

UNIVERSIDADE DE UBERABA

**DOUGLAS RAMOS ALVES
LEONARDO FERREIRA DA SILVA JÚNIOR**

**PROJETO PILOTO DE COLUNA DE DESTILAÇÃO PARA OBTENÇÃO DE
ÁLCOOL ISOAMÍLICO A PARTIR DO ÓLEO FÚSEL**

UBERABA/MG

2018

DOUGLAS RAMOS ALVES
LEONARDO FERREIRA DA SILVA JÚNIOR

**PROJETO PILOTO DE COLUNA DE DESTILAÇÃO PARA OBTENÇÃO DE
ÁLCOOL ISOAMÍLICO A PARTIR DO ÓLEO FÚSEL**

Monografia apresentada ao curso de Engenharia Química na Universidade de Uberaba, como requisito parcial para a obtenção do grau em Engenharia Química.

Orientador Prof: José Roberto Delalibera Finzer
Coorientador Prof: David Maikel Fernandes

UBERABA/MG

2018

DOUGLAS RAMOS ALVES
LEONARDO FERREIRA DA SILVA JÚNIOR

**PROJETO PILOTO DE COLUNA DE DESTILAÇÃO PARA OBTENÇÃO DE
ÁLCOOL ISOAMÍLICO A PARTIR DO ÓLEO FÚSEL**

Monografia apresentada ao curso de Engenharia Química na Universidade de Uberaba, como requisito parcial para a obtenção do grau em Engenharia Química.

Aprovada em _____ de _____ de _____.

BANCA EXAMINADORA:

Nome do Professor

Nome do Professor

Nome do Professor

Dedicamos esse trabalho aos nossos
familiares e amigos.

AGRADECIMENTOS

Douglas

Agradeço primeiramente aos meus pais, aos meus irmãos e ao meu melhor amigo e companheiro João Paulo pelo apoio que me deram.

Agradeço aos meus amigos de trabalho que me ajudaram na confecção desta obra: Taylor Rodrigues, Alex Fernando, Leandro Antunes e Ângelo Gabriel. Agradeço a doação de materiais de caldeiraria cedida pelo Orlando Benetti e Andrea Cassiano. Agradeço a Usina Vale do Tijuco e todos meus amigos de trabalho que me ajudaram na realização desta obra.

Agradeço aos meus amigos (as) de curso Marcia Abdalla e Daniela Lima e em especial ao Leonardo Ferreira pela dedicação e horas de desconcentração. Agradeço ao apoio técnico e científico repassados pelos meus docentes Finzer Delalibera, David Maikel, Alexandre de Lima e todos os demais docentes que colaboraram para minha formação.

Leonardo

Primeiramente, gostaria de agradecer à Deus por ter me dado saúde e força para superar as dificuldades encontradas.

À minha família que é a base de toda minha vida. Meus pais, Rejane e Leonardo, pelo amor, apoio incondicional e pelos sacrifícios feitos para que eu pudesse ter acesso às melhores oportunidades. São meus heróis e os melhores modelos de vida. Amo vocês. Minhas irmãs, Mariana e Júlia, que sempre estiveram do meu lado e me ajudaram em todos os momentos. Amo vocês.

Ao Douglas, meu amigo e dupla de trabalho, pela oportunidade de participar desse projeto, pela paciência, pelas longas horas de conversa tentando resolver os problemas e, principalmente, pelos momentos de descontração e risadas.

Ao Marco Túlio e Mateus, meus grandes amigos, pela força, compreensão, incentivo e companheirismo.

Ao Finzer e ao David, meus orientadores, pelas horas cedidas em busca de fazer deste um excelente trabalho. Pelo apoio, confiança, empenho e paciência. Sem vocês, essa monografia não seria nada.

À Universidade por prover as condições necessárias para a realização dos experimentos. Aos técnicos do laboratório que sempre estavam dispostos a nos ajudar.

A todos que direta e indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho.

“A vida não é fácil para nenhum de nós. Temos que ter persistência e, acima de tudo, confiança em nós mesmos.”

Marie Curie

RESUMO

Como o Brasil se destaca internacionalmente na produção de biocombustíveis, principalmente o etanol, sua importância é comumente assunto de diversos estudos. O processo de destilação, bem como suas variáveis, é fundamental para um produto final de boa qualidade, porém, a partir dessa operação, também é produzido um resíduo que não tem um valor econômico elevado em seu estado natural, o óleo fúsel. Assim, o presente trabalho tem como objetivo projetar uma coluna de destilação piloto para obtenção do álcool isoamílico presente neste subproduto afim de agregar valor econômico ao mesmo, além de determinar os principais parâmetros físico-químicos do óleo fúsel. Inicialmente, para comprovar a presença de álcool isoamílico procedeu-se uma destilação utilizando uma coluna de *Vigreux* depois, para o dimensionamento da coluna de destilação foi adotado o método de McCabe-Thiele e, por fim, para a identificação do produto final, a síntese de esterificação de Fischer. Os resultados obtidos foram satisfatórios, uma vez que altura encontrada para a coluna projetada foi 1,22 m, com um diâmetro de 5cm, além disso, dos 10 litros de óleo fúsel utilizados, foram obtidos aproximadamente 4 litros de álcool isoamílico. A reação de esterificação se mostrou satisfatória, uma vez que ficou evidente o cheiro de banana, característico do acetato de isoamila. Encontrou-se uma eficiência de destilação de 36% fazendo deste um parâmetro a ser otimizado em estudos futuros. Portanto, o trabalho apresenta uma alternativa para a utilização de um subproduto correlacionando conceitos estudados e simulando as condições de operação de uma coluna de destilação.

Palavras-chave: Óleo fúsel. Destilação. Álcool isoamílico.

ABSTRACT

As Brazil stands out internationally in the production of biofuels, mainly ethanol, its importance is commonly the subject of several studies. The distillation process, as well as its variables, is fundamental for a good quality final product, however, from this operation, a residue is also produced that does not have a high economic value in its natural state, the fusel oil. Thus, the present work aims to design a pilot distillation column to obtain the isoamyl alcohol present in this byproduct in order to add economic value to it, in addition to determining the main physical-chemical parameters of the fusel oil. Initially, to prove the presence of isoamyl alcohol, a distillation was carried out using a *Vigreux* column, the McCabe-Thiele method was used for the design of the distillation column and, finally, for the identification of the final product, the synthesis of Fischer's esterification. The results obtained were satisfactory, since the found height for the projected column was 1.22 m, with a diameter of 5 cm, in addition of the 10 liters of fusel oil used, approximately 4 liters of isoamyl alcohol were obtained. The esterification reaction proved to be satisfactory, since the banana smell of the isoamyl acetate was evident. A distillation efficiency of 36% was found making this a parameter to be optimized in future studies. Therefore, the work presents an alternative for the use of a byproduct correlating studied concepts and simulating the operating conditions of a distillation column.

Keywords: Fusel Oil. Distillation. Isoamyl Alcohol.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Estrutura da sacarose	18
Figura 2: Área colhida de cana-de-açúcar por região	19
Figura 3: Diagrama da produção de açúcar e álcool	19
Figura 4: Processo <i>Melle-Boinot</i>	21
Figura 5: Processo de destilação do etanol	22
Figura 6: Diagrama de equilíbrio líquido-vapor à pressão constante.....	28
Figura 7: Sistema não-ideal da mistura etanol-água	30
Figura 8: Esquema de uma coluna de destilação.....	30
Figura 9: Fluxo de vapor nos pratos.....	31
Figura 10: Detalhamento do passo e arranjo do prato.....	33
Figura 11: Coluna de <i>Vigreux</i>	36
Figura 12: Modelos sistemáticos de curvas de equilíbrio	37
Figura 13: Sistema prático de destilação binária com retificação	38
Figura 14: Linhas de operação de destilação	39
Figura 15: Correntes presentes em um prato localizado na seção de retificação.....	40
Figura 16: Linha de operação de retificação	41
Figura 17: Correntes presentes em um prato localizado na seção de esgotamento.....	41
Figura 18: Linha de operação de esgotamento.....	42
Figura 19: Tipos de alimentação em uma coluna de destilação	43
Figura 20: Construção das linhas de operação e número de pratos ideais	45
Figura 21: Constante K_c em coluna de destilação	46
Figura 22: Exemplos de ésteres com aroma de frutas aplicados na indústria alimentícia	48
Figura 23: Esterificação de Fischer	48
Figura 24: Mecanismo geral da esterificação de Fischer	49
Figura 25: Reação reversível (hidrólise) da esterificação	49
Figura 26: Mecanismo de obtenção do acetato de isoamila.....	50
Figura 27: Destilação do óleo fúsel em coluna de <i>Vigreux</i>	53
Figura 28: Coluna de destilação piloto de óleo fúsel	54
Figura 29: Sistema de refluxo para produção do acetato de isoamila.....	56
Figura 30: Curva de equilíbrio líquido-vapor (ELV), da mistura etanol x álcool isoamílico à pressão de 1 atm.	58
Figura 31: Projeto de coluna de destilação para extração de álcool isoamílico no óleo fúsel	60

Figura 32: Projeto de pratos com vertedor da coluna.....	69
Figura 33: Coluna de destilação montada	75
Figura 34: Amostras do óleo fúsel e do álcool isoamílico	78
Figura 35: Sistema de refluxo utilizado para a síntese do acetato de isoamila	79
Figura 36: Amostras obtidas no processo de destilação e esterificação.....	80

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Propriedades físico-químicas do óleo fúsel.....	24
Tabela 2: Concentração (g.L^{-1}) dos principais compostos presentes no óleo fúsel.....	24
Tabela 3: Componentes da coluna de destilação	54
Tabela 4: Resultados analíticos do óleo fúsel, safra 2017/2018.....	57
Tabela 5: Resultados analíticos do álcool isoamílico.....	57
Tabela 6: Dimensões das partes componentes da coluna de destilação	68

LISTA DE ABREVIACOES

A_A	Área ativa
A_F	Área dos furos
A_T	Área total do prato
A_V	Área do vertedor
A_C	Área da coluna
C_p	Calor específico
D_c	Diâmetro da coluna
H_c	Altura da coluna
K_c	Constante da velocidade dos furos
P_v	Pressão de vapor
\dot{Q}	Vazão Mássica
Q_F	Quantidade de furos
Q_{RF}	Quantidade de furos reais
\bar{V}	Vazão de vapor gerado pela resistência
V_{vapor}	Vazão de vapor
d_{pratos}	Distância entre os pratos
$\bar{\lambda}$	Calor latente molar médio
μ_c	Velocidade de vapor nos furos
ρ_l	Massa específica do líquido
ρ_v	Massa específica do vapor
M	Massa molar
NPR	Número de pratos reais
NPT	Número de pratos teóricos
P	Pressão
Q	Vazão volumétrica
R	Constante dos gases
T	Temperatura
α	Volatilidade relativa
η	Eficiência de O'Connell

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO E OBJETIVOS	14
CAPÍTULO 2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	17
2.1 Produção de Etanol No Brasil.....	17
2.2 Óleo Fúsel.....	23
2.2.1 Purificação do Óleo Fúsel.....	25
2.2.2 Aplicações do Óleo Fúsel e do Álcool Isoamílico.....	25
2.3 Conceitos de Destilação.....	26
2.3.1 Ponto Azeotrópico.....	29
2.3.2 Colunas de Destilação.....	30
2.3.3 Tipos de Pratos.....	31
2.3.4 Pratos Perfurados.....	32
2.3.5 Vertedores.....	34
2.3.6 Refervedor.....	34
2.3.7 Condensador.....	35
2.3.8 Coluna de <i>Vigreux</i>	35
2.4 Método de McCabe-Thiele.....	36
2.4.1 Curva de Equilíbrio.....	37
2.4.2 Balanço de Massa.....	38
2.4.3 Linhas de Operação.....	39
2.4.4 Determinação do Número de Pratos.....	44
2.4.5 Diâmetro da Coluna.....	46
2.5 Ésteres.....	47
2.5.1 Esterificação de Fischer.....	48
2.5.2 Acetato de Isoamila.....	50
CAPÍTULO 3 – TRAJETÓRIA METODOLÓGICA	51
3.1 Materiais.....	51

3.2 Determinações Físico-Químicas do Óleo Fúsel.....	52
3.2.1 Determinação de pH.....	52
3.2.2 Determinação de Concentração.....	52
3.2.3 Determinação de Densidade por Picnômetro	52
3.3 Destilação do Óleo Fúsel em Coluna de <i>Vigreux</i>	52
3.4 Destilação do Óleo Fúsel em Coluna Piloto	53
3.4.1 Procedimento Experimental	55
3.5 Esterificação de Fisher	55
CAPÍTULO 4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO	57
4.1 Destilação em Coluna de <i>Vigreux</i>	57
4.2 Projeto da Coluna.....	58
4.3 Balanço de Massa	60
4.4 Número de Estágios (Pratos) da Coluna	62
4.5 Diâmetro da Coluna	64
4.6 Altura da Coluna.....	68
4.7 Quantidade de Furos	69
4.8 Balanço de Energia	71
4.9 Destilação em Coluna de Pratos	75
4.10 Esterificação de Fischer	78
CAPÍTULO 5 – CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	81
REFERÊNCIAS	83
ANEXOS	92
Anexo A.....	92
Anexo B	93
Anexo C	97

CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

Há mais de quatro décadas que o Brasil, fomentado por programas públicos de incentivo à produção de etanol como o Proálcool lançado em 1975, é pioneiro no processo de produção desse combustível, o que torna o setor sucroalcooleiro um dos principais pilares do agronegócio nacional. O constante estímulo concedido nessa área da agroindústria se deve ao fato de que o Brasil é o maior produtor mundial de cana-de-açúcar em virtude da sua condição edafoclimática favorável, além de grandes áreas para o cultivo da cultura. De acordo com o relatório de acompanhamento da safra brasileira emitido em abril de 2018 pela Companhia Nacional do Abastecimento (Conab), na safra 2017/18 foram produzidos cerca de 633,3 milhões de toneladas de cana-de-açúcar e 27,8 bilhões de litros de etanol.

Diante da possibilidade de redução das jazidas de petróleo e seu elevado preço de extração, além da atual conscientização ambiental que estuda alternativas em relação ao uso de combustíveis fósseis para minimizar os efeitos do aquecimento da superfície terrestre, a popularização do etanol é notória uma vez que sua demanda, tanto nacional quanto internacional, cresce a cada ano aumentando, desse modo, sua produção e, conseqüentemente, seus subprodutos.

Sendo assim, toda indústria busca maneiras de aumentar seus lucros e ter um potencial de competitividade maior que a concorrência e, em muitos casos, esse objetivo é alcançado por meio de um projeto interno que promove o aproveitamento de algum subproduto que seria descartado sem seu uso integral. O campo sucroalcooleiro possui vários subprodutos e, portanto, é uma área onde os projetos de aproveitamento de um resíduo podem ser viáveis tanto do ponto de vista econômico quanto socioambiental. Um destes resíduos é o óleo fúsel e, a partir da sua destilação, obtém-se o álcool isoamílico que pode ser utilizado como solvente orgânico, aromatizante ou na indústria de cosméticos (BARBOSA et al. 2016).

Uma das opções para uso do álcool isoamílico é a sua transformação em acetato de isoamila, um éster que possui o cheiro característico da banana. Ésteres são compostos derivados dos ácidos carboxílicos, portanto, possuem cadeia do tipo $R-COO-R'$ e são largamente encontrados na natureza. A maioria dos ésteres simples possuem a tendência de ter um odor agradável, além de serem comumente relacionados às propriedades de percepção sensorial (como aroma e sabor), de flores e frutos. Geralmente, os aromas e fragrâncias de flores e frutos são resultado de uma complicada mistura de substâncias, onde há a influência de um único éster (MEDEIROS, 2008).

Para que o álcool isoamílico possa ser transformado em éster, é necessário submetê-lo a um processo chamado de Esterificação de Fischer, no qual ocorre uma reação de substituição nucleofílica do grupamento acila que utiliza ácido mineral como catalisador, envolvendo um ácido carboxílico e um álcool. O ácido libera prótons (H^+) que se ligam ao átomo de oxigênio do grupo carbonila, o que permite que o ácido carboxílico fique muito mais reativo ao ataque nucleofílico do álcool. A subsequente eliminação de água leva à obtenção do éster (MEDEIROS, 2008).

O óleo fúsel pode ser definido como a mistura de álcoois obtidos em várias etapas do processo de destilação do etanol e, segundo Windholz et al. (1976), os álcoois que o compõe estão na faixa de destilação entre 122 e 138°C e equivalem a 60% do seu peso (m/m). Essa composição alcoólica se dá, em sua maioria, pelo 3-metil-1-butanol (isoamílico), mas também existem frações de etílico, pentanol, propílico, butílico e outros, além de ésteres e ácidos carboxílicos. É um líquido viscoso, de cor amarelada, odor específico e desagradável e tem característica apolar, ou seja, é pouco solúvel em água (FERREIRA, 2012).

O projeto de dimensionamento da coluna de destilação envolve as análises do óleo fúsel, além dos cálculos de balanço de massa, balanço de energia e o uso do método de McCabe-Thiele. As análises depois da destilação são usadas para caracterizar o álcool isoamílico afim de comprovar sua obtenção e a eficiência da coluna.

O balanço de massa (ou material) se baseia no princípio de conservação da massa, sendo feito através da contabilidade de material que entra e sai de um sistema delimitado por uma fronteira, seja ela uma corrente, um processo ou um equipamento. A aplicação do balanço de massa deve ser contextualizada para cada situação específica, mas é sempre regida pelo fato de que matéria não pode desaparecer e nem ser inventada (BATISTA e PREVIDELI, 2015).

O fundamento básico do balanço de energia está na primeira lei da termodinâmica, na qual a energia pode assumir várias formas, porém sua quantidade é constante e, quando desaparece sob uma forma, ela reaparece simultaneamente de outra maneira, e é quantificada pela diferença entre o trabalho realizado e o calor fornecido ao sistema (BATISTA e PREVIDELI, 2015).

O método de McCabe-Thiele consiste na combinação do gráfico de equilíbrio do sistema a ser destilado com as linhas de operação do balanço molar, para uma mistura binária e pressão de operação pré-estabelecida, o número de estágios de equilíbrio e o refluxo necessário para uma separação dos componentes desejada (SEADER, 2010).

A separação das espécies líquidas presentes em uma mistura ocorre de acordo com a diferença dos pontos de ebulição das respectivas substâncias, que também pode ser chamado de destilação fracionada, já que cada fração dos componentes presentes na mistura são recolhidos separadamente durante a operação. (BARBOSA et al., 2016). Neste tipo de processo existe o contato entre duas fases distintas, uma sendo vapor e uma líquida, permitindo assim a transferência de massa entre elas. Desta forma, é correto afirmar que quanto maior a diferença de volatilidade entre as substâncias que fazem parte de uma dada mistura, mais fácil será a separação entre elas e maior será a eficiência da destilação (GOMIDE, 1988).

Diante da atual destinação final do óleo fúsel nas usinas de etanol, que é vendido na sua forma bruta e, por isso, tem baixo preço de mercado ou simplesmente é descartado incorretamente acarretando problemas ambientais, o projeto da coluna de destilação busca agregar valor ao resíduo, além de propor uma utilidade nobre ao produto obtido.

O presente trabalho tem como objetivo geral projetar uma coluna de destilação piloto para o óleo fúsel e como objetivos específicos conhecer o processo de destilação, verificar a eficiência da coluna, identificar os produtos finais através de análises e produzir o acetato de isoamila conferindo uma alternativa de empregabilidade para o álcool isoamílico.

A monografia estrutura-se em cinco capítulos, apresentando-se no primeiro esta introdução. O segundo capítulo trata-se da revisão bibliográfica com os assuntos mais relevantes ao tema. No terceiro capítulo é abordado a metodologia utilizada no processo de destilação em coluna de *Vigreux*, na coluna de pratos, além das análises requeridas. No quarto capítulo é discutido os resultados obtidos durante o estágio de dimensionamento, durante o processo de destilação do óleo fúsel e de esterificação. E no quinto capítulo são demonstradas as conclusões obtidas destacando-se se os objetivos foram alcançados e a apresentação de propostas para novos estudos.

CAPÍTULO 2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 PRODUÇÃO DE ETANOL NO BRASIL

A primeira crise mundial do petróleo, em 1973, afetou diretamente o Brasil por causa da sua alta dependência em relação ao combustível fóssil. O barril passou a custar quatro vezes mais devido ao conflito no Oriente Médio entre os povos árabes e israelenses, a chamada Guerra do Yom Kippur, e, nesse período, o Brasil importava 80% do petróleo utilizado em território nacional (SANTANA, 2006).

Essa crise colocava em risco a grande aposta do governo Geisel, um plano de desenvolvimento econômico organizado pelo ministério do planejamento para grandes investimentos em infraestrutura e para avançada integração industrial. Esse projeto aspirava conduzir o Brasil à última etapa do progresso econômico, e seu desenvolvimento dependia, sobretudo, do óleo importado e de capitais externos provindos das exportações (SANTANA, 2006).

O governo Geisel pautou-se, então, pelo objetivo claro de "perseguir os elementos necessários para a consecução do projeto de desenvolvimento" (LESSA, 1994), e, desse modo, impulsionou o incentivo à produção do etanol, com a criação do Programa Nacional do Álcool, o Proálcool, em 1975. O estímulo para a autonomia energética e a diversificação da produção açucareira eram os principais objetivos do programa federal.

Este programa foi o responsável pela expansão do cultivo da cana-de-açúcar e teve importante repercussão na geração de empregos, na substituição de culturas alimentares pela cana, e também sobre o meio ambiente, além de ter contribuído para o desenvolvimento tecnológico na produção de etanol no país (SANTANA, 2006). Esse avanço tecnológico representa uma importante área científica no desenvolvimento sustentável, devido à necessidade de substituição dos combustíveis fósseis pelos biocombustíveis que são menos poluentes.

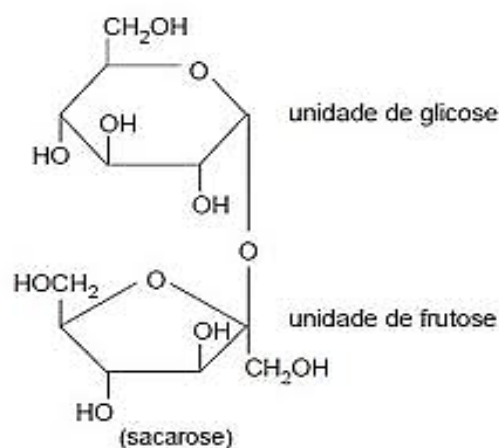
O etanol, também denominado álcool etílico, álcool combustível ou simplesmente álcool, pode ser produzido a partir de qualquer material que contenha açúcar e, utilizando-se de microrganismos como bactérias ou leveduras, é possível metabolizar esse açúcar em álcool. Ou ainda, pode ser obtido através da quebra de polissacarídeos em monossacarídeos para que assim, sejam metabolizados em etanol (DODIC, 2012). O processo de produção pode ser dividido em duas etapas: a obtenção do etanol a partir da biomassa e sua separação através do método da destilação.

As principais matérias-primas utilizadas na produção de etanol são o milho, a cana-de-açúcar, a aveia, o arroz, a cevada, o trigo e o sorgo. A principal via de obtenção é a fermentação devido à disponibilidade das matérias-primas citadas, além de seu caráter econômico (FONSECA, 2016).

O Brasil é, atualmente, o maior produtor de cana-de-açúcar, reconhecido mundialmente como um dos líderes na produção deste insumo e responsável por 1/3 de toda a produção mundial, o que faz do setor sucroalcooleiro brasileiro um dos mais competitivos do mundo, com bons índices de produtividade, elevado rendimento industrial e com baixos custos de produção (ZANARDI e COSTA JUNIOR, 2015). Isso se dá porque o etanol nacional é obtido, em sua maior parte, a partir da cana-de-açúcar, sendo esta a matéria-prima mais simples de se obter o produto de interesse porque a fermentação ocorre de forma direta, não existindo a necessidade de outros tratamentos como químicos ou biológicos (KETZER, 2013).

A cana-de-açúcar é oriunda de regiões temperadas quentes a tropicais da Ásia, especialmente da Índia, e pertence à família das gramíneas (Poaceae). São plantas altas, perenes e que possuem como propriedades a forma de florescer em espiga, o crescimento do caule em colmos, as folhas com lâminas de sílica em suas bordas e com bainha aberta (SILVA e SILVA, 2012). A fermentação do caldo extraído da cana para a obtenção do etanol só é possível, devido a presença da sacarose, demonstrada na Figura 1, que é um carboidrato constituído por uma molécula de glicose e uma de frutose, que por meio de uma ligação glicosídica, formam um dissacarídeo (FONSECA, 2016). De acordo com a Embrapa, a produtividade nacional da fabricação de etanol a partir da cana-de-açúcar, varia em média de 6 a 8 mil litros por hectare.

