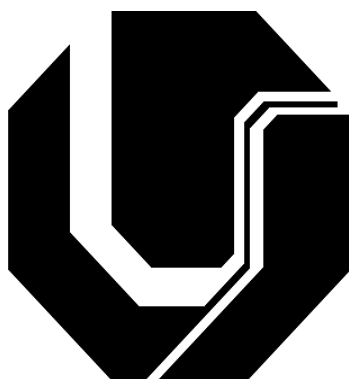


UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA
CURSO DE GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA



Análise comparativa dos processos de produção de etanol anidro

Thaís Oliveira Abdala

Uberlândia

2017

UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA
CURSO DE GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

Análise comparativa dos processos de produção de etanol anidro

Thaís Oliveira Abdala

Monografia de graduação apresentada à
Universidade Federal de Uberlândia como parte
dos requisitos necessários para a aprovação na
disciplina de Projeto de Graduação do curso de
Engenharia Química.

Uberlândia

2017

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA MONOGRAFIA DA DISCIPLINA
PROJETO DE GRADUAÇÃO DE THAIS OLIVEIRA ABDALA, APRESENTADA À
UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA, EM ____/____/____.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Eloízio Júlio Ribeiro

Orientador- FEQUI/UFU

Prof.^a Dra. Larissa Nayhara Soares Santana
Falleiros

FEQUI-UFU

Discente de Doutorado Felipe Santos

Moreira

FEQUI-UFU

Uberlândia

2017

RESUMO

O aumento do consumo dos derivados de petróleo, ao longo dos anos, fez surgir importantes questões relacionadas à necessidade de utilização de fontes de energia renováveis. Uma alternativa que surge de maneira satisfatória é a utilização de biocombustíveis, tanto do ponto de vista ambiental, como econômico e social. Devido à sua aceitação pelo mercado, o etanol é um biocombustível bastante promissor, produzido a partir de fontes vegetais, como o milho, beterraba e cana-de-açúcar, sendo que diferentes matérias-primas requerem diferentes processos de produção e apresentam eficiências distintas. O Brasil produz etanol predominantemente a partir da cana-de-açúcar, pois é a cultura que oferece mais vantagens energéticas e econômicas. O processo de obtenção de etanol a partir de biomassa pode ser dividido em quatro grandes fases: preparação da matéria-prima, obtenção do substrato para fermentação, fermentação e destilação. Existem dois tipos de etanol combustível, que se diferem na concentração alcoólica, sendo eles: o hidratado, que é o etanol comum vendido nos postos, consumido em motores desenvolvidos para este fim, e o anidro, que tem elevada pureza alcóolica e é misturado à gasolina. A mistura de etanol com água apresenta um azeótropo quando a sua composição é formada por cerca 93% em massa de álcool. Aqueles que apresentam uma concentração próxima, mas inferior ao ponto azeotrópico, são os álcoois hidratados, e os que apresentam uma concentração superior a esse ponto, em geral acima de 99%, são chamados de anidro. Para elevar a concentração do álcool a valores superiores ao seu ponto azeotrópico recorre-se a processos tecnológicos de desidratação. Os mais utilizados pelas usinas e destilarias no Brasil são: destilação azeotrópica por meio do uso de ciclo-hexano como agente desidratante, destilação extrativa utilizando o monoetileno-glicol (MEG) e desidratação por peneira molecular. Diante disso, este trabalho consiste em um estudo destas três formas de obtenção de etanol anidro, apresentando, por fim, uma análise comparativa dos métodos abordados.

Palavras chave: biocombustíveis, etanol anidro, azeótropo, destilação, peneira molecular.

ABSTRACT

The increase in the consumption of petroleum products over the years has raised important issues related to the need to use renewable energy sources. An alternative that arises in a satisfactory way is the use of biofuels, from an environmental, economic and social point of view. Due to its market acceptance, ethanol is a very promising biofuel produced from vegetable sources such as corn, sugar beet and sugar cane, and different raw materials require different production processes and have different efficiencies. Brazil produces ethanol predominantly from sugarcane, since it is the crop that offers the most energy and economic advantages. The process of obtaining ethanol from biomass can be divided into four main phases: preparation of the raw material, obtaining the substrate for fermentation, fermentation and distillation. There are two types of ethanol fuel, which differ in alcoholic concentration, being: hydrated, which is the common ethanol sold in the stations, consumed in engines developed for this purpose, and anhydrous, which has high alcoholic purity and is mixed with gasoline. The ethanol-water mixture has an azeotrope when its composition is 93% by mass of alcohol. Those with a concentration close to but less than the azeotropic point are the hydrated alcohols, and those with a concentration above this point, generally above 99%, are called anhydrous. To raise the concentration of alcohol to values higher than the azeotropic point is used technological processes of dehydration. The most used by plants and distilleries in Brazil are: azeotropic distillation through the use of cyclohexane as dehydrating agent, extractive distillation using monoethylene glycol (MEG) and molecular sieve dehydration. Therefore, this work consists of a study of these three ways of getting anhydrous ethanol, presenting, finally, a comparative analysis of the approached methods.

Key words: Biofuels, anhydrous ethanol, azeotrope, distillation, molecular sieve.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Maiores produtores mundiais de etanol.....	12
Figura 2-Fluxograma do processo de fabricação de açúcar e álcool, a partir da cana-de-açúcar.....	14
Figura 3- Balanço típico da centrífuga e tratamento ácido da levedura.....	20
Figura 4- Fluxograma do processo Melle-Boinot operando em fermentação batelada.....	22
Figura 5- Colunas de destilação do vinho fermentado.....	24
Figura 6- Curva ideal de composição líquido-vapor.....	25
Figura 7- Sistema não ideal formado pela mistura de etanol e água.....	26
Figura 8- Obtenção de álcool anidro na coluna desidratadora.....	28
Figura 9-Fluxograma do processo de destilação com ciclo-hexano.....	29
Figura 10- Fluxograma simplificado do processo de desidratação com monoetileno-glicol.....	30
Figura 11-Estrutura da zeólita tipo 3A	31
Figura 12-Fluxograma do processo de desidratação por peneira molecular.....	33

SUMÁRIO

1.INTRODUÇÃO	7
1.1.Biocombustíveis.....	7
1.2.Etanol.....	8
2 MERCADO DO ETANOL	10
2.1 Mercado do etanol no Brasil.....	10
2.2 Panorama mundial.....	11
3.PROCESSO PRODUTIVO.....	13
3.1 Matérias primas para obtenção de álcool por fermentação.....	15
3.2 A fermentação alcoólica.....	17
3.2.1 Dornas de fermentação.....	18
3.2.2 Fases da fermentação.....	19
3.3 Centrifugação e tratamento do leite de levedura.....	19
3.4 Destilação do vinho fermentado.....	22
4 OBTENÇÃO DO ETANOL ANIDRO.....	24
4.1 Azeotropismo.....	25
4.2 Destilação azeotrópica.....	26
4.3 Destilação extrativa.....	29
4.4 Desidratação por peneira molecular.....	30
4.4.1 Zeólitas.....	31
4.4.2 Funcionamento do sistema de desidratação.....	32
5.ANÁLISE COMPARATIVA.....	35
5.1 Destilação com ciclo-hexano em relação à destilação extrativa.....	35
5.2 Vantagens da desidratação por peneira molecular.....	35
6.CONCLUSÃO.....	36
7.REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	38

1.Introdução

1.1 Biocombustíveis

Grande parte da energia consumida no planeta é proveniente da queima de combustíveis fósseis (petróleo, gás natural e carvão). Esses compostos, mais especificamente o petróleo e o carvão, são responsáveis por grande parte das emissões de dióxido de carbono (CO₂) para a atmosfera, o que é considerada a principal causa do aquecimento global (BIOBLOG, 2017).

O aumento do consumo desses derivados de petróleo, ao longo dos anos, fez surgir importantes questões relacionadas à necessidade de utilização de fontes de energia renováveis. Uma alternativa que surge de maneira satisfatória é a utilização de biocombustíveis, tanto do ponto de vista ambiental (redução das consequências negativas das mudanças climáticas), como econômico (geração de renda e tributos) e social (geração de empregos e riqueza no interior e melhoria na distribuição de renda) (MATURANO, 2009).

Os preços do petróleo, a poluição ambiental, o progressivo esgotamento das reservas de petróleo e as alterações climáticas estão impulsionando essa nova forma de produção de energia como uma alternativa renovável e menos poluente, que contribui pra o desenvolvimento de uma sociedade industrial sustentável e eficaz quanto aos problemas ambientais. Todos os combustíveis produzidos a partir de fontes biológicas renováveis são considerados biocombustíveis, que podem ser produzidos a partir de fontes vegetais, como o milho, soja e cana-de-açúcar, e de fontes animais, como a gordura (biodiesel) (SALLET, 2011).

A demanda por biocombustíveis aumentou à medida que países estabeleceram metas de redução de emissão de gases de efeito estufa, que, na maioria das vezes, estão relacionados à redução da queima de combustíveis fósseis. Portanto, países como os Estados Unidos, Europa e Brasil incrementaram os seus já existentes programas de biocombustíveis para gerar uma redução da utilização do petróleo com a finalidade de geração de energia para ser utilizada no transporte (FIGUEIRA,2015).

1.2 Etanol

Após o fim da Guerra de Yom Kippur, um conflito entre árabes e israelenses, iniciada em outubro de 1973, que levou ao primeiro choque do petróleo, restava ao mundo adaptar-se, pois o custo do barril de petróleo aumentara significativamente. Foi um marco na história do século XX e teve um papel central para a detonação de um colapso econômico mundial. A partir desse momento, o mundo passou a refletir sobre a questão energética e medidas foram adotadas por diversos países para conter a dependência da importação do petróleo (CAVARZAN, 2008).

Em 14 de novembro de 1975, através do Decreto de lei 76.593, foi criado no Brasil o Proálcool, com o objetivo principal de garantir o suprimento de etanol no processo de substituição da gasolina (reduzindo a dependência do petróleo importado), devido aos sucessivos aumentos no preço do petróleo. Para isso o governo incentivou a produção de cana-de-açúcar e subsidiou o preço do álcool, para torná-lo competitivo em relação à gasolina. Além disso, também foram objetivos do Proálcool: desenvolver a indústria da cana-de-açúcar; aumentar o uso de fontes de energia renováveis; gerar empregos e promover a igualdade social (PAULILLO et al., 2007).

O etanol é um combustível líquido derivado, principalmente, de biomassa renovável. Contudo, apresenta algumas diferenças importantes em relação aos combustíveis derivados de petróleo. A principal delas é o elevado teor de oxigênio, que constitui cerca de 35% em massa do etanol. As características do etanol possibilitam uma combustão mais limpa e um melhor desempenho dos motores, atuando como aditivo capaz de melhorar a qualidade antidetonante da gasolina (maior octanagem) e reduzir as emissões de poluentes, substituindo aditivos promotores de octanagem que possuem restrição ambiental, como o chumbo tetraetila e o MTBE, que vêm tendo seu uso banido em muitos países (BNDES, 2008).

