i>	35
3.3.3	<i>Reator CSTR</i>	35
3.3.4	<i>Reator PBR</i>	37
3.4	Destilação	39
3.4.1	<i>Destilação Fracionada</i>	39
3.4.2	<i>Destilação Extrativa</i>	41
3.4.3	<i>Destilação Flash</i>	42
3.5	Trocadores de Calor	43
3.6	Bombas	44
3.7	Mixers	45
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	47
4.1	Simulações no Reator de Gibbs	47
4.2	Simulações na Planta Multicomponente	50
4.2.1	<i>Simulações com Reator CSTR</i>	50
4.2.1.1	<i>Simulações com Reator CSTR para o Acetato de Etila</i>	51
4.2.1.1	<i>Simulações com Reator CSTR para o Acetato de Amila</i>	53
4.2.2	<i>Simulações com Reator PBR</i>	55

4.2.2.1	Simulações com Reator PBR para o Acetato de Etila	56
4.2.2.2	Simulações com Reator PBR para o Acetato de Amila	59
4.3	Simulação da Produção de Acetato de Amila usando <i>flash</i> na Separação	61
4.4	Simulação para Acetato de Etila usando Colunas Extrativas	63
5.	CONCLUSÕES E CONSIDERAÇÕES FINAIS	66
	REFERÊNCIAS	67

1 INTRODUÇÃO

Esta seção traz a contextualização do trabalho, a justificativa para sua realização e seus objetivos.

1.1 Contextualização e Justificativas

No mundo contemporâneo, o agravamento das mudanças climáticas é uma das questões mais críticas enfrentadas pela humanidade. No período compreendido entre 2011 e 2020, as temperaturas médias foram 1,1°C mais quentes que o período 1850-1900. Este aquecimento abrupto do planeta, que pode causar mudanças generalizadas na biosfera e maior incidência de fenômenos extremos, tem como causa inequívoca a emissão de gases do efeito estufa (GEE) na atmosfera. Caso mudanças não sejam concretizadas, previsões apontam que o aumento das temperaturas médias pode chegar a 4,4 °C em 2100. (IPCC, 2023)

Diante desta problemática, faz-se necessária com urgência uma transição energética, de modo a substituir fontes energéticas fósseis por outras mais limpas, de modo a zerar as emissões líquidas de GEE. (IPCC, 2023). Dentre esses substituintes, destacam-se os chamados biocombustíveis, que consistem em fontes energéticas oriundas de matéria orgânica, como por exemplo o etanol e o biodiesel.

Sob este contexto, começa-se a discutir nos anos 1990 (e aprofunda-se no século XXI) o conceito de biorrefinaria. Tratam-se de plantas industriais que, tomando a biomassa como matéria-prima, buscam produzir uma série de produtos de maior valor agregado bem como utilizar a matéria orgânica da maneira mais eficiente possível. (EMBRAPA AGROENERGIA, 2012; KAMM *et al.*, 2006; RODRIGUES, 2011). Este mercado está em grande expansão, projetado para alcançar valor global de US\$ 314,62 bilhões em 2029 (MARKETSANDMARKETS, 2025).

Desse modo, a bioeconomia, que é baseada na obtenção de recursos a partir da matéria orgânica, mostra-se como uma alternativa ao modelo econômico atual e um caminho de desenvolvimento para o Brasil. (KAMM *et al.*, 2006; NALI *et al.*, 2016). No país, um dos setores de maior potencial bioeconômico é o sucroalcooleiro, que tem como matéria-prima a cana-de-açúcar e como um de seus principais produtos o etanol (BRASIL, 2025).

Nesse sentido, os álcoois são componentes que, junto a ácidos carboxílicos, podem gerar, através de reações de esterificação, compostos de uma classe chamada ésteres, muito versáteis em termos de aplicações. Dentre eles, destacam-se o acetato de etila, composto muito

usado como solvente industrial para tintas, vernizes e revestimentos (KIRK-OTHMER, 2000; LE BERRE *et al.*, 2012; RIEMENSCHNEIDER; BOLT, 2012) e o acetato de amila (também conhecido como acetato de pentila), muito utilizado como flavorizante por conta de seu aroma semelhante ao da banana (KIRK-OTHMER, 2000; CENTERS FOR DISEASE CONTROL AND PREVENTION, 2019).

Sendo assim, o presente trabalho busca encaminhar uma usina sucroalcooleira para que se torne uma biorrefinaria investigando um possível aumento do número de produtos que podem ser sintetizados neste tipo de indústria. Para isso, foi feita a simulação da produção dos ésteres acetato de etila e acetato de pentila, de modo a se avaliar diferentes configurações de planta, incluindo uma planta multifuncional, ou seja, que possa produzir os dois compostos, ajustando-se apenas as condições operacionais.

1.2 Objetivos

A seguir, são descritos os objetivos do presente trabalho.

1.2.1 Objetivo Geral

O objetivo geral deste trabalho foi investigar uma possível viabilidade do aumento do número de produtos sintetizados em uma usina, encaminhando-a, sob um contexto onde a temática da sustentabilidade e do uso das fontes renováveis são cada vez mais debatidos, para torná-la uma biorrefinaria multifuncional.

1.2.2 Objetivos Específicos

Os objetivos específicos deste trabalho foram os seguintes:

- a) avaliar de modo detalhado as configurações de reatores, buscando-se obter melhor conversão;
- b) avaliar diferentes configurações de separação, à procura se obter a melhor separação.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

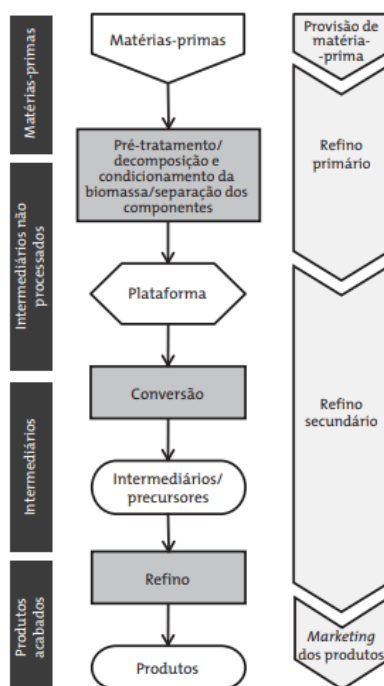
Esta seção traz uma Revisão Bibliográfica dos principais conceitos utilizados neste trabalho.

2.1 O Conceito de Biorrefinaria e o Cenário Contemporâneo

Diante do avanço das mudanças climáticas, da crescente concentração de gases do efeito estufa (GEE) na atmosfera terrestre (a mais alta ao menos nos últimos 800 mil anos) e da consequente necessidade de uma transição energética que reduza o uso de fontes energéticas fósseis (IPCC, 2023), destaca-se como importante alternativa o uso de combustíveis oriundos de matéria orgânica (biomassa), os chamados biocombustíveis. (NALI *et al.*, 2016).

Nesse sentido, surge nos anos 1990 e ganha crescente destaque no século XXI o conceito de biorrefinaria, que consistem em plantas industriais que, através de processos altamente integrados, tem por objetivo converter a biomassa (matéria abundante na natureza) em uma série de produtos de maior valor agregado (biocombustíveis, energia, insumos químicos, alimentos e rações), de modo análogo à obtenção de compostos derivados do petróleo bruto em refinarias de petróleo (EMBRAPA AGROENERGIA, 2012; KAMM *et al.*, 2006; RODRIGUES, 2011).

De acordo com a FNR, Agência para Recursos Renováveis da Alemanha, (apud NALI *et al.* 2016), à medida que os diferentes procedimentos são realizados na biomassa, pode-se classificar a cadeia de valor de uma biorrefinaria (Figura 1). O refino primário envolve o pré-tratamento e condicionamento da biomassa e a separação de seus componentes, enquanto o refino secundário envolve a conversão dos componentes em produtos e o refinamento destes produtos.

Figura 1. Cadeia de valor em uma biorrefinaria

Fonte: Adaptado de NALI et. al (2016)

Diante crescente interesse, as biorrefinarias são classificadas de variadas maneiras. Kamm *et al.* (2006) fazem uma divisão em três fases – fase I (operação rígida), fase II (flexibilidade de produtos) e fase III (diversificação de biomassa). Van Ree e Annevelink (2007), por sua vez, levam em conta biomassa e tecnologia usada, classificando-as em convencionais, verdes, de cereais, de lignocelulose, de suas plataformas, termoquímicas e aquáticas.

Em termos econômicos, as biorrefinarias têm registrado grande expansão e potencial: estima-se que o mercado global crescerá de US\$ 212,05 bilhões em 2024 para US\$ 314,62 bilhões em 2029, indicando uma taxa de crescimento anual composta de 8,2% (MARKETANDMARKETS, 2025), com destaque para a América do Norte. No Brasil, destacam-se os setores de florestas plantadas e cana-de-açúcar (BRASIL, 2025).

2.2 Ésteres: Acetato de Etila e Acetato de Amila

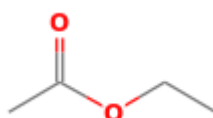
Os ésteres carboxílicos de álcoois consistem em compostos orgânicos oxigenados com estrutura $R'C(=O)(OR)$, sendo R' e R radicais orgânicos, cuja formação ocorre pela reação entre um álcool carboxílico e álcool, com eliminação de água. (KIRK-OTHMER, 2012; PAC,

1995).

2.2.1 Acetato de Etila

O acetato de etila consiste no éster formado a partir da reação entre o ácido acético e o etanol (KIRK-OTHMER, 2000). Sua estrutura é apresentada na Figura 2.

Figura 2. Estrutura do acetato de etila



Fonte: NIST (2025)

Este éster é caracterizado por ser incolor e ter odor frutado (CENTERS FOR DISEASE CONTROL AND PREVENTION, 2019), apresentando moderada solubilidade em água, alta miscibilidade em solventes orgânicos e alta volatilidade. Em termos de segurança, o composto é inflamável, porém de baixa toxicidade (KIRK-OTHMER, 2000; RIEMENSCHNEIDER; BOLT, 2012). A Tabela 1 traz algumas de suas propriedades físicas.

Tabela 1. Propriedades físicas do acetato de etila

Propriedade	Valor
Massa Molar (g/mol)	88,10
Ponto de Ebulição (°C)	77,06
Ponto de Fusão (°C)	-83,6
Densidade (g/cm ³ a 20°C)	0,900
Índice de Refração	1,3723

Fonte: Adaptado de RIEMENSCHNEIDER; BOLT (2012)

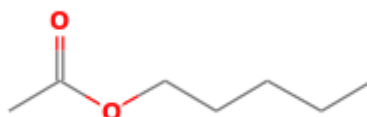
Dentre as aplicações do acetato de etila, destacam-se o seu uso como solvente industrial em tintas, vernizes e revestimentos (em especial para nitrocelulose e lacas) e em adesivos, tintas e embalagens alimentícias, além de sua utilização como flavorizante em bebidas e alimentos e na fabricação de compostos como acetato de vinila e ácido tereftálico (KIRK-OTHMER, 2000; LE BERRE *et al.*, 2012; RIEMENSCHNEIDER; BOLT, 2012).

Sob o ponto de vista econômico, destaca-se que este contribui positivamente para a balança comercial brasileira, visto que, em 2024, suas exportações foram de aproximadamente US\$ 21,7 milhões, enquanto as importações foram de apenas US\$ 1,7 milhão. (BRASIL, 2025).

2.2.2 Acetato de Amila

O acetato de amila, também conhecido como acetato de pentila, consiste no éster formado pela reação entre o ácido acético e o álcool amílico (LAPPE; HOFFMANN, 2012). Sua estrutura é apresentada na Figura 3.

Figura 3. Estrutura do acetato de amila



Fonte: NIST, 2025

Este éster é caracterizado por ser incolor e ter um persistente odor de banana (CENTERS FOR DISEASE CONTROL AND PREVENTION, 2019), apresentando baixas solubilidade e volatilidade e alta miscibilidade em compostos orgânicos. De forma semelhante ao acetato de etila, apresenta baixa toxicidade e é inflamável (KIRK-OTHMER, 2000; KIRK-OTHMER, 2012). A Tabela 2 traz algumas de suas propriedades físicas.

Tabela 2. Propriedades físicas do acetato de amila

Propriedade	Valor
Massa Molar (g/mol)	130,18
Ponto de Ebulição (°C)	149,25
Ponto de Fusão (°C)	-70,8
Densidade (g/cm ³ a 20°C)	0,876
Índice de Refração	1,4023

Fonte: Adaptado de RIEMENSCHNEIDER; BOLT (2012)

Dentre as aplicações do acetato de amila, destaca-se o uso como flavorizante em alimentos e bebidas, tendo em vista sua capacidade de simular o sabor e aroma de banana. (KIRK-OTHMER, 2000; CENTERS FOR DISEASE CONTROL AND PREVENTION, 2019). Além disso, também pode ser usado como solvente em tintas, especialmente em sistemas baseados em nitrocelulose e em formulações de revestimentos e tintas para madeira, por conta de sua volatilidade controlada (KIRK-OTHMER, 2000; RIEMENSCHNEIDER; BOLT, 2012).

Por fim, é importante ressaltar que, do ponto de vista econômico, o Brasil ainda é, de acordo com o Comex Stat, dependente de importações na categoria “Outros ésteres do ácido

acético”, tendo importando em 2024 cerca de US\$ 26,6 milhões destes compostos.

2.3 Processo de Produção Industrial dos Ésteres

Nesta seção, serão abordados brevemente os processos industriais de obtenção dos acetatos de etila e amila.

2.3.1 Processo de Produção Industrial do Acetato de Etila

Tradicionalmente, o acetato de etila é obtido a partir da Esterificação de Fischer, na qual, sob condição de aquecimento, há a reação de uma quantidade de ácido acético com uma quantidade em excesso de etanol, formando, na presença de ácido sulfúrico como catalisador, acetato de etila como produto e água como subproduto (KIRK-OTHMER, 2012).

O processo pode ser realizado de maneira contínua ou descontínua, embora geralmente se use um reator do tipo CSTR (do inglês *Continuous Stirred Tank Reactor*, podendo ser traduzido como *Reator Contínuo de Tanque Agitado*). Após a reação, há um complexo processo de destilação fracionada, que se utiliza de ao menos três colunas, por conta da presença de um azeótropo triplo entre etanol, acetato de etila e água. Além disso, também há etapas de decantação e purificação, de modo a se obter, ao final do processo, um rendimento do éster de 95% (LE BERRE *et al.*, 2012; TAVAN; HOSSEINI, 2013).

Devido à complexidade do processo de separação tradicional, recentemente surgiram estudos propondo o uso de colunas extrativas para o processo de separação, usando o glicerol como agente de arraste (MUQEET *et al.*, 2022).

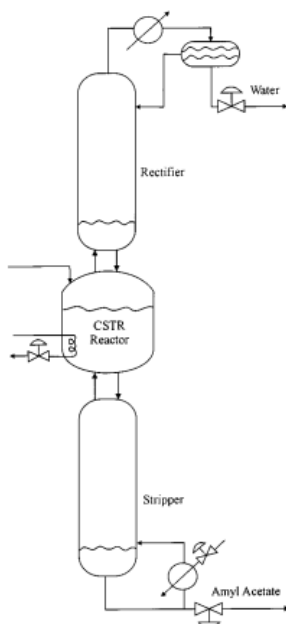
2.3.2 Processo de Produção Industrial do Acetato de Amila

De modo semelhante ao acetato de etila, o acetato de amila (que pode ser chamado acetato de pentila) é historicamente obtido através da Esterificação de Fischer, havendo a reação entre o ácido acético e o álcool amílico (também chamado 1-pentanol) em meio aquecido catalisado por ácido sulfúrico, na qual também se gera água como subproduto (apud LORENZO *et al.*, 2023).

Apesar do processo industrial tradicional envolver um sequenciamento de destilações por conta da complexa separação ocasionada pela presença de azeótropos, novos estudos sugerem abordagens alternativas de separação, tal como a destilação reativa (CHIANG *et al.*,

2002; CORREA, 2012). A Figura 4 traz um exemplo deste tipo de processo.

Figura 4. Reator acoplado à coluna de destilação



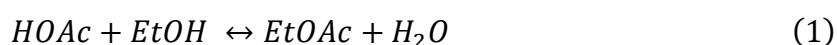
Fonte: Adaptado de Chiang *et al.* (2002)

2.4 Cinética das Reações

Conforme já abordado na Seção 2.2, os ésteres abordados neste trabalho são obtidos a partir de uma reação de esterificação entre um ácido carboxílico e um álcool. A seguir, serão apresentadas as equações químicas de obtenção de cada um destes compostos e as respectivas equações de cinética das reações.

2.4.1 Cinética de Reação do Acetato de Etila

A obtenção de acetato de etila (EtAc) como produto e água (H₂O) como subproduto a partir de ácido acético (HAc) e etanol (EtOH) por esterificação pode ser realizada em fase líquida sendo catalisada heterogeneamente pela resina Amberlyst 15. A reação é representada pela Equação (1) (apud CALVAR *et al.*, 2007).