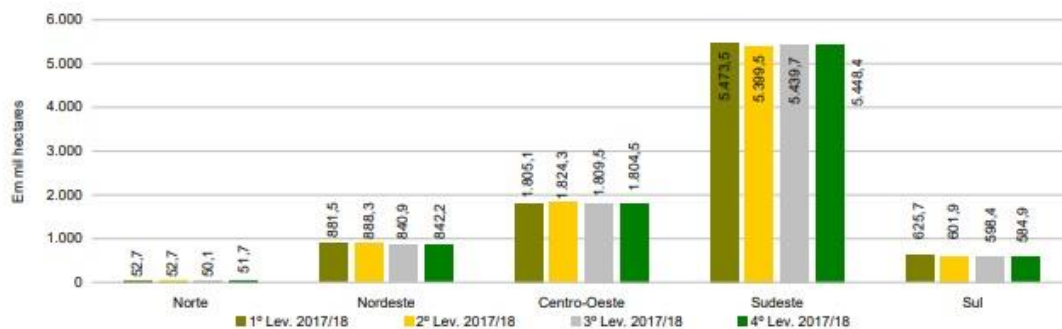
Figura 1: Estrutura da sacarose



Fonte: (FONSECA, 2006)

Segundo a Conab, o fechamento da safra 2017/18 aponta para uma área colhida de 8.729,5 mil hectares de cana-de-açúcar designada à atividade sucroalcooleira, tendo a maior área colhida concentrada na região sudeste, como demonstra a Figura 2:

Figura 2: Área colhida de cana-de-açúcar por região

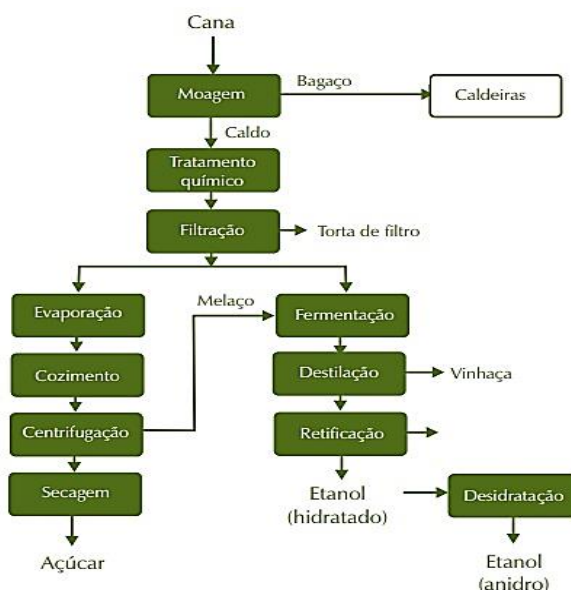


Fonte: (CONAB, 2018)

Apesar de serem números entusiasmantes, a área colhida representa uma redução de 3,5% quando comparada com a safra passada, o que evidencia uma pausa dos investimentos no setor sucroalcooleiro. A necessidade de novas unidades de processamento de cana, a ampliação da capacidade das usinas existentes e a recuperação de áreas já cultivadas podem ser soluções para que o crescimento não cesse (CONAB, 2018).

O fluxograma para o processo de produção de etanol a partir da cana-de-açúcar, representado pela Figura 3, segue um esquema geral de execução, e possui as mesmas etapas iniciais da produção do açúcar.

Figura 3: Diagrama da produção de açúcar e álcool



Fonte: (NOGUEIRA et al., 2008)

Após o corte, a cana é levada o mais rápido possível para a usina, com o propósito de evitar perdas de sacarose. O sistema de transporte é baseado em caminhões, de diversos tamanhos, cuja capacidade de carga varia de 15 a 60 toneladas de cana. A cana pode ser armazenada por poucos dias e, independentemente do tipo de instalação, as usinas só operam durante o período de safra (NOGUEIRA et al., 2008).

Uma vez na usina, a cana, geralmente, é lavada utilizando água e segue para o sistema de preparo e extração, que no Brasil é feito por moendas. As moendas são máquinas que impõem um esforço mecânico sobre a cana e são compostas por ternos que realizam a extração do caldo por prensagem, com auxílio de rolos. As moendas são montadas em conjuntos com quatro a sete sucessivos ternos para que a extração seja a máxima possível. No conjunto de rolos da moenda, o caldo, que contém a sacarose, é separado do bagaço, que segue para a planta de energia da usina, na qual é usado como combustível na caldeira (SANTOS et al., 2013).

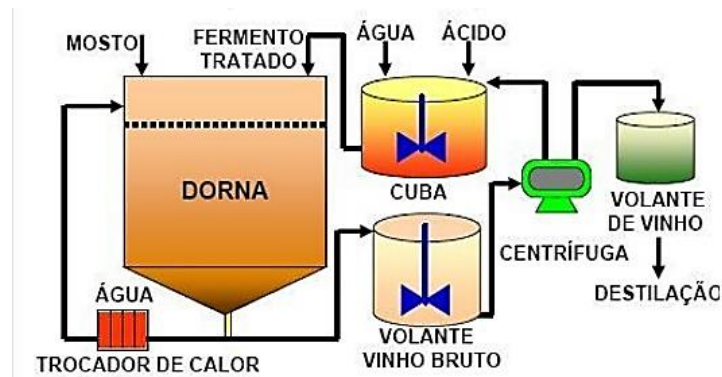
Em algumas novas unidades estabelecidas no Brasil, tem sido optada a extração por difusão, pois possui mais vantagens do ponto de vista energético. Nos chamados difusores, a cana picada e desfibrada é submetida a sucessivas lavagens com água quente que, por lixiviação, consegue arrastar seus açúcares formando o caldo, e, ao final, passa por um rolo de secagem, de onde sai o bagaço a ser utilizado na geração de energia (NOGUEIRA et al., 2008). Produzido na moenda ou no difusor, o caldo contendo os açúcares da cana pode, então, ser destinado à produção de açúcar ou etanol.

De acordo com Nogueira et al., (2008), para a produção de açúcar, o caldo é inicialmente peneirado e tratado quimicamente, para que ocorra a coagulação, floculação e precipitação das impurezas, que são eliminadas por diferença de gravidade através da decantação. A torta de filtro, muito utilizada como adubo, é resultado da recuperação de açúcar do lodo do decantador através de filtros rotativos a vácuo ou prensa. O caldo clarificado tratado é, então, concentrado em evaporadores e cozedores para cristalização da sacarose. Nem toda a sacarose disponível na cana é cristalizada nesse processo e a solução remanescente, chamada de mel, pode retornar mais de uma vez ao processo com o propósito de recuperar mais açúcar. O melaço que não volta para o processo de fabricação de açúcar, ainda possui uma certa quantidade de sacarose e um elevado teor de açúcares redutores (como glicose e frutose), podendo ser empregado como matéria-prima para a produção do etanol a partir da fermentação.

Desse modo, a produção de etanol pode se basear na fermentação tanto do caldo da cana direto quanto de misturas de caldo e melaço, sendo esta última a prática mais utilizada no Brasil. Depois de tratado, o caldo passa pelo processo de evaporação para que seja feito o ajuste

da concentração de açúcares e, em certo momento, ele é incorporado ao melaço, o que origina o mosto, que pode ser definido como uma solução com alto teor de açúcar e que se encontra pronta para ser fermentada. Este segue para as dornas de fermentação, onde a ele são adicionadas leveduras, geralmente da espécie *Saccharomyces cerevisiae*, e o processo fermentativo ocorre por um período de 8 a 12 horas, dando origem ao vinho que tem uma concentração de 7% a 10% de álcool. O processo de fermentação mais utilizado nas indústrias brasileiras é o *Melle-Boinot*, como demonstrado na Figura 4, cuja principal característica é a recuperação das leveduras do vinho através da centrifugação. Assim, após a fermentação, as leveduras são recuperadas e tratadas para reutilização em um novo processo, enquanto o vinho é enviado para as colunas de destilação (SANTOS et al., 2013).

Figura 4: Processo *Melle-Boinot*



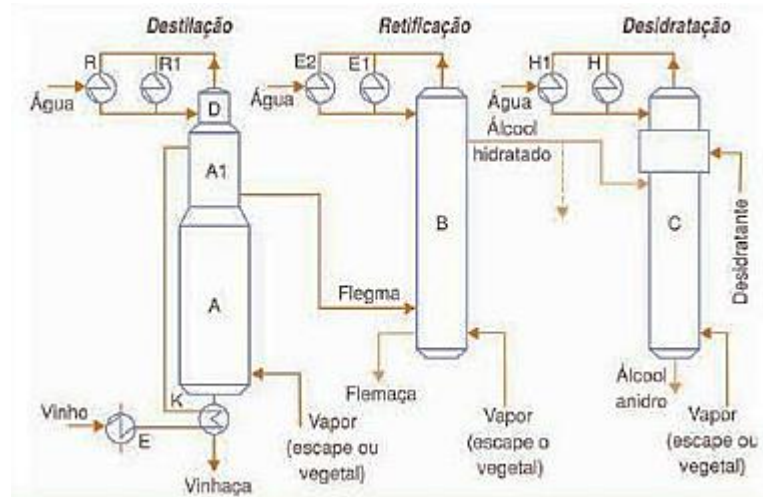
Fonte: (DALIA, 2017)

No processo de destilação, representada pela Figura 5, o etanol é obtido inicialmente contendo água na sua composição, com a graduação de, aproximadamente, 96° GL. Isso significa que, em volume, 96% da solução é álcool e os outros 4% representam a água. Geralmente, para cada litro de etanol hidratado, são produzidos 13 litros de vinhaça, caracterizando-o como um dos subprodutos com maior índice de obtenção volumétrica e podendo ser utilizado na fertirrigação. É nesse processo de destilação que outras parcelas líquidas também são separadas, dando origem aos álcoois superiores e ao óleo fúsel sendo este uma mistura concentrada das impurezas encontradas na flegma (NOGUEIRA et al., 2008).

Segundo Batista (2008), a remoção do óleo fúsel na coluna de retificação é imprescindível para seu bom funcionamento e obtenção de um álcool de boa qualidade. Estes álcoois estão diluídos e conforme vão sendo conduzidos para a coluna B, vão se concentrando na fase vapor. Nessa coluna, o teor de etanol se eleva rapidamente à medida que ele vai ascendendo, de forma que a volatilidade dos álcoois superiores diminui e eles tendem a se concentrar na fase líquida. Dessa maneira, a concentração dos álcoois que compõem o óleo

fúsel atinge os maiores valores na área próxima à base da coluna B, de onde devem ser retirados. Caso contrário, eles provocam um acúmulo dentro da coluna, prejudicando a operação desse equipamento, além de comprometer a obtenção de um álcool com teor alcoólico desejado.

Figura 5: Processo de destilação do etanol



Fonte: (LEMONS e TANCREDO, 2010)

O etanol hidratado pode ser utilizado como produto final, comumente comercializado por postos de combustíveis, ou ainda, pode ser encaminhado para uma coluna de desidratação onde se retira a água remanescente e, obtém-se o álcool anidro. Porém, como a mistura binária água-etanol trata-se de uma mistura azeotrópica, seus componentes não podem ser separados por uma simples destilação. No Brasil, a tecnologia mais utilizada é a desidratação pela adição de um composto orgânico chamado ciclohexano. Essa substância forma uma mistura azeotrópica ternária, com ponto de ebulição menor que a do etanol puro, por isso, na coluna de desidratação, o ciclohexano é adicionado no topo, e o etanol anidro é obtido como produto de fundo, com aproximadamente 99,7° GL, ou seja, com composição de 0,3% de água, em volume. A mistura ternária retirada do topo, composta por ciclohexano e água, passa pelo processo de condensação e posterior decantação para separação das fases, e a parte rica em água é enviada à coluna de recuperação de ciclohexano (NOGUEIRA et al., 2008).

A desidratação do álcool também pode ser efetuada por meio de outros métodos, como a adsorção com peneiras moleculares e o MEG (Mono-etileno glicol). Essas tecnologias são menos populares porque caracterizam-se pelo alto custo de implantação, operação e manutenção (FONSECA, 2016).

2.2 ÓLEO FÚSEL

O termo óleo fúsel (do original Finkel), tem origem alemã e significa ruim, fraco, inferior. Atualmente, este termo é largamente utilizado para indicar a mistura de álcoois, principalmente superiores, obtidos nos vários estágios de purificação do álcool etílico, representando a fração menos volátil desse processo (PATIL et al., 2002). É caracterizado como um líquido viscoso, de cor levemente amarelada e odor desagradável e possui um volume médio de obtenção estimado em 2,5 litros para cada 1000 litros de álcool produzido (PÉREZ, et al., 2001).

Álcoois superiores são aqueles que possuem massa molar maior que a do etanol, ou seja, apresentam mais de dois átomos de carbono na sua molécula como, por exemplo, os álcoois n-amílico, n-butílico, isopropílico, isobutílico e isoamílico, sendo este último, o composto presente em maior quantidade no óleo fúsel (FERREIRA, 2012).

A qualidade e quantidade de óleo fúsel gerado depende das condições de reação em que a fermentação ocorreu, do preparo do caldo que será fermentado e do método de remoção do óleo fúsel (PATIL et al., 2002).

Ainda de acordo com Patil et al., (2002), existem alguns fatores de operação físico-químicos que influenciam na formação dos álcoois superiores, como:

- Leveduras que são pobres em nitrogênio (N) tem capacidade de produzir uma maior quantidade de fúsel;
- A formação do óleo fúsel é diretamente proporcional ao tempo de fermentação, ou seja, quanto mais longo esse processo, maior a quantidade de fúsel obtida;
- Existe um limite ótimo de temperatura para as leveduras atuarem que, quando respeitado, confere um aumento na produção de etanol;
- Longos intervalos entre a fermentação e destilação tendem a ampliar a produção de óleo fúsel.
- Seu rendimento depende da matéria-prima utilizada, por exemplo: para o melão de cana é avaliado um rendimento de 0,1 a 0,5% (v/v); malte de milho 0,3% (v/v) e para batata é relatado 1,1% (v/v) de obtenção.

A Tabela 1 mostra algumas das propriedades físico-químicas do óleo fúsel

Tabela 1: Propriedades físico-químicas do óleo fúsel

PROPRIEDADE	GRANDEZA
Ponto de Ebulição	133,2°C (1 atm)
Ponto de Fusão	-79°C
Ponto de Fulgor	33°C
Pressão de Vapor	0,29 kPa (20°C – 2,2mmHg)
Densidade	0,810 g/cm ³
Solubilidade em Água	2,7% (20°C)
Taxa de Evaporação	0,3 (Acetato de Isobutila = 1)
Porcentagem de Voláteis	100%

Fonte: (OXITENO, 2008)

Utilizando cromatografia gasosa Pérez et al., (2001), caracterizaram a composição de álcoois e ésteres de três amostras de óleo fúsel e, usando cromatografia líquida, quantificaram os compostos carbonílicos presentes nas mesmas amostras. Os resultados estão expostos na Tabela 2:

Tabela 2: Concentração (g.L⁻¹) dos principais compostos presentes no óleo fúsel

COMPOSTO	AMOSTRA 1	AMOSTRA 2	AMOSTRA 3
Álcool Metílico	26,9	17,7	5,0
Álcool Etílico	46,9	12,0	26,4
Álcool n-propílico	14,5	6,5	14,6
Álcool isoamílico	380	367	425
Álcool isobutílico	133	140	201

Fonte: (PÉREZ et al., 2001)

De acordo com a Tabela 2, a concentração de álcool isoamílico presente nas amostras analisadas é muito superior aos demais componentes, diante disso, o presente trabalho foca neste composto. Os compostos presentes em quantidades minoritárias como aldeídos e ésteres, podem ser relevantes para futuros estudos com o intuito de verificar se o processo de separação desses componentes pode ser uma operação viável ou não.

Vale levar em consideração que nem todo óleo fúsel terá as mesmas concentrações apresentadas, pois ela varia de acordo com a época, a metodologia adotada na execução do processo de destilação, além das propriedades da matéria-prima (FERREIRA, 2012).

2.2.1 PURIFICAÇÃO DO ÓLEO FÚSEL

É aconselhável fazer a purificação do óleo fúsel obtido e, para isso, é necessário remover algumas impurezas através de uma lavagem que é procedida da seguinte forma: o óleo retirado da coluna de destilação é acondicionado e levado para um decantador, no qual é lavado em contracorrente com água que arrasta o etanol contido no fúsel por semelhança de polaridade. Por se tratar de um composto majoritariamente apolar, verifica-se a formação de duas fases, sendo a parte superior caracterizada pelo óleo fúsel e na parte inferior encontra-se a mistura de etanol e água. Essa mistura é separada e solução contendo etanol retorna às colunas de destilação (FERREIRA, 2012). A baixa miscibilidade em água das substâncias que compõe o óleo fúsel facilita esse processo, evitando perdas e levando à uma boa recuperação das duas fases.

Essa é uma prática comum nas usinas, porém pode ser efetuada com algumas diferenças. O óleo fúsel é, regularmente, tratado quimicamente através do uso de soluções salinas saturadas que induzem a sua separação ou podem passar por um novo fracionamento onde se retira a água de lavagem de etanol, recebendo o nome de óleo fúsel refinado. Outros métodos de purificação incluem uso de adsorventes como carvão vegetal (PATIL et al., 2002).

2.2.2 APLICAÇÕES DO ÓLEO FÚSEL E DO ÁLCOOL ISOAMÍLICO

Segundo Barbosa et al., (2016), apesar de constituir um dos subprodutos mais relevantes do setor sucroalcooleiro, o óleo fúsel ainda não é devidamente aproveitado por ser visto como um resíduo sem finalidade para as usinas indo diretamente para descarte, apesar de que algumas já o utilizem de forma rentável comercializando-o para indústrias de cosméticos ou farmacêuticas na sua forma bruta, portanto, com um baixo valor de mercado.

Além da finalidade proposta por esse trabalho, o fúsel ainda pode ser utilizado como matéria-prima para a indústria de plastificantes, fibras sintéticas e tintas; no processo de refinação, de onde são extraídos álcoois que se encontram em diferentes estágios de pureza e para obtenção de outros compostos químicos, como tensoativos, solventes e vernizes de cura térmica; na indústria de perfumaria, para a reconstituição de óleos e essências; na síntese de fragrâncias e aromas, etc. (CHIEPPE JÚNIOR, 2012).

Estudos especificam a aplicação do óleo fúsel como herbicida sobre plantas daninhas. Como resultado, foi determinado que este subproduto, “nas concentrações testadas (100, 50, 25 e 12,5 v/v), inibiu o crescimento de plântulas da espécie *Sida rhombifolia* (*guanxuma*) e *Brachiaria decumbens* (*capim braquiária*), além de ter dessecado plantas de cana-de-açúcar” (AZANIA, et al., 2008).

O álcool isoamílico é um líquido incolor de cheiro característico, com ponto de ebulição de 132°C e densidade 0,81 g/cm³. Suas aplicações mais relevantes são na indústria de tintas e vernizes; na área de cosméticos e de perfumaria, para a remontagem de óleos e essências; na purificação do ácido fosfórico, atuando como solvente de extração. Sua maior aplicabilidade se dá através da esterificação onde ele é convertido em acetato de isoamila, que é uma substância muito importante comercialmente, sendo usada como solvente para nitrocelulose, extrator para penicilina e na síntese de biosolventes (FERREIRA, 2012).

A qualidade do etanol obtido a partir da destilação depende de vários fatores relacionados ao processo, no entanto, também sofre interferência pela presença de óleo fúsel, porque ele deteriora o produto final devendo ser, portanto, removido na etapa de retificação. É extremamente necessário que este processo de remoção seja executado sob condições e técnicas otimizadas pois, uma vez iniciada, ela pode arrastar uma parcela do álcool etílico o que acarretaria numa redução no rendimento do processo. Portanto, é imprescindível um entendimento aprofundado do equilíbrio entre os compostos presentes na operação de destilação (PATIL et al., 2002).

2.3 CONCEITOS DE DESTILAÇÃO

Dentre os processos de separação empregados no setor da indústria química, a destilação é uma das operações unitárias mais conhecidas e empregadas atualmente, sendo considerada como uma das mais importantes. A separação dos componentes de uma mistura se dá através do aquecimento e vaporização dos componentes presentes na mesma e exige um

íntimo conhecimento sobre o comportamento das fases líquido e vapor, das propriedades de volatilidade da mistura e das condições operacionais do processo (SILVA, 2015).

Entende-se que a técnica de destilação é uma operação muito antiga que vem sendo bastante empregada ao longo de milhares de anos. Os primeiros relatos da sua aplicação descrevem que ela era usada em equipamentos rudimentares para concentrar o teor alcoólico de bebidas (KISTER, 1992).

A primeira coluna de destilação vertical ainda estava sendo desenvolvida por Cellier-Blumenthal na França, em 1813. Em 1820, Clement, um pesquisador francês, utilizou bolas de vidro como recheio para destilar álcool, criando o conceito de torre recheada. Perrier introduziu uma versão antecipada do que seria a coluna de pratos, na Inglaterra, no ano de 1822. O primeiro livro sobre destilação foi o *La Rectification de l'alcohol*, escrito por Ernest Sorel, em 1893 (KISTER, 1992).

Desde essa época, a tecnologia evoluiu bastante tornando a destilação uma operação mais segura e eficiente, elevando o potencial de produção com um menor tempo de processo. A cada dia novas metodologias são descobertas ou implantadas com a finalidade de revolucionar ainda mais esse procedimento.

A separação por destilação só acontece se as volatilidades dos componentes presentes na mistura não forem iguais, ou seja, os pontos de ebulição precisam ser diferentes. Estas diferenças estão necessariamente relacionadas com as forças intermoleculares de cada composto e dependem das respectivas estruturas moleculares, o que conduz a pressões de vapor diferentes (NASCIMENTO et al., 2013).

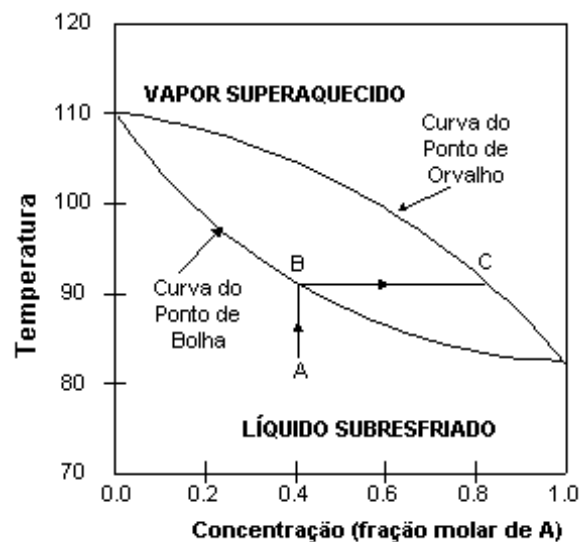
É conhecido que o vapor puro exerce uma certa pressão quando está em equilíbrio com sua fase líquida, que se denomina pressão de vapor. Essa pressão de vapor é determinada exclusivamente pela temperatura do sistema em equilíbrio, que é chamada de temperatura de saturação. No momento em que a pressão de vapor de um líquido se iguala à pressão externa aplicada sobre o sistema, o líquido, então, entra em ebulição (POVH et al., 2006).

Detalhando o processo, a destilação é a separação de uma mistura, líquida ou vapor, através do fornecimento ou remoção de calor, em duas correntes de composição diferente: uma rica nos componentes mais voláteis, de menor ponto de ebulição, chamada de destilado ou produto de topo; e outra rica nos componentes mais pesados, de maior ponto de ebulição, chamada de produto de fundo. Isso se dá pois, quando se processa a vaporização parcial de uma mistura, o líquido presente no recipiente vai ficando cada vez mais rico nos componentes menos

voláteis, ou seja, que não se vaporizaram a uma devida temperatura (NASCIMENTO et al., 2013).

No diagrama representado pela Figura 6, pode-se analisar que a curva superior é a curva do ponto de orvalho, ou seja, o gás encontra-se na iminência de se condensar formando a primeira gota de líquido; a curva inferior é a do ponto de bolha que se caracteriza quando o líquido está a ponto de se vaporizar formando a primeira bolha de vapor (SOUSA, 2018); o ponto B representa a mistura no estado líquido; a mistura se encontra na forma gasosa no ponto C; a reta BC designa que a mistura se encontra parcialmente vaporizada.