Entre suas diversas aplicações, o etanol pode ser usado como combustível, como aditivo para gasolina, como solvente (com diversas aplicações na indústria) e como desinfetante natural na formulação de produtos de limpeza. Devido aos constantes aumentos do preço internacional do petróleo e o lançamento dos veículos flex em 2003, cuja produção tem crescido muito no Brasil, o interesse pelo etanol como biocombustível tem despertado enorme interesse. Existem dois tipos de etanol combustível: o hidratado, que é o etanol comum vendido nos postos, consumido em motores desenvolvidos para este fim, e o anidro,

que tem elevada pureza alcóolica e é misturado à gasolina, sem prejuízo para os motores, em proporções variáveis (MAGALHÃES,2007).

A tabela a seguir apresenta especificações para esses dois tipos de álcool, o hidratado e o anidro.

Tabela 1- Características do álcool anidro e hidratado.

Parâmetros	Especificações	
	Anidro	Hidratado
Massa Específica (20°C), kg/m ³	Máx. 791,5	807,6 a 811,0
Teor alcoólico, % máss. (oINPM)	Mín. 99,3	92,6 a 93,8
Grau alcoólico, % volume (v/v 20°C)	Mín. 99,6	95,1 a 96,0
Acidez total (como ácido acético), mg/L	Máx. 30,0	Máx. 30,0
pH	6,0 a 8,0	6,0 a 8,0
Condutividade elétrica, microS/m	Máx. 500	Máx. 500
Aspecto	Límpido e isento de impurezas em suspensão	Límpido e isento de impurezas em suspensão

Fonte: ANP, Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, 2014 .

Dessa maneira, o foco deste trabalho é analisar diferentes processos de obtenção de etanol anidro, sendo a metodologia adotada por meio da revisão bibliográfica existente sobre o assunto, envolvendo a pesquisa em artigos, teses, sites governamentais, e sites de empresas produtoras.

2. Mercado do Etanol

2.1 Produção de etanol no Brasil

O álcool etílico pode ser produzido tanto pela via fermentativa, por meio de diversas matérias-primas, como também pode ser sintetizado quimicamente por meio de produtos minerais. Mais adiante será visto detalhadamente as formas de obtenção desse composto, mas, no Brasil, a quase totalidade do álcool etílico é obtida pela via fermentativa a partir dos açúcares contidos no caldo do colmo da cana-de-açúcar. Em geral, o caldo extraído da cana

pode ser utilizado diretamente para a produção de álcool, ou pode sofrer um tratamento, uma evaporação e uma cristalização em que uma parte da sacarose é então recuperada sob a forma de açúcar comercial e outra parte, sob a forma de mel final, que é utilizada na fabricação de álcool (LOPES et al., 2011).

Muitos apontam o Brasil como o país que mais reúne vantagens competitivas para liderar a agricultura de energia, com o maior potencial de crescimento na produção de energia renovável, como o etanol e o biodiesel, devido à disponibilidade de terras agriculturáveis; à posição geográfica privilegiada, com clima favorável à agricultura; e à grande competitividade internacional que o setor sucroalcooleiro brasileiro apresenta, tanto na produção de açúcar, como de álcool (CINELLI, 2012).

O etanol de primeira geração pode ser produzido a partir de diversas fontes vegetais (cana-de-açúcar, milho, batata, trigo, beterraba). O etanol de segunda geração, em fase de inúmeras pesquisas e já com as primeiras unidades industriais em início de funcionamento, emprega matérias primas lignocelulósicas na sua produção. O Brasil produz etanol predominantemente a partir da cana-de-açúcar, pois é a cultura que oferece mais vantagens energéticas e econômicas (ANP, 2010). Os 10 estados considerados maiores produtores de etanol são: 1º São Paulo, 2º Goiás, 3º Minas Gerais, 4º Mato Grosso do Sul, 5º Paraná, 6º Mato Grosso, 7º Alagoas, 8º Pernambuco, 9º Paraíba e 10º Espírito Santo (BIOBLOG, 2016).

Cerca de 45% da energia e 18% dos combustíveis consumidos no Brasil já são renováveis. No resto do mundo, 86% da energia vêm de fontes energéticas não renováveis. Pioneiro mundial no uso de biocombustíveis, o Brasil alcançou uma posição almejada por muitos países que buscam desenvolver fontes renováveis de energia como alternativas estratégicas ao petróleo. (ANP, 2017)

Do total de álcool produzido no Brasil, cerca de 80% é destinado ao uso como combustível, 10% é exportado e 10% é utilizado internamente para aplicações em outras áreas, como a indústria química, de bebidas, perfumaria, etc. A importância econômica que a agroindústria canavieira representa para o Brasil é incontestável. O álcool com finalidade carburante impulsiona o país ao desenvolvimento ecológico e sustentável, quando comparado aos combustíveis derivados do petróleo, embora não seja ainda o ideal do ponto de vista ecológico. A força do setor no Brasil diminui a dependência dos combustíveis não renováveis, permitindo ao país atravessar com mais tranquilidade possíveis instabilidades nos preços desses combustíveis (LOPES et al., 2011).

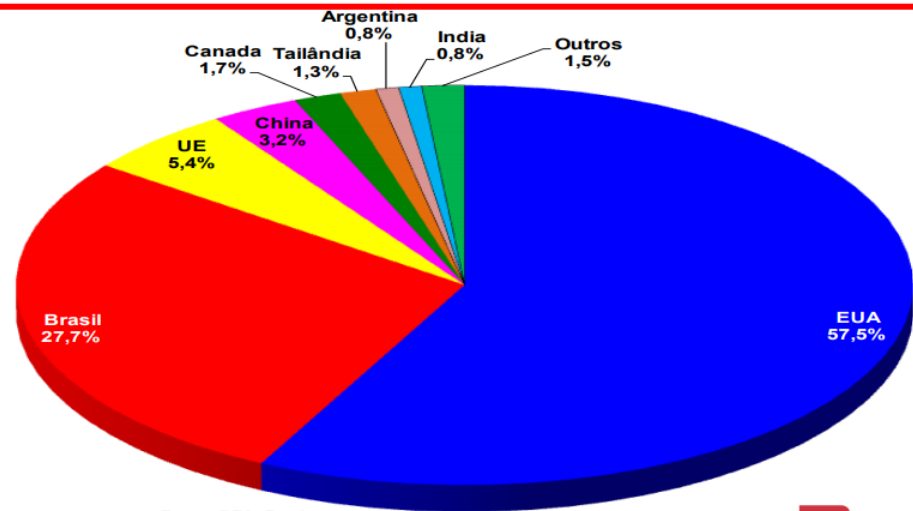
Os dados finais de 2016 revelam o tamanho da relevância da cana-de-açúcar para o país, que correspondeu a 17,5% de toda a oferta nacional de energia. Porém, mesmo com a ampliação da cana-de-açúcar na matriz brasileira no ano passado, o ritmo é menor do que um ano antes. Em 2015, a produção e o consumo de etanol elevaram a participação do setor sucroenergético na matriz energética brasileira, aproveitando em parte a queda do combustível fóssil no mercado. Nos números de 2016, pode-se perceber que o recuo geral no mercado de combustíveis, reflexo do cenário econômico nacional, e a nova dinâmica de preços para a gasolina resultou em recuo na participação do etanol. Além disso, os valores mostram que a participação da cana na matriz energética nacional alcançou o mesmo nível de 2010. E mais, em 2009 a cana teve uma presença maior do que em 2016. Uma consideração importante é que esse valor de 17,5% alcançado no ano passado já é superior à meta do Brasil para 2030, estabelecida no NDC (Contribuição Nacionalmente Determinada) em 16%. Ou seja, o que o Brasil precisa fazer nos próximos 13 anos é manter esse percentual, podendo até reduzir a participação da cana em 1,5% (NOVACANA,2017).

2.1 Panorama Mundial

Ao longo dos últimos anos, a produção de etanol no mundo tem aumentado drasticamente. Entre 2000 e 2009, a produção mundial de etanol combustível cresceu de 16,9 bilhões de litros para mais de 74 bilhões de litros ,com destaque para Estados Unidos e Brasil, que, juntos, detêm 86 % da produção mundial, seguidos pela União Europeia e pela China (RFA, 2010).

Na figura a seguir pode-se observar os maiores produtores mundiais de etanol durante um estudo no ano de 2015.

MAIORES PRODUTORES MUNDIAIS DE ETANOL (2015)



Fonte: RFA, Bradesco



Figura 1-Maiores produtores mundiais de etanol. Fonte: RFA,Bradesco, 2015

Nos Estados Unidos, primeiro maior mercado produtor de álcool, o etanol é produzido a partir do milho, e o governo assegura uma reserva de mercado para os produtores locais. Mandioca, trigo e sorgo são mais utilizados nos países asiáticos, sendo que se produz etanol a partir do sorgo também na África (MARCOCCIA, 2007).

Na União Européia a indústria de etanol ainda é pequena e incipiente, porém tem apresentado um expressivo crescimento. A cana-de-açúcar é responsável por quatro quintos da produção de açúcar no mundo. No entanto, na Europa representa apenas um quinto, porque graças a uma técnica desenvolvida nas guerras napoleônicas, quando um bloqueio britânico interrompeu as importações francesas de cana-de-açúcar, a beterraba é a maior fonte de produção de açúcar nos países europeus (NOVACANA, 2017).

Na Alemanha a produção de etanol está baseada em açúcar de beterraba e grãos de cereais, enquanto na França o etanol é obtido a partir de milho, trigo e beterraba. Esses dois países representam cerca de 50 % da produção de toda União Europeia (SORDA et al., 2010).

No Canadá a produção de etanol é quase exclusivamente baseada em grãos de cereais. Em 2009, o milho era a matéria-prima usada em 69 % da produção de etanol, enquanto o trigo contribuía com outros 30 % (SORDA et al., 2010).

A China possui plantas industriais de etanol com o uso de grãos (milho, arroz e trigo) e tubérculos (mandioca). Em 2010, foram produzidos 1,95 bilhão de litros a partir de milho

(aproximadamente 80 %), trigo e arroz, além de uma produção de etanol de mandioca estimada em 177,4 milhões de litros por ano (USDA, 2011).

3. Processo Produtivo

O processo de obtenção de etanol a partir de biomassa pode ser dividido em quatro grandes fases: preparação da matéria-prima, obtenção do substrato para fermentação, fermentação e destilação (MACEDO, 1993).