A cinética desta reação foi estudada por Calvar *et al.* (2007) utilizando o modelo pseudohomogêneo de Pöpken *et al.* (2000) e o método UNIFAC (que será apresentado na seção

2.5.2), possibilitando obter a taxa de reação e as constantes cinéticas, representadas, respectivamente, pelas equações (2), (3) e (4).

$$r = k_1 a_{HAc} a_{EtOH} - k_{-1} a_{EtAc} a_{H_2O} \quad (2)$$

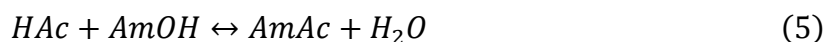
$$k_1(T) = 2,811 * 10^3 * \exp\left(\frac{-28490}{RT}\right) \quad (3)$$

$$k_{-1}(T) = 0,051 * 10^3 * \exp\left(\frac{-26700}{RT}\right) \quad (4)$$

Nestas equações, a taxa de reação r é dada em $\text{mol.s}^{-1}.\text{kg}^{-1}$, as constantes cinéticas k_1 e k_{-1} em $\text{mol.s}^{-1}.\text{kg}^{-1}$, a temperatura (T) em Kelvin (K) e constante universal dos gases (R) em $\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$. A atividade de cada componente (a_i) é calculada a partir do coeficiente de atividade ($a_i = \gamma_i \cdot x_i$), que é obtido por modelos termodinâmicos, apresentados na seção 2.5.2.

2.4.2 Cinética do Acetato de Amila

De acordo com Lee *et al.* (2000), a esterificação de ácido acético (HAc) e álcool amílico (AmOH) para síntese de acetato de amila (AmAc) como produto e água (H_2O) como subproduto pode ocorrer por catálise heterogênea em meio líquido através do uso da resina de troca iônica sólida Dowex 50Wx8-100 como catalisador. A reação é representada pela equação (5).



O mesmo estudo de Lee *et al.* (2000) investigou diferentes modelos cinéticos e, experimentalmente, obteve a melhor taxa de reação, apresentada pela equação (6).

$$-r = \frac{A_f * \exp\left(\frac{E_0}{RT}\right) * \left(a_{HAc} a_{AmOH} - \frac{A_r}{A_f} * a_{AmAc} a_{H_2O}^\alpha\right)}{\left(1 + K_{AmOH} a_{AmOH} + K_{H_2O} a_{H_2O}^\alpha\right)^2} \quad (6)$$

Nesta equação, a taxa de reação ($-r$) é dada em $\text{mol.min}^{-1}.\text{kg}^{-1}$ e a temperatura (T) é em K. A atividade de cada componente (a_i) é calculada a partir do coeficiente de atividade ($a_i =$

$\gamma_i \cdot x_i$), que é obtido por modelos termodinâmicos, apresentados na seção 2.5.2. Os demais parâmetros são apresentados na Tabela 3.

Tabela 3. Parâmetros cinéticos da reação de esterificação para obtenção do acetato de amila

Parâmetro	Valor
A_f (mol.min ⁻¹ .kg ⁻¹)	1,2914 * 10 ⁸
A_s (mol.min ⁻¹ .kg ⁻¹)	1,6143 * 10 ⁸
E_0 (kJ/mol)	46,411
K_{AmOH}	0,820
K_{H2O}	9,107
α (empírico)	3

Fonte: Adaptado de Lee *et al.* (2000)

2.5 Ferramenta de Simulação

Os simuladores de processos consistem em programas computacionais que utilizam modelos matemáticos para representar, analisar e prever o comportamento de sistemas de engenharia química, permitindo modelar e resolver, de forma integrada, as equações que descrevem os fenômenos físicos, químicos e operacionais envolvidos em um processo, tanto em regime permanente (estado estacionário) quanto em regime transiente (dinâmico). Tratam-se de ferramentas de grande utilidade, pois possibilitam a análise de alternativas e previsão de problemas sem a implementação física da planta, trazem economia de tempo e recursos, são importantes para a segurança ao colaborar com a análise de riscos e são essenciais no desenvolvimento de sistemas de controle (LUYBEN, 1996; SINNOTT, 2005).

2.5.1 COCO Simulator

O *COCO Simulator* é um ambiente de simulação de estado gratuito e compatível com CAPE-OPEN, que consiste nos seguintes componentes (COCO SIMULATOR, 2025):

- a) COFE, que se trata da interface intuitiva de criação de fluxogramas, na qual a simulação será configurada e executada;
- b) TEA, componente com banco de dados de produtos químicos e métodos de cálculos de propriedades, fornecendo as opções de escolha dos modelos termodinâmicos que serão usados;
- c) CUSCOUS, o qual fornece as operações unitárias e equipamentos que serão simulados;
- d) CORN, pacote que facilita a especificação de qualquer tipo de reação cinética ou de

equilíbrio de reação.

Convém ressaltar que, apesar das várias possibilidades de processos que podem ser simuladas no *COCO*, este simulador, por conta de sua gratuidade, apresenta uma base de dados e métodos de modelagem relativamente restrita em comparação a softwares pagos.

Além disso, integrado ao *COCO*, pode ser utilizado o *ChemSep*, programa que realiza cálculos de processos de separação de múltiplos componentes, integrando flash, o modelo clássico de coluna em estágio de equilíbrio e um modelo de coluna baseado em taxa (*COCO SIMULATOR*, 2025)

2.5.2 Modelos Termodinâmicos

Em um processo de simulação, os modelos termodinâmicos são fundamentais, pois estão diretamente envolvidos em cálculos como do equilíbrio líquido-vapor, estimativas de entalpias, calor específico e densidades, fechamento de balanços de massa e energia, dentre outros aspectos. O uso de modelos termodinâmicos inadequados e a falta de dados confiáveis pode comprometer a simulação, gerando modelagens com erros significativos e consequentes previsões incorretas. Nota-se, assim, que a qualidade dos resultados é dependente da qualidade do simulador utilizado, de modo que simuladores mais frágeis e com bases de dados mais modestas tendem a trazer simulações menos precisas. (LUYBEN, 1996; SINNOTT, 2005).

Para os compostos em análise no presente trabalho, considerando que os processos de produção de acetato de etila e acetato de amila envolvem compostos fortemente polares e ocorrem a baixas pressões, o modelo termodinâmico mais adequado é o NRTL (*Non-Random Two Liquid*), o qual apresenta melhor desempenho no cálculo do coeficiente de atividade para misturas com grande desvio de idealidade, introduzindo um parâmetro de não idealidade para melhorar o ajuste (CARLSON, 1996; LUYBEN, 1996; SINNOTT, 2005).

No entanto, o NRTL é um modelo termodinâmico não preditivo, ou seja, que depende de dados experimentais para ser usado. Para a síntese do acetato de amila, Lee *et al.* trazem os parâmetros de interação binários para os quatro compostos presentes na equação (1), abordada na seção 2.4.1. Esses parâmetros são apresentados na Tabela 4 (nesta tabela, os compostos são representados por números: 1 para o ácido acético, 2 para o álcool amílico, 3 para o acetato de amila e 4 para água).

Tabela 4. Parâmetros binários para o processo de produção de acetato de amila

(i,j)	A_{ij} (K)	A_{ji} (K)	α_{ij}
(1,2)	-51,55	117,13	0,47
(1,3)	-8,82	58,55	0,47
(1,4)	80,90	3,01	0,47
(2,3)	-112,18	238,68	0,3
(2,4)	13,62	627,91	0,3
(3,4)	24,51	377,02	0,2

Fonte: Adaptado de Lee *et al.* (2000)

Simuladores como o *COCO*, no entanto, não trazem os parâmetros de interação binários para este modelo. Dessa forma, quando estes parâmetros não são encontrados na literatura, impõe-se o uso do modelo termodinâmico UNIFAC VLE. Trata-se de um modelo preditivo, ou seja, que é capaz de calcular os coeficientes de atividade com base apenas da interação entre grupos funcionais, mas de menor precisão (CARLSON, 1996; LUYBEN, 1996; SINNOTT, 2005).

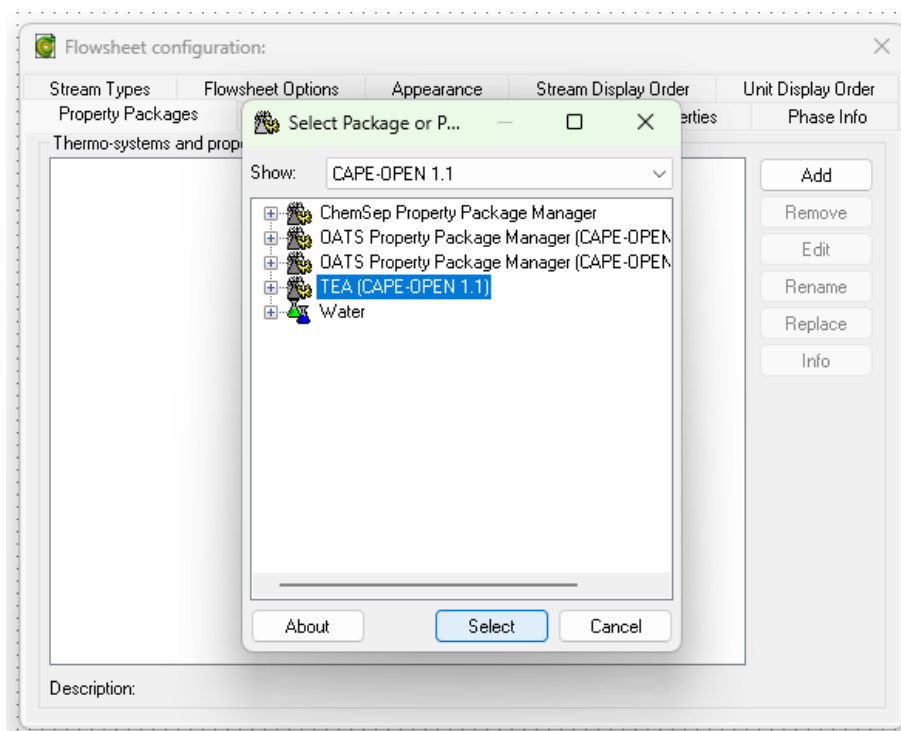
3 METODOLOGIA

O trabalho se iniciou com uma revisão bibliográfica, apresentada em detalhes na Seção 2, através da qual se obteve informações sobre o conceito de biorrefinaria e o caminho adotado para tentar obtê-la: os ésteres acetato de etila e amila, seus processos de produção, as cinéticas de reação, os modelos termodinâmicos (NRTL e UNIFAC VLE), e simuladores de processo. Após esta etapa, foram realizadas simulações dos processos de produção para diferentes configurações (serão abordadas em detalhes na seção 4). Para isso, foi utilizado o *COCO Simulator*, escolhido por conta de sua gratuidade e livre acesso.

3.1 Pacote de Propriedades Termodinâmicas

Para a execução da simulação no *COCO* é necessário, antes de mais nada, selecionar o pacote de propriedades termodinâmicas. Para isso, clica-se em *Flowsheet*, seguido por *Property Packages* e *Add*. Neste trabalho, optou-se pelo TEA (CAPE-OPEN 1.1). Então, clica-se em *Select*. A Figura 5 ilustra a situação.

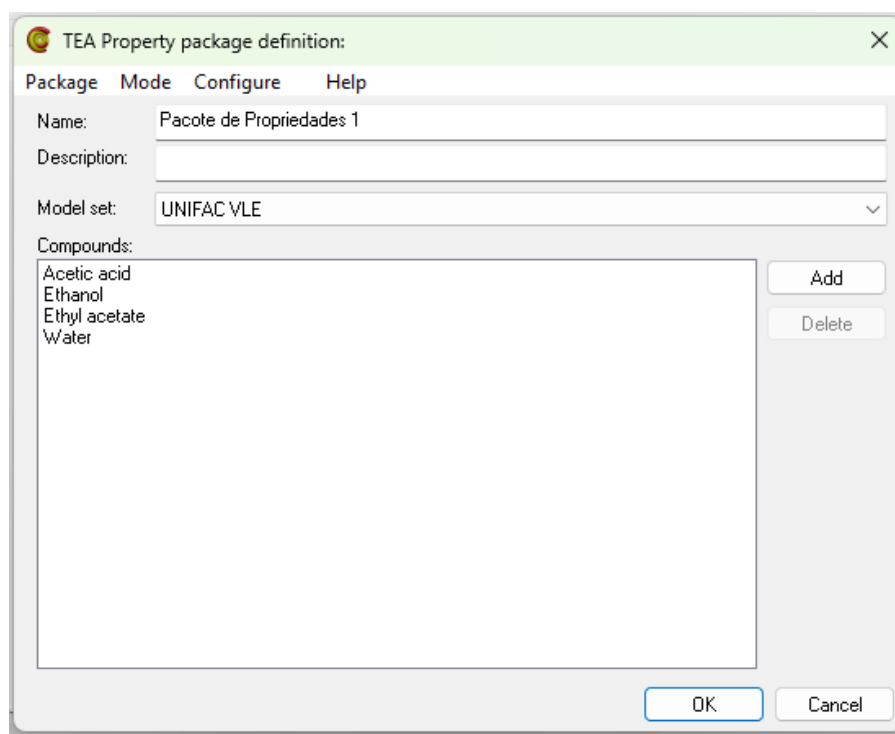
Figura 5. Seleção do pacote de propriedades



Fonte: Autor (2025)

Após a seleção do pacote, é necessário incluir as substâncias que serão parte da simulação. Para isso, ainda na aba *Property Packages*, clica-se no novo pacote criado. Isto abrirá a janela *TEA Property package definition*, na qual deve-se editar o nome do pacote, escolher-se o pacote termodinâmico e adicionar os componentes. A Figura 6 traz um exemplo para ilustrar a situação, no qual são escolhidos os compostos para a obtenção do acetato de etila e se define o uso do modelo UNIFAC VLE.

Figura 6. Adição dos compostos ao pacote de propriedades



Fonte: Autor (2025)

É importante salientar que, para as simulações contendo apenas os compostos presentes na Tabela 4 (trazida na seção 2.5.1), foi usado o modelo NRTL, dada a disponibilidade dos parâmetros de interação binária. Para as demais simulações, não foram encontrados os parâmetros de interação, de modo que se utilizou o modelo preditivo UNIFAC VLE.

3.2 Correntes de Entrada

Ajustado o pacote de propriedades, foi imprescindível a configuração das correntes de entrada. Para isso, segue-se o caminho *Insert > Stream* e então se desenha a corrente no fluxograma. Após isso, clica-se na corrente, o que abre a uma nova janela, na qual devem ser atribuídos os parâmetros de pressão, temperatura, frações molares e fluxo. Também é possível

alterar as unidades de medidas. A Figura 7 traz um exemplo com os reagentes do processo do acetato de etila.

Figura 7. Configuração da corrente de entrada

name	1	unit
▶ Stream		
▶ Connections		
▼ Overall		
pressure	1	atm
temperature	373	K
mole fraction [Acetic acid]	0.5	
mole fraction [Ethanol]	0.5	
mole fraction [Ethyl acetate]	0	
mole fraction [Water]	0	
flow	10	kmol / h
MW	0.0530602	kg / mol
▶ Compound flows		
▶ Phase Fractions		
▶ Vapor composition		
▶ Liquid composition		
▶ Overall properties		
▶ Vapor properties		
▶ Liquid properties		

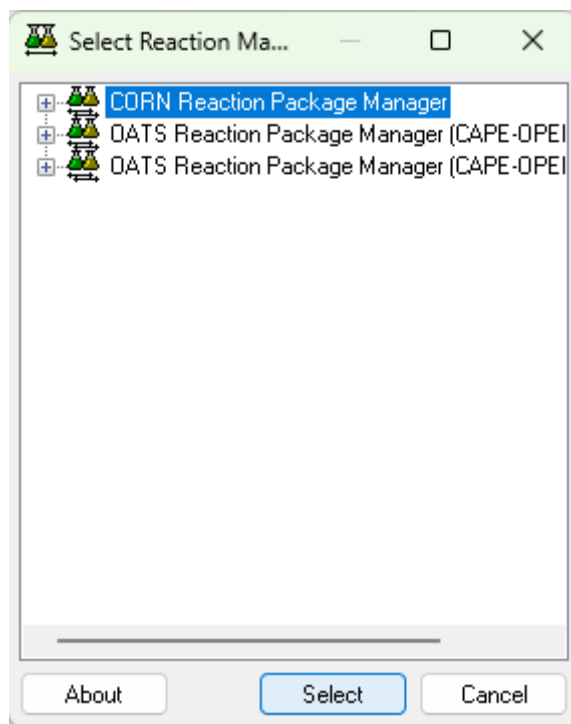
Fonte: Autor (2025)

3.3 Reatores

Para a síntese dos acetatos de etila e amila, faz-se necessário o uso dos reatores, nos quais ocorrem as reações de esterificação.

3.3.1 Pacote de Reações

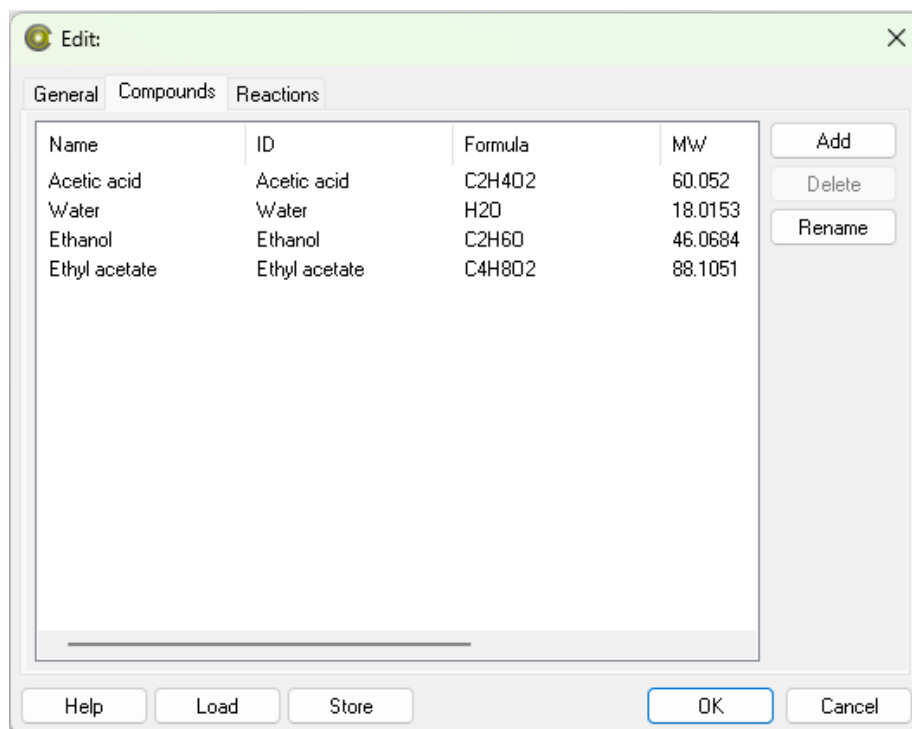
Primeiramente, é fundamental configurar o pacote de reações com os compostos, equação química e cinética das reações. Para isso, segue-se o caminho *Flowsheet > Configure > Reaction Package > Add*. Então, é selecionado o pacote *CORN Reaction Package Manager*, conforme representado na Figura 8.