Figura 6: Diagrama de equilíbrio líquido-vapor à pressão constante



Fonte: (CARVALHO e FREITAS, 2011)

Um fator determinante no processo é o grau de pureza que será obtido na destilação, que está diretamente relacionado com a transferência de massa. O processo da transferência de massa é beneficiado pelo contato entre as fases líquida e vapor e sua interação deve ocorrer pelo maior tempo possível, o que muito dificilmente será obtido utilizando-se apenas um estágio (FOUST et al., 1982). Para que ocorra uma transferência efetiva, o contato interfásico deve acontecer sob influência do regime turbulento, uma vez que ela consegue aumentar a taxa de transferência de massa por unidade de área (SOARES, 2000).

Com o objetivo de aumentar o contato interfásico e conseguir uma pureza elevada, é necessário empregar vários estágios em série fazendo o processo ser uma destilação de multiestágios. Segundo Silva (2015), um exemplo de aplicação direta desse tipo de operação é a destilação fracionada do petróleo que, depois de ser extraído da jazida, passa por processos

físicos de separação para retirada de impurezas e, então, é separado em suas diferentes frações ao ser aquecido em uma caldeira associada a uma coluna de destilação contendo múltiplos estágios ou pratos.

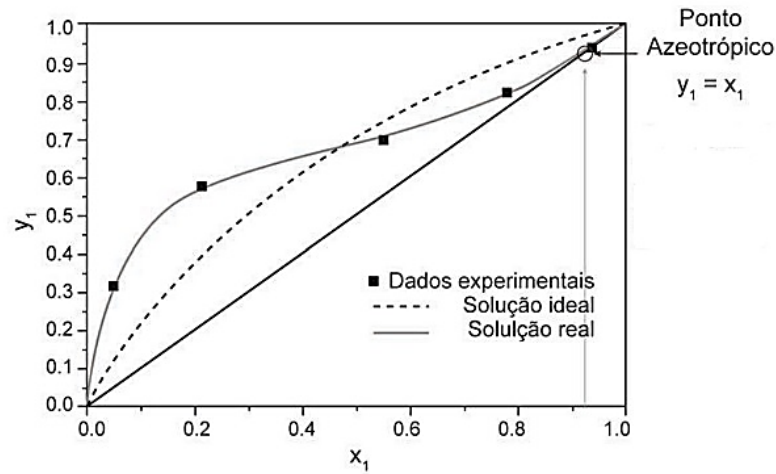
Uma particularidade importante a ser citada sobre os mecanismos da operação unitária de destilação é a ocorrência de que a fase líquida, quando colocada em contato com o vapor ascendente, está, por definição, no seu ponto de bolha. Por esse motivo, e pelo fato de que a diferença de temperatura entre estágios de equilíbrio consecutivos é muito pequena, o calor encarregado pela vaporização do componente A (mais volátil) existente na corrente de líquido advém do calor de condensação que é liberado quando o componente B (menos volátil) condensa passando para a fase líquida (BRITO, 2010).

2.3.1 PONTO AZEOTRÓPICO

Azeotropismo pode ser definido como o fenômeno que ocorre com misturas líquidas, que em concentrações específicas, todos os seus componentes se encontram na fase de vapor, apresentando um ponto de ebulição constante e fixo, não sendo mais possível a separação por destilação simples. Como exemplo, tem-se o etanol e água que formam uma mistura azeotrópica, sendo que na destilação e na retificação do vinho, não se consegue obter etanol acima de 96° GL de pureza (ABDALA, 2017).

Misturas não ideais podem apresentar uma conformação assimétrica na curva de equilíbrio líquido-vapor. A curva de volatilidade da mistura etanol-água exibe essa assimetria, demonstrada pela Figura 7, já que existe um ponto em que o líquido emite vapores com a mesma concentração, ou seja, em que a volatilidade apresenta valor igual a um. Quando isso ocorre, sabe-se que há um ponto azeotrópico na mistura. Quanto mais afastada da linha diagonal de referência (determinada pelo ângulo de 45°) estiver a curva de equilíbrio, mais fácil é a separação por destilação. Por isso, no caso de azeotropismo, a curva praticamente se encontra com a diagonal, tornando inviável o processo de separação dos componentes (LOPES et al., 2011).

Figura 7: Sistema não-ideal da mistura etanol-água

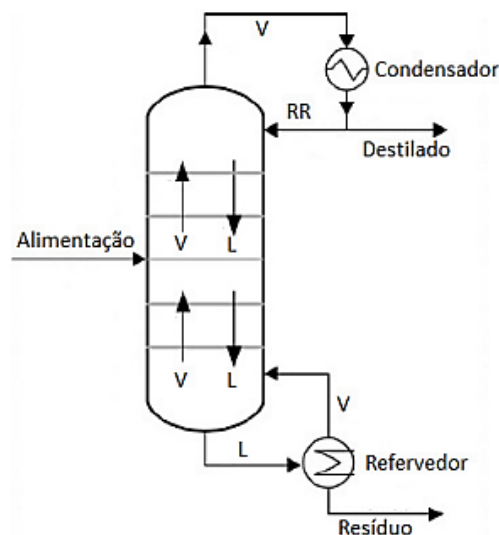


Fonte: (ABDALA, 2017)

2.3.2 COLUNAS DE DESTILAÇÃO

Segundo Silva (2015), uma coluna de destilação, como demonstrado pela Figura 8, é formada por um tubo cilíndrico que se encontra na posição vertical, cujo material utilizado em sua construção depende de alguns parâmetros, como das substâncias a serem separadas, além da pressão e temperatura do processo. Como mencionado anteriormente, a coluna é esquematizada de modo a proporcionar maior contato entre as fases para que ocorra uma maior transferência de massa e calor entre elas. Há ainda um refeedor na base da coluna responsável por causar a vaporização da mistura e um condensador que se encontra no topo e realiza a condensação do vapor. Um recipiente também pode ser acoplado ao condensador para armazenar o vapor condensado e bombear parte dele de volta ao topo da coluna como refluxo.

Figura 8: Esquema de uma coluna de destilação



Fonte: (NASCIMENTO, 2013)

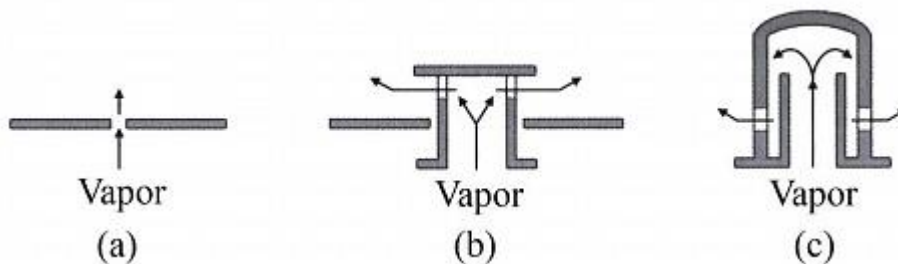
A parte interna da coluna de destilação pode conter pratos ou bandejas com diferentes configurações ou ainda pode ser recheada, ou seja, a coluna é preenchida com algum material. O material de enchimento tem a mesma finalidade dos pratos que é aumentar o contato entre as fases líquida e vapor (SILVA, 2015). Há ainda uma classificação denominada coluna vazia, na qual pode-se citar como exemplo a coluna de *Vigreux*, que será mais detalhada adiante.

A configuração mais popular de uma coluna de destilação de pratos é composta pelas áreas ativas e do vertedor, além das zonas mortas e das calmas. A parte ativa é aquela em que existe o máximo de contato interfásico da mistura, ou seja, é a área que ocorre a maior parte da transferência de massa e também de troca térmica. É nela que são colocados os dispositivos como válvulas, borbulhadores ou orifícios e é correspondente à área transversal da coluna exceto a área dos vertedores (ALVARES e SOUZA, 2013). As zonas de calmaria são as áreas entre o vertedor de entrada de líquido e a primeira fileira de orifícios e entre o vertedor de saída e a última fileira de orifícios. As áreas mortas são as partes do prato que estão perto da parede interna da coluna e que não participam do processo de troca mássica (CALDAS et al., 2007).

2.3.3 TIPOS DE PRATOS

Existem três categorias nos quais os pratos podem ser classificados: perfurados, valvulados e borbulhadores. A Figura 9 demonstra o fluxo de vapor em cada tipo.

Figura 9: Fluxo de vapor nos pratos



Fonte: (AZEVEDO e ALVES, 2013)

a) Perfurado; b) valvulado; c) borbulhador

Entre as três categorias, os pratos perfurados são os que apresentam a configuração mais simples. Eles possuem orifícios circulares e a área perfurada ocupa de 5 a 15% da bandeja. É importante evitar o gotejamento do líquido através dos orifícios para o prato da seção inferior através de uma velocidade suficiente de ascensão do vapor, para que a eficiência não seja afetada. Em decorrência do seu baixo custo, estes tipos de pratos geralmente são a primeira

escolha em um projeto, porém, em colunas mais evoluídas, os pratos valvulados estão sendo mais requisitados devido a sua flexibilidade (AZEVEDO e ALVES, 2013).

Esse tipo de prato possui uma válvula que se desloca no sentido ascendente sobre as aberturas podendo, então, operar com uma maior vazão de vapor, porém seu custo é, aproximadamente, 20% maior que o gasto para os pratos perfurados. A movimentação da válvula assegura que não ocorra o gotejamento, pois ela controla a abertura da quantidade de vapor que passará pelos orifícios. Como uma alternativa de baixo custo a este sistema, existem os pratos com válvulas fixas. Essa categoria apresenta uma maior eficiência, robustez mecânica e resistência a entupimentos quando comparado com outros pratos. As válvulas possuem diversas dimensões, onde as menores demonstram menos perda de carga (AZEVEDO e ALVES, 2013).

Finalmente, a última categoria apresentada são os pratos borbulhadores. Esse tipo de prato foi muito usado antigamente, porém como consequência do seu alto custo e dificuldades de limpeza e manutenção, eles foram, gradativamente, substituídos pelas bandejas perfuradas e valvuladas. Seu funcionamento baseia-se em uma pequena chaminé coberta por uma redoma coberta com furos. O vapor sobe pela chaminé e, forçado pelas perfurações, é disperso em pequenas bolhas ao entrar em contato com a fase líquido. Se não existe uma vazão de vapor suficiente, a redoma permanece em repouso sobre a chaminé, tampando-a (AZEVEDO e ALVES, 2013).

Em razão do presente trabalho ser executado com a presença de pratos perfurados, foi dado um enfoque mais detalhado nesse tipo.

2.3.4 PRATOS PERFURADOS

Nesta configuração, o vapor escoar na direção ascendente através de perfurações no prato, o líquido fica retido no prato mediante o fluxo de vapor. Não existe um bloqueamento completo do líquido pela fase gasosa, por isto a vazão de vapor é de suma importância para que não haja o fenômeno do gotejamento (BELINCANTA, 2004).

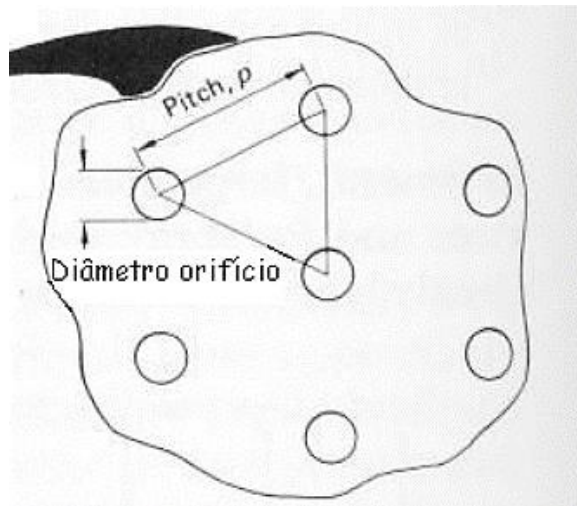
Como exposto por McCabe et al. (1993), a pressão é a propriedade intensiva capaz de vencer a resistência determinada pelos furos e pelo líquido localizado sobre os pratos. Isso acontece porque a pressão abaixo dos pratos é maior do que a encontrada acima deles. A queda de pressão ao atravessar um prato está, na maioria das vezes, compreendida entre 5 e 8 cm de água e, quando multiplicada pela quantidade de pratos retorna o valor da queda de pressão total

dentro da coluna. Geralmente, esta queda de pressão não tem maior importância, com exceção para os processos de destilação a vácuo, pois pode acontecer de a temperatura na base da coluna subir mais que o desejado ou resultar numa pressão excessivamente baixa no topo da coluna.

Uma vez que o espaçamento entre os pratos representa a altura global da coluna é necessário fazer um estudo de custo-benefício entre altura e diâmetro. Uma coluna com muitos pratos é maior, porém permite um diâmetro menor e vice-versa. Para McCabe et al. (1993), normalmente é usado o espaçamento de 6" (0,15 m), evidenciando uma alternativa para quando se tem um diâmetro de coluna restrito, onde se diminui o espaçamento para aumentar a quantidade de pratos utilizados.

Kister (1990), cita que os valores para o diâmetro dos orifícios variam de 1,5 a 25 mm e que outros fatores importantes com relação aos pratos perfurados são: o passo, que é a distância do centro de um orifício ao centro de outro, exemplificado pela Figura 10; e o arranjo desse passo que pode ser em forma de triângulos ou quadrados, sendo preferível seguir o padrão triangular, porque ele possibilita uma melhor interação entre ambas as fases da mistura, além de evitar a formação de caminhos preferenciais.

Figura 10: Detalhamento do passo e arranjo do prato



Fonte: (KISTER, 1990)

A fração da área que os orifícios ocupam está compreendida entre 5 e 15% a área total do prato, onde exclui-se necessariamente a região ocupada pelo vertedor e pelas zonas de calmaria (WINKLE, 1967).

Nos pratos perfurados é necessário selecionar com muita cautela a dimensão e o número dos orifícios que vão compor o prato. Os orifícios com diâmetro maiores podem promover uma queda de pressão baixa, mas são ineficientes em fornecer uma boa dispersão

líquido-vapor. Um valor de área de orifícios mais elevado resulta em uma baixa velocidade gasosa, o que pode levar a um vazamento do líquido de forma excessiva pelos orifícios (BELINCANTA, 2004).

2.3.5 VERTEDORES

Os vertedores (mais conhecidos como *downcomers*), podem ser estabelecidos como um tipo de tubo vertical ou chapas que se localizam próximo à parede interna da coluna de destilação e que tem a função de levar o líquido de um prato até outro imediatamente abaixo (CALDAS et. al., 2007).

Existem três tipos mais utilizados e conhecidos: para as colunas de destilação o tipo segmental é o mais utilizado. Além das vantagens financeiras, este tipo caracteriza uma ótima utilização da área apresentada pela coluna com fluxo bifásico. O vertedor circular foi muito utilizado nas antigas colunas rudimentares, porém, nos dias de hoje, são mais usados para uma pequena carga de líquido. O tipo envelope também é usado em aplicações que exigem pequenas vazões líquidas e satisfazem o critério de largura mínima do vertedor fazendo com que a perda de líquido seja mínima (BELINCANTA, 2004).

A fração da área destinada para os vertedores corresponde de 15 a 20 % da área total do prato. Outros fatores que devem ser levados em consideração são o tempo de residência e a velocidade máxima do líquido no vertedor (KISTER, 1990).

2.3.6 REFERVEDOR

O refervedor é, geralmente, encontrado na base da coluna de destilação tendo a função aquecer a mistura até atingir sua temperatura de ebulição (sendo a vaporização total ou parcial) e esse processo pode ser efetuado por um trocador de calor aquecido por vapor d'água ou outra fonte térmica qualquer, como, por exemplo, uma resistência elétrica. Neste ponto, a mistura emitirá vapores que vão começar a circular em sentido ascendente, em contracorrente com a mistura da alimentação da coluna (ROITMAN, 2002).

Os tipos mais comuns utilizados na indústria são os refervedores de circulação natural, circulação forçada e tipo *kettle*. Os de circulação natural a circulação é possível através da diferença de densidade do líquido com o vapor. Nos refervedores forçados, a circulação se dá através de uma bomba (SILVA, 2015). O refervedor tipo *kettle* é formado por um conjunto de tubos, onde o calor entra nesses tubos que estão emergidos no líquido na base da coluna. Não

há circulação do líquido através do trocador, o que diminui sua transferência de calor. Essa categoria de trocador é também chamada de refeedor de tubos submergidos (EPALANGA, 2005).

De acordo com Silva (2015), a taxa de vapor gerada pelo refeedor que retorna para a base da coluna é conhecida como *boilup*, e categoriza um parâmetro importante para a adaptação do perfil da coluna, pois está diretamente relacionada com a taxa de adição de calor ao refeedor.

2.3.7 CONDENSADOR

Os condensadores possuem a finalidade de resfriar e, conseqüentemente, condensar os vapores leves que atingem o topo da coluna (ROITMAN, 2002). O vapor quente que sai no topo da coluna e passa pelo trocador que o faz perder calor para a corrente de resfriamento que se encontra nos tubos internos no equipamento. O fluido de resfriamento absorve o calor da corrente de vapor até que ela sofra condensação total ou parcial. Os fluidos mais usados para realizar essa tarefa são a água e o ar, porém, dependendo das condições operacionais, outras substâncias podem ser empregadas (SILVA, 2015).

Como o equipamento precisa de uma manutenção e limpeza constantes ele é, geralmente, posicionado o mais próximo do chão, onde é necessário o uso de uma bomba para retornar a corrente de refluxo ao topo da coluna. Mas Treybal (1981), estabelece que o condensador também pode ser disposto de uma maneira que o refluxo escoe por meio da gravidade para o prato no topo da coluna.

2.3.8 COLUNA DE VIGREUX

A utilização de colunas de destilação vazias proporciona alguns pontos positivos como uma menor queda tanto de pressão quanto de retenção líquida. Nessa configuração de coluna as trocas ocorrem entre a fase gasosa e a fina camada de líquido que escoia pela parede do recipiente (MAYER, 2010).

Um clássico exemplo deste tipo de coluna é a coluna de *Vigreux*, demonstrada pela Figura 11, que foi desenvolvida pelo francês Henri Vigreux, em 1904, que era um soprador de vidro e professor dessa modalidade na Escola Municipal de Física e Química Industrial em Paris (SELLA, 2008). A coluna de *Vigreux* se baseia na presença de dois grupos compostos de quatro pontas, colocadas em intervalos regulares, que apontam para o centro e para baixo,

aumentando significativamente a superfície interna de contato, sem a necessidade de aumentar a altura da coluna (CARNEY, 1949).

Figura 11: Coluna de *Vigreux*



Fonte: (KRELL, 1982)

Carney (1949), avaliou as características mais relevantes em relação a colunas vazias e chegou à conclusão de que por ser de fácil construção e operação, além de ter uma eficiência relativa, a coluna de *Vigreux* é a mais prática dentre as colunas analisadas. Algumas das suas características funcionais mais importantes estão destacadas a seguir:

- A quantidade de pratos teóricos obtidos pela coluna de *Vigreux* permanece constante para amplos intervalos de carga desenvolvida pelo destilador;
- Se ocorrer um aumento no diâmetro da coluna imediatamente tem-se uma redução da eficiência (aumento da altura equivalente a um prato teórico – AETP), para múltiplos valores de carga;

Além disso, uma das vantagens da coluna de *Vigreux* é a de proporcionar uma redistribuição do líquido escoando nas paredes para o centro, aumentando a eficiência de separação, medida em AETP, em relação a um tubo totalmente vazio.

2.4 MÉTODO DE MCCABE-THIELE

O método “McCabe-Thiele” é um método utilizado para dimensionamento de colunas de destilação de misturas binárias de substâncias, utilizando calor como meio para separação de fases, desenvolvido usando um diagrama de equilíbrio entre líquido e vapor, denominado como curva de equilíbrio (SEADER et al., 2010).

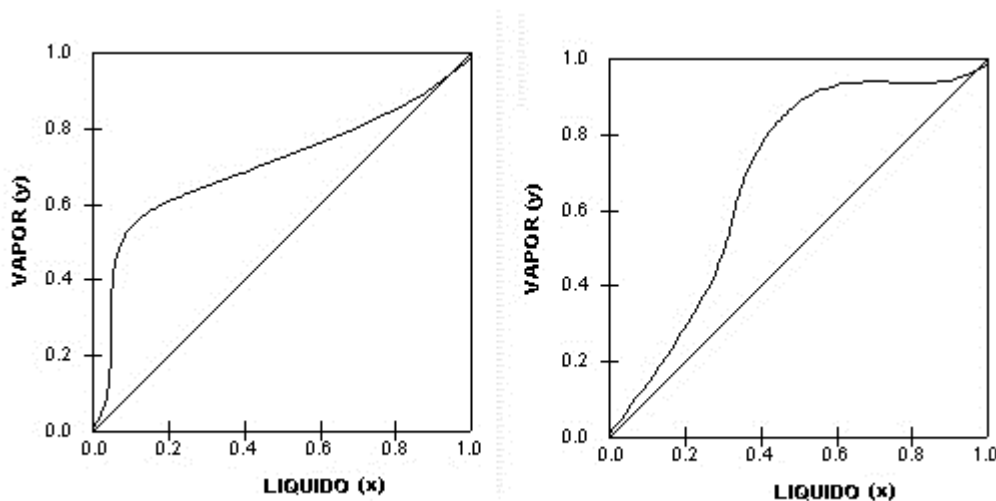
Além da curva de equilíbrio, o método compreende uma linha de referência com ângulo 45° , as linhas de operação da seção superior da alimentação (retificação), a linha de operação da seção inferior da alimentação (esgotamento), e a linha de “q” ou linha de alimentação que simula as condições da etapa de alimentação (ALVARES e SOUZA, 2013).

Existem inúmeras metodologias de separação de misturas, sendo que a mais utilizado para separação de misturas (líquido ou vapor) é a destilação. A separação das substâncias de uma mistura utilizando-se do método de destilação necessita de um estudo das fases líquido-vapor em equilíbrio. Segundo Maciel (2012), para que a etapa de destilação ocorra com maior eficácia é de suma importância que todas as análises termodinâmicas se baseiem em dados da maior confiança possível, sendo o principal deles os dados de Equilíbrio Líquido-Vapor (ELV).

2.4.1 CURVA DE EQUILÍBRIO

Para o início do dimensionamento utilizando o método de McCabe-Thiele são necessários dados de equilíbrio para o desenvolvimento do projeto, demonstrados na Figura 12.

Figura 12: Modelos sistemáticos de curvas de equilíbrio



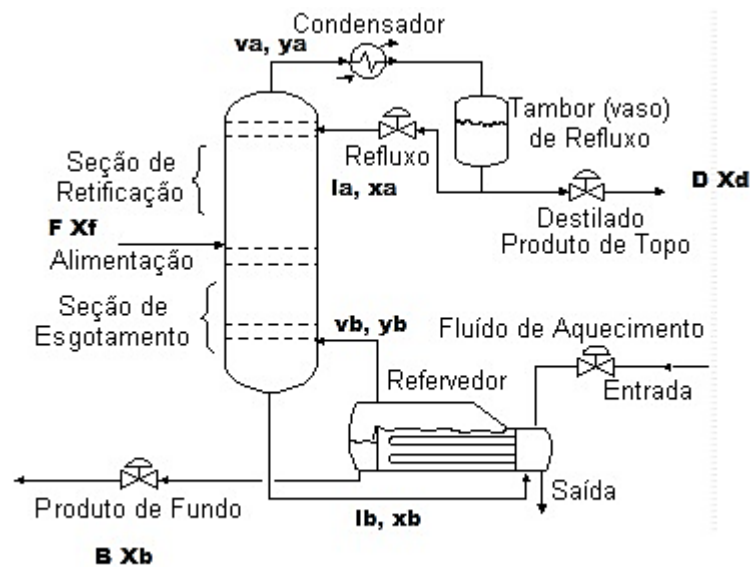
Fonte: (TERRON, 2000)

Além da curva de equilíbrio, o método necessita a linha de operação da seção acima da alimentação, chamada de retificação, a linha de operação da seção abaixo da alimentação, chamada de esgotamento, e a linha de alimentação que representa as condições de realização da alimentação (ALVARES e SOUZA, 2013).

2.4.2 BALANÇO DE MASSA

Após o fornecimento da curva de equilíbrio o método de McCabe-Thiele consiste na combinação da curva de equilíbrio do sistema com as linhas de operações do balanço de massa, para um sistema binário, obtendo o número de estágios ideais da coluna usando o refluxo necessário para uma separação dos componentes desejados, demonstrados pela Figura 13 (SEADER, 2010).