Os métodos de síntese química do etanol são responsáveis por uma pequena fração da produção mundial. Quase toda a produção está concentrada no método fermentativo, em que os açúcares contidos num mosto são transformados em etanol por ação das leveduras, que são uma subclasse dos fungos e estão amplamente espalhadas na natureza. Na fermentação, um líquido açucarado denominado de mosto, por exemplo, uma solução do monossacarídeo hexose, sofre a ação da levedura num processo anaeróbio, transformando-se em álcool etílico e gás carbônico, conforme a reação a seguir (LOPES et al., 2011):



A usina processa a cana desviando aproximadamente metade do caldo para a produção direta de álcool enquanto a outra metade é destinada à produção de açúcar. Esse processo em que ambas as matérias-primas, caldo e melaço, são utilizadas pode ser visto no fluxograma simplificado da Figura 2.

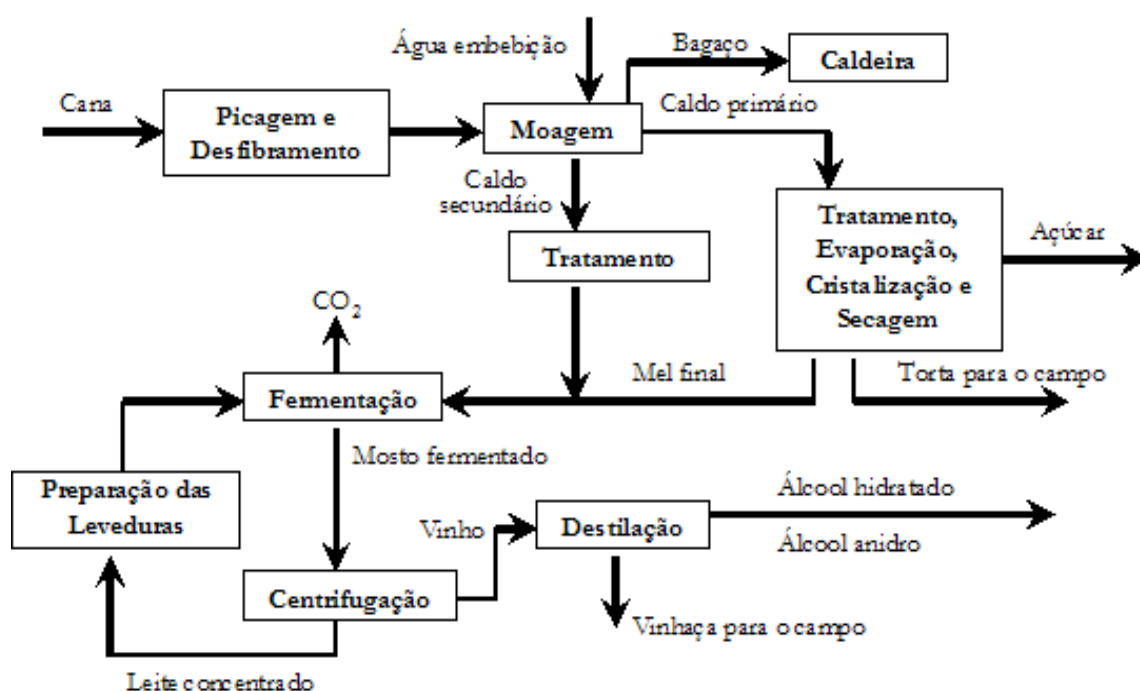


Figura 2- Fluxograma do processo de fabricação de açúcar e álcool, a partir da cana-de-açúcar. Fonte: Magalhães (2007).

O caldo, após a moagem, é em geral submetido a uma série de tratamentos de forma a facilitar o seu processamento, seja para produzir açúcar e seu subproduto, o melaço, seja para produzir o caldo-de-cana que será enviado à fermentação (para ser ou não misturado com o melaço, se disponível).

Nas unidades produtoras de açúcar, uma grande parte da sacarose da cana é cristalizada e comercializada. Em geral, 80% da sacarose da cana pode ser transformada em açúcar comercial, e o restante, 20%, resulta no mel final, melaço ou mel esgotado. O mel final vai para tanques de armazenamento e de lá para a mistura com o caldo e água, formando o que chamamos de mosto, pois ainda contém uma quantidade significativa de açúcar e é um excelente substrato para a fermentação alcoólica (LOPES et al., 2011).

De maneira sucinta, pode-se dizer que o caldo de cana, após passar pelo processo de clarificação, é, por meio da ação de trocadores de calor, resfriado a uma temperatura considerada adequada para o desenvolvimento das leveduras, e o mosto é então encaminhado para as dornas de fermentação.

3.1 Matérias primas para obtenção de álcool por fermentação

Diferentes matérias-primas requerem diferentes processos de produção e apresentam eficiências distintas, sendo que a escolha da mais adequada para uma determinada região vai depender de uma série de fatores como clima, solo, tecnologia disponível, mercado dos diferentes insumos, disponibilidade de terras, dentre outros (OLIVEIRA et al.,2012).

A fermentação alcoólica pode ocorrer em qualquer material que contenha açúcares como a glicose ou a frutose, ou que contenha algum composto que possa resultar nesses monossacarídeos por meio da hidrólise. Isso abrange uma variedade de produtos de origem vegetal que podem ser classificados como:

- Celulósicas , como a serragem ou o bagaço de cana;
- Amiláceas (amido), como o milho, trigo, cevada, mandioca;
- Sacaríneos, assim conhecidos por possuírem o açúcar sacarose, como a cana-de-açúcar e a beterraba.

Esses materiais podem ser originários de raízes, como a mandioca; de colmos, como a cana-de-açúcar; de frutas, como a laranja; de grãos, como o milho; e até das folhas, como a palha da cana.

Embora o açúcar seja o componente mais importante na composição de uma matéria prima a ser usada no processo industrial de fermentação alcoólica, vários outros parâmetros tem de ser levados em conta, tais como (FINGUERUT, et al.,2008) :

- Teor de água, ou seja, a concentração de açúcares (valores de 14 a 23% são ótimos para o processo brasileiro atual)
- Composição de açúcares, ou seja, que tipos de açúcares estão presentes e em que proporção (a presença de um só tipo em geral minimiza a inibição de um açúcar sobre outro)
- Teor de macro e micronutrientes, principalmente nitrogênio, fosforo, magnésio, zinco e manganês. O teor total de sais (como os de potássio, sódio ou cálcio) tem um limite superior também.

- Fatores de crescimento como vitaminas tem de estar presentes em concentrações mínimas
- pH e poder-tampão do substrato a ser adicionado (altos poderes-tampão são indesejáveis assim como pH extremos, fora da faixa 3,5 a 6,2)
- Presença de microrganismos potencialmente competidores do agente da fermentação (por exemplo bactérias lácticas são indesejáveis assim como leveduras menos ou não fermentativas)
- Teor de sólidos insolúveis (indesejável na maioria dos casos)
- Presença de compostos tóxicos ou inibidores (tais como os produtos da deterioração ou da degradação térmica dos açúcares)

Qualquer aspecto não ótimo da matéria-prima aumenta o custo de produção, seja pela necessidade de agregar algum outro insumo, ou pela necessidade de um pré-tratamento mais caro ou ainda por causar uma redução ou no rendimento em álcool ou no seu teor final (FINGUERUT, et al., 2008).

Como já dito, a cana é a matéria-prima mais importante para a produção de etanol e praticamente a única utilizada no Brasil. É um vegetal formado por uma parte fibrosa, em que predomina a celulose, hemicelulose e lignina, e por uma parte líquida, denominada caldo ou garapa, formada por uma solução cujo principal soluto é a sacarose.

A cana-de-açúcar é um vegetal pertencente à família das gramíneas do gênero *saccharum*, natural da Ásia e cujos colmos são ricos em sacarose. Sua composição média é a seguinte (LOPES et al., 2011):

- Água: 70%;
- Fibra: 13%;
- Material solúvel: 17%;

Como o caldo é formado por água e os sólidos solúveis, ele representa cerca de 87% da composição, e estes sólidos são formados predominantemente por sacarose.

É possível obter a pureza da cana de açúcar de acordo com a seguinte equação:

$$Pureza = \frac{Pol}{Brix} \times 100$$

Onde:

- Pol: Porcentagem de sacarose presente na amostra
- Brix: Quantidade de sólidos solúveis presentes na amostra

Do ponto de vista da fermentação, a cana ideal é a que está madura, limpa e fresca. Porém, durante a colheita ela pode conter impurezas vegetais (pontas e folhas, verdes e mortas) de alto teor de fibra e baixo teor de açúcar, e também impurezas minerais (solo, argila e areia), que se não separadas previamente à moagem, irão para o caldo e para o bagaço, atrapalhando o processamento de ambas as correntes (LOPES et al.,2011).

O teor de fibra na cana-de-açúcar é um fator muito importante sob o ponto de vista tecnológico, devendo estar entre 12% a 13%. Por um lado, os baixos teores de fibra tornam o colmo da cana de moagem mais fácil, consumindo menos energia nessa operação, e resultando em maiores valores de extração da sacarose. Por outro lado, esse baixo teor de fibra significa baixa produção de bagaço, tornando necessária uma complementação energética para fechar o balanço energético da indústria. Já os altos teores de fibra geram maior quantidade de bagaço, e isso significa excedente energético. Entretanto, tornam a moagem difícil e exigem altas potências nas moendas, resultando também em baixa extração pelas moendas ou pelo difusor (LOPES et al.,2011).

3.2 A fermentação alcoólica

A fermentação alcoólica nas indústrias ocorre fundamentalmente no interior de biorreatores denominados de dornas de fermentação. Nelas, processos bioquímicos envolvendo microrganismos degradam a sacarose presente no mosto, produzindo o álcool. Em outras palavras, a fermentação alcoólica ocorre no interior de microrganismos capazes de converter açúcares assimiláveis em etanol.

O etanol é obtido após a fermentação do caldo ou de uma mistura de melaço e caldo, portanto através de um processo bioquímico. Da destilação, surge o álcool hidratado, com uma taxa de aproximadamente 93,1% em massa de etanol. Para se obter o álcool anidro é preciso que o etanol passe pelo processo de desidratação (FINGUERUT et al.,2008).

A principal estratégia utilizada neste processo é a manutenção de uma superpopulação de leveduras, através do reciclo e reuso, o que aumenta a produtividade (por

reduzir o tempo de fermentação), reduz a reprodução celular (aumentando o rendimento em álcool, porque os nutrientes tem de ser divididos entre muitos indivíduos), aumenta o robustez do processo (por causa da adaptação forçada em vista do reciclo e da seleção dos mais competentes).Assim o processo se torna menos sujeito a inibições e contaminações dramáticas. Esta superpopulação de leveduras é tratada e alimentada, em condições de temperatura e pH convenientes, de forma a minimizar a síntese de outros produtos que não sejam o álcool e o CO₂. (FINGUERUT et al,2008).