Figura 8. Seleção do pacote de reações

Fonte: Autor (2025)

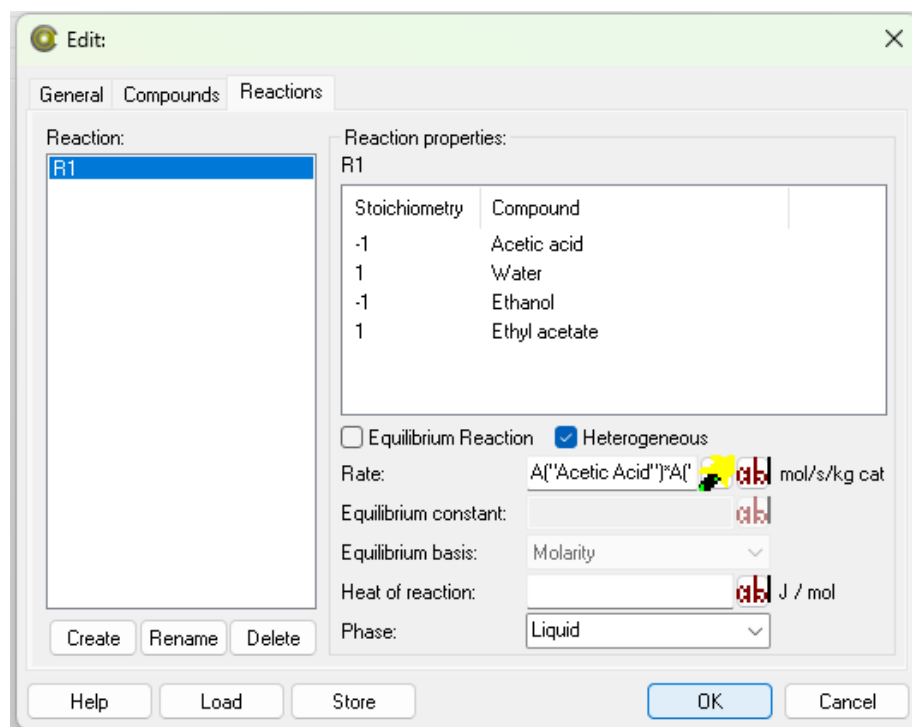
Na sequência, clica-se no novo pacote de reações para editá-lo. Na aba *Compounds*, clicando-se em *Add*, são adicionados os compostos que farão parte da reação, enquanto na aba *Reactions* cria-se a reação (botão *Create*), inserem-se os coeficientes estequiométricos, seleciona-se o tipo e fase da reação e se adiciona a taxa de reação. Exemplos de cada uma das abas são apresentados pelas figuras 9 e 10.

Figura 9. Adição dos compostos ao pacote de reações



Fonte: Autor (2025)

Figura 10. Configuração da reação no pacote de reações



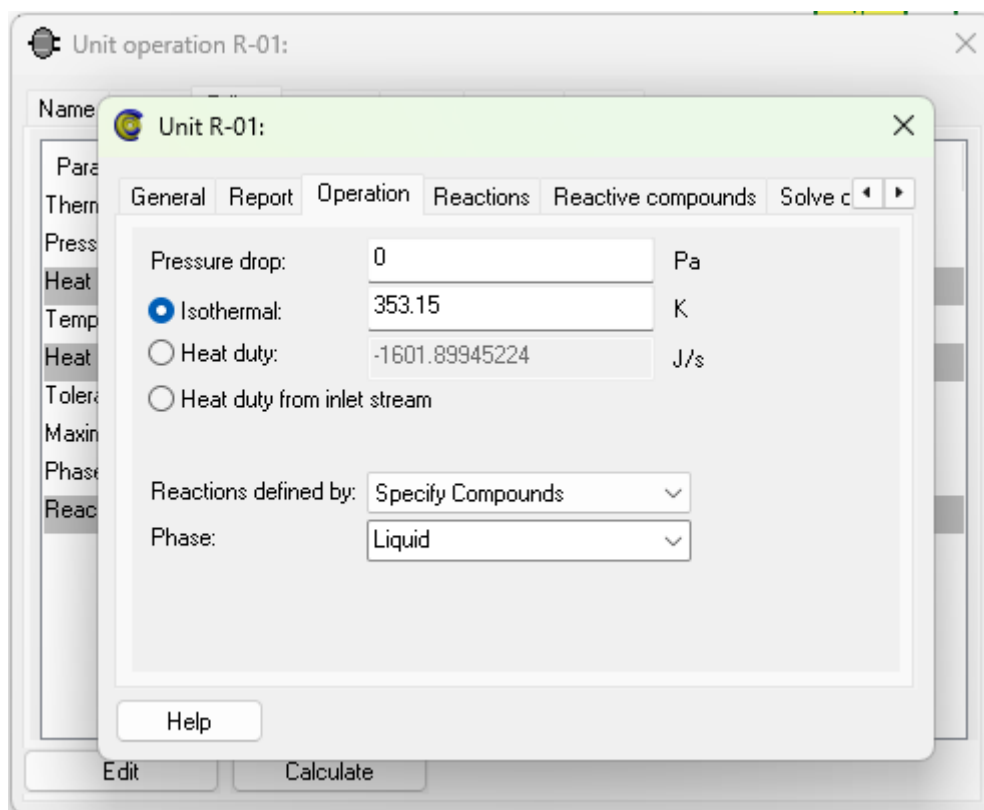
Fonte: Autor (2025)

3.3.2 Reator de Gibbs

Antes da simulação com os reatores cinéticos, utilizou-se um Reator de Gibbs, de modo a se avaliar os limites termodinâmicos das reações e as máximas conversões possíveis. Para adicioná-la ao fluxograma, deve-se clicar na aba *Insert* e, em seguida, *Unit Operation*, abrindo-se uma janela, onde se deve, em *Reactors*, selecionar *GibbsReactor*. Com isso, plota-se o reator na tela e conectam-se as correntes de entrada e saída.

Na sequência, para fazer as configurações, clica-se no reator e, na janela aberta, clica-se em *Edit* para abrir uma nova aba. Nela, segue-se para a seção *Operation*, onde é possível configurar parâmetros como a queda de pressão e a carga térmica, além de determinar a fase da reação. A Figura 11 ilustra essa situação.

Figura 11. Configuração de operação do Reator de Gibbs



Fonte: Autor (2025)

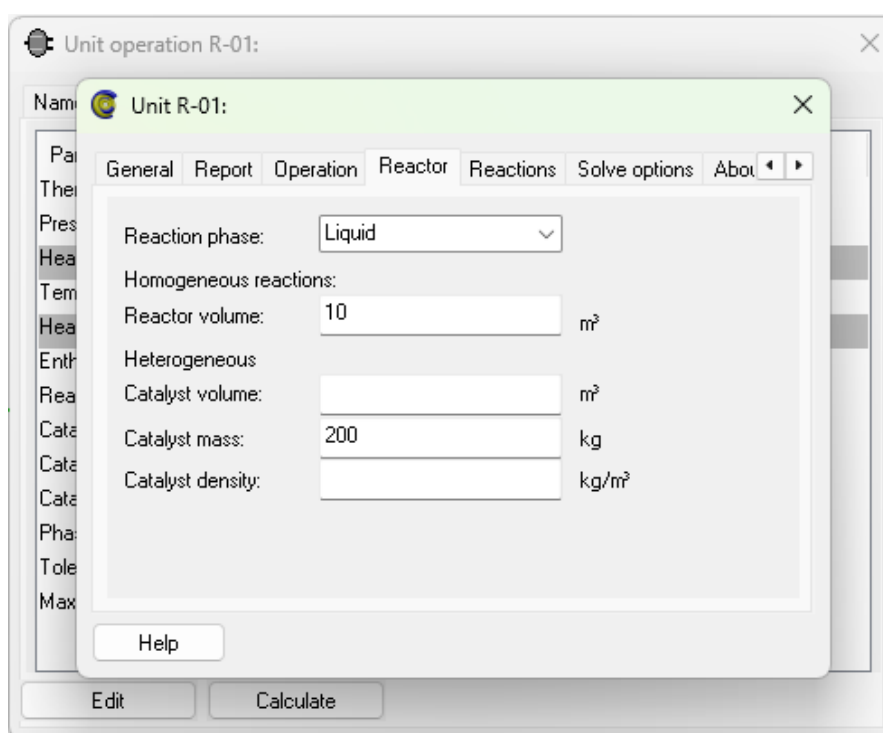
3.3.3 Reator CSTR

Após os experimentos com o Reator de Gibbs, usou-se o Reator CSTR (*Continuous Stirred Tank Reactor*, podendo ser traduzido como *Reator Contínuo de Tanque Agitado*) que,

como o próprio nome sugere, opera de maneira contínua em um tanque agitado. Para adicioná-lo ao fluxograma, segue-se o caminho *Insert > Unit Operation > Reactors > CSTR > Select*. Por fim, plota-se o equipamento na tela.

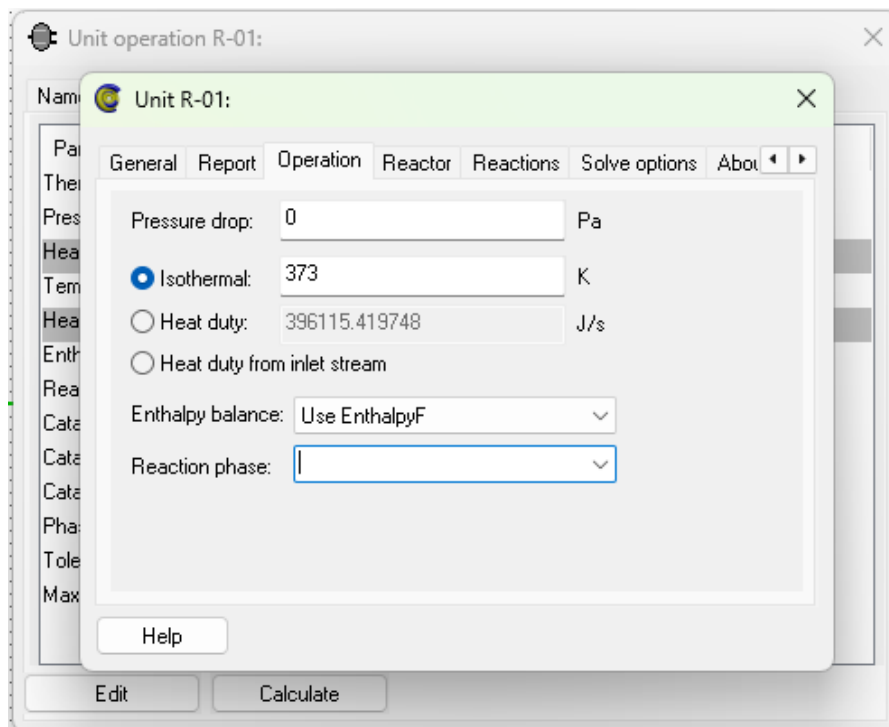
Na sequência, deve-se configurar a operação unitária. Para isso, deve-se clicar sobre o reator, e, após a abertura da janela, segue-se para o botão *Edit*. Na nova aba, a seção *Reactor* ajusta parâmetros referentes ao reator (fase da reação, volume e quantidade de catalisador), enquanto a seção *Operation* regula a queda de pressão, temperatura e balanço de entalpia da reação. As Figuras 12 e 13 mostram um exemplo destes ajustes.

Figura 12. Configuração de reator para o CSTR



Fonte: Autor (2025)

Figura 13. Configuração de operação do reator CSTR



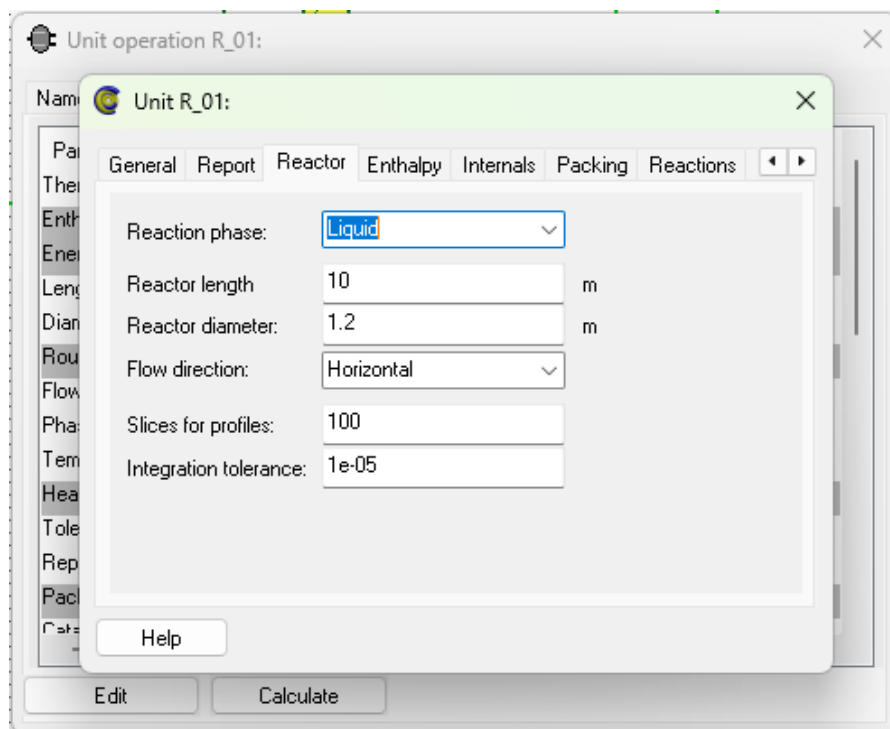
Fonte: Autor (2025)

3.3.4 Reator PBR

Como alternativa ao CSTR, também foram realizadas simulações usando o reator PBR (*Packed Bed Reactor*, podendo ser traduzido como *Reator de Leito Fixo*), que consiste em um reator tubular preenchido com catalisador. Para adicioná-lo ao fluxograma, segue-se o caminho *Insert > Unit Operation > Reactors > PFR > Select*. Por fim, plota-se o equipamento na tela.

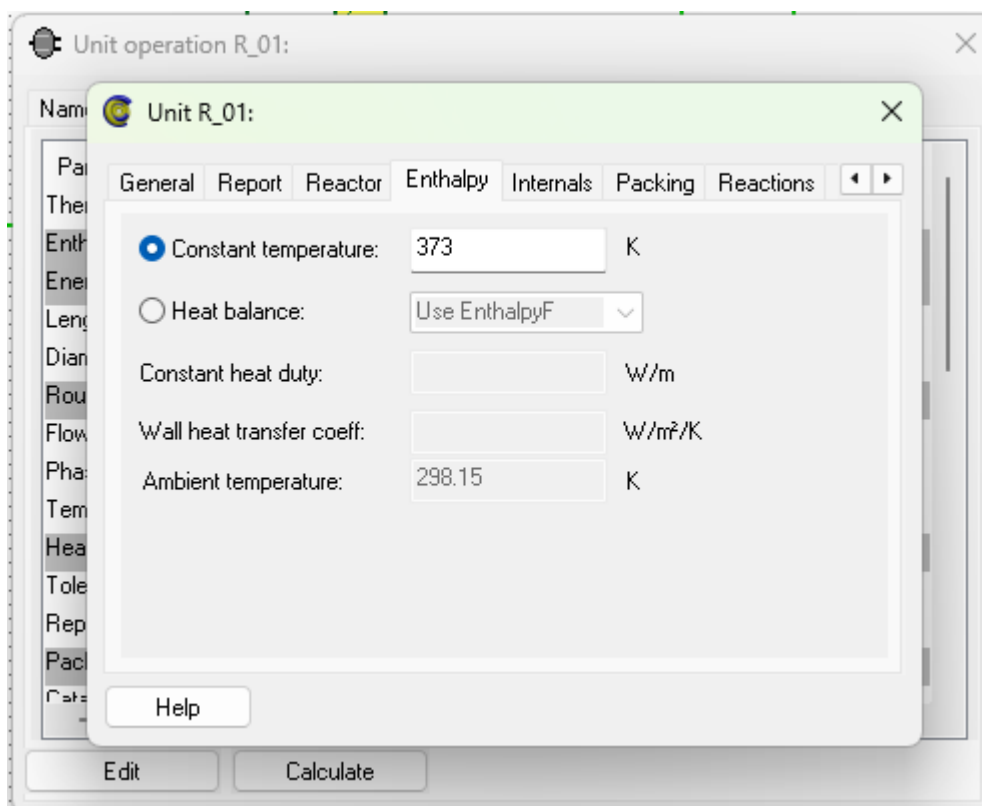
Em seguida, a operação unitária é configurada. Clica-se sobre o equipamento e, na nova janela, seleciona-se o botão *Edit*. Na nova aba, a seção *Enthalpy* ajusta a temperatura e o balanço de calor, enquanto a seção *Reactor* configura parâmetros relativos ao reator (fase da reação, dimensões e fluxo de direção). Por fim, é importante adequar a seção *Packing*, de modo a escolher a opção *Packed Bed* para torná-lo um PBR. Os parâmetros do catalisador devem ser ajustados. As Figuras 14, 15 e 16 ilustram exemplos para cada uma das três seções.