Figura 13: Sistema prático de destilação binária com retificação



Fonte: (TERRON, 2000)

A coluna de destilação é separada por seções, tendo como referência a alimentação. A linha de operação de retificação pode ser obtida a partir do balanço de massa, inicia-se no ponto de coordenadas ($Y_D = X_D$), e finaliza na linha de alimentação. A seção de esgotamento, representada abaixo do prato de alimentação, é descrita pela linha de operação inferior e envolve o último prato e a linha de alimentação (TERRON, 2000).

2.4.2.1 BALANÇO DE MASSA GLOBAL

A fração molar do componente na fase vapor e líquida é representada por y e x , respectivamente. O balanço global de massa e o parcial da coluna de destilação pode ser calculado conforme a Equação (1) (MCCABE et al., 1993).

$$F = D + B \quad (1)$$

Desse modo, o balanço de massa parcial é dado pela Equação (2):

$$F \cdot x_F = D \cdot x_D + B \cdot x_B \quad (2)$$

Também é possível calcular o balanço de massa da base e do topo da coluna, bem como seus balanços parciais.

2.4.2.2 BALANÇO REFRERVEDOR (BASE)

$$L_b = B + V_b \quad (3)$$

$$L_b \cdot x_b = B \cdot x_B + V_b \cdot y_b \quad (4)$$

2.4.2.3 BALANÇO CONDENSADOR (TOPO)

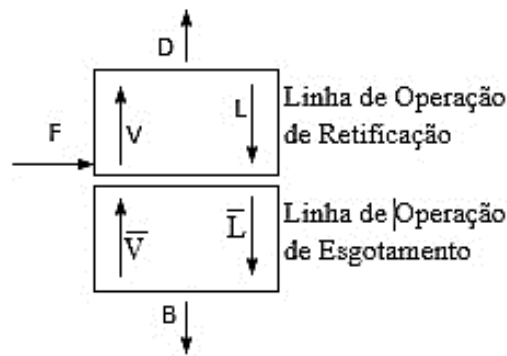
$$V_a = D + L_a \quad (5)$$

$$V_a \cdot y_a = D \cdot x_D + L_a \cdot x_a \quad (6)$$

2.4.3 LINHAS DE OPERAÇÃO

Posteriormente ao cálculo do balanço de massa é necessário especificar as seções de retificação e esgotamento que são relacionadas com as linhas de operação conforme a Figura 14 (TERRON, 2000).

Figura 14: Linhas de operação de destilação

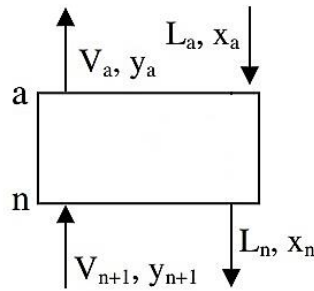


Fonte: (TERRON, 2000)

2.4.3.1 LINHA OU SEÇÃO DE RETIFICAÇÃO

McCabe et al., (1993), define que a linha de operação de retificação inclui todos os pratos acima do prato de alimentação e pode ser calculada a partir do balanço de massa de um prato genérico dessa seção, exemplificado pela Figura 15.

Figura 15: Correntes presentes em um prato localizado na seção de retificação



Fonte: (TERRON, 2000)

A partir dessas correntes, é possível uma dedução até a Equação (11), que representa a linha de operação superior, a partir da Equação (7):

$$V_{n+1} + L_a = V_a + L_n \quad (7)$$

$$V_{n+1} = V_a - L_a + L_n$$

Da Equação (5), tem-se que $V_a - L_a$ é igual a D , portanto:

$$V_{n+1} = D + L_n \quad (8)$$

Efetuando o balanço por componente, a Equação (8), torna-se:

$$V_{n+1} \cdot y_{n+1} = D \cdot x_D + L_n \cdot x_n \quad (9)$$

Isolando y_{n+1} e substituindo a Equação (8) na Equação (9), tem-se:

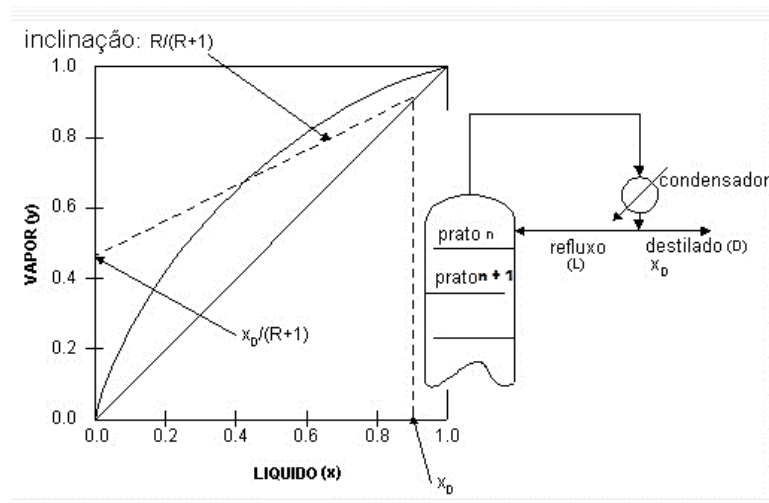
$$y_{n+1} = \frac{D \cdot x_D}{D + L_n} + \frac{L_n \cdot x_n}{D + L_n} \quad (10)$$

Utilizando a definição da relação de refluxo a equação (10), torna-se:

$$y_{n+1} = \frac{R_D}{R_D + 1} x_n + \frac{x_D}{R_D + 1} \quad (11)$$

A linha de operação de retificação demonstra a associação entre as composições de equilíbrio de dois pratos (estágios) consecutivos que se encontram na seção acima do prato de alimentação. A equação estabelece a relação entre os termos y_{n+1} , que é a composição do vapor do prato $n+1$, e x_n que representa a composição do líquido do prato n . O prato $n+1$ é o prato imediatamente abaixo do prato n (MCCABE et al., 1993), como demonstrado na Figura 16.

Figura 16: Linha de operação de retificação

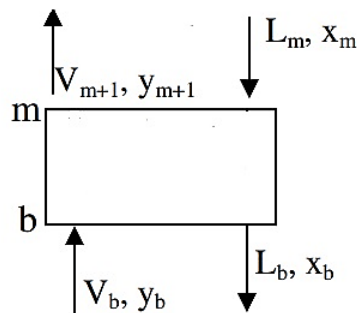


Fonte: (TERRON, 2000)

2.4.3.2 LINHA OU SEÇÃO DE ESGOTAMENTO

A linha de operação de esgotamento inclui o prato de alimentação e todos os pratos abaixo dele e o balanço de massa se dá através das correntes dessa seção, como demonstrado pela Figura 17.

Figura 17: Correntes presentes em um prato localizado na seção de esgotamento



Fonte: (TERRON, 2000)

Seguindo o mesmo raciocínio para se chegar à equação da linha de operação de retificação, a Equação (15) designa a linha de operação de esgotamento e demonstra a ligação entre as composições de equilíbrio de dois pratos subsequentes situados na seção de esgotamento.

$$V_{m+1} + L_b = V_b + L_m \quad (12)$$

$$V_{m+1} = V_b - L_b + L_m$$

Da Equação (3), tem-se que $V_b - L_b$ é igual a $-B$, portanto:

$$V_{m+1} = -B + L_m \quad (13)$$

Efetuada o balanço por componente, tem-se a Equação (14):

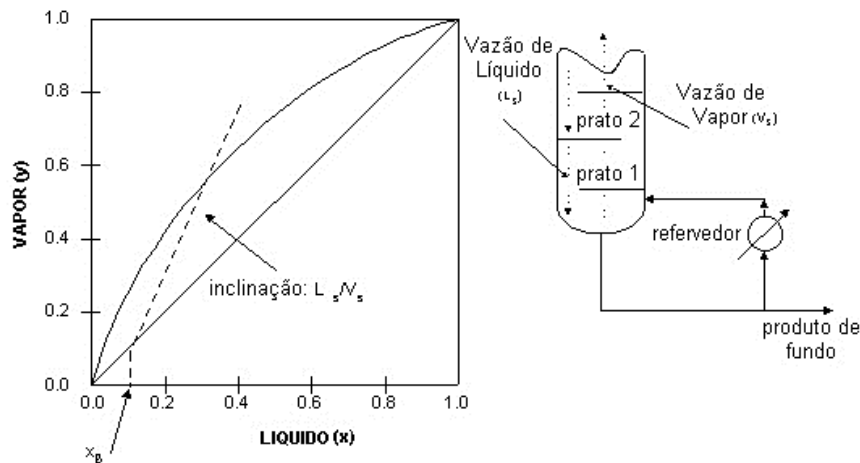
$$V_{m+1} \cdot y_{m+1} = -B \cdot x_B + L_m \cdot x_m \quad (14)$$

Isolando y_{m+1} e substituindo a Equação (13) na Equação (14), tem-se:

$$y_{m+1} = \frac{B \cdot x_B}{-B + L_m} + \frac{L_m \cdot x_m}{-B + L_m} \quad (15)$$

A equação associa os termos y_{m+1} (composição do vapor do prato $m+1$) e x_m (composição do líquido do prato n). O prato $m+1$ é o prato situado diretamente abaixo do prato m (MCCABE et al., 1993), exemplificado pela Figura 18.

Figura 18: Linha de operação de esgotamento



Fonte: (TERRON, 2000)

As equações de retificação e de esgotamento mostram que ambos os estados de equilíbrio líquido-vapor nos diferentes pratos da coluna de destilação estão correlacionados. Esse equilíbrio em cada estágio é consequência do equilíbrio térmico entre as correntes bifásicas que entram no prato (líquido que se desloca do prato superior e vapor que vem do prato inferior). As frações de equilíbrio x e y são regidas através da temperatura de equilíbrio do prato (TERRON, 2000).

2.4.3.3 LINHA OU SEÇÃO DE ALIMENTAÇÃO

As vazões tanto da fase líquida quanto da fase vapor do sistema de destilação tornam-se constantes em cada seção da coluna, o que corresponde mais as misturas ideais. No entanto,

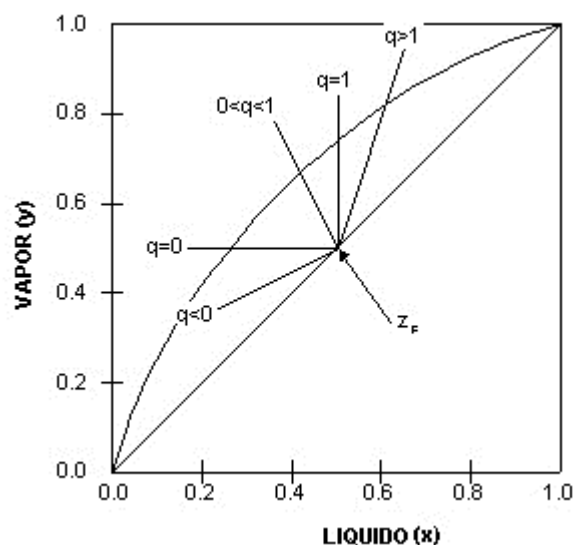
quando se inicia a alimentação, as vazões de líquido e de vapor se modificam dependendo do tipo de alimentação que é inserida no sistema (TERRON, 2000).

A alimentação pode ser efetuada com a mistura em cinco diferentes estados físicos, que podem ser calculados por uma fração representada por “q”, definida como a quantidade de matéria (mol) de vapor passando pela seção de retificação que aplicam conforme a quantidade alimentada (TERRON, 2000). Os estados físicos possíveis de alimentação são:

- **Líquido sub-resfriado:** Alimentação no estado líquido, porém com uma temperatura menor que a temperatura de ponto de bolha;
- **Líquido saturado:** A alimentação é admitida no estado líquido, na temperatura de bolha;
- **Líquido-vapor:** A alimentação ocorre com a mistura, em equilíbrio, das fases líquida e vapor;
- **Vapor saturado:** Como o próprio nome já fez, a alimentação acontece no estado de vapor, na temperatura do ponto de orvalho;
- **Vapor superaquecido:** A alimentação entra no estado de vapor, em uma temperatura superior à temperatura de orvalho.

Esses estados podem ser representados graficamente indicando a inclinação da reta, como demonstrados na Figura 19.

Figura 19: Tipos de alimentação em uma coluna de destilação



Fonte: (TERRON, 2000)

A alimentação sempre é realizada com um componente mais volátil e entra na coluna no prato de alimentação. A alimentação pode ser líquida, vapor ou uma mistura de ambos. A

fração molar no destilado é x_D e no produto de fundo x_B . Com estes dados consegue-se determinar a equação da linha de alimentação. (SEADER, 2010).

A partir da Figura 14, sabe-se que:

$$V - \bar{V} = f \cdot F \quad (16)$$

$$\bar{L} - L = (1 - f) \cdot F \quad (17)$$

Na seção de retificação, o balanço de massa total e parcial são dados, respectivamente, por:

$$V = L + D \quad (18)$$

$$V \cdot y = L \cdot x + D \cdot x_D \quad (19)$$

Segue-se o mesmo pensamento para a seção de esgotamento:

$$\bar{V} = \bar{L} - B \quad (20)$$

$$\bar{V} \cdot y = \bar{L} \cdot x - B \cdot x_B \quad (21)$$

Subtraindo as Equações (19) e (21), e rearranjando os termos tem-se:

$$(V - \bar{V}) \cdot y = (L - \bar{L}) \cdot x + D \cdot x_D + B \cdot x_B \quad (22)$$

Substituindo os valores das Equações (2), (16) e (17), de acordo com os termos:

$$f \cdot F \cdot y = -(1 - f) \cdot F + F \cdot x_F \quad (23)$$

Após a modelagem consegue-se chegar abaixo a linha de alimentação, conforme Equação (24).

$$y = -\frac{(1 - f)}{f} x + \frac{x_F}{f} \quad (24)$$

A linha de alimentação é traçada no local onde se cruzam as linhas de operação de retificação e esgotamento.

2.4.4 DETERMINAÇÃO DO NÚMERO DE PRATOS

Para o projeto de uma coluna de destilação com retificação, são necessários os seguintes dados: a corrente de alimentação (F), a composição da alimentação (x_F), as frações almeçadas dos produtos de topo e de fundo (x_D e x_B), a razão de refluxo (R_D) e o estado físico

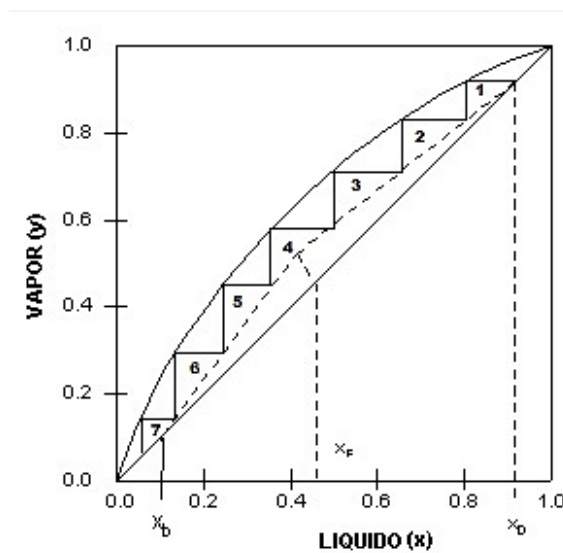
da alimentação (q). A partir desses dados, pode-se traçar as equações das linhas de operação de alimentação, esgotamento e retificação (MCCABE et al., 1993).

A linha de operação de retificação irá cruzar com a linha $y = x$ no ponto $(x_D; x_D)$ em todos os projetos. Com a linha de operação esgotamento, acontece a mesma coisa, ou seja, sempre irá se cruzar com a linha $y = x$, porém, nesse caso será na coordenada $(x_B; x_B)$, por sua vez, a linha de alimentação vai cruzar com a linha $y = x$ no ponto $(x_F; x_F)$, perpetuamente (MCCABE et al., 1993).

Depois das linhas construídas, o número de pratos é obtido pela construção de uma “escada”. Inicialmente a partir do ponto (x_D, x_D) , sobre a linha de 45° , então, projeta-se uma reta paralela ao eixo x até atingir a curva de equilíbrio, e depois, desenha-se uma reta paralela ao eixo y até atingir a linha de operação. Posteriormente, desenha-se uma linha paralela ao eixo x até a curva de equilíbrio e assim sucessivamente até atingir a última reta paralela ao eixo y , atingindo um ponto inferior ao ponto (x_B, x_B) na linha de 45° . Isto consiste no método resumido de McCabe-Thiele, o que possui uma explicação termodinâmica (TERRON, 2000).

Os pratos são numerados a partir do primeiro estágio no topo, e a alimentação é realizada no estágio onde ocorre a intersecção entre as duas linhas de operação e a linha de alimentação. As três linhas estão representadas em diagramas yx , como demonstra a Figura 20.

Figura 20: Construção das linhas de operação e número de pratos ideais



Fonte: (TERRON, 2000)

2.4.5 DIÂMETRO DA COLUNA

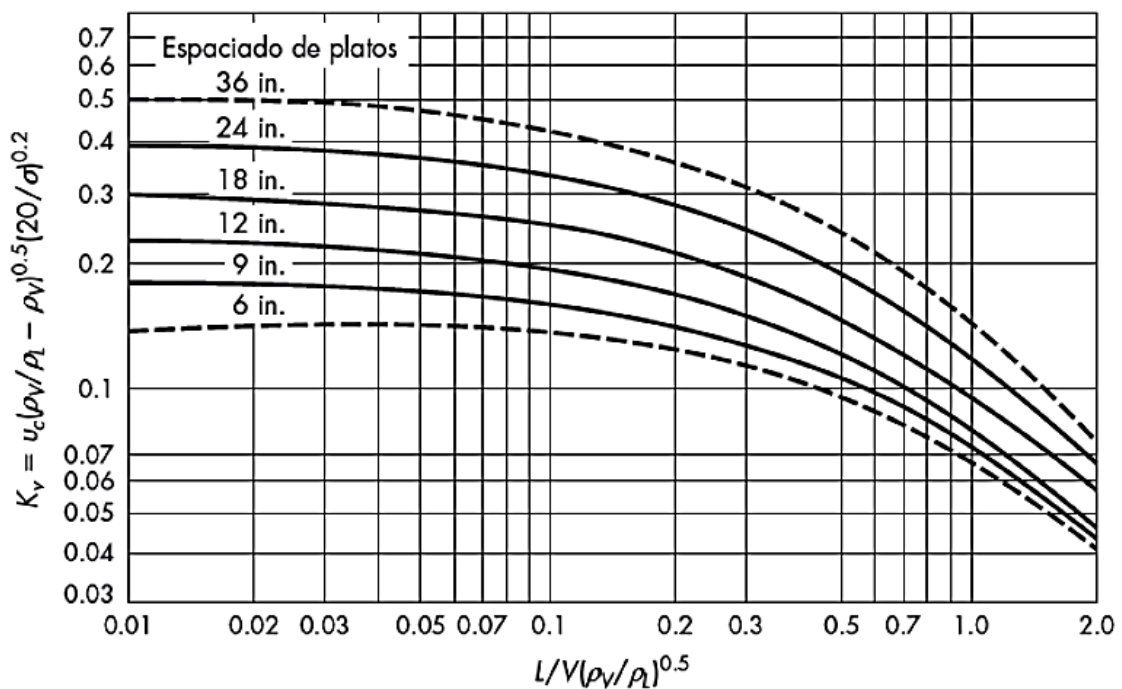
2.4.5.1 VELOCIDADE DE VAPOR

Para efetuar o cálculo do diâmetro da coluna de destilação é necessário estimar a velocidade máxima de inundação (μ_c), que segundo McCabe et al. (1993), é representada pela Equação (25).

$$\mu_c = K_c \sqrt{\frac{\rho_l - \rho_v}{\rho_v}} \times \left(\frac{\alpha}{20}\right) \quad (25)$$

K_c é uma constante encontrada através do método gráfico proposto por McCabe et al. (1993), demonstrado pela Figura 21, onde tem-se que ρ_L e ρ_V são as massas específicas de líquido e vapor, respectivamente.

Figura 21: Constante K_c em coluna de destilação



Fonte: (MCCABE et al., 1993)

2.4.5.2 ÁREA E DIÂMETRO DA COLUNA

Posteriormente deve-se calcular a área da coluna para encontrar o diâmetro, que pode ser encontrado pela Equação (26) (MCCABE et al., 1993).

$$A_c = \frac{V_{vapor}}{\mu_c} \quad (26)$$

Finalmente, encontra-se o diâmetro da coluna de destilação pelos resultados de área e velocidade do vapor através da Equação (27).

$$D_c = \left(\frac{A_c \cdot 4}{\pi} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (27)$$

2.4.5.3 ALTURA DA COLUNA

A altura da coluna de destilação pode ser calculada conforme proposto por McCabe et al. (1993), através da Equação (28).

$$H_c = NPR \cdot d_{pratos} \quad (28)$$

2.5 ÉSTERES

Os ésteres são importantes compostos orgânicos que possuem baixa polaridade, ponto de ebulição menor do que os ácidos carboxílicos de peso molecular semelhante e que podem ser extraídos de substâncias encontradas na natureza, utilizando-se de solvente e meio adequados ou existe a possibilidade de serem obtidos por síntese química através da esterificação, transesterificação ou interesterificação que são os processos utilizados para obtenção industrial e estão bem sedimentados no setor de produção (ROBERTS e CASERIO, 1977).

Tem-se observado uma ênfase especial no processo de esterificação de Fischer devido à sua efetividade de aplicação industrial na síntese de flavorizantes, os quais são substâncias que proporcionam características específicas de cheiro e sabor, quando acrescentados em pequenas concentrações aos alimentos (COSTA et al., 2004), como demonstrado pela Figura 22.

Possuem uma ampla faixa de aplicações comerciais como, por exemplo: podem ser encontrados em grande variedade na composição de polímeros que, por sua vez, são empregados na fabricação de politereftalato de etileno (PET), uma resina plástica que é utilizada na produção de fibras para tecido, filmes e embalagens de refrigerante, cosméticos e isotônicos; pode-se citar também o éster polivinílico que se encontra presente na forma de emulsões na composição de tintas (PEREIRA et al., 2002).

Figura 22: Exemplos de ésteres com aroma de frutas aplicados na indústria alimentícia

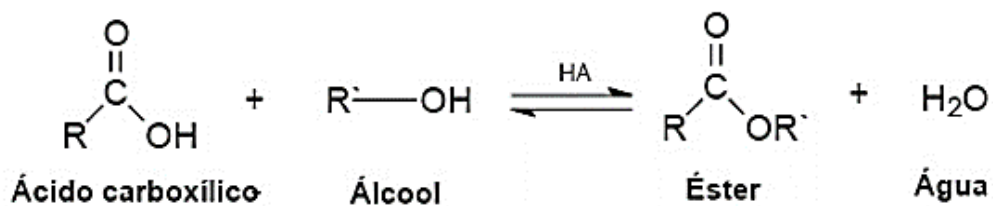
Nome	Fórmula estrutural	Aroma
Etanoato de etila		Maçã
Etanoato de octila		Laranja
Butanoato de etila		Abacaxi
Etanoato de 3-metil-butila		Banana

Fonte: (COSTA et al., 2004)

2.5.1 ESTERIFICAÇÃO DE FISCHER

Em 1895, Fischer e Speier comprovaram que era possível a obtenção de ésteres quando se submetia um ácido carboxílico e um álcool, na presença de catalisador ácido, a um aquecimento (Oliveira et al., 2014). Esta reação ficou conhecida como esterificação de Fischer, exemplificada pela Figura 23, e é utilizada até hoje na síntese de ésteres.