As leveduras utilizam do açúcar para obter energia, e não para produzir etanol, portanto a fabricação deste é uma consequência da fermentação, e não a finalidade. Ao metabolizar anaerobicamente o açúcar, gera uma forma de energia (trifosfato de adenosina, ou ATP), que será utilizada na realização de vários trabalhos fisiológicos, tais como absorção, excreção, além daqueles de biossíntese, necessários à manutenção da vida, crescimento e multiplicação celular (MAGALHÃES, 2007).

3.2.1 Dornas de Fermentação

A dorna é o recipiente de destilarias onde a fermentação é realizada. Geralmente é construída de aço carbono, e sua capacidade varia com o processo, podendo atingir milhares de litros, algumas abertas, mas a maioria delas são fechadas. Dornas abertas ocasionam uma perda de álcool de 1 a 2%, dornas fechadas devem apresentar sistema coletor, que encaminhe gás carbônico e etanol para a torre de recuperação. (LOPES, 2006).

Ambos os tipos de dornas, abertas ou fechadas, devem apresentar entrada para injeção de antiespumante para controle do nível de espuma. A formação de espumas está relacionada a alguns fatores tais como: temperatura, leveduras contaminantes, viscosidade do meio, concentração de leveduras e presença de partículas orgânicas. (MAGALHÃES, 2007)

Os dispersantes têm atuação preventiva na formação de espumas, que interferem na troca de gases, reduz a área útil nas dornas e provoca vazamentos, com a consequente perda de matéria-prima e diminuição do rendimento da fermentação (MAGALHÃES, 2007).

As dornas devem ser pintadas numa cor clara, preferencialmente branca, a fim de evitar problemas na temperatura, e de fundo cônico para evitar depósitos de material sedimentado (LORENZETTI, 2002).

3.2.2 Fases da fermentação

Segundo LIMA *et al.*(2001), a fermentação alcoólica possui três fases principais: fase preliminar, tumultuosa e fase final ou complementar. Estas três fases são observadas especialmente se a fermentação é pelo processo em batelada clássico.

Ao se misturar o inóculo (massa de fermento) ao mosto, inicia-se o processo de fermentação alcoólica dos açúcares, iniciando-se a fase preliminar. O mosto é uma suspensão de substrato açucarado, numa concentração adequada, usado na fermentação. Nesta fase, ocorre multiplicação intensa das células, e o açúcar consumido é usado na reprodução (MAGALHÃES, 2007).

Há uma pequena elevação da temperatura e baixo desprendimento de dióxido de carbono. A duração da fase preliminar depende das características do sistema de fermentação, e pode ser reduzida (ou mesmo não existir) quando se emprega uma alta concentração de células, ou pela adição de células em um meio mais rico que o original. (LIMA *et al.*, 1975).

A fase tumultuosa é caracterizada pela grande quantidade de liberação de dióxido de carbono. É a fase de maior duração, onde há conversão intensa dos açúcares fermentescíveis.

A densidade do mosto (°Brix) diminui e eleva o teor de álcool e a acidez. Dependendo da destilaria, pode ser caldo, uma mistura de mel, xarope e caldo clarificado. Nesta fase, a temperatura se eleva rapidamente e é fundamental o seu controle, não devendo ultrapassar os 35°C. Nesta fase há a formação de espumas (LIMA *et. al.*, 1975).

Na fase complementar há diminuição da fermentação devido à redução dos açúcares. Esta fase é notável pela redução da temperatura e da liberação de CO₂ (LIMA *et. al.*, 1975).

3.3 Centrifugação e Tratamento do Leite de Levedura

Após o término do processo fermentativo, descarrega-se a dorna e o mosto fermentado é armazenado em um tanque pulmão ou dorna volante. Este tanque é necessário, para garantir a operação de centrifugação, que é feita de forma contínua em uma série de centrífugas. As células de levedura do vinho devem ser separadas para a reutilização em fermentações subsequentes. A recuperação dessas células chamadas de fermento é realizada mediante a centrifugação que aproveita a diferença de densidade entre o fermento e a fase contínua que é o mosto (LOPES *et al.*,2011).

Um balanço típico de centrifugação do vinho fermentado de uma usina é apresentado na Figura 3, na base de 100 unidades de vazão de vinho fermentado (ANDRIETTA,2006).

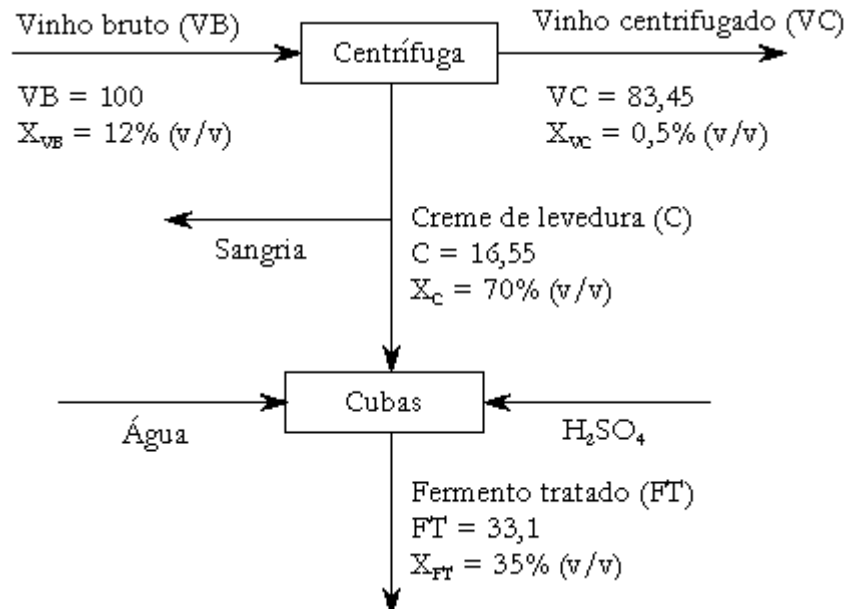


Figura 3-Balanço típico da centrifuga e tratamento ácido da levedura. Fonte: Lopes(2011).

Na centrifugação obtém-se uma suspensão de microrganismos de alta concentração (da ordem de 70% v/v), denominado leite de leveduras e representa de 10 a 20% do vinho fermentado ou vinho bruto, e também o vinho delevedurado que apresenta em torno de 0,5% v/v de levedura e corresponde entre 80 e 90% do vinho bruto. O vinho centrifugado (delevedurado) é armazenado na dorna volante para posterior destilação (MAGALHÃES, 2007).

Dois fatores que comprometem a eficiência das centrífugas são :

- **Vinho Sujo:** Quando o caldo recebido na fermentação trazer quantidades demasiada de terra e bagacilho, sujará o vinho, chegando a entupir os bicos e pratos, tornando-se necessária a parada da Separadora Centrifuga para limpeza com mais frequência. (MAGALHÃES, 2007)
- **Fermento Infeccionado:** Devido à formação de um polímero produzido pelas bactérias(dextranas), a viscosidade do vinho levedurado aumenta, proporcionando uma decantação muito grande devido à formação de flocos. Dessa forma ocorre uma separação entre o fermento e o vinho nas dornas de

fermentação, devido à floculação. Esta separação altera a concentração do vinho e compromete seriamente a centrifugação, acarretando incrustações nos pratos, entupimento dos bicos ejetores e consequentemente perdas de levedo no vinho. Neste caso torna-se necessária a limpeza da máquina com maior frequência. (MAGALHÃES, 2007).

O processo de tratamento ácido do leite de levedura varia bastante conforme a unidade produtora, mas de modo geral sofre inicialmente uma diluição com água (até a proporção de 1 parte de leite de levedura para 1 parte de água) e a seguir recebe a adição de ácido sulfúrico até atingir um pH na faixa de 2,0 a 3,0 (dependendo da indústria) (MAGALHÃES, 2007).

Os anticépticos e antibióticos são utilizados para o controle da contaminação, criando ambiente favorável ao desenvolvimento das leveduras. Os bactericidas são empregados, em muitos casos, preventivamente. Os antibióticos, especialmente penicilinas, devido ao preço mais elevado, são aplicados em algumas usinas, de maneira corretiva. A seguir, o fermento tratado é enviado às dornas para se iniciar outra fermentação. (MAGALHÃES, 2007).

Em suma, ao final da fermentação o produto gerado é denominado vinho, que é bombeado por tubulação apropriada para as centrífugas separadoras de fermento, de onde, com a denominação de vinho delevedurado, é encaminhado às dornas volantes. Enquanto o vinho delevedurado (centrifugado) é enviado às colunas de destilação, o leite de leveduras vai para a cuba de tratamento. O fluxograma de todo esse processo é representado na Figura 4.

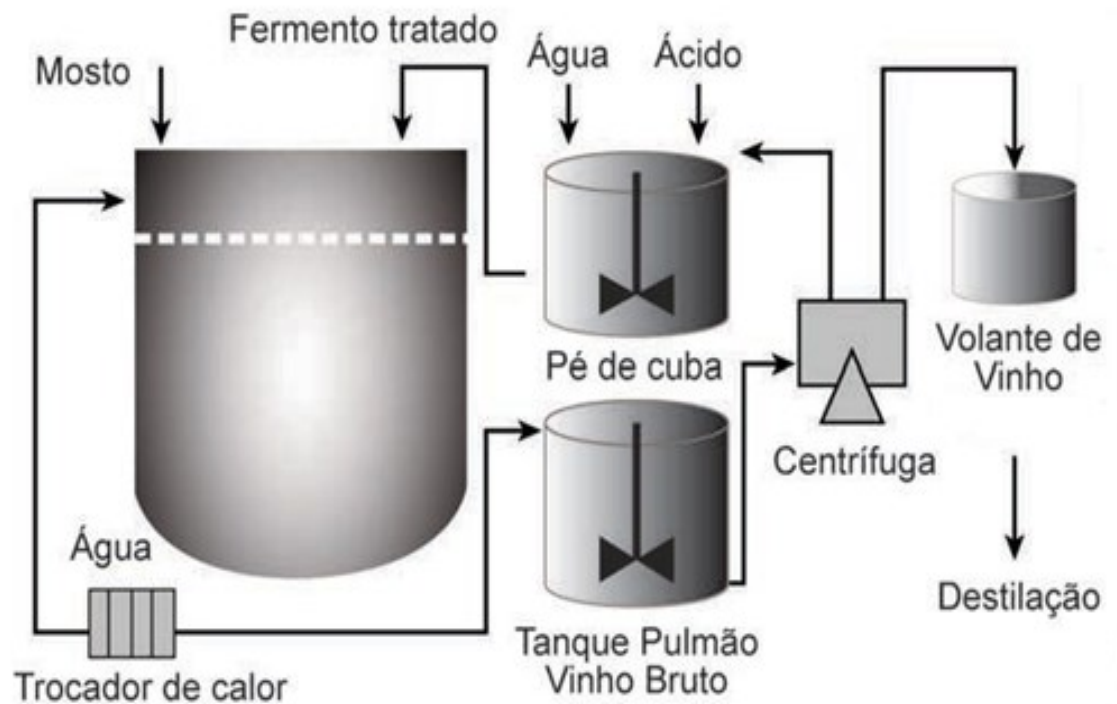


Figura 4- Fluxograma do processo Melle-Boinot operando em fermentação batelada alimentada.