Figura 14. Configuração de reator para o PBR



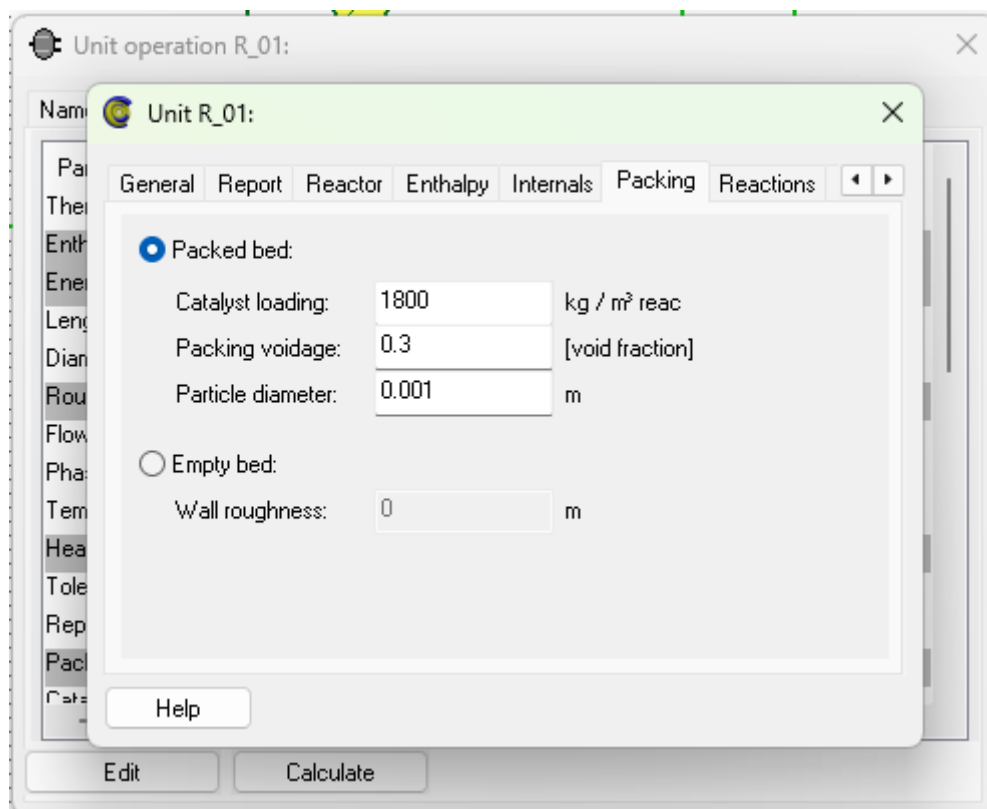
Fonte: Autor (2025)

Figura 15. Configuração de entalpia para o PBR



Fonte: Autor (2025)

Figura 16. Configuração de leito para o PBR



Fonte: Autor (2025)

3.4 Destilação

Após a etapa de reação, o processo de destilação é fundamental para a separação dos componentes e purificação dos produtos de interesse. No *COCO Simulator*, esta etapa é configurada através do *ChemSep*.

3.4.1 Destilação Fracionada

Inicialmente, foram simuladas destilações fracionadas, buscando separar os compostos por diferença de volatilidade. Para inserir a coluna, deve-se seguir o caminho *Insert > Unit Operation > Separators > ChemSep Column/Flash > Select* e então plotar a coluna no fluxograma e conectar as correntes de entrada e saída.

Na sequência, clica-se sobre a coluna e, na janela aberta, acessa-se o botão *Edit* para que o *ChemSep* seja aberto. Então, encaminha-se para a seção *Operation*, na qual se seleciona os tipos de simulação (*Equilibrium column*) e operação (*Simple Distillation*), as características do condensador e refeedor, o número de estágios e os estágios de alimentação. Em seguida,

acessa-se a seção *Pressures* para configurar as pressões da coluna, do condensador e de topo. Por fim, encaminha-se para a seção *Column specs*, na qual são ajustas as especificações de topo e fundo da coluna. As figuras 17, 18 e 19 ilustram um exemplo destas configurações.

Figura 17. Configuração de operação para a destilação fracionada

Fonte: Autor (2025)

Figura 18. Configuração de pressão para a destilação fracionada

Fonte: Autor (2025)

Figura 19. Configuração de especificidades da coluna para a destilação fracionada

Column Product Specifications

Top product name: Top Condenser duty name: Qcondenser

Top specification: Reflux ratio = 3.00000 (-)

Bottom product name: Bottom Reboiler duty name: Qreboiler

Bottom specification: Fraction of combined feeds recovered = 0.350000 (-)

Product Guesses (optional)

Use guesses for initialization Reset

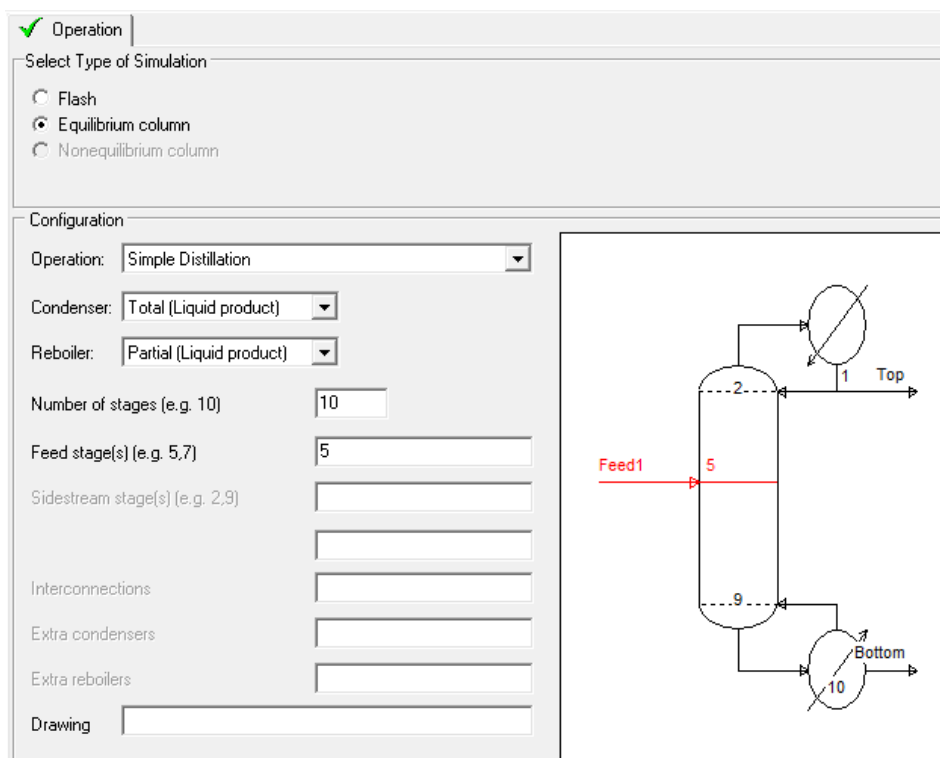
Add variable to monitor

Fonte: Autor (2025)

3.4.2 Destilação Extrativa

Como alternativa às destilações fracionadas comuns, também foram simuladas destilações extrativas, nas quais um agente entrante é acrescido para gerar alteração das volatilidades relativas e assim aprimorar o processo de separação. O processo de plotagem desta operação unitária e acesso ao *ChemSep* para configuração é idêntico ao descrito para a destilação fracionada na seção 3.4.1. Todavia, na seção *Operation*, o tipo de operação deve ser alterado de *Simple Distillation* para *Extractive Distillation*, conforme ilustrado pelo exemplo da Figura 20 a seguir.

Figura 20. Configuração de operação para a destilação extrativa



Fonte: Autor (2025)

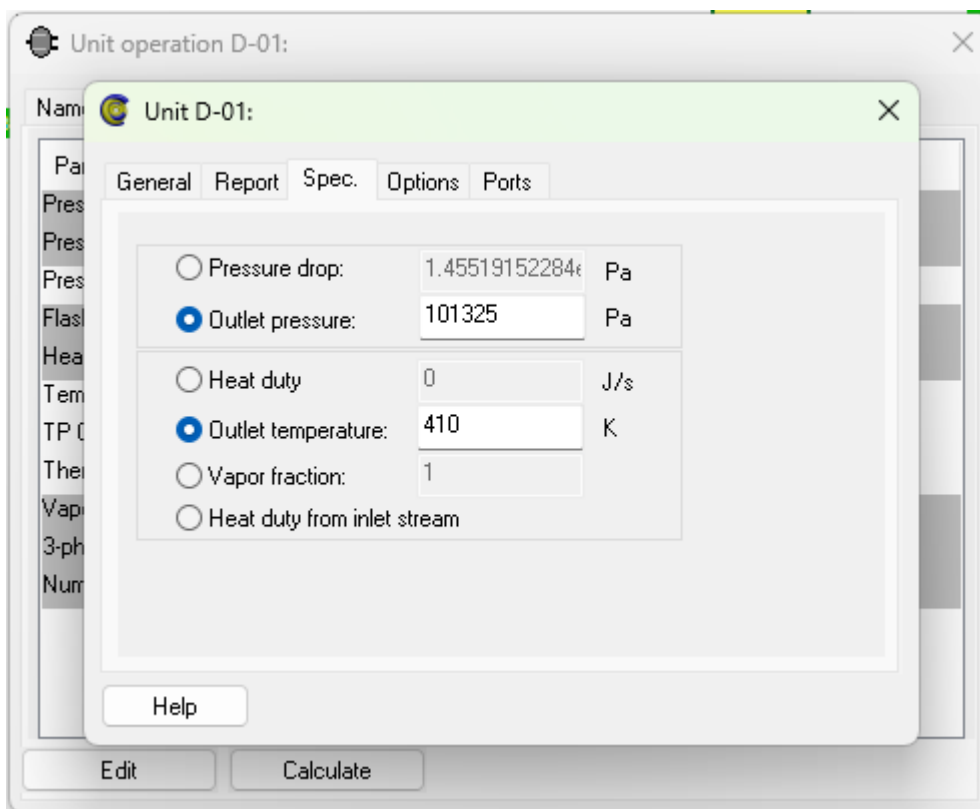
Para as seções *Pressures* e *Columns specs*, o procedimento é idêntico ao especificado na seção 3.4.1.

3.4.3 Destilação Flash

Por fim, um outro método de destilação simulado foi o *Flash*, que consiste num processo no qual há a vaporização parcial de uma mistura líquida através da redução de pressão, separando as fases vapor e líquido em equilíbrio termodinâmico. Para inserir este equipamento no fluxograma, deve-se seguir o caminho *Insert > Unit Operation > Separator > Flash > Select* e então plotá-lo na tela, conectando as correntes de entrada e saída.

Em seguida, clica-se na operação unitária para acessar a janela de edição e no botão *Edit*. Na nova aba, a seção *Spec.* ajusta a variação de pressão e de calor. A Figura 21 ilustra um exemplo.

Figura 21. Configuração de especificações para o *flash*

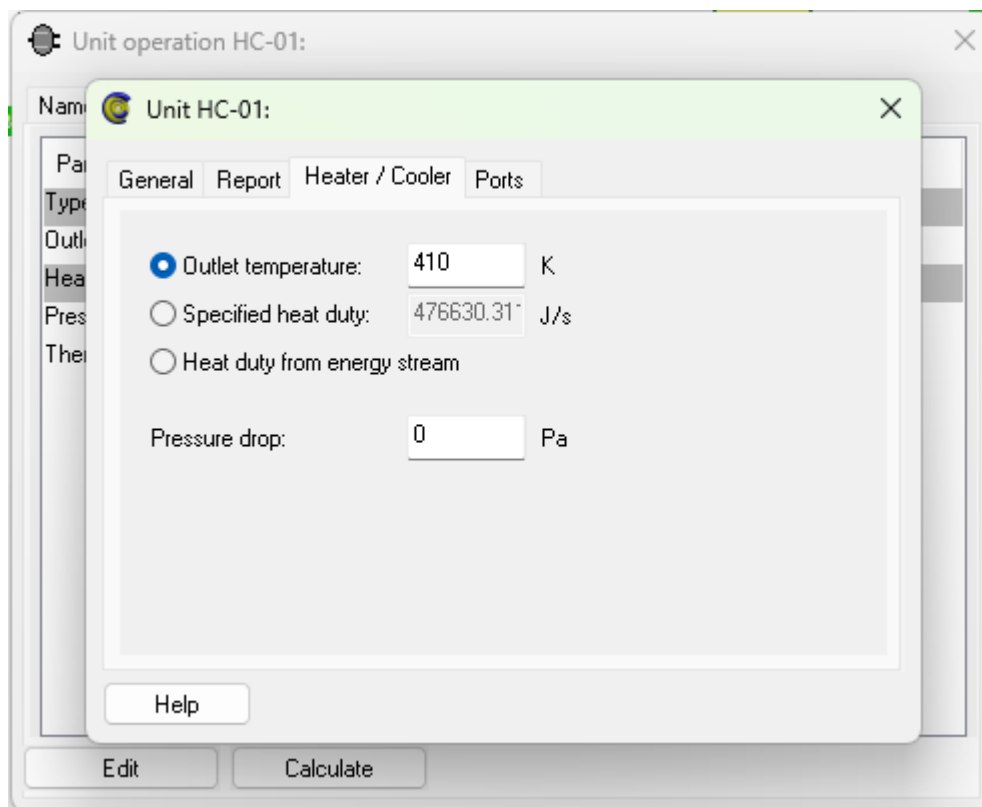


Fonte: Autor (2025)

3.5 Trocadores de Calor

Neste trabalho, também foram necessários trocadores de calor, de modo a ajustar a temperatura das correntes antes da entrada ou após a saída das operações unitárias. Dessa forma, foram utilizados *HeatCoolers*, os quais simulam o efeito de um trocador de calor simplificado. Para inserir este equipamento no fluxograma, deve-se seguir o caminho *Insert > Unit Operation > Heaters, Coolers & Heat exchangers > HeatCooler > Select* e então plotá-lo e conectá-lo às correntes de entrada e saída.

Na sequência, clica-se no equipamento para configurá-lo e, na nova janela, segue-se até *Edit*. Com abertura da aba de edição, acessa-se a seção *Heater / Cooler*, na qual são ajustadas as especificações da troca de calor e queda de pressão. A Figura 22 ilustra um exemplo de configuração nesta seção.

Figura 22. Configuração de especificações para o *HeatCooler*

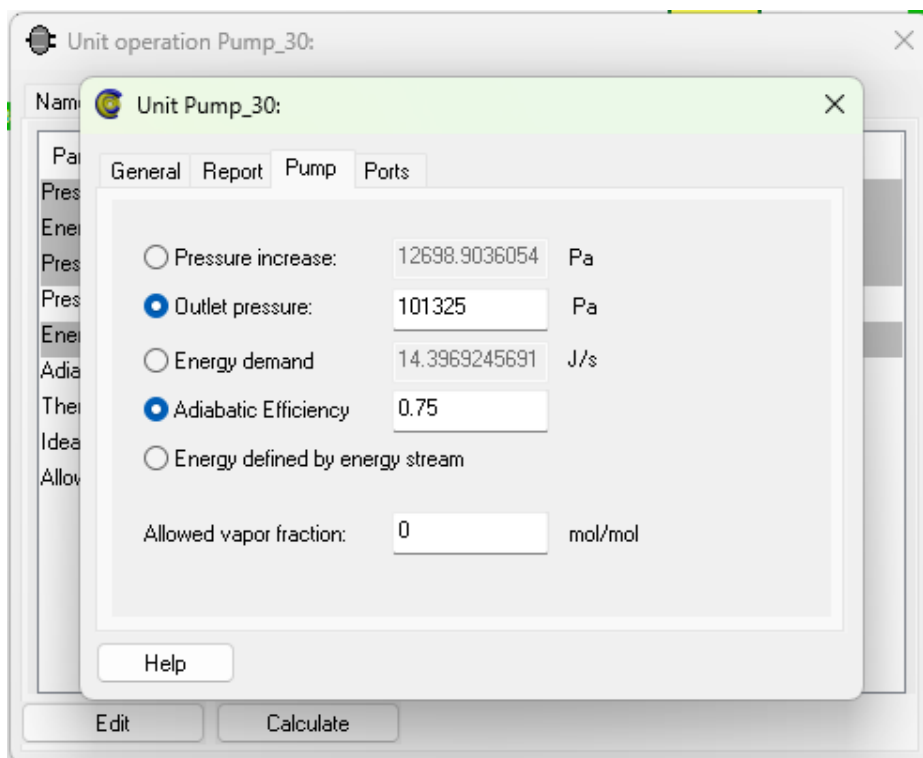
Fonte: Autor (2025)

3.6 Bombas

Por conta da queda de pressão em reatores PBR, também foram usadas na simulação bombas centrífugas idealizadas, o modelo simples de bomba trazido pelo simulador. Para inseri-la, segue-se o caminho *Insert > Unit Operation > Pumps & Compressors > Pump > Select* para então a plotar no fluxograma.