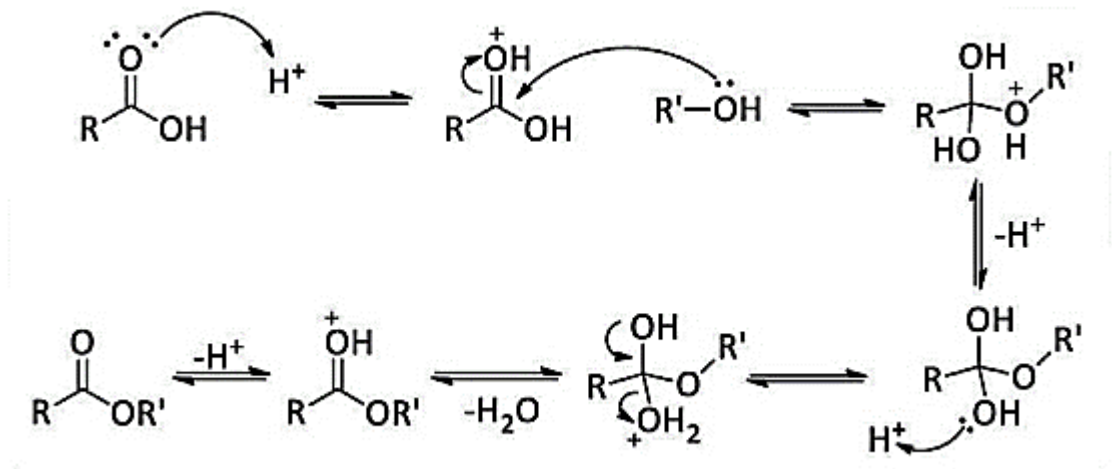
Figura 23: Esterificação de Fischer



Fonte: (NEVES, 2008)

A esterificação é uma reação de substituição nucleofílica do grupamento acila catalisada por um ácido mineral, envolvendo um ácido carboxílico e um álcool. O ácido mineral libera prótons que se ligam ao átomo de oxigênio do grupo carbonila, tornando o ácido carboxílico muito mais suscetível ao ataque nucleofílico do álcool e originando um intermediário tetraédrico. A partir deste ponto, a transferência de um próton de um oxigênio para outro origina um segundo intermediário tetraédrico que converte o grupo hidroxila (OH-) em um grupo de saída. Finalmente, a perda de um próton regenera o catalisador ácido, obtendo, assim, o éster, como demonstrado na Figura 24 (CALVALCANTE et al., 2015).

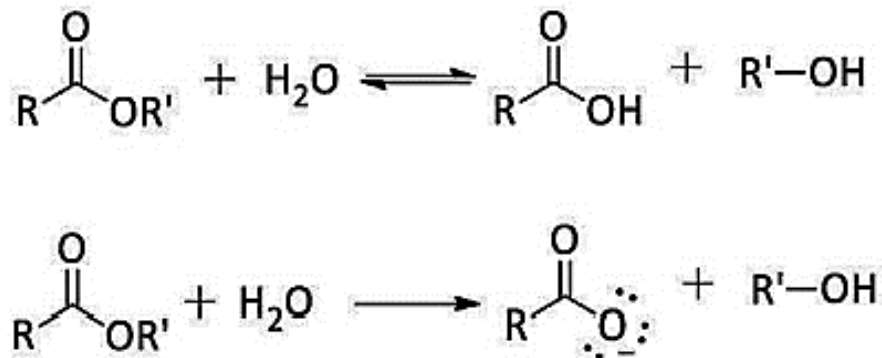
Figura 24: Mecanismo geral da esterificação de Fischer



Fonte: (CALVALCANTE et al., 2015)

Em contrapartida, a esterificação se trata de uma reação reversível, sendo necessário um cuidado extra durante todo o processo reacional, de purificação ou ainda de armazenagem. A etapa de purificação do éster é um ponto crucial de importância, porque a reação inversa, que se trata da hidrólise do éster, exemplificada pela Figura 25, pode ser acelerada tanto por ácido quanto por base, necessitando de um controle inflexível na neutralização do meio reacional e na destilação. Assim, para deslocar o equilíbrio em favor dos produtos podem-se utilizar de duas metodologias: a retirada de um dos produtos, preferencialmente a água, ou usar um dos reagentes em excesso, como o álcool (NEVES, 2008).

Figura 25: Reação reversível (hidrólise) da esterificação



Fonte: (CALVALCANTE et al., 2015)

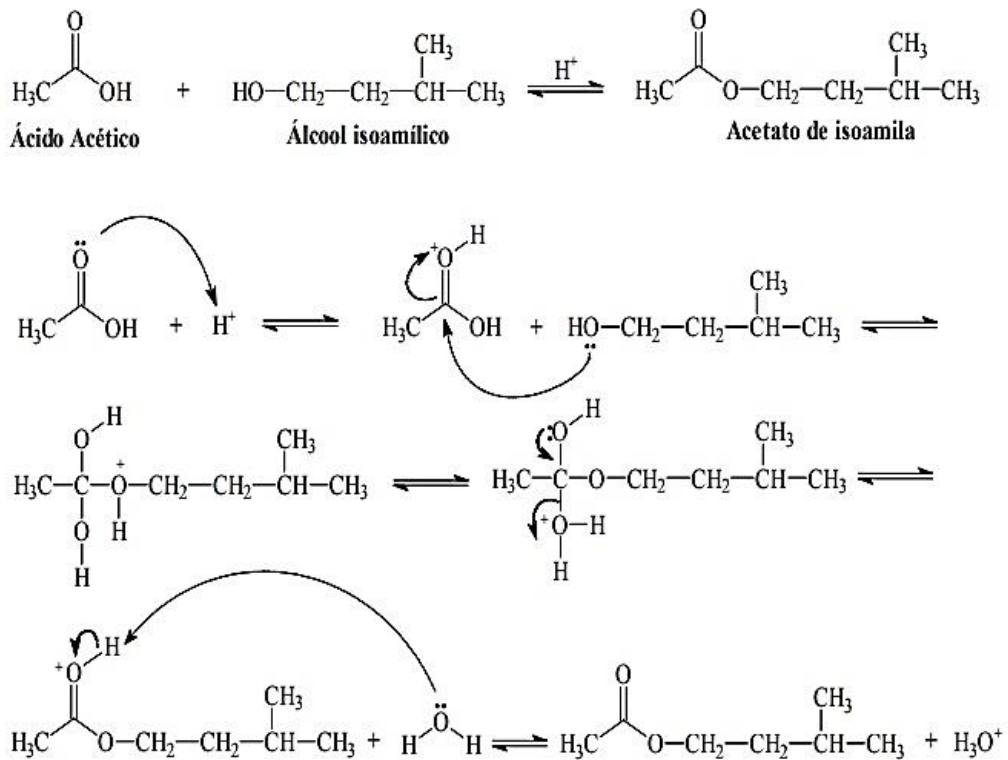
2.5.2 ACETATO DE ISOAMILA

O acetato de isoamila caracteriza-se como um dos ésteres de baixo peso molecular que possuem o odor de frutas, podendo apresentar um forte odor de banana madura quando não está diluído, ou um odor remanescente de pera se está em solução (PINTO, 2006).

É um líquido incolor, sua fórmula molecular é $C_7H_{14}O_2$, é um composto volátil e pode ser utilizado na formulação de tintas para impressão, thinner e acabamento; como um componente de formulação para a indústria do curtume; em fragrâncias e aromas; é muito aplicado na indústria alimentícia para conferir odor e sabor aos alimentos. (FERNANDES, 2012). Além disso, é um solvente de taxa de evaporação média compatível com a maioria das resinas sintéticas e vernizes e possui elevada resistividade elétrica, agindo como regulador de condutividade contribuindo assim, para melhorar o rendimento e as características de deposição de tintas aplicadas eletrostaticamente (OXITENO, 2014)

A partir da esterificação de Fischer, pode-se obter o acetato de isoamila reagindo o álcool isoamílico com ácido acético, como demonstrado pela Figura 26.

Figura 26: Mecanismo de obtenção do acetato de isoamila



Fonte: (FERNANDES, 2012)

CAPÍTULO 3 – TRAJETÓRIA METODOLÓGICA

Neste capítulo estão descritos os materiais, os métodos experimentais, da destilação em coluna de *Vigreux*, da coluna de destilação piloto, e da síntese de esterificação de Fisher utilizando álcool isoamílico proveniente da destilação como reagente.

Foi utilizado para a pesquisa uma amostra de óleo fúsel fornecido pela CMAA - Companhia Mineira de Açúcar e Alcool, unidade Vale do Tijuco da safra 2017/2018, para determinações no laboratório de química da Universidade de Uberaba.

3.1 MATERIAIS

- Balança analítica de precisão 0,0001g (OHAUS Adventure);
- Peagâmetro (DIGIMED DM-22);
- Manta de aquecimento (FISATOM 102);
- Densímetro digital (RUDOLPH DDM 2211);
- Coluna de *Vigreux*;
- Condensador para coluna de *Vigreux*;
- Termômetro;
- Sistema de refluxo;
- Esferas de porcelanas;
- Balão de fundo redondo de 250 mL;
- Erlenmeyer de 250 mL;
- Picnômetro de 10 mL;
- Funil de separação de 250 mL;
- Becker de 100 mL;
- Óleo fúsel;
- Água destilada;
- Solução de bicarbonato de sódio 20%;
- Sulfato de sódio anidro;
- Ácido acético glacial;
- Ácido sulfúrico 98%.

3.2 DETERMINAÇÕES FÍSICO-QUÍMICAS DO ÓLEO FÚSEL

Foram determinados os principais parâmetros físico-químicos do óleo fúsel, como: pH, concentração e densidade.

3.2.1 DETERMINAÇÃO DE pH

Calibrou-se o peagâmetro, com as soluções tampão de 4,00 e 7,00, posteriormente adicionou-se as amostras e realizou-se a leitura.

3.2.2 DETERMINAÇÃO DE CONCENTRAÇÃO

Primeiramente adicionou-se 100 mL do subproduto no funil de separação de 250 mL; posteriormente preparou-se uma solução salina de bicarbonato de sódio a 20%, para facilitar o processo de separação das fases; adicionou-se 20 mL desta solução salina na amostra em funil de separação e recolheu-se a fase apolar do subproduto; pesou-se em balança analítica 5,0 g de sulfato de sódio anidro e efetuou-se mistura com a fase apolar, desidratando-se parcialmente a solução; repetiu-se esta etapa duas vezes e adicionou-se em proveta de 100 mL. Anotou-se o volume obtido na proveta, este valor é o resultado da concentração.

3.2.3 DETERMINAÇÃO DE DENSIDADE POR PICNÔMETRO

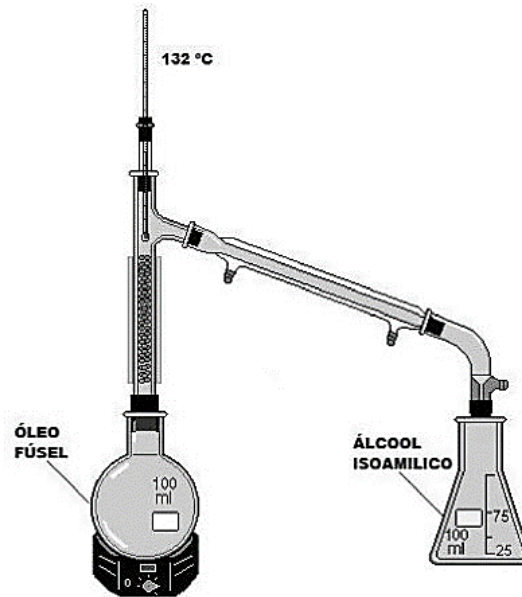
Secou-se o picnômetro externamente, evitando tocar na parte superior do mesmo (tampa), anotou-se a temperatura de trabalho do óleo fúsel, posteriormente anotou-se o volume do picnômetro (v_1), pesou-se o picnômetro vazio (m_1), e pesou-se o picnômetro com o óleo fúsel, até completar todo o volume da tampa do capilar (m_2). Finalmente calculou-se a densidade através da Equação (29).

$$d = \frac{m_1 - m_2}{v_1} \quad (29)$$

3.3 DESTILAÇÃO DO ÓLEO FÚSEL EM COLUNA DE VIGREUX

Adicionou-se a amostra de óleo fúsel em um destilador do tipo coluna de *Vigreux* e destilou-se na faixa de temperatura de 128°C a 132°C; recolheu-se a amostra de álcool isoamílico destilada. Redestilou-se o álcool isoamílico na temperatura de 132°C para purificação, como demonstrado na Figura 27. Na temperatura de 132°C o álcool isoamílico entra em ebulição na pressão atmosférica normal.

Figura 27: Destilação do óleo fúsel em coluna de Vigreux



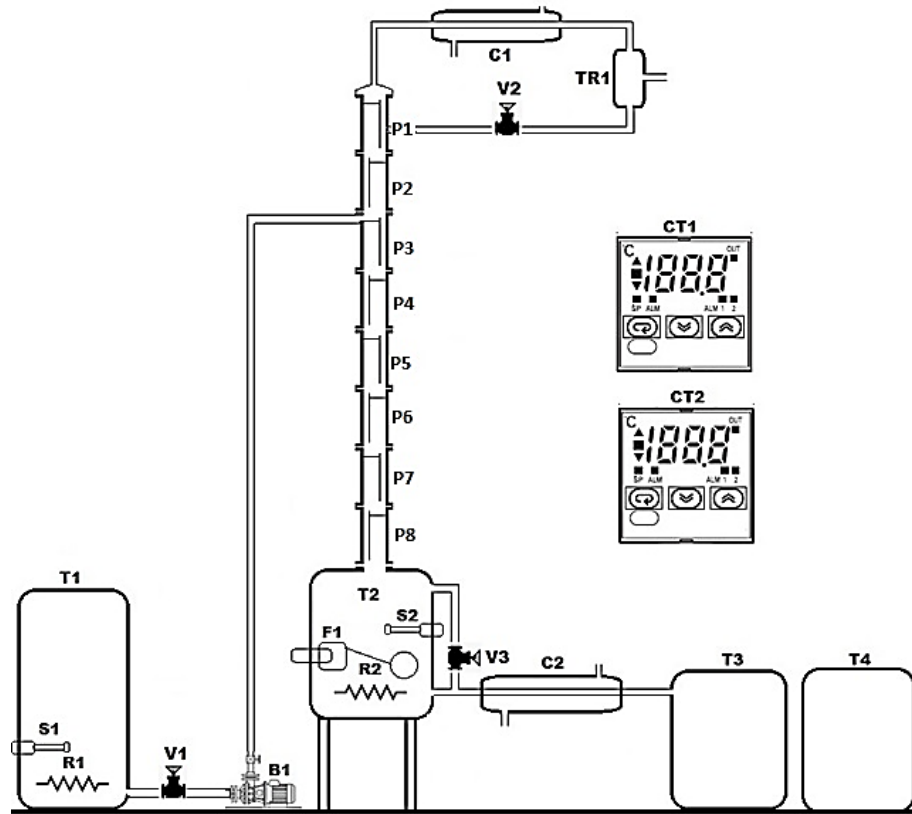
Fonte: (AUTORES, 2018; adaptado de MAZERA, 2011)

Cessou-se todo o processo de destilação e realizou-se análise de densidade do álcool isoamílico com o picnômetro; (ver seção 3.2.3).

3.4 DESTILAÇÃO DO ÓLEO FÚSEL EM COLUNA PILOTO

Adicionou-se no tanque de alimentação da coluna de destilação 10 litros de óleo fúsel. A coluna de destilação piloto é composta por uma série de periféricos requeridos para operação contínua, conforme demonstrado na Figura 28.

Figura 28: Coluna de destilação piloto de óleo fúsel



Fonte: (AUTORES, 2018)

Tabela 3: Componentes da coluna de destilação

LEGENDA	
SIGLAS	DESCRIÇÃO
P1, P2, P3, P4, P5, P6, P7 e P8	Pratos da coluna de destilação
T1, T2, T3 e T4	Tanques de armazenamento
V1, V2 e V3	Válvulas
C1 e C2	Condensadores
R1 e R2	Resistências
S1 e S2	Sensores de temperaturas SB59
CT1 e CT2	Controladores de temperaturas COEL
TR1	Tambor de reciclo
F1	Boia EICOS
B1	Bomba centrífuga ARDUINO

Fonte: (AUTORES, 2018)

3.4.1 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Após ter concentrado o óleo fúsel conforme o método 3.2.2; o tanque de alimentação T1, foi abastecido com 10 litros de óleo fúsel concentrado e ligou-se o controlador CT1, cujo controlador foi responsável por manter a temperatura do óleo fúsel no tanque T1 à 70°C através do sensor S1. Após atingido esta temperatura o mesmo controlador CT1, ligou-se a bomba centrífuga B1, que recalcou o óleo fúsel aquecido para o prato de alimentação P3.

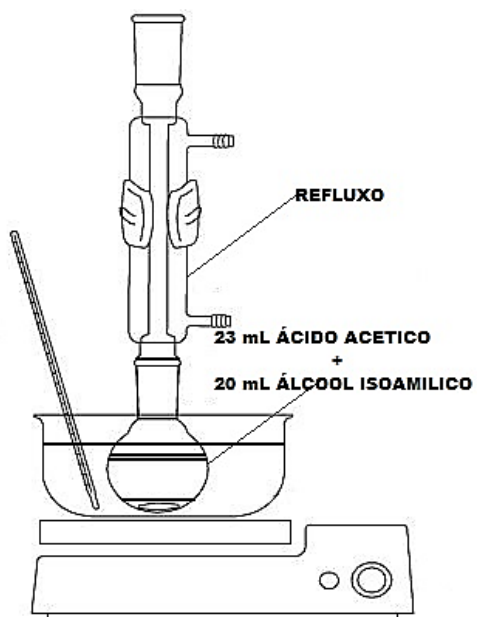
Posteriormente o líquido chegou-se na base da coluna já aquecido e preencheu-se toda a resistência R2, a boia F1 acionou-se a resistência R2 a temperatura de 125°C, através do controlador CT2 e do sensor S2. Manteve-se a alimentação da coluna constante e todos os condensadores foram alimentados para troca de calor com água a temperatura de aproximadamente 30°C durante todo o processo de destilação. O refluxo de 2:1 foi controlado através da válvula V2 do tambor de reciclo TR1.

Posteriormente esperou-se o tempo de alimentação total do óleo fúsel, e desligou-se o controlador CR1, e aguardou-se mais 20 minutos para que a destilação se efetivasse. Abriu-se a válvula V3 e retirou-se todo o álcool isoamílico da base da coluna enviado para o tanque T3 e retirou-se amostra do mesmo e caracterizou-se através de análise de densidade conforme procedimento 3.2.3. No tanque T4 foi enviado todo o composto o subproduto do produto de topo da coluna com ponto de ebulição menor que o álcool isoamílico.

3.5 ESTERIFICAÇÃO DE FISHER

Após ter obtido a amostra de álcool isoamílico montou-se o sistema de refluxo e adicionou-se 20 mL de álcool isoamílico obtido através do método 3.4., com 24 mL de ácido acético glacial; e cuidadosamente, acrescentou-se 1 mL de ácido sulfúrico concentrado no sistema de refluxo demonstrado na Figura 29; aguardou-se por 50 minutos (com pedras de porcelana); terminou-se o refluxo, e esfriou-se a mistura reacional em água corrente; levou-se a mistura para funil de separação e lavou-se com 40 mL de água destilada; repetiu-se o processo duas vezes; após isso, utilizou-se a mesma solução 20% de bicarbonato de sódio para purificação, e separou-se novamente as fases; posteriormente secou-se o éster com 10 g de sulfato de sódio anidro. Recolheu-se a amostra após todo o processo de reação e caracterizou-se o acetato de isoamila, através do método de densidade e pela análise sensorial do odor característico de banana (ALBERTON, 2014).

Figura 29: Sistema de refluxo para produção do acetato de isoamila



Fonte: (AUTORES, 2018; adaptado de PRADO, 2008)

CAPÍTULO 4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 DESTILAÇÃO EM COLUNA DE VIGREUX

Inicialmente, por meio de destilação em coluna de *Vigreux*, conseguiu-se separar o álcool isoamílico do óleo fúsel. As análises foram feitas em triplicatas utilizando os valores de média para resultados.

Com 100 mL de óleo fúsel, subproduto purificado, foi possível recolher 34,9 mL de álcool isoamílico destilado a 132°C, sendo que após esse processo não restou nenhuma substância no bulbo de destilação o que significa que amostra continha, aproximadamente, 35% de álcool isoamílico. A partir do teste realizado em bancadas, realizou-se todos os cálculos para projeto de coluna de destilação.

A Tabela 4, mostra os principais resultados das propriedades físico-químicas referentes à caracterização de uma amostra de óleo fúsel da Usina CMAA – Unidade Vale do Tijuco previamente estocada em tanque de 50.000 litros.

Tabela 4: Resultados analíticos do óleo fúsel, safra 2017/2018

ANÁLISES	RESULTADOS
pH	4,98±0,02
Densidade (g/cm ³)	0,822±0,09
Concentração Apolar (%)	97±0,6

Fonte: (AUTORES, 2018)

A Tabela 5 mostra os resultados das mesmas análises físico-químicas efetuadas para o álcool isoamílico, exceto a concentração apolar.

Tabela 5: Resultados analíticos do álcool isoamílico

ANÁLISES	RESULTADOS
pH	6,34±0,33
Densidade (g/cm ³)	0,809±0,01

Fonte: (AUTORES, 2018)

Os valores obtidos confirmam o bom resultado da destilação pois estavam bem próximos dos valores encontrados na literatura e as análises organolépticas também ficaram dentro do padrão conhecido.

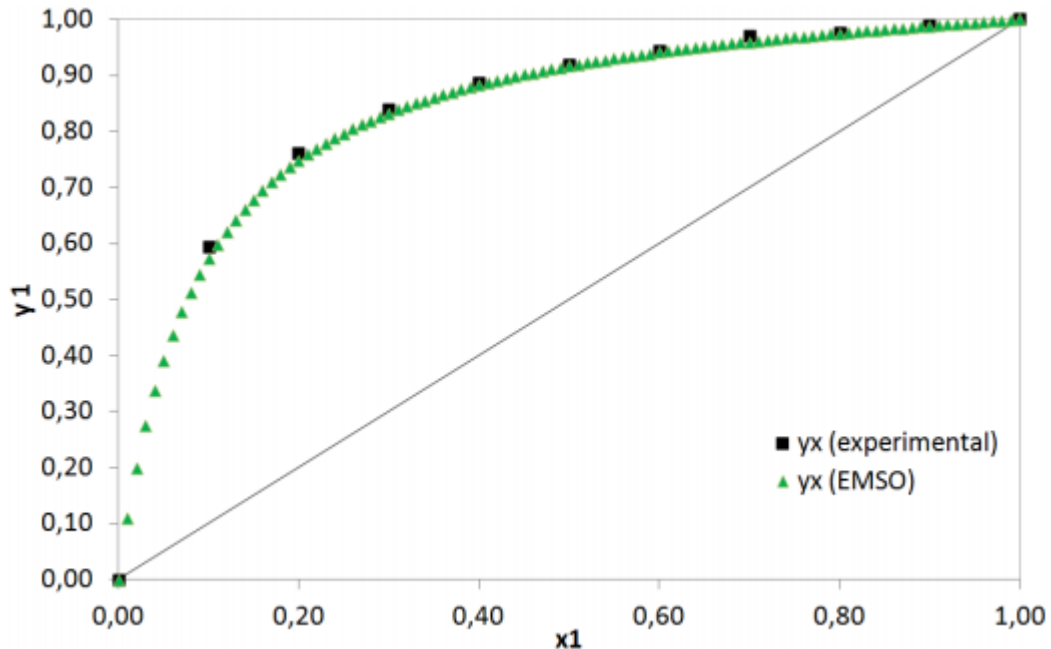
A esterificação de Fischer, também retornou resultados satisfatórios pois o cheiro característico do acetato de isoamila, que é o da banana, estava bem forte na amostra. Isso comprova a obtenção do éster, além de indicar uma utilização para o composto em questão. Assim, a destilação do óleo fúsel na coluna de *Vigreux* foi altamente eficaz e eficiente.

4.2 PROJETO DA COLUNA

Para projeto da coluna de destilação, retirou-se quase toda a água da amostra através de métodos de separação de misturas com solução salina de carbonato de sódio 15%, e assim foi considerado um sistema binário com apenas etanol e álcool isoamílico.

Para o início do dimensionamento da coluna, através do método de McCabe-Thiele, foi necessário achar a curva de equilíbrio líquido-vapor para o sistema etanol-álcool isoamílico. A mesma foi obtida da literatura, onde Silva (2012), utilizou o software EMSO para fazer previsões e, com isso, representou a curva graficamente, como demonstra a Figura 30.

Figura 30: Curva de equilíbrio líquido-vapor (ELV), da mistura etanol x álcool isoamílico à pressão de 1 atm.



Fonte: (SILVA, 2012)

Para testar os modelos termodinâmicos utilizados, foram usados dados experimentais do ELV da mistura binária dos componentes presentes na carga da coluna, etanol-álcool

isoamílico, que foram comparados com resultados do cálculo do ELV obtidos no EMSO. Os dados experimentais foram obtidos na coletânea Dechema (GMEHLING et al., 1988).

Depois de obtida a curva de equilíbrio, iniciou-se os cálculos necessários para se determinar a curva de alimentação. Como foi selecionado que corrente de alimentação da coluna já entraria aquecida na temperatura de 70°C, prevenindo, assim, perdas de calor, e com composição de 40% vapor e 60% líquido, ou seja, o valor de “q” será 0,6. Esse valor está de acordo com o proposto por Moriizumi (2012), que explica que o estado físico da alimentação será uma mistura, em equilíbrio, das fases líquido e vapor, com o valor de “q” entre 0 e 1.

