



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA



**AVALIAÇÃO EXPERIMENTAL DE DESTILAÇÃO BATELADA EM
MISTURAS ETANOL HIDRATADO-CLORETO DE SÓDIO POR
AQUECIMENTO COM MICRO-ONDAS**

ANDERSON DOS SANTOS MORAIS

Uberlândia – MG

2014



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA



**AVALIAÇÃO EXPERIMENTAL DA DESTILAÇÃO BATELADA EM
MISTURAS ETANOL HIDRATADO-CLORETO DE SÓDIO POR
AQUECIMENTO COM MICRO-ONDAS**

Anderson dos Santos Moraes

Orientador: João Jorge Ribeiro Damasceno

Co-Orientador: Carlos Henrique Ataíde

Tese submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor em Engenharia Química

Uberlândia – MG

2014

M827a Morais, Anderson dos Santos, 1975-
2014 Avaliação experimental da destilação batelada em misturas /
Anderson dos Santos Morais. - 2017.
208f. : il.

Orientador: João Jorge Ribeiro Damasceno.

Coorientador: Carlos Henrique Ataíde.

Tese (doutorado) – Universidade Federal de Uberlândia, Programa
de Pós-Graduação em Engenharia Química.

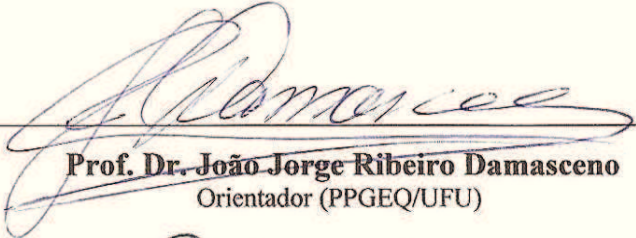
Disponível em: <http://dx.doi.org/10.14393/ufu.te.2018.34>

Inclui bibliografia.

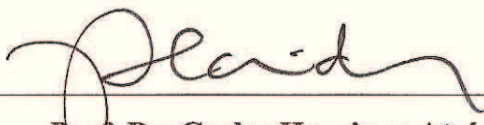
1. Engenharia química - Teses. 2. Destilação - Teses. 3. Separação
(Tecnologia) - Teses. 4. Álcool - Teses. I. Damasceno, João Jorge
Ribeiro. II. Ataíde, Carlos Henrique. III. Universidade Federal de
Uberlândia. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. IV.
Título.

TESE SUBMETIDO AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA OBTENÇÃO DO TÍTULO DE DOUTOR EM ENGENHARIA QUÍMICA, EM 01 DE AGOSTO DE 2014.

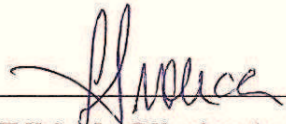
BANCA EXAMINADORA



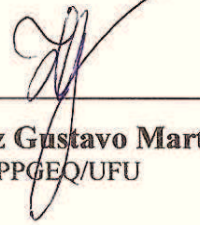
Prof. Dr. João Jorge Ribeiro Damasceno
Orientador (PPGEQ/UFU)



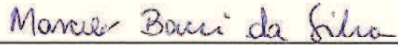
Prof. Dr. Carlos Henrique Ataíde
Orientador (PPGEQ/UFU)



Prof. Dr. Fábio de Oliveira Arouca
PPGEQ/UFU



Prof. Dr. Luiz Gustavo Martins Vieira
PPGEQ/UFU



Prof. Dr. Marcelo Bacci da Silva
ICTE/UFTM



Dr. Marcelo Fonseca Xavier
Vale - Fertilizantes

Dedico esta Tese

à minha esposa e minha filha que tanto amo e
aos meus pais, irmão, sobrinhas e amigos.

Agradecimentos

Agradeço primeiramente a Deus pela vida, pois Ele e somente Ele é O responsável por esse milagre, vida, razão de toda existência. Agradeço diariamente por ter me possibilitado esta grande conquista.

Um agradecimento especial aos meus pais, José Cassimiro de Moraes e Dolores Maria dos Santos Moraes, ensinaram-me sempre que a humildade aliada ao esforço e dedicação forma a base do caráter do ser humano, impulsionando a sonhos cada vez mais difíceis, porém sempre reais; minha profunda consideração e gratidão, AMO vocês.

Agradeço a minha esposa e companheira, Carolina Bernardes Ferreira, por me fazer a cada dia mais feliz, por me dar tanto amor e carinho, por ter me ajudado a superar os percalços durante este trabalho e pela dedicação e respeito, TE AMO.

À ONDATEC e toda sua equipe, pela oportunidade de realizar este trabalho, com a abertura de suas instalações físicas e pela bolsa concedida e pelo apoio financeiro. Em especial ao Ricardo Naufel de Toledo, que acreditou na proposta e viabilizou esta conquista.

Ao longo de minha caminhada na pós-graduação (mestrado e doutorado) construí várias amizades. Amizades estas propiciadas graças ao ambiente saudável e agradável que a FEQUI-UFU oferece aos seus alunos. Assim agradeço a todos os Professores e demais Membros do PPGEQ da FEQUI - UFU, estes foram sem dúvida, imprescindíveis para minha formação e corresponsáveis por mais essa conquista em minha vida. Agradeço de coração!

Um agradecimento também especial aos meus amigos Clander, Felipe, Robson, Marcelo Lucas (chupiscão) que me auxiliaram no desenvolvimento experimental deste trabalho. Ao longo destes anos tivemos muitas conversas agradáveis que nos renderam boas risadas, mas também avanço neste trabalho.

A todos, que direta ou indiretamente se fizeram presentes durante os tropeços e vitórias ao longo minha trajetória, os que me julgavam inimigo foi com quem mais aprendi a ser forte, e os que me julgavam amigo o incentivo e o positivismo nessa caminhada.

Finalmente agradeço aos meus orientadores e AMIGOS João Jorge Ribeiro Damasceno e Carlos Henrique Ataíde por terem sido a cada dia exemplos de bons homens, de seres humanos, de profissionais e de humildade. Estes sempre me mostraram como caminhar dentro dos labirintos da vida profissional, mas nunca me levaram à saída, lição que me conduzirá por toda vida.

OBRIGADO!

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	1
1.1. Produção de etanol.....	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA/ FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA - PARTE I.....	4
2.1. Equilíbrio de fases para sistemas binárias – regra de fases	4
2.2. Destilação	12
2.2.1. Destilação batelada	13
2.3. Balanços de massa em estágios de equilíbrio.....	16
2.4. Razão de Refluxo.....	20
2.5. Prato de alimentação.....	21
2.6. Estimativa do número de pratos teóricos de uma coluna.	24
2.7. Refluxo total (número mínimo de estágios)	27
2.8. Razão mínima de refluxo (infinitos pratos teóricos)	28
2.9. Destilação batelada: influência da razão de refluxo	29
2.2.2. Operação com taxa de refluxo constante	32
2.2.3. Operação com composição do destilado constante	32
2.10. Purificação do etanol	34
2.11. Estudos da destilação operando em batelada.....	38
2.12. O aquecimento dielétrico	40
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA/ FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA - PARTE II.....	51
3.1. Termodinâmica do equilíbrio	51
3.1.1. Propriedades em Excesso	55
3.2. O modelo UNIQUAC.....	55
3.3. Modelos termodinâmicos para sistemas eletrolíticos	58
3.3.1. O Modelo de Debye-Hückel.....	59
3.4. ELV do sistema etanol-água-cloreto de sódio	61
3.4.1. Forças Intermoleculares.....	61
3.4.1.1. Forças de curto alcance ($r < \sigma$)	63
3.4.1.2. Forças de longo alcance ($r > r_0$)	63
3.4.1.3. Forças eletrostáticas.....	64
3.5. Modelo UNIFAC-E	65
3.6. Contribuições convencionais do modelo UNIFAC.	67

3.7. Desenvolvimento termodinâmico do ELV	70
3.8. Modificação da volatilidade devido ao efeito salino	72
3.9. Eficiência de separação.....	72
3.9.1. Eficiência de Murphree.....	73
3.9.1.1. Fatores que influenciam a eficiência de prato	75
3.9.2. Características do projeto do prato	76
3.9.3. Condições operacionais	77
3.9.4. Cálculo da eficiência de Murphree	78
3.9.4.1. Operação em refluxo total	78
3.10. Eficiência global	80
3.11. Propriedades físicas	82
4. MATERIAIS E MÉTODOS	85
4.1. Sistema de destilação via micro-ondas	85
4.2. Coluna de destilação – unidade de destilação a micro-ondas UDM-01	85
4.3. Sistema de aquisição e controle.....	91
4.4. Mistura hidroalcoólica.....	93
4.5. Medida da concentração de etanol	94
4.6. Ensaios experimentais	98
4.6.1. Operação com refluxo Total.....	98
4.6.2. Operação com refluxo Parcial	101
4.7. Aquecimento dielétrico.....	102
4.7.1. O método da Sonda Coaxial.....	103
4.7.2. Planejamento Experimental.....	104
4.8. Avaliação estatística para a produção de etanol utilizando micro-ondas	105
4.8.1. Análise das variáveis	106
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	108
5.1. Avaliação do aquecimento de misturas hidroalcoólicas por micro-ondas	108
5.2. Equilíbrio Líquido-Vapor do etanol hidratado-cloreto de sódio em diferentes concentrações de NaCl e pressões	116
5.3. Determinação no número de estágios teóricos e da eficiência de destilação (global e de pratos).....	121
5.3.1. Eficiência Global	121
5.3.2. Eficiência de Murphree	122

5.3.4. Avaliação das distribuições de temperatura, pressão e consumo energético em diferentes condições.	131
5.4. Avaliação experimental para destilação de mistura etanol hidratado-cloreto de sódio por rádio frequência (micro-ondas).	138
5.4.1 Operação em refluxo nulo	138
5.4.2 Operação em refluxo parcial.....	147
5.4.3 Operação em refluxo total	155
6. CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	165
6.1 Conclusões.....	165
6.1.1 Quanto a Avaliação do aquecimento de misturas hidroalcoólicas por RF	165
6.1.2 Quanto ao ELV da mistura etanol-água-cloreto de sódio.....	165
6.1.3 Quanto ao número de estágios teóricos e eficiências, global e de Murphree	166
6.1.4 Quanto à destilação do etanol hidratado-cloreto de sódio por rádio frequência ...	167
6.2 Sugestões para trabalhos futuros	168
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	169
Apêndice 1: Calibração dos rotâmetro	189
Apêndice 2: Determinação dos dados de Equilíbrio	206

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1: Características do equilíbrio líquido-vapor em misturas binárias.	5
Figura 2.2: Equilíbrio líquido-vapor para misturas binárias ordinárias.	6
Figura 2.3: Diagrama de equilíbrio líquido-vapor à pressão constante, para misturas ordinárias	7
Figura 2.4: Diagramas ELV para a mistura etanol-água a pressão de 760 mmHg.	8
Figura 2.5: Variação das curvas de equilíbrio de frações molares com a volatilidade relativa.	9
Figura 2.6: Diagramas de temperatura e composição para azeótropos de máximo.	11
Figura 2.7: Diagramas de temperatura e composição para azeótropos de mínimo.	12
Figura 2.8: Destilação diferencial simples.	14
Figura 2.9: Destilação diferencial fracionada.	15
Figura 2.10: Balanço de massa para prato n.	16
Figura 2.11: Contato entre fases em um único estágio.	17
Figura 2.12: Representação esquemática para balanços no processo de destilação.	18
Figura 2.13: Diagrama esquemático de uma coluna de destilação.	19
Figura 2.14: Alimentação fria.	21
Figura 2.15: Alimentação no ponto de bolha.	21
Figura 2.16: Alimentação parcialmente na forma de vapor.	22
Figura 2.17: Alimentação na forma de vapor saturado.	22
Figura 2.18: Alimentação na forma de vapor superaquecido.	23
Figura 2.19: Efeito da condição térmica da alimentação na linha de alimentação.	23
Figura 2.20: Diagrama de equilíbrio para a espécie A.	25
Figura 2.21: Localização da Linha de Operação na seção de Retificação.	25
Figura 2.22: Localização da Linha de Alimentação.	26
Figura 2.23: Diagrama de equilíbrio ponto de intersecção.	26
Figura 2.24: Diagrama de McCabe-Thiele para determinação do número de estágios.	27
Figura 2.25: Determinação do número de estágios teóricos.	28
Figura 2.26: Diagrama de McCabe-Thiele.	29
Figura 2.27: Esquema típico de destilação em batelada.	30
Figura 2.28: Destilação em batelada com refluxo constante.	32
Figura 2.29 Destilação em batelada com composição de destilado constante.	33
Figura 2.30: Interação das micro-ondas com os materiais (SUTTON, 1989).	43
Figura 3.1: Representação de um sistema fechado.....	51

Figura 3.2: Forças de intermoleculares (a) atrativas e (b) repulsivas.....	61
Figura 3.3: Energia potencial entre duas moléculas em função de suas distâncias.....	62
Figura 3.4: Estágio real (a) e estágio ideal (b) pela definição de Murphree (1925).....	73
Figura 3.5: Esquema de um estágio.....	78
Figura 3.6: (a) transferência de massa num elemento, (b) representação das frações molares na interface (c) representação das frações molares na curva de equilíbrio.	81
Figura 4.1: Foto da coluna de destilação.	86
Figura 4.2: Projeto dos estágios de destilação.....	87
Figura 4.3: Sistema de destilação a Rádio Frequência ou micro-ondas	88
Figura 4.4: supervisor do sistema de aquisição e controle	91
Figura 4.6: (a) Picnômetro e (b) Densímetro para álcool e suas misturas com água.	95
Figura 4.7: Curva da densidade em função da porcentagem mássica de etanol em mistura hidroalcoólica a 25°C.	96
Figura 4.8: Diagrama Concentração de EtOH versus índice de refração.....	97
Figura 4.9: Diagrama de fases da mistura água-etanol a 101 kPa.....	98
Figura 4.10: Diagrama esquemático do sistema de determinação das propriedades dielétricas.....	102
Figura 4.11: Sistema montado para medição.....	103
Figura 4.12: Sonda (a) e calibrador (b).....	103
Figura 5.1: Gráfico dos resíduos para y_1 (ϵ'') no aquecimento dielétrico.....	110
Figura 5.2: Gráfico dos resíduos para y_2 (ϵ') no aquecimento dielétrico	111
Figura 5.3: Valores estimados x observados para y_1 (ϵ'') no aquecimento dielétrico	111
Figura 5.4: Valores estimados x observados para y_2 (ϵ') no aquecimento dielétrico.....	112
Figura 5.5: Superfície de resposta para y_1 (ϵ'') fixando a C_{NaCl} no aquecimento dielétrico ...	112
Figura 5.6: Superfície de resposta para y_1 (ϵ'') fixando a C_{EtOH} no aquecimento dielétrico...	113
Figura 5.7: Superfície de resposta para y_1 (ϵ'') fixando a T no aquecimento dielétrico	113
Figura 5.8: Superfície de resposta para y_2 (ϵ') fixando a C_{NaCl} no aquecimento dielétrico....	114
Figura 5.9: Superfície de resposta para y_2 (ϵ') fixando a C_{EtOH} no aquecimento dielétrico ...	114
Figura 5.10: Superfície de resposta para y_2 (ϵ') fixando a T no aquecimento dielétrico.....	115
Figura 5.11: Curva de ELV para o sistema água-etanol-cloreto de sódio em diferentes concentrações de NaCl, a pressão de 1 atm, predito pelo modelo UNIFAC-E.....	117
Figura 5.12: Curva temperatura x composição para o sistema água-etanol-cloreto de sódio em a 1% de NaCl, a pressão de 1 atm, predito pelo modelo UNIFAC-E	117

Figura 5.13: Curva temperatura versus composição para o sistema água-etanol-cloreto de sódio em a 2% de NaCl, a pressão de 1 atm, predito pelo modelo UNIFAC-E.....	118
Figura 5.14: Curva temperatura versus composição para o sistema água-etanol-cloreto de sódio em a 5% de NaCl, a pressão de 1 atm, predito pelo modelo UNIFAC-E.....	118
Figura 5.15: Curva de ELV para o sistema água-etanol-cloreto de sódio em diferentes Pressões, livre de NaCl, predito pelo modelo UNIFAC-E	119
Figura 5.16: Curva da volatilidade relativa no ELV para o sistema água-etanol-cloreto de sódio em diferentes concentrações de NaCl, a pressão de 1 atm, predito pelo modelo UNIFAC-E.	120
Figura 5.17: Curva da volatilidade relativa no ELV para o sistema água-etanol-cloreto de sódio em diferentes Pressões, livre de NaCl, predito pelo modelo UNIFAC-E.....	121
Figura 5.18: Diagrama de McCabe Thiele para o sistema estudado a refluxo total.....	122
Figura 5.19: Distribuição de composição da fase líquida ao longo da coluna	125
Figura 5.20: Eficiência de Murphree em cada estágio	126
Figura 5.21: Eficiência de Murphree em função da composição na fase líquida.....	127
Figura 5.22: Distribuição de temperatura e pressão ao longo da coluna.....	128
Figura 5.23: Distribuição de composição em função do tempo de destilação	130
Figura 5.24: Distribuição de composição do destilado e do refeedor em função do tempo de destilação	130
Figura 5.25: Distribuição de composição do destilado e do refeedor nos estágios.....	131
Figura 5.26: Distribuição de temperatura ao longo do tempo de processo a refluxo parcial .	132
Figura 5.27: Distribuição de temperatura ao longo do tempo de processo a refluxo nulo.....	133
Figura 5.28: Distribuição de temperatura ao longo do tempo de processo a refluxo nulo.....	133
Figura 5.29: Distribuição de pressão ao longo do tempo de processo a refluxo parcial	134
Figura 5.30: Distribuição de pressão ao longo do tempo de processo a refluxo nulo	134
Figura 5.31: Distribuição de pressão ao longo do tempo de processo a refluxo total	134
Figura 5.32: Consumo energético instantâneo e acumulado ao longo do tempo de processo a refluxo parcial	134
Figura 5.33: Consumo energético instantâneo e acumulado ao longo do tempo de processo a refluxo nulo	135
Figura 5.34: Consumo energético instantâneo e acumulado ao longo do tempo de processo a refluxo total	135
Figura 5.35: Gráfico dos resíduos para y_1 (C_EtOH) na destilação RF	140
Figura 5.36: Gráfico dos resíduos para y_2 (Consumo Relativo) na destilação RF	140

Figura 5.37: Valores estimados versus observados para y_1 (C_{EtOH}) na destilação RF	141
Figura 5.38: Valores estimados versus observados para y_2 (Consumo Relativo) na destilação RF.....	141
Figura 5.39: Gráfico de Pareto para a C_{EtOH} no topo na destilação RF	142
Figura 5.40: Gráfico de Pareto para o Consumo específico na destilação RF	143
Figura 5.41: Superfície de resposta para y_1 fixando a Pressão na destilação RF	143
Figura 5.42: Superfície de resposta para y_1 fixando a C_{NaCl} inicial na destilação RF	144
Figura 5.43: Superfície de resposta para y_1 fixando a C_{EtOH} inicial na destilação RF	144
Figura 5.44: Superfície de resposta para y_2 fixando a Pressão na destilação RF	145
Figura 5.45: Superfície de resposta para y_2 fixando a C_{NaCl} inicial.....	145
Figura 5.46: Superfície de resposta para y_2 fixando a C_{EtOH} inicial na destilação RF	146
Figura 5.47: Gráfico dos resíduos para y_1 (C_{EtOH}) na destilação RF	149
Figura 5.48: Gráfico dos resíduos para y_2 (Consumo Relativo) na destilação RF	149
Figura 5.49: Valores estimados versus observados para y_1 (C_{EtOH}) na destilação RF	150
Figura 5.50: Valores estimados versus observados para y_2 (Consumo Relativo) na destilação RF.....	150
Figura 5.51: Gráfico de Pareto para a C_{EtOH} no topo na destilação RF	151
Figura 5.52: Gráfico de Pareto para o Consumo específico na destilação RF	151
Figura 5.53: Superfície de resposta para y_1 fixando a Pressão na destilação RF	152
Figura 5.54: Superfície de resposta para y_1 fixando a C_{NaCl} inicial na destilação RF	152
Figura 5.55: Superfície de resposta para y_1 fixando a C_{EtOH} inicial na destilação RF.....	153
Figura 5.56: Superfície de resposta para y_2 fixando a Pressão na destilação RF	153
Figura 5.57: Superfície de resposta para y_2 fixando a C_{NaCl} inicial na destilação RF	154
Figura 5.58: Superfície de resposta para y_2 fixando a C_{EtOH} inicial na destilação RF.....	154
Figura 5.59: Gráfico dos resíduos para y_1 (C_{EtOH}) na destilação RF	157
Figura 5.60: Gráfico dos resíduos para y_2 (Consumo Relativo) na destilação RF	158
Figura 5.61: Valores estimados versus observados para y_1 (C_{EtOH}) na destilação RF	158
Figura 5.62: Valores estimados versus observados para y_2 (Consumo Relativo) na destilação RF.....	159
Figura 5.63: Gráfico de Pareto para variável Dependente C_{EtOH} no topo na destilação RF ...	159
Figura 5.64: Gráfico de Pareto para variável Dependente (Consumo específico) na destilação RF.....	160
Figura 5.65: Superfície de resposta para y_1 fixando a Pressão na destilação RF	160
Figura 5.66: Superfície de resposta para y_1 fixando a C_{NaCl} inicial na destilação RF	161

Figura 5.67: Superfície de resposta para y_1 fixando a C_{EtOH} inicial na destilação RF.....	161
Figura 5.68: Superfície de resposta para y_2 fixando a Pressão na destilação RF	162
Figura 5.69: Superfície de resposta para y_2 fixando a C_{NaCl} inicial na destilação RF	162
Figura 5.70: Superfície de resposta para y_2 fixando a C_{EtOH} inicial na destilação RF.....	163
Figura AI.1: Dispersão valor real e valor ajustado rotâmetro 1	201
Figura AI.2: Dispersão valor real e valor ajustado rotâmetro 2	205
Figura AII.1: Gráfico de fração de etanol na fase vapor versus fração de etanol na fase líquida, para o sistema etanol-água-cloreto de sódio.....	208
Figura AII.2: Diagrama de temperatura versus composição.	209

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1: Volatilidade relativa da mistura etanol/água na presença de diferentes sais.....	37
Tabela 2.2: Comparação do aquecimento via micro-ondas e convencional.....	41
Tabela 3.1: Parâmetros de volume (R_k) e área superficial (Q_k) do modelo UNIFAC – E.....	69
Tabela 3.2: Parâmetros de interação a_{ij} em Kelvin.....	70
Tabela 4.1: Características construtivas dos estágios do destilador.....	90
Tabela 4.2: Relação de sinais de entrada na interface I/O do SACP-02.....	92
Tabela 4.3: Níveis das variáveis experimentais.....	94
Tabela 4.4: Propriedades do etanol e água puros.....	94
Tabela 4.5: Níveis do planejamento.....	105
Tabela 4.6: Matriz do planejamento.....	105
Tabela 4.7: Níveis do planejamento.....	107
Tabela 4.8: Matriz do planejamento na destilação via micro-ondas.....	107
Tabela 5.1: Resultados experimentais no aquecimento dielétrico.....	108
Tabela 5.2: Análise de regressão múltipla para y_1 (ϵ'') no aquecimento dielétrico.....	109
Tabela 5.3: Análise de regressão múltipla para y_2 (ϵ') no aquecimento dielétrico.....	109
Tabela 5.4: condições operacionais iniciais.....	123
Tabela 5.5: Resultados experimentais e calculados.....	123
Tabela 5.6: Resultados dos ensaios de destilação operando com refluxo parcial.....	129
Tabela 5.7: Resultados experimentais operando a refluxo nulo na destilação por RF.....	138
Tabela 5.8: Análise de Variância da regressão múltipla para y_1 na destilação RF ($R^2 = 0,91$)	139
Tabela 5.9: Análise de Variância da regressão múltipla para y_2 na destilação RF ($R^2 = 0,97$)	139
Tabela 5.10: Resultados experimentais operando a refluxo parcial na destilação RF.....	147
Tabela 5.11: Análise de Variância da regressão múltipla para y_1 na destilação RF ($R^2=0,9$)	148
Tabela 5.12: Análise de Variância da regressão múltipla para y_2 na destilação RF ($R^2 = 0,93$)	148
Tabela 5.13: Resultados experimentais operando a refluxo total na destilação RF.....	156
Tabela 5.15: Análise de Variância da regressão múltipla para y_1 na destilação RF ($R^2=0,94$)	156

Tabela 5.16: Análise de Variância da regressão múltipla para y_2 na destilação RF ($R^2 = 0,92$)	157
Tabela 5.17: Comparação entre o consumo de energia para diversos processos de produção de etanol anidro	164
Tabela A1.1: Dados da calibração do rotâmetro 1	189
Tabela A1.2: Estatística do ajuste da calibração do rotâmetro 1	200
Tabela A1.3: Dados da calibração do rotâmetro 2	202
Tabela A1.4: Estatística do ajuste da calibração do rotâmetro 2	204
Tabela AII.1: Propriedades do etanol e água puros	206
Tabela AII.2: Dados de Equilíbrio etanol-água a 1% NaCl e pressão de 0,54 kPa	207

LISTA DE SÍMBOLOS

A	Parâmetro de agrupamento do modelo de Debye-Hückel, $M^0L^0T^0$
A_o	Área total dos furos, $M^0L^2T^0$
A_a	Área ativa do prato, $M^0L^2T^0$
A_T	Área total do prato, $M^0L^2T^0$
A_d	Área transversal do <i>Downcomer</i> , $M^0L^2T^0$
A_n	Área de passagem do vapor pela coluna, $M^0L^2T^0$
a_{ij}	Parâmetro de interação do Modelo, UNIQUAC
B	Constante de Debye-Hückel, $M^0L^0T^0$
B	Fluxo molar no fundo da coluna, $M^0L^0T^{-1}N^1$
b	Distância entre os furos no prato, $M^0L^1T^0$
C_F	Constante empírica da velocidade de vapor, $M^0L^0T^0$
c_{pL}	Calor específico do líquido, $M^0L^2T^{-2}\theta^{-1}$
c_{pV}	Calor específico do líquido, $M^0L^2T^{-2}\theta^{-1}$
C_{NaCl}	Concentração do etanol, $M^0L^0T^0$
C_{EtOH}	Concentração do etanol, $M^0L^0T^0$
D	Fluxo molar no destilado, $M^0L^0T^{-1}N^1$
d_s	Densidade da mistura de solventes, $M^1L^{-3}T^0$
d_n	Densidade do solvente puro n , $M^1L^{-3}T^0$
d_P	Profundidade de penetração, $M^0L^1T^0$;
$ E $	Módulo do campo elétrico da micro-onda, $M^1L^1T^{-3}I$
E_{MV}	Eficiência de prato de Murphree com relação à fase vapor, $M^0L^0T^0$
F	Número de graus de liberdade, $M^0L^0T^0$
F	Fluxo molar na alimentação $M^0L^0T^{-1}N^1$
F	Força de interação entre as moléculas, $M^0L^2T^{-2}N^{-1}$
F_e	Fator de formação de espuma, $M^0L^0T^0$
F_i	Fator de inundação, $M^0L^0T^0$
f	Fração molar da corrente de alimentação, $M^0L^0T^0$
f_i	Fugacidade, $M^1L^{-1}T^{-2}$
f_i^0	Fugacidade da espécie i em um estado de referência arbitrário, $M^1L^{-1}T^{-2}$
G	Energia livre de <i>Gibbs</i> , $M^0L^2T^{-2}N^{-1}$

G^{exc}	Energia de <i>Gibbs</i> em excesso, $M^0L^2T^{-2}N^{-1}$
g_{ij} e g_{ji}	Parâmetro do Modelo, NRTL $M^0L^0T^0$
I	Força iônica, $M^0L^{-3}T^0N^1$
K_i	Constante de equilíbrio líquido-vapor, $M^0L^0T^0$
k	Permissividade do material, $M^0L^0T^0$
L	Corrente de líquida, $M^0L^0T^0$
L_v	Altura do vertedor, M^0L^1T
M^{real}	Propriedade Termodinâmica real, $M^0L^0T^0$
M^{ideal}	Propriedade Termodinâmica ideal, $M^0L^0T^0$
M_s	Fração molar do solvente n livre de sal, $M^0L^0T^0$
$\dot{m}_v$	Vazão mássica do vapor, $M^1L^0T^{-1}$
N_I	Número de pratos ideais da coluna, $M^0L^0T^0$
N_R	Número de pratos reais da coluna, $M^0L^0T^0$
N_f	Número de furos no prato, $M^0L^0T^0$
NC	Número de componentes presentes na fase a ou b , $M^0L^0T^0$.
N	Número de componentes do sistema, $M^0L^0T^0$
nc	Ponto central, $M^0L^0T^0$
n	Número de mols, $M^0L^0T^0N^1$;
P	Pressão, $M^1L^{-1}T^{-2}$
P_i^{sat}	Pressão de saturação, $M^1L^{-1}T^{-2}$
P_i	Pressão parcial do componente i , $M^1L^{-1}T^{-2}$
$\dot{Q}_v$	Vazão volumétrica do vapor, $M^0L^3T^{-1}$
q	Estado da alimentação, $M^0L^0T^0$
q	Parâmetro de área do modelo UNIQUAC, $M^0L^0T^0$
R_D	Razão de refluxo, $M^0L^0T^0$
R	Constante universal dos gases, $M^1L^2T^{-2}\theta^{-1} N^{-1}$
r	Número de reações químicas independentes, $M^0L^0T^0$
r	Parâmetro de volume do modelo UNIQUAC, $M^0L^0T^0$
r	Vetor de distância entre os centros das moléculas, $M^0L^1T^0$
S	Entropia molar, $M^1L^2T^{-2}\theta^{-1} N^{-1}$;
s	Número de restrições, $M^0L^0T^0$;

T	Temperatura, $M^0L^0T^0\theta^1$
$\tan\delta$	Fator de dissipação, $M^0L^0T^0$;
U	Energia potencial compartilhada entre as moléculas, $M^0L^2T^{-2}$
u_{ij} e u_{ji}	Energia de interação entre o componente i e j , $M^0L^2T^{-2} N^{-1}$
V	Corrente de vapor, $M^0L^0T^0$
V	Volume molar, $M^0L^3T^0N^{-1}$
x	Variável independente processo, $M^0L^0T^0$
x'_n	Massa molar da mistura líquida, $M^1L^0T^0 N^{-1}$
x	Composição da fase líquida L , $M^0L^0T^0$
y	Composição da fase vapor V , $M^0L^0T^0$
y	Variável dependente processo, $M^0L^0T^0$

Símbolos gregos

α	Volatilidade relativa, $M^0L^0T^0$
α_1	Localização dos pontos axiais do modelo quadrático, $M^0L^0T^0$
α_{ij} e α_{ji}	Parâmetro do Modelo NRTL, $M^0L^0T^0$
β	Coefficiente do polinômio do planejamento, $M^0L^0T^0$
β_j	Efeito principal do fator B, $M^0L^0T^0$;
γ	Coefficiente de atividade, $M^0L^0T^0$
γ_i^{comb}	Coefficiente de atividade contribuição combinatorial, $M^0L^0T^0$
γ_i^{res}	Coefficiente de atividade contribuição residual, $M^0L^0T^0$
γ_n^{D-H}	Coefficiente de atividade de Debye-Hückel, $M^0L^0T^0$
ϵ'	Constante dielétrica, $M^0L^0T^0$
ϵ''	Fator de perda dielétrica, $M^0L^0T^0$
ϵ_0	Constante dielétrica no vácuo, $M^0L^0T^0$
ϵ_∞	Permissividade para altas frequências, $M^0L^0T^0$
ϵ_s	Permissividade para baixas frequências, $M^0L^0T^0$
ϵ_r	Constante dielétrica do meio, $M^0L^0T^0$
ϵ_{ijk}	Erro experimental, $M^0L^0T^0$.
η_C	Eficiência global da coluna, $M^0L^0T^0$
θ_i	Fração de área do componente i para o Modelo UNIQUAC, $M^0L^0T^0$

Λ_{ij}	Parâmetro do Modelo de Wilson, $M^0L^0T^0$
λ	Calor latente de vaporização, $M^0L^2T^{-2}$
λ_{ij}	Estimador de energias de interação do modelo de Wilson, $M^0L^0T^0$
μ	Média dos resultados, $M^0L^0T^0$;
μ_i	Potencial químico do componente i , $M^0L^0T^0$;
μ_i^0	Potencial químico da espécie i em um estado de referência arbitrário;
μL	Viscosidade do líquido, $M^0L^{-1}T^{-1}$
v_{g_F}	Velocidade de vapor no prato, $M^0L^1T^{-1}$
v_i	Volume molar líquido do componente i puro, $M^0L^3T^0N^{-1}$
π	Número de fases, $M^0L^0T^0$;
ρ_L	Massa específica do líquido, $M^1L^{-3}T^0$
ρ_V	Massa específica do vapor, $M^1L^{-3}T^0$
σ	Condutividade elétrica do material dielétrico, $M^{-1}L^{-3}T^3 A^2$
τ	Tempo de relaxação, $M^0L^0T^1$
τ_{ij}	Parâmetro do Modelo NRTL, $M^0L^0T^0$
$(\tau\beta)_{ij}$	Efeito da interação dos fatores A e B, $M^0L^0T^0$;
Φ	Coefficientes de fugacidade, $M^0L^0T^0$
Φ_i	Fração de volume do componente i para o Modelo UNIQUAC, $M^0L^0T^0$
ψ_1 e ψ_2	Correlações empíricas para C_F , $M^0L^0T^0$

RESUMO

A Destilação batelada é a base para o projeto de unidades industriais contínuas. Ela consiste na separação da substância mais volátil presente em uma mistura líquido-líquido, que pode ter sua representação fenomenológica obtida do equilíbrio das fases, com a aplicação dos modelos termodinâmicos e consequente predições de propriedades importantes a essa operação. Neste trabalho estudou-se a destilação batelada de misturas de etanol hidratado-cloreto de sódio, utilizando micro-ondas como fonte de energia para geração interna de calor. À medida que as ondas eletromagnéticas (micro-ondas) se propagam no meio físico como função das propriedades dielétricas do material e da temperatura, a energia na forma de rádio frequência é convertida em calor fazendo-se com que o mesmo seja aquecido. Para o desenvolvimento experimental dessa operação foi construído um sistema de destilação a rádio frequência denominado Unidade de destilação a Micro-ondas com sistema de controle de temperatura e pressão com a aquisição de dados de processo que possui uma cavidade (refervedor) instalada com seis fontes emissoras de micro-ondas acopladas a uma coluna com quatorze estágios de pratos perfurados que oferece a fase vapor do topo a um condensador total que divide o produto condensado em duas correntes, produto ou destilado e refluxo. Os resultados experimentais obtidos foram tratados utilizando o método estatístico de planejamento composto central e superfície de resposta. Os ensaios experimentais foram conduzidos, para a verificação do comportamento da operação de aquecimento de misturas hidroalcoólicas por micro-ondas em coluna batelada de estágios na separação etanol-água com a presença de cloreto de sódio em concentrações variando de 0,16% a 1,8%. Foi obtido nos experimentos etanol hidratado com concentrações de 86% p/p quando operando com refluxo variável em que puderam ser verificados fortes efeitos cruzados entre as variáveis independentes. Quando relacionado com o consumo energético, foi verificado um consumo relativo de 1,59 kWh/kg de etanol. Estes resultados apresentaram boa viabilidade técnica e fortes indícios de viabilidade econômica, principalmente quando da presença de eletrólito (NaCl), que melhorou a conversão de energia de RF em calor. Estes resultados indicam uma boa alternativa para o processo de destilação visto que esta pode aumentar a capacidade de produção de colunas já instaladas.

Palavras-chave: micro-ondas, aquecimento dielétrico, destilação batelada, separação, coluna de estágio, etanol.

ABSTRACT

The batch distillation is the basis for the design of continuous industrial units. The operation, which consists of separation of the more volatile substance present in a liquid-liquid mixture, might have a phenomenological representation through the balance of the phases with the application of thermodynamic models and consequential predictions of properties important to the operation. In this thesis, the batch distillation of ethanol blends hydrated and salt using radio frequency energy - RF (Microwave) as a power source for internal heat generation. Once the electromagnetic wave (Microwave) propagates on the physical environment as a function of the dielectric properties of the material and temperature, energy in radio frequency's form is converted into heat making the material heats itself. For experimental development of this operation was necessary to build a distillation system using radio frequency with control pressure and temperature and data acquisition system called Distillation Microwave Unit, that has a cavity (reboiler) installed six emission sources microwave coupled to a column with sieve plates fourteen stages which offers the vapor from the top condenser to a total dividing the condensate into two streams, product or distillate and reflux. The experimental results were processed using the statistical method of central composite design and response surface. Experimental tests were conducted to verify the performance of the heating operation of water-alcohol mixtures microwave column batch separation stages in ethanol-water in the presence of sodium chloride at concentrations ranging from 0.16 to 1%, 8%. Was obtained in experiments ethanol with concentrations of 86% when. When related to energy consumption, has been a relative consumption of 1.59 kWh / kg of ethanol. These results showed good technical feasibility and economic viability is strong evidence, especially when the presence of electrolyte (NaCl), which improved the conversion of FR energy into heat. These results indicate a good alternative to the distillation process as it can increase the capacity of columns already installed. These results indicate a good alternative to the distillation process as it can increase the capacity of columns already installed.

Key words: microwave, dielectric heating, batch distillation, separation, stage column, ethanol.

CAPÍTULO I

1. INTRODUÇÃO

1.1. Produção de etanol

Nas últimas décadas, tem-se presenciado um aumento significativo no interesse pela pesquisa em combustíveis e fontes renováveis de energia. Duas principais razões para o aumento desse interesse são as preocupações com a redução de emissões de dióxido de carbono provenientes da queima de combustíveis fósseis e com a insegurança no abastecimento de petróleo.

Além de ter uma longa história de uso como combustível para veículos, o bioetanol pode ser produzido a partir de uma variedade de fontes, incluindo a biomassa, resíduos e algas (MCGEE E CHAN-HILTON, 2011).

As recentes iniciativas para a substituição do uso de combustíveis fósseis por biocombustíveis têm estimulado a produção de etanol globalmente. Esta substituição reduz os impactos ambientais, provenientes da queima dos combustíveis fósseis e de seus derivados que ocorrem em todo o mundo, principalmente na América do Norte, Europa e Ásia.

O etanol, proveniente de produtos agrícolas, é produzido em larga escala, e tem como principais fontes de matéria-prima, a cana-de-açúcar e o milho.

Devido à escassez dos combustíveis fósseis, há preocupações com o desenrolar do novo mercado mundial do combustível e com o estabelecimento das regras mínimas para seu funcionamento. Não só o Brasil como também, a União Européia e Estados Unidos atuam incentivando pesquisas para o desenvolvimento de etanol de segunda geração que utiliza fontes lignocelulósicas para o seu processamento.

Na indústria de cana-de-açúcar brasileira existem geralmente dois grandes setores, o setor açucareiro e o setor do etanol, ambos provenientes do processamento da cana. Nesse contexto, a tomada de decisão da produção pode ter influência, uma vez que a produção de açúcar e a produção de álcool competem entre si por matéria-prima.

Alltech (2008), entretanto, alerta também para o avanço da produção de etanol a base de grãos, principalmente do milho. A mudança no ritmo de produção dos biocombustíveis, entre eles o etanol, passa a provocar uma série de impactos no mercado mundial de alimentos, principalmente grãos, açúcar e oleaginosas.

Dado o crescente consumo de energia fóssil e a preocupação ambiental, segundo World Bank (2005), esses fatores têm estimulado a instituição de programas e medidas contra o efeito estufa, entre os quais, o uso de biocombustíveis.

Nesse sentido, o desenvolvimento do setor alcooleiro ao redor do mundo tem respondido muito rapidamente às demandas por energia. O programa para uso de etanol norte-americano, aprovado pela lei denominada *Energy Independence and Security Act of 2007*, por exemplo, pode ser considerado bastante ambicioso, dada a pretensão de substituir 20% do consumo de combustíveis fósseis por biocombustíveis, já em 2017 (OECD, 2006; EPE, 2008). Isso implica em um mercado de cerca de 90,8 bilhões de litros a ser suprido em menos de 10 anos e 136 bilhões de litros até 2022. Já a União Europeia (UE-27) optou claramente pelo uso de biodiesel como fonte de energia renovável e combustível alternativo (FIGUEIRA, 2005).

Há outros países ou regiões no mundo, tais como Caribe, países da Europa, da África, da Ásia, da América do Sul e Central, que possuem suas indústrias alcooleiras, mas que se apresentam em um estágio inicial do processo de expansão (WORLD BANK, 2007).

Para a OECD (2006), Rothkopf (2007) e FAO (2007), o ritmo acelerado da expansão da produção de energia renovável, em particular, o etanol, tem se tornado pauta constante na agenda política mundial, principalmente no que tange a necessidade de desenvolvimento de novos mercados para a agricultura e para a geração e aumento de renda para produtores rurais.

BRITO (2003) considera que o setor alcooleiro brasileiro poderá ser um dos ofertantes mundiais de álcool combustível, além de oferecer tecnologias modernas para montagem de destilarias em outros países do mundo.

Segundo o exposto, o objetivo geral desta tese de doutorado é o de apresentar e avaliar uma nova tecnologia de destilação batelada de misturas etanol hidratado-cloreto de sódio que utiliza como energia para a vaporização, energia de Rádio Frequência, também conhecida como micro-ondas. Sendo os objetivos específicos:

- ▶ Avaliar o aquecimento de misturas hidroalcoólicas por RF em diferentes condições operacionais;
- ▶ Simular o ELV considerando as interações eletrolíticas;
- ▶ Avaliar a eficiência da coluna construída neste trabalho;
- ▶ Avaliar o processo de destilação via micro-ondas no âmbito da composição do produto condensado e do consumo energético relativo, em diferentes condições operacionais.

A principal contribuição desta tese, sob o ponto de vista experimental ocorre pela execução de testes com o monitoramento das condições operacionais para o sistema etanol-água-cloreto de sódio operando em batelada cujo aquecimento ocorreu pela utilização de micro-ondas. Tais ensaios permitem a determinação das composições dos produtos obtidos, bem como dos seus respectivos consumos energéticos como função das condições iniciais e operacionais. O amplo conjunto de resultados obtidos abrange desde a determinação de equações empíricas até a simulação de um modelo matemático à descrição física do comportamento do equilíbrio líquido vapor considerando a presença de eletrólitos (NaCl).

Os resultados apresentados indicaram boa viabilidade técnica para a operação proposta neste trabalho. Por fim, verificações do comportamento operacional nas avaliações do processo de separação aqui estudado, foram exploradas para uma descrição factível do fenômeno.

O presente trabalho foi dividido em 6 (seis) capítulos. No Capítulo 1, foram apresentados os conceitos fundamentais e a motivação do desenvolvimento desta tese, com a apresentação da proposta e a importância de seu desenvolvimento no cenário atual e seus principais objetivos.

No Capítulo 2 e Capítulo 3 são apresentadas a revisão bibliográfica e a fundamentação teórica em conjunto, subdividida em parte I e parte II. Nestes capítulos foram apresentados os principais conceitos relacionados ao tema, com ênfase no processo de destilação batelada e no aquecimento dielétrico (micro-ondas).

No Capítulo 4 são apresentadas a descrição e caracterização da unidade piloto indicando as rotinas analíticas que foram utilizadas nos experimentos. Uma descrição das determinações da composição dos produtos obtidos no processo e, por fim, a metodologia experimental utilizada para realização dos experimentos.

No Capítulo 5 são apresentados os resultados obtidos através do estudo do aquecimento dielétrico, do estudo da simulação do ELV e do estudo experimental da destilação de mistura hidroalcoólicas utilizando como força motriz as micro-ondas. O objetivo principal do capítulo é apresentar os resultados obtidos cercados de uma discussão fundamentada.

No Capítulo 6 são apresentadas as conclusões desta fase e o cronograma com as etapas posteriores para continuidade do projeto da tese.

Para finalizar, no Apêndice foram inseridos os resultados de calibração do equipamento, bem como dos resultados da simulação do equilíbrio líquido-vapor.

CAPÍTULO II

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA/ FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA - PARTE I

Neste capítulo, serão apresentadas algumas publicações relevantes a respeito dos processos de destilação e sua fundamentação, e sobre o aquecimento dielétrico, avaliando sua teoria e a evolução da técnica ao longo dos anos. Esse material não abrange todos os trabalhos publicados na área, mas sim uma amostra significativa dos estudos realizados sobre o assunto.

No que se refere às técnicas de destilação experimental, existem muitos trabalhos publicados na literatura científica. Quanto ao aquecimento dielétrico (micro-ondas) muitos estudos também já foram publicados, porém a maioria deles foi direcionada a processos de extração, esterilização e cozimento de alimentos. Os trabalhos publicados e consultados foram alocados em cada capítulo pertinente.

O conhecimento das condições de equilíbrio de uma dada mistura na operação de destilação é de fundamental importância, pois permite efetuar previsões de algumas condições operacionais relevantes para esta operação. Assim, faz-se necessário o conhecimento das principais características do equilíbrio entre as fases na destilação.

2.1. Equilíbrio de fases para sistemas binárias – regra de fases

Para classificar o equilíbrio entre as fases, J. Willard Gibbs descreveu o equilíbrio matematicamente em termos de número de componentes, número de fases coexistentes, e as condições necessárias para estabelecer o equilíbrio. Esse modelo, denominado regra das fases, permite definir qual número de variáveis independentes ou de graus de liberdade, disponíveis em uma situação particular, deve ser utilizada (MCCABE; SMITH, 1993). A regra de fases é expressa como:

$$F = N + 2 - \pi - r - s \quad (2.1)$$

sendo:

$F \rightarrow$ é o número de graus de liberdade;

$N \rightarrow$ é o número de componentes do sistema;

$\pi \rightarrow$ é o número de fases;

$r \rightarrow$ é o número de reações químicas independentes;

$s \rightarrow$ é o número de restrições;

Ao analisar o equilíbrio utilizado na transferência de massa, e considerar a regra de fases e que $r = s = 0$, há geralmente, duas fases distintas de modo que $F = N$.

O número de graus de liberdade ou variância F é o número de variáveis independentes de temperatura, de pressão e de concentração, que podem ser fixadas para definir o estado de equilíbrio do sistema. Se um número variável menor que F for definido, existirá um número infinito de estados, que atendem as suposições e, se selecionar arbitrariamente muitas variáveis, o sistema estará superdimensionado.

Desse modo, para sistemas em equilíbrio, composto de uma fase vapor e uma fase líquida, fixando-se duas variáveis intensivas, define-se um sistema binário em equilíbrio; três variáveis, um sistema ternário em equilíbrio, e n variáveis, para um sistema de n componentes em equilíbrio (VAN WINKLE, 1967).

As relações entre pressão, temperatura e composição são muito importantes no estudo de equilíbrio entre as fases. Pode-se verificar tal relação ao analisar o comportamento do aquecimento de uma solução líquida binária. Imagina-se que o fluxo de calor é fornecido lentamente à solução líquida Figura 2.1 a.

No diagrama da Figura 2.1 c, o ponto a_1 representa a solução líquida sub-resfriada. Como resultado do aquecimento da solução, aparece a primeira bolha de vapor no ponto a_2 , fazendo com que o êmbolo suba rapidamente Figura 2.1 b; este ponto faz parte da linha de saturação líquida (ou curva do ponto de bolha). Considera-se que as paredes do cilindro não têm atrito, assim o êmbolo se movimentará livremente para equilibrar as pressões interna e externa. Se o calor continuar sendo fornecido, mais vapor é desprendido da solução líquida, porém, se o experimento é parado certo tempo, as fases (líquida e vapor) conseguem o equilíbrio.

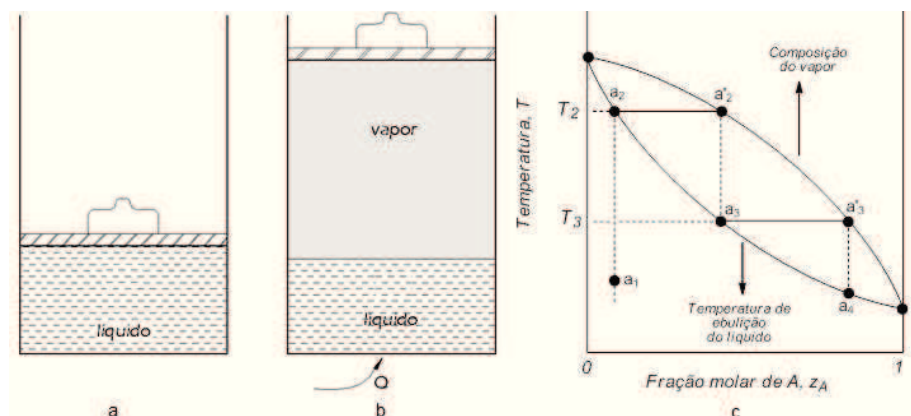


Figura 2.1: Características do equilíbrio líquido-vapor em misturas binárias.

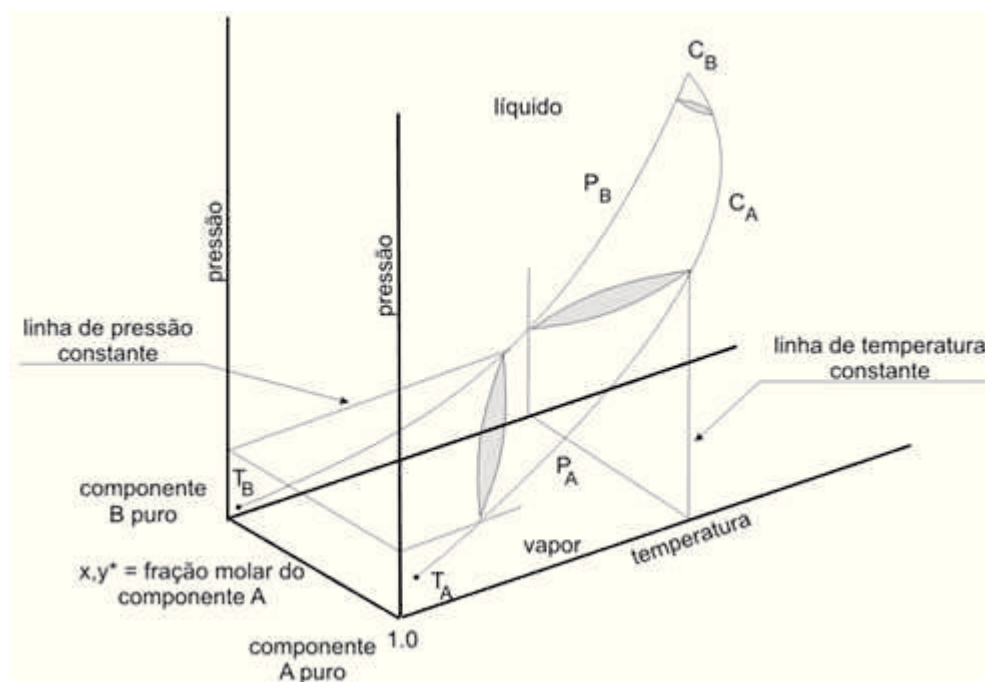


Figura 2.2: Equilíbrio líquido-vapor para misturas binárias ordinárias.