Em seguida, clica-se no equipamento e depois no botão *Edit* para configurá-lo. Na janela de edição, é acessada a seção *Pump*, na qual se configura a pressão (aumento ou pressão de saída), a questão energética (demanda de energia, eficiência adiabática ou energia definida pela corrente energética) e a fração de vapor permitida. A Figura 23 ilustra um exemplo.

Figura 23. Configuração de especificações para a bomba

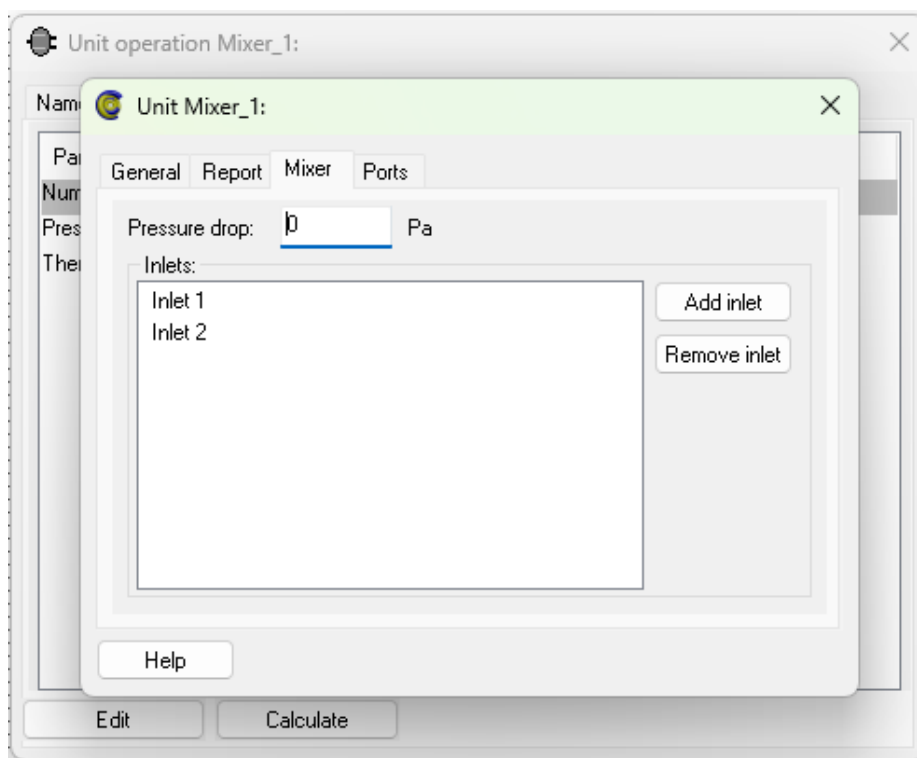


Fonte: Autor (2025)

3.7 Mixers

Por fim, também houve o uso de *mixers* para situações com reciclo, que precisava se unir às correntes de entrada. Para inseri-lo, segue-se o caminho *Insert > Unit Operation > Mixers & Splitters > Mixer > Select* para então plotá-lo no fluxograma.

Na sequência, clica-se sobre o equipamento e depois no botão *Edit* para configurá-lo. Na janela de edição, na aba *Mixer*, determina-se o número de entradas (por meio das opções *Add Inlet* e *Remove Inlet*) e a queda de pressão. A Figura 24 ilustra um exemplo.

Figura 24. Configuração das Especificações para o *mixer*

Fonte: Autor (2025)

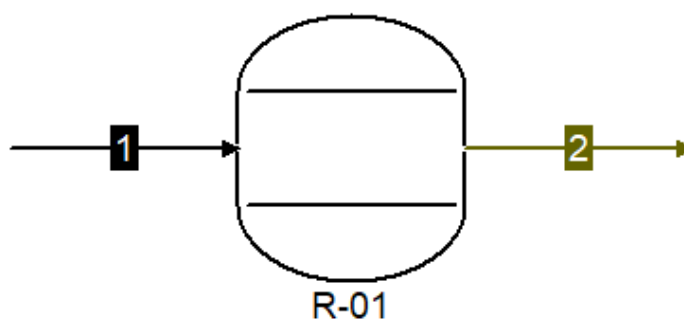
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Nesta seção, são apresentadas e discutidas as simulações realizadas e os resultados obtidos.

4.1 Simulações no Reator de Gibbs

Antes das simulações das plantas completas, como forma de avaliar a conversão de equilíbrio, realizou-se a simulação das reações em um Reator de Gibbs para diferentes temperaturas. A Figura 25 apresenta o simples fluxograma desta simulação.

Figura 25. Fluxograma da reação em Reator de Gibbs



Fonte: Autor (2025)

Primeiramente, foram operadoras quatro simulações para a reação de obtenção do acetato de etila, com vazão de 10 mol/s e 1 atm de pressão. Nas duas primeiras, considerou-se frações molares estequiométricas para os componentes de entrada para as temperaturas 323 K e 353 K (de modo que a reação ocorra em fase líquida), enquanto as outras duas consideraram um excesso de etanol de 3:1 em termos molares nas mesmas temperaturas. Os resultados são apresentados pelas Tabelas 5, 6, 7 e 8:

Tabela 5. Resultados do Reator de Gibbs para o acetato de etila com correntes estequiométricas a 323K

Parâmetro	Corrente 1	Corrente 2
Pressão (atm)	1	1
Temperatura (K)	323	323
Fluxo (mol/s)	10	10
X_{HAc}	0,500	0,093
X_{EtOH}	0,500	0,093
X_{EtAc}	0	0,407
$X_{\text{H}_2\text{O}}$	0	0,407

Fonte: Autor (2025)

Tabela 6. Resultados do Reator de Gibbs para o acetato de etila com correntes estequiométricas a 343K

Parâmetro	Corrente 1	Corrente 2
Pressão (atm)	1	1
Temperatura (K)	343	343
Fluxo (mol/s)	10	10
X_{HAc}	0,500	0,102
X_{EtOH}	0,500	0,102
X_{EtAc}	0	0,398
X_{H2O}	0	0,398

Fonte: Autor (2025)

Tabela 7. Resultados do Reator de Gibbs para o acetato de etila com etanol em Excesso a 323K

Parâmetro	Corrente 1	Corrente 2
Pressão (atm)	1	1
Temperatura (K)	323	323
Fluxo (mol/s)	10	10
X_{HAc}	0,250	0,008
X_{EtOH}	0,750	0,508
X_{EtAc}	0,000	0,242
X_{H2O}	0,000	0,242

Fonte: Autor (2025)

Tabela 8. Resultados do Reator de Gibbs para o acetato de etila com etanol em excesso a 343K

Parâmetro	Corrente 1	Corrente 2
Pressão (atm)	1	1
Temperatura (K)	343	343
Fluxo (mol/s)	10	10
X_{HAc}	0,250	0,009
X_{EtOH}	0,750	0,509
X_{EtAc}	0,000	0,241
X_{H2O}	0,000	0,241

Fonte: Autor (2025)

Dessa forma, os resultados obtidos indicam que a conversão de equilíbrio para a obtenção do acetato de etila apresenta um leve comportamento exotérmico, visto que há um pequeno decréscimo nos valores à medida que a temperatura aumenta. Além disso, é perceptível a limitação termodinâmica, visto que as simulações usando excesso de etanol não são suficientes para consumir todo o ácido acético: no melhor dos casos estudados, a conversão é de 97% em termos do reagente limitante (Tabela 7).

De forma análoga, foram feitas quatro simulações para a síntese de acetato de amila com vazão de 10 mol/s e 1 atm de pressão. Nos dois primeiros testes, considerou-se frações molares estequiométricas para os componentes de entrada para as temperaturas 353 K e 383 K (de modo que a reação ocorra em fase líquida), enquanto as outras duas consideraram um excesso de álcool amílico de 3:1 em termos molares. Os resultados são apresentados pelas Tabelas 9, 10, 11 e 12:

Tabela 9. Resultados do Reator de Gibbs para o acetato de amila com correntes estequiométricas a 353K

Parâmetro	Corrente 1	Corrente 2
Pressão (atm)	1	1
Temperatura (K)	353	353
Fluxo (mol/s)	10	10
X_{HAc}	0,500	0,090
X_{EtOH}	0,500	0,090
X_{EtAc}	0	0,410
X_{H2O}	0	0,410

Fonte: Autor (2025)

Tabela 10. Resultados do Reator de Gibbs para o acetato de amila com correntes estequiométricas a 383K

Parâmetro	Corrente 1	Corrente 2
Pressão (atm)	1	1
Temperatura (K)	383	383
Fluxo (mol/s)	10	10
X_{HAc}	0,500	0,104
X_{EtOH}	0,500	0,104
X_{EtAc}	0	0,396
X_{H2O}	0	0,396

Fonte: Autor (2025)

Tabela 11. Resultados do Reator de Gibbs para o acetato de amila com álcool amílico em excesso a 353K

Parâmetro	Corrente 1	Corrente 2
Pressão (atm)	1	1
Temperatura (K)	353	353
Fluxo (mol/s)	10	10
X_{AmAc}	0,250	0,006
X_{AmOH}	0,750	0,506
X_{AmAc}	0,000	0,244
X_{H2O}	0,000	0,244

Fonte: Autor (2025)

Tabela 12. Resultados do Reator de Gibbs para o acetato de amila com álcool amílico em excesso a 383K

Parâmetro	Corrente 1	Corrente 2
Pressão (atm)	1	1
Temperatura (K)	383	383
Fluxo (mol/s)	10	10
X_{AmAc}	0,250	0,008
X_{AmOH}	0,750	0,508
X_{AmAc}	0,000	0,242
X_{H2O}	0,000	0,242

Fonte: Autor (2025)

Dessa forma, os resultados obtidos apontam que a conversão de equilíbrio para a obtenção do acetato de amila apresenta um sutil comportamento exotérmico, visto que há um pequeno decréscimo nos valores à medida que a temperatura aumenta. Além disso, é perceptível uma limitação termodinâmica, pois as simulações usando excesso de etanol não são suficientes para consumir todo o ácido acético: no melhor dos casos estudados, a conversão

é de 98% em termos do reagente limitante (Tabela 11).

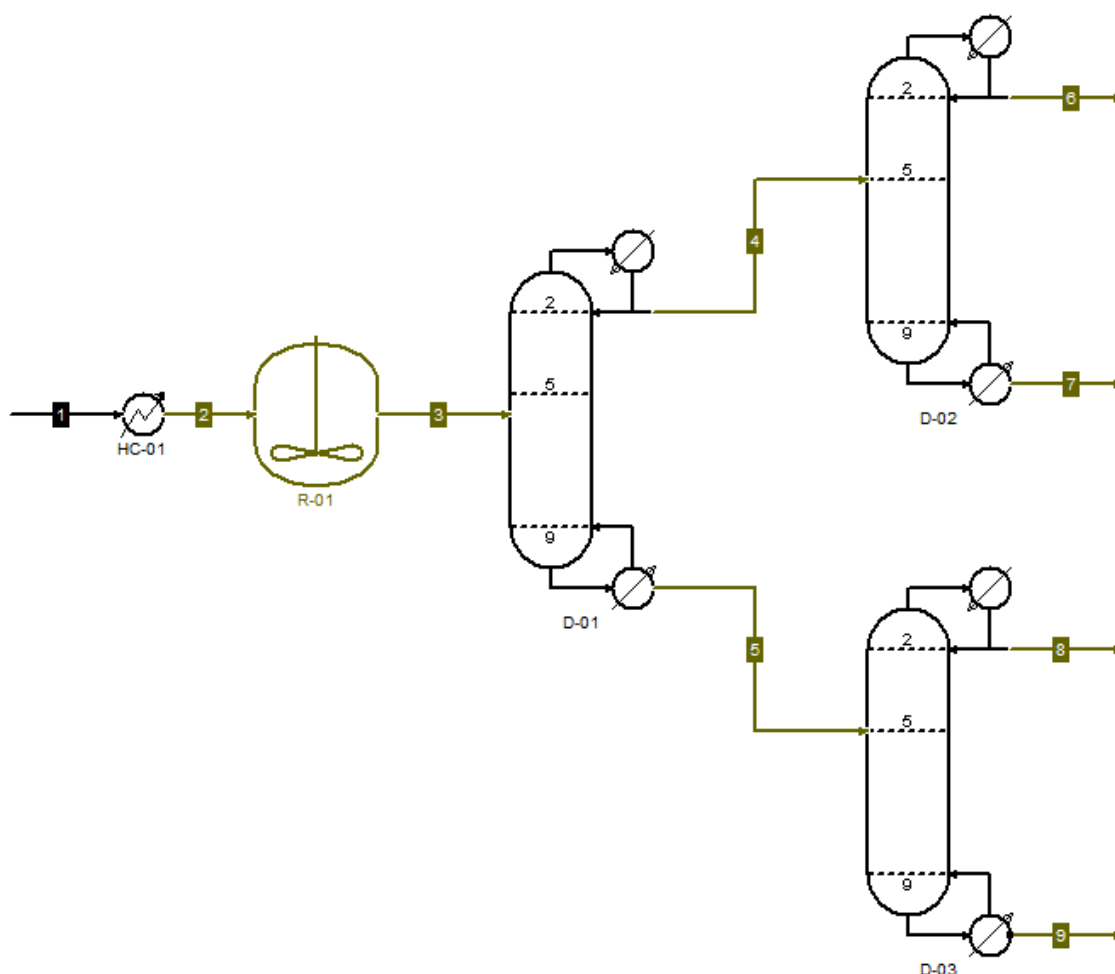
4.2 Simulações na Planta Multicomponente

Sob o contexto de biorrefinaria abordado nas seções 1 e 2 deste trabalho, o primeiro conjunto de simulações procurou produzir uma planta multicomponente, ou seja, uma planta que possa ser usada tanto na síntese de acetato de etila quanto de acetato de amila, buscando diversificar os compostos a ser sintetizados em uma usina sucroalcooleira. Nesta planta, os elementos chave são o reator e três colunas de destilação de 10 estágios. Em todos os casos, as correntes iniciais de alimentação foram de 10 mol/s. Ressalta-se também que se considerou dimensionamentos coerentes e compatíveis com uma usina que pretende se tornar uma biorrefinaria.

4.2.1 Simulações com Reator CSTR

Neste primeiro cenário, simulou-se a planta multicomponente usando-se o CSTR como reator. O fluxograma é apresentado pela Figura 26.

Figura 26. Fluxograma da planta multicomponente com Reator CSTR



Fonte: Autor (2025)

Em todas as simulações deste cenário, para os dois compostos, utilizou-se, para o reator R-01, 10 m³ de volume e 200 kg de catalisador (valor que leva em consideração a agitação presente neste tipo de equipamento) e pressão constante de 1 atm. As correntes entraram no trocador de calor sempre a 300K e não havia queda de pressão. Nas colunas de destilação, as pressões usadas também foram constantes de 1 atm.

4.2.1.1 Simulações com Reator CSTR para o Acetato de Etila

Realizou-se as duas primeiras simulações de produção de acetato de etila aplicando-se correntes de entrada estequiométricas (frações molares de 0,5 de ácido acético e etanol). Na primeira, a temperatura no reator foi de 323K e, na segunda, 343K (valores de modo que a reação ocorra em fase líquida). Em ambos os casos, para as três colunas de destilação de 10 estágios, a entrada ocorreu no estágio 5 e se usou razão de refluxo 3,0. No entanto, houve

diferentes especificações de fundo: para a D-01, determinou-se que 0,35 do fluxo de entrada seria preservado no fundo (visando a separar acetato de etila do ácido acético), enquanto para D-02 e D-03 esse valor foi de 0,5. Os resultados destas duas simulações são apresentados, respectivamente, pelas tabelas 13 e 14.

Tabela 13. Resultados da simulação para o acetato de etila na planta multicomponentes com reator CSTR a 323K e correntes estequiométricas

Parâmetros	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	C8	C9
Pressão (atm)	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Temperatura (K)	300,00	323,00	323,00	345,51	389,22	344,16	352,11	387,57	319,03
Fluxo (mol/s)	10,00	10,00	10,00	3,50	3,50	3,25	3,25	1,75	1,75
X _{HAc}	0,500	0,500	0,343	0,003	0,975	0	0,005	0,950	1,000
X _{EtOH}	0,500	0,500	0,343	0,527	0,002	0,397	0,657	0,004	0
X _{EtAc}	0	0	0,157	0,241	0	0,480	0,003	0	0
X _{H2O}	0	0	0,157	0,229	0,023	0,123	0,335	0,046	0

Fonte: Autor (2025)

Tabela 14. Resultados da simulação para o acetato de etila na planta multicomponentes com reator CSTR a 343K e correntes estequiométricas

Parâmetros	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	C8	C9
Pressão (atm)	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Temperatura (K)	300,00	343,00	343,00	344,78	381,86	343,96	348,07	376,68	391,01
Fluxo (mol/s)	10,00	10,00	10,00	3,50	3,50	3,25	3,25	1,75	1,75
X _{HAc}	0,500	0,500	0,294	0,002	0,834	0	0,004	0,700	1,000
X _{EtOH}	0,500	0,500	0,294	0,451	0,001	0,304	0,597	0,003	0
X _{EtAc}	0	0	0,206	0,318	0	0,534	0,100	0	0
X _{H2O}	0	0	0,206	0,229	0,164	0,161	0,298	0,328	0

Fonte: Autor (2025)

Os resultados apresentados nas tabelas 13 e 14 mostram que um aumento de temperatura gera maior conversão no reator, visto que a 323K a reação apresentou, em termos molares, 31% de conversão, enquanto a 343K o valor foi de 41%. Isto indica que o comportamento cinético endotérmico é preponderante em relação ao comportamento termodinâmico exotérmico observado na seção 4.1. Por conta disso, também se nota uma limitação cinética significativa, pois as conversões no equilíbrio para estas temperaturas estiveram na ordem de 80%. Além disso, salienta-se que, dado o melhor resultado cinético da temperatura 343K (já próxima da vaporização), este será o valor utilizado nas próximas simulações do acetato de etila.