Fonte: Lopes (2011)

Todos os produtos que se baseiam no álcool etílico, tais como álcool etílico anidro combustível (AEAC), álcool etílico hidratado combustível (AEHC), álcoois especiais para aplicações nas indústrias de bebidas, farmacêuticas e afins, e a própria aguardente de cana, são obtidos a partir da concentração do vinho, denominação industrial do mosto açúcarado da cana de açúcar após o processo fermentativo (FINGUERUT et al,2008).

A concentração do vinho até os teores de etanol exigidos pela legislação, assim como a eliminação ou redução dos níveis de concentração de diversos contaminantes, é normalmente realizada por destilação, processo de separação dos componentes de uma mistura líquida em função de suas diferenças de volatilidade. Desta forma, a destilação é a forma de recuperação do álcool presente no vinho fermentado.

3.4 Destilação do vinho fermentado

Na destilação para produção de álcool hidratado, são normalmente utilizadas duas colunas separadas, assim esquematizadas na figura 5 seguir. A coluna A operando como seção

de esgotamento do vinho e a coluna B como seção de enriquecimento e retificação da flegma (mistura hidroalcoólica impura).

O vinho é alimentado no topo da coluna A, na forma líquida e a uma temperatura pouco acima de 90°C. Esta coluna A tem por finalidade retirar a maior quantidade possível de álcool, por isso costuma-se empregar de 16 a 24 bandejas, quantidade suficiente para garantir, de acordo com a taxa de evaporação utilizada no fundo da coluna, um bom esgotamento do vinho e perdas muito baixas de etanol na corrente de fundo. Esta corrente, conhecida como vinhaça, deve apresentar um teor máximo de 0,02 % em massa de etanol, o que corresponde a uma perda máxima, pela base da coluna, de 0,25 % do etanol alimentado ao processo. Sua principal utilização é como agente de irrigação dos canaviais e como fertilizante por conter alta proporção de matéria orgânica e potássio sob a forma de sólidos solúveis (LOPES et al.2011).

A energia necessária para evaporar os voláteis no interior da coluna A é fornecida em sua base, normalmente pelo borbulhamento direto de vapor de baixa pressão. Nas bandejas da coluna A tem-se como objetivo principal garantir um adequado esgotamento da fase líquida, com recuperação de praticamente todo o etanol para a fase vapor e sua extração na corrente de flegma. A flegma é retirada na forma de vapor, com um teor alcóolico próximo a 50°GL (44,16 % em massa ou 0,236 em fração molar). Desta forma, cobre-se nesta coluna uma faixa de concentração alcóolica que vai de 0,02 % em massa na vinhaça ate aproximadamente 44,16 % na flegma, passando pela concentração do vinho alimentado, a qual encontra-se próximo a 7,25 % em massa. Portanto, quando o vinho é submetido ao processo de destilação, resulta em duas frações, a flegma e a vinhaça (FINGUERUT et al.,2008).

Embora nesta faixa de concentrações a volatilidade do etanol seja bastante elevada, facilitando sua concentração na fase vapor, é necessário empregar um numero elevado de bandejas de forma a garantir um funcionamento estável da coluna e um esgotamento quase completo do vinho (FINGUERUT et al.,2008).

A flegma é alimentada em fase vapor diretamente na base da coluna B, que tem como finalidade aumentar sua concentração. O numero de bandejas nesta coluna gira em torno de 40 ou pouco acima disto, permitindo alcançar concentrações no álcool hidratado próximas a 93,0 % em massa. A corrente líquida que deixa a coluna B pode ou retornar à coluna A, ou ser esgotada (flegmaça) na coluna B .Por ser uma corrente quase que totalmente composta por água e apresentar bom grau de pureza, a flegmaça é empregada na limpeza de equipamentos de processo (FINGUERUT et al.,2008).

Já o vapor alimentado na base da coluna B atravessa suas diversas bandejas, entrando em contato com o refluxo de líquido alimentado no topo do equipamento, e ao longo deste trajeto vai adquirindo concentrações cada vez mais elevadas de etanol.

O vapor retirado no topo da coluna é totalmente condensado, parte sendo reciclada como forma de garantir a fase líquida que escoar nas bandejas desta coluna, e a outra parte sendo extraído como o produto álcool hidratado. O processo de destilação do vinho fermentado até a obtenção do etanol hidratado é representado na Figura 5.

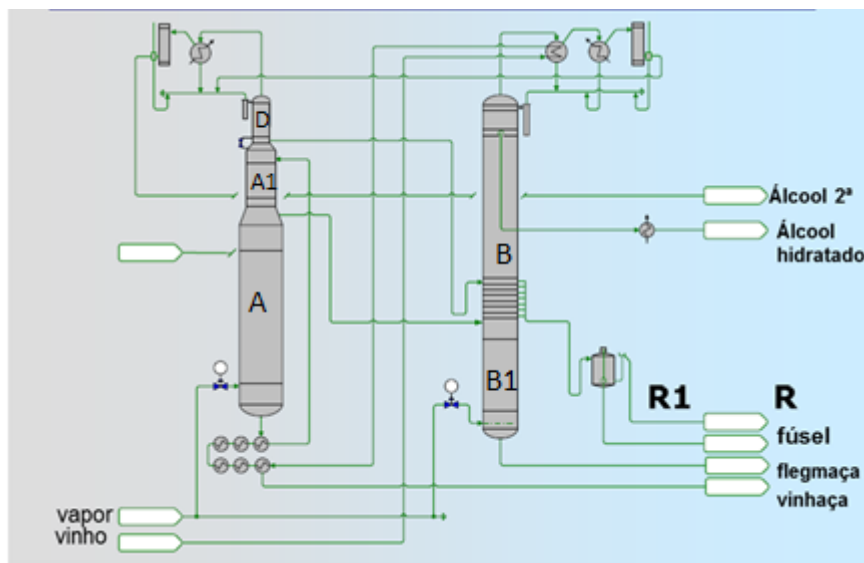


Figura 5- Colunas de destilação do vinho fermentado.

4. Obtenção do Etanol Anidro

O álcool anidro se difere do hidratado na concentração alcóolica. Aqueles que apresentam uma concentração próxima, mas inferior ao ponto azeotrópico, são os álcoois hidratados, e os que apresentam uma concentração superior a esse ponto, em geral acima de 99%, são chamados de anidro.

Para elevar a concentração do álcool a valores superiores ao seu ponto azeotrópico recorre-se a processos tecnológicos de desidratação. Os mais utilizados pelas usinas e destilarias no Brasil são:

- Destilação azeotrópica por meio do uso de ciclo-hexano como agente desidratante;

- Destilação extrativa utilizando o monoetileno glicol (MEG);
- Desidratação por peneira molecular.

4.1 Azeotropismo

Denomina-se azeotropismo o fenômeno que ocorre com misturas líquidas, que em determinada concentração formam vapores com todos os seus componentes à temperatura abaixo do ponto de ebulição de qualquer uma das substâncias que compõem a mistura, não sendo mais possível a separação por destilação. Etanol e água formam uma mistura azeotrópica, sendo que na destilação e na retificação do vinho, não se consegue obter etanol acima de 96° GL de pureza. Portanto não se consegue obter etanol anidro (99,6° GL) com apenas as operações destilação e retificação. Dessa forma, são empregadas operações para desidratar o etanol.

Componentes que formam misturas binárias tem a composição da fase vapor representada por uma curva em que, para cada concentração da fase líquida, tem-se a composição em fração molar da fase gasosa (LOPES et al.2011).

Misturas ideais apresentam curva de composição liquido-vapor de formato simétrico, como representado na figura 6.

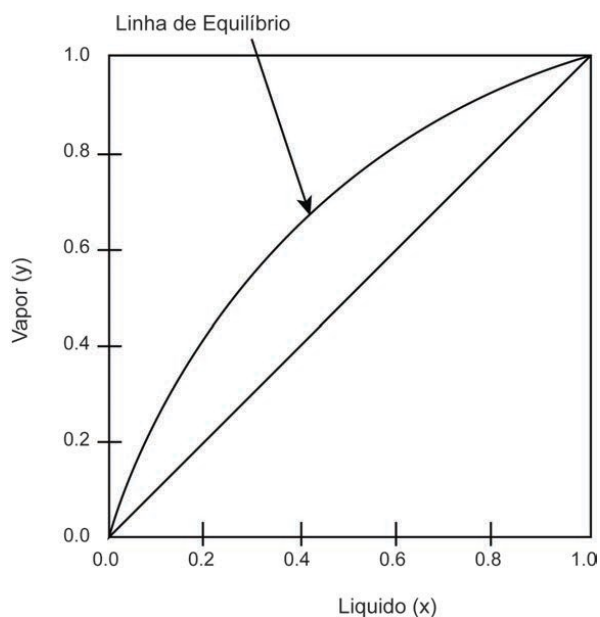


Figura 6-Curva ideal de composição líquido-vapor.

Misturas não ideais podem apresentar uma conformação assimétrica, como pode ser visto na Figura 7. O caso da mistura de etanol com água, que é o caso de nosso estudo, apresenta uma conformação com forte assimetria.

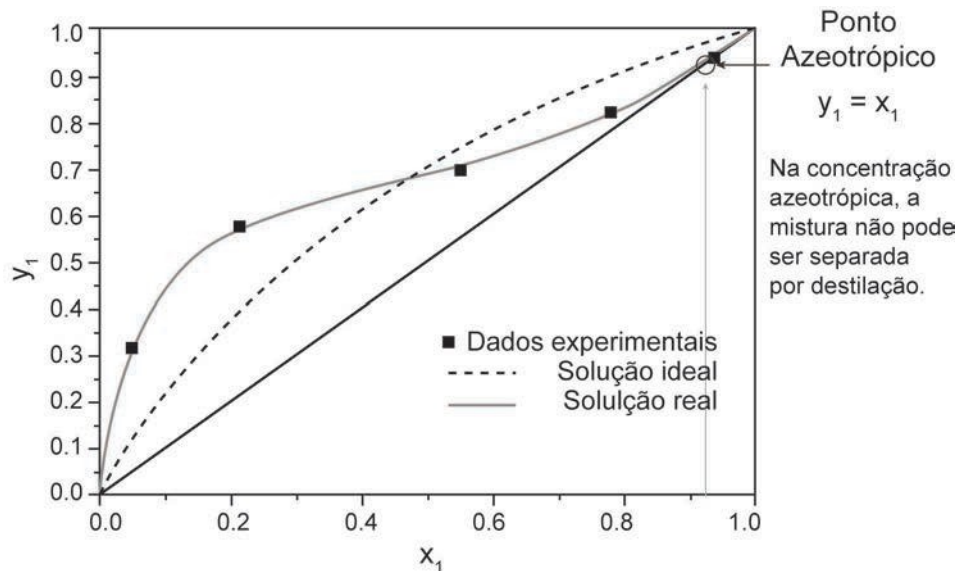


Figura 7-Sistema não ideal formado pela mistura de etanol e água.