Fonte: Adaptado de Treybal, 1981.

Damasceno (2007) analisa esse diagrama de fases evidenciando a existência de duas superfícies que delimitam a região na qual coexistem as duas fases (invólucro de fases) em que nas condições de $x_A = 0$ e $x_A = 1$ tem-se as curvas das pressões de vapor dos componentes B e A puros, respectivamente. Ainda de acordo com o mesmo autor, observa-se a existência de uma região em que se têm temperaturas mais altas e pressões mais baixas, onde a fase vapor pura se evidencia (abaixo e à direita do invólucro de fases); existe também outra região com temperaturas mais baixas e pressões mais altas, onde a fase líquida pura pode ser evidenciada. Assim, a superfície superior do invólucro de fases representa a curva de líquido saturado e a inferior representa a curva de vapor saturado.

Fixando a pressão no diagrama da Figura 2.2, tem-se um corte no invólucro de fases por um plano horizontal paralelo ao eixo da temperatura representando a pressão constante Figura 2.3 (a).

A Figura 2.3 (b) apresenta a influência da composição do líquido na composição do vapor para misturas no interior do invólucro de fases. Deve-se salientar que este estudo limita-se a uma solução binária ordinária, em que a fração molar do componente mais volátil no vapor é sempre superior à do líquido.

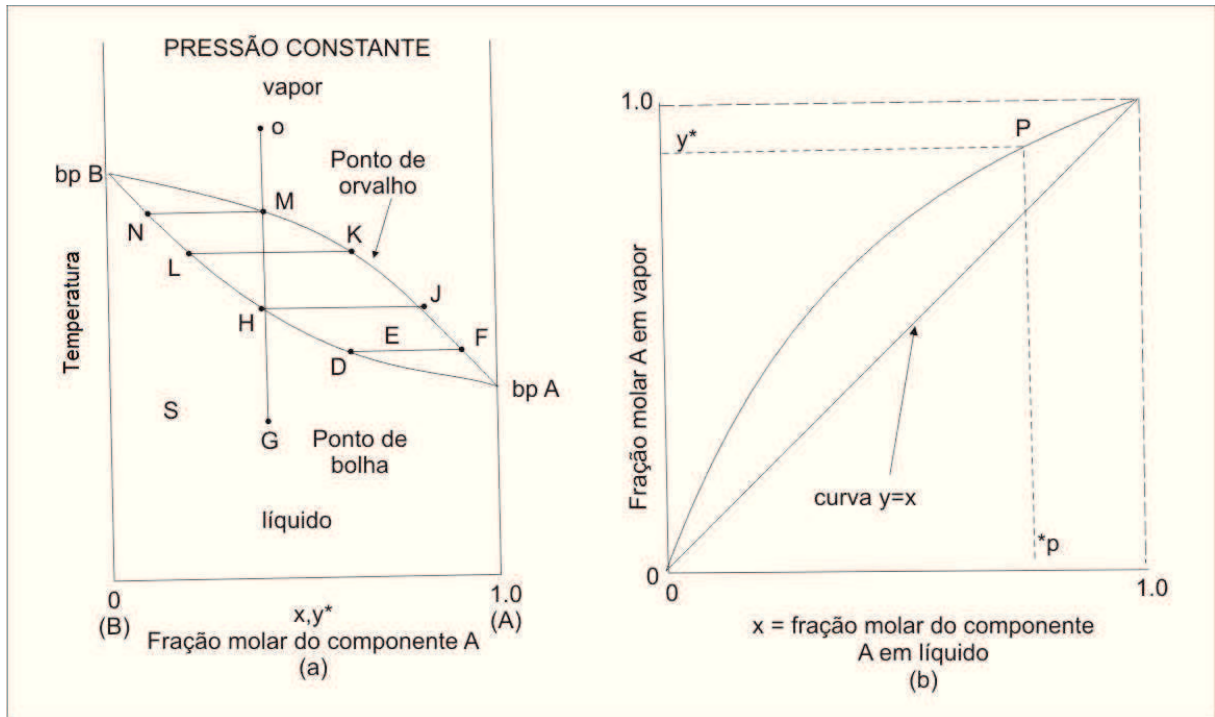


Figura 2.3: Diagrama de equilíbrio líquido-vapor à pressão constante, para misturas ordinárias.

Fonte: Adaptado de Treybal, 1981.

Um dos métodos disponíveis para formular a relação de equilíbrio líquido-vapor, amplamente difundido, é o utilizado por vários autores, como: Nichita e Leibovici (2006), Stichlmair e Fair (1998) e Dastur e George (1963); que define a constante de equilíbrio líquido-vapor (K_i) para um componente i qualquer, como sendo a relação entre as frações molares do componente i na fase vapor e na fase líquida em equilíbrio, representada pela Equação 2.2, usualmente gerada pela lei de Raoult Equação 2.1.

$$P_i = x_i p_i \quad (2.1)$$

$$K_i = \frac{y_i}{x_i} = \frac{P_i}{P}$$

(2.12)

O valor da constante de equilíbrio líquido-vapor (K_i) representa a medida de tendência do componente i vaporizar. Caso esse valor seja elevado, o componente tende a concentrar-se no vapor e, ao contrário, tende a concentrar-se no líquido. Se o valor de K_i for igual a um, o componente dividir-se-á igualmente entre o vapor e o líquido (KISTER, 1992).

O valor de K_i é função da temperatura, pressão e composição. No equilíbrio de uma mistura binária, sempre que duas destas três variáveis forem fixadas, a terceira também o será. Então, o valor de K_i pode ser considerado como função da pressão e composição, ou temperatura e composição, ou ainda, temperatura e pressão (KISTER, 1992).

Uma medida do grau de enriquecimento, ou a facilidade de separação, é a volatilidade relativa entre pares dos componentes. A *volatilidade relativa* (α) da maioria das misturas muda com a *temperatura, pressão e composição*. Quanto mais α_{ij} desvia da unidade, mais fácil é separar o componente i do componente j .

A Figura 2.4 representa a curva de equilíbrio líquido-vapor (ELV) para uma mistura de etanol-água, e quanto maior for a distância entre a curva de equilíbrio e a linha 45°, maior será a diferença entre a composição de vapor (y_A) e a composição da fase líquida (x_A). Consequentemente, a separação é mais fácil de ser realizada.

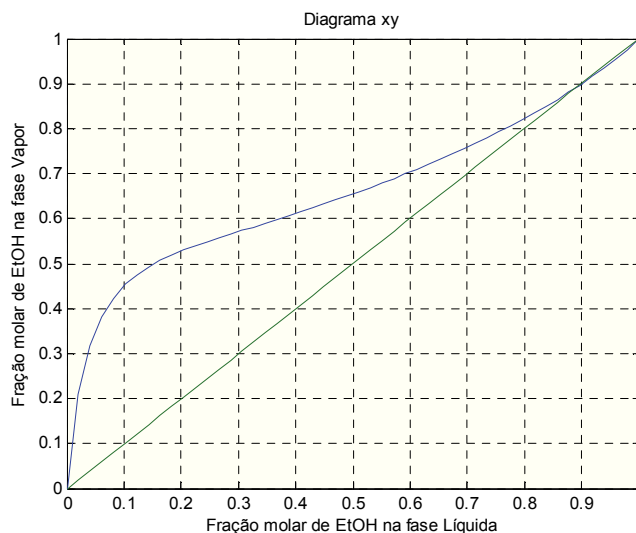


Figura 2.4: Diagrama ELV para a mistura etanol-água a pressão de 760 mmHg

Uma medida numérica desta separação é a volatilidade relativa α_{AB} . Esta é definida como a razão da concentração de A no vapor sobre a concentração de A no líquido dividido pela razão entre a concentração de B no vapor pela concentração de B no líquido. Uma alta volatilidade relativa indica fácil separação por destilação.

$$\alpha_{AB} = \frac{y_A/x_A}{y_B/x_B} = \frac{y_A x_B}{y_B x_A} \quad (2.4)$$

Geralmente, considera-se y_A como sendo igual à fração molar do componente de menor ponto de ebulição, e y_B igual à fração molar do componente de maior ponto de ebulição, na mistura de vapor em equilíbrio de fase com o líquido com fração molar x_A para o componente mais volátil e, x_B , para o componente menos volátil. Para misturas binárias, tem-se que:

$$x_B = 1 - x_A \quad (2.5)$$

$$y_B = 1 - y_A \quad (2.6)$$

Ao substituir as Equações 2.5 e 2.6 em 2.4, com y_A em evidência, será obtida a Equação 2.7:

$$y_A = \frac{\alpha_{AB} x_A}{1 + x_A (\alpha_{AB} - 1)} \quad (2.7)$$

Assumindo a volatilidade relativa constante, para as diferentes temperaturas, pode-se representar graficamente um diagrama de frações molares, conforme Figura 2.5.

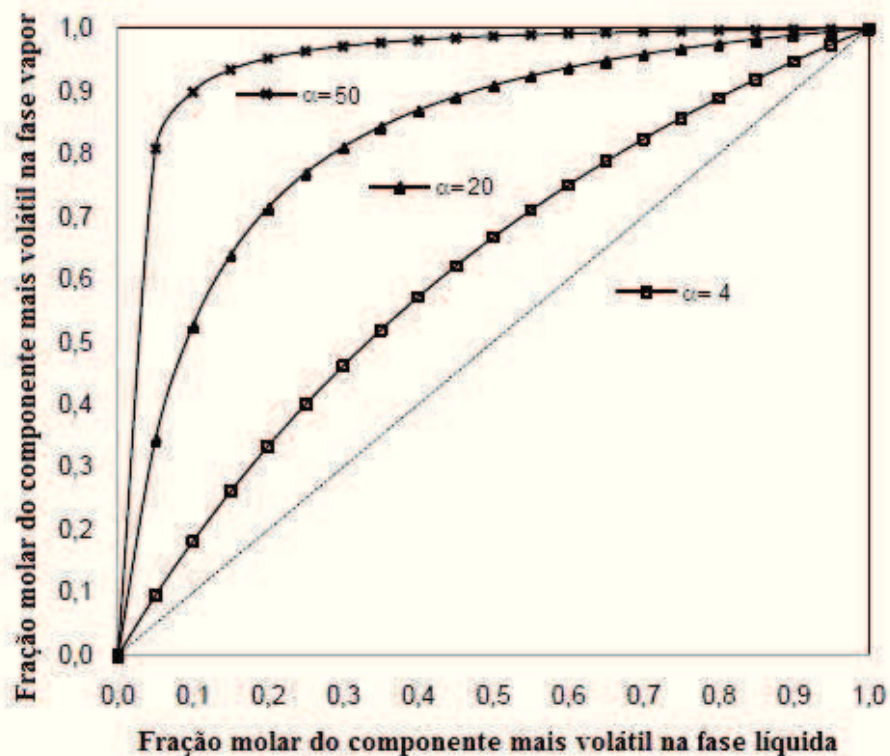


Figura 2.5: Variação das curvas de equilíbrio de frações molares com a volatilidade relativa.

Para misturas binárias próximas da idealidade, que seguem a lei de Raoult, tanto na fase de vapor como na líquida, o valor da volatilidade relativa de uma mistura binária pode ser admitido constante, e então, a fração molar no vapor, y_A , correspondente a várias composições no líquido, pode ser facilmente determinada a partir da Equação 2.7 (BILLET, 1979) e (KUNNAKORN *et. al.* 2013).

A hipótese de uma solução ideal para esses componentes A e B, pode ser aplicada, pois as semelhanças existentes entre suas moléculas praticamente não influenciam no comportamento das interações intermoleculares do outro (DAMASCENO, 2007).

Praticamente todas as misturas são classificadas como misturas não ideais. Essas misturas exibem desvios positivo ($\gamma_i > 1$) ou negativo ($\gamma_i < 1$) da lei da Raoult ou da idealidade. Se estes desvios se tornarem grandes, a pressão de vapor exibirá um ponto extremo em temperatura constante, ou, equivalentemente, um ponto extremo na temperatura de ebulição em pressão constante, considerada esta, uma mistura *azeotrópica*.

Como citado por Towler e Sinnott (2008), em um ponto azeotrópico, a volatilidade relativa dos componentes assume o valor unitário ($\alpha_{ij}=1$) e é impossível enriquecer mais o vapor. Assim, azeótropos nunca podem ser separados em componentes puros por destilação ordinária.

Tipicamente, a destilação convencional torna-se não econômica quando $0,95 < \alpha_{ij} < 1,05$ (há exceções), desde que uma razão de refluxo alta ou um número grande de estágios de equilíbrio teórico são requeridos (SEADER, et al, 2011).

Em relação à fase vapor, como a maioria das destilações é conduzida a baixas pressões (inferiores a 5 atm), é razoável considerar o comportamento ideal na fase vapor e os coeficientes de fugacidade (fatores de correção da não idealidade na fase vapor) são, portanto, aproximadamente unitários (van WINKLE, 1967).

A extensão do desvio da idealidade de componentes em misturas líquidas é medida pelo coeficiente de atividade γ , que é frequentemente chamado de fator de correção da lei de Raoult. Aplicando-se esse fator de correção à lei de Raoult, resulta em:

$$P_i = \gamma_i x_i p_i \quad (2.8)$$

Vale observar que o coeficiente de atividade γ depende da temperatura, pressão e composição e a determinação dessas relações é essencial em estudos de destilação (van

WINKLE, 1967). Para o coeficiente de atividade, podem ser utilizados diversos modelos, tais como os de Margules, Van Laar, Wilson, NRTL, UNIQUAC, UNIFAC e UNIFAC-E.

Neste trabalho, foi utilizado o modelo termodinâmico UNIFAC-E, para o ajuste dos dados experimentais de equilíbrio líquido-vapor (ver capítulo 3). Esta modelagem foi proposta por Sander *et al* (1986) e implementada por Kikic *et al* (1991).

Há também misturas binárias em que as forças de interação entre as moléculas A e B são as mesmas entre moléculas A e A ou B e B , respectivamente. Nesse caso, a molécula não diferencia se está colidindo com uma mesma molécula ou de outra substância. Estas misturas são conhecidas como misturas ideais (STICHLMAIR; FAIR, 1998).

Em um azeótropo de ponto de ebulição máximo Figura (2.6), as espécies moleculares se atraem, enquanto que, num azeótropo de ponto de ebulição mínimo Figura (2.7), elas repelem-se. Se o azeótropo ocorre na faixa de composição em que os dois líquidos são imiscíveis, ocorre separação de fases e um azeótropo heterogêneo é formado (SEADER, *et al*, 2011).

Nem sempre os desvios em relação ao comportamento ideal são tão grandes que levam ao aparecimento de um máximo ou de um mínimo no diagrama de fases. Quando esses extremos aparecem, no entanto, as consequências para a destilação são grandes.

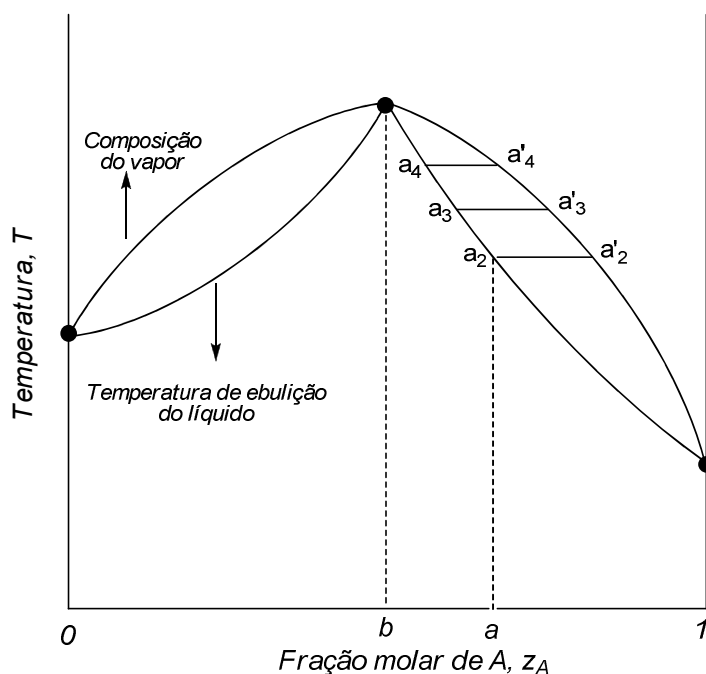


Figura 2.6: Diagrama de temperatura e composição para azeótropos de máximo.

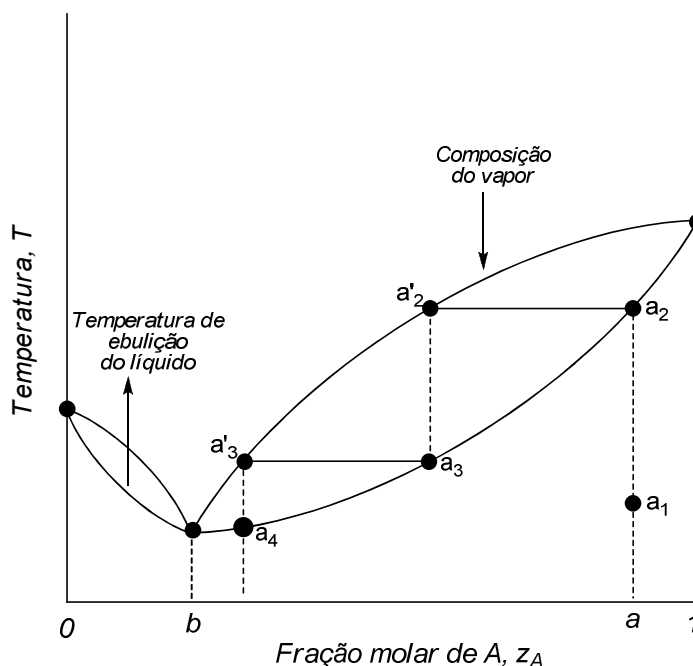


Figura 2.7: Diagrama de temperatura e composição para azeótropos de mínimo.

2.2. Destilação

A destilação, de modo geral, é uma operação unitária que consiste da separação dos constituintes de uma mistura, baseada na diferença de volatilidade, onde a fase vapor entra em contato com uma fase líquida, e há transferência de massa tanto do líquido para o vapor, quanto do vapor para o líquido.

A fase líquida e a fase vapor podem conter os mesmos componentes, mas em quantidades relativas diferentes. O efeito final é o aumento do componente mais volátil no vapor, e do componente menos volátil no líquido. Conforme mencionado, essa operação é dependente das condições de equilíbrio no sistema. A destilação pode operar tanto em regime contínuo quanto em batelada.

No primeiro caso, a alimentação da mistura a ser separada, assim com a remoção dos produtos destilados da coluna é feita de maneira contínua. Dada uma carga e condições operacionais fixas, passado o estado transiente no início da operação da coluna, as retiradas de líquido e vapor serão constantes. O mesmo acontece com as composições destas correntes, que permanecem inalteradas com o tempo. A destilação contínua é usualmente empregada quando grandes quantidades de mistura a ser separada estão disponíveis a uma taxa e composição razoavelmente uniformes.

Por outro lado, na destilação em batelada uma carga líquida da mistura a ser separada é adicionada à coluna e a seguir é continuamente vaporizada. O vapor produzido é removido

da coluna, condensado e armazenado em reservatórios. Ao longo da batelada a mistura original vai sendo consumida e as composições ao longo da coluna vão mudando continuamente. Variações nas temperaturas de toda a coluna acompanham as alterações de composição.

Industrialmente ela pode ser utilizada para várias aplicações, dentre elas a produção de bioetanol. Tipicamente, uma mistura de um processo de fermentação contém em média de 8 a 10% em peso de etanol (Pinto e Wolf-Maciel, 2000), a partir desta mistura, pode ser obtido etanol com elevada pureza, utilizando uma destilação simples, a fim de obter uma mistura perto do ponto azeotrópico.

2.2.1. Destilação batelada

A destilação batelada simples é um dos métodos mais utilizados no processo de purificação de misturas homogêneas. Ela se baseia na evaporação parcial da mistura líquida, a fim de separar seus componentes. As substâncias mais voláteis, isto é, com menor ponto de ebulição, vaporizam primeiro. Ao passarem por um condensador, se liquefazem, sendo finalmente recolhidas em um tanque acumulador (SEADER, et al, 2011). O processo em batelada requer consideravelmente mais trabalho e atenção do que o processo contínuo.

Em geral é necessário parar, drenar e limpar a coluna cada vez que uma nova carga deve ser destilada, o que pode resultar num aumento substancial do tempo total do processo.

Deste modo a destilação em batelada é normalmente utilizada quando um produto deve ser manufaturado somente em determinados períodos e onde um número de misturas diferentes deve ser separado em diferentes períodos pela mesma coluna. Em muitas plantas químicas as colunas de destilação em batelada são importantes partes destes processos, realizando separações e purificações de pequenos volumes de especialidades químicas de alto valor agregado.

Como grande vantagem do processo descontínuo, destaca-se o fato de que uma única coluna em batelada pode separar uma mistura de “N” componentes em seus componentes puros, enquanto em um processo contínuo seriam necessárias “N-1” colunas para realizar a mesma separação. Uma simples coluna pode processar uma grande faixa de composições de alimentação, um número variado de componentes e diferentes graus de dificuldade de separação.

A preferência por processos descontínuos está baseada em aspectos econômicos, uma vez que é necessário menos capital para o investimento inicial, e também na maior flexibilidade alcançada na operação deste processo. Em muitas situações onde a composição da alimentação pode mudar frequentemente ou quando diferentes quantidades da carga inicial devem ser processadas, a versatilidade de uma unidade de destilação em batelada é excelente.

Um sistema de destilação em batelada consiste basicamente de: um retervedor, uma coluna de retificação, um condensador e reservatórios para a coleta de destilados.

Esse procedimento é válido para a purificação de líquidos com impurezas voláteis dissolvidas e para a separação de misturas, cujos componentes apresentam pontos de ebulição muito diferentes.

Neste processo, a mistura a ser destilada é carregada em um tanque na base do destilador (refervedor ou *still pot*) e a mistura é aquecida até o seu ponto de bolha. No ponto de bolha, inicia-se ebulição e a mistura é mantida em ebulição, enquanto o destilado é continuamente removido e condensado (Figura 2.8).

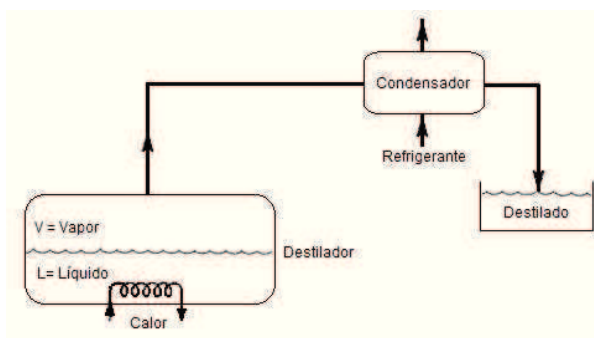


Figura 2.8: Destilação diferencial simples.
Fonte: Adaptado de Wankat (1988).

Com o passar do tempo, é observado um aumento gradual na temperatura de ebulição do líquido, pois o líquido remanescente é enriquecido do componente menos volátil na proporção em que o componente de menor ponto de bolha é destilado até que uma quantidade viável de produto seja obtida. Neste processo é obtido produto com baixa concentração.

Quando os pontos de ebulição dos componentes de uma mistura são muito próximos, a destilação simples não permite uma boa separação, sendo necessário repetir o processo por várias vezes. Este procedimento, denominado destilação fracionada (Figura 2.9), é muito utilizado no controle de teor alcóolico de bebidas.

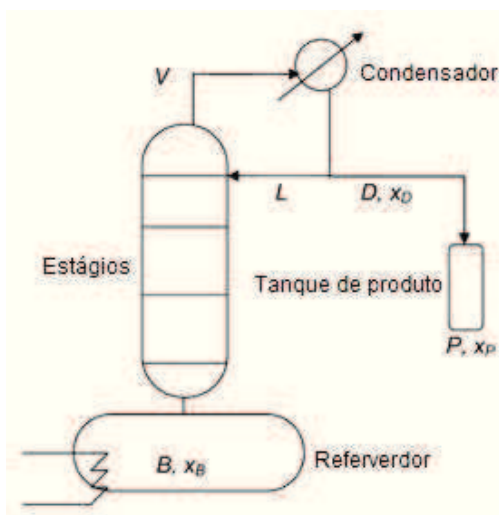


Figura 2.9: Destilação diferencial fracionada.
Fonte: Adaptado de Foust (1982).

No Processo de destilação diferencial fracionada é possível obter um produto (p) com concentração mais elevada, uma vez que se trata de um sistema com sucessivos estágios (VALDERRAMA, et al., 2012).

A operação de uma coluna de destilação em batelada pode ser separada em três partes: a partida, a produção e a parada.

Na prática, uma coluna convencional de destilação em batelada pode ser partida na seguinte sequência. O retervedor é carregado com a mistura a ser separada e calor é aplicado, de modo a trazer a carga ao seu ponto de bolha. Dependendo do calor aplicado, uma parte da carga é vaporizada e sobe através da coluna, atingindo quase que instantaneamente o condensador. Então, a válvula do condensador é aberta e o líquido condensado é armazenado no tanque do condensador. Após isso, a válvula do refluxo é aberta. O líquido começa a escoar pelos pratos, sendo retido pelos vertedouros, até atingir novamente o retervedor. A coluna opera então a refluxo total até que o estado estacionário seja atingido ou então até a composição do destilado atingir o grau de pureza necessário (MUTJABA, 2004).

Em alguns casos, pode decorrer um longo período de tempo, até que alguma dessas condições seja satisfeita.

A fase da produção começa com o início da retirada de destilado. A operação nessa fase e sua duração dependem das especificações do produto e de fatores econômicos.

Ao final da produção, a coluna pode ser parada na seguinte sequência: a fonte de calor da coluna é desligada, o acúmulo de líquido na coluna colapsa e é coletada no retervedor, e o acúmulo no condensador é misturado com o produto de topo ou com a carga do retervedor.

Para todos os tipos de configuração de colunas, esses procedimentos de partida, produção e parada serão praticamente iguais.

2.3 Balanços de massa em estágios de equilíbrio

A curva de equilíbrio é o locus de todos os pontos de equilíbrio. Para uma dada composição do líquido, representada pela fração molar do componente mais volátil x_n , tem-se uma composição de vapor em equilíbrio, y_n , e vice-versa. Um estágio de equilíbrio n é caracterizado pelo ponto (x_n, y_n) na curva de equilíbrio onde x_n e y_n são as composições do líquido e vapor que deixam esse estágio SEADER, et al, (2011).

Dessa forma, na Seção de Retificação, têm-se os fluxos constantes V e L , enquanto na Seção de Esgotamento têm-se os fluxos constantes $\bar{V}$ e $\bar{L}$. Considerando que os pratos são numerados sequencialmente de cima para baixo e que o prato em consideração seja o *enésimo* prato abaixo do topo. Então, o prato imediatamente abaixo do prato n é o prato $n+1$, aquele imediatamente acima dele é denominado de prato $n-1$. Veja esquema nas Figuras 2.10 e 2.11.

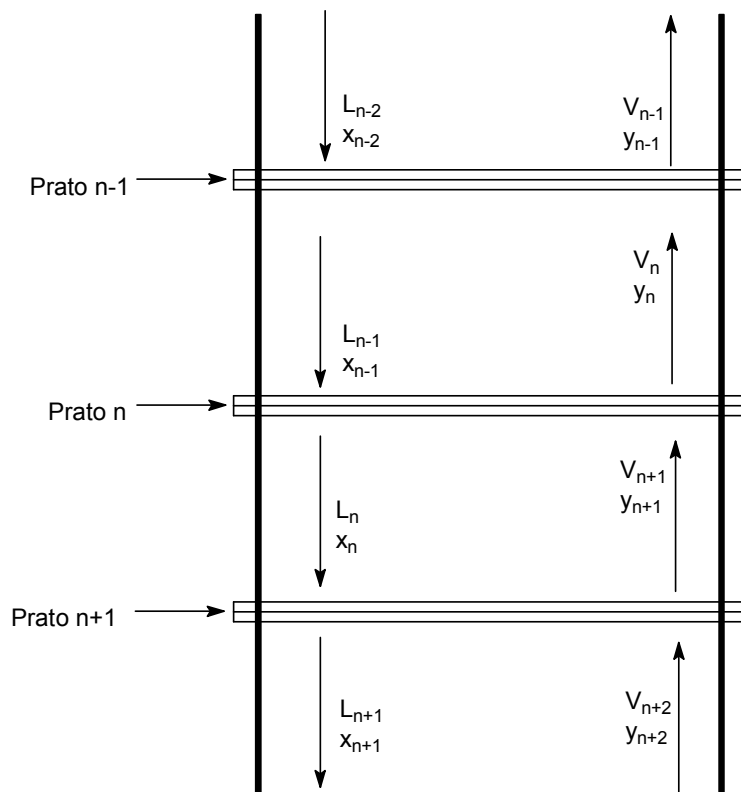
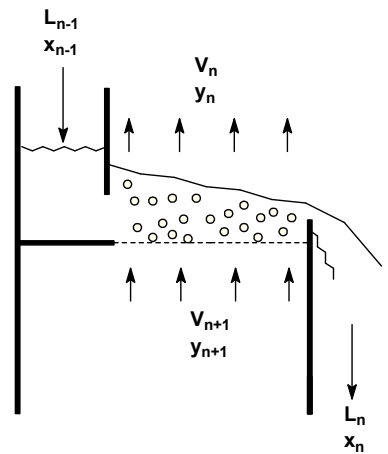


Figura 2.10: Balanço de massa para prato n.



Observe que as bolhas de vapor passam através do líquido

Figura 2.11: Contato entre fases em um único estágio.

Um balanço de massa global e por setor pode ser efetuado a partir da coluna destilação apresentada pela Figura 2.12, como segue:

Balanço global:

$$F = D + B \quad (2.9)$$

$$F \cdot x_F = D \cdot x_D + B \cdot x_B \quad (2.10)$$

Balanço no Refervedor:

$$L_b = B + V_b \quad (2.11)$$

$$L_b \cdot x_b = B \cdot x_B + V_b \cdot y_b \quad (2.12)$$

Balanço no Condensador:

$$V_a = D + L_a \quad (2.13)$$

$$V_a \cdot y_a = D \cdot x_D + L_a \cdot x_a \quad (2.14)$$

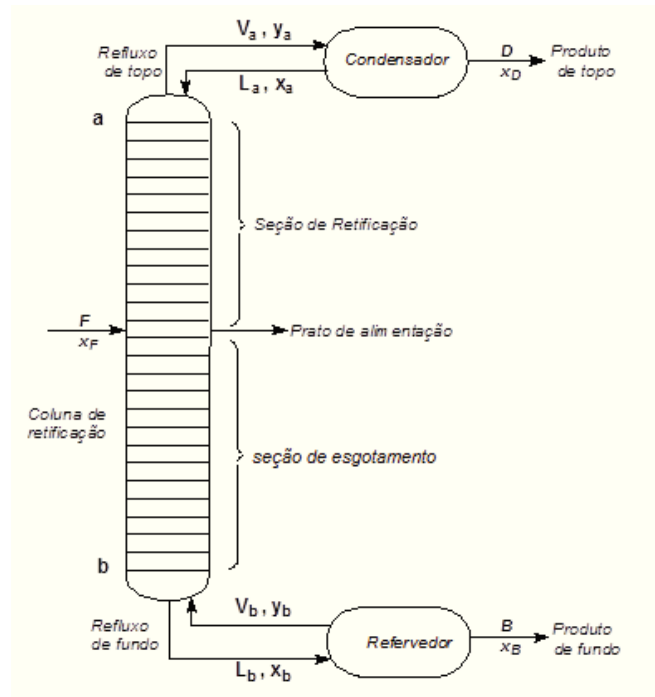


Figura 2.12: Representação esquemática para balanços no processo de destilação.

Para realizar o balanço de massa nos pratos da coluna de destilação na seção de retificação e seção de esgotamento, considere o esquema da Figura 2.13.

Na **seção de retificação**, a qual inclui todos os pratos acima do prato de alimentação, teremos o seguinte balanço.

$$y_{n+1} = \frac{L_n}{D + L_n} x_n + \frac{Dx_D}{D + L_n} \quad (2.15)$$

A expressão anterior é denominada “reta de operação da seção de enriquecimento” e apresenta a relação entre as composições de equilíbrio de dois pratos consecutivos da Seção de Retificação. Esta equação relaciona a composição do vapor do prato $n+1$ (y_{n+1}) com a composição do líquido do prato n (x_n). Trata-se de uma equação de reta.

Já para a **seção de esgotamento**, a qual é composta por todos os pratos abaixo do prato de alimentação, o balanço de material será dado por:

$$y_{m+1} = \frac{L_m}{L_m - B} x_m - \frac{Bx_B}{L_m - B} \quad (2.16)$$

A última expressão também se trata de uma reta a qual é denominada “reta de operação da seção de esgotamento” e mostra a relação entre as composições de equilíbrio de dois pratos consecutivos da Seção de esgotamento. A equação relaciona a composição do vapor do prato $m+1$ (y_{m+1}) e a composição do líquido do prato m (x_m).

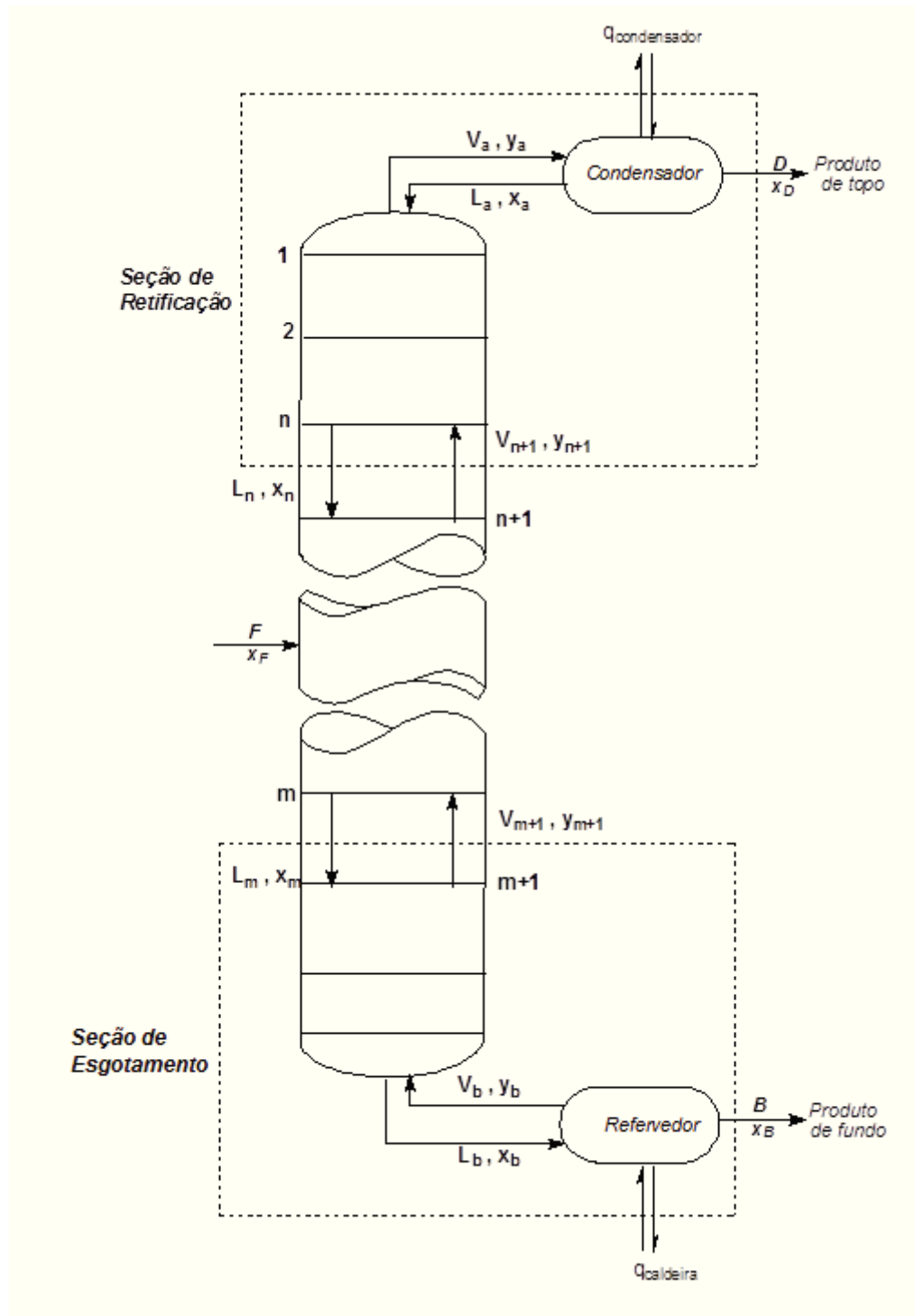


Figura 2.13: Diagrama esquemático de uma coluna de destilação.

O equilíbrio entre o líquido e o vapor presente em um prato qualquer é resultante do equilíbrio térmico entre os fluxos que entram no prato (líquido que vem do prato de cima e vapor que vem do prato de baixo). Sendo assim, as composições de equilíbrio x e y são função da temperatura de equilíbrio do prato.

2.4. Razão de Refluxo

Na Figura 2.13, pode-se observar a existência de uma vazão V_a do vapor para o condensador no topo da coluna. Após condensar, a corrente de líquido condensado é retirada da coluna a uma vazão (D), como produto de topo e o restante, com uma vazão (L_a) retorna para a coluna. A razão entre as vazões de líquido que retorna para a coluna (L_a) e de produto de topo (D) retirado é denominada Razão de Refluxo, dado pela Equação 2.17.

$$R_D = \frac{L_a}{D} \quad (2.17)$$

Ao considerar que as vazões de líquido e de vapor sejam constantes em cada seção da coluna, na seção de retificação tem-se que: $L = L_a$ então:

$$R_D = \frac{L}{D} = \frac{V - D}{D} \quad (2.18)$$

Da equação (2.15) ter-se-á:

$$y_{n+1} = \frac{L_n}{D + L_n} x_n + \frac{D_{x_D}}{D + L_n} = \frac{L}{D + L} x_n + \frac{D_{x_D}}{D + L} \quad (2.19)$$

Dividindo o numerador e o denominador de cada termo da equação 2.19 por D , tem-se a reta de operação da seção de retificação:

$$y_{n+1} = \frac{R_D}{R_D + 1} x_n + \frac{x_D}{R_D + 1} \quad (2.20)$$

2.5. Prato de alimentação

Neste prato, a alimentação pode ser realizada com a mistura em cinco condições térmicas diferentes: fria, no ponto de bolha, parcialmente na fase vapor, vapor saturado e vapor superaquecido. Estas condições podem ser representados, matematicamente, por um fator denominado f , que é o número de mols de vapor escoando na Seção de Retificação que resultam da introdução de cada mol de alimentação. Os esquemas apresentados a seguir nas Figuras 2.14, 2.15, 2.16, 2.17 e 2.18 apresentam os possíveis estados da alimentação (SEADER, et al, 2011).

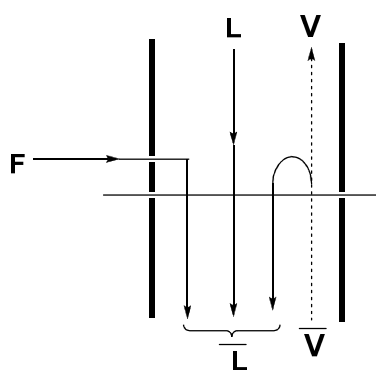


Figura 2.14: Alimentação fria.

Na Figura 2.14, é apresentado um esquema de uma alimentação fria. Nela, toda a corrente de alimentação soma-se ao fluxo de líquido, coluna abaixo. Além disso, parte do vapor condensa para aquecer a alimentação ao ponto de bolha; e isto faz com que o fluxo de líquido seja maior na seção de esgotamento e diminua o fluxo de vapor na seção de retificação.

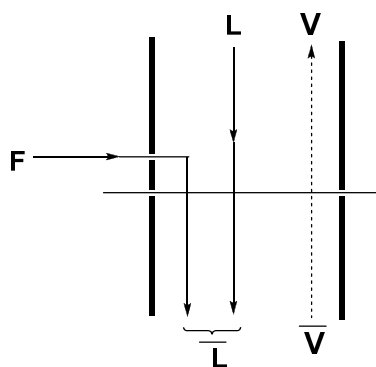


Figura 2.15: Alimentação no ponto de bolha.

Quando a alimentação está no seu ponto de bolha (Figura 2.15), nenhuma condensação é requerida para aquecer a alimentação, de maneira que $V = \bar{V}$ e $L = F + L$.

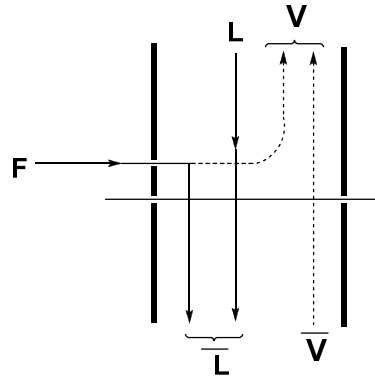


Figura 2.16: Alimentação parcialmente na forma de vapor.

Se a alimentação está parcialmente na forma de vapor (Figura 2.16), parte dela se junta a L resultando em $\bar{L}$ e a outra parte se soma a $\bar{V}$ para formar V .

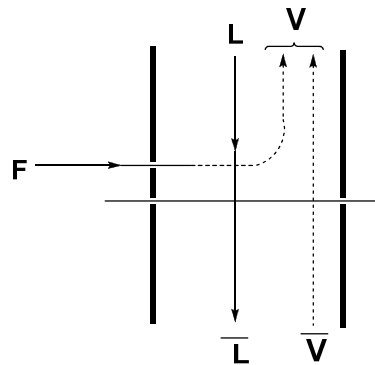


Figura 2.17: Alimentação na forma de vapor saturado.

Se a alimentação é vapor saturado (Figura 2.17), a corrente inteira se soma a $\bar{V}$ para formar V , de modo que $\bar{L} = L$ e $V = \bar{V} + F$.

Quando a alimentação é vapor superaquecido (Figura 2.18), parte do líquido que está descendo da coluna de retificação é vaporizado para resfriar a corrente de alimentação ao estado de vapor saturado.

Então, o vapor na seção de retificação consiste do vapor da seção de esgotamento, corrente de alimentação e parte do líquido que desce para a seção de esgotamento. Como resultado, o fluxo para a seção de esgotamento é menor do que para a seção de retificação, pois uma quantidade adicional de vapor é formada.

$q > 1 \rightarrow$ Alimentação fria

$q = 1 \rightarrow$ Alimentação em ponto de bolha (líquido saturado)

$0 < q < 1 \rightarrow$ Alimentação parcialmente na forma de vapor

$q = 0 \rightarrow$ Alimentação em ponto de orvalho (vapor saturado)

$q < 0 \rightarrow$ Alimentação com vapor superaquecido

2.6. Estimativa do número de pratos teóricos de uma coluna.

Para efetuar a estimativa do número de estágios teóricos em uma coluna nesta tese, utilizou-se o método de McCabe-Thiele, para tanto, deve-se assumir que os fluxos de líquido (descendente) e de vapor (ascendente) são constantes em todos os pratos de uma mesma seção da coluna (RAVI, 2008).

O método de McCabe-Thiele é baseado na representação das equações do balanço de massa do componente mais volátil numa mistura binária, como linhas de operação no diagrama x-y.

A inclinação da linha, numa dada seção da coluna, é igual à relação entre as vazões molares do líquido (L) e do vapor (V) nesta seção, conforme McCabe e Smith (1993).

Se a vazão de líquido é constante, a vazão de vapor também o deve ser, devido à conservação de massa em cada prato.

A hipótese mais importante para a aplicação do método de McCabe-Thiele é da igualdade de calor molar de vaporização para os dois componentes. Outras hipóteses são de operação adiabática e sem calor de mistura ou efeitos de calor sensível (PERRY; GREEN, 1997). A determinação do número de estágios de equilíbrio, utilizando o diagrama, através do método de McCabe-Thiele, é feita como descrito a seguir.

No projeto, uma coluna de destilação com retificação, devem ser fornecidos: a vazão de alimentação (F), a composição da alimentação (x_F), as composições desejadas dos produtos (x_D e x_B), a razão de refluxo (R_D) e o estado da alimentação (q). A partir daí, pode-se determinar as equações da Linha de Operação na seção de Retificação, Linha de Operação na seção de Esgotamento e a Linha de Alimentação.

De posse da curva de equilíbrio (líquido-vapor) para uma mistura binária arbitrária, conforme Figura 2.20, efetua-se a localização das Linhas de Operação na seção de Retificação e de Alimentação, conforme Figuras 2.21 e 2.22.

Mistura binária de A e B

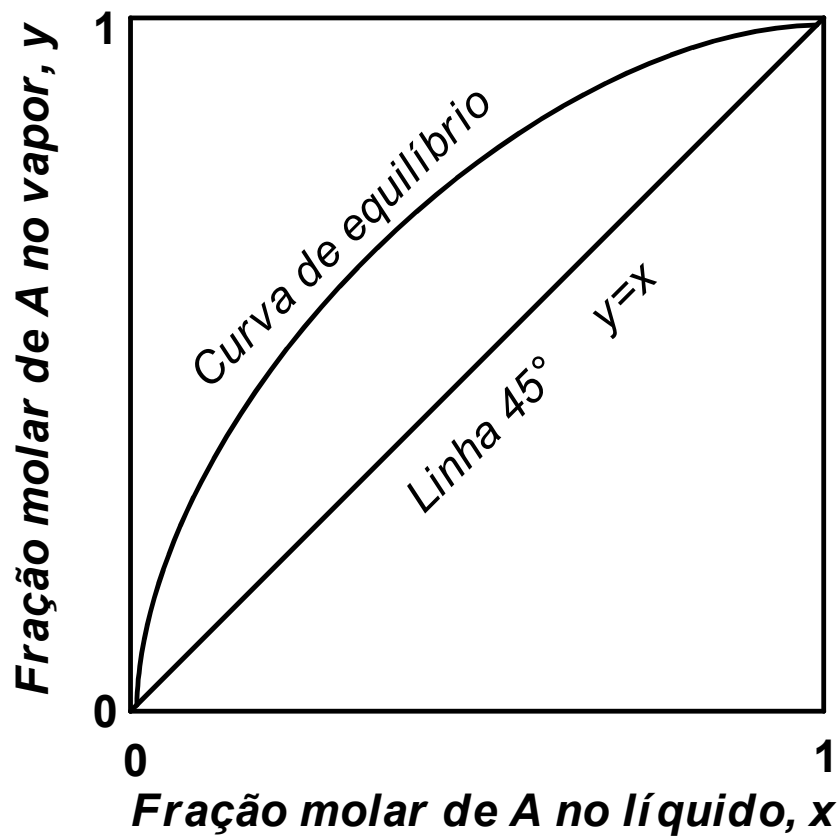


Figura 2.20: Diagrama de equilíbrio para a espécie A.

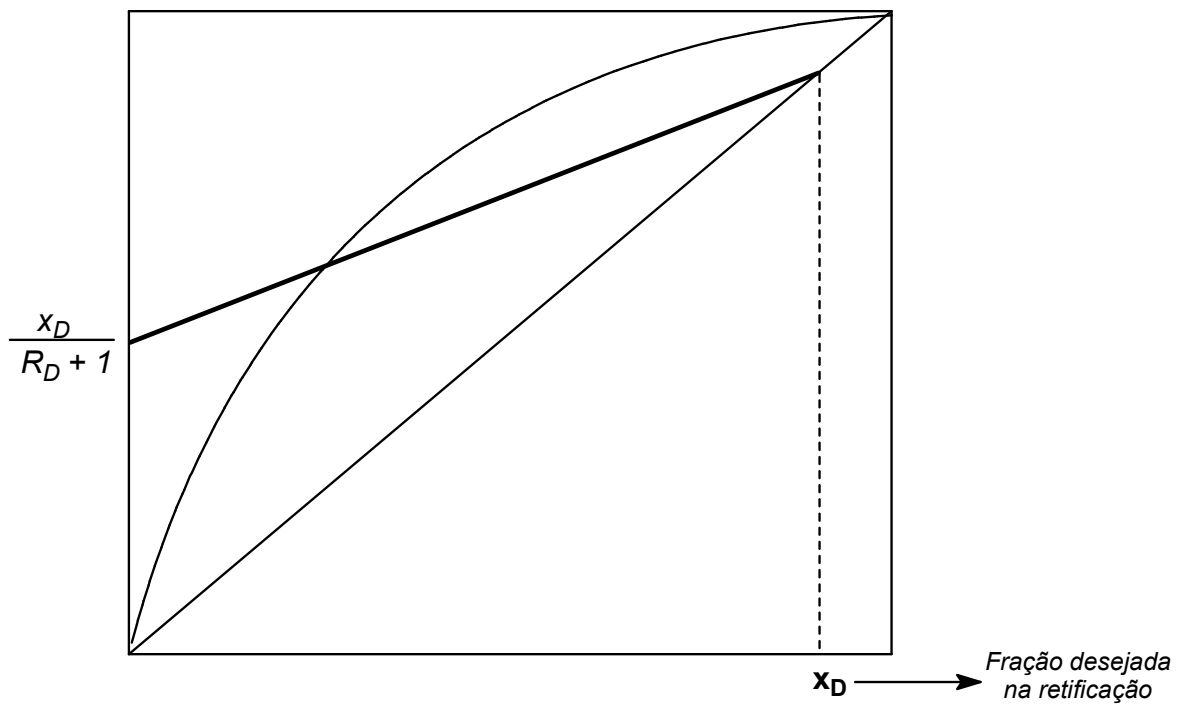


Figura 2.21: Localização da linha de operação na seção de retificação.

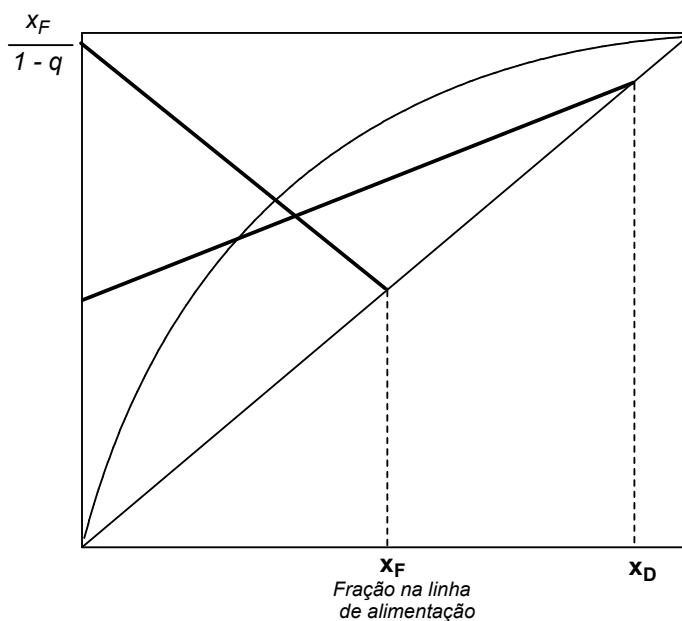


Figura 2.22: Localização da linha de alimentação.