Em termos de separação, os resultados também apontaram uma dificuldade significativa de separação do acetato de etila. Apesar da configuração da coluna D-01 possibilitar a saída integral do acetato de etila pelo topo, separando-o do acetato de etila que sai majoritariamente pelo fundo, a presença do azeótropo triplo acetato-etanol-água impede

uma separação satisfatória em D-02, obtendo-se apenas 53,4% de pureza do acetato de etila. De igual maneira, há dificuldades, também em D-03, de se recuperar etanol em altos valores de pureza para ser reutilizado em outras operações dentro de uma usina sucroalcooleira.

Diante das dificuldades apontadas nas duas primeiras simulações, foi realizada, ainda na mesma planta, uma terceira simulação para a síntese de acetato de etila, desta vez fazendo o uso do etanol como reagente em excesso (proporção de 3:1 em frações molares), levando em conta sua maior disponibilidade na usina e a tentativa de diminuir o ácido acético presente na corrente de saída do reator. A temperatura usada foi de 343K e todos os outros parâmetros foram idênticos às duas primeiras simulações. Os resultados são apresentados na Tabela 15.

Tabela 15. Resultados da simulação para o acetato de etila na planta multicomponentes com reator CSTR a 343K e etanol em excesso

Parâmetros	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	C8	C9
Pressão (atm)	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Temperatura (K)	300,00	343,00	343,00	345,88	359,01	344,39	351,41	351,60	369,87
Fluxo (mol/s)	10,00	10,00	10,00	3,50	3,50	3,25	3,25	1,75	1,75
X _{HAc}	0,250	0,250	0,107	0	0,307	0	0	0	0,611
X _{EtOH}	0,750	0,750	0,607	0,663	0,503	0,481	0,846	0,812	0,194
X _{EtAc}	0	0	0,143	0,219	0	0,435	0	0	0
X _{H2O}	0	0	0,143	0,117	0,189	0,083	0,151	0,185	0,194

Fonte: Autor (2025)

Os resultados trazidos pela Tabela 15 reforçam a limitação cinética nas condições de reação postas, visto que 43% do reagente limitante não é consumido, enquanto no reator de equilíbrio esse valor é de apenas 2%. Além disso, persistem os limites de separação do acetato de etila, que não consegue atingir um patamar maior que 43,5% de pureza em base molar.

4.2.1.2 Simulações com Reator CSTR para o Acetato de Amila

Realizou-se as duas primeiras simulações para a síntese do acetato de amila aplicando-se correntes de entrada estequiométricas (frações molares de 0,5 de ácido acético e álcool amílico). Na primeira, a temperatura no reator R-01 foi de 353K e, na segunda, 383K (valores de modo que a reação ocorra em fase líquida). Em ambos os casos, para as três colunas de destilação de 10 estágios, a entrada ocorreu no estágio 5 e usou razão de refluxo 3,0. No entanto, houve diferentes especificações de fundo: para a D-01, determinou-se que 0,65 do fluxo de entrada seria preservado no fundo (visando à saída do acetato de amila pelo fundo, separando-o da água), enquanto para D-02 e D-03 esse valor foi de 0,5. Os resultados destas duas simulações são apresentados, respectivamente, pelas tabelas 16 e 17.

Tabela 16. Resultados da simulação para o acetato de amila na planta multicomponentes com reator CSTR a 353K e correntes estequiométricas

Parâmetros	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	C8	C9
Pressão (atm)	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Temperatura (K)	300,00	353,00	353,00	378,34	404,21	373,83	387,20	398,83	410,98
Fluxo (mol/s)	10,00	10,00	10,00	3,50	6,50	1,75	1,75	3,25	3,25
X _{HAc}	0,500	0,500	0,328	0,440	0,268	0,105	0,775	0,514	0,022
X _{AmOH}	0,500	0,500	0,328	0,050	0,477	0,021	0,079	0,368	0,587
X _{AmAc}	0	0	0,172	0,018	0,255	0,012	0,025	0,118	0,392
X _{H2O}	0	0	0,172	0,491	0	0,862	0,121	0	0

Fonte: Autor (2025)

Tabela 17. Resultados da simulação para o acetato de amila na planta multicomponentes com reator CSTR a 383K e correntes estequiométricas

Parâmetros	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	C8	C9
Pressão (atm)	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Temperatura (K)	300,00	383,00	383,00	376,10	404,52	373,12	380,12	398,88	411,79
Fluxo (mol/s)	10,00	10,00	10,00	3,50	6,50	1,75	1,75	3,25	3,25
X _{HAc}	0,500	0,500	0,277	0,293	0,269	0,056	0,529	0,516	0,021
X _{AmOH}	0,500	0,500	0,277	0,044	0,403	0,028	0,059	0,341	0,463
X _{AmAc}	0	0	0,223	0,027	0,329	0,028	0,025	0,142	0,514
X _{H2O}	0	0	0,223	0,640	0	0,887	0,387	0	0

Fonte: Autor (2025)

Os resultados apresentados nas tabelas 16 e 17 mostram que um aumento de temperatura gera maior conversão no reator, visto que a 353K a reação apresentou, em termos molares, 34% de conversão, enquanto a 383K o valor foi de 45%. Isto indica que o comportamento cinético endotérmico é preponderante em relação ao comportamento termodinâmico exotérmico observado na seção 4.1. Por conta disso, também se nota uma limitação cinética significativa, pois as conversões no equilíbrio para estas temperaturas estiveram na ordem de 80%. Além disso, salienta-se que, dado o melhor resultado cinético da temperatura 383K (valor já próximo da vaporização), este será o valor utilizado nas próximas simulações do acetato de amila.

No tocante à separação, os resultados também apontaram uma dificuldade significativa de separação do acetato de amila. Apesar da configuração da coluna D-01 possibilitar a saída majoritária do acetato de etila pelo fundo, separando-o da água que sai integralmente pelo topo, a presença de pares de azeótropo no sistema acetato-álcool-ácido impede uma separação satisfatória em D-03, obtendo-se apenas 51,4% de pureza do acetato de etila como melhor resultado. Da mesma forma, há dificuldades também em D-02 de se realizar a separação dos compostos.

Diante das dificuldades observadas nas duas primeiras simulações, foi realizada uma terceira simulação para a síntese do acetato de amila, desta vez configurando o álcool amílico

como reagente em excesso (proporção de 3:1 em frações molares), buscando diminuir o ácido acético presente na corrente de saída do reator. A temperatura usada no reator foi de 383K e todos os outros aspectos foram idênticos às duas primeiras simulações. Os resultados são apresentados na Tabela 18.

Tabela 18. Resultados da simulação para o acetato de amila na planta multicomponentes para reator CSTR a 383K e álcool amílico em excesso

Parâmetros	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	C8	C9
Pressão (atm)	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Temperatura (K)	300,00	383,00	383,00	377,53	410,39	373,42	399,75	409,82	410,99
Fluxo (mol/s)	10,00	10,00	10,00	3,50	6,50	1,75	1,75	3,25	3,25
X _{HAc}	0,250	0,250	0,101	0,255	0,018	0,075	0,435	0,035	0
X _{AmOH}	0,750	0,750	0,601	0,263	0,783	0,057	0,467	0,798	0,768
X _{AmAc}	0	0	0,149	0,056	0,199	0,019	0,093	0,167	0,231
X _{H2O}	0	0	0,149	0,426	0	0,849	0,003	0	0

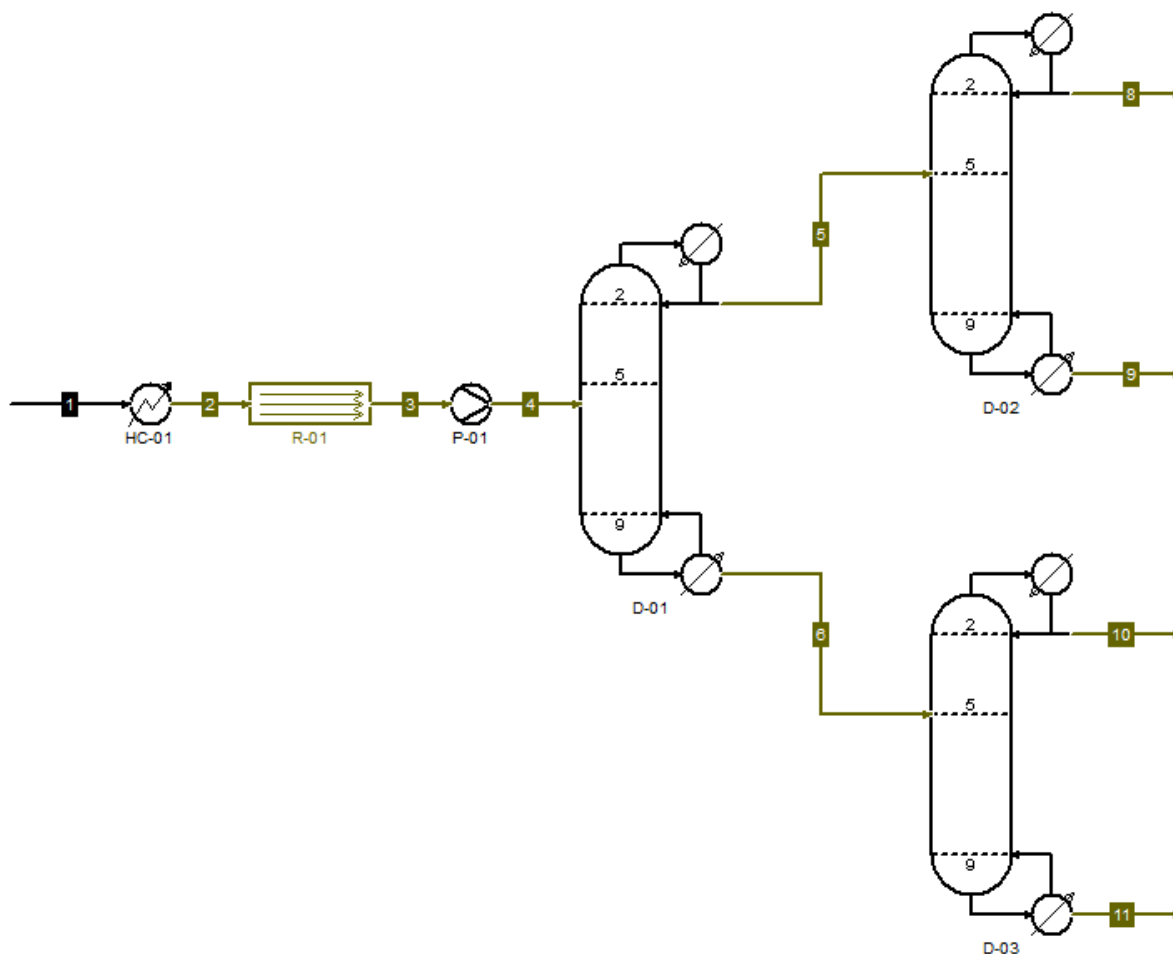
Fonte: Autor (2025)

Os resultados trazidos pela Tabela 18 reforçam a limitação cinética nas condições de reação postas, visto que 40% do reagente limitante não é consumido, enquanto no reator de equilíbrio esse valor é de apenas 3%. Além disso, persistem os limites de separação do acetato de etila, que não consegue atingir um patamar maior que 43,5% de pureza em base molar.

4.2.2 Simulações com Reator PBR

Como alternativa ao CSTR, buscando diminuir a limitação cinética do processo, foram realizadas simulações com o reator PBR. O fluxograma é apresentado pela Figura 27.

Figura 27. Fluxograma da planta multicomponente com reator PBR



Fonte: Autor (2025)

Em todas as simulações deste cenário, para os dois compostos, aplicou-se, para o reator R-01, 10 m de comprimento e 1,2 m de raio como dimensões, 1800 kg de catalisador por m^3 de catalisador e fração vazia de 0,3 a temperaturas de 343K. As correntes entraram no trocador de calor sempre a 300K e não havia queda de pressão. Também foi feito uso de uma bomba com eficiência adiabática de 0,75 por conta da queda de pressão no reator. Nas colunas de destilação, as pressões usadas foram de 1 atm.

4.2.1.1 Simulações com Reator PBR para o Acetato de Etila

Realizou-se a primeira simulação para a produção do acetato de etila aplicando-se correntes de entrada estequiométricas (frações molares de 0,5 de ácido acético e etanol) e temperaturas no reator de 343 K. Para as três colunas de destilação de 10 estágios, a entrada ocorreu no estágio 5 e se usou razão de refluxo 3,0. No entanto, houve diferentes especificações de fundo: para a D-01, determinou-se que 0,35 do fluxo de entrada seria preservado no fundo

(visando a separar acetato de etila do ácido acético), enquanto para D-02 e D-03 esse valor foi de 0,5. Os resultados desta simulação são apresentados pela tabela 19.

Tabela 19. Resultados da simulação para o acetato de etila na planta multicomponentes com reator PBR a 343K e correntes estequiométricas

Parâmetros	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	C8	C9	C10
Pressão (atm)	1,000	1,000	0,944	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000
Temp. (K)	300,00	343,00	343,00	343,00	343,75	371,50	343,71	343,78	368,18	375,20
Fluxo (mol/s)	10,00	10,00	10,00	10,00	6,50	3,50	3,25	3,25	1,75	1,75
X _{HAc}	0,500	0,500	0,134	0,134	0	0,382	0	0	0,171	0,592
X _{EtOH}	0,500	0,500	0,134	0,134	0,197	0,015	0,172	0,223	0,030	0
X _{EtAc}	0	0	0,366	0,366	0,563	0	0,573	0,553	0	0
X _{H2O}	0	0	0,366	0,366	0,239	0,603	0,254	0,224	0,799	0,408

Fonte: Autor (2025)

Os resultados trazidos pela Tabela 19 demonstram que, a 343K, o reator PBR alcançou 73% de conversão, valor significativamente maior que o reator CSTR, que, conforme mostrado na seção 4.2.1, alcançou apenas 41%. Em partes, esta discrepância pode ser explicada pelo catalisador: por conta da sua agitação, o CSTR pode receber quantidades muito menores em relação ao reator tubular.

Em termos de separação, entretanto, as limitações decorrentes dos azeótropos ainda persistiram, de modo o percentual molar máximo de pureza foi de 57,3% de acetato de etila. Da mesma forma, não percentuais de pureza satisfatórios para recuperação do etanol

Ainda na mesma planta, foi realizada uma segunda simulação para o acetato de etila, desta vez fazendo o uso do etanol como reagente em excesso (proporção de 3:1 em frações molares), levando em conta sua maior disponibilidade na usina sucroalcooleira e a tentativa de diminuir o ácido acético presente na corrente de saída do reator. A temperatura usada foi de 343 K e todos os outros aspectos foram idênticos às duas primeiras simulações. Os resultados são apresentados na Tabela 20.

Tabela 20. Resultados da simulação para o acetato de etila na planta multicomponentes com reator PBR a 343K e etanol em excesso

Parâmetros	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Pressão (atm)	1,000	1,000	0,940	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000
Temp. (K)	300,00	343,00	343,00	343,00	344,65	353,95	344,11	346,31	351,60	358,34
Fluxo (mol/s)	10,00	10,00	10,00	10,00	6,50	3,50	3,25	3,25	1,75	1,75
X _{HAc}	0,25	0,25	0,018	0,018	0	0,051	0	0	0	0,103
X _{EtOH}	0,75	0,75	0,518	0,518	0,518	0,519	0,364	0,671	0,797	0,241
X _{EtAc}	0	0	0,232	0,232	0,357	0	0,527	0,186	0	0
X _{H2O}	0	0	0,232	0,232	0,126	0,429	0,109	0,143	0,202	0,657

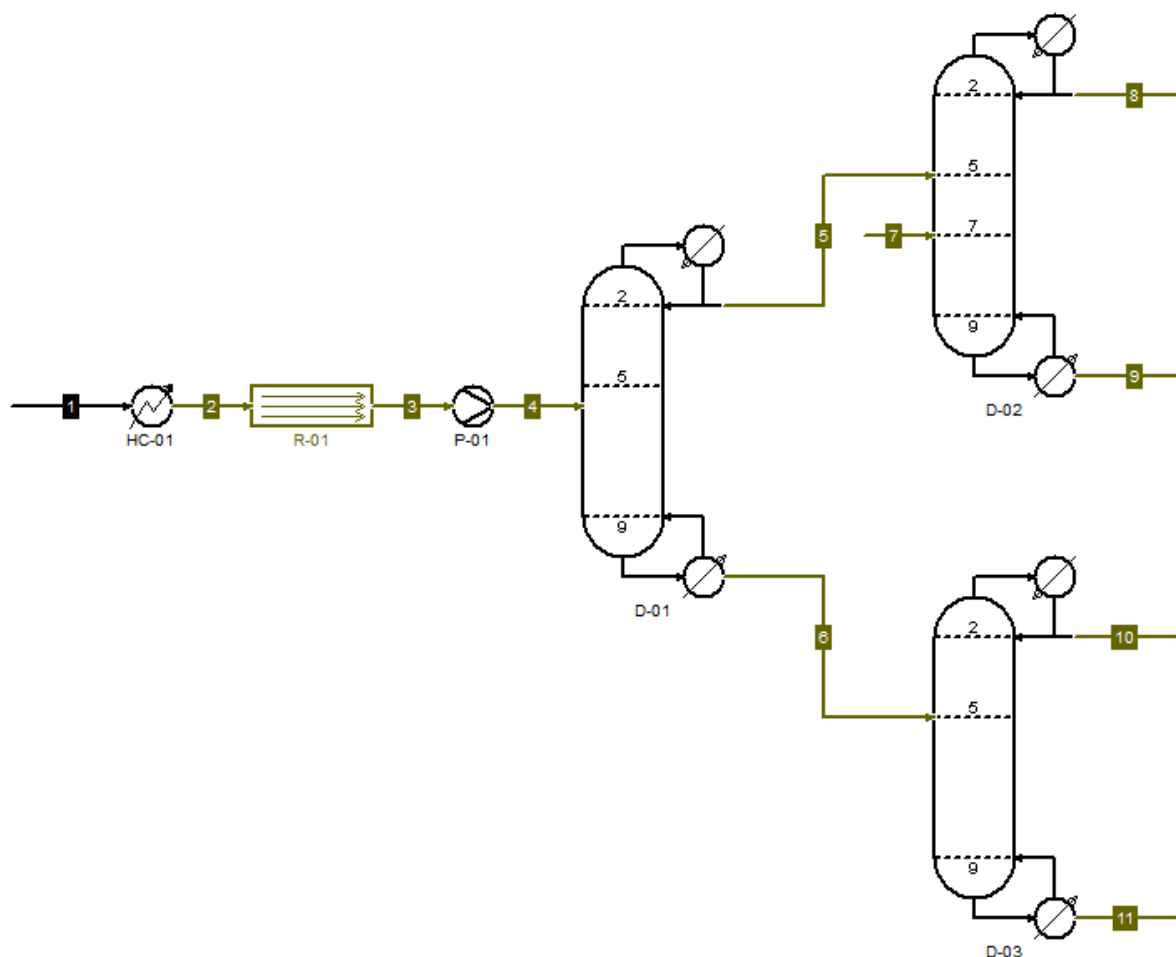
Fonte: Autor (2025)

Os resultados da Tabela 20 mostram, mais uma vez, que o reator PBR demonstrou melhor desempenho em relação ao CSTR, pois alcançou conversão de 93% do reagente limitante, ao passo que o valor no reator de taque foi de apenas 57%.