A curva de volatilidade da mistura etanol/água apresenta uma anomalia, como pode ser visto na Figura 7, há uma concentração tal em que o líquido emite vapores da mesma concentração, ou seja, em que a volatilidade é igual a um. Quando isso ocorre, diz-se que existe um ponto azeotrópico na mistura. Quanto mais afastada da diagonal 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 este processo inviável para separação de componentes (LOPES et al.2011).

4.2 Destilação Azeotrópica

A desidratação azeotrópica do álcool ocorre quando um novo azeótropo é formado por meio da adição de um terceiro componente na mistura hidroalcoólica. Este componente é um hidrocarboneto, agente desidratante, que apresenta um ponto de ebulição menor que o azeótropo binário (álcool/água). Dessa forma, este processo de desidratação via destilação é capaz de modificar suficientemente o equilíbrio de fases líquido-vapor de forma a viabilizar a ultrapassagem daquela concentração azeotrópica (FINGUERUT et al.,2008).

Antigamente, no Brasil, esse terceiro componente era o benzeno, mas em razão dos problemas de saúde, por se tratar de um composto carcinogênico, ele foi substituído pelo ciclo-hexano. Dentre as outras vantagens do uso deste composto para desidratação do etanol, pode-se evidenciar:

- Baixo custo
- Fácil implantação em escala industrial
- Controle operacional simples
- Armazenamento seguro
- Não corrosivo
- Trabalha com vapor de baixa pressão

A coluna C atua como desidratadora, é onde o álcool hidratado e o ciclo-hexano são alimentados, sendo este último em bandeja localizada próximo ao topo do equipamento, através da própria fase leve do decantador que é bastante rica naquele composto. O ciclo-hexano tem a função de, quando em contato com a mistura líquida, arrastar a água para a fase vapor e liberar etanol como líquido anidro que é retirado no fundo desta coluna.

A solução composta por ciclo-hexano, álcool e água forma um azeótropo de ponto de ebulição (63 °C) inferior ao do álcool puro (78,4 °C), permitindo que a água e o desidratante sejam retirados com boa eficácia na parte superior da coluna por possuírem, então, maior volatilidade. O etanol, cujo ponto de ebulição é maior, comporta-se como produto menos volátil, sendo retirado pela parte inferior da coluna de desidratação (C). Porém, um pouco de etanol é também evaporado, mas a grande parte do mesmo permanece na fase líquida e pode ser obtido em uma forma quase isenta de água (LOPES et al.2011) .

A mistura em fase vapor contendo o hidrocarboneto, água e etanol, também representa uma mistura azeotrópica, mas este processo de desidratação é bem mais viável que na mistura binária. Isso se deve ao fato de que na mistura ternária há muito mais água em relação ao etanol, de forma que toda a água é jogada para a fase vapor, mas somente parte do etanol é evaporado e o restante permanece na fase líquida praticamente isento de água (FINGUERUT et al.,2008).

A mistura azeotrópica ternária é heterogênea pois, ao ser condensada, dá origem a duas fases líquidas imiscíveis . A fase leve, também denominada fase orgânica, é rica no hidrocarboneto e contém quantidades menores de etanol e água, sendo normalmente retornada à coluna desidratadora após a decantação e separação das duas fases. A fase pesada ou aquosa

é rica em água e contém quantidades menores de álcool e ainda menores de hidrocarboneto, sendo enviada a uma segunda coluna na qual todo o hidrocarboneto e grande parte do álcool são recuperados, ambos como produto de topo da coluna (HERFURTH et al., 1987).

Portanto, a fase vapor da mistura azeotrópica ternária na coluna C passa pelo decantador após ser condensada, onde as duas fases formadas são separadas, com a fase rica em ciclo-hexano retornando à coluna como refluxo e a fase aquosa sendo conduzida à coluna P, que atua como recuperadora de todo o hidrocarboneto e de grande parte do álcool presentes nesta última fase. Ciclo-hexano e etanol são concentrados e saem no topo da coluna P, e são recirculados ao decantador. O fundo desta última coluna, contendo água e certa concentração de etanol, é reciclado à coluna B de forma a evitar perdas de álcool. Note também que parte dos vapores condensados no topo da coluna C pode retornar diretamente a esta coluna.

Os fluxogramas a seguir, das Figuras 8 e 9, ilustram o processo de desidratação azeotrópica por meio do ciclo-hexano.

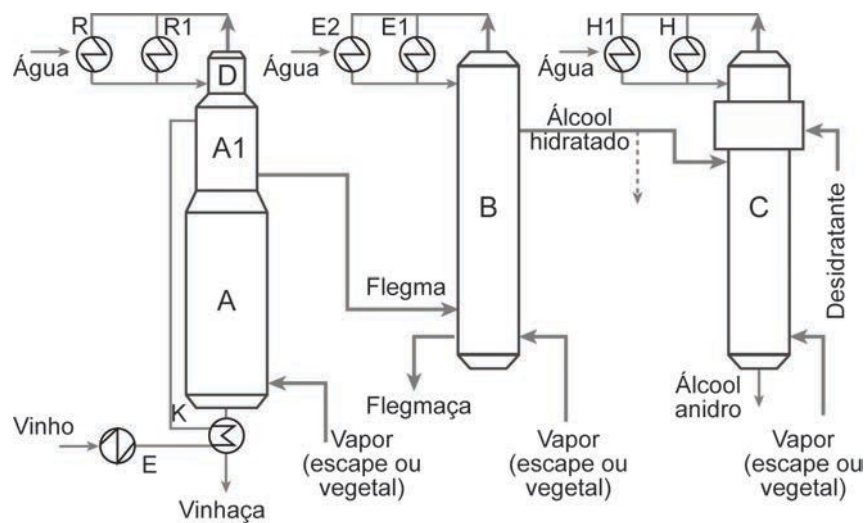


Figura 8- Obtenção de álcool anidro na coluna desidratadora.
Fonte: Lopes (2011).

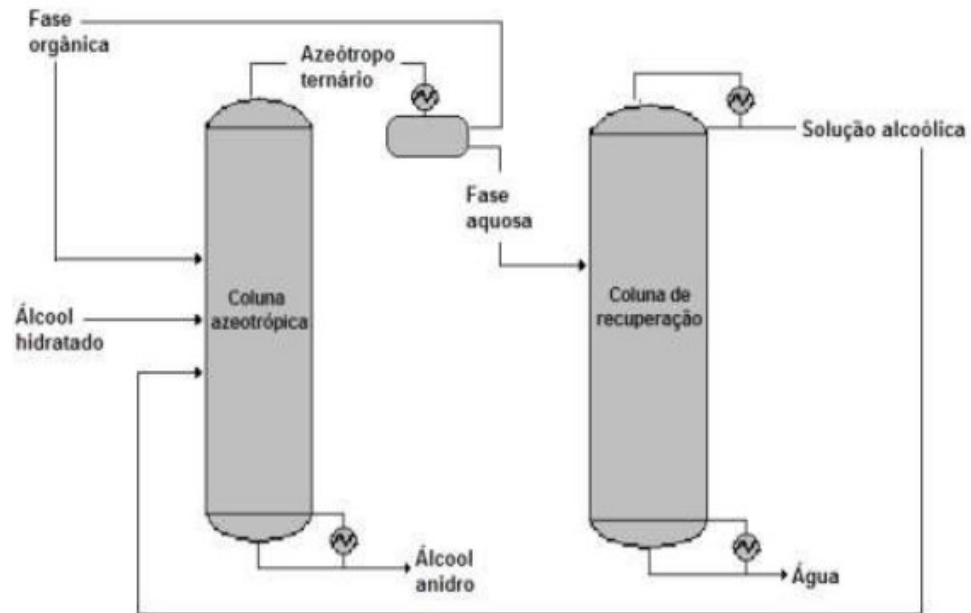


Figura 9-Fluxograma do processo de destilação com ciclo-hexano.

4.3.Destilação extrativa

No processo de destilação extrativa também é utilizada uma coluna em que o agente extrativo é alimentado pela parte superior e o álcool a ser desidratado é alimentado na bandeja próximo à base. O extrator, nesse caso, é o monoetileno-glicol (MEG), o qual é capaz de absorver e arrastar a água para a base da coluna, enquanto os vapores de álcool anidro saem pela parte superior, onde o álcool é condensado e enviado para armazenamento nos reservatórios.

Dessa forma, o MEG tem como função de reduzir a volatilidade da água e assim quebrar a molécula do azeótropo(etanol-água) , e isso se deve à sua forte interação atrativa com esta substância. Diferentemente do ciclo-hexano, este agente de separação não volátil com ponto de ebulição elevado, tem a capacidade de romper o azeótropo original sem formar outro ponto azeotrópico (MEIRELLES et al., 1992).

A mistura contendo água, MEG e uma pequena quantidade de álcool, ou seja, o produto de fundo, é enviada para uma coluna de recuperação (coluna R), onde o solvente é purificado, atingindo concentrações muito baixas de água e recuperando sua capacidade de desidratação, sendo posteriormente realimentado ao processo de desidratação. O MEG concentra as impurezas retiradas do álcool e por isso se torna mais corrosivo, e assim é

necessária a sua purificação, que é feita por sua passagem em uma coluna de resinas de troca iônica, que retém os sais e reduz a sua acidez (LOPES et al., 2011).

O produto de topo da coluna R é composto principalmente pela água retirada do álcool hidratado, mas pode conter pequenos teores, eventualmente não desprezíveis, de álcool. A depender do teor alcoólico desta corrente recomenda-se seu retorno para a coluna B, de forma a evitar perdas daquele composto (FINGUERUT et al., 2008).

De acordo com Meirelles (2007), a desidratação por etileno glicol é mais vantajosa que a destilação azeotrópica, tanto com benzeno como com ciclo-hexano, pois produz um etanol com a mesma qualidade, ou até melhor, mas com considerável ganho na produtividade, na economia de energia e na operacionalidade do equipamento. Na figura 9 é representado o fluxograma simplificado do processo de destilação com uso de monoetileno-glicol.