Após definida a composição da seção de esgotamento (x_B), marca-se este ponto sobre a reta $y = x$ e traça-se a reta desse ponto até o ponto de intersecção da linha de operação de retificação e da linha de alimentação. Observe a seguir na Figura 2.23.

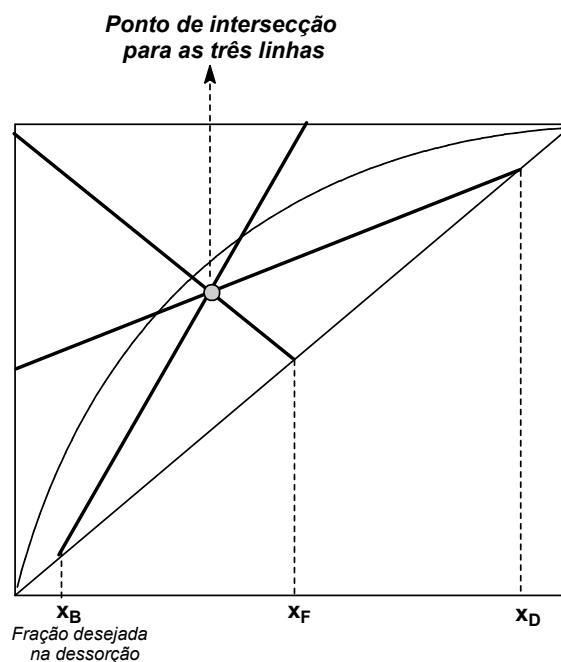


Figura 2.23: Diagrama de equilíbrio ponto de interseção.

Na Figura 2.23, as linhas de operação representam as seções da coluna e a linha de alimentação que está associada ao prato de alimentação, sendo este a interface entre as seções de retificação e esgotamento, onde as três linhas se cruzam num mesmo ponto.

Para a determinação do número de estágios teóricos numa coluna de destilação, traça-se as linhas de amarração (*tie-lines*) a partir do ponto x_B ou x_D até atingir um ao outro, tendo como limite a linha superior da curva de equilíbrio e, na parte inferior, a determinação das linhas de operação para retificação e esgotamento. A Figura 2.24 apresenta o resultado final.

Neste caso em questão, precisa-se de seis pratos teóricos para realizar a separação da mistura binária nas composições desejadas, de acordo com a alimentação fornecida.

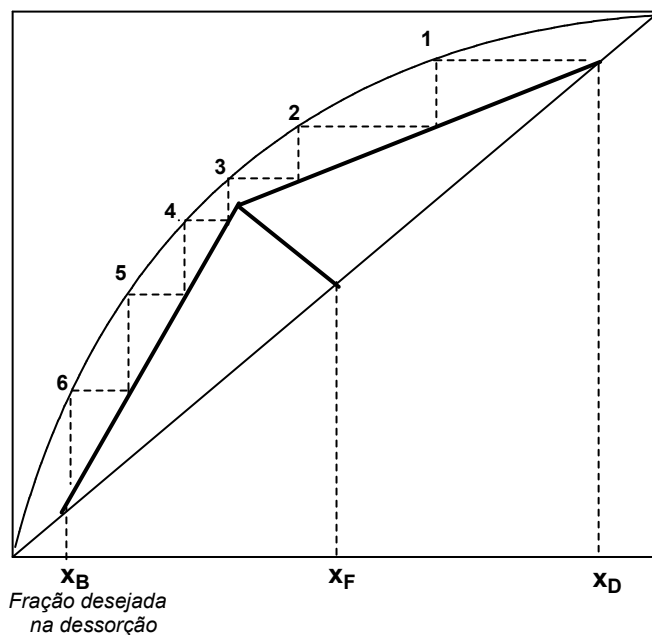


Figura 2.24: Diagrama de McCabe-Thiele para determinação do número de estágios.

2.7. Refluxo total (número mínimo de estágios)

Na situação de refluxo total ($D = 0$), a razão de refluxo tende a infinito e a inclinação $\frac{R}{R+1}$ da linha de operação da seção de retificação tende a 1. Dessa forma, nesta situação, tanto a linha de operação da seção de retificação quanto a da seção de esgotamento encontram-se sobre a linha 45° e, assim, seus pontos de intersecção não dependem da composição de alimentação e da localização de linha q .

O número de pratos teóricos, determinado em uma situação de refluxo total, fornece o número mínimo de estágios para se realizar a separação. Para o caso de um condensador total, todo material vaporizado é condensado e retornado para a coluna como refluxo e todo o material de fundo é vaporizado e reciclado para a coluna. Desta maneira, os fluxos dos produtos de topo e fundo são zero. A Figura 2.25 apresenta o número mínimo de pratos igual a três para uma situação hipotética.

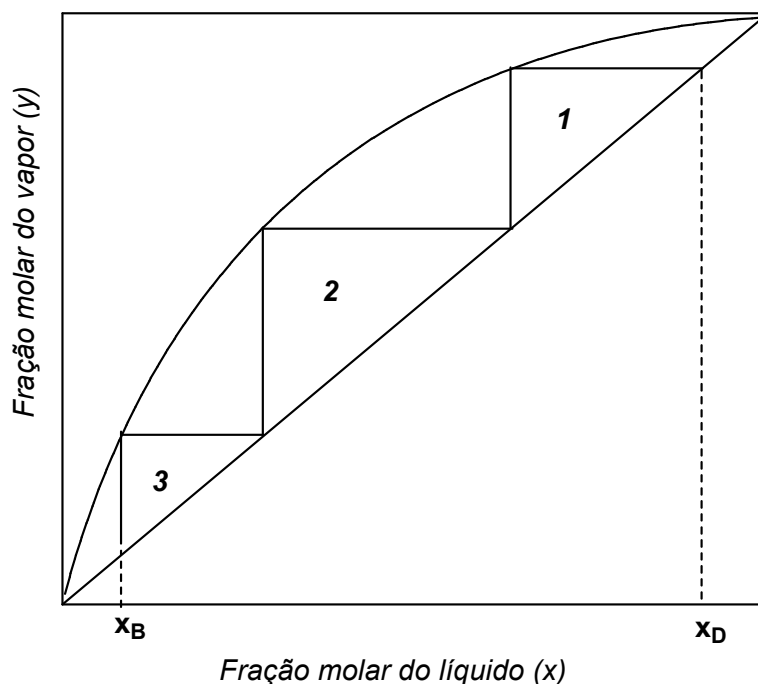


Figura 2.25: Determinação do número de estágios teóricos.

2.8. Razão mínima de refluxo (infinitos pratos teóricos)

A razão mínima de refluxo corresponde a um número infinito de estágios. Quando R é reduzido, a inclinação da linha de operação da seção de retificação também diminui, e se aproxima cada vez mais da linha de equilíbrio. Se a razão de refluxo continua a ser reduzida, um “ponto comprimido” ocorre onde a linha de operação da seção de retificação intercepta a curva de equilíbrio. Quando a compressão ocorre, o número de pratos teóricos (estágios) torna-se infinito. Sob essas condições, a razão mínima de refluxo pode ser determinada a partir da inclinação da linha de operação da seção de retificação que é $\frac{R_{\text{mínimo}}}{R_{\text{mínimo}} + 1}$, onde $R_{\text{mínimo}}$ é a razão mínima de refluxo. O diagrama de McCabe-Thiele, para o caso de razão mínima de refluxo, é apresentado na Figura 2.26.

Na prática, as razões de refluxo empregadas estão em algum lugar entre razão mínima e o refluxo total. Deve-se selecionar um valor em que a separação em questão seja conseguida com o menor custo possível. Aumentando-se o refluxo, reduz-se o número de estágios requeridos e, conseqüentemente, o custo capital, mas aumenta as exigências, por exemplo, de vapor e água e custos operacionais. A razão ótima de refluxo será aquela que proporcionar o menor custo operacional anual. Não existem regras rígidas e nem rápidas que possam ser fornecidas para seleção da razão de refluxo.

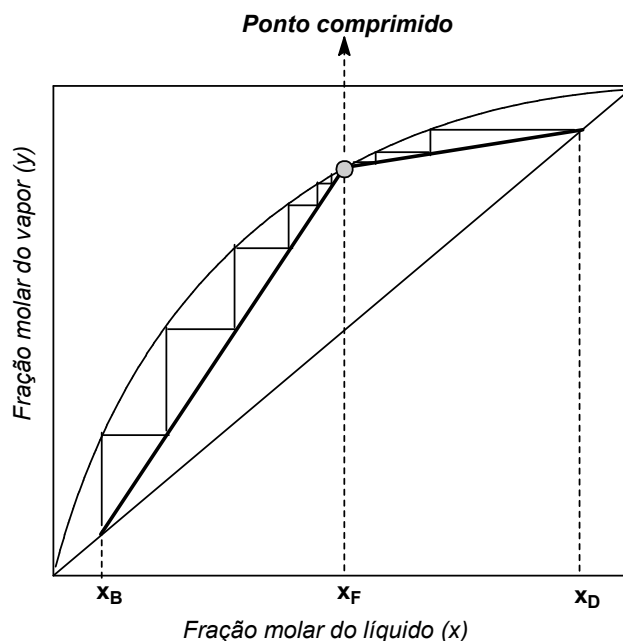


Figura 2.26: Diagrama de McCabe-Thiele.

2.9. Destilação batelada: influência da razão de refluxo

Segundo Perry e Green (1997), a destilação operando em batelada é uma operação unitária que efetua a separação de substâncias contidas em uma mistura líquida em produtos de diferentes volatilidades. Essa tecnologia é muito utilizada em laboratório e em pequenas unidades de produção de bebidas destiladas.

A destilação em batelada é uma das operações unitárias mais comuns nas indústrias farmacêuticas e de especialidades químicas, devido à pequena escala de produção de produtos de elevado valor agregado e de frequentes mudanças no objetivo da separação (SKOURAS, et al. 2005); nestas indústrias, a destilação em batelada é uma tecnologia comum na recuperação de solventes e ajuda a lidar com os crescentes incentivos econômicos e regulamentações ambientais (RODRIGUEZ-DONIS et al., 2001). Consequentemente, estabelecer novos e eficientes métodos para a destilação batelada destas misturas é um assunto importante tanto para a academia quanto para a indústria (SKOURAS; et al. 2005).

A destilação em batelada pode ser dividida em três etapas primárias: vaporização, separação, e condensação. A etapa de vaporização consiste de um recipiente para a carga do líquido a ser destilado e algum aparato para transferência de calor à mistura de líquido que será fracionada. Vapor d'água saturado é, geralmente, utilizado como fluido de aquecimento na transferência de calor, mas óleo quente ou outros meios também podem ser utilizados.

O dispositivo de separação é representado pela coluna e seus internos, onde ocorrem transferências de massa e de calor entre as fases de vapor e líquido. Os componentes

essenciais da parte de condensação são: o condensador propriamente dito e seus acessórios como potes intermediários, bomba (se necessária), sistema para dividir o condensado em produto destilado e refluxo, válvulas de controle, entre outros. (BLOCK, 1967). Um esquema típico de uma instalação de destilação em batelada é apresentado na Figura 2.27.

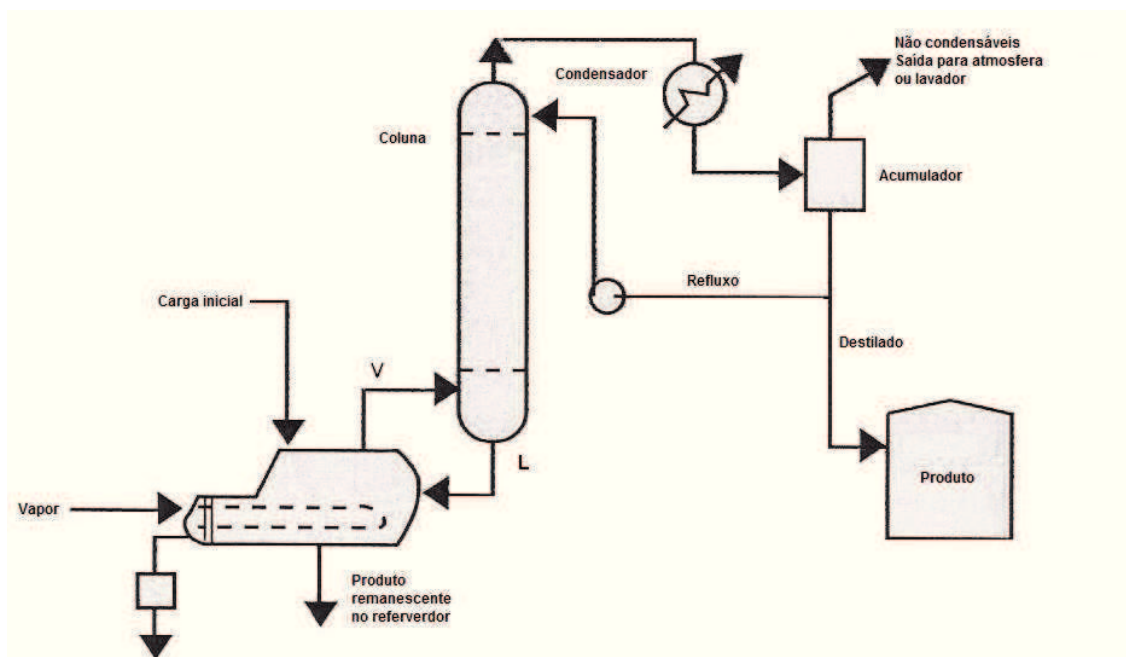


Figura 2.27: Esquema típico de destilação em batelada.

Fonte: Adaptado de KUMANA, 1990.

Destilação em batelada possui a vantagem de possibilitar que misturas multicomponentes sejam separadas em seus constituintes mais puros em uma única coluna (STICHLMAIR; FAIR, 1998). Devido à sua flexibilidade e baixo custo operacional, a destilação em batelada é importante nas indústrias farmacêuticas e de química fina, principalmente se a capacidade de operação requerida é pequena.

No entanto, esse processo possui algumas desvantagens, como demandas elevadas de energia e maior tempo de processo. Para substâncias termo-sensíveis, o elevado tempo de residência pode levar à sua degradação (WARTER; DEMICOLI; STICHLMAIR, 2004).

Em comparação com a destilação contínua, a destilação em batelada oferece opções atrativas de flexibilidade e economia pela redução de equipamentos, porque o mesmo equipamento pode ser utilizado para diferentes produtos, dependendo da demanda do mercado (MONROY-LOPERENA; ALVAREZ-RAMIREZ, 2003). De fato, em alguns casos, é desejável dispor-se de uma instalação única para múltiplos propósitos, para ser utilizada com produtos diferentes (COATES; PRESSBURG, 1961).

Oppenheimer e Sørensen (1997) compararam o consumo de energia na destilação em batelada e contínua. Nesse estudo, notou-se que o consumo de energia é maior na planta de destilação batelada para todos os casos avaliados, e que a planta de destilação em batelada, com composição de destilado constante, consumiu menos energia que a com refluxo constante para os três casos estudados. O consumo de energia na planta de destilação em batelada é aproximadamente duas vezes maior que na contínua (OPPENHEIMER; SORENSEN, 1997). Geralmente, a destilação em batelada é menos eficiente energeticamente que a destilação contínua (SKOGESTAD et al., 1997; ZAVALA-LORÍA et al., 2006).

Conforme mencionado anteriormente, a modelagem de uma coluna de destilação em batelada é muito mais complexa em comparação com a coluna de destilação contínua, já que, na primeira, é necessário considerar o regime não permanente. A complexidade do problema aumenta com o número de componentes no sistema (DIWEKAR; MADHAVAN, 1991).

Na destilação em batelada, há dois modos básicos de operação: a taxa de refluxo é mantida constante, ou a composição do destilado em relação a um dado componente é mantida constante (COATES; PRESSBURG, 1961). Para cada um dos modos, depara-se com o problema de se determinarem as condições apropriadas para utilizar uma coluna existente com um número fixo de pratos, e tamanhos fixos do refeedor e condensador (avaliação ou “rating”), ou desenvolver uma nova instalação em que seja necessário selecionar e dimensionar o número de pratos e as áreas de troca térmica requeridas ao processo (projeto ou “design”).

Os aspectos básicos, envolvidos nesses estudos, referem-se a um compromisso econômico entre os custos de instalação e de operação. Ao se optar por uma coluna com um número maior de estágios de separação (mais caro, evidentemente), a taxa de refluxo necessário pode ser menor, o que faz diminuir os custos operacionais para aquecimento e resfriamento, além da economia nos custos do condensador, do refeedor e da própria coluna, pois o seu diâmetro poderá ser reduzido em face das vazões internas menores. Analogamente, uma coluna com um número menor de pratos, desde que seja superior ao mínimo requerido nas condições de refluxo total, apresenta a vantagem de ser mais barata, porém acarreta o aumento dos outros custos citados. Em geral, a chamada taxa de refluxo externo “ótimo” (mais econômico) é em torno de 1,15 a 1,25 vezes a taxa de refluxo mínimo (sob refluxo total) (GEANKOPLIS, 2003).

2.2.2. Operação com taxa de refluxo constante

No modo de operação com refluxo constante, a taxa de refluxo é mantida constante durante a destilação, o que resulta na mudança contínua da composição do destilado (BAROLO; BERTO, 1998). Como apresentadas na Figura 2.28, as linhas de operação são todas paralelas, porque a taxa de refluxo é constante (STICHLMAIR; FAIR, 1998).

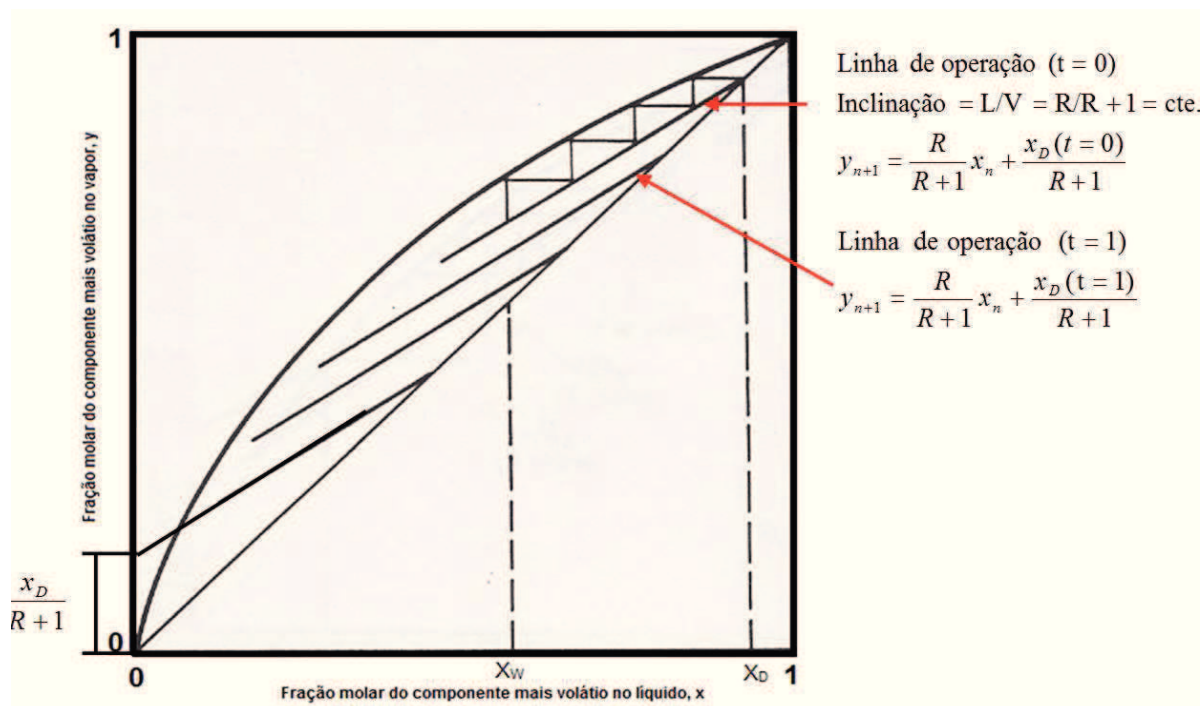


Figura 2.28: Destilação em batelada com refluxo constante.

Fonte: Adaptado de ELLERBE, 1973.

2.2.3. Operação com composição do destilado constante

A operação de uma coluna em batelada sob condição de refluxo variável requer o contínuo ajuste do refluxo para manter a pureza especificada do destilado. Inicialmente, o líquido do recipiente é rico no componente mais volátil, e uma taxa de refluxo, relativamente baixa, produzirá o destilado com a pureza desejada. No decorrer da destilação, a taxa de refluxo deve ser continuamente aumentada até um valor máximo viável ou adequada ao processo (ELLERBE, 1973). Nesse momento, interrompe-se a destilação e o produto remanescente no refeedor é reprocessado posteriormente. Na figura 2.29, estão apresentadas as linhas de operação com o aumento crescente de suas inclinações, devido ao aumento da taxa de refluxo. Vale destacar que todas elas partem de um mesmo ponto (X_D, X_D), pois a composição do destilado, conforme mencionado, é mantida constante ao longo do processo.

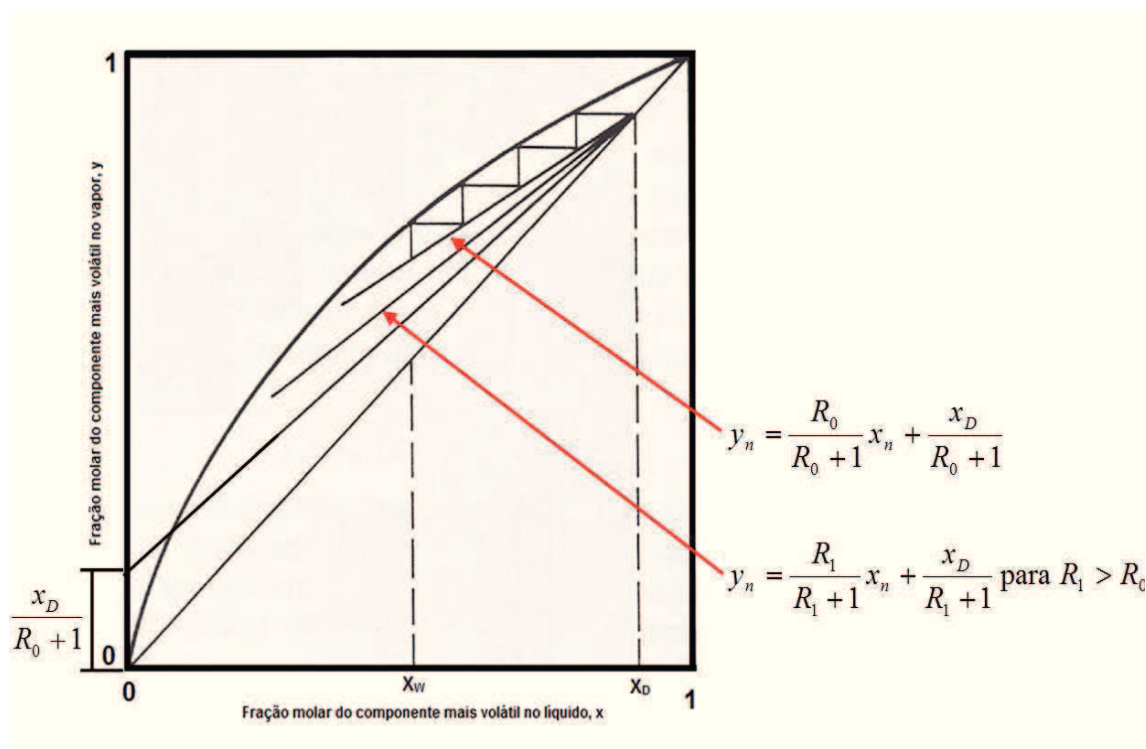


Figura 2.29: Destilação em batelada com composição de destilado constante.

Fonte: Adaptado de ELLERBE, 1973.

A destilação em batelada com taxa de refluxo constante apresenta, como vantagem, a fácil operação, mas a dificuldade em seu monitoramento está em escolher o ponto de término mais adequado. Este sistema de destilação deve ter um ponto preciso de interrupção (“corte”) para evitar que um excesso do componente de maior ponto de ebulição seja levado ao acumulador de destilado e faça com que a especificação deste produto não seja atendida (BLOCK, 1967). Caso se obtenha um produto fora de especificação, este teria que ser misturado a outro ou redistilado, podendo incorrer em uma perda econômica significativa (BAROLO; BERTO, 1998).

A operação com a composição do destilado constante é mais difícil, pois para manter a composição desejada durante toda a destilação, necessita-se do contínuo ajuste (aumento) da taxa de refluxo. Por outro lado, a composição do produto pode ser determinada com exatidão durante a produção (BAROLO; BERTO, 1998). Os dois modos de operações requerem diferentes cargas térmicas para se obter a mesma quantidade e composição do produto. Geralmente, menos energia é requerida para a operação com concentração de destilado constante e esta diferença é especialmente maior para obtenção de destilados de alta pureza (STICHLMAIR; FAIR, 1998). Esse fato se deve, provavelmente, à necessidade de uma maior taxa de refluxo nestes casos, o que acarreta numa diferença maior de energia requerida. No

entanto, no estudo de um caso para uma mistura binária benzeno-tolueno, segundo Kister (1992), foi observado que a destilação em batelada com refluxo variável precisou de uma maior demanda térmica do que a operação com refluxo constante.

Segundo Coward (1967), o tempo de destilação operando com taxa de refluxo constante pode ser maior do que o tempo operando com composição do destilado constante. Essa relação depende de vários outros aspectos do processo, e não apenas do modo de destilação em si. O controle automático da taxa de refluxo, em destilação com refluxo variável, deve ser vinculado a alguma variável que corresponda de modo sensível e imediato, à mudança da composição do produto de topo, para não haver atrasos neste controle corretivo, enquanto que o ajuste do refluxo constante requer um simples controlador de vazão (BLOCK, 1961).

Segundo Block (1961), em uma coluna de poucos pratos teóricos, é mais vantajoso operar com taxa de refluxo constante. Porém, quando o número de pratos teóricos se torna maior, a separação é favorecida por essa sucessão de estágios de contato líquido-vapor e, com isso, a taxa de refluxo requerida pode ser menor. Logo, neste caso, o modo de operação com refluxo variável deve ser adotado. De fato, para as misturas estudadas por Block (1967), quando o número de pratos teóricos se torna relativamente alto, a operação com refluxo variável permite uma vazão média de retirada de destilado mais alta do que a operação com refluxo constante.

2.10 Purificação do etanol

Etanol-água forma um azeótropo com ponto de ebulição mínimo, na composição molar de 89,4 % de etanol e 10,6% de água a 78,2°C e 101,325 kPa de pressão atmosférica (TREYBALL, 1981).

Esse comportamento faz com que a separação do azeótropo etanol-água não seja possível usando o método de destilação convencional. Portanto, são necessários métodos alternativos de desidratação.

Ainda considerando o sistema etanol-água, a destilação extrativa usando etileno-glicol, com ou sem adição de sais, como CaCl_2 , por exemplo, pode ser utilizada para obtenção de etanol com alta pureza (acima das condições azeotrópicas) (LEI, et al., 2003) no entanto é necessário explorar a utilização de outros solventes de extração de maneira que estes possuam características mais seguras em sua operação e armazenamento.

Recentemente, Ravagnani et al. (2010) efetuaram a comparação da demanda de energia de destilação extrativa para a purificação de etanol utilizando etileno-glicol e tetra-etileno-glicol como incorporadores. Usaram tetra-etileno-glicol, pois se esperava que o etileno-glicol pudesse ser proibido devido à sua toxicidade. No entanto, os resultados indicam que o consumo de energia é aumentado quando tetra-etileno-glicol é usado como aditivo solubilizante.

Existem processos de desidratação onde, sem considerar a fase do sistema, líquida ou vapor, as ações das substâncias altamente higroscópicas formam fortes hidratos com a água. As principais substâncias empregadas para este fim são a cal, cloreto de sódio, cloreto de cálcio, carbonato de potássio, entre outras.

O método mais antigo é a produção de etanol anidro utilizando a cal. Neste, a água é retirada por reação química, onde a cal (óxido de cálcio) reage com a água da mistura azeotrópica, formando hidróxido de cálcio. O hidróxido de cálcio por ser insolúvel em etanol, precipita, restando etanol com aproximadamente 99,5% em massa. Posteriormente, a cal remanescente é separada do hidróxido de cálcio por filtração e secagem.

Segundo Kumar et al., (2010), o hidróxido de cálcio pode ser convertido a óxido de cálcio podendo ser utilizado novamente. No entanto, altas temperaturas ou o emprego de um forno de secagem a vácuo são necessários. Apesar de a cal ser relativamente barata e se produzir etanol de alta pureza, esta operação é realizado em batelada, o que encarece o processo devido à grande quantidade de energia necessária.

Outra alternativa, para se conseguir etanol com pureza elevada, é alterando a pressão operacional do sistema. Como se sabe, a concentração do etanol no azeótropo etanol-água varia com relação à pressão, sendo que, em pressões abaixo de 11,5 kPa, o etanol e a água não apresentam azeótropo (BLACK; DITSLER, 1972). Neste caso, pode-se operar com o processo de desidratação a vácuo. A separação por este método envolve um arranjo de duas colunas: a primeira que trabalha ha pressões moderadas, levando a mistura até a concentração próxima ao azeótropo, e, a segunda, que trabalha à vácuo, onde ocorre a quebra do azeótropo, separando assim, o etanol da água (BLACK; DITSLER, 1972).

A operação sob alta pressão também quebra o azeótropo, mas pode levar à decomposição térmica. O trabalho de Black (1980) mostrou que, quando o processo ocorre em baixas pressões, por exemplo, a coluna de destilação precisa de muitos estágios. O autor conclui ainda que a produção de etanol anidro não é prática, porque requer, além de alto

número de estágios, grandes relações de refluxo, coluna com diâmetro grande e requerimentos excessivos de vapor.

Como já foi mencionada anteriormente, a composição do etanol no azeótropo etanol-água varia com as mudanças de pressão. Então, usando arranjos de colunas que operem em diferentes pressões, é possível quebrar o azeótropo. Esse método é usado atualmente para obter o etanol anidro a partir de caldos de fermentação. O processo possui duas colunas em série, trabalhando a baixa pressão, porém, a pressão da segunda é maior que a da primeira (ARIFEEN, 2007).

A destilação azeotrópica também é um processo amplamente utilizado na separação de misturas binárias azeotrópicas. O exemplo clássico de destilação azeotrópica é, justamente, a produção de etanol anidro. Para produzir o etanol anidro por destilação azeotrópica, o equilíbrio de fases líquido-vapor deve ser alterado pela adição de um terceiro componente químico. O componente adicional, chamado de agente de arraste, possibilita a separação de um dos componentes da mistura em direção a um dos produtos e, além disso, forma uma mistura heterogênea que depois pode ser separada por decantação.

Neste processo, a volatilidade do componente adicionado é próximo ao dos outros componentes formando um azeótropo com um ou mais deles (GOMIS, et al, 2005). No processo, a espécie química selecionada é denominada agente de separação mássico. Esse agente adicionado deve ser recuperado por destilação, decantação, ou outro método de separação e é retornado para a posição adequada na coluna.

O sistema de destilação azeotrópica, normalmente, consiste em duas colunas (partindo de uma solução de etanol-água próxima ao ponto azeotrópico): a coluna de desidratação (coluna azeotrópica), usada para aumentar a concentração de etanol em presença do agente de separação mássico e, uma segunda coluna, para recuperação desse agente, principalmente da água.

Na coluna azeotrópica, o etanol é retirado pelo fundo (composição maior que 99% em peso), enquanto o vapor de água, solvente e pequenas quantidades de etanol, saem pelo topo. A corrente de topo da primeira coluna entra em um decantador, onde ocorre a formação de duas fases: a orgânica (etanol e o agente) e a aquosa (agente e água). A fase orgânica serve como refluxo à coluna azeotrópica, enquanto a fase aquosa é enviada à coluna de recuperação do agente de separação mássico (LUYBEN, 2006).

Quando um sal é dissolvido em solução líquida composta por dois componentes líquidos miscíveis, o sal pode afetar a atividade de algum dos componentes da mistura. Se o

sal dissolvido associa preferencialmente com as moléculas de um componente, a relação de solubilidade entre os dois componentes da mistura original é alterada (efeito chamado de “salt effect”), permitindo a separação por destilação (LLANO-RESTREPO; AGUILAR-ARIAS, 2003).

A destilação extrativa com sais dissolvidos é basicamente similar à destilação extrativa com solventes líquidos. O sal, um componente não volátil, introduzido no topo da coluna de destilação, flui para baixo ao longo da coluna, entrando em contato com o líquido em todos os estágios, desta maneira alterando as propriedades coligativas do líquido nos estágios, facilitando a separação da mistura. Pelo topo desta coluna é obtido o etanol desidratado. A corrente de sal e água é enviada a um sistema de purificação, recuperando o sal e reciclando-o à primeira coluna.

Esse método tem sido muito estudado e se mostra como uma técnica que até a atualidade emprega a menor relação de energia por massa de etanol purificado. Entretanto, este processo é composto de três colunas, uma primeira que eleva a concentração do etanol de 10% em massa, aproximadamente, até composições próximas ao azeótropo, uma segunda coluna onde ingressa o sal e uma terceira para recuperação do mesmo, o que eleva o investimento em equipamento.

Muitos Trabalhos têm demonstrado que é possível elevar a volatilidade relativa da mistura etanol-água, quando é agregada nela uma mistura de solvente (etileno-glicol) e sal (NaCl, CaCl₂, SrCl₂, AlCl₃, KNO₃, Cu(NO₃)₂, Al(CO₃)₃, KCO₂CH₃ e K₂CO₃). Na Tabela 2.1 é apresentada a volatilidade relativa das misturas formadas, onde a razão do volume da solução azeotrópica etanol + água e do agente de separação é 1.0 e a concentração de sal é 0.2 gsal/dm³ de solvente (DUAN *et al.*, 1980 e LEI *et al.*, 2003).

Tabela 2.1: Volatilidade relativa da mistura etanol/água na presença de diferentes sais.

Sal	Volatilidade relativa
Etileno-glicol + AlCl ₃	4,15
Etileno-glicol + Al(CO ₃) ₃	2,87
Etileno-glicol + K ₂ CO ₃	2,6
Etileno-glicol + SrCl ₂	2,6
Etileno-glicol + CaCl ₂	2,56
Etileno-glicol + KCO ₂ CH ₃	2,4
Etileno-glicol + Cu(NO ₃) ₂	2,35
Etileno-glicol + NaCl	2,31
Etileno-glicol + KNO ₃	1,9

Fonte: Adaptado de DUAN *et al.*, 1980 e LEI *et al.*, 2003

Esta mudança ocorre por que ocorre mudança nas propriedades coligativas das misturas e consequente mudança na temperatura de ebulição da mesma.

Em comparação com a destilação extrativa convencional, a destilação extrativa com sal dissolvido em solvente, diminui a quantidade de solvente reciclado, faz uma redução do número de estágios teóricos, levando uma redução do consumo de energia, bem como a redução do custo de equipamento.

2.11 Estudos da destilação operando em batelada

Bai et al (2005) apresentam uma nova técnica de destilação operando com refluxo total cíclico da sigla em inglês (CTR), nesta operação foram utilizados dois tanques de refluxo operando em dois ciclos, o primeiro ciclo se iniciava com o enchimento do primeiro tanque e após o enchimento, a carga era devolvida na forma de refluxo total até que se alcance a composição desejada. Após o primeiro ciclo, era iniciado o enchimento do segundo tanque, seguido da mesma metodologia no primeiro ciclo, caracterizando o segundo ciclo, ao mesmo tempo em que o líquido do primeiro tanque era drenado como produto de topo ou destilado. Ainda segundo os mesmos autores, o tempo de processo foi reduzido significativamente quando comparado com a separação da mesma mistura operando com refluxo constante.

Bai et al (2007) estudaram a destilação batelada de misturas binárias utilizando o modo de operação a refluxo total cíclico inferido pela temperatura do topo da coluna e pela temperatura intermediária da mesma. O sistema operava em regime de retirada total do produto de topo alternado ao regime de refluxo total, controlado por uma válvula eletromagnética que era acionada conforme as temperaturas (de topo e intermediária) programadas no *set point* do controlador.

Hua et al (2007), realizaram o estudo da destilação batelada extrativa de etanol-água utilizando dois refeedores em processo batelada. Os parâmetros operacionais adotados para a realização dos testes experimentais foram os mesmos utilizados em processos de destilação extrativa por batelada convencional. Os resultados obtidos para a planta piloto com dois refeedores mostraram maior facilidade no controle operacional, maior flexibilidade e maior eficiência de separação. Assim, este novo método fornece certa orientação para a aplicação industrial em processos de destilação extrativa por batelada.

Lopes e Song (2010) efetuaram a avaliação da destilação batelada operando a refluxo constante e refluxo variável, no estudo foi proposto um modelo matemático para realizar a comparação entre as operações de refluxo constante e variável em processos de destilação por batelada de uma mistura binária metanol-etanol. Os casos estudados apontaram um

funcionamento melhor com o refluxo variável, mantendo a vazão de vapor do topo da coluna constante e diminuindo a taxa de fluxo de destilado em conformidade. Embora os resultados sejam restritos às condições estudadas, a metodologia é validada para outras misturas binárias com propriedades semelhantes.

Hunter e Delmar (2012) estudaram a destilação de uma mistura binária (etanol-propanol), como um processo de retificação em batelada convencional e um processo realizado em uma coluna de extração invertida. Foram utilizados de forma cíclica para obter elevados teores de produtos a partir de um fracionamento binário. Durante a retificação, o componente mais volátil é retirado como destilado e o componente menos volátil é concentrado no retervedor, assim a taxa de destilado diminui com o tempo.

A operação descontínua cíclica possui vantagens distintas, especialmente quando se necessita de pureza elevada para ambos os componentes. Outra vantagem avaliada pelos autores foi a capacidade de fracionamento quase que total da carga inicial. Este método tem se tornado cada vez mais utilizado, principalmente quando os componentes binários possuem apenas pequenas diferenças em relação a suas volatilidades. Misturas com grandes diferenças de volatilidades relativas são facilmente separados usando uma configuração que deixa pequenas frações residuais, contendo soluções quase puras do componente mais volátil para extrair ou do componente menos volátil para retificar. Nesse caso, o tempo e energia gastos durante as transições podem neutralizar a vantagem da obtenção de elevados teores de produtos por operações cíclicas (HUNTER; DELMAR, 2012).

Zavala-Loría et al (2011) efetuaram o estudo de destilação batelada da mistura binária etanol-água para verificar a eficiência termodinâmica do processo sob refluxo constante para obter o produto com elevada concentração. Para determinar a eficiência foi desenvolvido um modelo matemático para simular a separação de misturas ideais e não ideais. Os resultados obtidos permitiram observar a relação entre o refluxo e a eficiência termodinâmica do processo. Além disso, as variáveis, tais como a pureza do produto desejado e o tempo de produção, também afetam a eficiência termodinâmica do processo. O aumento na pureza do produto requer um acréscimo na razão de refluxo. A eficiência termodinâmica média para o processo de separação de acordo com as condições apresentadas foi de 37,95%.

Jain et al (2013) avaliaram as diferentes configurações para o processos de destilação batelada, quais sejam coluna de retificação, *Stripper* e multi-vaso. Os autores identificaram as melhores condições operacionais, técnicas e econômicas para as condições estudadas. A estrutura construída para o sistema de destilação descontínua seguiu os modelos genéricos,

permitindo sua otimização. A otimização do sistema de destilação foi baseada na interação de uma programação não linear e uma programação quadrática sequencial (SQP). Três estudos de caso foram apresentados para demonstrar a aplicabilidade desta abordagem. Os resultados dos estudos de caso sugeriram um melhora significativa no desempenho do processo.

Bai et al (2010) efetuaram a modelagem dinâmica para a simulação da destilação operando em batelada com o refluxo total cíclico (CTR), no qual as mudanças no líquido retido na coluna, a vazão de líquido durante o enchimento do acumulador, e a consequente mudança no número pratos teóricos são considerados. O efeito do líquido retido no acumulador com o tempo de operação foi investigado nessa simulação. A modelagem dinâmica foi comparada com a modelagem convencional sem levar em conta a mudança na taxa de fluxo líquido. Para os períodos de enchimento do acumulador e da coluna, o número de pratos teóricos válidos era alterado quando a vazão de líquido retido na coluna decrescia. O resultado experimental mostrou que o modelo foi mais confiável e mais preciso, especialmente para a coluna com grande retenção de líquido.

2.12. O aquecimento dielétrico

O uso de energia eletromagnética para aquecimento de materiais dielétricos, começou a ganhar impulso com a patente do primeiro forno de micro-ondas (Radarrange[®]) em 1946 por Engenheiros da Raytheon Corporation, que apoiaram-se nos efeitos observados pelo Dr. Percy Spencer, que verificou a influência de ondas eletromagnéticas no aquecimento de determinados materiais como chocolate, ovo e milho de pipoca (CLARK; SUTTON, 1996; CARVALHO, 2005; SANSEVERIANO, 2002).

Este tipo de aquecimento usa energia eletromagnética e pode ser utilizado com êxito para aquecer muitos materiais dielétricos. Atualmente a utilização dessa fonte de aquecimento vem crescendo e aplicada em diversas finalidades. Dentre as aplicações destacam-se: o aquecimento de alimentos, secagem, carbonização, fabricação de biodiesel, tratamento de lixo hospitalares, processos químicos, síntese orgânicas e inorgânicas.

Nos processos térmicos convencionais, a energia é transferida ao material através dos processos de convecção, condução e radiação do calor a partir da superfície do material. Em contraste, a energia da micro-onda é entregue diretamente ao material através da interação molecular com o campo eletromagnético. Enquanto no aquecimento convencional a troca de calor se dá pela transferência de energia devido a gradientes térmicos, no aquecimento por

micro-onda, a energia térmica é resultado da conversão de energia eletromagnética (OLIVEIRA, 2007). Como as micro-ondas podem penetrar nos materiais dielétricos, o calor é gerado através do volume do material. Portanto, por não depender da difusão de calor a partir da superfície, é possível conseguir aquecimento mais rápido, uniforme e controlado (OLIVEIRA, 2011). Comparativamente ao aquecimento convencional, o aquecimento via micro-ondas possui algumas vantagens que refletem tanto na qualidade quanto na eficiência dos processos. Esta fonte de energia reduz acentuadamente o tempo de aquecimento sem a necessidade de altos gradientes de temperatura, outra vantagem é que o aquecimento por micro-ondas é seletivo, o que possibilita de maior controle de aquecimento.

Entretanto, uma desvantagem encontrada no aquecimento por micro-ondas é a dependência da permissividade com a temperatura. Essa dependência é responsável pelas variações no campo elétrico e, conseqüentemente, na quantidade de calor que é gerada dentro do objeto. Esse fenômeno pode causar efeitos térmicos não controlados tais como *thermal runaway*, que consiste no aumento exponencial da temperatura do material (CLARK, e SUTTON, 1996).

O *thermal runaway* é um aspecto muito importante no aquecimento por micro-ondas, já que, se não for controlado, pode provocar um aquecimento indiscriminado do material, com a formação de pontos de superaquecimento *hot spots*, em todo material, devido aos gradientes de temperatura no material, e não apenas aspectos positivos, como o aquecimento com taxas elevadas.

Nesse sentido, deve-se mencionar que a formação de *hot spots* pode estar relacionada a heterogeneidades composicionais da amostra e a flutuações na intensidade do campo eletromagnético na câmara, o que acarreta em heterogeneidades na sua distribuição dentro do volume do material.

A distribuição de temperatura no dielétrico é determinada pela distribuição de energia eletromagnética no mesmo, que por sua vez, é regida pela distribuição de campo elétrico. A obtenção de uma distribuição espacial e temporal de campo a qual permita um aquecimento com qualidade (uniforme, controlado, rápido) é extremamente difícil por depender da geometria e das propriedades dielétricas do material (OLIVEIRA, 2011).

Na Tabela 2.2 é apresentado um comparativo do aquecimento convencional com o aquecimento via micro-ondas.

Tabela 2.2: Comparação do aquecimento via micro-ondas e convencional

Propriedade	Aquecimento via micro-ondas	Aquecimento convencional
Velocidade	Rápido	Lento
Modo de transferência	Acoplamento energético	Condução/convecção
Mecanismo	Acoplamento a nível molecular	Aquecimento superficial
Propagação	Volumétrica	Superficial
Seletividade	Seletivo	Não seletivo
Instalações	Reduzida	Elevada

Fonte: Adaptado de FORTUNY et al., 2008

O aquecimento por micro-ondas é também denominado de aquecimento dielétrico, por sua vez ocorre através de dois principais mecanismos para a transformação de energia eletromagnética em calor. O primeiro deles é chamado rotação de dipolo, e relaciona-se com o alinhamento das moléculas (que tem dipolos permanentes ou induzidos) com o campo elétrico aplicado. As moléculas polares quando irradiadas de micro-ondas tendem a se reorientarem de acordo com a mudança rápida do campo. Quando se aplica uma irradiação de micro-ondas a um material, as componentes elétricas e magnéticas mudam rapidamente ($\sim 2.4 \times 10^9$ por segundo a uma frequência de 2.45 GHz) e as moléculas não podem responder rapidamente, mudando de direção, o que eleva a fricção e tem como consequência o aquecimento (GALEMA, 1997).

O segundo mecanismo é chamado de condução iônica, neste, o calor é gerado através de perdas por fricção, que acontecem através da migração de íons dissolvidos sob a ação de um campo eletromagnético. Estas perdas dependem do tamanho, carga, condutividade dos íons dissolvidos e interação destes últimos com o solvente. Quanto mais concentrada é a solução, maior é o número de colisões e maior é o aquecimento (SANSEVERINO, 2001).

Para Clark e Sutton (1996); Jones (2002) e Al-Harabsheh (2004) a absorção da micro-onda depende, assim, da constante dielétrica (ϵ') da substância (grau de polarização) e do seu tempo de relaxação. De acordo com a capacidade de dissipação de energia das micro-ondas os materiais se classificam em:

- a) Transparentes ou materiais com baixa perda em que não ocorre mudança significativa com o material após a interação com a micro-onda;

- b) Condutor que reflete completamente as micro-ondas sem absorção nenhuma;
- c) Absorvente ou material com alta perda, o qual absorve as micro-ondas e dissipa a energia eletromagnética absorvida em calor, dependendo do valor do fator de perda dielétrica (ϵ'').

A Figura 2.30 ilustra o que foi descrito, a classificação dos tipos de absorção das micro-ondas.

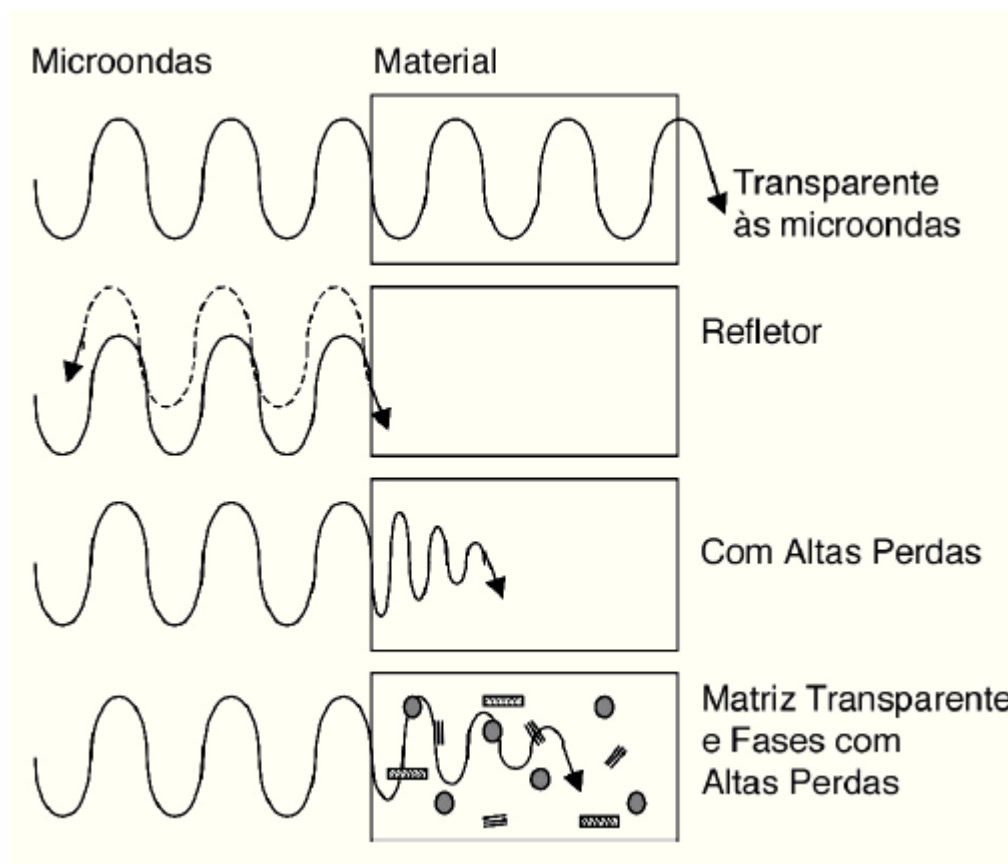


Figura 2.30: Interação das micro-ondas com os materiais (SUTTON, 1989).

Diferentemente do aquecimento tradicional, a magnitude do aquecimento no caso das micro-ondas depende das características dielétricas das substâncias. No processo de aquecimento convencional, a energia é transferida para o material, por transmissão, condução e radiação de calor, a partir das superfícies do material. Em contraste, a energia no aquecimento por micro-ondas é liberada diretamente dos materiais, por interação molecular com o campo eletromagnético (METAXAS; MERIDITH, 1993).

Em geral, substâncias polares interagem mais eficientemente com as micro-ondas, enquanto que substâncias menos polares ou substâncias com momento de dipolo nulo interagem menos.

No aquecimento por micro-ondas o objetivo é a conversão da energia eletromagnética contida nos campos da micro-onda em calor no material dielétrico que vai ser aquecido.

Na faixa de frequência ISM (Instrumental, Scientific and Medical), 400 MHz a 5.8 GHz, encontra-se parte da faixa de frequência associada à micro-onda. Na faixa de frequência ISM existem dois mecanismos físicos preponderantes que possibilitam a conversão da energia da micro-onda em energia térmica (METAXAS; MERIDITH, 1993; MCCONNELL, 1999).