Após o valor de “q” ser selecionado, foram efetuados os cálculos necessários para plotar as linhas de operação da coluna. A composição de álcool isoamílico no óleo fúsel, retornou o valor de x_F como 0,35.

Para a construção da linha de alimentação, utilizou-se a Equação (24), porém foi preciso encontrar apenas o valor do seu coeficiente linear, que é expresso pela Equação (30):

$$\text{Coeficiente linear} = \frac{x_F}{1 - q} \quad (30)$$

$$\text{Coeficiente linear} = \frac{0,35}{1 - 0,6}$$

$$\text{Coeficiente linear} = 0,875$$

O resultado obtido possibilita obter a inclinação da Linha de Alimentação da coluna no gráfico de McCabe-Thiele e, conseqüentemente, obter em qual dos pratos será efetuada a alimentação, no caso do sistema ideal.

Prosseguindo com o método, foi estabelecido que a razão de refluxo (R_D) do processo seria 2 e a composição do destilado seria 95% de etanol, ou seja, o valor de x_D é 0,95. Assim, o coeficiente linear da Equação (11), que representa a linha de operação superior, é dado pela Equação (31):

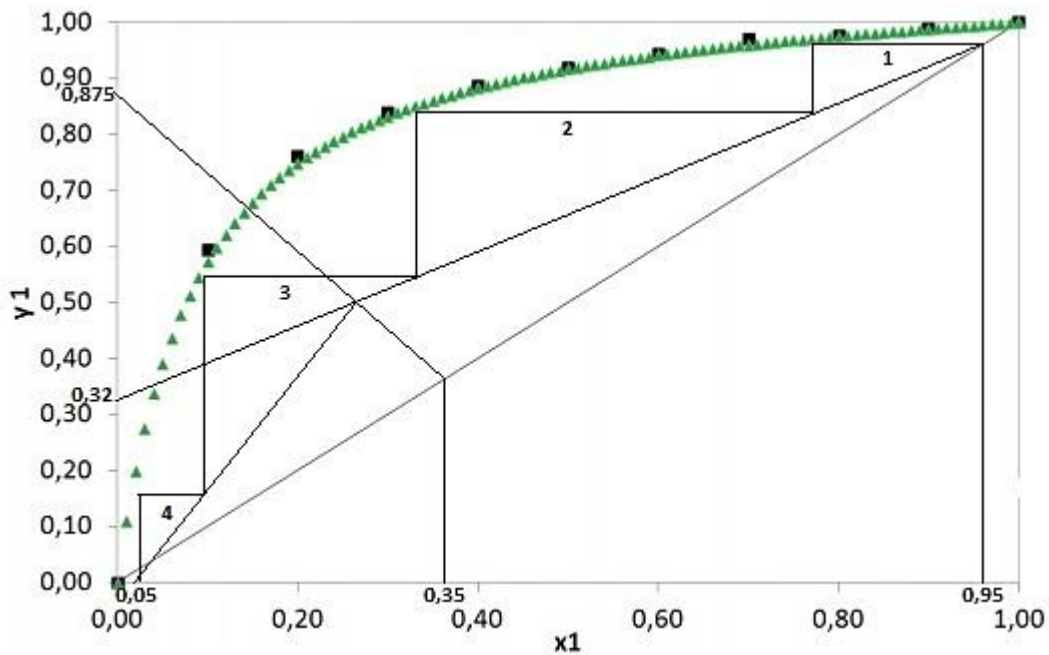
$$\text{Coeficiente Linear} = \frac{x_D}{R_D + 1} \quad (31)$$

$$\text{Coeficiente Linear} = \frac{0,95}{2 + 1}$$

$$\text{Coeficiente Linear} = 0,32$$

Com esse coeficiente, foi locada a linha de operação superior. A composição do produto de fundo é de 5% de etanol e, de posse dos valores das linhas de alimentação e operação superior, juntamente com as frações molares do etanol nas correntes de alimentação, topo e fundo, foi elaborado o gráfico da coluna de destilação, representado pela Figura 31:

Figura 31: Projeto de coluna de destilação para extração de álcool isoamílico no óleo fúsel



Fonte: (AUTORES, 2018)

4.3 BALANÇO DE MASSA

Deseja-se produzir 5 litros por hora de produto destilado (topo), que é constituído pela mistura de água, etanol e álcool isoamílico. Como a quantidade de água e isoamílico são muito pequenas, no projeto considerou-se apenas a produção de álcool etílico. A temperatura no topo da coluna é de 112°C, porém o etanol condensa-se na temperatura de 78°C, cuja densidade é de 0,789 g/cm³. Então, a quantidade de matéria produzida de etanol (corrente D) é dada pela Equação (32). A coluna com as determinadas correntes se encontra no Anexo A:

$$D = \frac{Q \times \rho}{M} \quad (32)$$

$$D = \frac{5000 \frac{\text{cm}^3}{\text{h}} \times 0,789 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}}{46 \frac{\text{g}}{\text{mol}}}$$

$$D = 85,76 \frac{\text{mol etanol}}{\text{h}}$$

No topo da coluna a quantidade reciclada é dada pela relação de refluxo, R_D , estabelecida como 2, então, quantificou-se a vazão que retorna à coluna para enriquecimento, de acordo com a Equação (33):

$$R_D = \frac{L}{D} \quad (33)$$

$$2 = \frac{L}{85,76}$$

$$L = 171,52 \frac{\text{mol etanol}}{\text{h}}$$

O balanço de massa continuou sendo efetuado e obteve-se a corrente V, que é a corrente de vapor no topo da coluna, como mostrado na Equação (34):

$$V = D + L \quad (34)$$

$$V = 85,76 + 171,52$$

$$V = 257,28 \frac{\text{mol}}{\text{h}}$$

A vazão de alimentação, corrente F, é obtida a partir do balanço de massa global, dado pela Equação (1):

$$F = D + B \quad (1)$$

Como o valor de D já é conhecido, a Equação (1) é dada por:

$$B = F - 85,76$$

Para a continuação do cálculo, foi necessário fazer o balanço de massa parcial para o etanol, representado pela Equação (35):

$$x_F \cdot F = x_D \cdot D + x_B \cdot B \quad (35)$$

$$0,65F = (0,95 \times 85,76) + 0,05(F - 85,76)$$

$$0,65F = 81,472 + 0,05F - 4,288$$

$$0,60F = 77,184$$

$$F = 128,64 \frac{\text{mol}}{\text{h}}$$

O valor de B representa a vazão do produto de fundo, que é constituído, majoritariamente, pelo álcool isoamílico, e é dado pela equação (36):

$$B = F - 85,76 \quad (36)$$

$$B = 128,64 - 85,76$$

$$B = 42,88 \frac{\text{mol álcool isoamílico}}{h}$$

4.4 NÚMERO DE ESTÁGIOS (PRATOS) DA COLUNA

De acordo com a Figura 31, a coluna necessitaria de quatro pratos teóricos, dois na seção de retificação e dois na seção de esgotamento. A alimentação ideal ocorreria no terceiro prato.

Para determinação da quantidade de pratos reais da coluna foi utilizado a correlação empírica de O'Connell (1946), onde os parâmetros hidráulicos dos pratos são desconsiderados, levando em conta apenas a viscosidade (μ) do componente mais volátil, a volatilidade relativa (α) da mistura e a temperatura média de toda a coluna.

A temperatura média é dada pela raiz quadrada do produto entre as temperaturas máxima e mínima da coluna, de acordo com a Equação (37), (MAGAGNIN et al., 2017).

$$T_{coluna} = \sqrt{T_{m\acute{a}x} \cdot T_{m\acute{i}n}} \quad (37)$$

$$T_{coluna} = \sqrt{T_{\text{álcool isoamílico}} \cdot T_{\text{etanol}}}$$

$$T_{coluna} = \sqrt{130 \cdot 78}$$

$$T_{coluna} = 100,7^{\circ}C$$

Em seguida, foi necessário obter a viscosidade do álcool etílico na temperatura média da coluna.

Tabela 4: Viscosidade do álcool etílico

TEMPERATURA (K)	VISCOSIDADE (cP)
373,15	0,320
393,15	0,245

Fonte: (DORTMUND, 2018)

De posse dos dados foi realizada uma interpolação linear, detalhada no Anexo B, onde foi encontrada a viscosidade de 0,32 cP na temperatura de 373,85 K (100,7°C).

A volatilidade relativa (α) é a relação entre a pressão de vapor dos componentes da mistura que se vaporizarem. Quanto maior o valor de α , mais fácil será a separação dos componentes. No cálculo da volatilidade, a pressão de vapor do mais volátil é inserida no numerador e a do menos volátil no denominador (MAYER, 2010). No caso da mistura em estudo, a relação se dá de acordo com a Equação (38):

$$\alpha = \frac{P_{v \text{ etanol}}}{P_{v \text{ isoamílico}}} \quad (38)$$

A pressão de vapor do etanol na temperatura média da coluna é de 225,979 kPa (DORTMUND, 2018), e a pressão do álcool isoamílico é de 18,665 kPa (STENUTZ, 2018). Sendo assim, tem-se que a volatilidade relativa é:

$$\alpha = \frac{225,979 \text{ kPa}}{18,665 \text{ kPa}}$$

$$\alpha = 12,11$$

Como a quantidade de pratos reais depende da eficiência da coluna (η), O'Connell (1946), estabelece que ela pode ser calculada através da equação (39):

$$100 \times \eta = \frac{50}{\sqrt[4]{(\alpha \times \mu)}} \quad (39)$$

$$100 \times \eta = \frac{50}{\sqrt[4]{(12,11 \times 0,317375)}}$$

$$\eta = 0,36$$

A coluna, segundo o método empírico de O'Connell, possui uma eficiência global de 36% o que corresponde a um valor inferior à maioria das colunas que, geralmente, operam de 65 a 80% de eficiência (MAYER, 2010).

O cálculo da quantidade de pratos reais está intimamente relacionado com a eficiência da coluna e com os pratos teóricos estabelecidos no método de McCabe-Thiele, porém, inicialmente, foi necessário subtrair uma unidade dos pratos teóricos já que este representa o evaporador, dada pela Equação (40) (MCCABE et al., 1993):

$$NPT = N^{\circ} Pratos - 1 \quad (40)$$

$$NPT = 4 - 1$$

$$NPT = 3$$

Com esse resultado, a quantidade de pratos reais foi calculada através da Equação (41):

$$NPR = \frac{NPT}{\eta} \quad (41)$$

$$NPR = \frac{3}{0,36}$$

$$NPR = 8,33 \text{ pratos}$$

Foi considerado o valor inteiro de 8 pratos para a coluna.

4.5 DIÂMETRO DA COLUNA

Para a determinação do diâmetro da coluna, foram considerados múltiplos conceitos que se completam para que o resultado fosse alcançado. Inicialmente, calculou-se a massa específica da fase gasosa (etanol) dentro da coluna de destilação utilizando a equação de Clapeyron, dada pela Equação (42):

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T \quad (42)$$

Sabe-se que o número de mols (n) é igual à massa do composto dividido por sua massa molar, então a Equação (42), torna-se a Equação (43):

$$P \cdot V = \frac{m}{M} \cdot R \cdot T \quad (43)$$

A densidade de uma substância é a massa dividido pelo volume:

$$P \cdot M = \frac{m}{V} \cdot R \cdot T \quad (44)$$

Desse modo, a Equação (44), torna-se a Equação (45), que foi usada para calcular a densidade do vapor:

$$\rho_v = \frac{PM}{RT} \quad (45)$$

$$\rho_v = \frac{1 \times 46}{0,082 \times 373,85}$$

$$\rho_v = 1,50 \text{ kg/m}^3$$

Usando a Equação (25), foi quantificada a velocidade do vapor nos furos do prato. Esse é um parâmetro importante a ser determinado para a operação, pois o seu aumento diminui a concentração do componente mais volátil nos pratos superiores, estando diretamente ligada à eficiência da coluna (MORAES, 2006).

$$\mu_c = K_c \sqrt{\frac{\rho_l - \rho_v}{\rho_v}} \times \left(\frac{\alpha}{20}\right) \quad (25)$$

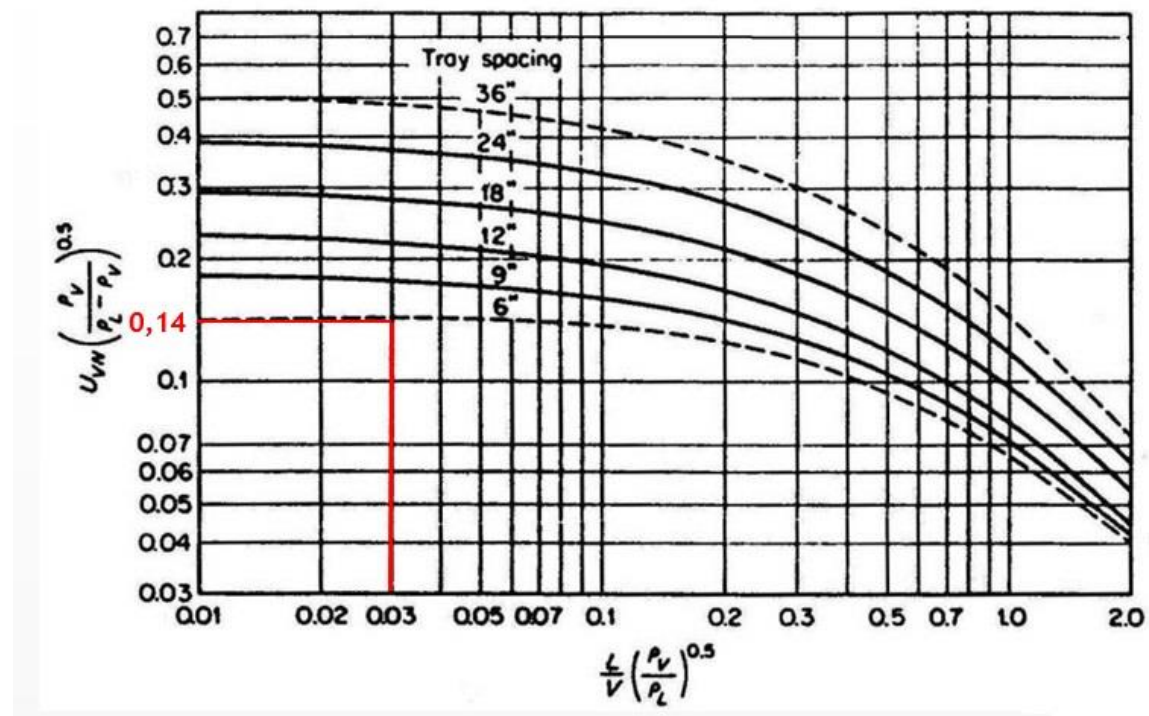
Na qual: μ_c é a velocidade de vapor nos furos; ρ_v é a massa específica da corrente de vapor e α é a tensão superficial que segundo McCabe et al. (1993), para compostos orgânicos, como o óleo fúsel, é próxima de 20 dyn/cm; K_c é um coeficiente empírico obtido através da Figura (21).

Para a determinação do K_c , foi necessário achar o valor da Equação (46), que representa a abscissa na figura, e estabelecer a distância entre os pratos da coluna (MAGAGNIN et al., 2017). Para o último item, definiu-se que a distância seria de seis polegadas (15,24 cm).

$$\frac{L}{V} \left(\frac{\rho_v}{\rho_l}\right)^{\frac{1}{2}} \quad (46)$$

$$\frac{171,52}{257,28} \left(\frac{1,5}{810}\right)^{\frac{1}{2}} = 0,03$$

Plotando o valor obtido no gráfico (ver Figura 21) e interceptando a linha de seis polegadas, obteve-se o valor de K_c .



Fonte: (MCCABE et al., 1993)

Porém como se trata de um gráfico logarítmico, foi necessário aplicar a equação de linearização para se ter o valor exato do coeficiente utilizando a Equação (47), na qual X_i é o valor, em cm, da distância entre 0,1 e o valor requerido no eixo das ordenadas; L é a distância, em cm, dos valores decimais do gráfico; Z é o valor requerido.

$$X_i = L \times \text{Log } Z \quad (47)$$

$$0,9 = 6,2 \times \text{Log } Z$$

$$\text{Log } Z = \frac{0,9}{6,2} = 0,145$$

$$Z = 10^{0,145}$$

$$Z = 1,4$$

$$K_c = 0,14$$

Com o valor de K_c , encontrou-se a velocidade de vapor nos furos, ver Equação (25):

$$\mu_c = 0,14 \sqrt{\frac{810 - 1,50}{1,50}}$$

$$\mu_c = 3,25 \frac{ft}{s} \text{ ou } 0,99 \frac{m}{s}$$

Através da relação da vazão mássica de vapor com sua densidade nas condições da coluna, Equação (46), encontrou-se a área da coluna de destilação (MCCABE et al., 1993). Mas primeiro foi necessário calcular a vazão mássica, dada pela Equação (48):

$$\begin{aligned}\dot{Q} &= Q_v \cdot x_D \cdot M & (48) \\ \dot{Q} &= 257,28 \frac{\text{mol}}{\text{h}} \cdot 0,95 \cdot 0,046 \frac{\text{kg}}{\text{mol}} \\ \dot{Q} &= 11,24 \frac{\text{kg}}{\text{h}}\end{aligned}$$

A vazão volumétrica nas condições da coluna é:

$$\begin{aligned}\text{Vazão} &= \frac{\dot{Q}}{\rho} & (49) \\ \text{Vazão} &= \frac{11,24 \frac{\text{kg}}{\text{h}}}{1,50 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}} \\ \text{Vazão} &= 7,49 \frac{\text{m}^3}{\text{h}} \\ \text{Vazão} &= 0,0021 \frac{\text{m}^3}{\text{s}}\end{aligned}$$

Assim, obteve-se a área da coluna pela Equação (26):

$$\begin{aligned}A_c &= \frac{V_{\text{vapor}}}{\mu_c} & (26) \\ A_c &= \frac{0,0021 \frac{\text{m}^3}{\text{s}}}{0,99 \frac{\text{m}}{\text{s}}} \\ A_c &= 0,00212 \text{ m}^2 \text{ ou } 21,2 \text{ cm}^2\end{aligned}$$

Usou-se esse valor para achar o diâmetro da coluna, através da Equação (27):

$$D_c = \left(\frac{A_c \cdot 4}{\pi} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (27)$$

$$D_c = \left(\frac{21,2 \text{ cm}^2 \times 4}{\pi} \right)^{\frac{1}{2}}$$

$$D_c = 5,20 \text{ cm}$$

Adotou-se o valor de 5 cm de diâmetro para um melhor parâmetro de construção.

4.6 ALTURA DA COLUNA

Por fim, calculou-se a altura da coluna, de acordo com McCabe (1993), como demonstrado pela Equação (50):

$$H_c = NPR \cdot d_{\text{pratos}} \quad (50)$$

$$H_c = 8 \cdot 15,24 \text{ cm}$$

$$H_c = 121,92 \text{ cm ou } 1,22 \text{ m}$$

Como trata-se de uma coluna piloto, construída em menor escala, portanto, com baixas vazões de operação, os resultados encontrados foram coerentes com os dados do projeto. Em termos comparativos, Carvalho (2008) fez a modelagem de uma coluna piloto para destilação de etanol e obteve 1,37 m de altura o que indica um valor próximo ao encontrado para a coluna do presente trabalho, porém, quando comparado com o diâmetro houve certa discrepância, pois, o valor encontrado pelo autor foi de 15 cm, ou seja, cerca de 3 vezes maior que o diâmetro desta coluna, contudo tem-se que comparar as capacidades da coluna.

A Tabela 6 detalha o tamanho dos equipamentos que compõe a coluna. No Anexo A, encontra-se o esquema com todas as dimensões especificadas.

Tabela 6: Dimensões das partes componentes da coluna de destilação

EQUIPAMENTOS	DIÂMETRO (cm)	ALTURA (cm)
Reservatório Óleo Fúsel	20	40
Reservatório Subprodutos	20	30
Reservatório Álcool Isoamílico	20	30
Base da Coluna	20	25
Pratos (1 unidade)	5	15
Condensador	10	20
Trocador de Calor	10	20
Tambor de Reciclo	5	10

Fonte: (AUTORES, 2018)

4.7 QUANTIDADE DE FUROS

Para o cálculo da quantidade de furos que seriam feitos no prato da coluna, foram necessários a correlação de vários conceitos. Inicialmente, calculou-se a área total do prato, pela Equação (51) levando em consideração seu diâmetro (o diâmetro do prato é o mesmo da coluna, ou seja, 5cm):

$$A_T = \frac{\pi \cdot d^2}{4} \quad (51)$$

$$A_T = \frac{\pi \cdot (5 \text{ cm})^2}{4}$$

$$A_T = 19,63 \text{ cm}^2$$

Como usou-se um tubo de 0,5 polegadas (1,27cm) de diâmetro para atuar como vertedor, sua área, também foi calculada a partir da Equação (52):

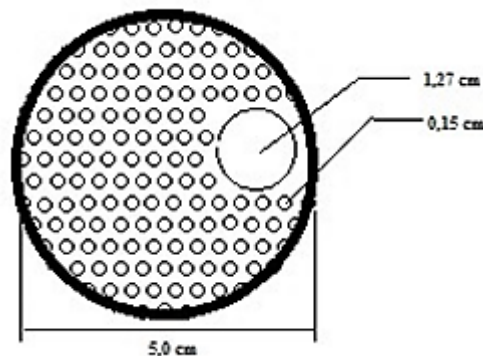
$$A_V = \frac{\pi \cdot d^2}{4} \quad (52)$$

$$A_V = \frac{\pi \cdot (1,27 \text{ cm})^2}{4}$$

$$A_V = 1,27 \text{ cm}^2$$

O projeto do prato pode visualizado através da Figura 32:

Figura 32: Projeto de pratos com vertedor da coluna



Fonte: (AUTORES, 2018)

A área ativa do prato, ou seja, a área de borbulhamento pode ser calculada subtraindo a área do vertedor da área total, como na Equação (53):

$$A_A = A_T - A_V \quad (53)$$

$$A_A = 19,63 - 1,27$$

$$A_A = 18,36 \text{ cm}^2$$

Estabeleceu-se que o diâmetro do furo seria de 0,15cm, já que este valor está dentro do proposto por Kister (1990), e, em seguida, calculou-se a área do furo a partir da Equação (54):

$$A_F = \frac{\pi \cdot d^2}{4} \quad (54)$$

$$A_F = \frac{\pi \cdot (0,15 \text{ cm})^2}{4}$$

$$A_F = 0,018 \text{ cm}^2$$

A quantidade de furos é dada pela relação entre a área ativa e a área dos furos dada pela Equação (55):

$$Q_F = \frac{A_A}{A_F} \quad (55)$$

$$Q_F = \frac{18,36 \text{ cm}^2}{0,018 \text{ cm}^2}$$

$$Q_F = 1020 \text{ furos}$$

Segundo Winkle (1967), a área dos furos deve ser de 6 a 15%, considerou-se para o projeto como sendo 8%, então, a quantidade real de furos é dada pela Equação (56):

$$Q_{RF} = Q_F \cdot 8\% \quad (56)$$

$$Q_{RF} = 1020 \cdot 0,08$$

$$Q_{RF} = 81,6 \text{ furos}$$

Considerou-se 82 furos no prato.

4.8 BALANÇO DE ENERGIA

O balanço de energia tem a função de demonstrar a quantidade de calor tanto fornecida quanto retirada da coluna (esse último utilizando-se trocadores de calor) e, assim, determinar quais resistências seriam capazes de prover essa taxa de calor necessária.

Todas as informações relacionadas ao balanço de energia, como temperaturas e entalpias tanto do etanol quanto do álcool isoamílico, foram obtidas no NIST (National Institute of Standards and Technology), que compila dados de substâncias químicas inerentes ao homem.

PRODUTO DE FUNDO

Abaixo estão alguns dados necessários para a realização dos cálculos de balanço de energia para o produto de fundo.

- Composição: 95% de álcool isoamílico e 5% de etanol;
- Temperatura do líquido: 120°C
- Temperatura de saída do produto de fundo: 25°C

As entalpias de vaporização tanto do etanol quanto do álcool isoamílico, na temperatura de 120°C, foram calculadas a partir de interpolações lineares, que estão detalhadas no Anexo B, onde foram encontrados os seguintes resultados (NIST, 2018):

Entalpia de Vaporização do Etanol a 120°C

$$H_{vap} = 35,18 \frac{kJ}{mol}$$

Entalpia de Vaporização do Álcool Isoamílico a 120°C

$$H_{vap} = 45,62 \frac{kJ}{mol}$$

De acordo com McCabe et al. (1993), a perda de calor de uma coluna isolada é relativamente pequena e a própria coluna possui característica essencialmente adiabática. Os efeitos de calor de toda a unidade estão exclusivamente relacionados ao condensador e ao refeedor. Se o calor latente molar médio é representado por $\bar{\lambda}$ e a mudança total de calor sensível na fase líquido é pequena, o calor adicionado no refeedor é representado por $\bar{V}\bar{\lambda}$.