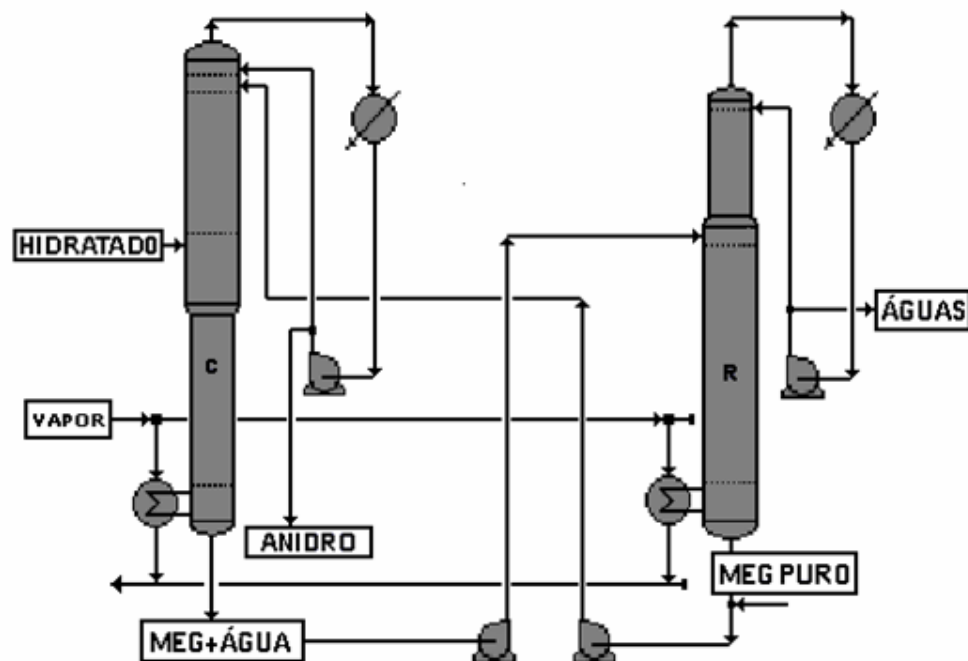


Figura 10- Fluxograma simplificado do processo de desidratação por MEG. Fonte: Finguerut, 2008.

4.4 Desidratação por Peneira Molecular

O processo de desidratação por peneira molecular está fundamentado na propriedade que alguns materiais têm de absorver seletivamente certos compostos de uma mistura. Trata-se, neste caso, do único método não destilativo de desidratação que alcançou o estágio de utilização industrial (LOPES et al, 2011).

4.4.1 Zeólitas

Este método emprega sólidos porosos, denominados zeólitas, que são estruturas cristalinas de alumínio e silicatos, os quais, em função de sua estrutura porosa e grande área superficial, são capazes de aprisionar as moléculas menores de água, purificando o álcool hidratado alimentado ao equipamento (FINGUERUT et al., 2008).

As zeólitas têm a característica de, sob certas condições de temperatura e pressão, absorver somente a água da mistura hidroalcoólica. Assim, a técnica consiste em passar a mistura hidroalcoólica por um leito de zeólitas em que a água é absorvida e o etanol anidro é recuperado (LOPES et al, 2011).

As zeólitas utilizadas no processo de desidratação do álcool etílico possuem poros de diâmetro ao redor de 3 Angströms ($1 \text{ \AA}$ equivale a 10^{-10} m). Esse diâmetro é pequeno para moléculas de etanol, que têm cerca de $4 \text{ \AA}$ de tamanho, mas são suficientemente grandes para que moléculas de água, cujo tamanho é de $2,8 \text{ \AA}$, passem. Assim as moléculas de água podem penetrar nos poros e se alojar no interior da zeólita, num fenômeno chamado adsorção. Como esse método de seleção por tamanho é semelhante ao das peneiras, passou então a receber essa denominação (peneira molecular) (LOPES et al, 2011).

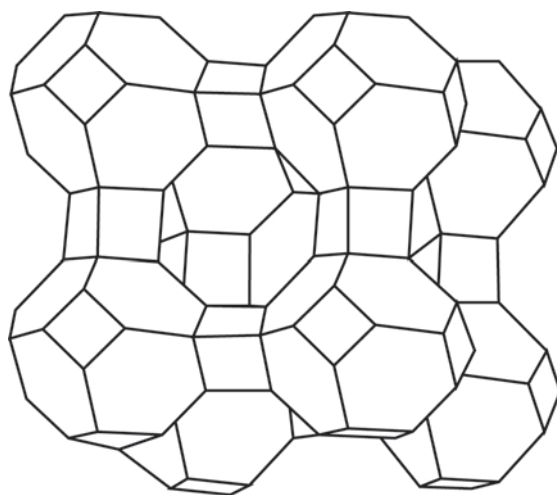


Figura 11-Estrutura da zeólita tipo 3A.
Fonte: Lopes et al.,(2011).

4.4.2 Funcionamento do sistema de desidratação

A produção de etanol anidro via peneira molecular utiliza vasos ou colunas com rígidos controles de pressão e temperatura. Antes de entrar na coluna de adsorção, o etanol hidratado, proveniente da destilação simples, é evaporado até que se atinja um estado superaquecido. O superaquecimento é necessário neste caso porque o contato da água, contida no vapor saturado, pode afetar as zeólitas, diminuindo sua resistência mecânica e, conseqüentemente, aumentando a frequência de reposição de material adsorvente (BRAGA et al.,2016).

Na prática, o álcool hidratado é aquecido e em seguida vaporizado nos trocadores de calor. Os vapores são então enviados ao dispositivo em que se encontra o leito de zeólitas. Os vapores de água são adsorvidos pelos poros do desidratante, e o álcool anidro sob a forma de vapor é condensado, resfriado e encaminhado para a armazenagem. As zeólitas, com elevado teor de umidade, passam por um processo de regeneração, a fim de que a água adsorvida seja eliminada e que elas estejam prontas para um novo ciclo (BRAGA et al,2016).

Dessa forma, como a operação da peneira molecular é intermitente ,após um certo tempo o desidratante fica saturado de água, por isso são necessárias duas unidades de leito de zeólitas operando: uma desidratando(fase de adsorção) e outra sendo regenerada (LOPES et al, 2011).

Na Figura a seguir pode-se ver um fluxograma desse processo de desidratação.

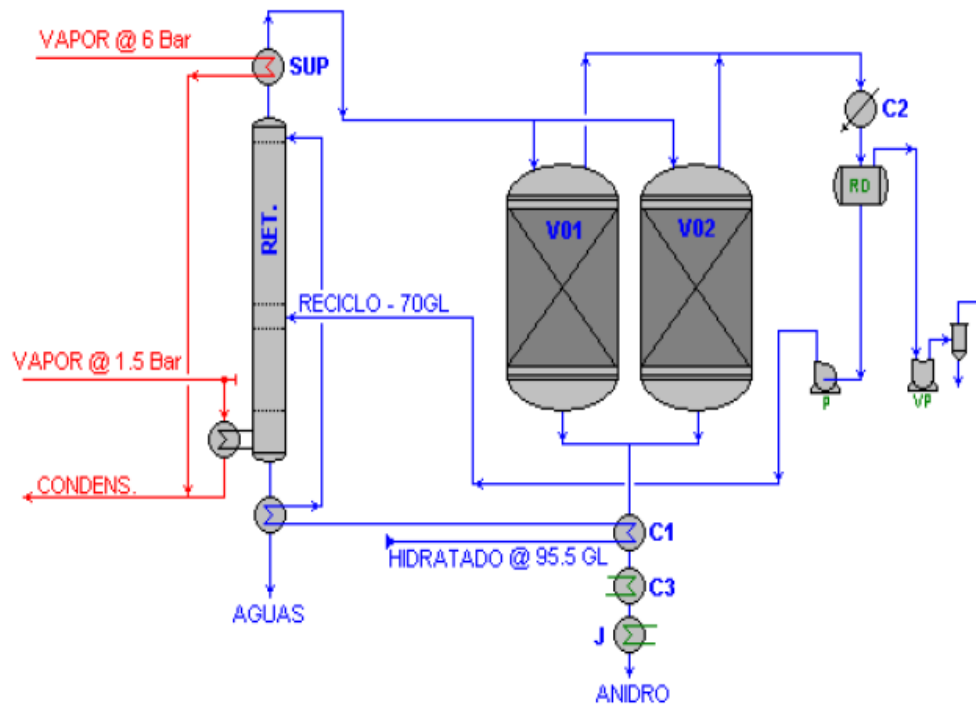


Figura 12- Fluxograma do processo de desidratação por peneira molecular. Fonte: Meirelles, 2010.

Resumidamente, a técnica de desidratação consiste em passar a mistura hidro alcoólica pelo leito de zeólitas, onde a água fica retida e, em seguida, desidratar (regenerar) o leito de zeólitas e assim sucessiva e alternadamente.

Então, em cada ciclo é realizada a regeneração da zeólita pela passagem sob vácuo de vapores alcoólicos que absorvem a água. O produto dessa operação é um líquido alcoólico com 70°GL, que é recuperado no processo por destilação do álcool contido. Uma peneira molecular pode ser regenerada ao longo da safra por um período que pode atingir em torno de oito anos (LOPES et al, 2011).

Basicamente existem dois procedimentos para a regeneração das zeólitas, um denominado TSA (“temperature swing adsorption”) e outro denominado PSA (“pressure swing adsorption”).

O procedimento TSA leva em conta que a quantidade de água adsorvida diminui com o aumento da temperatura, para uma dada pressão. É adotado nos processos em que a mistura hidroalcoólica é tratada, por exemplo, na fase líquida, sendo que a regeneração das zeólitas é feita pela passagem de gases quentes através do leito (nitrogênio, gás carbônico, etc., a cerca de 200 C) (SILVA et al, 2012).

O procedimento PSA leva em conta que a quantidade de água adsorvida diminui com a diminuição da pressão, para uma dada temperatura. É adotado nos processos em que a mistura hidroalcoólica é tratada na fase vapor, sendo que a regeneração das zeólitas é feita pela passagem de parte do álcool anidro produzido através do leito que neste momento está sob vácuo (SILVA et al,2012).

A principal característica do processo PSA é que, durante a etapa de regeneração, as espécies preferencialmente adsorvidas são removidas através da redução da pressão total. Este processo é usado somente quando a regeneração não é fácil, como, por exemplo, quando uma elevada temperatura no TSA pode causar dano ao produto (RUTHVEN, 1984).

Os processos modernos utilizam sempre o procedimento PSA (desidratação na fase vapor), já que evita a necessidade de geração de gases quentes e aumenta a vida da zeólita, pois o mesmo não fica sujeito à fadiga devido à variação constante da temperatura (redução da vida útil devido a choques térmicos) (SILVA et al,2012).

Desse modo, o etanol inicia o processo com 6,7% de umidade e sai com apenas 0,4%. O processo se inverte constantemente, sendo que cada ciclo, dependendo do grau GL do álcool na entrada e da capacidade de adsorção da zeólita, pode durar de 5 a 8 min (CARMO, 1999).