A condutividade elétrica é responsável por um desses mecanismos. A conversão da energia pela condutividade é mais significativa em frequências mais baixas da micro-onda (abaixo de 896 MHz). A conversão é devido à presença de correntes condutivas que fluem dentro do material e que por efeito Joule geram calor. Essa corrente é formada devido aos íons constituintes do material (ou alguma carga livre presente) e a presença do campo elétrico da micro-onda. A densidade de potência associada é:

$$p_c = \frac{\sigma |E|^2}{2} \quad (2.21)$$

Sendo σ é a condutividade elétrica do material dielétrico, $|E|$ é o módulo do campo elétrico da micro-onda.

Em frequências mais elevadas, encontra-se a segunda forma de conversão da energia. A conversão é devido à reorientação de dipolos elétricos presentes no material. Esses interagem com o campo eletromagnético da micro-onda e possibilitam a conversão da energia.

Os dipolos aparecem devido à estrutura molecular do material. Esses dipolos, quando na presença de um campo elétrico, sofrem uma força capaz de fazê-los reorientar suas posições. O consequente movimento dos dipolos é que causa a conversão de energia. A densidade de potência que quantifica essa conversão de energia é:

$$p_d = \frac{\omega \epsilon'' |E|^2}{2} \quad (2.22)$$

Em que ω é a frequência angular e ϵ'' é a parte imaginária da permissividade, também conhecida como fator de perda dielétrica.

Os fenômenos básicos envolvidos no aquecimento por micro-ondas são: o acoplamento da energia de um campo eletromagnético pelo produto e a atenuação da absorção da energia dentro do mesmo. As características do aquecimento de material, por sua vez, estão relacionadas não somente com as suas propriedades dielétricas, como também às propriedades de transmissão peculiares aos processos de aquecimento dielétrico e às propriedades térmicas e de transporte que afetam as transferências de calor e massa. Já a absorção volumétrica de potência (p_v) é proporcional à frequência (f), ao fator de perdas dielétricas (ϵ'') e ao campo elétrico local (E):

$$p_v = \sigma |E|^2 = 2\pi f \epsilon'' |E|^2 \quad (2.23)$$

Num material irradiado com micro-ondas, a expressão de conservação da energia é:

$$q + q' = \frac{dU}{dt} \quad (2.24)$$

sendo q é a taxa líquida de transferência de calor através das fronteiras do material, q' é a taxa de calor produzido no interior do material (devido à conversão de energia da micro-onda) e U é a energia interna do material. A Equação 2.24 pode ser escrita na forma diferencial na seguinte maneira:

$$\nabla \cdot (k \nabla T) + \frac{1}{2} \omega \epsilon_0 \epsilon'' |E|^2 = \rho c_p \frac{\partial T}{\partial t} \quad (2.25)$$

sendo k é a condutividade térmica, ρ é a densidade volumétrica e c_p o calor específico do material.

A Equação 2.25 é expressa considerando que: (i) a taxa líquida de transferência de calor por condução através das faces de um elemento infinitesimal é dada pela lei de Fourier; (ii) que a taxa de variação da energia interna do elemento é igual ao produto da densidade volumétrica do material, pelo calor específico e pela taxa de aumento da temperatura; (iii) a taxa de calor gerado dentro do elemento é dada pela densidade de potência eletromagnética.

A taxa de elevação de temperatura do material, no aquecimento por micro-ondas, é geralmente descrita pela relação:

$$\frac{dT}{dt} = \frac{p_v}{\rho c_p} \quad (2.26)$$

sendo:

T = temperatura do material no tempo t , em K;

c_p = calor específico (J/ kg K);

ρ = densidade (kg/m³).

O conhecimento das propriedades dielétricas, como a constante dielétrica (ϵ') e o fator de perda dielétrica (ϵ''), bem como suas relações em substâncias líquidas são essenciais para que seja estabelecida a quantidade de energia eletromagnética, na faixa de Rádio Frequência – RF (micro-ondas) necessária ao aquecimento dielétrico (PROSETYA, 1991).

Os materiais dielétricos apresentam baixa corrente de condução quando determinado campo elétrico externo é aplicado. Assim, as moléculas e átomos desses materiais apresentam um movimento dipolar que gera fricção, dissipando energia na forma de calor (PEYRE, 1997). Já as propriedades dielétricas, que variam com a frequência aplicada, desempenham uma função importante para o aquecimento eficiente dessas substâncias.

Entretanto, a transferência de calor no aquecimento por micro-ondas possui difícil predição. Isto se deve às variações não lineares das propriedades dos materiais com a temperatura e composição, como foi observado nos estudos de (CAMPAÑONE; ZARITZKY, 2005).

Essas variações podem provocar instabilidades térmicas nos mesmos, os chamados *hot spots* (Ahmed, 2007). Alguns estudos prévios indicam os valores de (ϵ') (ϵ'') para o etanol e a água puros (ZHEN; KONG-SHUANG, 2007). Porém, é necessário determinar tais propriedades para o caso de misturas dessas substâncias, uma vez que estas informações são importantes para o estudo do aquecimento das mesmas por micro-ondas.

Gadani et. al (2012) associam melhorias significativas nas propriedades dielétricas na água com a adição de sais. Os mesmos autores apresentam resultados que indicam a maior conversão de energia eletromagnética em calor, quando do aumento da concentração de cloreto de sódio em soluções aquosas.

A transformação de energia eletromagnética em calor utilizando micro-ondas ocorre através de dois principais mecanismos: rotação de dipolo e condução iônica. O primeiro relaciona-se com o alinhamento das moléculas com o campo elétrico aplicado. No segundo, o calor produzido deve-se às perdas por fricção que acontecem, devido a migração de íons dissolvidos sob atuação de um campo eletromagnético (KOSKINIEMI, et al, 2013).

O aquecimento por RF (micro-ondas) é um dos métodos mais interessantes para aquecimento de materiais com características dielétricas favoráveis. Ao contrário de outras fontes de calor, nas quais o calor é aplicado externamente à superfície do material, a irradiação de micro-ondas aquece todo volume do material (GEEDIPALLI, et al, 2007).

Este tipo de aquecimento tem várias vantagens sobre métodos convencionais, tais como a minimização dos tempos de aquecimento e a distribuição uniforme de temperatura no material como apresentou (OLIVEIRA; FRANCA, 2002).

Sun, et. al. (2007) referem que estas características podem oferecer melhorias na qualidade dos produtos para vários campos da indústria: esterilização de materiais, tratamento esgotos, pirólise (carbonização), secagem, pasteurização entre outras.

Autores como Metaxas e Meridith (1993), Meridith (1998), Chungen Yin (2012), Maskan (2000) e Drouzas e Shubert (1996) efetuaram estudos práticos sobre processamento com a utilização de micro-ondas, como pasteurização de sucos, processos de secagem, preparação de amostras entre outros.

A Comissão Federal de Comunicação dos Estados Unidos - FCC define as frequências de 0,915 GHz e 2,45 GHz para os propósitos de aquecimento industrial por micro-ondas. Porém, faixas de frequência de 0,9 a 18 GHz já são utilizadas em alguns sistemas de aquecimento por micro-ondas (BOOTY, 1994).

O aquecimento por micro-ondas ou dielétrico é dependente das características do material, as principais características, são as propriedades dielétricas do mesmo. Quando duas placas metálicas paralelas a uma dada distância e, entre elas, exista vácuo, haverá uma capacitância entre elas. Se em lugar do vácuo for colocado um material qualquer, ter-se-á uma nova capacitância.

A relação entre as duas capacitâncias é chamada de permissividade do material (κ), dada pela Equação de Debye:

$$\kappa = \frac{\epsilon}{\epsilon_0} = \epsilon' - i\epsilon'' \quad (2.27)$$

em que ϵ' é a parte real, ϵ'' a imaginária, $\epsilon_0 = \frac{1}{36\pi} \times 10^{-9}$ F/m e $i = \sqrt{-1}$.

A separação das partes real e imaginária na equação de Debye permite estabelecer as seguintes expressões para ϵ' e ϵ'' :

$$\epsilon' = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (2.28)$$

$$\varepsilon'' = \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2} \quad (2.29)$$

sendo ε_∞ e ε_s , respectivamente, as permissividades do material para frequências de radiação muito altas ($\gg \tau^{-1}$) e extremamente baixas ($\ll \tau^{-1}$), e τ é o tempo de relaxação (METAXAS; MERIDITH, 1993).

O fator de perda dielétrica (ε'') mede a eficiência da conversão de energia eletromagnética em calor. A constante dielétrica (ε') da substância é uma medida que indica o seu grau de polaridade. Se um material possui maior valor de constante dielétrica, então maior quantidade de energia pode ser nela armazenada (ZHU, et al, 2007).

Já a razão $\varepsilon''/\varepsilon'$, numericamente igual à $\tan\delta$, sendo chamada de fator de dissipação Equação 2.28, indicando a habilidade de uma amostra converter radiação eletromagnética em calor. De acordo com Kingston (1997), quanto maior seu valor, melhor a capacidade de determinada substância ser aquecida por micro-ondas.

$$\tan \delta = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} \quad (2.30)$$

Desde que a energia eletromagnética penetre no material dielétrico, ocorre a transformação em calor por um conjunto de mecanismos em escala molecular e atômica, entre os quais se sobressaem a condução iônica e a rotação dipolar.

Um material dielétrico pode ser definido como aquele que interage com um campo elétrico, porque contém portadores de cargas que podem ser deslocados. Como todos os materiais, um material dielétrico compõe-se de um núcleo atômico positivo envolto por uma nuvem eletrônica negativa. Assim, quando um campo elétrico externo é aplicado, os elétrons são levemente deslocados com respeito ao núcleo e então momentos dipolos são induzidos, causando o fenômeno conhecido como polarização eletrônica dos materiais. Em materiais dielétricos, as cargas locais se movem em resposta a um campo elétrico aplicado.

Os materiais apresentam carga livre e carga ligada e o movimento das cargas ligadas resulta em polarização das mesmas. A polarização de cargas elétricas, na qual o movimento translacional é restrito, ou a rotação molecular, na qual o movimento rotacional é restrito, resultam em um retardo entre o campo elétrico e a polarização. O vetor polarização retarda em relação ao campo elétrico aplicado, fazendo com que a corrente resultante tenha um componente em fase com o campo elétrico aplicado, resultando na dissipação de potência dentro do material. Esse tempo de retardo é conhecido como tempo de relaxação e ocorre por

causa da dissipação de energia na forma de energia térmica no material (JONES, 1986; THOSTENSON; CHOU, 1999).

As propriedades dielétricas são dependentes da frequência do campo aplicado, da temperatura, da composição e da estrutura do material. Portanto, no caso de alimentos, essa propriedade é fortemente afetada pelo teor de água e pela estrutura do material, como porosidade e volume dos poros. A absorção preferencial das micro-ondas, pelas moléculas de água, promove um aquecimento focalizado, o que torna a aplicação dessa fonte de energia interessante em processo de secagem, por exemplo.

Waraporn e Cha-Um (2009) referem que um material é denominado *dielétrico* se tem capacidade de armazenar energia quando um campo elétrico externo é nele aplicado. Tais materiais oferecem resistência à passagem de corrente elétrica, mas possuem a capacidade de absorver e armazenar energia elétrica, devido ao deslocamento de cargas (polarização), sob o efeito de um campo elétrico presente.

As propriedades dielétricas dos materiais são frequentemente dependentes da temperatura. Portanto, devem ser conhecidas em uma gama de temperaturas experimentais desejadas, para permitir a previsão do comportamento do aquecimento dielétrico. Outro conceito importante no aquecimento dielétrico é conhecido como a profundidade de penetração d_p . Esta propriedade define a distância em que uma onda eletromagnética incidente pode penetrar sob a superfície de um material.

Conforme as micro-ondas penetram e se propagam dentro do material, há uma atenuação do campo elétrico. Essa atenuação do campo é descrita pela distância a partir da superfície onde o campo elétrico é reduzido a aproximadamente 1/3 do seu valor inicial, ou seja, é definida como a distância na qual 63% da potência de micro-ondas aplicada é absorvida e está associada com as propriedades dielétricas do material e com o comprimento de onda da radiação incidente no espaço vazio (λ_0) do campo eletromagnético aplicado de acordo com a equação:

$$d_p = \frac{\lambda_0}{2\sqrt{2\pi} \sqrt{\epsilon' \left[\sqrt{1 + \left(\frac{\epsilon''}{\epsilon'} \right)^2} - 1 \right]}} \quad (2.31)$$

O conhecimento das propriedades dielétricas dos materiais se faz necessário quando se deseja efetuar o estudo do aquecimento por RF (micro-ondas) deste mesmo material,

conduzindo à melhor condição operacional e, conseqüentemente, ao melhor aproveitamento energético.

Por se tratar de um assunto inédito quanto à aplicação, a destilação por micro-ondas não possui muitos trabalhos publicados na literatura, porém, muitos foram publicados em cada assunto isoladamente, destilação e aquecimento dielétrico. Grande parte destes trabalhos estão voltados para a modelagem e simulação e, outra parte focada em trabalhos experimentais, seja para validação de modelos matemáticos ou para configuração e dimensionamento de novos equipamentos.

A revisão bibliográfica apresentada neste capítulo contempla os principais trabalhos para a evolução desta tese de doutorado e que, por sua vez, são importantíssimos, devido a sua significativa contribuição aos estudos de destilação e de aquecimento via micro-ondas.

A utilização de micro-ondas soluciona alguns dos problemas enfrentados nos processos de aquecimento convencional. Neste último, a transferência de calor ocorre por meio da condução de energia da superfície do material para o seu interior. Por outro lado, as micro-ondas, por meio da fricção intermolecular causada principalmente por rotação dipolar de moléculas polares, geram calor internamente ao material. Dessa forma, proporciona gradiente de calor mais acentuado em locais distintos no volume material de aquecimento e temperatura mais uniforme através de todo o volume material (METAXAS; MEREDITH, 1991).

A secagem por micro-ondas é rápida, mais uniforme (em termos da absorção diferenciada pelas regiões mais úmidas) e eficiente energeticamente, em comparação ao processo convencional; a remoção de umidade é acelerada. Há de se levar em consideração também que, quando da utilização do processamento por micro-ondas em comparação ao processo convencional de secagem, para a mesma eficiência energética, é suficiente que apenas 20 a 35% do espaço físico sejam destinados a equipamentos (METAXAS; MEREDITH, 1991; MARSAIOLI, 1991; MASKAN, 2000).

Experimentos que envolvem o aquecimento de líquidos orgânicos ou inflamáveis por micro-ondas, requerem cuidados especiais, pois sempre existem riscos de explosões e incêndios uma vez que no interior de células micro-ondas, arco voltaico (faísca) pode surgir devido ao mau aterramento do equipamento que geralmente é de metal. O principal cuidado é efetuar o bom aterramento de todo do sistema para evitar o aparecimento dos arcos voltaicos.

CAPÍTULO III

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA/ FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA - PARTE II

Neste capítulo é apresentada a fundamentação teórica, que disponibiliza as ferramentas necessárias ao desenvolvimento desta tese, que conta com o apoio da revisão bibliográfica efetuada no capítulo anterior. São apresentados e comentados alguns modelos de equilíbrio termodinâmicos utilizados no processo de destilação e quais as influências no equilíbrio em se considerar a presença de eletrólitos na mistura. Apresenta-se ainda neste capítulo, a fundamentação para determinação da eficiência global e de estágio no processo de destilação operando em batelada.

3.1. Termodinâmica do equilíbrio

Termodinamicamente, o equilíbrio das soluções pode ser definido como uma condição estável onde não são observadas mudanças no sistema durante um determinado intervalo de tempo. Partindo desse pressuposto, todo sistema fechado em um tempo infinito pode atingir um estado de equilíbrio. Nessa condição, não são observadas mudanças nas propriedades macroscópicas do sistema. Contudo, ainda existem mudanças microscópicas, como transferência de massa. Todavia, as taxas líquidas de mudança são nulas. A condição necessária e suficiente para que um sistema esteja em seu estado de equilíbrio é que a energia de *Gibbs* seja mínima (SMITH, VAN NESS e ABBOTT, 2007).

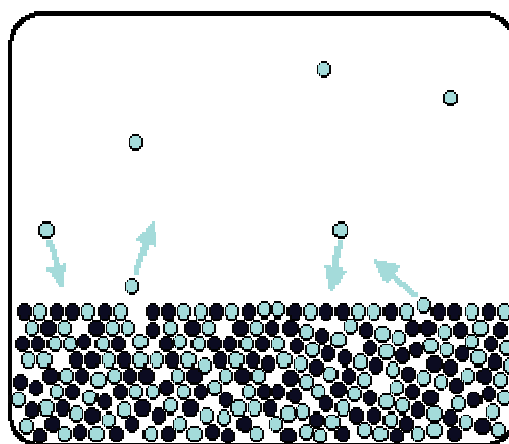


Figura 3.1: Representação de um sistema fechado

Considerando um sistema fechado com duas fases fluidas, como o representado na Figura 9, sabe-se da termodinâmica que a variação da energia livre de *Gibbs* de cada fase (a vapor e b líquida) é dada pelas Equações 3.1 e 3.2:

$$d(nG)^a = (nV)^a dP - (nS)^a dT + \sum_{i=1}^{NC} \mu_i^a dn_i^a \quad (3.1)$$

$$d(nG)^b = (nV)^b dP - (nS)^b dT + \sum_{i=1}^{NC} \mu_i^b dn_i^b \quad (3.2)$$

sendo:

n é o número de mols;

S é a entropia molar;

V é o volume molar;

μ_i é o potencial químico do componente i ;

NC é o número de componentes presentes na fase a ou b .

A variação total na energia de *Gibbs* do sistema é obtida pela soma das Equações 3.1 e 3.2, que originará a Equação 3.3:

$$d(nG) = (nV)dP - (nS)dT + \sum_{i=1}^{NC} \mu_i^a dn_i^a + \sum_{i=1}^{NC} \mu_i^b dn_i^b \quad (3.3)$$

Ao considerar o sistema fechado, segundo SMITH, VAN NESS e ABBOTT (2007) tem-se a Equação 3.4:

$$d(nG) = (nV)dP - (nS)dT \quad (3.4)$$

Com essa consideração, admite-se que:

$$\sum_{i=1}^{NC} \mu_i^a dn_i^a + \sum_{i=1}^{NC} \mu_i^b dn_i^b = 0 \quad (3.5)$$

Como ocorre transferência de massa apenas entre as fases, as variações de dn_i^a e dn_i^b , apresentam uma identidade representada pela Equação 3.6:

$$dn_i^a = -dn_i^b \quad (3.6)$$

Ao substituir 3.6 em 3.5, tem-se:

$$\sum_{i=1}^{NC} (\mu_i^a - \mu_i^b) dn_i^a = 0 \quad (3.7)$$

Sabe-se que $dn_i^a \neq 0$, assim a equação 3.7 pode ser escrita:

$$\mu_i^a = \mu_i^b \quad (3.8)$$

A igualdade dos potenciais químicos é uma condição para que ocorra o equilíbrio, de acordo com SMITH, et al (2007). Esse potencial fornece o critério fundamental para o equilíbrio de fases, inclusive em sistemas onde ocorrem reações químicas. Sua utilização em previsões de equilíbrio é muito dificultada, pois esta propriedade é definida em relação à energia interna e entropia, que não apresentam valores absolutos conhecidos. Outra dificuldade apresentada em sua utilização é que, quando a pressão ou a composição tendem a zero, o potencial químico tende a menos infinito. Do exposto, o potencial químico deve ser substituído por uma variável a que se correlacione, sendo a mais conveniente, a fugacidade (f_i). Esta variável possui unidade de pressão e sua criação vem da expressão do potencial químico para sistemas de gases ideais, Equação 3.9:

$$d\mu_i = RTd(\ln P_i) \quad (3.9)$$

Sendo:

R a constante universal dos gases;

P_i é a pressão parcial do componente i.

Substituindo a pressão parcial pela fugacidade, chega-se à Equação 3.10:

$$d\mu_i = RTd(\ln f_i) \quad (3.10)$$

Integrando à Equação 3.10, considerando a temperatura constante, obtém-se a Equação 19:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln \frac{f_i}{f_i^0} \quad (3.11)$$

Sendo:

μ_i^0 , o potencial químico da espécie i em um estado de referência arbitrário;

f_i^0 , a fugacidade da espécie i em um estado de referência arbitrário.

Considerando a fase gasosa a baixas pressões, o comportamento dessa fase se aproxima do comportamento ideal (fugacidade igual à pressão parcial). Assim, a fugacidade de referência pode ser dada pela fugacidade do componente puro na pressão de 1 atm e na mesma temperatura do sistema, ou seja, $f_i^0 = 1$, e a fugacidade real do componente i será dada diretamente pela pressão parcial desse componente. Na fase líquida, ao recorrer ao modelo de idealidade, ter-se-á uma solução ideal. Deste modo, a fugacidade de um componente i na fase líquida será dada pela Equação 3.12:

$$f_i^l = x_i \gamma_i f_i^0 \quad (3.12)$$

Sendo:

γ_i é coeficiente de atividade do componente i .

Substituindo 3.12 em 3.11, tem-se:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln x_i \gamma_i \quad (3.13)$$

Para que sejam possíveis os cálculos do coeficiente de atividade é necessário considerar o conceito de propriedades em excesso, que surgem a partir da solução ideal.

3.1.1. Propriedades em Excesso

Quando se opta por representar a idealidade da fase líquida através da solução ideal, o cálculo do desvio da solução real para a ideal é dado pela propriedade em excesso M^{exc} , a partir da Equação 3.14:

$$M^{exc} = M^{real} - M^{ideal} \quad (3.14)$$

Sendo:

M^{real} uma propriedade real;

M^{ideal} uma propriedade ideal.

A solução ideal tem propriedades similares aos gases ideais. Deve-se considerar que o conceito de propriedades em excesso só tem significado para misturas. A energia de *Gibbs* em excesso (G^{exc}) é de particular interesse para a termodinâmica de soluções. Com ela, é possível calcular o desvio do comportamento de solução ideal (γ_i), a partir da Equação 3.15:

$$\ln \gamma_i = \left(\frac{\partial \left(\frac{nG^{exc}}{RT} \right)}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_i \neq j} \quad (3.15)$$

Como a representação da energia livre de *Gibbs* em excesso não é uma estimativa trivial, faz-se necessário sua previsão com o auxílio de modelos, até mesmo para sistemas sem a presença de eletrólitos. PRAUSNITZ *et al.* (1999) elucida que muitas equações são propostas para relacionar o coeficiente de atividade com a fração molar. Os modelos: Wilson, NRTL, UNIQUAC e UNIFAC são os modelos largamente utilizados.

3.2. O modelo UNIQUAC

Uma melhoria do modelo NRTL foi realizada por Renon e Prausnitz (1968). Ela apresentou uma equação mais adequada para modelar a entalpia de excesso H^{exc} do que G^{exc} . Buscando um modelo que descrevesse melhor a energia G^{exc} , Abrams e Prausnitz (1975) derivaram um modelo no qual modificaram a teoria *quasi*-química, levando em

consideração a composição local e as diferenças de tamanho dos componentes da mistura. Este modelo recebeu o nome de *Universal Quasi-Chemical Theory* que é abreviado como UNIQUAC. Nele, o cálculo da G^{exc} é constituído por duas contribuições, como apresentado pela Equação 3.16.

$$\frac{G^{exc}}{RT} = \left(\frac{G^{exc}}{RT} \right)_{comb} + \left(\frac{G^{exc}}{RT} \right)_{res} \quad (3.16)$$

A parte combinatorial, subscrito *comb*, descreve a contribuição predominantemente entrópica. Para seu cálculo, são necessários apenas as composições e parâmetros de área e volume das moléculas puras. Seu equacionamento é dado pela Equação 3.17.

$$\left(\frac{G^{exc}}{RT} \right)_{comb} = \sum_i^{NC} x_i \ln \frac{\Phi_i}{x_i} + \frac{Z}{2} \sum_i^{NC} q_i x_i \ln \frac{\theta_i}{\Phi_i} \quad (3.17)$$

sendo:

Z o número de coordenadas;

$$\Phi_i = \frac{r_i x_i}{\sum_{j=1}^{NC} r_j x_j} \quad \text{Fração de volume do componente } i.$$

$$\theta_i = \frac{q_i x_i}{\sum_{j=1}^{NC} q_j x_j} \quad \text{Fração de área do componente } i.$$

Os parâmetros de volume (r) e área (q) são parâmetros que normalmente não são estimados. Seus valores são obtidos por dados experimentais ou gerados por métodos de contribuição de grupos.

A segunda parcela da Equação 3.16 representa a contribuição residual Equação 3.18. A parcela residual, objetiva modelar as forças intermoleculares de curto alcance, responsáveis pela entalpia de mistura. Para seu cálculo, devem ser estimados parâmetros binários de energia de interação, os quais são estimados por base dados de equilíbrio, como apresentadas por Smith et. al. (2007) e Prausnitz (1999).

$$\left(\frac{G^{exc}}{RT}\right)_{res} = -\sum_{i=1}^{NC} q_i x_i \ln \left(\sum_{j=1}^{NC} \theta_j \tau_{ji} \right) \quad (3.18)$$

O parâmetro τ_{ij} é definido pela equação 3.19.

$$\tau_{ij} = \exp \left(\frac{-a_{ij}}{RT} \right) \quad (3.19)$$

$$a_{ij} = u_{ij} - u_{jj} \quad (3.20)$$

sendo

u_{ij} a energia de interação entre o componente i e j .

Com o modelo de G^{exc} definido é possível calcular o coeficiente de atividade, cujo logaritmo é dado, também, pela soma das contribuições combinatorial e residual Equação 3.21.

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^{comb} + \ln \gamma_i^{res} \quad (3.21)$$

Em que:

$$\ln \gamma_i^{comb} = \ln \left(\frac{\Phi_i}{x_i} \right) + 1 - \frac{\Phi_i}{x_i} - \frac{Z}{2} q_i \left[\ln \left(\frac{\Phi_i}{\theta_i} \right) + 1 - \frac{\Phi_i}{\theta_i} \right] \quad (3.22)$$

$$\ln \gamma_i^{res} = q_i \left[1 - \ln \left(\sum_{j=1}^{NC} \theta_j \tau_{ij} \right) - \sum_{k=1}^{NC} \frac{\theta_j \tau_{ik}}{\sum_{l=1}^{NC} \theta_k \tau_{lk}} \right] \quad (3.23)$$

Para Prausnitz et al., (1999) a equação UNIQUAC é aplicável a uma larga variedade de mistura (não eletrolíticas), contendo fluidos polares e apolares como hidrocarbonetos,

álcoois, nitrilas, cetonas, aldeídos, ácidos orgânicos, água, entre outros. Esse modelo foi estendido para prever o equilíbrio, utilizando o conceito da contribuição de grupos, gerando-se o modelo UNIFAC.

3.3. Modelos termodinâmicos para sistemas eletrolíticos

Os modelos anteriormente apresentados são muito úteis para descrever sistemas que são comumente utilizados na engenharia química. Entretanto, sais, ácidos e bases inorgânicas, quando dissolvidos em sistemas adequados, apresentam comportamento completamente diferente das soluções supracitadas como mencionado por Pilla (1980).

- 1) Estas soluções conduzem corrente elétrica em maior ou menor grau. Por este motivo, estas substâncias receberam o nome de eletrólitos;
- 2) Soluções eletrolíticas apresentam propriedade osmótica com valor mais acentuado do que sistemas não eletrolíticos para uma mesma concentração de solução, com possibilidade destas soluções dissociarem algumas de suas espécies químicas.

O fato de essas soluções apresentarem um comportamento distinto das soluções tradicionais, tais sistemas não podem ser explicados pelas teorias já apresentadas, sendo necessária uma contribuição no estudo termodinâmico das soluções para representação apropriada deste comportamento. Como destacado por PRAUSNITZ *et al.* (1999), é um equívoco comum acreditar que esta extensão é apenas detalhe, muito simples de ser realizada.

Prausnitz *et al.*, (1999) e Pessoa (2006) apresentam a necessidade de incluir conceitos e restrições que não estão presentes em sistemas não eletrolíticos, como por exemplo, a eletroneutralidade.

Prausnitz *et al.*, (1999) e Pessoa (2006) observaram na literatura a existência de muitos estudos teóricos e experimentais de soluções com eletrólitos e que eles são artigos difíceis de compreensão, uma vez que os autores não muito claros em suas definições ou até mesmo por não existir uma notação padrão para esses sistemas.

3.3.1. O Modelo de Debye-Hückel

Um dos modelos mais representativos para a previsão do equilíbrio termodinâmico de soluções, contendo eletrólitos, é o modelo de Debye-Hückel.

Pessoa (2006) e Pilla (1980) citam que, em 1923, Peter Debye e Erich Hückel desenvolveram uma teoria na qual admitiram que, devido às interações eletrostáticas, cada íon disperso na solução ocupava o centro de uma “atmosfera” iônica cuja carga líquida era igual e oposta à do íon central. Isto realmente é observado, uma vez que os íons de carga oposta são atraídos e os de mesma carga, repelidos, gerando um aprisionamento do íon central numa “atmosfera” de carga oposta, cuja densidade elétrica diminui do centro para a extremidade.

Logo, a distribuição dos íons em solução não é caótica, conforme o postulado de Arrhenius. Debye e Hückel demonstraram que as interações do íon central com sua nuvem determinam as suas propriedades. Entretanto, a nuvem iônica é caracterizada pelas valências dos íons em solução, pela concentração dos íons, pela temperatura e pela constante dielétrica do meio ao menos quando a solução é diluída. Em soluções mais concentradas, surgem outros efeitos afetando tanto a nuvem quanto a interação íon-íon.

A partir da Lei de *Poisson* (da Eletrostática), Debye e Hückel desenvolveram uma teoria onde trataram os íons como cargas pontuais em solução. Os mesmos autores postularam, também, que a distribuição de íons ao redor de um íon central seria dada pela equação de Boltzmann.

Do exposto, o modelo de Debye-Hückel pode ser assim descrito:

$$\ln \gamma_i = -Az_i^2 \sqrt{I} \quad (3.24)$$

Em que:

$$I = \frac{1}{2} \sum_i m_i z_i^2 \quad (3.25)$$

$$A = \frac{1,327757 \times 10^5 d_s^{1/2}}{(\epsilon_r T)^{3/2}} \quad (3.26)$$

sendo: I a força iônica e A o parâmetro que agrupa constantes universais e as propriedades do solvente.

ε_r é a constante dielétrica do meio, T é a temperatura, e d_s é a massa específica da solução. A Equação 3.24 é chamada de lei limite de Debye, pois reproduz o comportamento do coeficiente de atividade de eletrólitos e recebe este nome porque retrata o comportamento dos eletrólitos em soluções diluídas.

Pilla (1980) e Pessoa (2006) citam que o modelo de Debye, foi modificado para se aplicar a soluções de maior concentração. Para isso, foi levado em conta o efeito do centro rígido do eletrólito, introduzido uma nova constante B , que é dependente da temperatura e da constante dielétrica do solvente, conforme Equação 3.27.

$$\ln \gamma_i = \frac{-Az_i^2 \sqrt{I}}{1 + B\sqrt{I}} \quad (3.27)$$

Em que B é apresentado pela Equação 3.28.

$$B = \frac{6,359696 d_s^{1/2}}{(\varepsilon_r T)^{3/2}} \quad (3.28)$$

A constante dielétrica ε_r do meio é obtida dos valores dos solventes puros ε_n . A regra empírica de mistura de Oster's, para misturas aquosas binárias (água é o solvente 1) pode aproximar-se a:

$$\varepsilon_r = \varepsilon_1 + \left[\frac{(\varepsilon_2 - 1)(2\varepsilon_2 - 1)}{(2\varepsilon_2 - (\varepsilon_1 - 1))} \right] \cdot x_2' \cdot \frac{V_2}{V} \quad (3.29)$$

Onde o volume molar da mistura V é calculado dos volumes molares dos solventes V_1 e V_2 como:

$$V = x_1' \cdot V_1 + x_2' \cdot V_2 \quad (3.30)$$

A lei de Debye se mostra uma importante teoria de sistemas com eletrólitos, sendo a base para os principais modelos de longo alcance. Existem também na literatura outras formas

para o tratamento de sistemas eletrolíticos. Destacam-se a utilização de equações de estado tipo *CPA* (*Cubic Plus Association*) e o modelo *MAS* (*Mean Spherical Approximation*), desenvolvido a partir da Mecânica Estatística para descrever interações entre espécies carregadas em solução (DA PAIXÃO, 2010).

Neste trabalho será considerado o modelo UNIFAC modificado para eletrólitos, que considera as contribuições do modelo de Debye-Hückel.

3.4. ELV do sistema etanol-água-cloreto de sódio

Para uma correta representação do comportamento termodinâmico de uma mistura solvente(s)-eletrólito(s), faz-se necessário compreender as interações intermoleculares nessas soluções. Neste estudo, são consideradas as forças intermoleculares, que possuem papel muito importante na dedução dos modelos termodinâmicos para mistura solvente(s)-eletrólito(s).

3.4.1. Forças Intermoleculares

De acordo com a terceira de lei de Newton, pode-se afirmar que a interação entre duas moléculas quaisquer A e B, por exemplo, de uma amostra gasosa dá origem a duas forças, uma em que A exerce sobre B e outra em que B exerce sobre A. Estas forças têm mesmo módulo, mesma direção e sentidos opostos, e podem ser atrativa, Figura 3.2(a) ou repulsiva Figura 3.2(b).

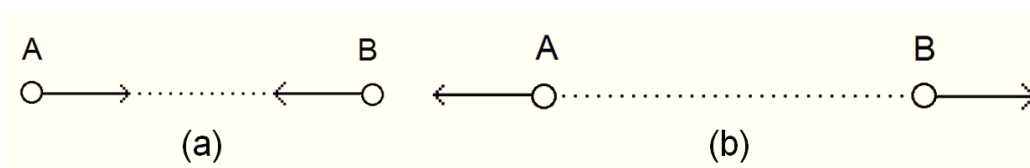


Figura 3.2: Forças de intermoleculares (a) atrativas e (b) repulsivas

Para o melhor entendimento da interação entre moléculas é muito importante identificar as características físico-químicas destas moléculas ou de uma mistura delas, tais como: tipos de ligações, organização dos átomos dentro da molécula, e suas forças intermoleculares. As propriedades termodinâmicas de uma substância é uma função diretamente proporcional das forças intermoleculares que estão presentes entre as moléculas dessa substância. Além disso, as propriedades termodinâmicas de misturas são também uma função das forças intermoleculares que atuam entre as moléculas da solução. Para ambos os

casos, o conhecimento destas forças pode ser obtido a partir de observações gerais. O feito, pelo qual os vapores se condensam em líquidos, sugere que as forças entre as moléculas sejam atrativas nesta mudança de fase. Por outro lado, os líquidos que são poucos compressíveis indicam pequenas separações entre moléculas, pois as forças entre elas são repulsivas.

As forças intermoleculares relacionam-se com a energia potencial de interação da seguinte maneira (ABBOTT; PRAUSNITZ, 1994):

$$F(r) = -\frac{dU}{dr} \quad (3.31)$$

Onde F é a força entre as moléculas, U é a energia potencial compartilhada entre as moléculas e r é o vetor de distância entre os centros das moléculas.

Geralmente, a energia potencial entre duas moléculas em função de suas distâncias, tem o comportamento apresentado pela Figura 3.3, que é uma ilustração do comportamento da energia potencial intermolecular para um par isolado de moléculas neutras com simetria esférica. Para elas, essa energia só depende da distância entre os centros das moléculas r , σ representa o diâmetro de colisão, que se define como a separação intermolecular para qual $U=0$, r_0 é a separação de equilíbrio onde U alcança um valor mínimo igual à $-\epsilon$. Em $r=r_0$ a força intermolecular resultante é zero. Na literatura, encontram-se muitas expressões para U como função de σ , ϵ e r , todas essencialmente empíricas, ainda que suas formas funcionais possuam alguma base teórica. A mais utilizada é a função potencial de Lennar-Jones. (SMITH, et al., 2007).

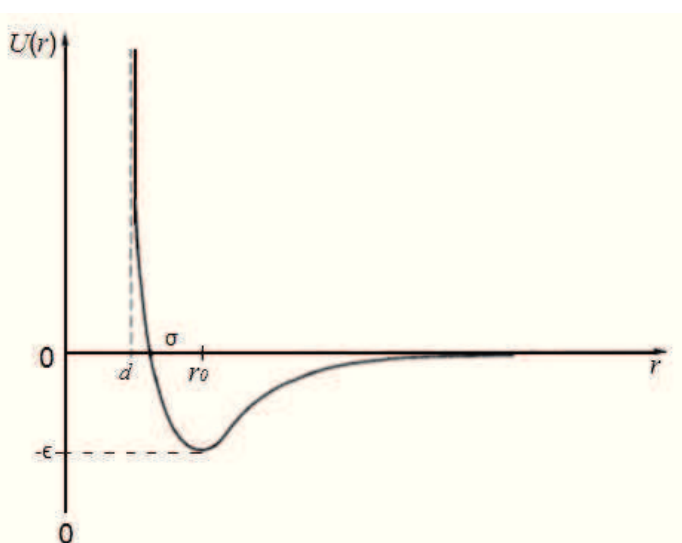


Figura 3.3: Energia potencial entre duas moléculas em função de suas distâncias
Fonte: Smith, et al., (2007).

As forças intermoleculares estão classificadas em forças de longo e de curto alcance. Essa classificação baseia-se nas distâncias técnicas matemáticas, utilizadas em cada região das forças intermoleculares.

3.4.1.1. Forças de curto alcance ($r < \sigma$)

Forças de curto alcance são também chamadas de forças de valência ou de forças químicas. Ainda que sua origem física seja clara, o cálculo teórico detalhado tem sido muito complicado e inexato para que pudesse ser útil. Quando dois átomos se aproximam muito, suas nuvens eletrônicas se sobrepõem e produzem nelas grandes distorções, devido ao princípio de exclusão de Pauli, ou seja, em um átomo não mais do que dois elétrons podem ocupar um orbital e isto se eles tiverem spins opostos. Sendo assim, um átomo não pode conter dois elétrons com o mesmo conjunto de números quânticos. Se os átomos, originalmente, possuem camadas eletrônicas completas, seus elétrons tendem a se evitar e há uma diminuição da densidade da carga na região desses átomos. Isto traz consigo uma redução da carga nuclear pelo efeito de proteção e o resultado é uma repulsão dos átomos. Caso estes não possuam camadas completas, pode haver um aumento na densidade da carga, devido ao pareamento entre elétrons, para cada ligação química. Portanto, as forças de curto alcance tem a mesma origem das ligações químicas.

3.4.1.2. Forças de longo alcance ($r > r_0$)

Estas forças aparecem quando as moléculas se encontram a distâncias que não há sobreposição de suas nuvens eletrônicas. São de tipo atrativo, negativas, e delas tem-se um conhecimento mais preciso em relação ao anterior. Costumam variar em função inversa de uma potência da distância e são de natureza básica (núcleo e elétrons), devido à natureza elétrica dos constituintes, e são de origem puramente eletrostática. Os modelos, para representar o coeficiente de atividade em sistemas eletrólito-solvente, baseiam-se em deduções feitas a partir das teorias das forças de curto e longo alcance. A interação molecular solvente-solvente e solvente-íon (forças de curto alcance) pode ser representada com uma modificação ao modelo UNIFAC, considerando a dissociação total do eletrólito no solvente (eletrólito forte) para o qual se necessitam os parâmetros modificados de UNIFAC reportados por KIKIC, et al, (1991). Para o estudo desta tese será apresentado brevemente a representação matemática para as forças eletrostáticas.

3.4.1.3. Forças eletrostáticas

As forças devidas a cargas pontuais, dentre todas as forças eletrostáticas, são as mais fáceis de interpretar. Se se consideram duas cargas elétricas pontuais de magnitude q_i e q_j , respectivamente, separadas entre si a uma distância r no vácuo, a força F que se exerce entre ambas esta dada pela lei de Coulomb:

$$F = \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 r^2} \quad (3.32)$$

F é a força intermolecular, r é a distância entre moléculas e ϵ_0 é a permissividade dielétrica no vácuo ($\epsilon_0 = 8,85419 \times 10^{-12} \text{ C}^2 \text{J}^{-1} \text{m}^{-1}$). Ao aplicar a equação 3.31 na Equação 3.32 e resolvendo sua integral, tem-se a Equação 3.33:

$$U = \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 r} + C \quad (3.33)$$

onde C é a constante de integração. Ao considerar $U = 0$ quando r tende ao infinito, a constante de integração da Equação (3.33) é nula. No caso de íons, q_i e q_j são múltiplos inteiros da unidade fundamental da carga do elétron, portanto, a energia potencial entre os dois íons é:

$$U_{ij} = \frac{Z_i Z_j e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \quad (3.34)$$

em que Z_i e Z_j [-] são cargas iônicas e $e = 1,6021 \times 10^{-19}$ Coulomb. Para a utilização deste conceito em problemas de engenharia, deve-se considerar que os íons se encontram em um meio que não a vácuo. Assim a Equação (3.34) deverá expressar-se em função da constante dielétrica do solvente em que está dissolvido o sal, então:

$$U_{ij} = \frac{Z_i Z_j e^2}{4\pi\epsilon'} \quad (3.35)$$

em que ϵ é a permissividade absoluta, $\epsilon = \epsilon_o \epsilon'$; e ϵ' é a constante dielétrica do solvente (a 25 °C, $\epsilon'=78,41$ para a água) (GADANI *et. al.* 2012).

3.5. Modelo UNIFAC-E

Sander, et al., (1986) apresentaram um modelo para descrever os efeitos de um sal sobre o equilíbrio líquido-vapor (ELV) de misturas água-solvente. O modelo combina o método de Debye-Hückel com o método UNIQUAC modificado com parâmetros dependentes da concentração de sal. Os autores mostraram que o modelo pode representar as mudanças na composição na fase vapor ao adicionar o sal em misturas hidro alcoólicas com uma boa exatidão.

Macedo, et. al., (1990), usaram o método Debye-Hückel modificado para assegurar uma representação mais correta das forças de longo alcance. Para esta modificação foi necessário efetuar nova estimativa dos parâmetros de interação que já foram publicados. Este modelo estende o range de aplicabilidade do modelo de Sander, et al, (1986), permite incluir mais íons e solventes.

As modificações foram:

- O método Debye-Hückel é calculado de acordo com a teoria de íons dissolvidos (ABBOTT e PRAUSNITZ, 1994).
- O método UNIQUAC foi substituído pelo termo de UNIFAC.

Os parâmetros dos grupos de interação UNIFAC entre os grupos íons e solvente foram estimados por Sander, et al (1986), enquanto que os valores dos parâmetros de interação entre os grupos dos solventes são os mesmos que os publicados anteriormente para soluções não eletrolíticas.

O coeficiente de atividade γ_n do solvente n em uma mistura líquida de solventes é calculado como:

$$\ln \gamma_n = \ln \gamma_n^{D-H} + \ln \gamma_n^{comb} + \ln \gamma_n^{res} \quad (3.36)$$

Onde γ_n^{D-H} é o coeficiente de atividade de Debye-Hückel e $(\gamma_n^{comb}, \gamma_n^{res})$ representam as contribuições combinatória e residual do método UNIFAC.

O coeficiente de atividade de Debye-Hückel - γ_n^{D-H} é calculado pela equação descrita por Macedo, et al (1990):

$$\gamma_n^{D-H} = \frac{2 \cdot A \cdot M_n \cdot d_s}{B^3 \cdot d_n} \left[1 + B\sqrt{I} - \frac{1}{1 + B\sqrt{I}} - 2 \ln(1 + B\sqrt{I}) \right] \quad (3.37)$$

em que, M_n é a massa molar do solvente n , I é a força iônica, d_n é a densidade do solvente puro n e d_s é a densidade da mistura de solventes.

$$d_s = \frac{M_s}{\sum_n x'_n \cdot M_n / d_n} \quad (3.38)$$

$M_s = \sum x'_n \cdot M_n$ é a fração molar do solvente n livre de sal:

$$x'_n = \frac{n_n}{\sum_m n_m} \text{ é a massa molar da mistura líquida.}$$

As constantes da equação de Debye-Hückel são calculadas a partir das seguintes equações 3.37 e 3.38 definidas anteriormente.

Kikic et al., (1991) avaliaram o modelo UNIFAC com a contribuição da equação de Debye-Hückel, para predição do ELV na presença de eletrólitos. Foi avaliada pelos autores a influência quantitativa do cloreto de cálcio sobre a mistura água-etanol, no ponto de ebulição.

Neste trabalho, foi estudado o efeito salino no ELV, variando-se a concentração de sal e permanecendo constante a composição da fase líquida. Com as quantidades de sal avaliadas, foi possível quebrar o azeótropo, o modelo pode ser validado utilizando dados experimentais de Mishima *et al.* (1986).

Jaques e Furter (1974) mensuraram dados de ELV para o sistema água-etanol, na presença de cloreto de amônia em diferentes concentrações e na pressão atmosférica. Em cada

experimento, as composições do líquido e do vapor, em estado estacionário, foram calculadas por balanço de massa a partir dos volumes e das densidades da carga na célula de equilíbrio. Os autores mostraram neste caso também a incapacidade deste sal de quebrar o azeótropo.

Johnson e Furter (1960) efetuaram medidas de dados de equilíbrio para o sistema água-etanol, saturado com cloretos de sódio e potássio, na pressão atmosférica.

Para alguns dos sistemas, a concentração de saturação foi determinada por titulação dos íons cloretos (método de Mohr), enquanto que para outros, a concentração foi meramente reportada como sendo a saturação. Em cada experimento, as composições do líquido e do vapor, em estado estacionário, foram calculadas por balanço de massa a partir dos volumes e das densidades da carga na célula de equilíbrio. Neste estudo os autores mostraram a incapacidade dos sais de quebrarem o azeótropo.

Rius Miró et al., (1965) estudaram a influência quantitativa do NaCl sobre a mistura água-etanol, no ponto de ebulição, em diferentes concentrações de sal. Os experimentos foram realizados na pressão de 700 mmHg e os resultados mostraram que foi possível deslocar o azeótropo.

Riederer e Thompson (1949) utilizaram o ebulliômetro de Othmer, para mensurar os dados de ELV para o sistema água-etanol saturado com nitrato de potássio.

O equipamento foi carregado com uma solução concentrada de água e sal, vaporizando a água em excesso, com a adição de álcool até atingir a concentração desejada.

Após o equilíbrio, as amostras do vapor e do líquido foram analisadas medindo-se a densidade.

Os resultados mostraram que a adição de sal à mistura líquida enriqueceu a fase vapor em etanol, embora nenhuma alteração no ponto de azeótropo fosse observada.

3.6. Contribuições convencionais do modelo UNIFAC.

O modelo UNIFAC consta de duas partes aditivas, um termo combinatório γ_n^C que considera o tamanho molecular e as diferenças de forma, e o termo residual γ_n^R que considera as interações moleculares (SMITH, et al, 2007).

A função γ_n^C contém unicamente parâmetros de espécie pura, enquanto a função γ_n^R incorpora dois parâmetros binários por cada par de moléculas. Para um sistema multicomponente.

Parte combinatória:

$$\ln \gamma_n^C = 1 - J_n + \ln J_n - 5q_n \left(1 - \frac{J_n}{L_n} + \ln \frac{J_n}{L_n} \right) \quad (3.39)$$

Aplicam-se também as seguintes funções:

$$r_n = \sum_k v_k^{(n)} \cdot R_k \quad q_n = \sum_k v_k^{(n)} \cdot Q_k \quad J_n = \frac{r_n}{\sum_j r_j \cdot x_j} \quad L_n = \frac{q_n}{\sum_j q_j \cdot q_j}$$

Parte residual:

$$\ln \gamma_n^R = q_n \left[1 - \sum_k \left(\theta_k \frac{\beta_{nk}}{s_k} - e_{kn} \ln \left(\frac{\beta_{nk}}{s_k} \right) \right) \right] \quad (3.40)$$

Aplicam-se também as seguintes funções:

$$\tau_{mk} = \exp \left(-\frac{a_{mk}}{T} \right)$$

$$e_{kn} = \frac{v_k^{(n)} \cdot Q_k}{q_n}$$

$$\theta_k = \frac{\sum_n x_n \cdot q_n \cdot e_{kn}}{\sum_j x_j \cdot q_j}$$

$$\beta_{nk} = \sum_m e_{mn} \cdot \tau_{mk}$$

$$s_k = \sum_m \theta_m \cdot \tau_{mk}$$

O subscrito n identifica as espécies, e j é um parâmetro que está em todas as espécies. O subscrito k identifica os grupos, e m é um índice mudo que percorre todos os subgrupos. A quantidade $v_k^{(n)}$ é o número de subgrupos do tipo k em uma molécula de espécie n . Os valores dos parâmetros dos subgrupos R_k e Q_k , assim como os parâmetros a_{mk} de interação entre os grupos de solventes e íons resultam de tabulações, todos estes são retirados de Kikic, et al., (1991) (Tabelas 3.1-3.2).

Quando é possível construir uma molécula a partir de mais de um conjunto de subgrupos, o conjunto que contem o menor número de subgrupos diferentes é um conjunto adequado.

A grande vantagem do método UNIFAC é que combina um número relativamente pequeno de subgrupos para formar um número muito grande de moléculas.

Na Tabela 3.1, apresentam-se os parâmetros convencionais de volume e área superficial de UNIFAC.

Tabela 3.1: Parâmetros de volume (R_k) e área superficial (Q_k) do modelo UNIFAC – E.

		Cátions			Ânions	
Tipo	Ca ⁺²	K ⁺	Na ⁺	Li ⁺	Cl ⁻	I ⁻
R_k	1,0	3,0	3,0	1,0	0,9861	1,6807
Q_k	1,0	3,0	3,0	1,0	0,9917	1,4118

Solventes					
Nº	Grupo principal	Nº	Subgrupo	R_k	Q_k
1	CH ₂	1	CH ₃	0,9011	0,848
	-	2	CH ₂	0,6744	0,540
	-	3	CH	0,4469	0,228
5	OH	15	OH	1,0000	1,200
6	CH ₃ OH	16	CH ₃ OH	1,4311	1,432
7	H ₂ O	17	H ₂ O	0,9200	1,400

Fonte: Kikic, et. al. (1991).

Na tabela 3.2 mostram-se os parâmetros de interação a_{ij} , os quais foram utilizados para representar as interações entre os grupos solvente-solvente, solvente-íon e íon-íon para o desenvolvimento do modelo UNIFAC-E.