Enquanto isso, a separação do acetato de etila mostrou-se mais uma vez insatisfatória, já que a melhor purificação alcançada foi de 52,7% em base molar.

Por fim, buscando testar uma melhoria na separação, foi testada uma pequena alteração na planta, substituindo a coluna de destilação fracionada D-02 por uma coluna de destilação extrativa, também de 10 componentes e tendo o n-heptano como entrante a 6,5 mol/s no 7º estágio. A figura 28 traz o fluxograma desta nova planta.

Figura 28. Fluxograma da Planta Multicomponente com Reator PBR e Coluna Extrativa



Fonte: Autor (2025)

Com exceção da coluna extrativa, todos os demais aspectos foram mantidos idênticos à simulação anterior (com excesso de etanol). Os resultados são trazidos pela Tabela 21:

Tabela 21. Resultados da simulação para o acetato de etila na planta multicomponentes para reator PBR a 343K com correntes estequiométricas e coluna extrativa

Parâmetros	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	C8	C9	C10	C11
Pres. (atm)	1,000	1,000	0,940	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000
Temp. (K)	300	343	343	343	344,64	353,95	373	340,90	345,37	351,60	358,34
Fl. (mol/s)	10,00	10,00	10,00	10,00	3,50	3,50	6,50	6,50	6,50	1,75	1,75
X _{HAc}	0,250	0,250	0,018	0,018	0	0,051	0	0	0	0	0,103
X _{EtOH}	0,750	0,750	0,518	0,518	0,517	0,519	0	0,370	0,148	0,797	0,240
X _{EtAc}	0	0	0,232	0,232	0,357	0	0	0,243	0,114	0	0
X _{H2O}	0	0	0,232	0,232	0,126	0,429	0	0,126	0	0,202	0,657
X _{Hep}	0	0	0	0	0	0	1	0,262	0,738	0	0

Fonte: Autor (2025)

Os resultados apresentados pela Tabela 21 indicam que a coluna extrativa e o uso do n-heptano não foram suficientes para separar o acetato de etila do álcool e da água de modo satisfatório. Além disso, este tipo de processo trouxe uma nova problemática: a necessidade de separação e reciclo do n-heptano usado na extração, tornando o processo ainda mais complexo.

4.2.2.2 Simulações com Reator PBR para o Acetato de Amila

Usando-se o fluxograma apresentado na figura 27, foi realizada a primeira simulação para a síntese acetato de amila aplicando-se correntes de entrada estequiométricas (frações molares de 0,5 de ácido acético e álcool amílico) e temperaturas no reator de 383 K. Para as três colunas de destilação de 10 estágios, a entrada ocorreu no estágio 5 e se usou razão de refluxo 3,0. No entanto, houve diferentes especificações de fundo: para a D-01, determinou-se que 0,65 do fluxo de entrada seria preservado no fundo (buscando obter o acetato pelo, separando-o da água), enquanto para D-02 e D-03 esse valor foi de 0,5. Os resultados destas duas simulações são apresentados pela tabela 22.

Tabela 22. Resultados da simulação para o acetato de amila na planta multicomponentes com reator PBR a 383K e correntes estequiométricas

Parâmetros	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	C8	C9	C10
Pressão (atm)	1,000	1,000	0,921	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000
Temp. (K)	300,00	383,00	383,00	385,26	374,39	404,66	372,55	376,32	398,69	412,60
Fluxo (mol/s)	10,00	10,00	10,00	10,00	3,50	6,50	1,75	1,75	3,25	3,25
X _{HAc}	0,500	0,500	0,237	0,237	0,166	0,275	0,027	0,305	0,529	0,021
X _{AmOH}	0,500	0,500	0,237	0,237	0,041	0,343	0,031	0,051	0,313	0,372
X _{AmAc}	0	0	0,263	0,263	0,041	0,382	0,056	0,028	0,157	0,607
X _{H2O}	0	0	0,263	0,263	0,751	0	0,886	0,616	0	0

Fonte: Autor (2025)

Os resultados trazidos pela Tabela 22 mostram que, a 383K, o reator PBR alcançou conversão de 57%, indicando melhoria em relação ao reator CSTR, que, conforme mostrado na seção 4.2.1, alcançou apenas 45%. Um dos fatores relacionados à esta disparidade consiste na limitação do uso de catalisador no CSTR por conta de sua agitação característica.

A separação, por outro lado, ainda se mostrou pouco exitosa, tendo em vista que não se obteve valor superior a 60,7% de pureza em base molar.

Ainda na mesma planta, executou-se uma segunda simulação para o acetato de amila, aplicando o álcool amílico como reagente em excesso (proporção de 3:1 em frações molares), buscando diminuir o ácido acético presente na corrente de saída do reator. A temperatura usada no reator foi de 383K e todos os outros aspectos foram idênticos às duas primeiras simulações. Os resultados são apresentados na Tabela 23.

Tabela 23. Resultados da simulação para o acetato de amila na planta multicomponentes para reator PBR a 383K e álcool amílico em excesso

Parâmetros	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	C8	C9	C10
Pressão (atm)	1	1	0,893	1	1	1	1	1	1	1
Temp. (K)	300	383	383	385,72	375,89	410,63	372,64	384,98	410,13	411,16
Fluxo (mol/s)	10	10	10	10	3,5	6,5	1,75	1,75	3,25	3,25
X _{HAc}	0,250	0,250	0,070	0,070	0,176	0,013	0,019	0,333	0,027	0
X _{AmOH}	0,750	0,250	0,570	0,570	0,246	0,745	0,073	0,420	0,780	0,710
X _{AmAc}	0	0	0,180	0,180	0,064	0,241	0,039	0,090	0,193	0,290
X _{H2O}	0	0	0,180	0,180	0,513	0	0,869	0,157	0	0

Fonte: Autor (2025)

Os resultados da Tabela 23 convergem com os resultados de cinéticos já obtidos anteriormente à medida que o PBR demonstrou menor limitação cinética ao alcançar, em termos molares, 72% de conversão do reagente limitante, enquanto no reator de tanque o valor foi de apenas 60%.

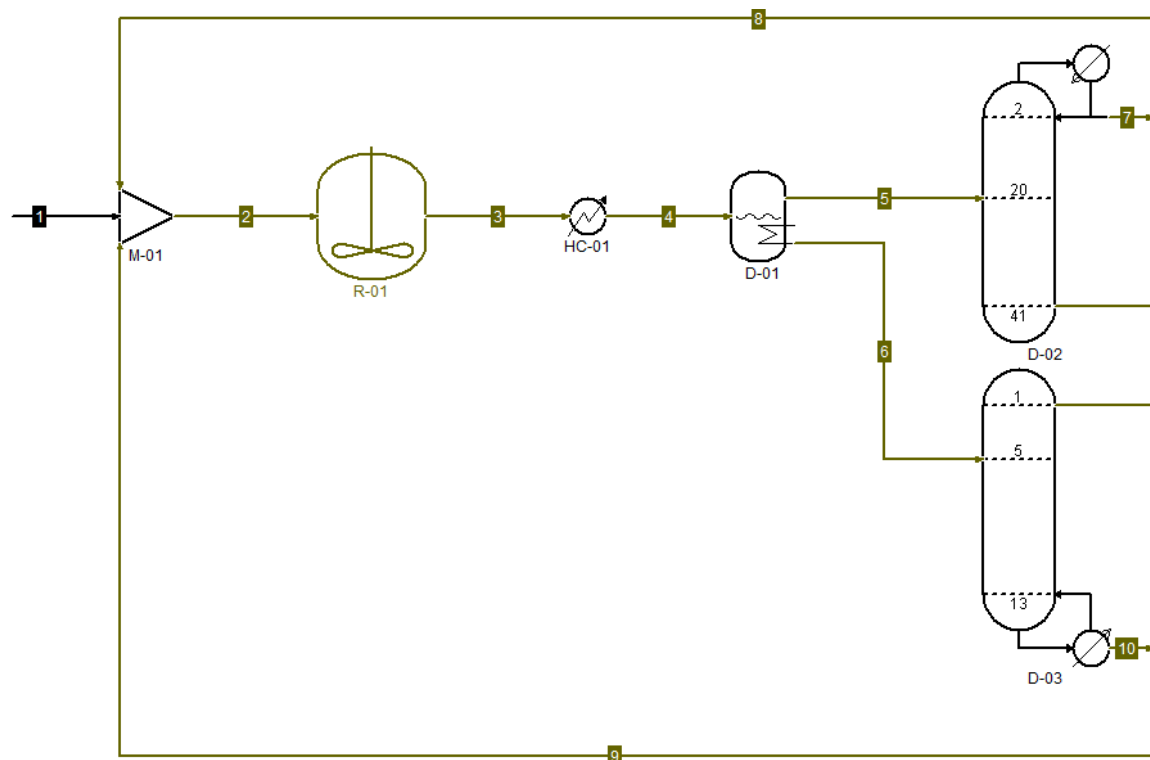
Enquanto isso, a separação do acetato de etila mostrou-se mais uma vez insatisfatória, já que a melhor purificação alcançada foi de 52,7% em base molar.

Nesse sentido, o conjunto de resultados das simulações realizadas nas seções 4.2.1 e 4.2.2 mostram que, por conta da presença de azeótropos, o processo de separação é o principal obstáculo e um grande entrave para a produção dos acetatos de etila e amila em uma planta multicomponente sob contexto de uma usina sucroalcooleira que busca o caminho da biorrefinaria, tendo em vista a necessidade de processos mais complexos e, por consequência, dispendiosos.

4.3 Simulação da Produção do Acetato de Amila usando Flash na Separação

Como alternativa de estudo às limitações observadas na seção 4.2, realizou-se também simulações com uma estrutura inspirada no estudo de Chiang *et al.* (2002), abordado na seção 2.2.2, com algumas adaptações. Nesta planta, apresentada pela figura 29, utiliza-se um reator CSTR e um flash na separação, seguido por duas colunas de destilação.

Figura 29. Planta alterantiva para obtenção de acetato de amila com uso de flash e de reator CSTR



Fonte: Autor (2025)

Dessa forma, foi realizada a simulação configurando-se o reator R-01 como um CSTR com 10 m³ de volume, 200 kg de catalisador e isotermita de 383K. Então, usou-se o trocador de calor HC-01 para aumentar a temperatura para 410K e assim permitir a entrada no Flash D-01 parcialmente vaporizada, sendo aplicada uma pressão de saída de 1 atm. Por fim, foram utilizadas duas colunas de destilação fracionada: para a coluna de topo (D-02), foram aplicados 42 estágios (alimentação no 20º) e houve apenas o uso do condensador (razão de refluxo de 2,33); para a coluna de fundo (D-03), aplicaram-se 14 estágios (alimentação no 5º) e apenas uso do refeedor (razão de ebulição de 2,44). Nota-se também que as correntes de fundo de D-02 e topo de D-03 foram recicladas. Como condição de entrada, aplicou-se o álcool amílico em excesso (proporção 3:1). Os resultados são apresentados na Tabela 24.

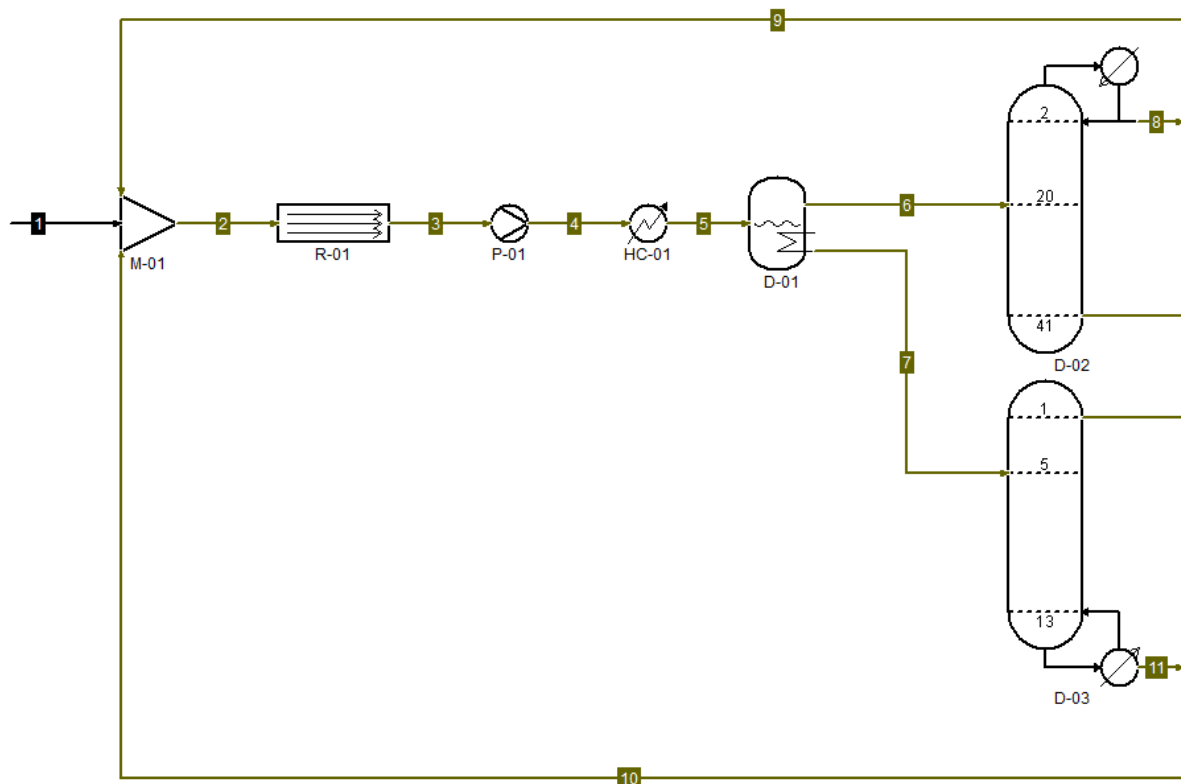
Tabela 24. Resultados para obtenção de acetato de amila com uso de flash para separação e reator CSTR

Parâmetros	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	C8	C9	C10
Pressão (atm)	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Temp. (K)	300,00	392,84	383,00	410,00	410,00	410,00	381,42	409,97	413,15	419,07
Fluxo (mol/s)	10	33,12	33,12	33,12	31,57	1,55	9,53	22,03	1,09	0,462
X_{HAc}	0,250	0,120	0,082	0,081	0,084	0,040	0,249	0,041	0,060	0
X_{AmOH}	0,750	0,247	0,190	0,190	0,193	0,146	0,362	0,148	0,203	0,030
X_{AmAc}	0	0,633	0,716	0,715	0,710	0,813	0,332	0,811	0,736	0,969
X_{H_2O}	0	0	0,012	0,012	0,012	0	0,058	0	0	0

Fonte: Autor (2025)

Os resultados trazidos pela Tabela 24 mostram, em consonância com a seção 4.2, a separação como grande entrave para a implementação do processo. Apesar do valor de pureza de 96,9% obtido na corrente 10, é necessário salientar que o fluxo é muito baixo, de modo que a maior parte do acetato continua com graus de pureza insatisfatórios.