Se vapor saturado é usado como meio de aquecimento, a vazão de vapor necessária fornecida pelo refeedor é dada pela Equação (57):

$$\dot{m}_s = \frac{\bar{V}\lambda}{\lambda_s} \quad (57)$$

Porém, dado que no projeto foi utilizada uma resistência elétrica como meio de aquecimento da coluna, a Equação (57) se torna a Equação (58):

$$E_{elétrica} = \bar{V}\lambda \quad (58)$$

Na qual: $E_{elétrica}$ é a quantidade de energia, em kW, necessária para aquecer a mistura; \bar{V} é o vapor gerado no refeededor; λ é o calor latente molar médio da mistura.

A corrente de vapor (V), no topo da coluna, é o resultado da soma da quantidade de vapor admitida na alimentação, dada por $(1 - q)F$, com a quantidade de vapor gerado no fundo da coluna representada por \bar{V} . Assim, o valor total de V pode ser calculado pela Equação (59):

$$V = (1 - q)F + \bar{V} \quad (59)$$

Desse modo, tem-se a Equação (60) para se achar o valor de \bar{V} :

$$\bar{V} = V - (1 - q)F \quad (60)$$

Usando o valor da corrente de alimentação F, determinada no balanço de massa como 128,64 mols/h, da corrente de vapor V que é de 257,28 mols/h e sabendo que o valor de “q” é 0,6, tem-se que:

$$\bar{V} = 257,28 - [(1 - 0,6) \cdot 128,64]$$

$$\bar{V} = 257,28 - 51,46$$

$$\bar{V} = 205,82 \frac{\text{mols}}{\text{h}}$$

O cálculo do calor latente médio se dá pela Equação (61):

$$\bar{\lambda} = (x \cdot \lambda)_{isoamílico} + (x \cdot \lambda)_{etanol} \quad (61)$$

Na qual: x é a fração líquida da corrente de fundo; $\bar{\lambda}$ é o calor latente de vaporização, em kJ/mol, na temperatura de 120°C.

Então, o calor latente médio da mistura é:

$$\bar{\lambda} = (0,95 \cdot 45,62) + (0,05 \cdot 35,18)$$

$$\bar{\lambda} = 45,10 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

Assim, a quantidade de energia elétrica requerida no fundo da coluna é (ver Equação (58)):

$$E_{elétrica} = \bar{V} \cdot \bar{\lambda}$$

$$E_{elétrica} = 205,82 \frac{mols}{h} \cdot 45,10 \frac{kJ}{mol}$$

$$E_{elétrica} = 9282,48 \frac{kJ}{h}$$

Para representar o resultado em kW, é necessário apenas dividi-lo por 3600, obtendo:

$$E_{elétrica} = 2,58 \text{ kW}$$

PRODUTO DE TOPO

Os dados necessários para a realização dos cálculos de balanço de energia para o produto de topo são descritos a seguir:

- Composição: 95% de etanol e 5% de álcool isoamílico;
- Temperatura do vapor: 112°C
- Temperatura de saída do vapor condensado: 25°C

As entalpias de vaporização tanto do etanol quanto do álcool isoamílico, na temperatura de 112°C, foram calculadas a partir de interpolações lineares, ver Anexo B, onde foram encontrados os seguintes resultados:

Entalpia de Vaporização do Etanol a 112°C

$$H_{vap} = 39,03 \frac{kJ}{mol}$$

Entalpia de Vaporização do Álcool Isoamílico a 112°C

$$H_{vap} = 46,72 \frac{kJ}{mol}$$

McCabe et al. (1993), estabelece que se a água for utilizada como fluido de resfriamento no condensador, e o destilado não for sub-resfriado, sua vazão necessária pode ser dada pela Equação (62):

$$\dot{m}_{água} = \frac{V \cdot \bar{\lambda}}{(T_2 - T_1) \cdot C_p} \quad (62)$$

Na qual: $\dot{m}_{\text{água}}$ é a vazão mássica de água requerida; V é a corrente de vapor; $\bar{\lambda}$ é o calor latente molar médio da mistura; T_2 e T_1 são as temperaturas de saída e entrada da água, respectivamente; c_p é o calor específico da água.

O cálculo do calor latente médio da mistura se dá pela Equação (63):

$$\bar{\lambda} = (y \cdot \lambda)_{\text{isoamílico}} + (y \cdot \lambda)_{\text{etanol}} \quad (63)$$

Na qual: y é a fração da composição da corrente de vapor; λ é o calor latente de vaporização, em kJ/mol, na temperatura de 112°C.

Então, o calor latente médio da mistura é:

$$\bar{\lambda} = (0,05 \cdot 46,72) + (0,95 \cdot 39,03)$$

$$\bar{\lambda} = 39,41 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

O numerador da Equação (62) representa a quantidade de energia que a água tem que retirar do processo, ou seja, a quantidade de calor perdido, representada pela Equação (64):

$$q_{\text{perdido}} = V \cdot \bar{\lambda} \quad (64)$$

$$q_{\text{perdido}} = 257,28 \frac{\text{mols}}{\text{h}} \cdot 39,41 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

$$q_{\text{perdido}} = 10139,40 \frac{\text{kJ}}{\text{h}}$$

Finalmente, com os valores das temperaturas de entrada e saída da água que é de 30 e 40°C, respectivamente e com o c_p da água de 4,176 kJ.kg⁻¹.K⁻¹, calculou-se a vazão mássica de água necessária para realizar o resfriamento do vapor e, assim, condensá-lo (ver Equação (62)):

$$\dot{m}_{\text{água}} = \frac{q_{\text{perdido}}}{(T_2 - T_1) \cdot c_p}$$

$$\dot{m}_{\text{água}} = \frac{10139,40}{(40 - 30) \cdot 4,176}$$

$$\dot{m}_{\text{água}} = 242,8 \frac{\text{kg}}{\text{h}}$$

$$\dot{m}_{\text{água}} = 4,05 \frac{\text{kg}}{\text{min}}$$

Considerando a massa específica da água como 1kg/l, tem-se que é necessário, aproximadamente, 4 litros de água por minuto.

Como definido anteriormente, o cálculo do balanço de energia pode ser satisfeito apenas com o calor gerado pelo refulvador e o calor retirado pelo condensador, não sendo necessário o cálculo da energia na alimentação, pois este já se encontra englobado no processo.

4.9 DESTILAÇÃO EM COLUNA DE PRATOS

O processo de destilação foi precedido da montagem da coluna de destilação dimensionada. Os pratos perfurados foram conectados a partir de flanges, o que facilitaria a manutenção individual de cada um, sem que o processo parasse totalmente. Os recipientes de alimentação e de recolhimento de resíduo foram montados separadamente para dar mais mobilidade à coluna, deixando-a acoplada apenas com o recipiente de obtenção de álcool isoamílico, com o condensador, localizado no topo, e o trocador de calor para resfriar o produto de fundo, detalhes dos equipamentos encontram-se no Anexo C. Na parte elétrica, as resistências requeridas foram instaladas no fundo do recipiente de alimentação e na base da coluna onde também ficou o sensor de temperatura. Foi ainda configurado o *set-point* do controlador de temperatura, obtendo um range de atuação de 125°C, com variação de $\pm 5^\circ\text{C}$, além da adição de um contator que permitiu a ligação da resistência ao controlador sem que houvesse o risco de queimá-lo por conta da alta potência emitida. A coluna de destilação está demonstrada pela Figura 33.

Figura 33: Coluna de destilação montada



Fonte: (AUTORES, 2018)

Depois de montada, foi realizada uma lavagem interna da coluna onde colocou-se 10 litros de uma solução de álcool etílico, com graduação de 80%, para ser destilada. Como o álcool tem o ponto de ebulição menor que o da água, ele foi ascendendo pela coluna higienizando-a e tirando qualquer impureza que pudesse atrapalhar no processo.

Em seguida, realizou-se a destilação do óleo fúsel. Foram adicionados 10 litros de óleo fúsel, com temperatura inicial de 24°C, ao recipiente de alimentação, onde permaneceu por 10 minutos para que alcançasse a temperatura de 70°C. Depois, uma bomba com capacidade de vazão de 1,3 l/min foi acionada, transferindo o óleo fúsel do recipiente para dentro da coluna através do terceiro prato, obtido no projeto como o ideal para alimentação. Através de um visor acoplado na base da coluna foi possível visualizar a quantidade de óleo fúsel requerida e, assim que suprida, cessou-se o funcionamento da bomba. A coluna foi projetada para ser operada continuamente, o que não foi possível devido à falta de alguns equipamentos, como o sensor de boia, que não foi entregue no prazo previsto, forçando a operação acontecer em regime de batelada.

Procedeu-se a destilação e, com cerca de 10 minutos passados, a temperatura encontrava-se na faixa dos 85°C e o álcool etílico começou a ascender pelos pratos iniciando o processo de separação. A elevação da temperatura cessou-se por um tempo, momento no qual foi recolhido o maior volume de etanol. Depois, com o eventual aumento da temperatura, compostos presentes em menores concentrações também foram sendo retirados, o que purificou ainda mais o produto de interesse.

Quando a temperatura atingiu os 125°C, o controlador permitiu sua operação entre os intervalos de 120 e 130°C, o que aconteceu durante 20 minutos, momento no qual abriu-se a válvula do tambor de reciclo 2:1 para o enriquecimento dos produtos. Transcorrido esse tempo, cessou-se a destilação, esperou-se mais 10 minutos para que os vapores presentes no interior da coluna fossem totalmente condensados, totalizando 50 minutos de operação e quantificou-se os produtos obtidos.

Como produto de topo, os 5 litros estabelecidos no projeto foram extraídos com cerca de 35 minutos de processo, que pode ser justificado pelo uso de uma resistência de maior potência. Pelo balanço energético, seria necessária uma resistência de 2,58 kW para suprir a demanda calorífica, no entanto, foram encontradas disponíveis para compra resistências com potência inferior ou superior à necessitada. Optou-se, então, por instalar uma resistência com potência de 4,3 kW, o que justificou a obtenção do volume de projeto em menor tempo.

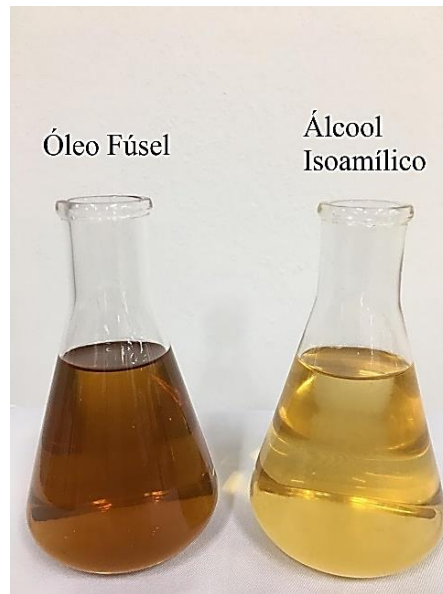
Levando em conta todo o tempo de processo, foram retirados 5,83 litros de produto de topo o que evidenciou uma boa eficiência da coluna já que esse volume representa cerca de 60%, em volume, do resíduo presente no óleo fúsel. Como as concentrações de etanol no óleo fúsel variam, deve-se entender que a partir de outra amostra, esse valor de obtenção pode não ser atingido.

Com relação ao produto de fundo, que é o álcool isoamílico, foram obtidos 3,94 litros, o que representa, em volume, cerca de 40% do óleo fúsel. Esse volume demonstra um aumento quando comparada com a quantidade obtida pela destilação em coluna de *Vigreux*, que pode ser justificada pelo controle de temperatura mais eficiente e uma maior interação entre as fases obtidos na coluna de pratos. Por conter um sistema de reciclo, o aumento ou diminuição da razão que retorna para o interior da coluna pode levar a obtenção de um álcool com diferentes níveis de pureza atendendo aos mais diversos usos industriais (FERREIRA, 2012).

Durante o processo de operação foram constatadas duas principais dificuldades sendo a primeira delas o fato de que o condensador foi pouco eficiente em resfriar o produto de topo até a temperatura requerida no projeto. O vapor conseguiu ser condensado, porém estava na temperatura de 46°C e não na de 25°C como tinha sido especificado, pois a vazão da água usada no condensador estava cerca de duas vezes menor do que a obtida no balanço de energia que seria de 4 l/min.

A segunda e principal dificuldade, foi em relação à cor do álcool isoamílico que se apresentou muito mais escura do que a padrão. A amostra de óleo fúsel também estava com uma coloração mais escura que o normal e, como o produto de interesse, nesse caso, é o produto de fundo da destilação, não foi possível retirar a cor característica do óleo fúsel do álcool isoamílico, fato demonstrado pela Figura 34.

Figura 34: Amostras do óleo fúsel e do álcool isoamílico



Fonte: (AUTORES, 2018)

Terminado o processo de destilação, foram feitas algumas análises físico-químicas do álcool isoamílico obtido. O pH encontrado foi de 4,27, valor abaixo do padrão avaliado na FISPQ da Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (2018), que estabelece o pH do composto como neutro (valor igual a 7). Esse pH mais ácido pode ser explicado pelo pH da amostra de óleo fúsel utilizada para sua extração que apresentou o valor de 4,98. De acordo com Gutierrez (1993), pH mais ácidos favorecem a formação de álcoois superiores que são as substâncias que compõe o óleo fúsel, justificando esses valores.

A análise de densidade foi feita usando um densímetro digital e retornou o valor de $0,817 \text{ g/cm}^3$, resultado que se encontra bem próximo da densidade obtida na literatura de $0,810 \text{ g/cm}^3$ (MERCK, 2014). Este valor pode ser usado como um dos indicadores de que o produto obtido realmente é o de interesse, evidenciando assim, um bom processo de destilação.

Nas análises organolépticas o único fator reprovado foi a cor do produto, explicada anteriormente, já que o odor e o aspecto estavam de acordo quando comparados com uma amostra padrão.

4.10 ESTERIFICAÇÃO DE FISCHER

Com o álcool isoamílico pronto para passar pelo processo de esterificação de Fischer, seguiu-se a metodologia da reação obtendo o éster desejado. A amostra foi preparada, assim como o sistema de refluxo, como demonstrado na Figura 35 e, após 50 minutos, obteve-se o acetato de isoamila, porém com algumas divergências do que era esperado.

Figura 35: Sistema de refluxo utilizado para a síntese do acetato de isoamila



Fonte: (AUTORES, 2018)

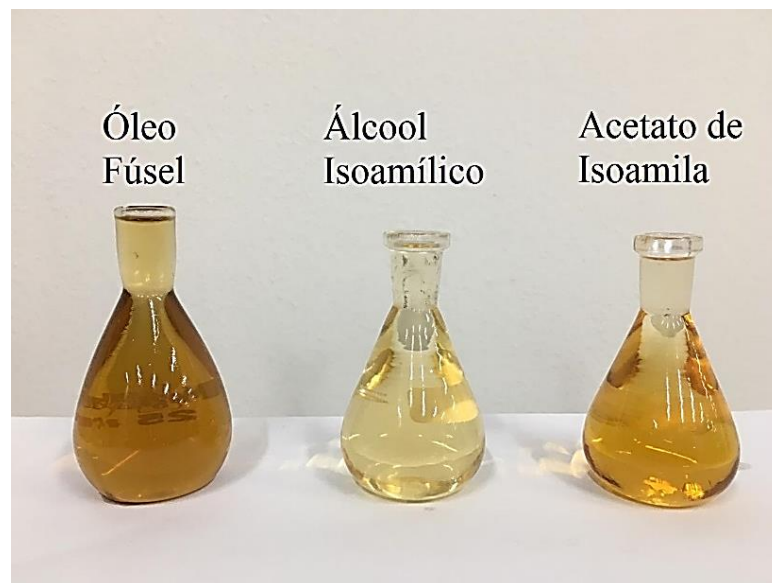
O produto obtido ficou com um leve cheiro de banana e com um odor mais evidente de ácido acético. Acredita-se que a quantidade de ácido adicionada para que a reação acontecesse foi excessiva, porém seguiu-se a metodologia de Alberton (2014). As análises dessa amostra retornaram os valores de 3,60 de pH e $0,873 \text{ g/cm}^3$ de densidade. O primeiro evidencia a predominância ácida na amostra, sendo correto o valor estar mais próximo da neutralidade de acordo com o encontrado na literatura, e o segundo deu um valor próximo ao padrão do acetato de isoamila que é de $0,876 \text{ g/cm}^3$ (CASQUÍMICA, 2008). O éster obtido foi lavado três vezes com água destilada, com o objetivo de purificar a amostra e também para tentar amenizar o cheiro do ácido acético. Dos 100 mL de álcool isoamílico colocados para reagir, foram obtidos uma média de 83 mL ($\pm 0,8$), evidenciando que, considerando apenas o volume, houve um aproveitamento de 83% da reação.

Diante disso, realizou-se uma nova reação de esterificação de Fischer, dessa vez, usou-se em excesso o álcool isoamílico afim de se obter um resultado diferente do anterior. Foram usados cerca de 20% a mais de álcool em relação ao ácido acético, mantendo-se a proporção dos outros reagentes e o tempo de reação no sistema de refluxo que foi de 50 minutos.

Após esse período, o cheiro característico da banana no acetato de isoamila obtido ficou mais notório que no primeiro ensaio. A lavagem do éster se procedeu da mesma maneira, usando água destilada, onde o odor de banana se intensificou evidenciando um melhor resultado que o anterior. As análises para o segundo ensaio deram os valores de 5,04 de pH e 0,874 g/cm³ de densidade. O valor de pH ainda mostra uma forte característica ácida, porém esse fato não se destacou no cheiro do acetato. A densidade encontrada se aproximou ainda mais do valor encontrado na literatura. A quantidade de éster obtido nesse experimento foi de 85 mL ($\pm 0,5$), sendo praticamente igual ao anterior.

Outro fator que ficou fora dos padrões, em ambos ensaios, foi a cor do acetato de isoamila que apresentou uma coloração mais escura. A possibilidade mais provável para esse acontecimento é a cor incomum e igualmente mais escura tanto do óleo fúsel quanto do álcool isoamílico que são as matérias-primas empregadas nesse processo. A cor poderia ser retirada utilizando terra diatomácea ou carvão ativado, porém qualquer uma dessas metodologias também poderia remover o cheiro da amostra inviabilizando seu emprego (WESTPHALEN, 2016) A Figura 36 mostra a coloração das amostras desde o óleo fúsel, passando pelo álcool isoamílico e, por fim, o acetato de isoamila.

Figura 36: Amostras obtidas no processo de destilação e esterificação



Fonte: (AUTORES, 2018)

CAPÍTULO 5 – CONSIDERAÇÕES FINAIS

O desenvolvimento do presente trabalho possibilitou uma análise do óleo fúsel e sua aplicação industrial através da separação e uso do seu composto majoritário, o álcool isoamílico. Seu reaproveitamento e utilização como fonte alternativa de renda para a indústria sucroalcooleira se mostrou satisfatório.

Como um dos pilares do desenvolvimento sustentável, o etanol se destaca no ramo dos biocombustíveis e agora, pode ser reconhecido também através do óleo fúsel, uma vez que a aplicação deste traz benefícios socioambientais e econômicos.

O projeto da coluna, utilizando o método de McCabe-Thiele se mostrou muito eficaz nos parâmetros de dimensionamento, retornando valores coerentes com os critérios propostos pelos autores. A coluna foi construída com o diâmetro de 5 cm, altura total de 1,22 m, sendo constituída de oito pratos perfurados.

Neste sentido, o balanço de massa, feito através das vazões molares, foi fundamental para o desenvolvimento do projeto, pois, foram a partir desses valores que foram definidas as quantidades tanto de produto de topo quanto de fundo inerentes ao processo.

O balanço de energia foi aplicado a fim de se estabelecer a quantidade de energia necessária para aquecer a mistura e, assim, determinar a potência da resistência elétrica que proveria esse calor, além de definir a quantidade de água necessária para resfriar a corrente de destilado e do produto de fundo.

Comparando a destilação do óleo fúsel em coluna de *Vigreux* com a destilação feita na coluna de pratos, verifica-se uma maior eficiência na separação pelo último método. Na coluna de *Vigreux* foram obtidos 34,9 mL de álcool isoamílico a partir de 100 mL de óleo fúsel e na coluna de pratos foram obtidos 39,94 mL para a mesma quantidade de fúsel. Isso pode ser explicado pela maior interação interfásica provida pelos pratos perfurados dentro da coluna.

Em relação aos parâmetros físico químicos analisados, a maioria retornou resultados semelhantes aos encontrados na literatura, divergindo somente o pH do álcool isoamílico e do acetato de isoamila que ficaram abaixo do requerido. As análises realizadas foram essenciais para caracterizar cada composto e, assim, determinar sua obtenção.

A esterificação de Fischer foi considerada relativamente eficiente, pois foi notado o cheiro de banana após a reação, porém em uma das amostras o cheiro mais evidente foi o do ácido acético utilizado como reagente.

Alguns problemas operacionais foram notados, como a ineficiência do condensador em resfriar completamente o produto de topo, a falta de equipamentos para que a coluna operasse em caráter contínuo e a dificuldade de se retirar todo o produto obtido da base da coluna, havendo a necessidade de incliná-la. A cor muito escura dos compostos obtidos também foi um dos problemas encontrados durante a realização do trabalho, o que evidenciou a necessidade de encontrar uma alternativa para sanar esse obstáculo. Todos esses percalços, podem servir de propostas para o melhoramento deste trabalho ou como ideias para trabalhos futuros.

Conclui-se que o principal objetivo do trabalho que se trata do projeto de dimensionamento e construção de uma coluna de destilação piloto para a destilação do óleo fúsel para obtenção de álcool isoamílico foi alcançado e que este subproduto se mostrou como uma alternativa rentável para o fornecimento de uma matéria-prima nobre usada em vários âmbitos industriais, agregando valor tanto ao próprio óleo fúsel quanto para o álcool isoamílico, contribuindo, assim, para o gerenciamento desse resíduo.

REFERÊNCIAS

- ABDALA, T. O. **Análise comparativa dos processos de produção de etanol anidro**. 2017. 42 f. Monografia (Graduação em Engenharia Química) - Universidade Federal de Uberlândia – UFU, Uberlândia, 2017.
- ALBERTON, J. **Preparação de um aromatizante artificial: acetato de isoamila**. 2014. 7 f. Relatório. Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2014.
- ALVARES, J. G.; SOUZA, B. D. **Projeto de uma coluna de destilação didática**. 2013. 48 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Química) – Universidade Federal de Alfenas – UNIFAL, Poços de Caldas, 2013.
- AZANIA, A.A.P.M.; MARQUES, M. O.; PAVANI, M. C. M. D.; AZANIA, C. A. M.; FURTADO D. E.; RODRIGUES, D. Aplicação de óleo fúsel isolado e em mistura com glifosato na pós-emergência tardia de plantas daninhas. **Planta Daninha**, Viçosa, v.26, n.1, p. 231-236, mar. 2008.
- AZEVEDO, E. G.; ALVES, A. M. **Engenharia de Processos de Separação**. 2 ed. Lisboa: IST Press, 2013.
- BARBOSA, N. A.; OLIVEIRA, M. A. D.; GIATI, T. M.; **Simulação da obtenção de álcool isoamílico a partir do óleo fúsel via destilação**. 2016. 74 f. Monografia (Bacharelado em Engenharia Química) – Universidade São Francisco, Campinas, 2016.
- BATISTA, F. R. M. **Estudo do processo de destilação alcoólica contínua: simulação de plantas industriais de produção de álcool hidratado, álcool neutro e cachaça**. 2008. 200 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2008.
- BATISTA, F. R. M. **Estudo do processo de destilação alcoólica contínua: simulação de plantas industriais de produção de álcool hidratado, álcool neutro e cachaça**. 2008. 200 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) – Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP, Campinas, 2008.

BATISTA, G.; PREVIDELI, J. A. **Balanços de massa e energia aplicados a produção industrial de formaldeído**. 2015. 45 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Engenharia Química) – Instituto de Ciência e Tecnologia, Universidade Federal de Alfenas, Poços de Caldas, 2015.

BELICANTA, J. **Coluna de para-destilação**: análise das características hidrodinâmicas e de eficiência de Murphree. 2004. 124 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP, Campinas, 2004.