Tabela 3.2: Parâmetros de interação a_{ij} em Kelvin

	CH ₂	OH	CH ₃ OH	H ₂ O	Ca ⁺²
CH ₂	0,0	986,5	697,2	1318,0	-433,2
OH	156,4	0,0	-137,1	353,5	5779,7
CH ₃ OH	16,5	249,1	0,0	-181,0	-601,2
H ₂ O	300,0	-229,1	289,6	0,0	-897,2
Ca ⁺²	955,4	3343,7	-837,4	-838,2	0,0
K ⁺	753,2	30,790	209,4	-248,2	n.c
Na ⁺	1681,1	783,6	2860,8	-165,0	n.c
Li ⁺	4651,5	-616,0	-789,23	-612,95	n.c
Cl ⁻	1991,2	-367,7	7604,5	-230,2	21983
I ⁻	9183,5	-864,67	n.d	-733,4	n.d
	K ⁺	Na ⁺	Li ⁺	Cl ⁻	I ⁻
CH ₂	103,7	1257,7	6434,4	68,14	-1796,4
OH	87,98	1610,4	-6,628	-586,4	31892,6
CH ₃ OH	89,21	-287,2	-71,347	102,8	n.d
H ₂ O	99,73	22,38	22,38	-982,5	-1366,9
Ca ⁺²	n.c	n.c	n.c	4166,3	n.d
K ⁺	0,0	n.c	n.c	205,9	-4359,6
Na ⁺	n.c	0,0	n.c	6342,2	7535,2
Li ⁺	n.c	n.c	0,0	22989,1	n.d
Cl ⁻	-704,8	14548	2795,6	0,0	n.c
I ⁻	1479,6	50016,7	n.d	n.c	0,0

Fonte: Kikic, et. al. (1991).

3.7. Desenvolvimento termodinâmico do ELV

Para o desenvolvimento de um Equilíbrio-Líquido-Vapor ELV de um sistema pseudo-binário (álcool-água) em presença de eletrólito, e partindo do critério fundamental de equilíbrio de fases termodinâmica, temos:

$$K_i = \left(\frac{\gamma_i P_i^{sat}}{P} \right) \times \left\{ \left(\frac{\phi_i^{sat}}{\phi_i} \right) \times \exp \left[\frac{v_i^{sat}}{RT} \times (P - P_i^{sat}) \right] \right\} \quad (3.41)$$

Sendo γ_i o coeficiente de atividade do solvente i , calculado com o modelo de atividade UNIFAC-E, P_i^{sat} representa a pressão de saturação do solvente i , P é a pressão total do sistema, ϕ_i^{sat} corresponde ao coeficiente de fugacidade do solvente i às condições de saturação, ϕ_i é o coeficiente de fugacidade, v_i^{sat} é o volume de líquido saturado, R é a constante universal dos gases e T é a temperatura absoluta do sistema.

O modelo UNIFAC-E pode ser aplicado para a maioria das soluções aquosas, com uma concentração máxima de eletrólito de 20% em peso.

A baixas pressões e nos sistema etanol-água-eletrólitos, o fator de correção de Poynting, parte exponencial da Equação 3.41, aproxima-se a 1. De maneira considerável, os coeficientes de fugacidade podem ser calculados a partir de equações de estado, como a equação de *Peng-Robinson*. A baixas pressões, esse coeficiente pode assumir valor unitário. O coeficiente de atividade é calculado a partir do modelo UNIFAC-E, descrito anteriormente. Em sistemas solvente-sal, esse coeficiente de atividade modifica o coeficiente de distribuição K_i de cada componente na solução e modifica também a volatilidade relativa dos componentes e o equilíbrio líquido-vapor.

No equilíbrio, então, deverá seguir com:

$$y_i = K_i x_i \quad (3.42)$$

Com o critério de equilíbrio anterior, será desenvolvido o ELV etanol-água em presença de eletrólitos (NaCl) dissolvidos na fase líquida, sendo estes considerados “eletrólitos fortes”, já que sua dissolução nesta fase é total.

Thomsen (2004) efetuou um estudo do equilíbrio-líquido-vapor na presença de solutos não voláteis (eletrólitos) e observou em várias ocasiões (tipos e concentrações de sais) o deslocamento do ponto de azeótropo para várias misturas pseudo-binárias, inclusive a mistura etanol-água-NaCl.

3.8. Modificação da volatilidade devido ao efeito salino

A volatilidade relativa α_{ij} entre os componentes i e j em um sistema que consiste de uma fase líquida e uma fase vapor em equilíbrio se define como:

$$\alpha_{ij} = \frac{K_i}{K_j} = \frac{y_i/x_i}{y_j/x_j} \quad (3.43)$$

Este é um parâmetro importante na determinação da possibilidade de separação dos componentes i e j em um equipamento de contato líquido-vapor, como nas colunas de destilação. Se $\alpha_{ij} \geq 2$, a separação por destilação é fácil e requer um moderado número de estágios, entretanto se $\alpha_{ij} \leq 2$, a separação desta mistura por destilação torna-se complicada, pois requer um elevado número de estágios, tornando-se cada vez maior quando $\alpha_{ij} \rightarrow 1$ e infinitamente grande quando $\alpha_{ij} = 1$. Com a adição de sal no sistema etanol-água, busca-se evitar que isso aconteça, já que sem sua presença, no ponto azeotrópico, sua volatilidade relativa é igual a 1.

Nesta tese será demonstrado a capacidade de um sal (NaCl) em deslocar o azeótropo etanol-água e expor sua facilidade na separação do sistema modificado na presença de energia de radiofrequência (micro-ondas).

3.9. Eficiência de separação

Pratos de destilação devem possuir a capacidade de promover um contato íntimo entre as correntes de vapor e líquido, podendo separá-las. Um contato mais completo e por um maior período de tempo leva a uma aproximação mais estreita do equilíbrio das correntes efluentes.

Embora o modelo físico de estágio de equilíbrio seja conveniente para os cálculos, o número de estágios de equilíbrio que se calcula deve ser relacionado ao número de estágios reais necessários, antes de se poder cogitar a construção de uma coluna de destilação.

Na prática, as duas fases efluentes não estão em equilíbrio, em virtude da dispersão inadequada das mesmas no estágio. Como resultado, a modificação da composição de cada fase em um estágio real é quase sempre menor que a possível em um estágio de equilíbrio. Assim, o número de estágios teóricos de equilíbrio deve ser relacionado ao número de estágios reais que são necessários para determinada separação. Essa relação é denominada eficiência de estágio.

Os valores de eficiência expressam numericamente o processo de transferência de massa no prato, em que representa o sucesso da operação do mesmo, e, sua aproximação, da idealidade.

Várias definições de eficiência de prato têm sido propostas ao longo dos anos, mostrando que as mais rigorosas e aceitáveis são também as mais difíceis de serem previstas (LOCKETT, 1986). Ainda hoje, após tantas definições e críticas, a eficiência de Murphree (1925) é uma das mais amplamente empregadas nos cálculos que envolvem os processos de separação. O seu conceito consiste em uma sequência de interpretações do fenômeno de transferência de massa.

3.9.1. Eficiência de Murphree

A eficiência para um prato, definida por Murphree (1925), relaciona o comportamento de um prato real com o de um prato ideal, assumindo que os fluxos molares das fases vapor e líquida sejam constantes ao longo da coluna. Tradicionalmente, tem-se empregado na literatura a definição de eficiência de Murphree para a fase vapor. Neste caso, assume-se que as correntes líquidas que deixam ambos os pratos, real e ideal, sejam idênticas em quantidade e em composição; o mesmo ocorrendo para as correntes gasosas que chegam aos dois tipos de pratos. Uma representação esquemática de um prato real e de um prato ideal de uma coluna de destilação pode ser visualizada na Figura 3.4.

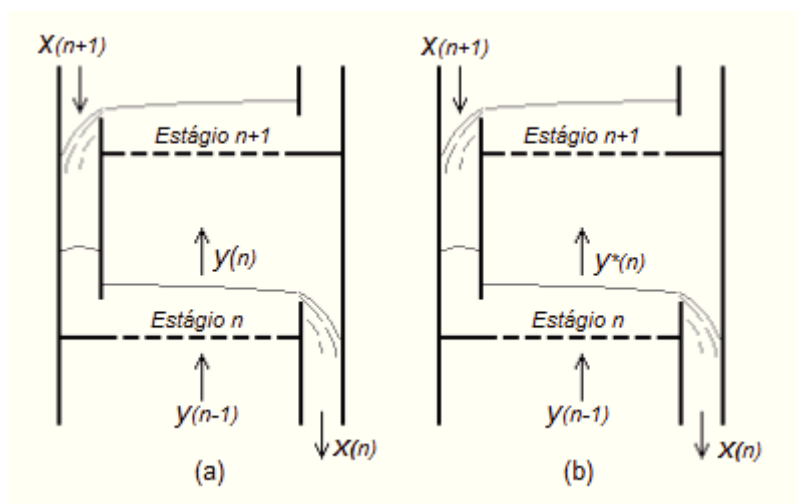


Figura 3.4: Estágio real (a) e estágio ideal (b) pela definição de Murphree (1925).

A Figura 3.4 expõe um prato com *Downcomer* em uma coluna de destilação. Considera-se que as correntes de entrada e de saída de vapor estão completamente misturadas

e com composição $y(n-1)$ e $y(n)$, respectivamente. A composição do líquido varia entre $x(n+1)$ e $x(n)$ para as correntes que entram e saem do prato. Essas correntes de líquido estão misturadas e com composições constantes e uniformes na entrada e na saída.

Quando se assume que, ao longo do prato, não ocorre mistura do líquido, ou seja, que a composição varia uniformemente de $x(n+1)$ a $x(n)$, sem que ocorra nenhuma variação da composição no plano vertical (*plug flow*) e se o vapor ascendente que estiver deixando o prato $y(n)$ encontra-se em equilíbrio com o líquido de composição $x(n)$, que flui pelo *Downcomer* de saída, é dito como um estágio teórico, ou prato ideal.

Esse modelo considera que as correntes de entrada e de saída de vapor estão completamente misturadas e possuem composições médias de $y(n-1)$ e $y(n)$, respectivamente. As correntes de líquido estão misturadas e possuem composições constantes e uniformes na entrada e na saída do prato, mas não necessariamente isto ocorre com o líquido ao longo do mesmo. Assim, a composição do líquido varia entre $x(n-1)$ e $x(n)$ para as correntes que entram e saem do prato.

Dessa forma, define-se a eficiência de prato de Murphree com relação à fase líquida (E_{ML}) para um dado componente (i) da mistura, em uma coluna de destilação pela Equação 3.44. Para uma mistura binária.

$$E_{ML(i)} = \frac{x_{(n)} - x_{(n-1)}}{x_{(n)}^* - x_{(n-1)}} \quad (3.44)$$

sendo:

$x_{(n)}$ - fração molar do componente mais volátil na fase líquida na saída do prato n;

$x_{(n)}^*$ - fração molar do componente mais volátil na fase líquida em equilíbrio com a fase vapor na saída do prato n;

$x_{(n-1)}$ - fração molar do componente mais volátil na fase líquida na entrada do prato n (saída do prato (n-1) na coluna de destilação).

Admite-se na definição, que o líquido esteja completamente misturado, com a mesma composição que deixa o prato. Na prática pode não haver mistura completa do líquido ao escoar pelo prato e, por isso, o vapor que passa na região próxima ao vertedor de entrada do prato, entra em contato com líquido mais rico nos componentes mais voláteis do que o líquido de saída. Portanto, é possível se ter, em certos pontos, vapor deixando o prato com composição mais rica no mais volátil do que a própria composição de equilíbrio em relação ao

líquido de saída. Nestes casos, eficiências superiores a 100% podem ser obtidas (BELINCANTA, *et al.* 2006). Além de Belincanta, et al, (2006), Soares (2000) verificou este fenômeno em seus experimentos.

3.9.1.1. Fatores que influenciam a eficiência de prato

O desempenho de um estágio real depende de muitas variáveis físicas. Para as eficiências dos estágios serem altas, o tempo de contato entre o líquido e o vapor deve ser longo para permitir que a difusão ocorra, a superfície de contato entre as fases deve ser ampla, e uma intensidade relativamente alta de turbulência é requerida para obter altos coeficientes de transferência de massa.

A eficiência de separação depende do grau de contato entre as fases ao longo da coluna, que por sua vez, depende das características do projeto do prato, das condições de operação utilizadas no processo de destilação e das propriedades físicas da mistura a ser destilada. Van Winkle (1967) e Kister (1992) apresentam algumas características que influenciam a eficiência em uma coluna de destilação de pratos perfurados, compilada como segue:

- Parâmetros de projeto:
 - Espessura do prato;
 - Forma de escoamento do líquido;
 - Projeto do Downcomer;
 - Fração de área livre;
 - Passo, diâmetro e arranjo dos orifícios;
 - Espaçamento entre pratos;
 - Diâmetro da coluna;
- Condições operacionais e propriedades da mistura a ser destilada:
 - Temperatura e pressão de operação;
 - Razão de refluxo;
 - Velocidade das fases líquida e vapor;
 - Características da dispersão formada sobre o prato;
 - Densidade do líquido e do vapor;

- Viscosidade do líquido e do vapor;
- Tensão superficial da fase líquida;
- Volatilidade relativa dos componentes.

3.9.2. Características do projeto do prato

As características do projeto mecânico que afetam a eficiência de um prato são aquelas relacionadas à própria configuração básica e aos acessórios utilizados no mesmo. Para pratos perfurados, as características dos orifícios (fração de área livre, diâmetro, passo e arranjo) e dos vertedores (tipo, altura, área e localização) possuem papel fundamental na determinação da eficiência.

De acordo com Kister (1992), vertedores com maior altura elevam o nível de líquido sobre o prato nos regimes *froth* e emulsão. Como resultado, existe um aumento na área interfacial e no tempo de contato com as bolhas de vapor. Assim, em regimes onde o líquido é a fase contínua, ocorre um aumento da eficiência.

Umholtz e Van Winkle (1957) citam que a eficiência do prato diminui com o aumento da área do vertedor e que a faixa de operação do prato praticamente duplica, quando se duplica a área do mesmo. Segundo os mesmos autores, os fatores responsáveis por essa diminuição na eficiência podem ser a diminuição do caminho percorrido pelo líquido, a menor área disponível para o fluxo de vapor entre os vertedores e a diminuição da altura de líquido aerado sobre o prato.

Outro parâmetro que afeta a eficiência do prato é a fração de área perfurada. Segundo Kister (1990), existem indicações que menores frações de área de orifício aumentam a eficiência. Um exemplo deste fato pode ser encontrado no trabalho de Moraes (2006), onde os melhores resultados de eficiência na destilação foram encontrados na menor área livre de escoamento utilizada (1,9 %). Neste caso, o aumento da fração de área livre promove uma diminuição na altura da dispersão que se forma sobre o prato. Kister (1990) cita que a redução na altura da dispersão é acentuada em pratos contendo uma pequena fração de área de orifícios, entretanto torna-se insignificante em frações acima de 10 %.

Segundo Umholtz e Van Winkle (1957), a razão do passo pelo diâmetro do orifício é um fator decisivo sobre a eficiência de transferência de massa. Quando os orifícios estão afastados, uma grande quantidade de líquido não consegue contatar o vapor. Por outro lado, quando os orifícios estão mais próximos uns dos outros, ocorre a coalescência das bolhas de vapor, gerando uma menor área superficial disponível para o contato com o líquido. Segundo

os autores, deveria existir um máximo para a eficiência do prato em função desta razão. Não se encontrou uma evidência clara de que o diâmetro de orifício influencie a eficiência do prato. Contudo, Kister (1990) cita que, sob o regime *froth*, pequenos orifícios provêm um melhor contato líquido-vapor, aumentando a eficiência.

3.9.3. Condições operacionais

Partindo-se do princípio de que o prato esteja operando dentro de sua faixa de estabilidade, diversos outros fatores que influenciam a eficiência do mesmo podem ser avaliados. Como exemplo, o comportamento hidrodinâmico das fases líquida e gasosa ao longo da coluna; que pode afetar diretamente os valores de eficiência. Neste caso, parâmetros como as velocidades das fases e os regimes de fluxo que podem ocorrer em um prato devem ser investigados.

A eficiência é alterada com a velocidade de vapor devido a sua influência sobre a altura da dispersão, o que altera o tempo de contato entre as fases. À medida que se aumenta a velocidade do vapor, no início da operação de um prato de destilação, alcança-se um ponto para o qual o líquido começa a ser retido sobre o mesmo. Com o gradual aumento da velocidade, a eficiência cresce rapidamente até atingir um valor máximo, após o qual começa a decrescer. Para maiores velocidades, atinge-se o limite superior de operação do prato, onde a eficiência decresce rapidamente. Com isto, observa-se uma curva parabólica para a eficiência com respeito à velocidade do vapor.

De acordo com McCabe e Smith (1993), para velocidades de vapor muito baixas, a eficiência dos pratos é baixa devido ao contato deficiente entre o líquido e o vapor. Para velocidades intermediárias, dentro do intervalo normal de operação, a eficiência dos pratos é máxima e é praticamente independente da vazão de vapor. Já, para velocidades elevadas de vapor, a baixa eficiência é observada devido à existência do fenômeno de arraste.

Uma maior carga de líquido eleva o *holdup* sobre o prato, proporcionando um aumento no tempo de contato com o vapor e consequentemente, aumentando os valores de eficiência de prato. Novamente, cuidados devem ser tomados para que o limite superior de operação do prato não seja atingido.

Em geral, os valores de eficiência de prato diminuem com a redução da razão entre o líquido e o vapor (L/V). Ellis e Hardwick (1969) estudaram o efeito da razão de refluxo na eficiência de pratos perfurados de Oldershaw, realizando experimentos sob uma taxa

constante de aquecimento. Foi encontrado que a eficiência de prato diminui consideravelmente para baixas razões de L/V na seção de retificação e também para altas razões de L/V na seção de esgotamento da coluna.

3.9.4. Cálculo da eficiência de Murphree

3.9.4.1. Operação em refluxo total

Devido às dificuldades em medir experimentalmente a composição do vapor em cada estágio, optou-se por avaliar a eficiência de Murphree operando em refluxo total, visto que nestas condições a composição da fase vapor que sai de um prato arbitrário será igual à composição da fase líquida que entra neste mesmo prato, conforme apresentado por Soares (2000), como segue.

Seja a Figura 3.5, representando as correntes de líquido e vapor de um estágio arbitrário.

Utilizam-se as seguintes considerações:

- a coluna é adiabática;
- a mistura das fases é perfeita em cada estágio;
- o condensador é total.

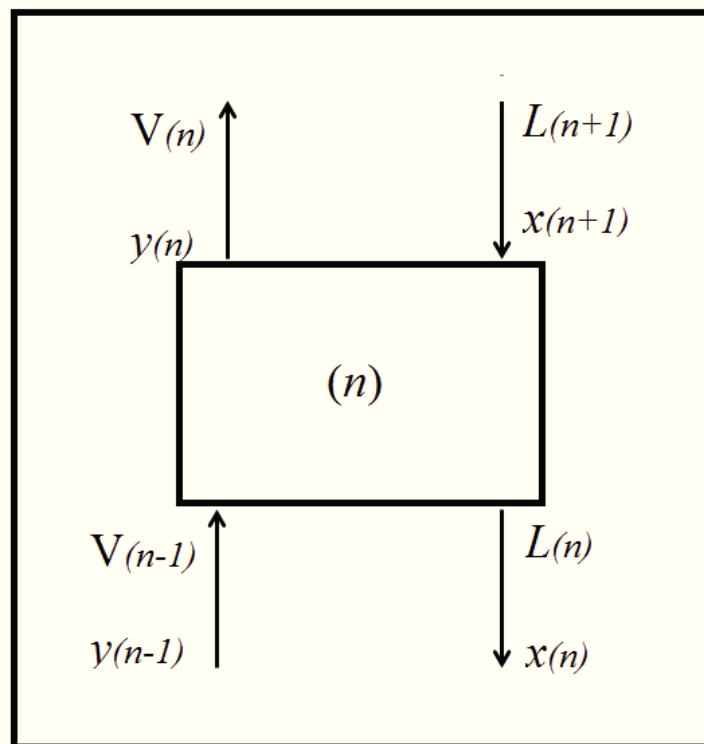


Figura 3.5: Esquema de um estágio

Balanco de Massa Global Aplicado ao Estágio (i):

$$V_{(n-1)} + L_{(n+1)} = V_{(n)} + L_{(n)} \quad (3.45)$$

Na condição de refluxo total e considerando-se (i) como o prato de topo, sabe-se que:

$$L_{(n+1)} = V_{(n)} \quad (3.46)$$

Aplicando-se (3.46) em (3.45), tem-se:

$$V_{(n-1)} = L_{(n)} \quad (3.47)$$

Analogamente o balanço de massa aplicado ao componente mais volátil no estágio (i), na condição de refluxo total e considerando-se (i) o prato de topo, tem-se:

$$V_{(n-1)}y_{(n-1)} + L_{(n+1)}x_{(n+1)} = V_{(n)}y_{(n)} + L_{(n)}x_{(n)} \quad (3.48)$$

Rearranjando:

$$y_{(n)} = x_{(n+1)} \quad (3.49)$$

Aplicando-se (3.46) e (3.49) na equação (3.48), tem-se:

$$V_{(n-1)}y_{(n-1)} = L_{(n)}x_{(n)} \quad (3.50)$$

E finalmente substituindo (3.47) em (3.50):

$$y_{(n-1)} = x_{(n)} \quad (3.51)$$

sendo:

L e V são as vazões molares das correntes de líquido e de vapor.

x e y são as composições, em fração molar, das fases: líquida e vapor.

Por definição, o desempenho do prato é expresso em termos da eficiência de Murphree no prato baseado na fase vapor é o apresentado na equação 3.44, assim, desde que a refluxo

total o valor de y_n seja igual à composição do líquido que entra no prato, $y_n = x_{(n+1)}$ e, similarmente, $y_{(n+1)} = x_{(n)}$, então:

$$E_{MV(i)} = \frac{x_{(n+1)} - x_{(n)}}{y_{(n)}^* - x_{(n)}} \quad (3.52)$$

sendo:

$x_{(n+1)}$ - fração molar do componente mais volátil na fase líquida na entrada do prato n ;

$y_{(n)}^*$ - fração molar do componente mais volátil na fase vapor em equilíbrio com a fase líquida na saída do prato n ;

$x_{(n)}$ - fração molar do componente mais volátil na fase líquida na saída do prato n ;

3.10. Eficiência global

Como mencionado anteriormente, na condição de pratos ideais, o tempo de mistura entre o líquido e o vapor que entram no prato é suficientemente longo para que eles saiam do mesmo em condições de equilíbrio. Assim, não é mais possível haver maior mudança em concentrações dos efluentes do que aqueles, quando atingem o equilíbrio, mas, na prática, essas condições de equilíbrio não acontecem.

Esta seção considera o cálculo do número de pratos reais em função da eficiência global da coluna e o número de pratos ideais. A eficiência global da coluna é definida como:

$$\eta_C = \frac{N_I}{N_R} \quad (3.53)$$

Sendo que N_I representa o número de pratos ideais da coluna e, N_R , o número de pratos reais. O primeiro pode ser calculado pelo método de MacCabe Thiele, como apresentado no capítulo anterior. O número de pratos reais pode ser calculado se a eficiência global da coluna é determinada.

Para avaliar essa eficiência, considera-se primeiramente a transferência de massa no elemento mostrado na Figura 3.6(a). Nas fases, líquida e vapor desse elemento, existe um gradiente de concentração, ocasionando que os elementos que o conformam se movimentem da porção de maior à de menor concentração. Se os escoamentos permanecem imóveis, os elementos de diferentes gradientes se difundirão a uma velocidade lenta. Já, se os

escoamentos estão em turbulência, os elementos se movimentarão rápido, fazendo com que a troca de massa seja intensificada.

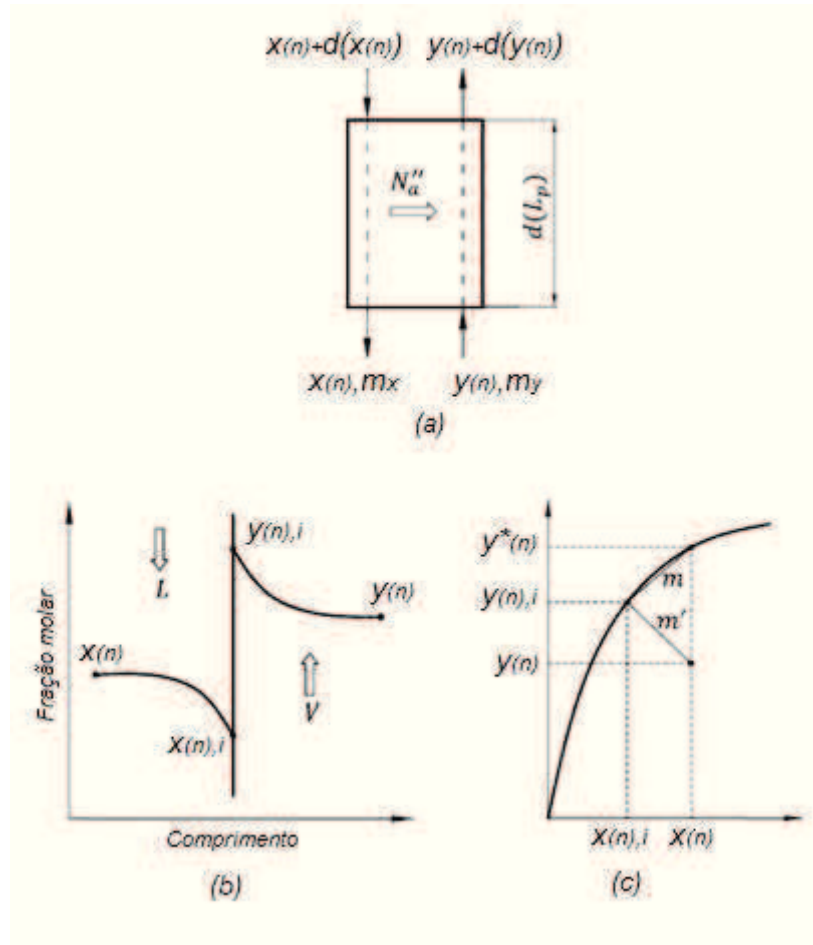


Figura 3.6: (a) transferência de massa num elemento, (b) representação das frações molares na interface (c) representação das frações molares na curva de equilíbrio.

Cada faixa transversal horizontal do elemento da Figura 3.6 (a) terá concentrações de vapor e líquidos diferentes, variando de baixo para cima em um diferencial de fração molar. Essa faixa pode ser representada na Figura 3.6 (b), onde se podem ver as frações molares no seio do vapor (y_n) e do líquido (x_n), assim como as frações molares na interface, para o vapor ($y_{n,i}$) e para o líquido ($x_{n,i}$), as quais se encontram em equilíbrio.

As frações molares da faixa do elemento também podem ser representadas na curva de equilíbrio, como exposto na Figura 3.6 (c).

Embora seja possível usar números fracionários de estágios de equilíbrio, é evidente que somente se podem construir números inteiros de estágios reais. A eficiência global é fácil de usar nos cálculos, mas dá pouca percepção sobre as variáveis físicas que determinam o seu valor.

3.11. Propriedades físicas

As propriedades físicas das fases líquida e gasosa são constantemente modificadas durante a destilação de uma dada mistura. Essas modificações provêm variações nas características de operação da coluna, alterando a eficiência do processo.

Na literatura, podem ser encontrados diversos trabalhos experimentais que associam variações na eficiência de prato ao gradiente de tensão superficial da fase líquida (FANE; SAWISTOWSKI, 1969; HART; HASELDEN, 1969; SYEDA et al., 2004). Os resultados normalmente são apresentados como uma função das características da espuma formada sobre os pratos de destilação. Assim, as relações encontradas incluem variações na eficiência de prato com a composição da fase líquida, altura da dispersão e tipo de regime de fluxo presente nos pratos.

A tensão superficial e seu gradiente são conhecidos por influenciar a eficiência dos pratos, afetando a estrutura da espuma das misturas gás-líquido. A tensão superficial de líquidos afeta o tamanho e a estabilidade das bolhas na espuma, e, portanto, influencia na área interfacial de contato entre as fases. O gradiente de tensão superficial é desenvolvido na interface gás-líquido, quando um dos componentes da mistura possui uma tensão superficial menor do que o outro. Líquidos puros ou misturas, cujos componentes possuem tensão superficial semelhante, não exibem um gradiente de tensão superficial.

O mecanismo de estabilização da espuma, provocado pelo gradiente de tensão superficial, é conhecido como efeito Marangoni. Hofhuis e Zuiderweg (1979) introduziram o conceito de transferência de massa induzido pelo efeito Marangoni na destilação. Segundo os autores, é possível distinguir três tipos de sistemas com respeito às variações na tensão superficial desenvolvidas na corrente de refluxo: positivos, negativos e neutros.

Para sistemas positivos, existe um aumento na tensão superficial à medida que a corrente de refluxo flui através da coluna, o que, em outras palavras, significa que o componente mais volátil possui menor tensão superficial. Esse sistema possui uma maior capacidade de formação de espuma, quando comparado aos outros sistemas.

Enquanto que um gradiente de tensão superficial positivo aumenta a eficiência no regime de espuma, um gradiente negativo aumenta a eficiência no regime *spray*. Cabe ressaltar que, tanto para os sistemas positivos quanto negativos, as volatilidades relativas devem ser grandes o suficiente para permitir a existência de gradientes de tensão superficial apreciáveis.

Em sistemas positivos, o gradiente de tensão superficial é o fator chave para estabilização da espuma. A espuma estável aumenta a área interfacial de contato entre as fases e, conseqüentemente leva a uma alta eficiência pontual. Entretanto, a força de estabilização da espuma diminui, conforme a fração molar do componente mais volátil se aproxima de zero, ou de 1. Isso ocasiona uma redução significativa na área interfacial nestas regiões, resultando em uma eficiência pontual menor (SYEDA et al., 2007).

De fato, sistemas positivos exibem uma maior eficiência pontual no meio da faixa da curva de eficiência versus composição. Assim, uma redução significativa da eficiência normalmente é observada nas regiões de alta e baixa concentração do componente mais volátil. Para os sistemas negativos e neutros, a variação da eficiência com diferentes composições é negligenciável e não segue a tendência dos sistemas positivos. O aumento da eficiência pontual, acompanhado pela queda brusca nas concentrações extremas, é um fenômeno bem estabelecido para os sistemas positivos.

Hart e Haselden (1969) verificaram que para sistemas positivos, a variação na altura da dispersão passa através de um valor máximo e a densidade da dispersão, por um valor mínimo. Segundo os autores, a grandeza deste máximo não está diretamente relacionada à diferença de tensão superficial dos componentes puros, mas é dependente das vazões dos fluidos. Verificaram, também, que a composição na qual esse máximo ocorreu era independente das vazões dos fluidos. De acordo com os autores, os máximos ocorreram nas concentrações intermediárias das misturas a serem destiladas.

Hofhuis e Zuiderweg (1979) predisseram que os sistemas positivos deveriam apresentar um valor máximo para a eficiência com a composição, sendo que este máximo deveria ocorrer para a composição na qual a força motriz de transferência de massa fosse máxima. Assim, Hart e Haselden (1969) concluíram que a altura da dispersão não aumenta na mesma proporção da força de transferência de massa.

Uma explicação sobre essa diferença na altura da dispersão pode ser feita utilizando as propriedades físicas do sistema. No caso de sistemas positivos, é esperado que a posição da altura máxima de dispersão seja deslocada para o componente mais leve, devido à pequena taxa de líquido drenado da dispersão. Hart e Haselden (1969) citam que esse deslocamento entre as dispersões preditas e observadas, da máxima altura de espuma e da máxima eficiência de dispersão, foi sempre direcionado para o componente mais leve.

Um exemplo deste resultado é apresentado por Reinehr (1987), o qual verificou que, para o sistema etanol-água, a força motriz apresentou um valor máximo entre as composições

de 20 e 40 %, e que, assim, o máximo de eficiência e de altura de dispersão se encontrava deslocado na direção do componente menos denso.

Syeda et al. (2007), utilizando uma coluna de destilação de *Oldershaw*, operada a uma velocidade de vapor constante (0,25 m/s) e regime *froth*, encontraram que para o sistema positivo metanol-água, a altura de dispersão é máxima e constante na faixa de concentração de metanol compreendida entre 0,2 e 0,8, sendo que, nos extremos da faixa ocorre uma diminuição brusca dessa altura. Com isso, os autores destacam que as bolhas estabilizadas geram maior altura de dispersão no meio deste intervalo de concentração.

A revisão bibliográfica, bem como a fundamentação teórica apresentada neste capítulo contempla alguns trabalhos relevantes para a evolução da tese de doutorado e que, por sua vez, são importantíssimos pela sua significativa contribuição ao estudo da utilização de aquecimento por micro-ondas em coluna batelada de estágios para a separação misturas etanol-água com a presença de cloreto sódio.

CAPÍTULO IV

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Este capítulo apresenta uma descrição detalhada dos equipamentos e dos demais recursos materiais empregados no desenvolvimento da tese, assim como apresenta as metodologias utilizadas nos experimentos.

4.1. Sistema de destilação via micro-ondas

O sistema experimental, utilizado para a destilação batelada de misturas hidroalcoólicas via micro-ondas, incluiu em seu escopo inicial, o projeto básico do sistema de destilação cuja força motriz advém de irradiação de energia de Rádio Frequência – RF ou comumente classificada de micro-ondas. Tal sistema constituiu-se de uma coluna de destilação em escala laboratorial, utilizada para a obtenção de parâmetros operacionais, de modo a garantir a obtenção de um produto com concentração de etanol satisfatória, uma boa eficiência na destilação e aceitável consumo de energia.

4.2. Coluna de destilação – unidade de destilação a micro-ondas UDM-01

A coluna de destilação utilizada neste trabalho é uma coluna UDM-01 de projeto próprio e fabricada pela empresa Motorque Indústria Mecânica e Comércio, construída especificamente para este estudo. A Figura 4.1 mostra uma foto da coluna de destilação utilizada nesta tese.

A coluna de destilação, deste trabalho é composta por 14 estágios, cada estágio foi fabricado em aço inoxidável AISE – 304, conforme detalhado nas Figuras 4.2 e 4.3, em que os internos são munidos de pratos perfurados, os quais tiveram seus projetos apresentados anteriormente.

Para descrever detalhadamente todos os recursos desta coluna de destilação, será utilizado o esquema apresentado pela Figura 4.3.



Figura 4.1: Foto da coluna de destilação.

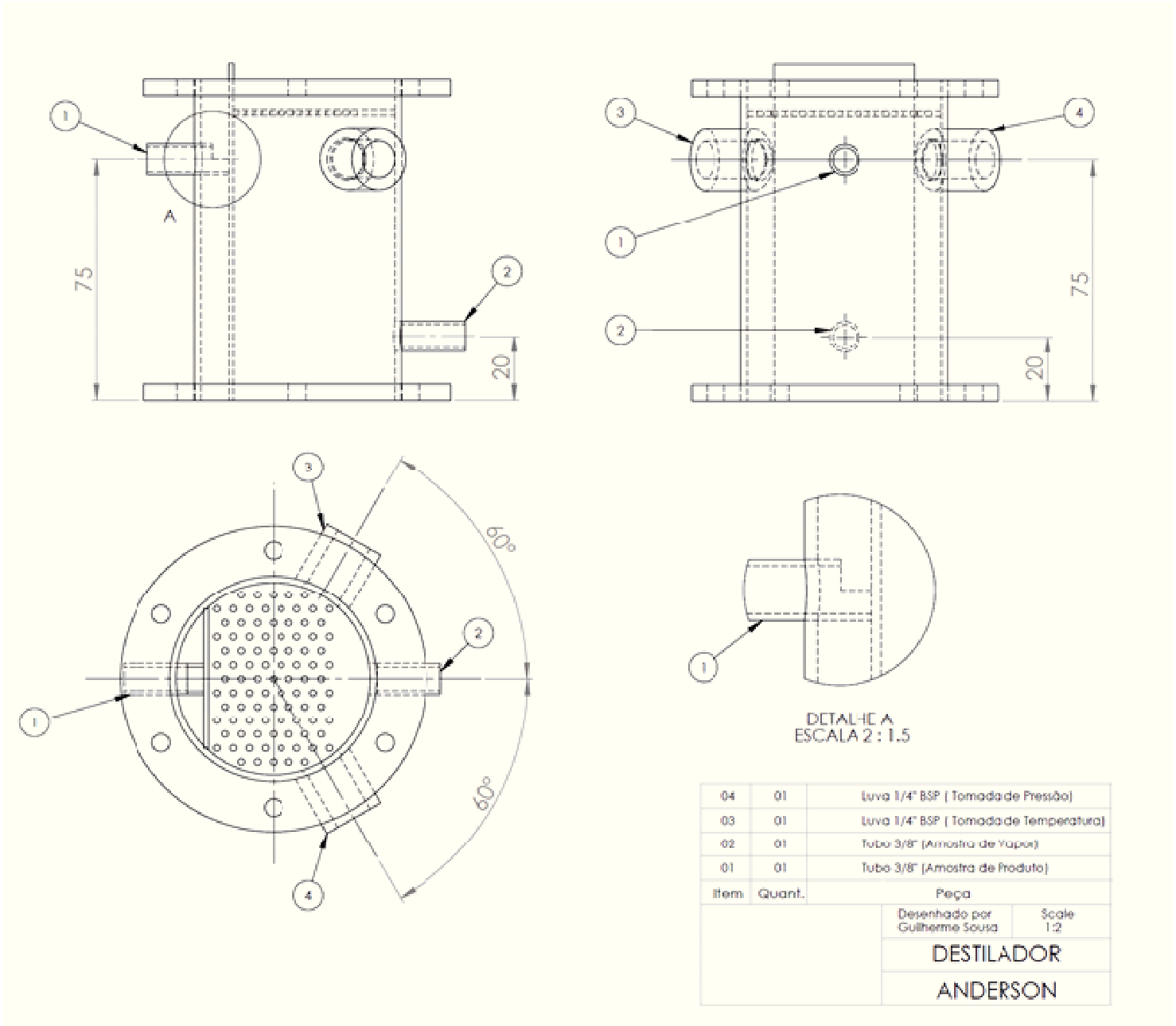


Figura 4.2: Projeto dos estágios de destilação

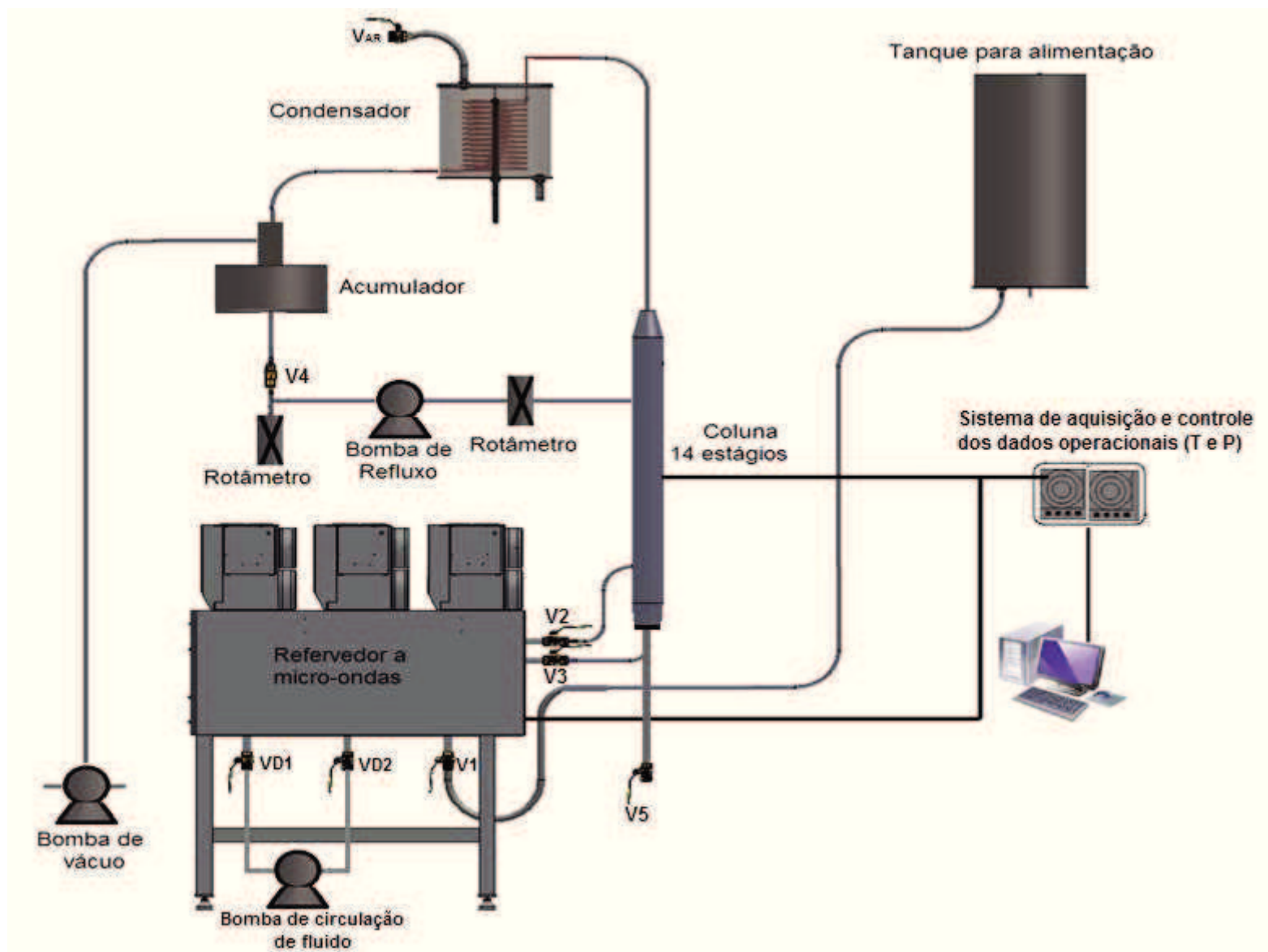


Figura 4.3: Sistema de destilação a Rádio Frequência ou micro-ondas

A coluna de destilação deste trabalho possui 14 estágios, cuja temperatura e pressão são medidas em todos os estágios por transmissores de temperatura modelo WTW01, marca WT Sensor, e Transmissores de pressão modelo WTR10 da mesma marca.

Um sistema de seis módulos de micro-ondas, instalado no refeedor (base da coluna), é responsável por aquecer a mistura que será destilada. No fundo do refeedor, existem válvulas que permitem a alimentação, circulação e a coleta de amostra para análise. O refeedor possui dois tubos transparentes que permitem a visualização do nível de mistura que está sendo destilada. Esse equipamento permite operar com carga mínima e máxima de 40 e 110 quilogramas, respectivamente. No refeedor, existe, além das medições de temperatura e pressão, o controle dessas mesmas variáveis.

Essa coluna de destilação possui modo de operação batelada, onde o registro de alimentação V1 só é aberto para a admissão da solução a ser destilada, que escoar por ação do campo gravitacional. A substância mais volátil é separada da mistura na coluna, em que a mesma é condensada em condensador total, passa pelo acumulador e, em seguida, pode ser armazenada e/ou refluxada para a coluna com a abertura da válvula V4.

No topo da coluna de destilação, existe um condensador que é alimentado por água fria através de uma válvula de abertura manual, que permite o ajuste da vazão da água que passa pelo condensador com o auxílio de um hidrômetro. A função deste equipamento é de condensar o vapor que sobe pela coluna de destilação fazendo com que o produto destilado escoe para o acumulador.

Os rotâmetros (devidamente calibrados) são instalados na saída do destilado e na entrada do refluxo para relacionar suas vazões e determinar a razão de refluxo, atribuída na operação, sendo que esse refluxo é injetado no topo da coluna.

Para ensaios em atmosfera rarefeita e controlada, acoplou-se uma bomba de vácuo de anel líquido modelo – BV 075, marca FEMIC, que é acionada por um inversor de frequência que controla a rotação do motor da bomba e, conseqüentemente, o nível de vácuo no interior do refeedor, além de atmosfera rarefeita no reservatório, ter-se-á também esta condição no interior da coluna.

A válvula de refluxo da coluna de destilação, bem como da saída do destilado é do tipo agulha e estão instaladas nas entradas dos rotâmetros, que permite um ajuste fino das vazões. O refluxo é ajustado com uma bomba peristáltica modelo Easy-Load L/S da marca Masterflex®.

O esquema da instalação experimental, apresentado na Figura 4.3, consiste de uma coluna de destilação composta por quatorze estágios, um retervedor com cavidade de Rádio Frequência ou Micro-ondas, um condensador total e um acumulador. Os detalhes de cada estágio da coluna estão apresentados na Tabela 4.1.

Tabela 4.1: Características construtivas dos estágios do destilador

Características	Estágio
Diâmetro interno (mm)	60
Altura (mm)	100
Área total da superfície interna - A_T (mm ²)	2827,4
Área ativa - A_a (mm ²)	2138,0
Área do Downcomer - A_d (mm ²)	344,7
Diâmetro do orifício (furo) (mm)	2
Área total dos furos - A_0 (mm ²)	291,2

A base da coluna possui dois registros, que permitem o vapor fluir do retervedor para a coluna e o produto de fundo (líquido descendente) retornar para o retervedor. O topo é interligado ao condensador total por uma tubulação em aço galvanizado, o condensado produzido escoar por ação do campo gravitacional para o acumulador, que imediatamente divide a corrente de entrada em outras duas, a corrente de destilado (D) e a corrente de refluxo (R), de maneira a permitir a medição de vazão do destilado e do refluxo por rotâmetros com escala de 0,4 a 2,0 galões por hora da marca *KEY Instruments*, devidamente calibrados.

A água de refrigeração, que circula no condensador, é fornecida pela companhia de saneamento local, cuja temperatura é medida por termopares tipo j na entrada e saída do mesmo, e sua vazão é monitorada e controlada por um hidrômetro.

O aquecimento do sistema é realizado por uma cavidade de RF com potência na faixa de 0,95 kW a 5,7 kW variando de 0,95 em 0,95 kW, construído pela ONDATEC Tecnologia Industrial em Micro-ondas, onde está instalado o aparato de destilação à micro-ondas. Para o estudo em questão, foram utilizadas potências variáveis, a fim de avaliar o desempenho do sistema.

O sistema dispõe de sensores de pressão e temperatura em todos os estágios e também no retervedor. A aquisição dos dados dos sensores foi realizada através de um

sistema aquisição e controle, conectado a um computador que armazena os resultados experimentais.

4.3. Sistema de aquisição e controle

A coluna de destilação UDM-01 está equipada com um sistema de aquisição de dados, supervisorio e controle que permite o registro e a visualização das temperaturas e pressões de cada estágio, bem como o controle da temperatura e pressão no refeedor. O sistema de controle e aquisição de dados, conta com um Software “SACP-02” desenvolvido especificamente para esta tese, onde todas as variáveis do processo podem ser medidas e algumas delas podem ser manipuladas. Neste trabalho utilizou-se um computador equipado com placa de aquisição de dados e o Software “SACP-02” para o controle e supervisão da coluna cuja janela de comando pode ser visualizada na Figura 4.4.

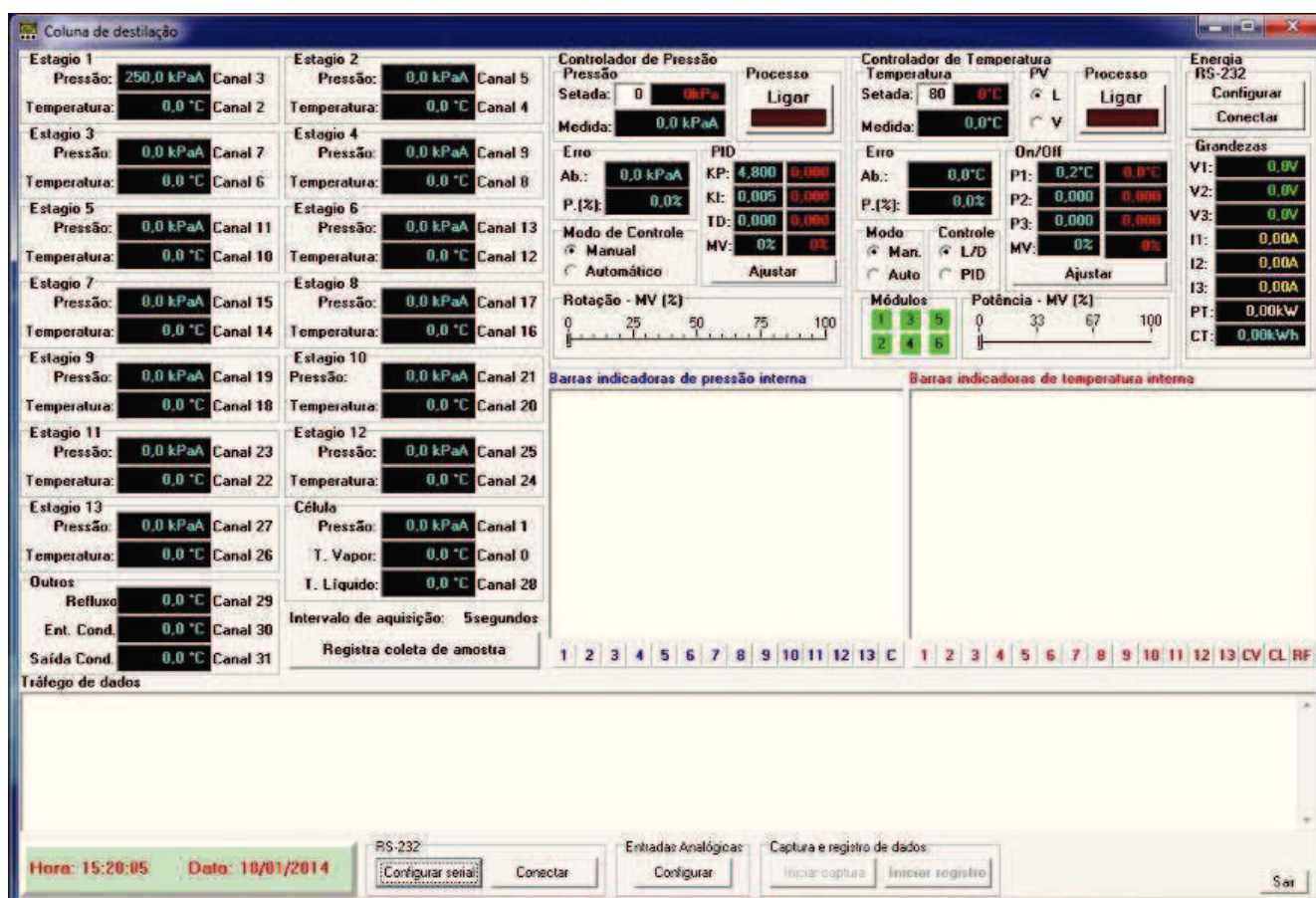


Figura 4.4: supervisorio do sistema de aquisição e controle

Na interface de “Input Output” I/O os sinais avaliados são analógicos, a tabela 4.2 mostra as variáveis avaliadas no processo que podem ser lidas ou manipuladas através das interfaces de I/O. Todos os sinais analógicos operam em uma faixa de valores de 4 à 20 mA.