Como alternativa ao CSTR, foi realizada uma segunda simulação, na qual o reator foi usado um reator PBR, o que acarretou a necessidade do acréscimo de uma bomba (P-01). O fluxograma é ilustrado pela Figura 30:

Figura 30. Planta alterantiva para obtenção de acetato de amila com uso de flash e de reator PBR

Fonte: Autor (2025)

Para o reator PBR (R-01), aplicou-se um dimensionamento de 10 m de comprimento e

1,2 m de raio e foi feito uso 1800 kg de catalisador por m³ de reator, com uma fração de vazio de 0,3. Para a bomba (P-01), configurou-se uma pressão de saída de 1 atm e eficiência adiabática de 0,75. Os demais parâmetros não foram alterados em relação à primeira simulação. Os resultados obtidos são descritos na Tabela 25:

Tabela 25. Resultados para obtenção de acetato de amila com uso de flash para separação e reator CSTR

Parâmetros	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	C8	C9	C10	C11
Pres. (atm)	1,000	1,000	0,589	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000
Temp. (K)	300	399	383	395,88	410	410	410	379,38	409,97	413,86	419,52
Fl. (mol/s)	10	33,18	33,18	33,18	33,18	29,75	3,44	8,96	20,78	2,40	1,03
X _{HAc}	0,250	0,202	0,123	0,123	0,123	0,129	0,067	0,265	0,070	0,099	0
X _{EtOH}	0,750	0,271	0,192	0,192	0,192	0,195	0,165	0,262	0,166	0,224	0,028
X _{EtAc}	0	0,523	0,602	0,602	0,602	0,583	0,760	0,180	0,758	0,669	0,972
X _{H2O}	0	0,004	0,083	0,083	0,083	0,092	0,005	0,292	0,006	0,008	0

Fonte: Autor (2025)

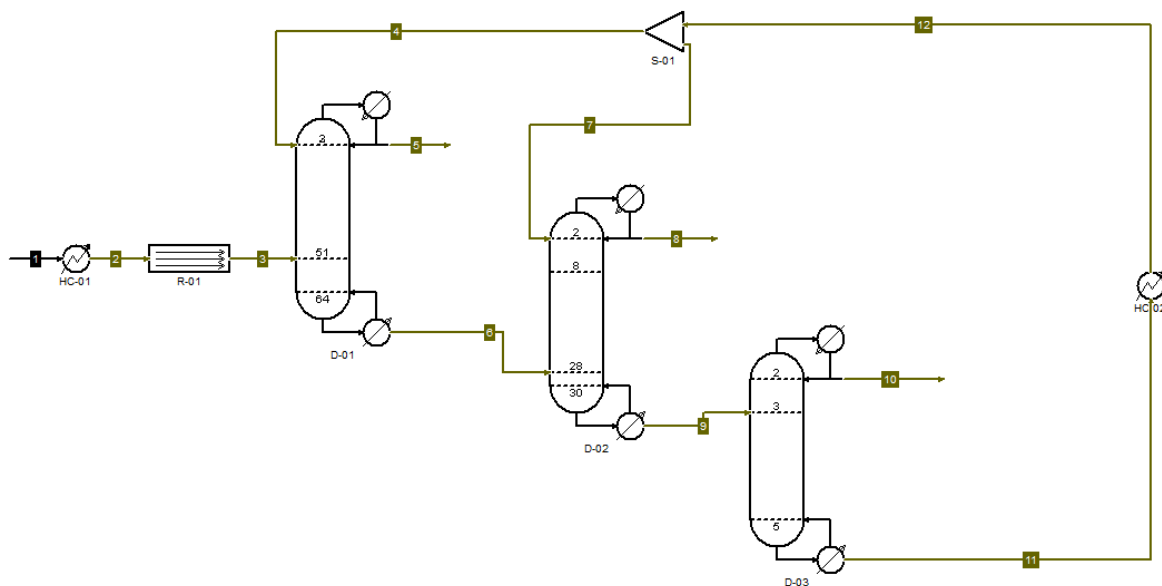
Analisando-se os dados obtidos pela tabela 25, nota-se que, novamente, o PBR apresenta melhor conversões em relação ao CSTR. Além disso, o processo de simulação permanece pouco exitoso, visto que as correntes de melhor pureza apresentam baixos fluxos molares.

Dessa forma, observa-se que as duas configurações desta planta, assim como para a multifuncional abordada na seção 4.2, também tiveram como obstáculo principal o processo de separação, que novamente se mostra o principal entrave do processo.

4.4 Simulação para Acetato de Etila usando Colunas Extrativas

Por fim, ainda houve a tentativa de teste de uma segunda planta alternativa à multicomponente para obtenção de acetato de etila, baseado na estrutura e parâmetros trazidos pelo trabalho de Muqet *et al.* (2022), já citado apresentado na seção 2.3.1. O fluxograma é trazido pela figura 31:

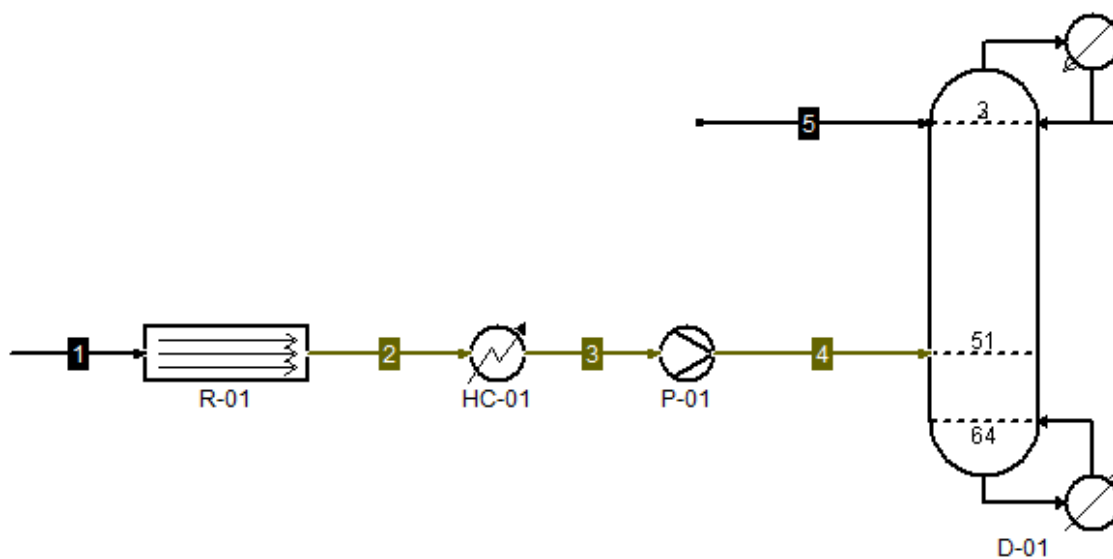
Figura 31. Fluxograma de planta alternativa de acetato de etila com uso de colunas extrativas e reator PBR



Fonte: Autor (2025)

No entanto, por conta das limitações do *COCO Simulator*, não houve sucesso na realização desta simulação. Para se testar a capacidade simulador, tentou-se fazer uma simulação prévia com apenas o início da planta (conforme figura 32), usando-se uma corrente arbitrária de glicerol de 25 mol/s a 303 K e configurando-se o reator R-01 com dimensões de 10 m de comprimento e 1,2 m diâmetro, 1800 kg de catalisador por m³, fração vazia de 0,3 e isoterminia de 343 K. Para a coluna de destilação, foram usados 65 estágios, com alimentação dos compostos no 51º e do glicerol no 3º. Foi especificado para o topo carga térmica do condensador de 405 kJ/s e, para o fundo, carga térmica do refeedor de 2 MJ/s. Para a bomba B-01, configurou-se pressão de saída como 1 atm e, para o trocador de calor, temperatura de saída de 303 K.

Figura 32. Fluxograma inicial de planta alternativa de acetato de etila com uso de colunas extrativas e reator PBR



Fonte: Autor (2025)

Apesar do insucesso desta última simulação, ela foi trazida nesta seção do trabalho para reforçar a limitação da ferramenta da simulação (*COCO Simulator*), indicando o que o estudo dos processos de obtenção de acetato de etila e acetato de amila em um contexto de biorrefinaria necessitam de simuladores mais robustos e tenham capacidade de realizar simulações mais aprofundadas.

5 CONCLUSÕES E CONSIDERAÇÕES FINAIS

Com base nos resultados obtidos nas simulações, é possível afirmar que a transformação de uma usina sucroalcooleira em uma biorrefinaria multifuncional através da implementação de uma planta que sintetize os ésteres acetato de etila e acetato de amila ainda enfrenta complexos desafios.

Em termos de reações, embora a termodinâmica traga poucas amarras, ainda há significativas limitações cinética, sobretudo quando há o uso de reatores CSTR, visto que sua agitação impede o uso de grandes quantidades de catalisador. Por outro lado, ainda que com algumas restrições, reatores do tipo PBR trouxeram melhores conversões.

Contudo, o maior obstáculo à produção de ésteres nas usinas reside na etapa de separação. Por conta da presença de azeótropos em ambos os processos, operações unitárias mais convencionais (como destilação fracionada, destilação extrativa e *flash*) em dimensões mais compatíveis com a infraestrutura usineira não foram capazes de executar a separação e purificação exitosa dos produtos, só sendo possível, a princípio, obtê-la com equipamentos mais complexos (e, em tese, mais dispendiosos). Sendo assim, são necessárias simulações mais aprofundadas para a obtenção de melhores sistemas de separação, assim como análises econômicas também são válidas.

Ademais, é importante salientar que a ferramenta de simulação utilizada, por se tratar de um software livre, apresenta consideráveis restrições em termos de modelagem e bancos de dados, impossibilitando que algumas simulações mais complexas sejam feitas. Nesse sentido, para próximos trabalhos convém o uso de softwares mais robustos, capazes de prover melhores dados e métodos.

Portanto, conclui-se que o encaminhamento de uma usina sucroalcooleira em uma biorrefinaria tendo como estratégia a síntese de acetato de etila e acetato de amila tem como principal obstáculo o processo de purificação por conta da presença de azeótropos. Diante destas limitações, sugere-se a execução de simulações mais aprofundadas através de softwares mais completos e robusto bem como análises econômicas, com o intuito de viabilizar a concretização do processo, o que incentivaria a implementação de novas biorrefinarias e contribuiria com a transição energética e, conseqüentemente, com o meio ambiente.

REFERÊNCIAS

Amyl Alcohols. In: **Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology**. [S.l.]: John Wiley & Sons, Inc., [2010]. v. 2, p. 762-782.

BRASIL. Ministério do Desenvolvimento, Indústria, Comércio e Serviços; PROGRAMA DAS NAÇÕES UNIDAS PARA O DESENVOLVIMENTO. **Elementos para uma Estratégia Nacional de Implementação de Biorrefinarias no Brasil**. Brasília, DF: MDIC; PNUD, 2025. 84 p.

BRASIL. Secretaria de Comércio Exterior (Secex). **Comex Stat: estatísticas de comércio exterior**. [Brasília, DF]: Ministério do Desenvolvimento, Indústria, Comércio e Serviços, [20-?]. Disponível em: <http://comexstat.mdic.gov.br/>. Acesso em: 2 jul. 2025.

CALVAR, N. *et al.* Esterification of acetic acid with ethanol: Reaction kinetics and operation in a packed bed reactive distillation column. **Chemical Engineering and Processing**, v. 46, p. 1317–1323, 2007. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cep.2006.10.007>.

CARLSON, Eric C. Don't Gamble With Physical Properties For Simulations. **Chemical Engineering Progress**, [s. l.], out. 1996, p. 35-46.

CENTERS FOR DISEASE CONTROL AND PREVENTION. National Institute for Occupational Safety and Health. **NIOSH Pocket Guide to Chemical Hazards: n-Amyl acetate**. [Atlanta, GA]: CDC, 2019. Disponível em: <https://www.cdc.gov/niosh/npg/npgd0031.html>. Acesso em: 29 jun. 2025.

CENTERS FOR DISEASE CONTROL AND PREVENTION. National Institute for Occupational Safety and Health. **NIOSH Pocket Guide to Chemical Hazards: Ethyl acetate**. [Atlanta, GA]: CDC, 2019. Disponível em: <https://www.cdc.gov/niosh/npg/npgd0260.html>. Acesso em: 29 jun. 2025.

COCO SIMULATOR. *COCO: CAPE-OPEN Compliant Simulator*. Disponível em: <https://www.cocosimulator.org/index.html>. Acesso em: 4 jul. 2025.

COCO SIMULATOR. *ChemSep*. Disponível em: https://www.cocosimulator.org/index_help.php?page=ChemSep/chemsep.htm. Acesso em: 4 jul. 2025.

CORREA, Cesar Augusto Sánchez. **Obtención de n-amilacetato mediante un proceso de destilación reactiva**. 2012. Dissertação (Magister en Ingeniería Química) – Facultad de Ingeniería, Departamento de Ingeniería Química y Ambiental, Universidad Nacional de Colombia, Bogotá, Colômbia, 2012.

CHIANG, Sheng-Feng *et al.* Design Alternatives for the Amyl Acetate Process: Coupled Reactor/Column and Reactive Distillation. **Ind. Eng. Chem. Res.**, Taipei, v. 41, n. 13, p. 3233-3246, jun. 2002.

EMBRAPA AGROENERGIA. **Biorrefinarias**. [S. l.: s. n.], 2012. Disponível em: biorrefinariamodificadoweb.pdf. Acesso em: 4 jul. 2025.

Esterification. In: **Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology**. [S.l.]: John Wiley & Sons, Inc., [2000]. v. 10, p. 471-496.

Esterification. In: **Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology**. [S.l.]: John Wiley & Sons, Inc., 2012. p. 1-33.

INTERNATIONAL UNION OF PURE AND APPLIED CHEMISTRY. Glossary of class names of organic compounds and reactivity intermediates based on structure (IUPAC Recommendations 1995). **Pure and Applied Chemistry**, Oxford, v. 67, n. 8/9, p. 1307-1375, 1995.

IPCC (Painel Intergovernamental sobre Mudança do Clima). **Mudança do Clima 2023: Relatório Síntese**. Genebra, Suíça: IPCC, 2023. Disponível em: www.ipcc.ch. Acesso em: 29 jun. 2025.

KAMM, B. *et al.*; **Biorefineries: industrial processes and products: status quo and future directions**, v. I e II. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co., 2006

LAPPE, P.; HOFMANN, T. Pentanols. In: **Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry**. [S.l.]: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2012. p. 245-257. DOI: 10.1002/14356007.a19_049.pub2.

LE BERRE, C. *et al.* Acetic Acid. In: **Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry**. [S.l.]: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2013. p. 1-34. DOI: 10.1002/14356007.a01_045.pub3.

LEE, M. J. *et al.* Kinetics of catalytic esterification of acetic acid and amyl alcohol over Dowex. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 39, n. 11, p. 4094-4099, 2000. DOI: <https://doi.org/10.1021/ie0000764>.

LORENZO, Beatriz *et al.* Improvements in the Modeling and Kinetics Processes of the Enzymatic Synthesis of Pentyl Acetate. **Processes**, Las Palmas de Gran Canaria, v. 11, n. 6, p. 1640, maio 2023.

LUYBEN, William L. **Process Modeling, Simulation, and Control for Chemical Engineers**. 2. ed. New York: McGraw-Hill, 1996.

MARKETSANDMARKETS. **Biorefinery Market**. [S. l.], dez. 2023. Disponível em:

<https://www.marketsandmarkets.com/Market-Reports/biorefinery-market-108797809.html>. Acesso em: 30 jun. 2025.

MUQEET, Mohammad Abdul et al. Extractive distillation of ethyl acetate-ethanol-water ternary system using deep eutectic solvent (DES): A techno economic and energy assessment. **Chemical Engineering & Processing: Process Intensification**, Hyderabad, v. 175, p. 108913, mar. 2022.

NALI, Eduardo Christensen et al.; **Biorrefinaria integrada à indústria de celulose no Brasil: oportunidade ou necessidade?** In: BNDES Setorial 43, p. 257-294. [S. l.]: BNDES, [2015?].

NATIONAL INSTITUTE OF STANDARDS AND TECHNOLOGY. **NIST Chemistry WebBook**. Amyl Acetate. Gaithersburg: National Institute of Standards and Technology, 2025. Disponível em: <https://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?Name=amyl+acetate&Units=SI>. Acesso em: 29 jun. 2025.

NATIONAL INSTITUTE OF STANDARDS AND TECHNOLOGY. **NIST Chemistry WebBook**. Ethyl Acetate. Gaithersburg: National Institute of Standards and Technology, 2025. Disponível em: <https://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?Name=ethyl+acetate&Units=SI>. Acesso em: 4 jun. 2025.

PÖPKEN, T. *et al.* Reaction kinetics and chemical equilibrium of homogenously and heterogeneously catalyzed acetic acid esterification with methanol and methyl acetate hydrolysis. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, Washington, v. 39, n. 7, p. 2601-2611, 2000.

RIEMENSCHNEIDER, W.; BOLT, H. M. Esters, Organic. In: **Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry**. [S.l.]: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2012. p. 245-265. DOI: 10.1002/14356007.a09_565.pub2.

RODRIGUES, J. A. R. (2011). Do engenho à biorrefinaria: a usina de açúcar como empreendimento industrial para a geração de produtos bioquímicos e biocombustíveis. **Química nova**, 34, 1242-1254.

SINNOTT, R. K. **Chemical Engineering Design**. 4. ed. Oxford: Elsevier Butterworth-Heinemann, 2005. (Coulson & Richardson's Chemical Engineering, v. 6)

TAVAN, Y.; HOSSEINI, S. H. Design and simulation of a reactive distillation process to produce high-purity ethyl acetate. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, [s. l.], v. 44, n. 4, p. 577-585, jul. 2013.

VAN REE, René; ANNEVELINK, Bert. **Status Report Biorefinery 2007**. Wageningen: Agrotechnology and Food Sciences Group, 2007. 110 p. (Report 847).