BRITO, F. O. **Avaliação da influência da pressão, temperatura e condições de operação sobre um sistema de destilação fracionada de uma solução glicerínica proveniente de uma unidade de produção de biodiesel**. 2010. 60 f. Monografia (Graduação em Engenharia Química) – Universidade Federal do Ceará – UFC, Fortaleza, 2010.

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

CALVALCANTE, P. M. M.; SILVA, R. L.; FREITAS, J. J. R.; FREITAS, J. C. R.; FILHO, J. R. F. Proposta de preparação e caracterização de ésteres: um experimento de análise orgânica na graduação. **Educación Química**, Cidade do México, v.26, n.4, p.319-329, ago 2015.

CARNEY, T. P. **Laboratory Fractional Distillation**. New York: The Macmillian Company, 1949.

CARVALHO, A. D. **Modelagem de colunas de destilação através de métodos auto-regressivos**. 2008. 120 f. Tese (Mestrado em Engenharia de Produção) – Centro de Ciência e Tecnologia, Universidade Estadual do Norte Fluminense, Campo dos Goytacazes, 2008.

CARVALHO, I.; FREITAS, J. **Remoção de solventes**. 2011. Relatório. Departamento de Ciências Exatas, Universidade Estadual de Feira de Santa, Feira de Santana, 2011.

CASQUÍMICA. Produtos Químicos. **Ficha de informação de produto químico**: acetato de isoamila, 2008.

CETESB. Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. **Ficha de informação de produto químico**: álcool isoamílico. 2018.

CHIEPPE JÚNIOR, J. B. **Gestão de resíduos**. 48 f. Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia, Inhumas, 2012.

CONAB (Companhia Nacional de Abastecimento) – **Acompanhamento da safra brasileira: cana-de-açúcar**, v. 4 - Safra 2017/18, n. 4 - Quarto levantamento, Brasília, p. 1-73, abril 2018.

COSTA, T. S.; ORNELAS, D. L.; GUIMARÃES, P. I. C.; MERÇON, F. Confirmando a esterificação de Fischer por meio de aromas. **Química Nova na Escola**, São Paulo, v.19, n.19, p.36-38, mai 2004.

DALIA, R. L. **Respostas fisiológicas e tecnológicas de linhagens industriais às condições estressantes da fermentação etanólica industrial**. 2017. 85 f. Dissertação (Mestrado em Microbiologia Agrícola) – Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2017.

DODIC, J. M.; VUCUROVIC, D. G.; DODIC, S. N.; GRAHOVAC, J. A.; POPOV, S. D.; NEDELJKOVIC, N. M. Kinetic modelling of batch ethanol production from sugar beet raw juice. **Applied Energy**, Vojvodina, v.99, p.192-197, 2012.

DORTMUND, D. B. **Thermophysical Data for Process Design**. Disponível em: <<http://ddbonline.ddbst.com/AntoineCalculation/AntoineCalculationCGI.exe>> Acesso em: 15 set. 2018.

EPALANGA, K. M. S. **Otimização de uma coluna de destilação “V-104 Stabilizer” de produção de LPG – gás liquefeito de petróleo campo petrolífero do Malongo/Cabinda/Angola**. 2005. 92 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC, Florianópolis, 2005.

FERNANDES, R. G. **Produção e aplicação de flavorizantes na indústria alimentícia**. 2012. 54 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Química) - Instituto Municipal de Ensino Superior de Assis – IMESA, Assis, 2012.

FERREIRA, M. C. **Estudo do processo de destilação do óleo fúsel**. 2012. 228 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2012.

FONSECA, T. T. A. **Avaliação das influências climáticas na produção de etanol a partir da cana-de-açúcar.** 2016. 62 f. Monografia (Bacharelado em Engenharia de Energia) – Curso de Engenharia de Energia, Universidade de Brasília, Brasília, 2016.

FOUST, A. S.; WENZEL, L. A.; CLUMP, C. W.; MAUS, L.; ANDERSEN, L. B. **Princípios das operações unitárias.** 2 ed. Rio de Janeiro: LTC Editora, 1982.

GMEHLING, J.; ONKEN, U.; RAREY-NIES, J. R. **Vapor-liquid equilibrium data collection** – aqueous systems (suplemente 2). Dechema Chemistry Data Series, Vol 1, Part 1b. 1988.

GOMIDE, R. **Operações unitárias:** operações de transferência de massa. 4 ed. São Paulo: Reynaldo Gomide, 1988, p. 573.

GUTIERREZ, L.E. Produção de álcoois superiores por linhagens de *Saccharomyces* durante a fermentação alcoólica. **Scientia Agricola**, Piracicaba, v.50, n.3, p.464-472, out/dez 1993.

KETZER, F. **Modelagem, simulação e controle de uma coluna de destilação descontínua apropriada à produção de etanol em pequena escala.** 2013. 123 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processos) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos, Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2013.

KISTER, H. Z. **Distillation design.** 1 ed. New York: McGraw-Hill Education, 1992.

KISTER, H. Z. **Distillation operation.** 1 ed. New York: McGraw-Hill Education, 1990.

KRELL, E. **Handbook of laboratory distillation.** 2 ed. Amsterdam: Elsevier Scientific Publishing Company, 1982.

LEMONS, J. C. M.; TANCREDO, M. O. C. **Uma análise comparativa entre o difusor e a moenda na extração da sacarose.** 2010. 67 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Química) – Universidade de Franca, Franca, 2010.

LESSA, A. C. M. Brasil, **Estados Unidos e Europa Ocidental no contexto do nacional-desenvolvimentismo**: estratégias de diversificação de parcerias (1974-1979). 1994. 124 f. Dissertação (Mestrado em História) – Departamento de História, Universidade de Brasília, Brasília, 1994.

LOPES, C. H.; GABRIEL, A. V. M. D.; BORGES, M.T.M.R. **Produção de etanol a partir da cana-de-açúcar**: tecnologia de produção de etanol. UFSCar Universidade Federal de São Carlos, São Paulo, 2011. Disponível em: <http://livresaber.sead.ufscar.br:8080/jspui/bitstream/123456789/2669/1/TS_Claudio_Produc%20aoEtanol.pdf>. Acesso em: 30 out. 2018.

MACIEL, J. C. S. L. **Estudo do equilíbrio líquido-vapor do sistema água+etanol+líquido iônico visando a separação do álcool anidro**. 2012. 130 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2012.

MAGAGNIN, C.; MACHADO, D. B.; CAMPOS, K.; SANDRINI, L. M.; OLIVEIRA, T. **Projeto de uma coluna de destilação**. 2017. 21 f. Relatório. Unidade Acadêmica de Ciências Tecnológicas, Universidade do Sul de Santa Catarina, Florianópolis, 2017.

MAYER, F. D. **Desenvolvimento da tecnologia de destilação apropriada à produção de álcool combustível em pequena escala**. 2010. 109 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processos) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos, Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2010.

MAZERA, E. **Química**: destilado. [2011]. Disponível em: <<http://pt.slideshare.net/thmazzola/qumica-destilao-7964048>> Acesso em 23 out. 2018.

MCCABE, W. L.; SMITH, J. C.; HARRIOT, P. **Unit operations of chemical engineering**. 5 ed. New York: McGraw Hill College, 1993.

MEDEIROS, C. R. **Otimização de síntese de ésteres usados na indústria de sabores e aromas**. Relatório de Estágio (Graduação em Engenharia Química) – Centro de Ciências Físicas e Matemáticas, Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2008.

MERCK. Produtos Químicos para Indústrias. **Ficha de informação de produto químico**: álcool isoamílico. 2014.

MORAES, M. J. **Estudo comparativo da eficiência de separação entre colunas de destilação convencional e de pardestilação.** 2006. 111 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2006.

MORIIZUMI, A. **Aplicação da metodologia de McCabe-Thiele na modelagem de uma coluna de destilação utilizando o software Excel.** 2012. 37 f. Monografia (Graduação em Engenharia Química) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2012.

NASCIMENTO, A. J. V. **Análise de modelos reduzidos de colunas de destilação para aplicações em tempo real.** 2013. 108 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2013.

NASCIMENTO, J. S.; MARTINS, P. S.; RAMALHO, R. T. E. **Projeto de uma coluna de destilação.** 2013, 27 f. Relatório. Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2013.

NEVES, A. A. S. **Avaliação do aproveitamento de óleos alimentares usados para a produção de biodiesel na área metropolitana do Porto.** 2008. 296 f. Dissertação (Mestrado em Energias Renováveis) - Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto – FEUP, Porto, 2008.

NIST. National Institute of Standards and Technology. **Web book.** Disponível em: <<https://webbook.nist.gov/>> Acesso em: 20 set. 2018.

NOGUEIRA, L. A. H.; SEABRA, J. E. A.; BEST, G.; LEAL, M. R. L. V.; POPPE, M. K. **Bioetanol de cana-de-açúcar: energia para o desenvolvimento sustentável.** 1 ed. Rio de Janeiro: Banco Nacional de Desenvolvimento Econômico e Social, 2008. 314 p.

O'CONNELL, H. E. **Plate efficiency of fractionating columns and absorbers.** Transactions of the American Institute of Chemical Engineers, 42, pp. 741–775, 1946.

Oliveira, C. A.; Souza, A. C. J.; Santos, A. P. B.; Silva, B. V.; Lachter, E. R.; Pinto, A. C. Síntese de ésteres de aromas de frutas: um experimento para cursos de graduação dentro de um dos princípios da química verde. **Revista Virtual de Química**, Niterói, v.6, n.1, p.152-167, jan/fev 2014.

OXITENO. **Boletim Técnico**: acetato de isopentila. 2014.

OXITENO. Ficha de Segurança de Matéria-prima. **Propriedades físico-químicas do óleo fúsel**. 5 f. 2008.

PATIL, A.G.; KOOLWAL, S. M.; BUTALA, H.D. Fusel oil: composition, removal and potential utilization. **International Sugar Journal**, v.104, n.1238, p.51-63, 2002.

PEREIRA, R. C. C.; MACHADO, A. H.; SILVA, G. G. (Re) Conhecendo o PET. **Química Nova na Escola**, São Paulo, v.15, n.15, p. 3-5, mai 2002.

PÉREZ, E. R.; CARDOSO, D. R.; FRANCO, D. W. Análise dos álcoois, ésteres e compostos carbonílicos em amostras de óleo fúsel. **Química Nova**, São Paulo, vol.24, n.1, p.10-12, fev. 2001.

PINTO, G. M. F. **Química orgânica prática**: análise de compostos orgânicos. 2006. Apostila. Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2006.

POVH, F. P.; RODRIGUES, V. M.; MEIRELLES, M. A. A.; PINHEIRO, N. Determinação da pressão de vapor de compostos orgânicos por cromatografia gasosa. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v.26, n.2, abr.-jun. 2006.

PRADO, A. G. S.; FARIA, E. A.; RAMALHO, H. F.; MARQUES, J. S. SUAREZ, P. A. Z. Tetramethylguanidine covalently bonded onto silica gel surface as an efficient and reusable catalyst for transesterification of vegetable oil. **Applied Catalysis A: General**, v.338, p.72-28, abr. 2008.

ROBERTS, J. D.; CASERIO, M. C. **Basic principles of organic chemistry**. 2 ed. California: W. A. Benjamin, 1977.

ROITMAN, V. **Curso de formação de operadores de refinaria: operações unitárias**. 50 f. UnicenP, Curitiba, 2002.

SANTANA, C. R. O aprofundamento das relações do Brasil com os países do Oriente Médio durante os dois choques do petróleo da década de 1970: um exemplo de ação pragmática. **Revista Brasileira de Política Internacional**, Brasília, v.49, n.2, p. 157-177, dez. 2006.

SANTOS, F., COLODETTE, J., & QUEIROZ, J. **Bioenergia e biorrefinaria: cana-de-açúcar e espécies florestais**. Viçosa: Suprema Gráfica e Editora. 2013.

SEADER, J.D.; HENLEY, E. J.; ROPER, D. K. **Separation Process Principles: Chemicals and Biochemicals Operations**, 3 ed. Danvers: John Wiley & Sons, 2010.

SELLA, A. **Classic kit: Vigreux's column**. [2008]. Disponível em: <
<https://www.chemistryworld.com/opinion/classic-kit-vigreuxs-column/3004948.article>>
Acesso em: 07 nov. 2018.

SILVA, J. I. S. **Simulação dinâmica do processo de destilação de bioetanol em simulador baseado em equações (EMSO)**. 2012. 109 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2012.

SILVA, J. P. N.; SILVA, M. R. N. **Noções da cultura de cana-de-açúcar**. 105 f. Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia, Inhumas, 2012.

SILVA, M. G. **Modelagem e simulação de uma coluna de destilação para separação dos componentes reacionais do biodiesel em matlab**. 2015. 66 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Engenharia Química) – Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2015.

SOARES, C. **Avaliação experimental dos coeficientes de transferência de massa e calor em uma coluna com pratos perfurados**. 2000. 290 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP, Campinas, 2000.

SOUSA, M. N. **Propriedades de substâncias purcas: equilíbrio líquido-vapor**. Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, 2018.

STENUTZ, R. **Tables for chemistry**. Disponível em: <<http://www.stenutz.eu/chem/solv6.php?name=isoamyl+alcohol>> Acesso em: 16 set. 2018.

TERRON, L. R. **Destilação**. [2000]. Disponível em: <http://sites.poli.usp.br/p/luiz.terron/destilacao/2_paginas_equipamentos/2_1_distilacao_colunas_componentes.htm> Acesso em: 02 set. 2018.

TREYBAL, R. E. **Mass-transfer operations**. 3 ed. Singapore: McGraw-Hill, 1981.

WINKLE, M. V. **Distillation**. Nova Iorque: McGraw-Hill, 1967.

WESTPHALEN, A. P. C.; CORÇÃO, G.; BENETTI, A. D. Utilização de carvão ativado biológico para o tratamento de água para consumo humano. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, Rio de Janeiro, v.21, n.3, p.425-436, jul/set 2016.

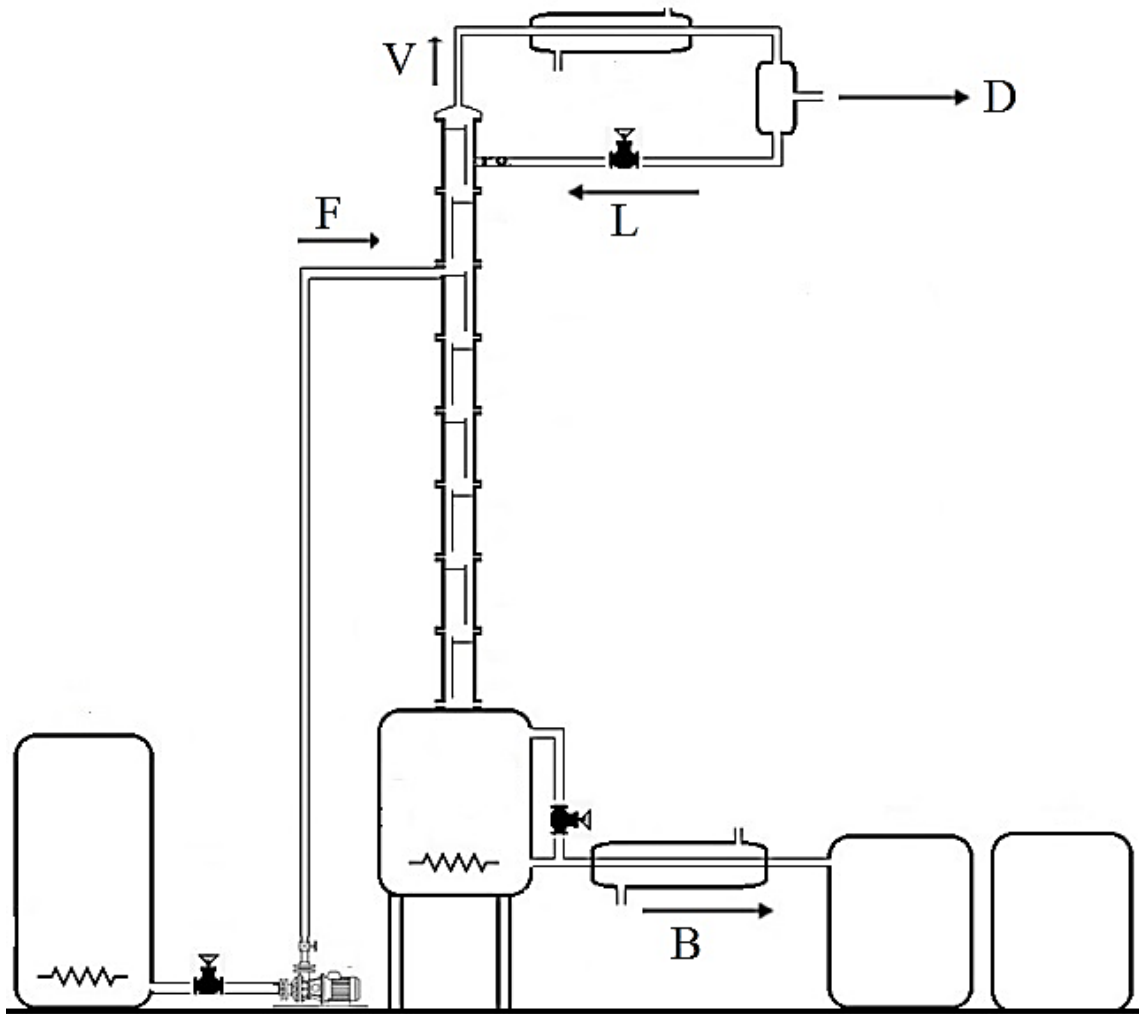
Windholz, M.; Budavari, S.; Stroumtsos, L. Y.; Fertig, M. N. **The Merck index: an encyclopedia of chemicals and drugs**. 9 ed. New Jersey: Merck & CO. 1976.

ZANARDI, M. S.; COSTA JUNIOR, E. F. C. Tecnologia e perspectiva da produção de etanol no Brasil. **Revista Liberato**, Novo Hamburgo, v.17, n.27, p.01-118, jan. /jun. 2016.

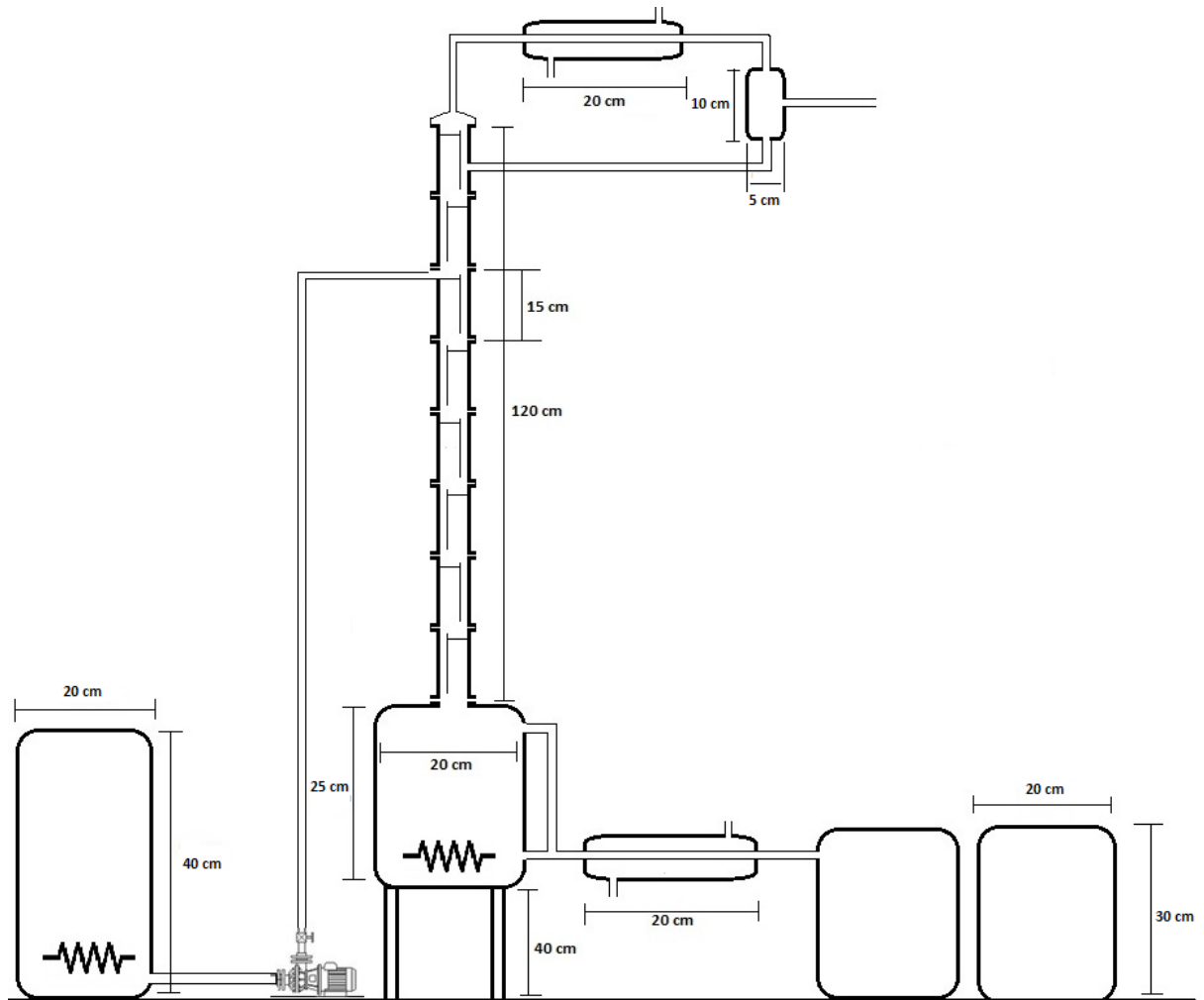
ANEXOS

ANEXO A

Localização das correntes que compõem a coluna de destilação



Dimensionamento dos equipamentos que compõem a coluna de destilação.



ANEXO B

Aqui estão especificados os cálculos das interpolações lineares necessárias durante a execução do trabalho. Os dados foram retirados do NIST.

- Interpolação linear para achar a viscosidade do etanol.

Viscosidade do Etanol

Temperatura (K)	Viscosidade (cP)
373,15	0,320
373,85	X
393,15	0,245

Interpolação

$$\frac{393,15 - 373,15}{393,15 - 373,85} = \frac{0,245 - 0,320}{0,245 - X}$$

$$1,04(0,245 - X) = -0,075$$

$$0,25 - 1,04X = -0,075$$

$$\boxed{X = 0,32 \text{ cP}}$$

- Interpolação linear para achar os valores das entalpias de vaporização nas suas respectivas temperaturas.

ΔH Vaporização Etanol a 120°C

T (°C)	H (kJ/mol)
149,85	30,6
120	X
119,85	35,2

Interpolação

$$\frac{119,85 - 149,85}{119,85 - 120} = \frac{35,2 - 30,6}{35,2 - X}$$

$$200(35,2 - X) = 4,6$$

$$7040 - 200X = 4,6$$

$$X = 35,18 \frac{kJ}{mol}$$

 ΔH Vaporização Isoamílico a 120°C

T (°C)	H (kJ/mol)
131,05	44,07
120	X
89,85	49,8

Interpolação

$$\frac{89,85 - 131,05}{89,85 - 120} = \frac{49,8 - 44,07}{49,8 - X}$$

$$1,37(49,8 - X) = 5,73$$

$$68,23 - 1,37X = 5,73$$

$$X = 45,62 \frac{kJ}{mol}$$

 ΔH Vaporização Etanol a 112°C

T (°C)	H (kJ/mol)
119,85	35,2
112	X
111,85	39,1

Interpolação

$$\frac{111,85 - 119,85}{111,85 - 112} = \frac{39,1 - 35,2}{39,1 - X}$$

$$53,33(39,1 - X) = 3,9$$

$$2085,2 - 53,33X = 3,9$$

$$X = 39,03 \frac{kJ}{mol}$$

 ΔH Vaporização Álcool Isoamílico a 112°C

T (°C)	H (kJ/mol)
131,05	44,07
112	X
89,85	49,8

Interpolação

$$\frac{89,85 - 131,05}{89,85 - 112} = \frac{49,8 - 44,07}{49,8 - X}$$

$$1,86(49,8 - X) = 5,73$$

$$92,63 - 1,86X = 5,73$$

$$X = 46,72 \frac{kJ}{mol}$$

ANEXO C

Neste anexo estão detalhados os equipamentos que compõem a coluna de destilação.

Pratos conectados por flanges; condensador; sistema de reciclo



Base da coluna



Recipiente de álcool isoamílico; trocador de calor



Detalhe da resistência elétrica na base da coluna



Recipiente de alimentação de óleo fúsel



Detalhes do vertedor e do prato