Tabela 4.2: Relação de sinais de entrada na interface I/O do SACP-02

Borne	Sinal Medido	Canal	Escala do sensor		Saída do sensor (mA)	
			Mínimo	Máximo	Mínimo	Máximo
J01	Célula – temperatura (ambiente)	0	0	250	4	20
J02	Célula – pressão interna	1	0	250	4	20
J03	Estágio 01 – temperatura	2	0	250	4	20
J04	Estágio 01 – pressão	3	0	250	4	20
J05	Estágio 02 – temperatura	4	0	250	4	20
J06	Estágio 02 – pressão	5	0	250	4	20
J07	Estágio 03 – temperatura	6	0	250	4	20
J08	Estágio 03 – pressão	7	0	250	4	20
J09	Estágio 04 – temperatura	8	0	250	4	20
J10	Estágio 04 – pressão	9	0	250	4	20
J11	Estágio 05 – temperatura	10	0	250	4	20
J12	Estágio 05 – pressão	11	0	250	4	20
J13	Estágio 06 – temperatura	12	0	250	4	20
J14	Estágio 06 – pressão	13	0	250	4	20
J15	Estágio 07 – temperatura	14	0	250	4	20
J16	Estágio 07 – pressão	15	0	250	4	20
J17	Estágio 08 – temperatura	16	0	250	4	20
J18	Estágio 08 – pressão	17	0	250	4	20
J19	Estágio 09 – temperatura	18	0	250	4	20
J20	Estágio 09 – pressão	19	0	250	4	20
J21	Estágio 10 – temperatura	20	0	250	4	20
J22	Estágio 10 – pressão	21	0	250	4	20
J23	Estágio 11 – temperatura	22	0	250	4	20
J24	Estágio 11 – pressão	23	0	250	4	20
J25	Estágio 12 – temperatura	24	0	250	4	20
J26	Estágio 12 – pressão	25	0	250	4	20
J27	Estágio 13 – temperatura	26	0	250	4	20
J28	Estágio 13 – pressão	27	0	250	4	20
J29	Célula – temperatura (líquido)	28	0	1000	4	20
J30	Refluxo – temperatura	29	0	1000	4	20
J31	Temperatura de entrada do condensador	30	0	1000	4	20
J32	Temperatura saída condensador	31	0	1000	4	20

Todas as temperaturas e pressões podem ser lidas em uma escala de 0 à 250 °C e 0 à 250 kPa respectivamente, exceto as temperaturas da célula (líquido no refeedor), do refluxo

e das entrada e saída do condensador que são lidas em uma escala de 0 a 1000 °C, dada a especificidade dos sensores utilizados nestas medições. As saídas analógicas operam entre 4 a 20 mA, então 4 mA equivale a 0 °C e 0 kPa enquanto que 20 mA equivale a 250 °C e 250 kPa respectivamente para os canais de 0 a 27. Para a leitura das temperaturas da célula (líquido no refeedor), do refluxo, da entrada e da saída do condensador, 4 mA equivale a 0 °C e 20 mA equivale a 1000 °C.

O sistema de controle utilizado neste trabalho é um Controle Proporcional-Integral-Derivativo – PID conforme diagrama da Figura 4.5.

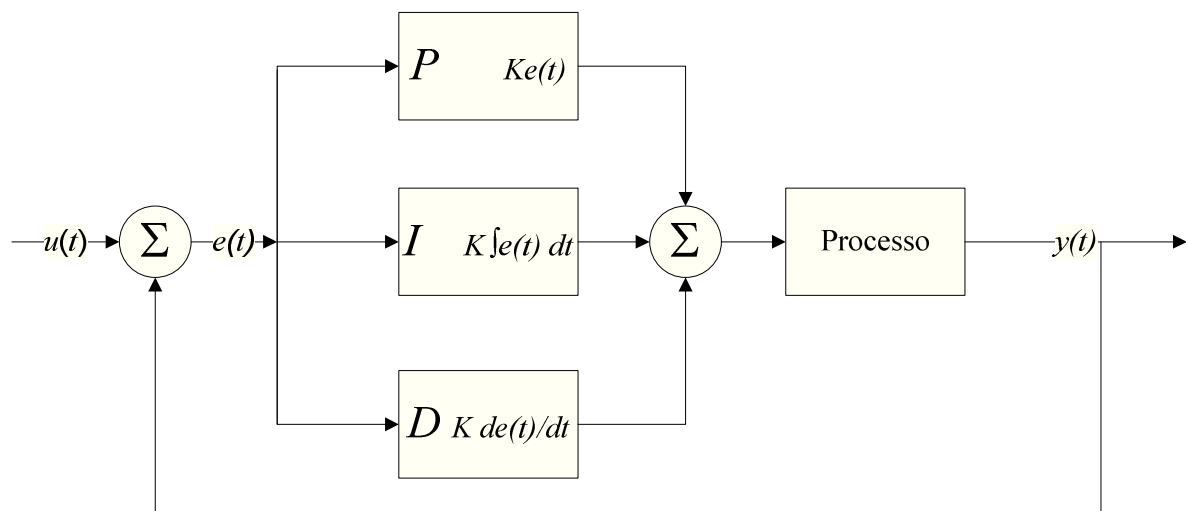


Figura 4.5: Diagrama de controle PID

4.4. Mistura hidroalcoólica

Os experimentos foram realizados com misturas de etanol-água-cloreto de sódio, em diferentes composições iniciais (sal e etanol) e pressão de operação, pois, assim foi possível verificar a influência desta variável na produtividade do sistema de destilação a micro-ondas, estas condições estão listadas na Tabela 4.3.

Etanol e água são substâncias totalmente miscíveis. A mistura destes componentes forma um azeótropo homogêneo de mínimo à pressão atmosférica, com fração molar de etanol de 0,894 e temperatura de ebulição de 351,3 K. A formação do azeótropo ocorre devido às interações intermoleculares, onde a volatilidade relativa se torna muito baixa para composições superiores a 0,7. Isso justifica a utilização de composições baixas de etanol na alimentação, pois utilizando grandes quantidades deste componente, muitos pratos poderiam

alcançar valores de composição próximos uns dos outros, impossibilitando a análise do perfil de composição ao longo das colunas.

Tabela 4.3: Níveis das variáveis experimentais

Variáveis Manipuláveis		
C_{EtOH} (%)	C_{NaCl} (%)	P (kPa)
6,59	0,159	45,60
10,00	0,500	49,00
15,00	1,000	54,00
20,00	1,500	59,00
23,41	1,841	67,41

Nas condições de operação utilizadas, foram encontradas temperaturas que variaram de 333,15 a 363,15 K no refuldador (temperatura de ebulição do componente menos volátil) e, temperaturas próximas ao azeótropo no topo das mesmas. Assim, conforme esperado, as propriedades das fases: líquida e vapor, variavam de prato a prato, pois estas são funções da temperatura e da composição. As propriedades físicas dos componentes puros são apresentadas na Tabela 4.4. Os valores de massa específica são dados na temperatura de 293,15 K; e nas temperaturas de ebulição normais à pressão atmosférica de $1,013 \times 10^2$ kPa.

Tabela 4.4: Propriedades do etanol e água puros.

Componente	Massa molar - MM (g/mol)	Densidade – ρ (g/cm ³)	Temperatura de ebulição (K)
EtOH (C ₂ H ₆ OH)	46,07	0,7915	351,55
Água (H ₂ O)	18,02	0,9982	373,15

Fonte: Perry *et al.*, (1997).

4.5. Medida da concentração de etanol

Conforme visto na Figura 4.3, a válvula V4 permite a coleta do material destilado, assim como a válvula V5 permite a coleta do produto de fundo. Para verificar a concentração do etanol destilado utilizou-se neste trabalho um picnômetro de 50 mL com termômetro da marca Inconterm e alcoômetros (densímetros para álcool etílico e suas misturas com água), devidamente calibrados. Sabe-se que de acordo com a variação de um dos componentes de

uma mistura temos uma respectiva variação da densidade (massa específica) da mesma. Portanto para medir a concentração de misturas hidroalcoólicas, pode-se efetuar sua inferência pela densidade.

Neste trabalho, a determinação do teor alcoólico do destilado foi obtida da norma ABNT NBR 5992:2008 Versão corrigida e NBR 5992:2008 ERRATA 1 e verificada pela ABNT NBR 6308:2012. A Figura 4.6 a e b apresentam os instrumentos utilizados.

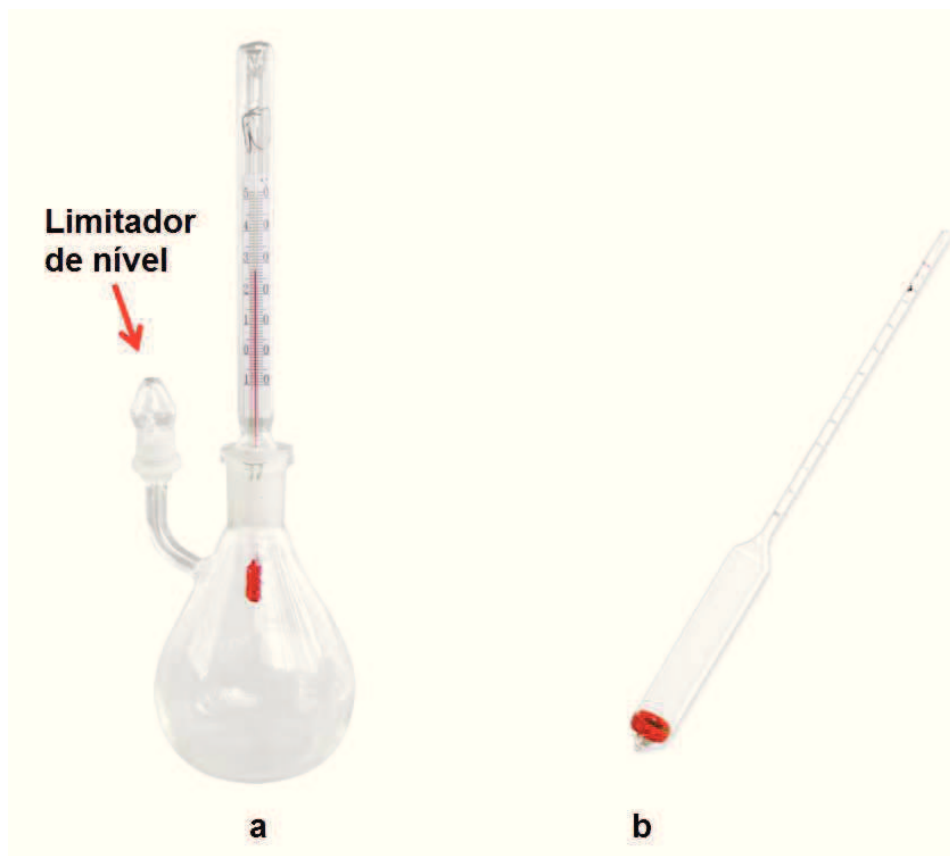


Figura 4.6: (a) Picnômetro e (b) Densímetro para álcool e suas misturas com água.

O picnômetro é um recipiente com volume conhecido, instalado com um termômetro de mercúrio. O termômetro de mercúrio indica a temperatura da mistura que irá preencher o picnômetro, pois se sabe que a densidade varia com a temperatura, nesta tese, as medidas de densidades das amostras, ocorreram à temperatura de 25°C, estabilizadas em banho termostatzado modelo TE-183 da marca Tecnal Equipamentos para Laboratórios.

Com o picnômetro devidamente calibrado e consequentemente com seu volume real definido, preenche-se o mesmo com a mistura e depois mede a massa do picnômetro. Para o cálculo da densidade, Subtrai-se a massa medida do picnômetro preenchido com a mistura da massa do picnômetro vazio e divide-se este resultado pelo volume medido do picnômetro. O picnômetro possui um limitador de nível para que em todas as medidas, o volume de mistura

em seu interior seja sempre o mesmo. Conhecendo o valor da densidade, obtém-se o valor da porcentagem mássica de etanol.

Para diferentes concentrações de etanol, a densidade irá ter um valor diferente, desta forma é possível medir o valor da concentração de uma determinada substância em uma mistura binária.

A Figura 4.7 mostra a curva da densidade em função da porcentagem mássica de etanol na mistura para uma temperatura de 25°C. Adaptada de Perry e Don Green, 1997.

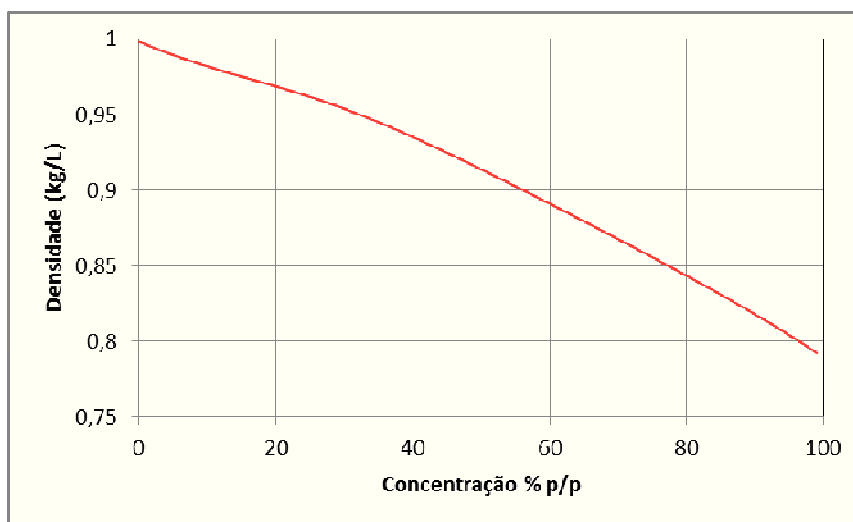


Figura 4.7: Curva da densidade em função da porcentagem mássica de etanol em mistura hidroalcoólica a 25°C.

Como a curva mostrada na Figura 4.7 retorna apenas um valor de porcentagem mássica para cada valor de densidade, pode-se medir a porcentagem mássica de etanol na mistura para todos os possíveis valores de densidade. Nesta tese, optou-se por realizar as medidas das porcentagens mássicas de etanol das amostras coletadas na coluna através da medida de densidade.

Devido à pequena porção de amostras dos estágios, a determinação de concentração nas destas amostras, utilizou-se do método de índice de refração. Para cada fração molar de etanol tem-se um índice de refração associado medido em um refratômetro. A partir de vários valores de índices de refração de frações molares conhecidas tem-se uma curva de calibração. Esta é usada para a determinação das concentrações desconhecidas a partir de seus índices de refração medidos. O índice de refração foi medido à temperatura de 25°C que foi mantida através de um banho termostático. Para a curva de calibração (Figura 4.8) foram preparadas várias amostras de frações molares conhecidas e mediram-se os índices de refração.

Através destes pontos ajustou-se uma equação no intervalo de 0 a 50% (Equação 4.1). Com essa equação foi estimada às concentrações desconhecidas. Para concentrações maiores

que 50 % em massa de etanol a determinação direta da concentração não é possível com exatidão como se pode ver pela Figura 4.8. Com isso, a determinação das concentrações nestes casos deve ser feita pela diluição da amostra. Após a diluição, com a concentração abaixo de 50 %, é possível medir a concentração da mesma e através de um cálculo de balanço massa determinar a concentração inicial.

$$C_{EtOH} = 16,839 \cdot IF - 22,453 \quad R^2 = 98\% \quad (4.1)$$

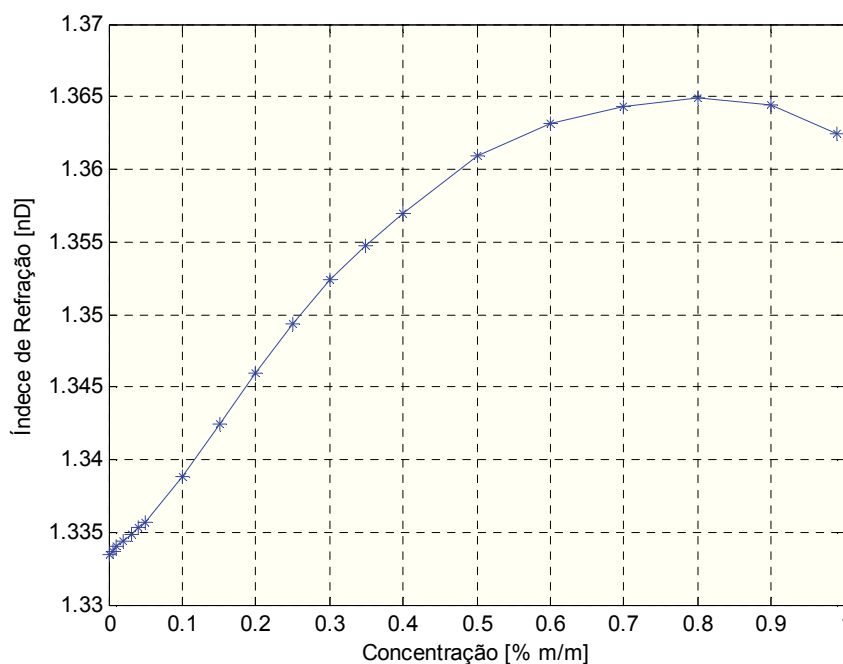


Figura 4.8: Diagrama Concentração de EtOH versus índice de refração.

Além destes recursos, pode-se estimar a concentração de etanol ao longo da coluna através dos diagramas de fase da mistura água-etanol. A Figura 4.9 mostra o diagrama de fase da mistura água-etanol.

O diagrama de fases mostra como variam as temperaturas de ebulição ou condensação da mistura água-etanol de acordo com o valor de fração molar de etanol no vapor ou no líquido. Através destas curvas, pode-se estimar a concentração de etanol a partir das temperaturas medidas pelos transmissores de temperatura. Dependendo se o transmissor de temperatura estiver lendo a temperatura no vapor ou a temperatura no líquido, utiliza-se a curva verde (vapor) ou a curva azul (líquido) para estimar a concentração de etanol ao longo da coluna, neste estudo foi utilizada a do líquido.

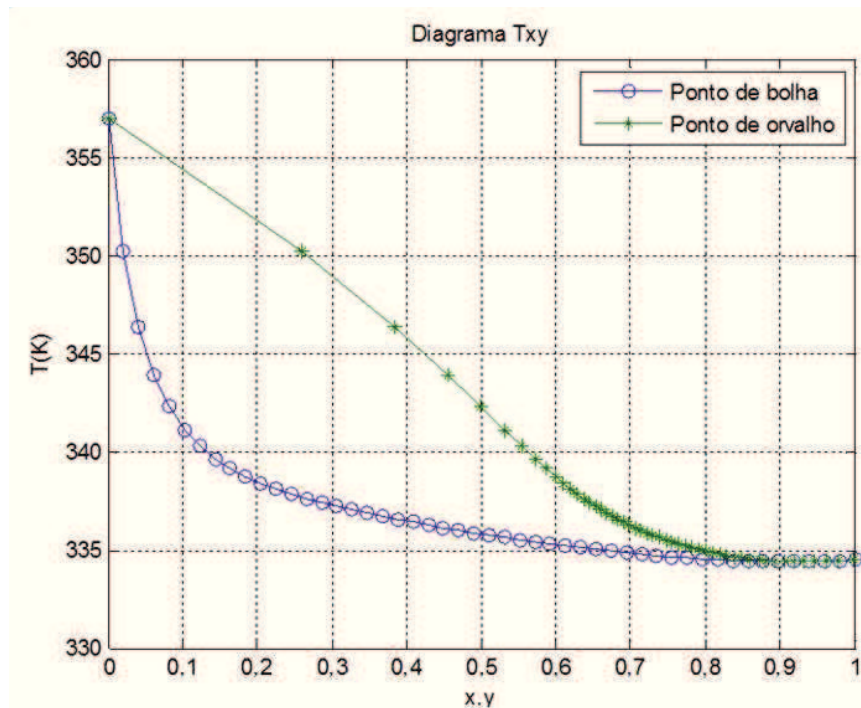


Figura 4.9: Diagrama de fases da mistura água-etanol a 101 kPa.

4.6. Ensaios experimentais

A coluna de destilação foi operada em condições de refluxo total e parcial. Além disso, os experimentos foram realizados em diferentes temperaturas e pressões, devidamente controladas, para toda a faixa operacional das colunas. O procedimento experimental adotado é exposto a seguir, incluindo a operação da coluna, a coleta dos dados experimentais e a determinação dos limites operacionais da mesma.

4.6.1. Operação com refluxo Total

Em condições de refluxo total não há destilado, alimentação ou outras correntes de entrada ou saída. O refluxo total se caracteriza pelo retorno de todo o vapor condensado no condensador para o topo da coluna. Para uma dada separação o número mínimo de estágios é alcançado em condição de refluxo total.

Para a realização do experimento, primeiramente ajustou-se a quantidade de solução e a composição inicial da mistura no refeedor.

Em seguida, carregou-se a célula do refeedor com cerca de 40 kg de mistura com composição conhecida abrindo o registro V1. Abriu-se também a entrada de água no

condensador e regulou-se a vazão de água pelo registro V_{AR} , de modo que o líquido condensado retornasse à coluna sub-resfriado (abaixo de 35°C), para minimizar perdas de vapor pelo respiro do condensador para a atmosfera e evitar danos nos rotâmetros e bomba de vácuo.

Determinou-se a pressão atmosférica, utilizando o barômetro de mercúrio e verificou-se se os transmissores de pressão estavam devidamente calibrados. Feito isto na leitura dos transmissores de pressão efetuou-se a mesma operação para os transmissores de temperatura com a utilização de um termômetro de mercúrio devidamente calibrado (INMETRO).

Após o carregamento do sistema, fechou-se o registro V1, ligou-se a bomba de circulação de fluido e iniciou-se o aquecimento, selecionando as condições desejadas de temperatura e pressão no supervísório apresentado pela Figura 4.12; os valores foram selecionados para cada ensaio distinto, de maneira que houvesse a formação de selo no “downcomer” de todos os pratos e não ocorresse afogamento, gotejamento, nem arraste de líquidos nos pratos da coluna, esta verificação pôde ser facilmente observada pelo perfil de temperatura no interior da coluna.

A válvula de água de refrigeração (V_{AR}) foi ajustada manualmente de acordo com a potência fornecida no refrervador, sendo aberto o suficiente para condensar todo o vapor proveniente do topo da coluna.

Inicialmente, operou-se com refluxo total até que o regime permanente estivesse estabelecido na coluna. Considerou-se o regime permanente quando, nestas condições, o perfil de composição na coluna permanecia constante ao longo do tempo, isto é, quando três medidas consecutivas de uma amostra eram encontradas como sendo idênticas no topo da coluna. Assim, o tempo necessário para a coluna estabilizar era determinado, variando de acordo com as condições adotadas em cada experimento. Em regime permanente, a coleta dos dados experimentais iniciou-se. A temperatura do refluxo foi medida por um termopar tipo j e registrada no sistema de supervisão e controle.

Alcançado o regime permanente, abriu-se, de modo abrupto e total, a válvula para a coleta do destilado que está conectada ao rotâmetro (refluxo nulo, portanto), a amostra foi coletada em um béquero a uma quantidade suficiente para análise. Em seguida, fechou-se a válvula, analisou-se a sua densidade para correção da vazão volumétrica e retornou-se à condição de refluxo total. Considerou-se a vazão do rotâmetro ajustada pela concentração de etanol e pela temperatura, conforme calibração do instrumento para diversas condições dentro da faixa experimental adotada neste trabalho Anexo I. Deste modo associou-se a vazão do

líquido com a do vapor que saiu do topo da coluna. Retornou-se o produto coletado durante essa medição ao refulvedor, para manter a massa total do sistema fixa.

O retorno foi feito, pela injeção do produto na mangueira de refluxo. Este procedimento foi repetido três vezes tanto no início como no final do ensaio; considerou-se, para efeito de cálculos, o valor médio obtido destas medições. Mediu-se a composição do destilado através da sua densidade em base mássica. A vazão do refluxo foi medida por outro rotâmetro no sistema. Assim o regime permanente pôde ser considerado.

Após a determinação descrita acima é que se iniciou o ensaio propriamente dito. A válvula de coleta do destilado foi aberta e iniciou-se a leitura do refluxo, bem como a composição das amostras de destilado coletadas. Esta válvula foi aberta de modo que houvesse refluxo na coluna e que os selos nos “downcomers” fossem mantidos.

Neste instante e depois periodicamente o sistema de aquisição iniciou-se a coleta dos dados do sistema, que pôde ser definido no supervisorio em intervalos convenientes para a amostragem do destilado e análise de sua densidade.

As variáveis coletadas pelo sistema de supervisão e controle são as mesmas especificadas na Tabela 4.2. Coletaram-se também amostras do produto de fundo (registro V5) para determinação da composição. Ao final da batelada, uma amostra da solução remanescente no refulvedor foi coletada para a determinação da composição.

É importante ressaltar que os registros VD1 e VD2 permaneceram abertos durante todo o experimento, assim como a bomba de circulação de fluido em funcionamento, pois este sistema tem como objetivos anular os efeitos do aquecimento local “hotspot” e uniformizar o aquecimento no refulvedor ao gerar uma convecção forçada em seu interior. Por questões construtivas as cavidades de micro-ondas foram instaladas na parte superior do refulvedor e assim se fez necessário à instalação deste sistema.

Os registros V2 e V3 permaneceram abertos para permitir que vapor escoasse do refulvedor para a coluna e o líquido escoasse da coluna para o refulvedor respectivamente, estas válvulas foram utilizadas para atenuar o arraste excessivo de vapor do refulvedor para a coluna.

O refluxo parcial é caracterizado pela operação onde apenas parte do vapor condensado retorna para a coluna como refluxo. A outra parte é chamada de destilado. A razão entre a vazão de refluxo L e a vazão de destilado D é chamada de razão de refluxo.

4.6.2. Operação com refluxo Parcial

O procedimento experimental em regime de refluxo parcial foi semelhante à operação em refluxo total. Porém, quando o regime permanente foi atingido, acertou-se então o refluxo parcial. O registro do rotâmetro foi aberto e a vazão de destilado foi acertada. Este foi direcionado para o refeedor pela mangueira de refluxo.

Com a operação em regime permanente, do mesmo modo coletaram-se as amostras e registraram-se as temperaturas e as pressões ao longo do sistema, e com o auxílio do rotâmetro, as vazões de destilado e de refluxo foram obtidas.

Na operação com refluxo parcial, não se alterou significativamente a vazão de destilado. Como o tempo requerido para a determinação desta composição através do picnômetro provocou uma defasagem no monitoramento, acompanhou-se a temperatura da saída da coluna, e quando esta se elevou, significando a alteração da composição, aumentou-se a taxa de refluxo, diminuindo-se a vazão de destilado de modo que esta temperatura retornasse ao valor anterior. Este procedimento gerou uma sucessão de comportamentos discretos (“degraus”), pois, na realidade, operou-se em intervalos de refluxo constante com pequenas oscilações da composição do produto; foi adotado esse modo operacional nos ensaios, pois a instalação não permite um ajuste sensível, de modo contínuo, do refluxo durante o experimento. Mas, como a composição foi praticamente constante (a sua variação nesses “degraus” era muito pequena), ao final do ensaio, fez-se uma média das composições medidas ao longo do ensaio.

Na saída do condensador, dispusera-se de dois rotâmetros devidamente calibrados que indicaram a vazão de destilado e a vazão de refluxo, conforme descrito anteriormente (ver Figura 4.3). Ressalta-se que a determinação efetiva da vazão foi feita, medindo-se a concentração mássica de etanol do destilado e a temperatura do mesmo, ajustados pela equação de calibração apresentada no Anexo I.

Um programa computacional em ambiente MatLab, foi desenvolvido para a resolução do sistema de equações dos balanços de massa, energia e equilíbrio das colunas de destilação. Os cálculos forneceram os perfis de composição da fase líquida, da temperatura e da pressão ao longo das colunas, além dos valores da eficiência global e de Murphree para a fase vapor (operando em refluxo total). Os dados experimentais de temperatura, pressão, vazão de destilado, razão de refluxo, composição e vazão de destilado foram utilizados como dados de

entrada para o programa. Ainda, foram utilizadas correlações de equilíbrio líquido-vapor da mistura. Os dados de equilíbrio foram preditos utilizando o método UNIFAC-E descrito no capítulo anterior. A pressão de vapor dos componentes puros foi calculada pela equação de Antoine. O Anexo II contém todo o procedimento utilizado para os cálculos.

4.7. Aquecimento dielétrico

Para avaliar a influência das propriedades dielétricas da mistura etanol hidratado-cloreto de sódio no aquecimento dielétrico, efetuou-se um planejamento experimental e utilizou-se a metodologia de superfície de resposta, como segue posteriormente.

Inicialmente foram preparadas as soluções de etanol hidratado-cloreto de sódio nas concentrações: C_{NaCl} (0.19, 0.6, 1.2, 1.8 e 2.21% p/p) e C_{EtOH} (4.64, 6, 8, 10 e 11.36% p/p), definidas para o planejamento experimental.

A preparação das amostras foi feita utilizando-se uma balança analítica, a partir de etanol 99.9% MERCK®, NaCl PA. Synth® e água deionizada. Após, as misturas foram acondicionadas em recipientes com volume de 150mL. Os valores foram selecionados de maneira a atender as condições operacionalmente compatíveis com o processo de destilação industrial de etanol.

As propriedades dielétricas das diferentes misturas de etanol hidratado-cloreto de sódio foram determinadas em uma faixa de frequência de 10 MHz a 3.0 GHz, nas temperaturas de 53°C, 60°C, 70°C, 80°C e 87°C, devidamente controladas em banho termostatzado conforme esquema da Figura 4.10.

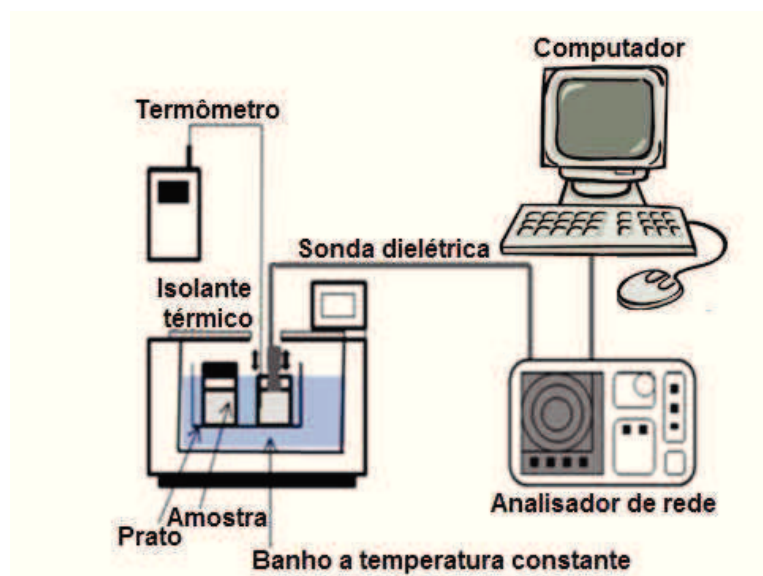


Figura 4.10: Diagrama esquemático do sistema de determinação das propriedades dielétricas.

Os materiais utilizados para a determinação das propriedades dielétricas foram: Sonda Coaxial (Coaxial Probe); Linha de Transmissão; Cavity Ressonante; Placas Paralelas, equipamento pertencente à Universidade Federal do Rio Grande do Norte do laboratório de telecomunicações do curso de Engenharia Elétrica. Escolheu-se o processo da Sonda Coaxial por ser não destrutivo em relação à amostra e direcionando para amostras líquidas ou pastosas. Por este processo determinam-se as partes real e imaginária da permissividade (k), bem como sua tangente de perda.

Deficientes

4.7.1. O método da Sonda Coaxial

O método da Sonda Coaxial consiste em obter as propriedades dielétricas de uma mistura, a partir de um Network Analyzer dedicado; um software específico e a Sonda conforme apresentado na Figura 4.11.

A sonda, apresentada na Figura 4.12, possui um selo vidro-metal hermético, que a torna resistente à corrosão e a produtos químicos abrasivos, suportando uma faixa de temperatura de -40°C a 200°C e permite medidas em função da frequência e da temperatura.



Figura 4.11: Sistema montado para medição



Figura 4.12: Sonda (a) e calibrador (b)

A sonda usada foi a Agilent 85070D; um VNA AGILENT E5071C e um software Agilent 85070D. O procedimento de calibração foi feito antes da medição.

Escolheu-se inicialmente a faixa de frequência que se desejava trabalhar, uma amostra de água a aproximadamente 25°C e calibrava-se o sistema em uma sequência pré-escolhida: teste no ar; teste em curto circuito e teste na água.

Após a calibração completa testava-se, por segurança, a constante dielétrica da água e do álcool, ambas conhecidas. Confirmados estes valores, pôde-se medir a constante dielétrica de uma ou várias amostras da mistura.

4.7.2. Planejamento Experimental

Para selecionar os melhores valores operacionais das propriedades dielétricas para sistema de aquecimento por RF (micro-ondas), dentre as variáveis citadas, foi realizado um planejamento composto central (PCC), compreendendo um planejamento fatorial a cinco níveis com três variáveis, três réplicas no ponto central e ainda seis experimentos nos pontos axiais (α), totalizando 17 experimentos. Cada ensaio teve a duração de aproximadamente 1 minuto após o equilíbrio da temperatura, sendo representados ϵ'' e ϵ' pelas respostas “ y_1 e y_2 ” respectivamente. Efetuou-se a otimização apenas na frequência de 2,45 GHz, pois, trata-se do valor mais utilizado industrialmente. O volume de solução utilizada em cada ensaio foi de 50 cm³.

As variáveis foram codificadas conforme Equações (4.2), (4.3) e (4.4). Foram selecionadas as seguintes variáveis: x_1 concentração de cloreto de sódio (%) - C_{NaCl} ; x_2 , concentração de etanol (%) - C_{EtOH} e x_3 , temperatura (°C) – T.

$$x_1 = \frac{C_{NaCl} - 1,2}{0,6} \quad (4.2)$$

$$x_2 = \frac{C_{EtOH} - 8}{2} \quad (4.3)$$

$$x_3 = \frac{T - 70}{10} \quad (4.4)$$

As variáveis e níveis do planejamento são apresentados na **Tabela 4.5**.

Tabela 4.5: Níveis do planejamento

Variáveis codificadas	$(-\alpha)$	-1	0	1	(α)
C_{NaCl}	0,19	0,60	1,20	1,80	2,21
C_{EtOH}	4,64	6,00	8,00	10,00	11,36
T	53,00	60,00	70,00	80,00	87,00

A Tabela 4.6 apresenta a matriz do planejamento com as condições operacionais dos 17 experimentos realizados.

Tabela 4.6: Matriz do planejamento

Experimento	$x_1(\%)$	$x_2(\%)$	$x_3(^{\circ}C)$
1	0,60	6,00	60
2	1,80	6,00	60
3	0,60	10,00	60
4	1,80	10,00	60
5	0,60	6,00	80
6	1,80	6,00	80
7	0,60	10,00	80
8	1,80	10,00	80
9	0,19	8,00	70
10	2,21	8,00	70
11	1,20	4,64	70
12	1,20	11,36	70
13	1,20	8,00	53
14	1,20	8,00	87
15	1,20	8,00	70
16	1,20	8,00	70
17	1,20	8,00	70

4.8. Avaliação estatística para a produção de etanol utilizando micro-ondas

O presente trabalho teve como objetivo principal avaliar a obtenção de etanol com utilização de energia de radiofrequência (micro-ondas), em processo que operava em batelada, para tanto, foi utilizado o Planejamento Composto Central, com base na metodologia de superfície de resposta (MSR), a fim de avaliar a influência das variáveis: C_{EtOH} (% p/p), C_{NaCl} (% p/p) e Pressão de operação (kPa), então, foi realizado um planejamento composto central (PCC), compreendendo um planejamento fatorial a cinco níveis com três variáveis, três réplicas no ponto central e ainda seis experimentos nos pontos axiais (α), totalizando 17 experimentos.

Após o equilíbrio térmico do sistema, foram avaliadas as variáveis dependentes, representadas por: concentração do produto de topo (%) e o consumo relativo de energia

elétrica (kWh/kg de EtOH) pelas respostas “ y_1 , e y_2 ” respectivamente em diferentes condições operacionais. O volume de solução utilizada em cada ensaio foi de 40 kg.

Foram definidas como variáveis independentes para o Planejamento Fatorial a concentração de etanol no refulvador no início do processo, a concentração de cloreto de sódio na mesma condição, bem como a pressão de operação para a destilação a RF (micro-ondas). As concentrações de EtOH e NaCl, assim como a pressão de operação P (kPa), são fundamentais porque irão influenciar o fluxo de vapor e as características termodinâmicas da mistura, como foi discutido em capítulos anteriores.

Foram estabelecidos como variáveis dependentes, a graduação alcoólica (%) e o consumo energético relativo (kWh/kg de EtOH) nas diferentes condições operacionais conforme descrito nos níveis do planejamento da Tabela 4.7, o tempo de abertura do registro para retirada do álcool devido aos experimentos prévios, foi estabelecida em 10 minutos após atingir a equilíbrio térmico no refulvador. A carga usada no refulvador nos vários testes com o destilador foi de 40 kg. O consumo energético relativo foi calculado pela relação do consumo energético instantâneo com a massa de etanol produzida e sua composição equivalente a álcool anidro.

4.8.1. Análise das variáveis

No planejamento, foram analisadas três variáveis independentes que influenciaram na graduação alcoólica e no consumo de energia em cada experimento; as faixas iniciais estudadas neste planejamento fatorial foram definidas tendo como base valores experimentais e que foram obtidos como os melhores resultados nos experimentos preliminares.

As variáveis foram codificadas conforme Equações (4.5), (4.6) e (4.7). Foram selecionadas as seguintes variáveis: x_1 concentração de etanol (%) - C_{EtOH} ; x_2 concentração de cloreto de sódio (%) - C_{NaCl} , e x_3 , pressão (kPa) – P.

$$x_1 = \frac{C_{\text{EtOH}} - 15}{5} \quad (4.5)$$

$$x_2 = \frac{C_{\text{NaCl}} - 1}{0.5} \quad (4.6)$$

$$x_3 = \frac{P - 54}{5} \quad (4.7)$$

Na Tabela 4.7 estão tabulados os valores das variáveis independentes deste estudo, cabe ressaltar que alguns arredondamentos foram estabelecidos visto que apresentavam

valores fracionados ficando muito difícil a condução durante a experimentação junto ao equipamento, já na Tabela 4.8, é apresentada a matriz do planejamento.

Tabela 4.7: Níveis do planejamento

Variáveis codificadas	$(-\alpha)$	-1	0	1	(α)
$x_1 C_{\text{EtOH}} (\%)$	6,59	10,00	15,00	20,00	23,41
$x_2 C_{\text{NaCl}} (\%)$	0,16	0,50	1,00	1,50	1,84
$x_3 P (\text{kPa})$	45,60	49,00	54,00	59,00	67,41

Tabela 4.8: Matriz do planejamento na destilação via micro-ondas

Experimento	$x_1(\%)$	$x_2(\%)$	$x_3(\text{kPa})$
1	10,00	0,50	49,00
2	20,00	0,50	49,00
3	10,00	1,50	49,00
4	20,00	1,50	49,00
5	10,00	0,50	59,00
6	20,00	0,50	59,00
7	10,00	1,50	59,00
8	20,00	1,50	59,00
9	6,49	1,00	54,00
10	23,41	1,00	54,00
11	15,00	0,16	54,00
12	15,00	1,84	54,00
13	15,00	1,00	45,60
14	15,00	1,00	67,41
15	15,00	1,00	54,00
16	15,00	1,00	54,00
17	15,00	1,00	54,00

Todos os experimentos foram efetuados na condição de equilíbrio térmico e razão de refluxo total e parcial (1,6) e nula.

Os valores experimentais foram submetidos a uma análise de regressão múltipla para quantificar os principais efeitos das variáveis, bem como as interações e as contribuições quadráticas para as respostas estudadas. A análise foi realizada de acordo com a Equação (4.8), onde Y é a resposta e x representa as três variáveis independentes.

$$Y = \beta_0 + \sum_i^n \beta_i x_i + \sum_i^n \beta_{ii} x_i^2 + \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \beta_{ij} x_i x_j \quad (4.8)$$

CAPÍTULO V

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo são apresentados os principais resultados obtidos através dos ensaios experimentais para a destilação de mistura, etanol hidratado-cloreto de sódio por rádio frequência (micro-ondas). O capítulo é basicamente dividido em 5 partes: (1) Avaliação do aquecimento de misturas hidroalcoólicas por micro-ondas; (2) Equilíbrio Líquido-Vapor do etanol hidratado-cloreto de sódio, em diferentes concentrações de NaCl e pressões; (3) Determinação no número de estágios teóricos; (4) Determinação da eficiência de destilação (global e de pratos) e (5) Avaliação experimental para destilação de mistura etanol hidratado-cloreto de sódio por rádio frequência (micro-ondas).

5.1. Avaliação do aquecimento de misturas hidroalcoólicas por micro-ondas

A influência das variáveis: x_1 , concentração de cloreto de sódio (%) - C_{NaCl} ; x_2 , concentração de etanol (%) - C_{EtOH} e x_3 , temperatura (°C) – T sobre as propriedades dielétricas ϵ'' e ϵ' foi estudada segundo um planejamento fatorial composto central com três réplicas no centro, perfazendo um total de 17 experimentos.

Os resultados experimentais são apresentados na Tabela 5.1. Com estes resultados foram estimados os parâmetros dos modelos de regressão segundo a aplicação da Equação (4.8).

Tabela 5.1: Resultados experimentais no aquecimento dielétrico

x_1 C_{NaCl} (%)	x_2 C_{EtOH} (%)	x_3 T(°C)	y_1 ϵ''	y_2 ϵ'
-1 (0,6)	-1 (6)	-1 (60)	65,7843	25,7205
1 (1,8)	-1 (6)	-1 (60)	62,7598	16,5267
-1 (0,6)	1 (10)	-1 (60)	63,043	21,9390
1 (1,8)	1 (10)	-1 (60)	61,1245	18,0666
-1 (0,6)	-1 (6)	1 (80)	64,2749	27,7580
1 (1,8)	-1 (6)	1 (80)	60,2523	15,0664
-1 (0,6)	1 (10)	1 (80)	59,9301	22,3730
1 (1,8)	1 (10)	1 (80)	58,5546	14,1140
-1,682 (0,19)	0 (8)	0 (70)	63,084	27,6120
1,682 (2,21)	0 (8)	0 (70)	59,8527	18,3052
0 (1,2)	-1,682 (4,64)	0 (70)	65,0083	29,1054
0 (1,2)	1,682 (11,36)	0 (70)	60,2302	26,0313
0 (1,2)	0 (8)	-1,682 (53)	63,6284	21,4045
0 (1,2)	0 (8)	1,682 (87)	59,4921	14,9332
0 (1,2)	0 (8)	0 (70)	61,2990	25,6367
0 (1,2)	0 (8)	0 (70)	61,3010	25,6363
0 (1,2)	0 (8)	0 (70)	61,2980	25,6359

A precisão dos resultados experimentais pode ser constatada através da avaliação dos resultados obtidos no nível central do planejamento, onde as diferenças entre as respostas foram inferiores a 0,5%.

Os dados experimentais foram submetidos a análises de regressão múltipla para quantificar o efeito das variáveis principais, bem como efeitos de interação e contribuições quadráticas as respostas estudadas. Foi estabelecida uma probabilidade máxima de erro no teste de 10%, sendo assim os parâmetros com nível de significância superiores a 10% foram negligenciados.

Nas Tabelas 5.2, e 5.3, apresentam-se os resultados obtidos da aplicação de regressões múltiplas para as respostas ε' e ε'' . Ao se comparar os níveis p observados com o nível p estipulado pela significância de 10%, observa-se que para a resposta y_1 (ε'') somente x_1, x_2, x_3, x_2^2 e $x_1 \cdot x_2$ foram significativas e para a resposta y_2 (ε') somente x_1, x_1^2 e x_3^2 foram significativas.

Com isso, utilizou-se dos modelos para as respostas ε' e ε'' , que estão representadas respectivamente pelas Equações 5.1 e 5.2, para a análise de superfície de resposta. É importante ressaltar que tais equações contêm somente as variáveis e interações que influenciaram significativamente a resposta. Os valores dos coeficientes de correlação para ε'' e ε' foram respectivamente 0,98 e 0,79 para os modelos ajustados.

Tabela 5.2: Análise de regressão múltipla para y_1 (ε'') no aquecimento dielétrico

Coeficientes		Erro	t (10)	p
β_0	61,47	0,10	629,00	2,54E-24
β_1	-1,16	0,08	-14,38	5,25E-08
β_2	-1,35	0,08	-16,82	1,16E-08
β_3	-1,22	0,08	-15,18	3,11E-08
β_{22}	0,44	0,08	5,32	3,37E-04
β_{12}	0,47	0,11	4,47	1,20E-03
β_{23}	-0,21	0,11	-1,98	7,54E-02
Nível de significância (α) 0.10				

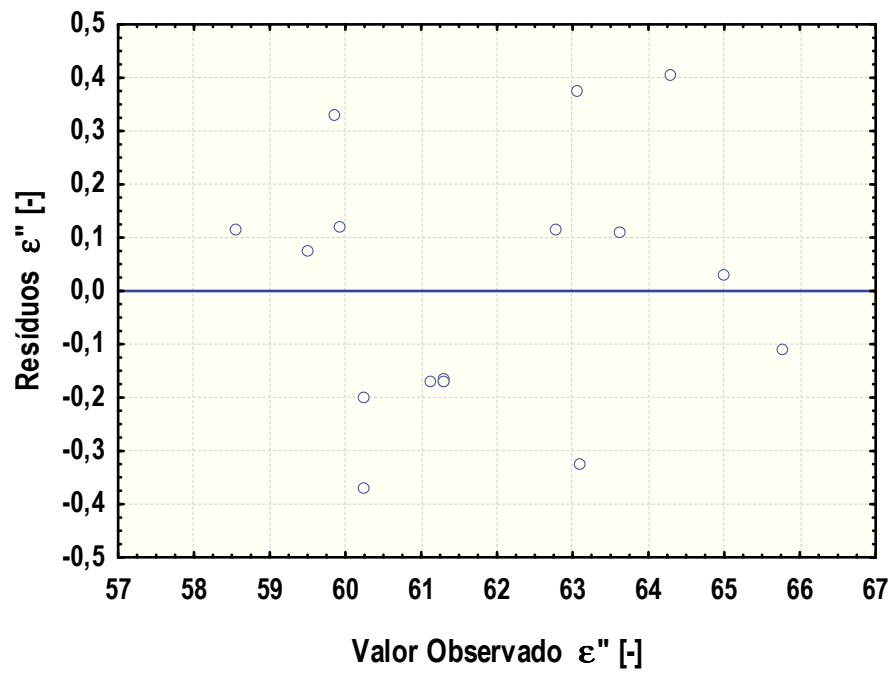
Tabela 5.3: Análise de regressão múltipla para y_2 (ε') no aquecimento dielétrico

Coeficientes		Erro	t (13)	p
β_0	25,95	1,11	23,35	5,34E-12
β_1	-3,64	0,70	-5,23	1,62E-04
β_{11}	-1,55	0,73	-2,11	5,44E-02
β_{33}	-3,24	0,73	-4,43	6,79E-04
Nível de significância (α) 0.10				

$$y_1 = 61.47 - 1.16 \cdot x_1 - 1.35 \cdot x_2 - 1.22 \cdot x_3 + 0.44 \cdot x_2^2 + 0.47 \cdot x_1 \cdot x_2 - 0.21 \cdot x_2 \cdot x_3 \quad (5.1)$$

$$y_2 = 25.95 - 3.64 \cdot x_1 - 1.55 \cdot x_1^2 - 3.24 \cdot x_3^2 \quad (5.2)$$

Uma análise dos resíduos mostrou que estes seguem uma distribuição normal e são independentemente distribuídos, com variância constante conforme pode ser observado pelas



dispersões aleatórias nas Figuras 5.1 e 5.2.

Figura 5.1: Gráfico dos resíduos para y_1 (ϵ'') no aquecimento dielétrico

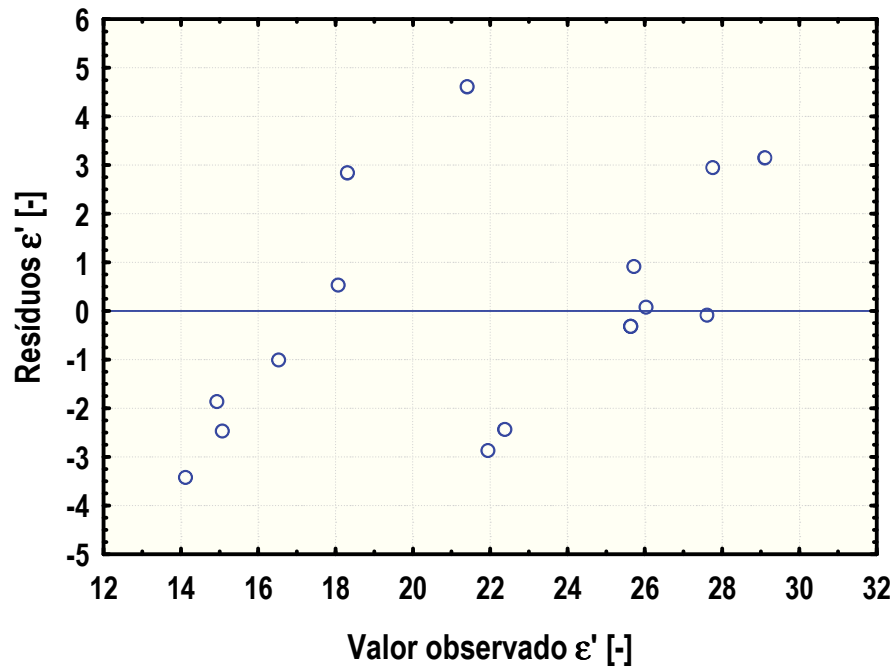


Figura 5.2: Gráfico dos resíduos para y_2 (ϵ') no aquecimento dielétrico

As relações das variáveis dependentes previstas e observadas são apresentadas nas Figuras 5.3 e 5.4. Os valores observados foram medidos experimentalmente e os valores previstos foram avaliados a partir dos modelos gerados usando as funções de aproximação, Equações 5.1 e 5.2.

Os valores dos coeficientes de correlação para as respostas ϵ'' e ϵ' , segundo os modelos ajustados foram respectivamente 0,9872 e 0,7878, mostrando uma alta correspondência dos modelos com os resultados experimentais como pode ser observado nas Figuras 5.3 e 5.4.