Para que a peneira molecular tenha uma vida longa é necessário que se tenha alguns cuidados operacionais, entre eles (LOPES et al, 2011):

- Garantir sempre uma perfeita regeneração;
- Evitar temperaturas altas de operação;
- Evitar contaminação do leito;
- Evitar ocorrência de duas fases no fluxo;
- Evitar impactos no leito.

5. Análise Comparativa

5.1 Destilação com ciclo-hexano em relação à destilação extrativa

Comparando-se os processos de destilação azeotrópica e extrativa e analisando suas vantagens e desvantagens, a destilação azeotrópica com ciclo-hexano deve ser considerada o processo mais barato do ponto de vista do custo inicial de investimento. Entre outros motivos, por ser o método de uso industrial mais antigo e, portanto, por ter passado por diversos aprimoramentos ao longo do tempo. Sua principal desvantagem está no consumo de vapor, relativamente elevado, já que todo o hidrocarboneto tem que ser evaporado nas duas colunas assim como a água e parcela do etanol, além de ser um processo que emprega taxas de refluxo relativamente altas. O consumo desse processo gira em torno de 1,5 a 1,6 kg de vapor de aquecimento por litro de álcool produzido (CORTEZ et al, 2015).

A destilação extrativa com monoetileno-glicol apresenta um custo inicial de investimento maior, cerca de 40% a 50% a mais do que a planta correspondente com ciclo-hexano. Sua principal vantagem está no menor consumo de vapor, variando na faixa de 0,7 a 0,8 kg de vapor/litro de álcool produzido nas plantas já em operação no Brasil. Três vantagens adicionais podem ainda ser atribuídas a esse processo. As perdas de solvente e, em consequência, as exigências de sua reposição, são menores no processo com glicol, em geral abaixo de 0,15 litros de MEG/m³ de álcool produzido, quando no processo ciclo-hexano elas podem atingir valores de 0,5 a 0,6 litros de hidrocarboneto/m³ de álcool. Como as taxas de refluxo e vazão de vapor são menores no caso do processo com glicol, o consumo de água de resfriamento nos condensadores também é menor que o correspondente no caso da utilização de ciclo-hexano (CORTEZ et al, 2015).

5.2 Vantagens da utilização da desidratação por peneira molecular

Dos processos conhecidos para a concentração do etanol, o sistema de peneiras moleculares é o mais econômico no consumo de energia, utilizando menos vapor para transformar álcool hidratado em álcool anidro quando comparado a outros processos. Além disso, esse sistema não exige intervenções operacionais, nem paradas para manutenção, é processo contínuo e simples de operar. A durabilidade das membranas, a parte essencial do

processo, é estimada em dez anos, muito acima dos outros processos disponíveis na atualidade (SERMATEC, 2016).

Como não é envolvida nenhuma substância tóxica, como é o caso da destilação utilizando MEG ou ciclo-hexano, o etanol anidro, proveniente da peneira molecular, é evidentemente mais puro. Além disso, não são utilizados insumos extras de processo, como o monoetileno-glicol ou ciclo-hexano, que também são substâncias que envolvem riscos, tanto de segurança como de saúde (SERMATEC, 2016).

O investimento inicial é maior para o sistema de peneira molecular quando comparado com a instalação de uma coluna desidratadora, porém seu custo operacional é mais baixo. Estima-se um custo máximo de reposição do zeólita de R\$ 0,65/m³ de álcool produzido contra R\$ 0,80/m³ no caso do ciclo-hexano (adotou-se o consumo de 0,80 kg/m³ e preço de R\$ 1,05/kg) (SILVA et al, 2012).

6. Conclusão

Com a finalidade de alcançar os objetivos propostos neste estudo, após esclarecer todo o processo de produção de etanol, foi realizada uma pesquisa bibliográfica buscando o estudo comparativo das três técnicas de desidratação do mesmo. Concluindo que os processos de peneiras moleculares são mais eficientes por trazer uma redução considerável no consumo de energia, baixo consumo de água de resfriamento e vapor, produção de etanol de alta qualidade (sem traços de desidratante), e aceitabilidade do etanol em qualquer parte do mundo, porque é ecologicamente correto.

No Brasil, ainda é mais utilizada a desidratação por destilação azeotrópica apenas porque é um processo mais tradicional e antigo. Porém, as novas destilarias estão adotando o processo por peneiras moleculares por apresentarem vantagens que compensam seu elevado custo.

Na tabela a seguir é possível observar, de maneira mais clara, uma comparação entre os três métodos de produção de etanol anidro, com alguns valores principais relacionados ao consumo.

Tabela 2- Valores comparativos dos diferentes processos de desidratação.

Processo	Destilação Azeotróp.	Peneira Molecular	Destilação com MEG
Vapor (Kg/L)	1,5 a 1,6	0,60	0,70 a 0,80
Água (L/L)	65	55	30 a 38
Desidrat. (L/m3)	0,5 a 0,6	10 anos/carga	Máx. 0,15
Reciclo de Álcool	0 % a 25 %	Mín. 15 %	Máx. 2,0 %
Energ. Elétrica (Kwh/m3)	Mín. 11,1	Mín. 9,51	Máx. 7,22

Fonte: Meirelles (2010)

7. Referências Bibliográficas

ANDRIETTA, S. R. Revista ALCOOLbrás. São Paulo, Editora Valete, 2006. n°.101

ANIDRO OU HIDRATADO: DIFERENÇAS. Disponível em
<<https://www.novacana.com/etanol/anidro-hidratado-diferencas/>. Acesso em 04/07/2017.

ANP, Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, 2010

ANP, Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, 2014

ANP, Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, 2017

BIOBLOG. Disponível em <https://www.bioblog.com.br/combustiveis-fosseis-por-que-eles-prejudicam-o-meio-ambiente/>. Acesso em 10/12/2017.

BNDES, Banco Nacional de Desenvolvimento Econômico e Social, 2008.

BRAGA, V.G.P, BALARINI, J.C, CARVALHO, G.L. Produção de peneiras moleculares (zeólitas) como alternativa de desidratação do etanol, 2016.

CAVARZAN, G.M. Economia, discurso e poder: Os bastidores políticos do segundo plano nacional de desenvolvimento, 2008.

CARMO, M. J. Estudo da separação etanol-água via adsorção através de um processo P.S.A. São Carlos, 1999. 252p. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Federal de São Carlos

CINELLI, B.A. Produção de etanol a partir da fermentação simultânea à hidrólise do amido granular de resíduo agroindustrial, Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2012.

CORTEZ, L.A.B. Biomassa para energia, Electo Eduardo Silva Lora, Edgardo Olivares Gómez. Ed. Unicamp

DEPEC- Departamento de Pesquisas e Estudos Econômicos. Açúcar e etanol. Disponível em
< https://www.economiaemdia.com.br/EconomiaEmDia/pdf/infset_acucar_etanol.pdf , 2017.
Acesso em 15/08/2017.

FIGUEIRA, S.R.F. Panorama dos programas de biocombustíveis americano, brasileiro e europeu, vol 11, 2015.

FINGUERUT, J., MEIRELLES, A. J. A., GUIRARDELLO, R., COSTA, A. C. Fermentação, hidrólise e destilação. Cap. 13, 2008.

HERFURTH, H.A.; MEIRELLES, A.J.A.; Weiss, S.; Schubert, E.H., Azeotropdestillation von Ethanol – Wasser mit Cyclohexan als Schleppmittel, *Chemische Technick*, 39 (8), 331-334, 1987.

LIMA, U.A *et al.* Biotecnologia Industrial: Processos Fermentativos e Enzimáticos, vol 3. São Paulo, Editora Edgard Blücher LTDA, 2001.

LIMA, U.A.; AQUARONE, E.; BORZANI, W. Biotecnologia: Tecnologia das Fermentações, vol I. São Paulo, Editora Edgard Blücher LTDA, São Paulo, 1975.

LOPES, C.H ; GABRIEL A.V.M.D ; BORGES M.T.M.R , Produção de etanol a partir da cana de açúcar. UFSCAR, São Carlos, 2011

MACEDO, L. C. H. de. Etanol etílico: da cachaça ao cereal. São Paulo: Ícone, 1993.

MAGALHAES, A.C.M. Disponível em <<http://www.ebah.com.br/content/ABAAApoQAE/unidade-vii-fermentacao-alcoolica-parte-i?part=4>>. Acesso em: 18/09/2017.

MARCOCCIA, R. A participação do etanol em uma nova perspectiva na matriz energética mundial. 2007. 95 p. Dissertação de mestrado – Programa Interunidades de Pós-Graduação em Energia. Universidade de São Paulo.

MATURANO, A. Biocombustíveis podem substituir petróleo. Disponível em <<http://www.biotec-ahg.com.br/index.php/acervo-de-materias/biocombustiveis/502-biocombustiveis-podem-substituir-petroleo->>> Acesso em: 02/09/2017.

MEIRELLES, A. J. A. Expansão da produção de bioetanol e melhoria tecnológica da destilação alcoólica, 2010. Disponível em

<http://www.apta.sp.gov.br/cana/anexos/Workshop_Etanol_sessao%204_Antonio%20Meirelles.pdf> Acesso em: 02/09/2017.

MEIRELLES A.J.A., WEISS, S., HERFURTH, H., Ethanol Dehydration by Extractive Distillation, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 53 (2), 181-188, 1992.

PAULILLO, L. F.; MELLO, F. O. T.; VIAN, C. E. F. Análise da competitividade das cadeias de agroenergia no Brasil. In: BUAINAIN, A. M.; BATALHA, M. O. (Coord.). Análise da competitividade das cadeias agroindustriais brasileiras. São Carlos: DEP-UFSCAR/IEUNICAMP, fev. 2006. 119 p. (Projeto MAPA/IICA).

RFA. Ethanol Industry Outlook 2010. Climate of Opportunity. (Renewable Fuels Association): Disponível em: <http://www.ethanolrfa.org/industry/statistics>. Acesso em 10/2017

RUTHVEN, D. M. Principles of adsorption and adsorption processes. John Wiley & Sons, 1984. 433p.

SALLET, C.L. Os biocombustíveis no Brasil e a relação entre os mercados agrícolas e de energia. PUC-RS - Porto Alegre, 2011. 82p

SERMATEC-ETANOL. Sertãozinho-SP. Disponível em

<http://media.sermatec.com.br/uploads/produtos_arquivo/1_catalogo_sermateczanini_etanol_6.pdf> Acesso em: 11/11/2017.

SILVA, A.P.V.; ALENCAR, S. DESIDRATAÇÃO DE ÁLCOOL POR PENEIRA MOLECULAR, Maceió, 2012.

SORDA, G., BANSE, M. e KEMFERT, C. An overview of biofuel policies across the world. *Energy Policy*, v.38, n.11, p.6977-6988. 2010.

USDA. China - Peoples Republic of. Biofuels Annual. 2011. Annual Report. 2011