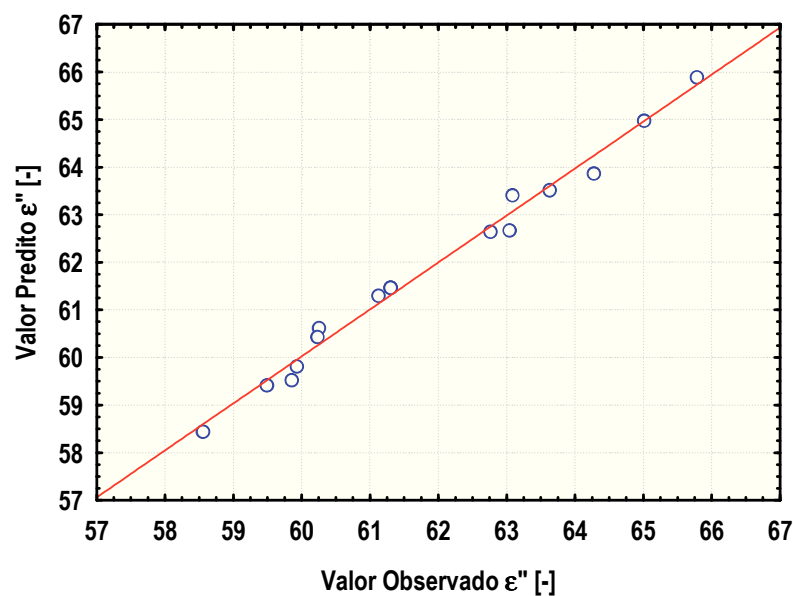


Figura 5.3: Valores estimados x observados para y_1 (ϵ'') no aquecimento dielétrico

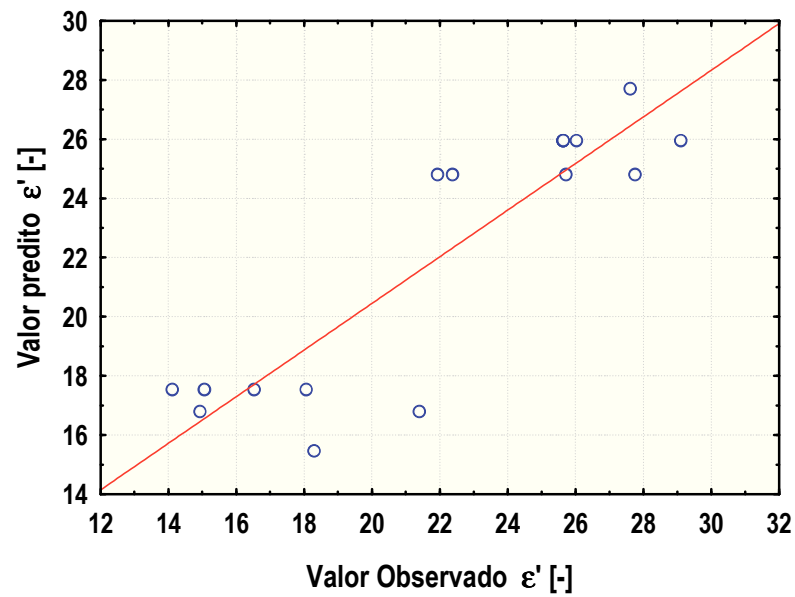


Figura 5.4: Valores estimados x observados para y_2 (ϵ'') no aquecimento dielétrico

Os efeitos das variáveis independentes e das suas interações nas respostas podem ser visualizados através da análise das superfícies de resposta das Figuras 5.5 a 5.10, construídas a partir das Equações 5.1 e 5.2, considerando a variável não analisada em seu ponto central.

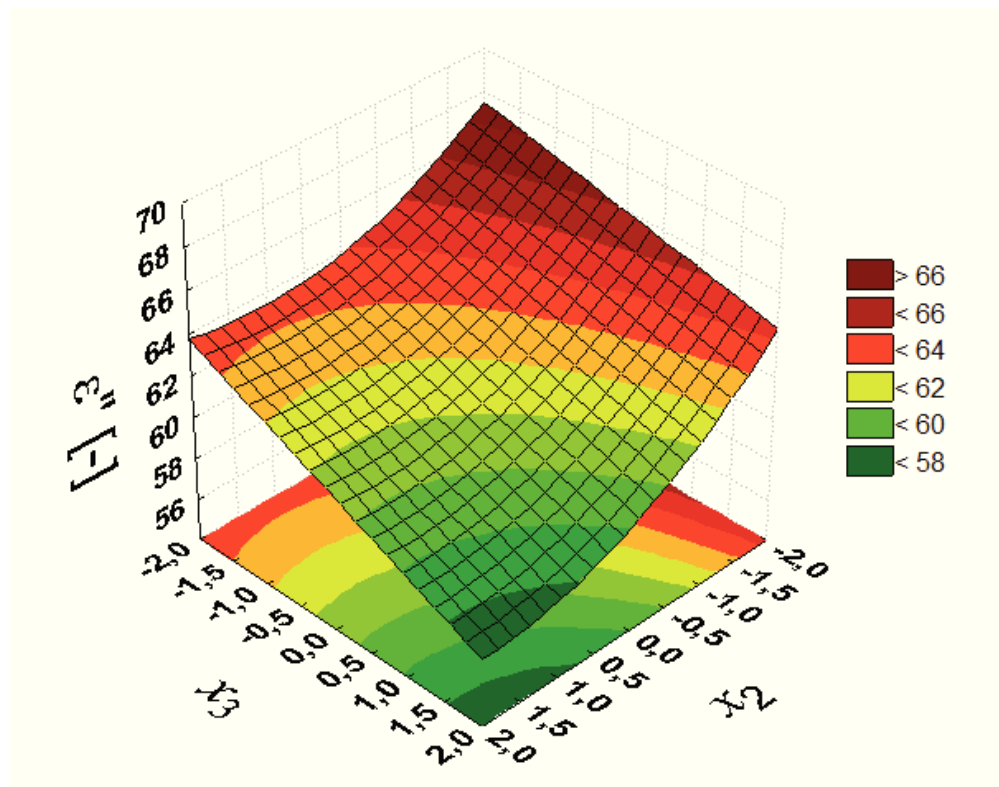


Figura 5.5: Superfície de resposta para y_1 (ϵ'') fixando a C_{NaCl} no aquecimento dielétrico

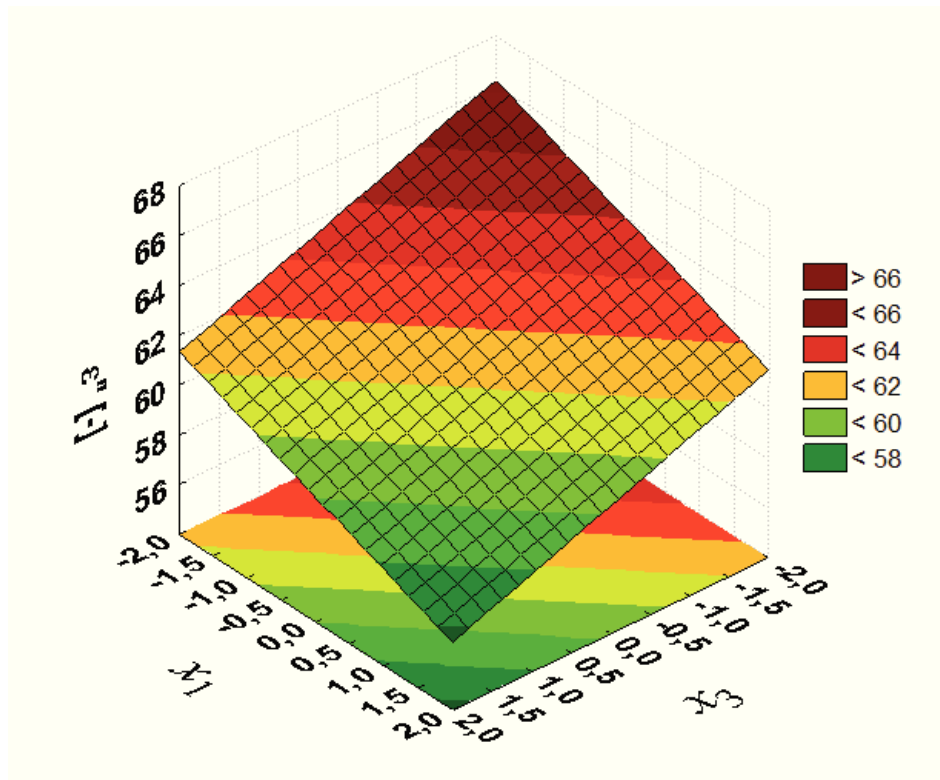


Figura 5.6: Superfície de resposta para y_1 (ϵ'') fixando a C_{EtOH} no aquecimento dielétrico

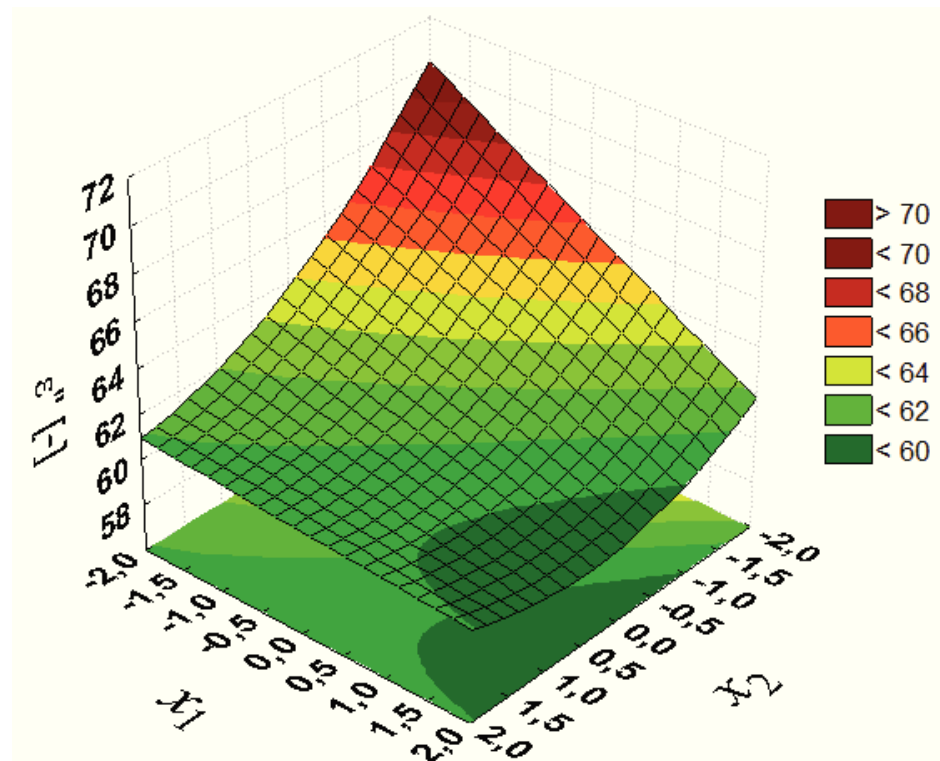


Figura 5.7: Superfície de resposta para y_1 (ϵ'') fixando a T no aquecimento dielétrico

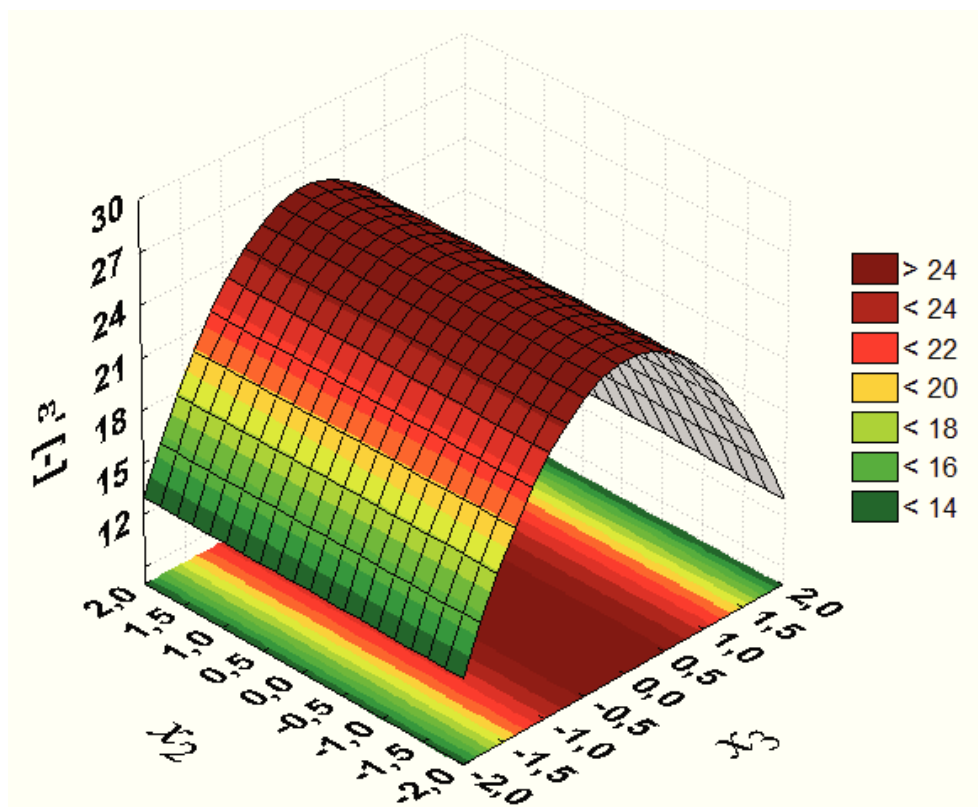


Figura 5.8: Superfície de resposta para y_2 (ϵ') fixando a C_{NaCl} no aquecimento dielétrico

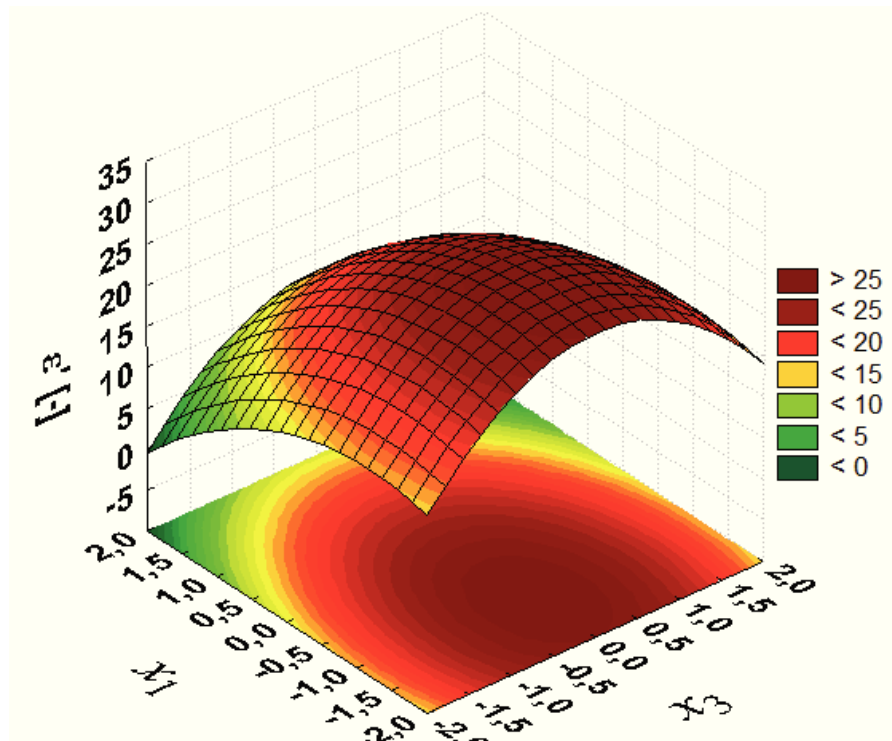


Figura 5.9: Superfície de resposta para y_2 (ϵ') fixando a C_{EtOH} no aquecimento dielétrico

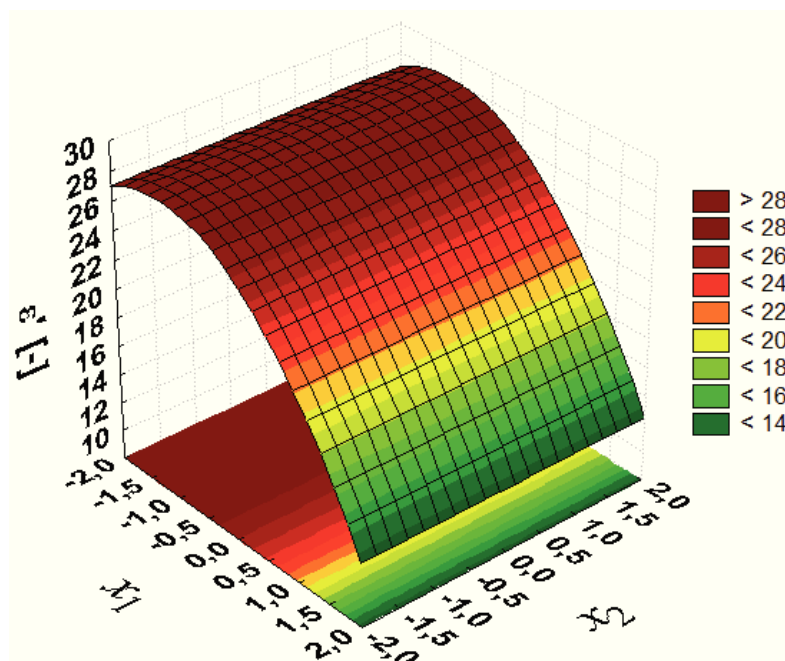


Figura 5.10: Superfície de resposta para $y_2(\epsilon')$ fixando a T no aquecimento dielétrico

Ao avaliar as superfícies apresentadas nas Figuras anteriores, observa-se a existência da influência da concentração de NaCl (x_1) e da temperatura (x_3) em todas as respostas estudadas.

Considerando a influência da concentração de NaCl, pode-se observar a ocorrência deste fenômeno devido ao mecanismo de aquecimento facilitado pela condução iônica, em que o calor gerado através de perdas por fricção, é conduzido pela migração de íons dissolvidos quando sob a ação de um campo eletromagnético. Estas perdas dependem do tamanho, carga, condutividade dos íons dissolvidos e interação destes últimos com o solvente.

Ao avaliar a influência da temperatura, o que pode ser observado é a minimização do efeito de rotação dipolo (orientação) ocasionado pela agitação térmica das moléculas, efeito este fortemente dependente da temperatura.

Ao se analisar a concentração de EtOH (x_2) é observado que não existe influência significativa desta variável em $\epsilon'(y_2)$, porém, para $\epsilon''(y_1)$ ela é a variável que mais influencia a resposta, isto pode ser observado devido ao efeito dipolo no aquecimento dielétrico em que a menor polaridade do EtOH em relação água requer maior energia para a orientação destas moléculas e consequentemente influencia a dissipação de calor no sistema. Essas observações concordam com os níveis de significância p apresentados nas Tabelas 5.2 e 5.3.

A concentração de NaCl (x_1) na forma linear bem como a temperatura de operação (x_3) na forma quadrática foram as variáveis que apresentaram maior influência na resposta $\epsilon'(y_2)$.

5.2. Equilíbrio Líquido-Vapor do etanol hidratado-cloreto de sódio em diferentes concentrações de NaCl e pressões

A maioria das pesquisas sobre o efeito salino no Equilíbrio Líquido-Vapor - ELV das soluções está limitada na apresentação dos dados experimentais, com poucas tentativas para desenvolver correlações. Além disso, em muitos casos, somente soluções salinas na condição de saturação foram estudadas, bem como a influência da pressão no ELV, na maioria das contribuições avaliadas na pressão atmosférica. Com a abordagem dos fundamentos termodinâmicos, necessários para o entendimento do ELV em presença de eletrólitos, e explicado o modelo termodinâmico utilizado neste trabalho, para prever dados de ELV para a mistura solvente-eletrólito, dos sistemas água-etanol-NaCl, visto que esses dados não estão disponíveis na literatura e são cruciais para estimativas e avaliação de projetos de colunas de destilação com pratos perfurados, os resultados da modelagem termodinâmica serão, a partir de agora, descritos.

As equações do método UNIFAC-E foram implementadas em ambiente MatLab R-2009, esquematizando-se um algoritmo de cálculo de ponto de bolha, ponto de orvalho e volatilidade relativa em diferentes concentrações de NaCl e diferentes Pressões, conforme Figuras 5.11 e 5.12.

A curva de equilíbrio para o sistema água-etanol, livre sal, também foi construída, para que os efeitos, salino e de pressão, pudessem ser melhores visualizados.

Na Figura 5.11, pode-se observar a capacidade do NaCl quebrar o azeótropo em concentrações acima de 5%, sendo que abaixo desta concentração houve apenas um deslocamento do mesmo na curva, este fenômeno é observado pelo efeito nas propriedades coligativas da solução, assim com o aumento da concentração de sal e sua maior afinidade com a água da mistura, este tende a reduzir a formação do azeótropo.

Na Figura 5.15, a influência da pressão no ELV, se mostrou pouco acentuada, sendo que não foi possível quebrar o azeótropo na faixa de pressão simulada, tendo havido apenas o deslocamento do mesmo na curva. Estudos apontam que somente em pressões muito baixas é que existe a possibilidade de quebra do azeótropo na mistura etanol água, pois a influência desta grandeza na volatilidade relativa da mistura se mostra pouco acentuada.

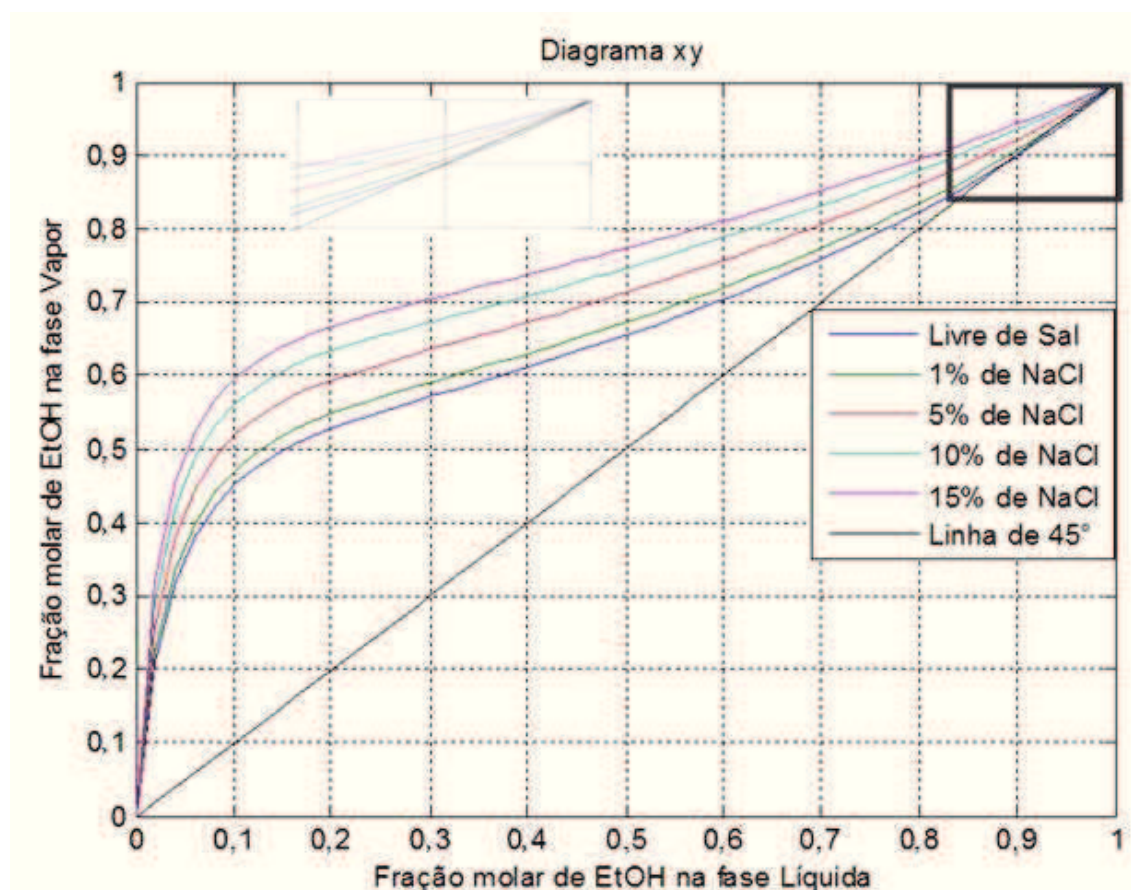


Figura 5.11: Curva de ELV para o sistema água-etanol-cloreto de sódio em diferentes concentrações de NaCl, a pressão de 1 atm, predito pelo modelo UNIFAC-E

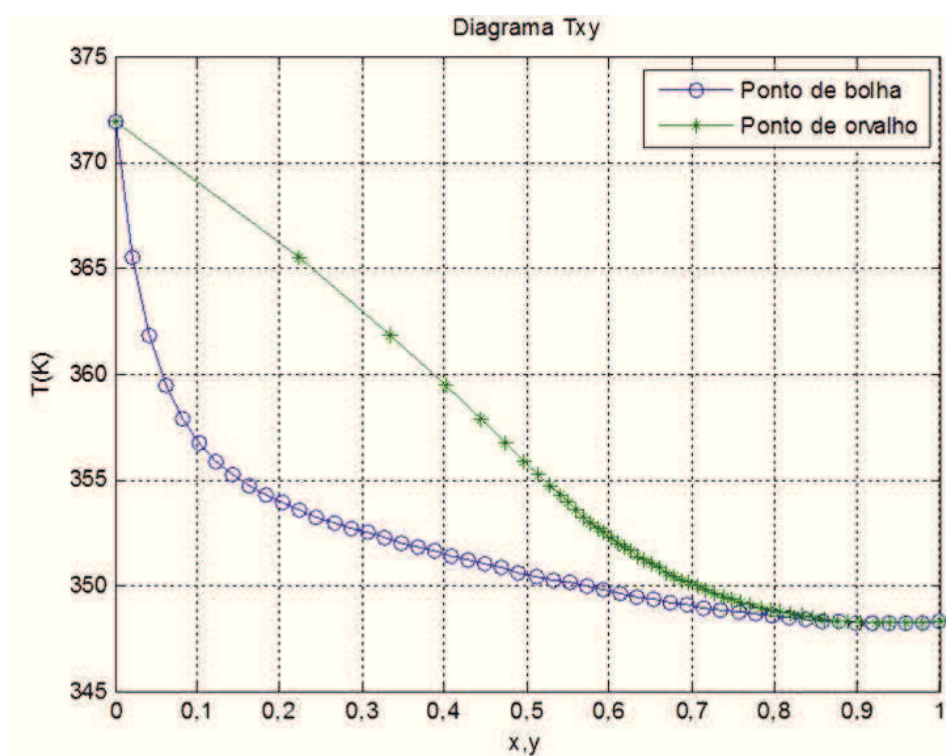


Figura 5.12: Curva temperatura x composição para o sistema água-etanol-cloreto de sódio em a 1% de NaCl, a pressão de 1 atm, predito pelo modelo UNIFAC-E

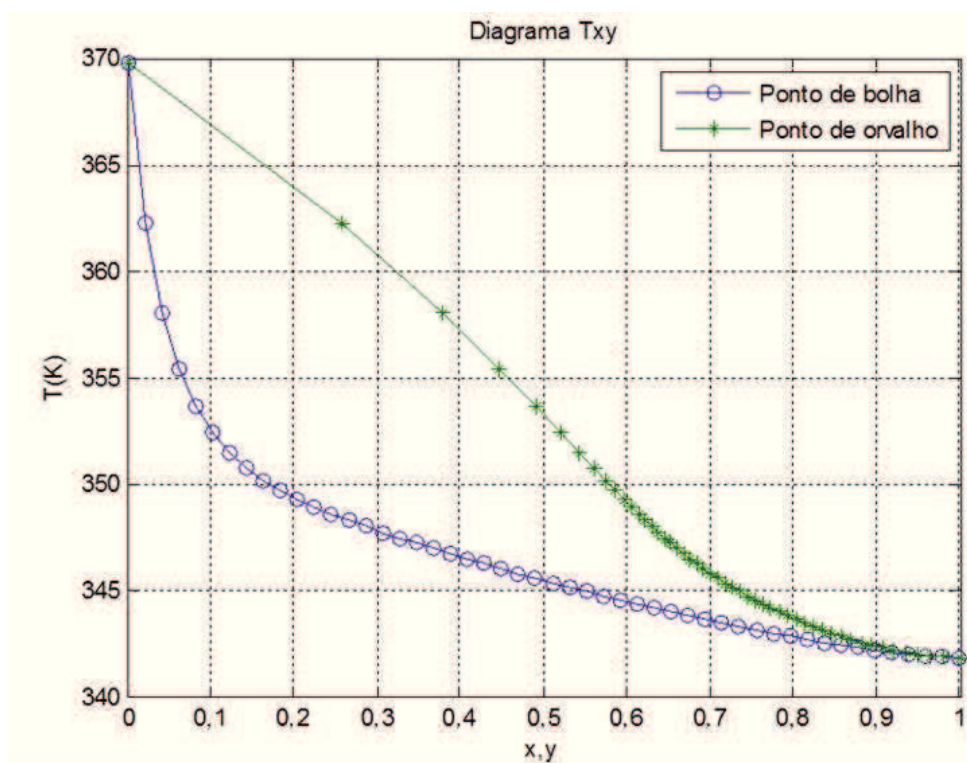


Figura 5.13: Curva temperatura versus composição para o sistema água-etanol-cloreto de sódio em a 2% de NaCl, a pressão de 1 atm, predito pelo modelo UNIFAC-E

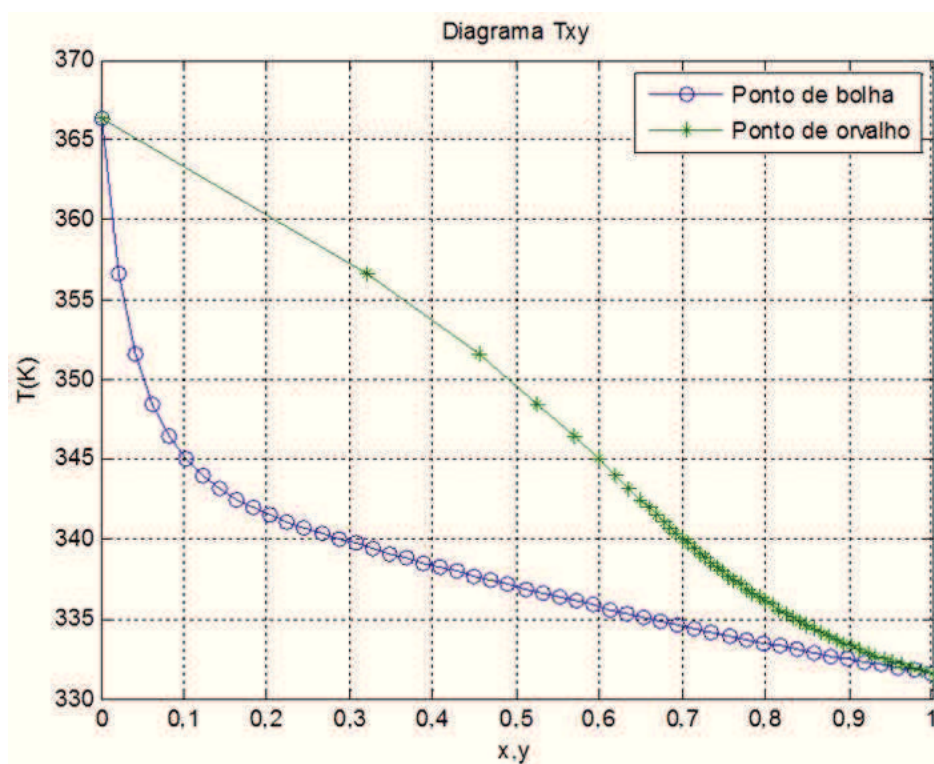


Figura 5.14: Curva temperatura versus composição para o sistema água-etanol-cloreto de sódio em a 5% de NaCl, a pressão de 1 atm, predito pelo modelo UNIFAC-E

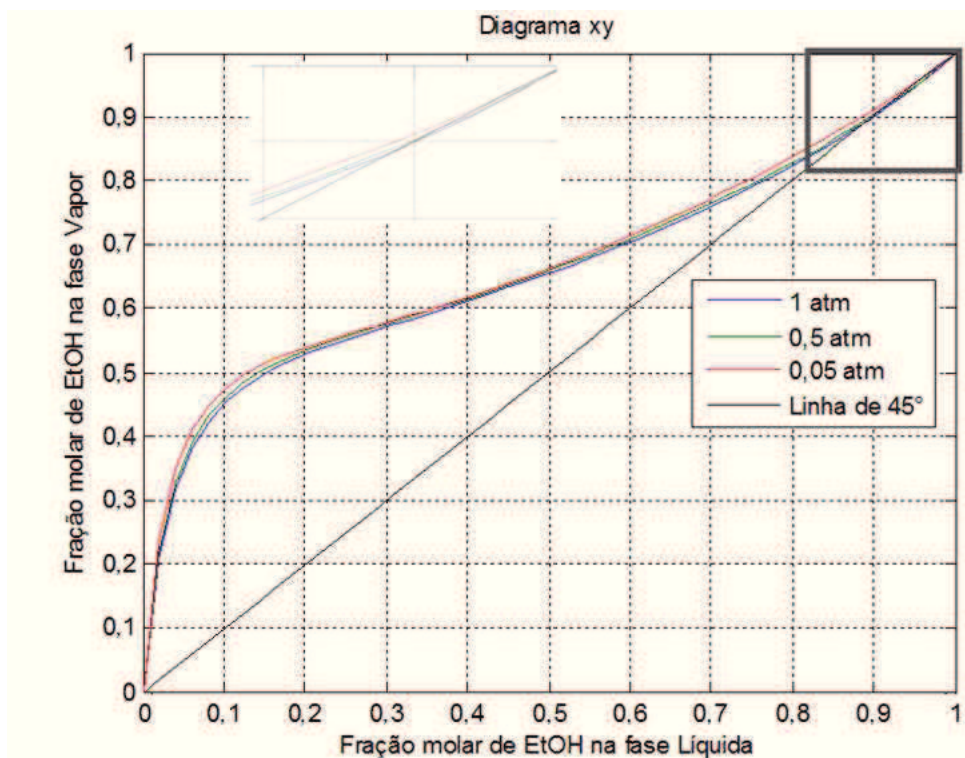


Figura 5.15: Curva de ELV para o sistema água-etanol-cloreto de sódio em diferentes Pressões, livre de NaCl, predito pelo modelo UNIFAC-E

Os resultados das contribuições do método UNIFAC-E para a volatilidade relativa em diferentes concentrações de NaCl e diferentes Pressões, são apresentadas nas Figuras 5.16 e 5.17 respectivamente.

Nas condições estudadas, o efeito salino, provocou maior influência nas predições termodinâmicas, quando comparado com o efeito de pressões rarefeitas, provavelmente devido a maior ação das forças eletrolíticas de longo alcance no aumento da volatilidade relativa, como mostram as Figuras 5.16 e 5.17. Em todos os casos, é notório o benefício em se utilizar sal e reduzir a pressão no processo de destilação do etanol, não somente pela eliminação e deslocamento do azeótropo, mas também pelo aumento da volatilidade relativa do sistema água-etanol. As considerações anteriores quanto ao efeito coligativo do sal e da influência da pressão, podem explicar o fenômeno aqui descrito.

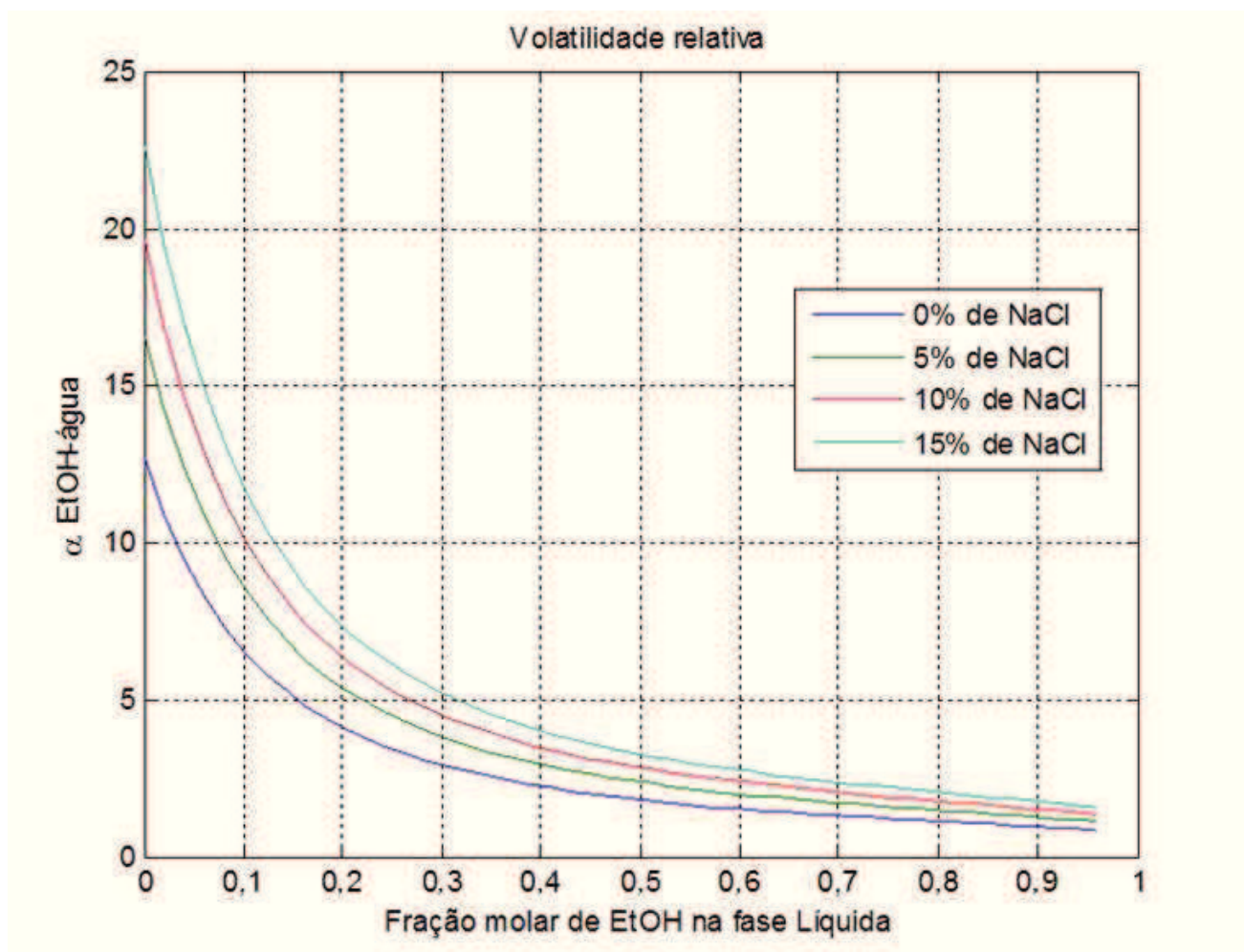


Figura 5.16: Curva da volatilidade relativa no ELV para o sistema água-etanol-cloreto de sódio em diferentes concentrações de NaCl, a pressão de 1 atm, predito pelo modelo UNIFAC-E.

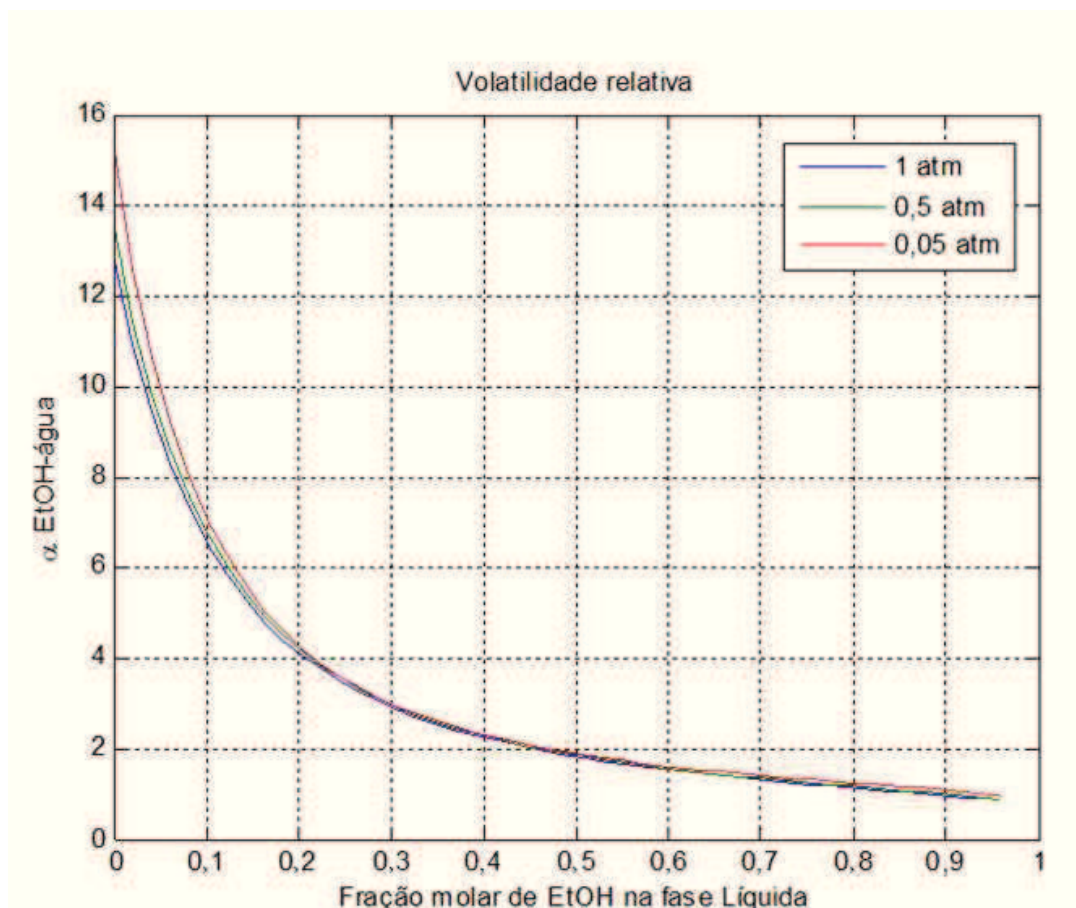


Figura 5.17: Curva da volatilidade relativa no ELV para o sistema água-etanol-cloreto de sódio em diferentes Pressões, livre de NaCl, predito pelo modelo UNIFAC-E.

5.3. Determinação no número de estágios teóricos e da eficiência de destilação (global e de pratos)

5.3.1. Eficiência Global

Conforme descrito anteriormente, a avaliação da eficiência para o sistema de destilação Etanol-água-Cloreto de sódio, foi efetuada apenas na condição de refluxo total, visto algumas dificuldades quando da operação em refluxo parcial. Com essa consideração, a curva de operação coincide com a curva em que a composição do líquido é igual à composição do vapor, ou seja $x = y$. Operando a refluxo constante e com condições iniciais de 8% INPM de etanol e 1% m/m de NaCl no refeedor e pressão de operação de 54 kPa, obteve-se um destilado (produto de topo) com concentração média de 79% INPM ou fração molar de 0,70 e no produto de fundo a concentração média foi de 2% INPM ou fração molar de 0,008. Com estes resultados, foi possível estimar o número de estágios requerido para esta operação, Figura 5.18 e sua eficiência global.

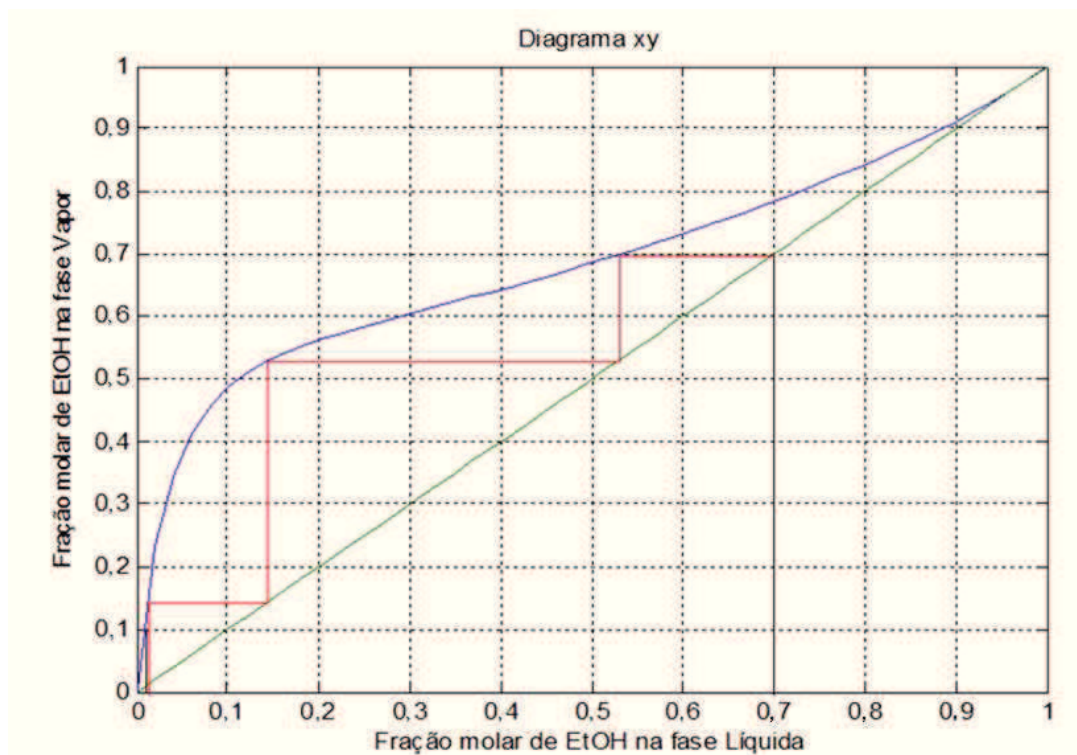


Figura 5.18: Diagrama de McCabe Thiele para o sistema estudado a refluxo total.

O cálculo da eficiência global foi efetuado utilizando a equação 3.54 do referido capítulo, assim, conforme Figura 5.18 com o número de estágios mínimo igual a três e com o número de estágios reais é igual a quatorze, obteve-se a eficiência global igual a 21%.

A eficiência observada pode ser explicada uma vez que o aquecimento via micro-ondas causa desarranjos hidrodinâmicos no interior da coluna, devido à vaporização abrupta, uma vez que pode ocorrer uma grande oferta de energia em um pequeno intervalo de tempo no refulvedor ocasionando o arraste excessivo de vapor para o interior da coluna e consequente redução da eficiência. Como este fenômeno ocorre aleatoriamente, pode haver momentos em que a ocorrência de arraste excessivo não ocorra e a depender do instante da amostragem, outra condição de eficiência possa ser verificada.

A condição de razão de refluxo total não é uma condição operacional satisfatória, visto que não se tem produto (destilado), pois todo o condensado é devolvido para a coluna, assim como no refluxo mínimo, que requer um número de estágios infinitos.

5.3.2. Eficiência de Murphree

Para a determinação da eficiência de transferência de massa foi utilizado o conceito desenvolvido por Murphree, cujo procedimento de cálculo foi descrito no Capítulo 3. As

condições experimentais e os valores médios dos resultados estão compilados nas Tabelas 5.4 e 5.6. Estes valores foram caracterizados pelo desempenho da eficiência ao longo da coluna de destilação obtida pela média dos ensaios avaliados, de acordo com a similaridade no comportamento.

Tabela 5.4: condições operacionais iniciais

Variável experimental	Média
Alimentação (%EtOH)	5,00
Alimentação (%NaCl)	1,00
Vazão de refluxo Q_L (Lh ⁻¹)	7,82
Vazão de destilado Q_D (Lh ⁻¹)	0,00
Razão de refluxo R (Q_L/Q_D)	total
Pressão (kPa)	54

Os valores apresentados na Tabela 5.5, foram divididos em experimentais e calculados, quais sejam: Temperatura T [°C], Pressão P [kPa], Índice de Refração [-], Concentração de Etanol C_{EtOH} [%] e Composição x [-] na fase líquida em cada estágio, representando os resultados experimentais e como resultados calculados a Composição da fase líquida no equilíbrio x^* e a Eficiência de Murphree para a fase líquida.

Tabela 5.5: Resultados experimentais e calculados

Estágio	T [°C]	P [kPa]	IF [-]	C_{EtOH} [%]	x [-]	x^* [-]	E_{ML} [-]
1	63,6	54,8	1,357	0,795	0,701	0,727	85,983
2	64,5	55,2	1,355	0,728	0,540	0,541	99,429
3	65,3	56	1,352	0,627	0,407	0,419	79,748
4	65,1	55,8	1,35	0,559	0,359	0,446	28,368
5	65,3	55,7	1,349	0,526	0,325	0,419	39,635
6	66,2	55,7	1,347	0,458	0,264	0,315	51,133
7	65,9	55,5	1,345	0,391	0,210	0,346	39,463
8	66,2	56,5	1,341	0,256	0,122	0,315	8,969
9	66,2	55,3	1,336	0,223	0,103	0,315	14,179
10	66,6	55,2	1,335	0,155	0,0681	0,278	13,055
11	66,7	57,1	1,335	0,088	0,037	0,269	7,5105
12	67,2	55,7	1,335	0,044	0,018	0,231	3,139
13	69,5	55,6	1,334	0,027	0,011	0,115	2,535
14	70,7	54	1,334	0,020	0,008	0,080	10,088

Na coluna estudada, os estágios foram devidamente identificáveis partindo do topo para o fundo, existiu em cada um deles uma quantidade de líquido retido suficiente que possibilitou a retirada de amostras da fase líquida em cada estágio sem maiores problemas.

A obtenção do perfil de concentração da fase líquida na coluna de destilação estudada permitiu uma análise qualitativa e quantitativa da distribuição dos componentes ao longo da coluna de destilação.

Tal comportamento é visualizado na Figura 5.19. Este comportamento é caracterizado pelo aumento da concentração do componente mais volátil na corrente interna do líquido em direção ao topo da coluna e a diminuição do mesmo na direção do fundo do equipamento. Isto ocorre por ocasião da transferência de calor e massa descrita através dos fenômenos de condensação e vaporização parcial em cada estágio da coluna de destilação.

Ao considerar que os fenômenos de transferência de massa e calor ocorrem simultaneamente, as composições e as temperaturas interfaciais devem estar em equilíbrio entre si conforme o diagrama de fases. Para que esta condição seja mantida, deve-se ocorrer a evaporação ou a condensação parcial na interface para que o fluxo de calor permaneça diferente nas duas fases. Assim, ocorre a transferência do componente mais volátil da fase líquida para a fase vapor, e a do componente menos volátil da fase vapor para a fase líquida, mediante condensação parcial. Com a progressão destes fenômenos é ocasionado o enriquecimento do componente mais volátil em direção ao topo da coluna.

Ainda na Figura 5.19 pode ser observado que as frações molares na fase líquida se distribuem de 2% no fundo a 79% no condensador, para esta condição particular de operação.

De posse dos resultados da composição da fase líquida ao longo da coluna apresentados na Figura 5.24 e com o auxílio da correlação da fase líquida em equilíbrio com o vapor em função da temperatura, Equação (AII.4) (apresentada no anexo 2), foi possível efetuar os cálculos da eficiência de Murphree apresentada nas Figuras 5.20 e 5.21.

Neste trabalho a eficiência de Murphree para a coluna de destilação foi calculada e discutida para a condição operacional de razão de refluxo total, uma vez que não foi possível estabelecer a razão de refluxo constante.

Como são muitos os fatores que podem afetar a eficiência de Murphree, é difícil separá-los e avaliar seus efeitos individualmente. No entanto, o grau de influência destes fatores depende fortemente das propriedades físicas, ou seja, da composição, conforme exposto anteriormente. Devido à complexidade de interação entre os efeitos das variáveis que afetam a eficiência, a predição da eficiência de Murphree é difícil de ser alcançada.

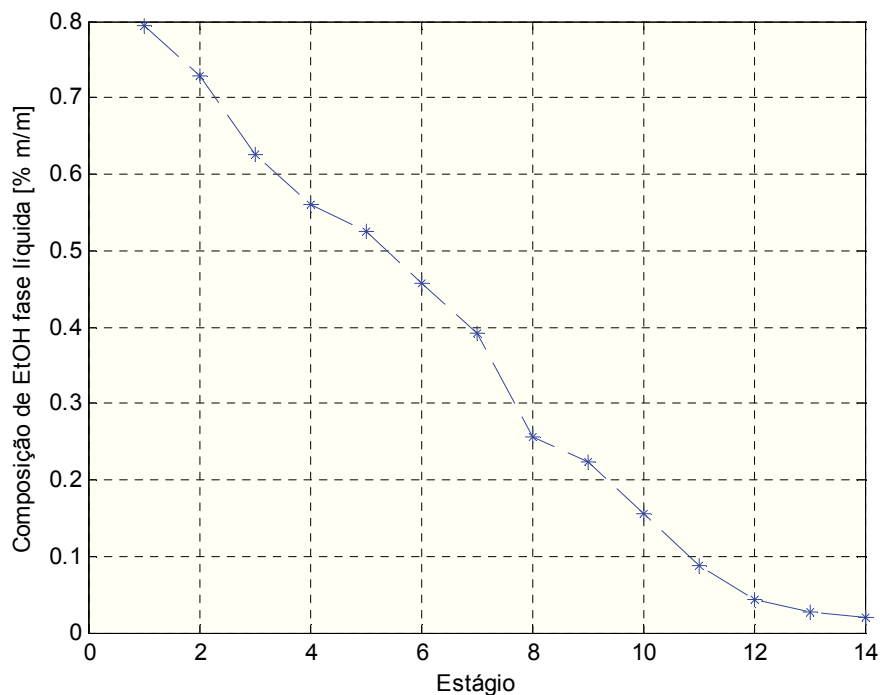


Figura 5.19: Distribuição de composição da fase líquida ao longo da coluna

Outro fator que pode influenciar na eficiência é o tipo do equipamento. Dependendo ainda da diferença de propriedades físicas existentes entre os componentes mais e menos voláteis da mistura, é provável que se tenha uma grande variação da vazão volumétrica da fase vapor, por questões já discutidas anteriormente, e um efeito menos acentuado para a fase líquida ao longo da coluna. As variações nas vazões de vapor serão normalmente compensadas mediante ajuste da área dos orifícios dos pratos, ao passo que as variações nas vazões de líquido podem ser compensadas ajustando-se as áreas dos vertedores. Entretanto, não é comum modificar o projeto de cada prato para o alcance da condição de melhor eficiência, assim se utiliza o mesmo projeto de um prato como padrão para todos os estágios, caso contrário quanto maior o número de projetos para os pratos individuais, maior será o custo de fabricação de uma coluna.

Neste trabalho, o estudo foi realizado em uma coluna com 14 pratos com a mesma característica geométrica já descrita no capítulo anterior. Tem-se deste modo uma grande variação da eficiência ao longo da coluna para uma mesma condição operacional.

Conforme se observa na Figura 5.20, a eficiência não se mantém constante ao longo da coluna de destilação, variando significativamente do fundo até o topo. Excetuando os valores correspondentes aos estágios 1, 2 e 3, nota-se que a eficiência tende a diminuir em direção ao fundo, estando este parâmetro compreendido entre 2 e 50%.

Em sistemas não ideais, a eficiência varia significativamente com a concentração da fase líquida. Segundo Belincanta *et al.* (2006) Esta variação na eficiência é pequena para a faixa de concentração intermediária, sendo considerável para concentrações baixas e altas do componente mais volátil (etanol). Como consequência de se ter uma pequena força motriz para concentrações extremas (baixas ou elevadas) do componente mais volátil, ocorre uma diminuição na altura da dispersão, ou seja, tem-se uma menor formação de espuma e, portanto, uma menor eficiência.

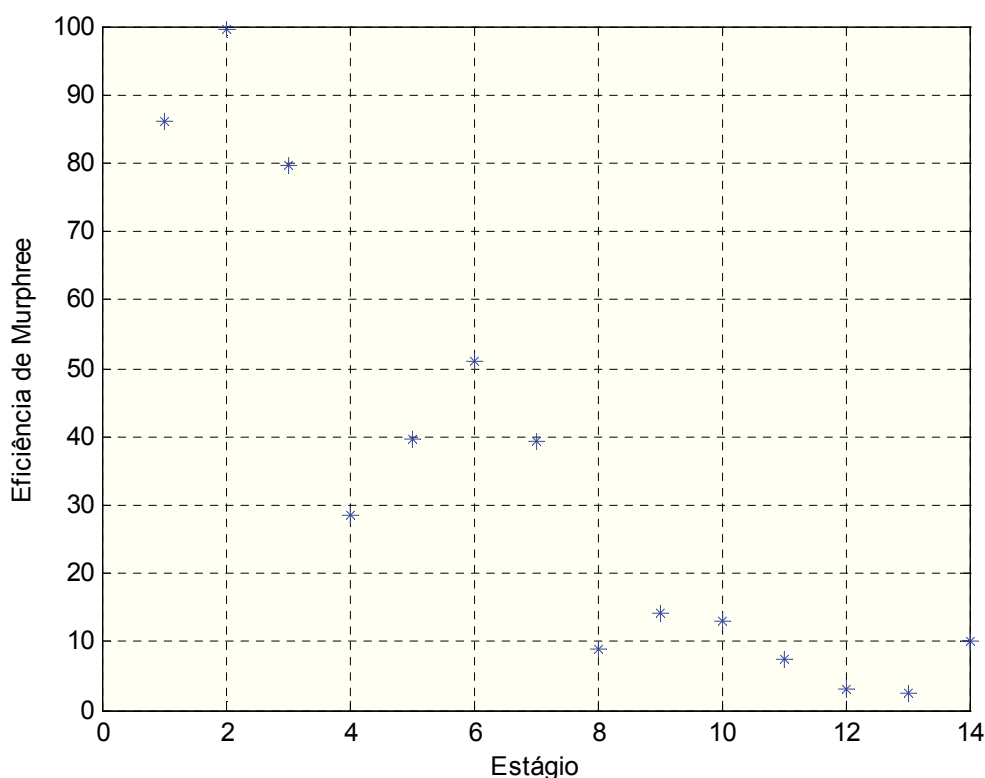


Figura 5.20: Eficiência de Murphree em cada estágio

Ante ao exposto anteriormente, a composição da fase líquida tem um importante efeito sobre a eficiência para os sistemas como o caso da mistura binária etanol-água.

Como para este sistema a volatilidade é grande (em torno de 7 a 10) a baixas concentrações de etanol (2 a 8 %), uma pequena variação na concentração resulta em uma grande variação na eficiência de Murphree.

O mesmo comportamento ocorre quando a concentração de etanol é muito alta (maiores que 70 %).

Neste contexto, a Figura 5.21 expõe os resultados obtidos para o ensaio considerando a variação da eficiência de Murphree em função da composição da fase líquida. Como pode ser observada pela figura citada, a eficiência não sofre variações significativas, ao se

modificar a composição de etanol em um prato, na região de 0 a 30 % de etanol. Acima desta região, qualquer variação na composição do sistema afeta de forma significativa o resultado final da eficiência.

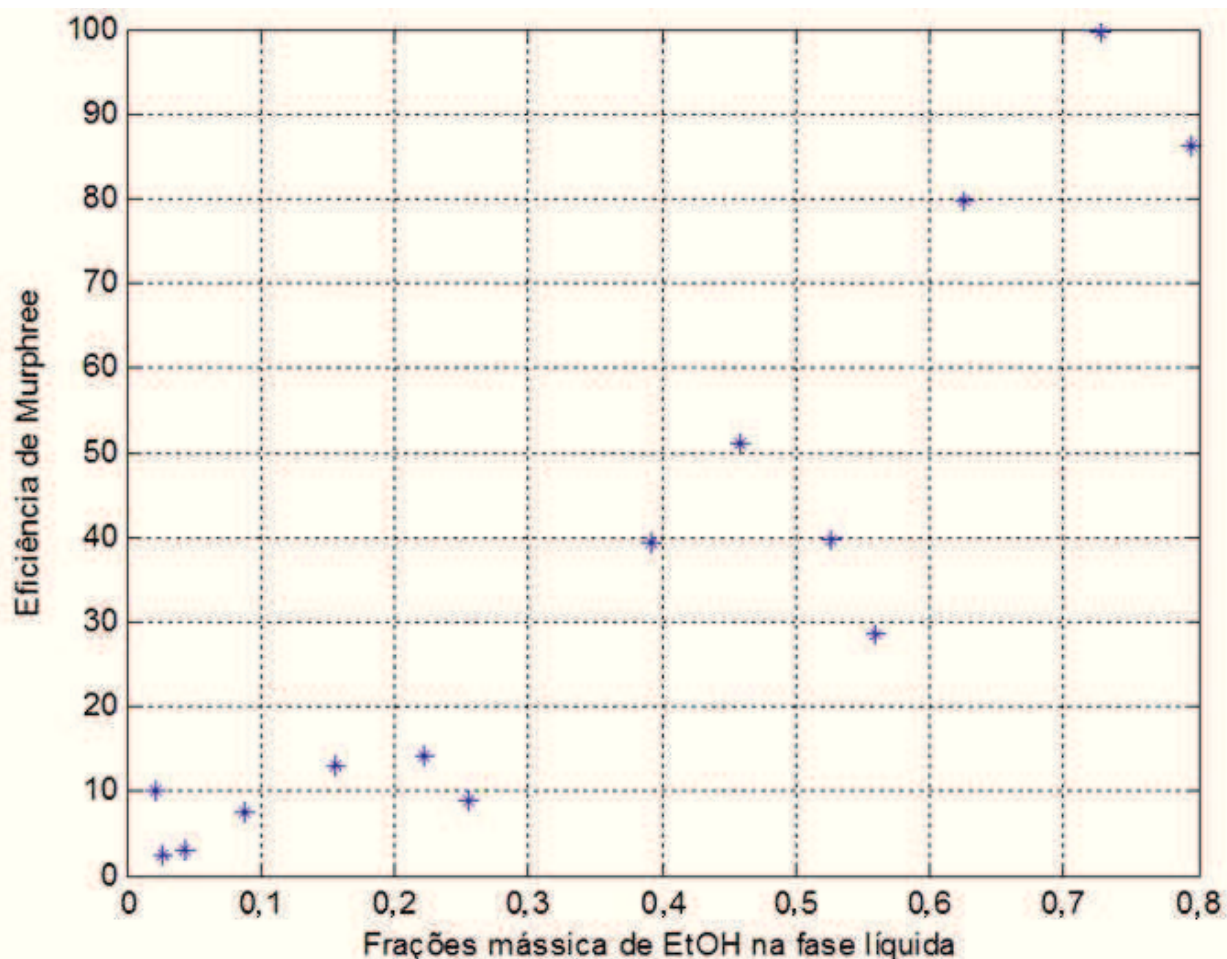


Figura 5.21: Eficiência de Murphree em função da composição na fase líquida

Além da composição da fase líquida, outros fatores que podem afetar a eficiência de Murphree são as condições operacionais, ou seja, temperatura e pressão ao longo da coluna.

Na Figura 5.22 observa-se o perfil de temperatura e pressão resultante deste ensaio. As temperaturas situaram-se entre 60 e 70°C e a pressão de 54 a 57 kPa do fundo ao topo da coluna, estando, portanto, de acordo com a faixa de temperatura de ebulição dos componentes envolvidos nestas condições citadas. Observou-se também, que a região de baixa concentração de etanol apresentou temperaturas mais elevadas devido ao aumento da concentração da água, componente com maior temperatura de ebulição da mistura utilizada.

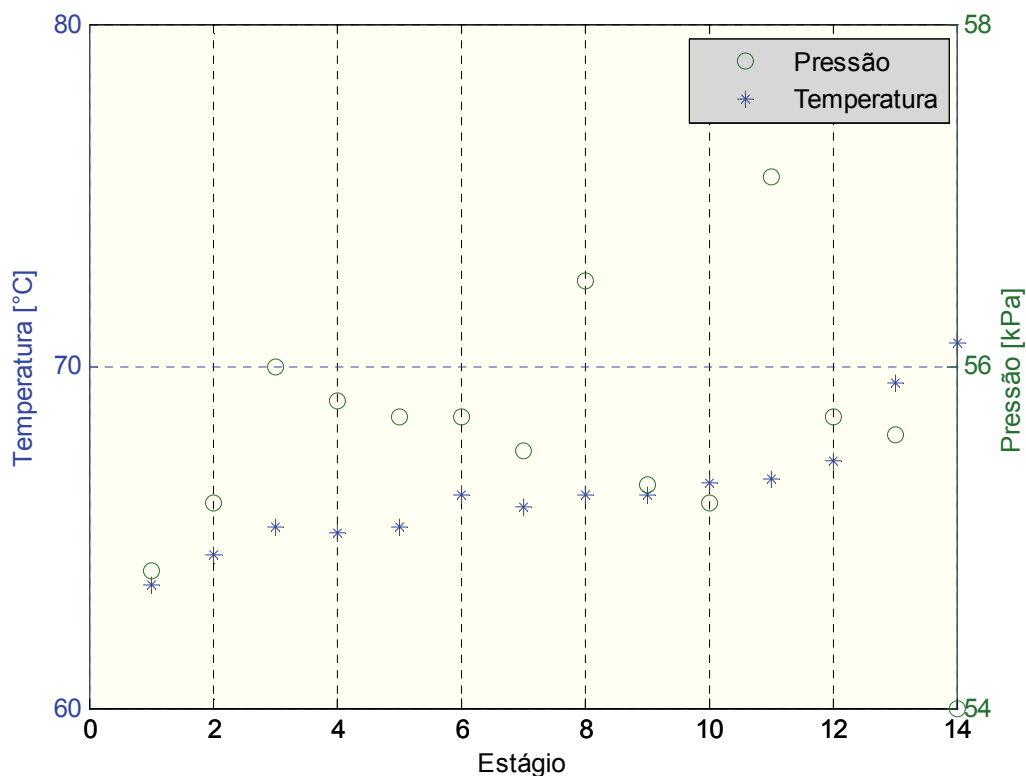


Figura 5.22: Distribuição de temperatura e pressão ao longo da coluna

5.3.3. Curvas de destilação com taxas de refluxo parcial

A fim de se avaliar o sistema de destilação via micro-ondas, algumas curvas do processo foram construídas. Tais curvas de processo apresentam a evolução da destilação em função do tempo nos ensaios.

Os ensaios para verificação das curvas de destilação foram submetidos a refluxo parcial, de modo que fosse possível coletar o máximo de informações para posteriores avaliações do processo.

Mediram-se as composições do destilado, x_D , de cada estágio e da mistura no refeedor, Wx em função do tempo de ensaio em intervalos de tempo de 20 minutos. A batelada teve o tempo total de 200 minutos a partir do regime térmico estabelecido.

Foi efetuada também a estimativa da composição do destilado seguindo o modelo UNIFAC, para comparar com os dados experimentais. O modelo UNIFAC pode ser utilizado uma vez que na coluna de destilação não foi verificado a presença de sal, comprovado qualitativamente pelo método Mohr. Neste método, os cloretos são titulados usando-se uma solução padrão de nitrato de prata (AgNO_3) usando como indicador o cromato de potássio. O

final da reação produz um precipitado marron-avermelhado de cromato de prata (Ag_2CrO_4), que pode ser quantificado.

Os ensaios foram realizados para a destilação em batelada, operando com taxa de refluxo variável, cujos resultados estão apresentados na Tabela 5.6.

Tabela 5.6: Resultados dos ensaios de destilação operando com refluxo parcial.

Tempo de destilação minutos	Temperatura °C Topo	Composição do líquido nos Estágios		
		$x_{D \text{ modelo}}$	x_D	Wx
0	60,55	89,27	85,43	15
20	60,62	87,65	85,40	14,13
40	60,74	84,95	84,63	13,22
60	60,81	83,41	83,04	12,36
80	60,8	83,63	82,59	11,45
100	60,87	82,12	82,07	10,51
120	60,91	81,27	80,45	9,52
140	60,98	79,80	79,23	8,57
160	61,01	79,18	77,88	7,63
180	61,04	78,56	77,75	6,77
200	61,09	77,54	77,21	5,87

Durante os ensaios de destilação em batelada, operando com refluxo variável, foram retiradas amostras do destilado e a partir do respectivo índice de refração, obteve-se a sua composição (x_D). Ao mesmo tempo, foi medida a temperatura do vapor de topo, com isso determinou-se a fração molar de etanol em função da temperatura pelo diagrama de temperatura de orvalho versus composição estimado pelo modelo UNIFAC. Estes valores estão apresentados na Figura 5.23. Apesar de ter menor precisão que o índice de refração para a determinação da composição, pode-se verificar que a composição de etanol estimada pelo modelo, possui a mesma tendência que a composição determinada pelo índice de refração (x_D).

Observa-se na Figura 5.23, como esperado, a diminuição da composição do etanol no destilado, confirmado através das duas determinações (picnômetro e temperatura de orvalho).

Observa-se ainda uma pequena discrepância entre os pares de valores, porém ambos seguem a mesma tendência, o que mostra boa aproximação do modelo UNIFAC.

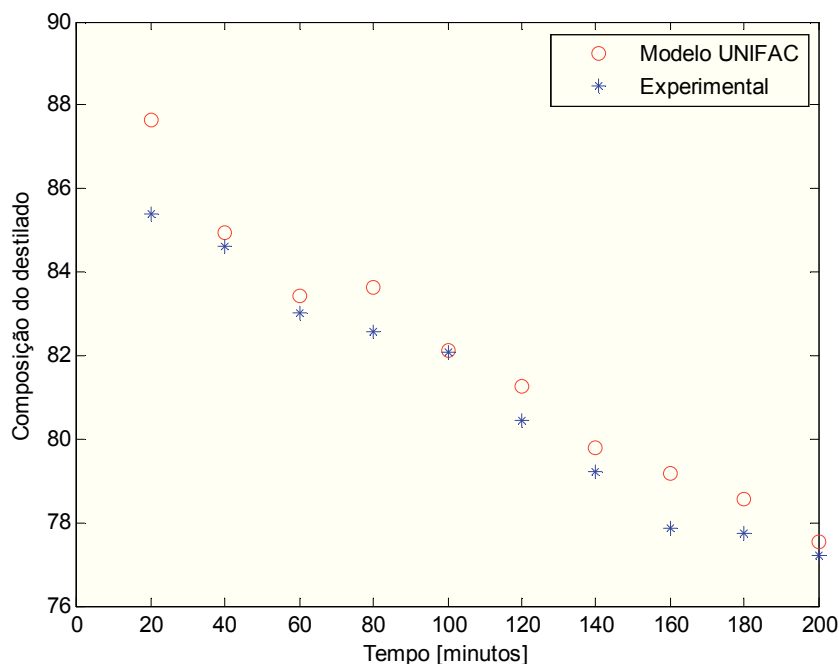


Figura 5.23: Distribuição de composição em função do tempo de destilação

O mesmo procedimento foi efetuado com a solução remanescente do refeedor, desta vez com amostras retiradas do refeedor e, a partir de sua massa específica, obteve-se sua composição (xW). Estes valores estão apresentados na Figura 5.24. Observa-se, neste caso, o decaimento da composição da mistura remanescente do refeedor, como sendo praticamente linear, isso pode ser explicado pela taxa de vaporização global linear dentro do refeedor quando operado com pressão rarefeita e aquecimento via micro-ondas.

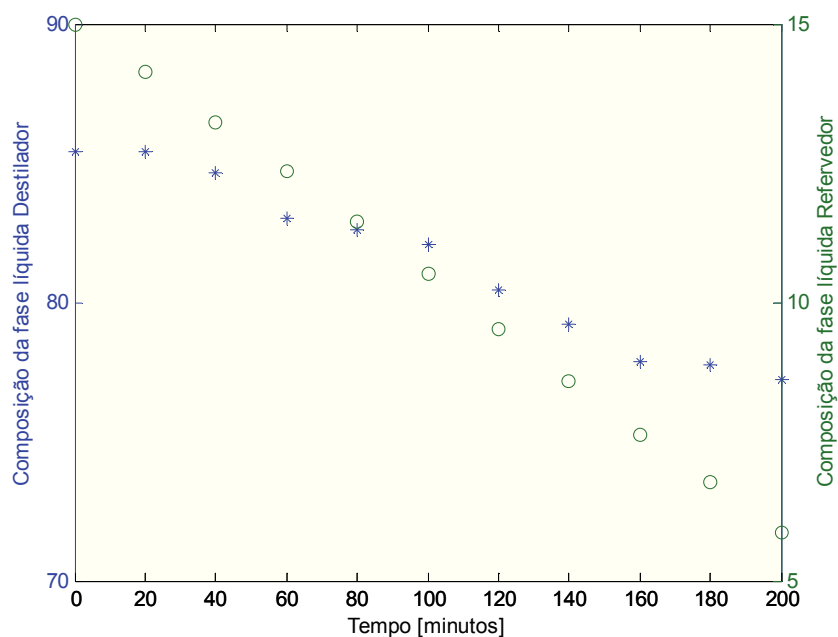


Figura 5.24: Distribuição de composição do destilado e do refeedor em função do tempo de destilação

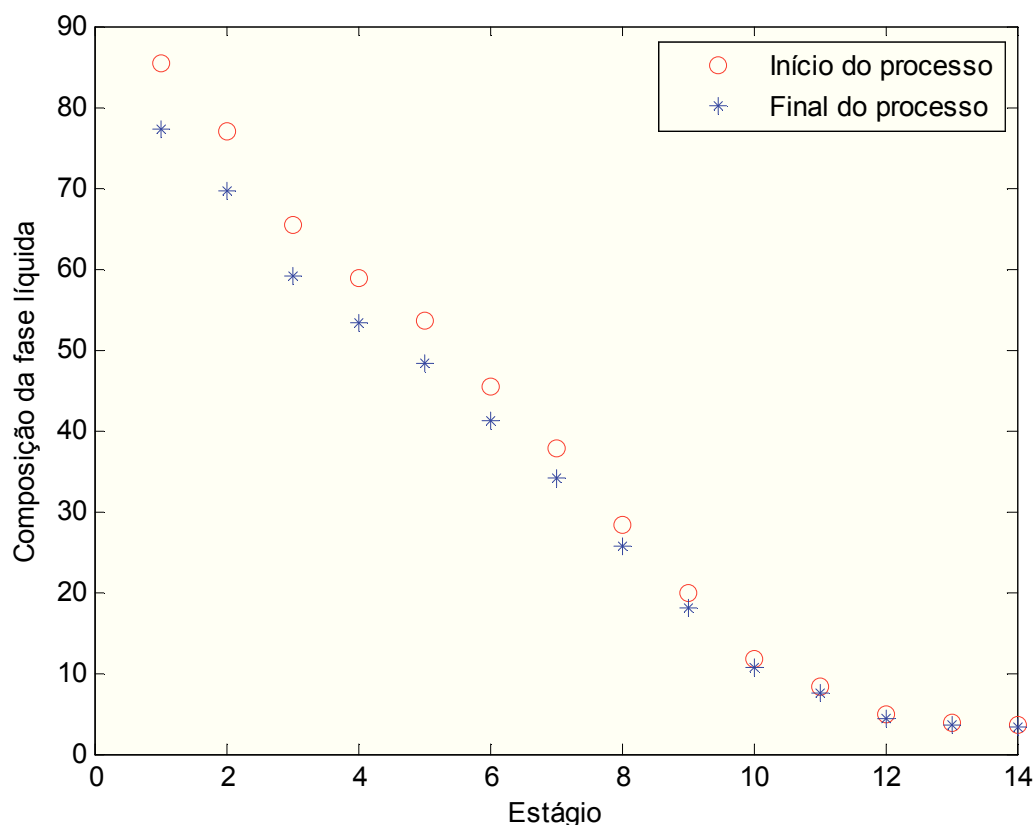


Figura 5.25: Distribuição de composição do destilado e do refeedor nos estágios

No intervalo de tempo admitido nestes ensaios (200 minutos), verificou-se no perfil de composição do destilado uma pequena variação, sobretudo nos estágios superiores como pode ser visualizado na Figura 5.25. Este fenômeno pode ser explicado devido a taxas de transferência de massa uniformes no intervalo estudado, uma vez que a taxa de vaporização no refeedor nesta operação, pode ser considerada uniforme, conforme já explicado anteriormente.

5.3.4. Avaliação das distribuições de temperatura, pressão e consumo energético em diferentes condições.

Para a avaliação da destilação via micro-ondas, foi necessário estabelecer o regime estacionário de temperatura excetuando-se quando operado a razão de refluxo nula. Para tal avaliação foram efetuados experimentos operando a razões de refluxo parcial, nula e total. Assim, antes de iniciar-se a coleta de amostras, fixaram-se as condições iniciais no refeedor e dos parâmetros operacionais do sistema. O alcance do estado estacionário foi estabelecido através da leitura periódica das temperaturas nos estágios intermediários da coluna de

destilação, em intervalos fixos de tempo ajustados no controlador da coluna. Quando o parâmetro medido tornava-se constante, assumia-se que a coluna havia alcançado o estado estacionário.

Os ensaios tiveram como objetivos principais avaliar o funcionamento da coluna de destilação a micro-ondas, verificar o comportamento do controlador de temperatura e pressão, bem como do sistema de aquisição de dados (temperatura, pressão, consumo energético instantâneo e consumo energético acumulado), familiarizando-se, desta maneira, com a rotina de trabalho proposta no Capítulo 4. Portanto, foram desenvolvidos três ensaios considerando os seguintes modos de operação: Razão de refluxo intermediária, nula e total.

Nas Figuras 5.26, 5.27 e 5.28 visualiza-se o comportamento da temperatura nos estágios e no refeedor, bem como na entrada e saída do condensador, em função do tempo, na coluna. A leitura de temperatura foi realizada em intervalos de 5 segundos e, como se pode observar nas Figuras 5.26, 5.27 e 5.28, o estabelecimento do estado estacionário ocorreu em tempos diferentes para cada condição apresentada, excetuando-se para a razão de refluxo nula em que não se estabeleceu o regime estacionário, pois com a retirada total de destilado a temperatura de ebulição no refeedor também aumentava significativamente com o tempo, uma vez que a mistura no refeedor era empobrecida do componente mais volátil e enriquecida do componente menos volátil e com maior temperatura de ebulição.

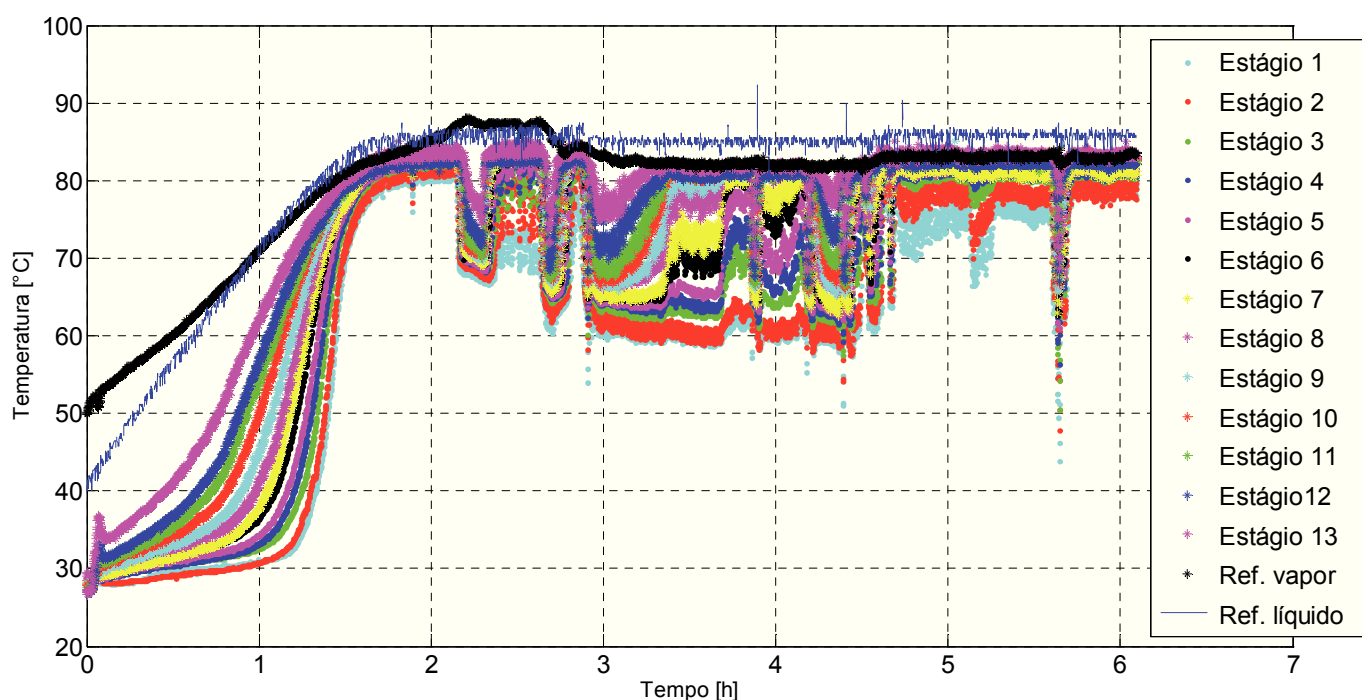


Figura 5.26 Distribuição de temperatura ao longo do tempo de processo a refluxo parcial

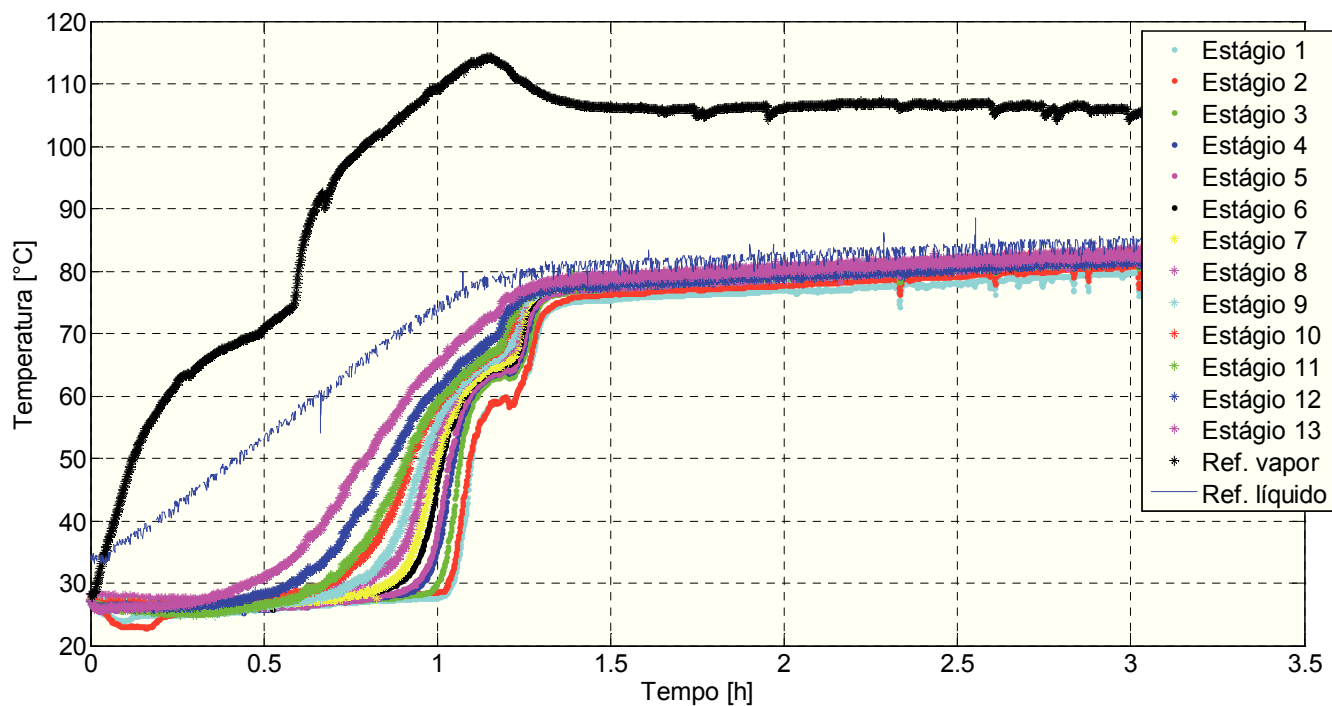


Figura 5.27: Distribuição de temperatura ao longo do tempo de processo a refluxo nulo

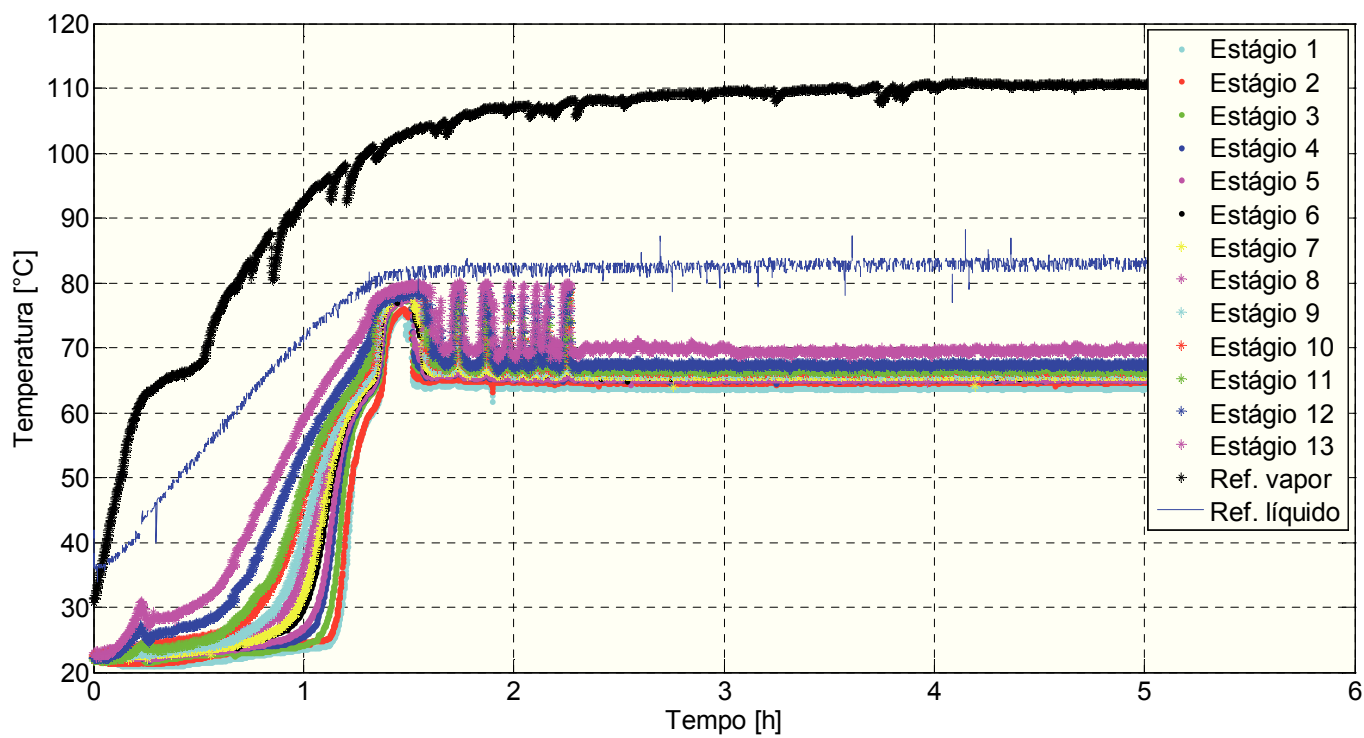


Figura 5.28: Distribuição de temperatura ao longo do tempo de processo a refluxo total

Nas Figuras 5.29, 5.30 e 5.31 visualiza-se o comportamento da pressão nos estágios e no refeedor, bem como na entrada e saída do condensador, em função do tempo, na coluna. A leitura da pressão foi realizada em intervalos de 5 segundos e, como se pode observar nas Figuras 5.29, 5.30 e 5.31, a pressão permaneceu constante nos estágios e variou pouco entre os estágios, validando o sistema de controle de pressão do sistema.

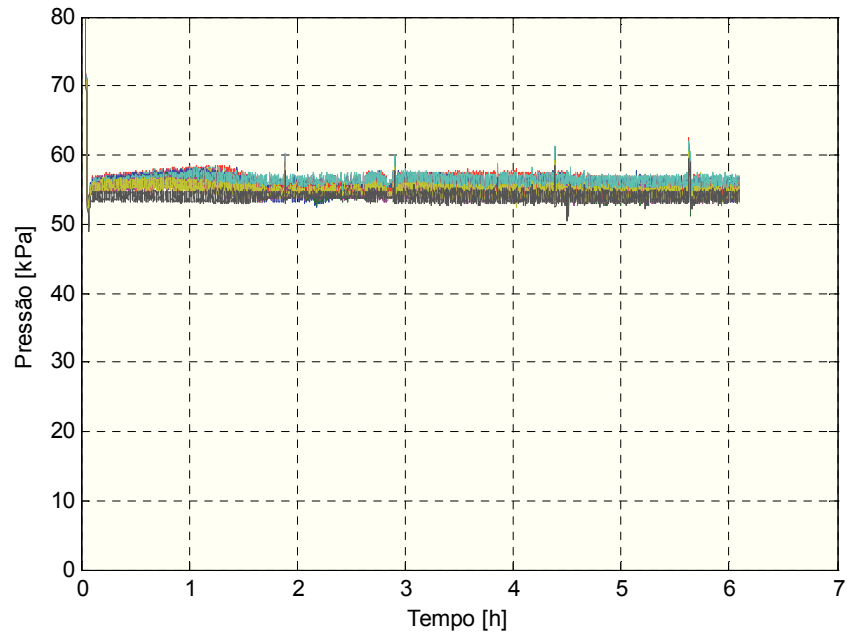


Figura 5.29: Distribuição de pressão ao longo do tempo de processo a refluxo parcial

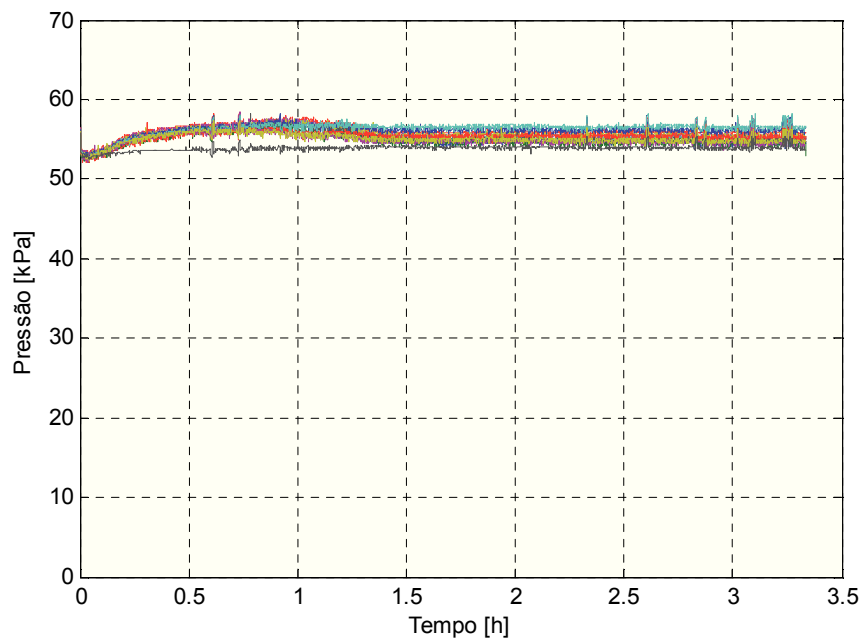


Figura 5.30: Distribuição de pressão ao longo do tempo de processo a refluxo nulo

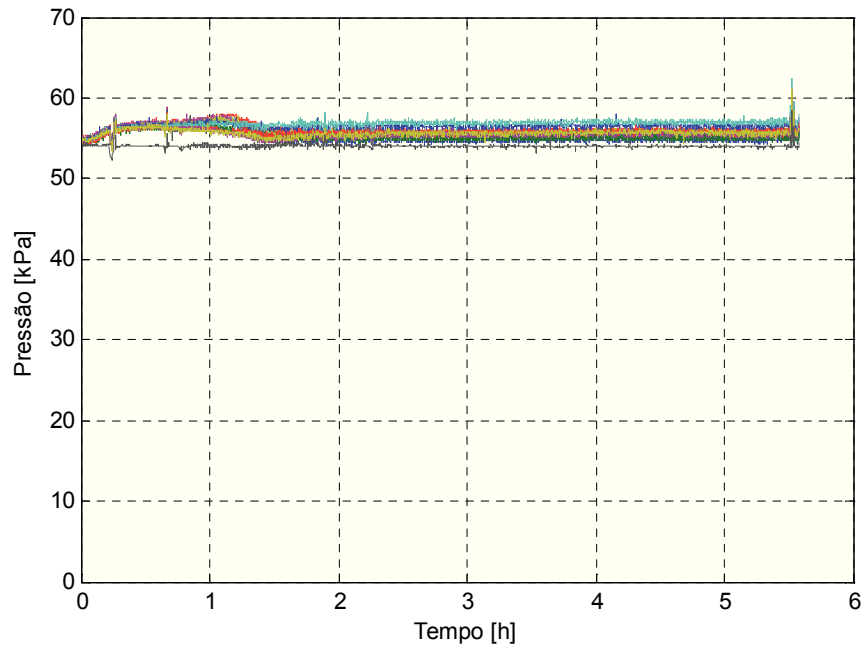


Figura 5.31: Distribuição de pressão ao longo do tempo de processo a refluxo total

Nas Figuras 5.32, 5.33 e 5.34 visualiza-se o comportamento do consumo energético instantâneo e acumulado do sistema em função do tempo, na coluna. A leitura dos consumos energéticos foi realizada em intervalos de 5 segundos e, como se pode observar nas Figuras 5.32, 5.33 e 5.34, puderam ser perfeitamente mensuráveis.

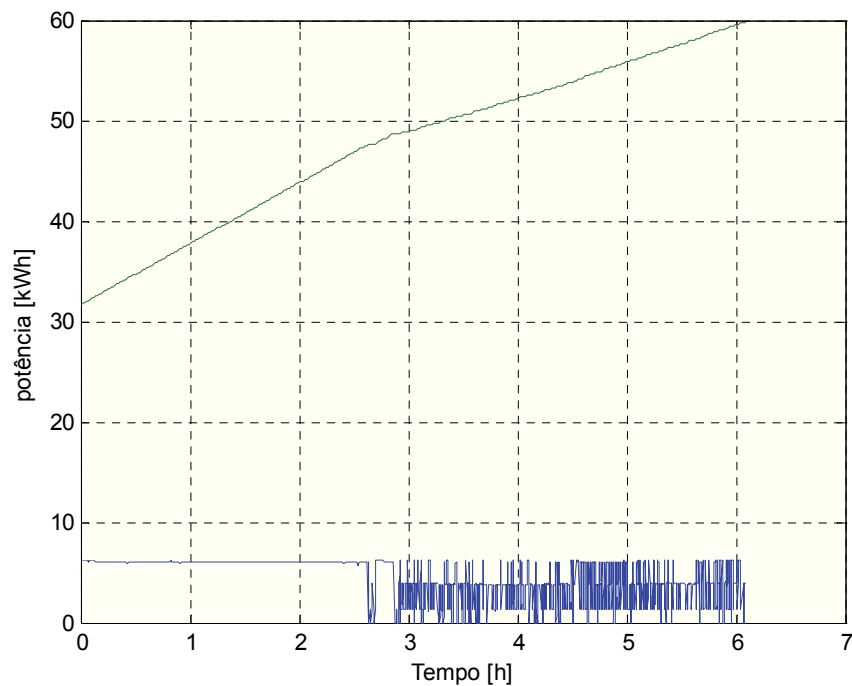


Figura 5.32: Consumo energético instantâneo e acumulado ao longo do tempo de processo a refluxo parcial

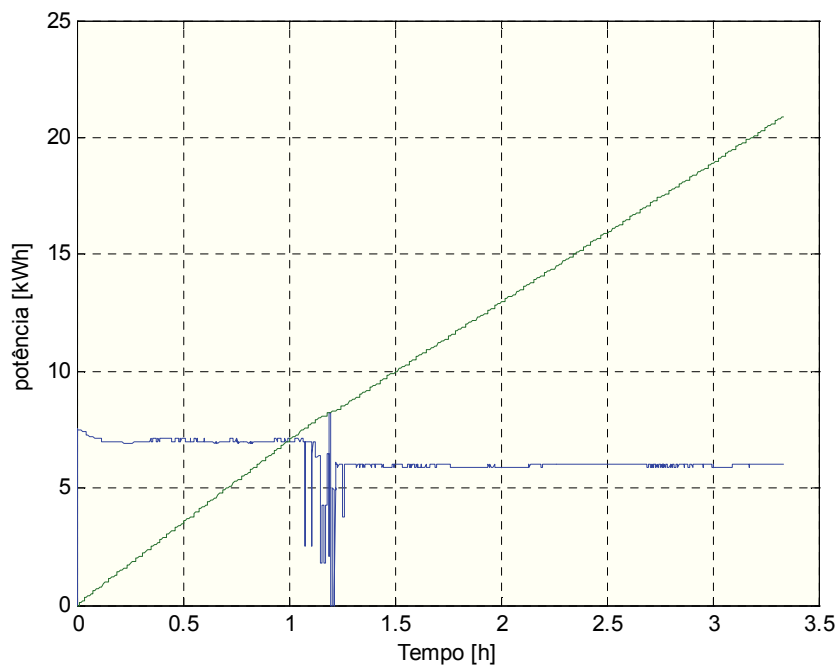


Figura 5.33: Consumo energético instantâneo e acumulado ao longo do tempo de processo a refluxo nulo

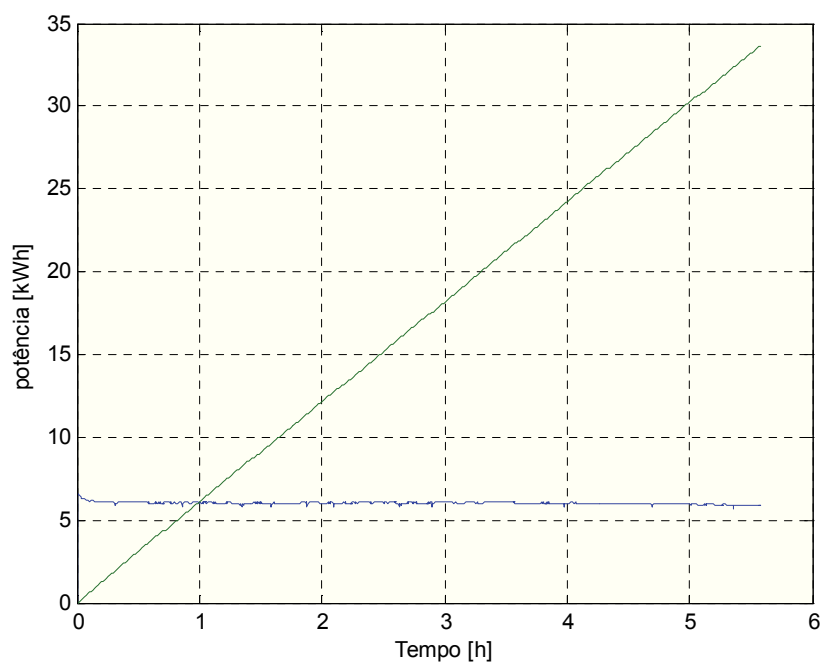


Figura 5.34: Consumo energético instantâneo e acumulado ao longo do tempo de processo a refluxo total

Em todos os ensaios, foram selecionados as condições operacionais de 8% de EtOH, 1% de NaCl e pressão de operação de 54 kPa todos estes parâmetros avaliados no refeedor.

Nesta seção foram atribuídos os seguintes parâmetros de saída: temperatura, pressão, consumo energético instantâneo e consumo energético acumulado. Ante ao exposto anteriormente, o sistema de aquisição de dados e controle pode ser validado para as análises em questão; é importante salientar que todos os instrumentos foram verificados e calibrados previamente para garantir a confiabilidade dos resultados.

Avaliando a Figura 5.26 que operou com refluxo parcial, observa-se que o perfil de temperatura do líquido no refeedor (curva azul superior) foi diferente da temperatura medida no ambiente ou no vapor (curva preta) no mesmo equipamento.

Observa-se ainda na Figura 5.26 que as temperaturas do líquido e do vapor no interior do refeedor não estão em equilíbrio térmico e assim o refeedor não pode ser considerado um estágio de equilíbrio.

Este fenômeno se ocorre devido às diferentes interações das micro-ondas com o líquido e vapor no interior do refeedor. Enquanto que o líquido na presença de sal recebia continuamente a propagação das micro-ondas, o vapor com suas moléculas mais dispersas, na ausência de sal; praticamente não convertia energia de micro-ondas em calor e por consequência se aquecia menos (Gadani D. H., et.al, 2012 e Zhen & Kong-Shuang, 2007).

Outras perturbações são: a localização dos emissores de micro-ondas que ficam na parte superior do refeedor e pela influência da temperatura na propriedade dielétrica das substâncias, conforme estudo anterior efetuado nesta tese.

Este mesmo fenômeno foi verificado nas figuras 5.27 (refluxo nulo) e 5.28 (refluxo total), porém quando o sistema operou com refluxo parcial, a temperatura do vapor foi menor que a temperatura do líquido, diferente das condições das Figuras 5.27 e 5.28, provavelmente devido à razão de refluxo não ter sido devidamente estabelecida, ou seja, não ter sido constante ao longo do experimento, caracterizando o refeedor como um estágio de não equilíbrio em todos os testes.

Outra característica observada no perfil de temperatura nos estágios (curvas intermediárias) quando o processo ocorreu a refluxo parcial foi verificada uma grande instabilidade, isso ocorreu devido à variação da razão de refluxo ao longo do experimento, nesta condição as perturbações geradas nos internos da coluna provavelmente ocasionaram perda de eficiência nos estágios.

Nas Figuras 5.27 e 5.28 foi observado comportamento regular no perfil de temperatura dos estágios, pois nestas condições as vazões molares nos internos da coluna foram bem estabelecidas, mantendo-se constantes quando se operou com razão de refluxo total e linear quando operada a razão de refluxo nula.

5.4. Avaliação experimental para destilação de mistura etanol hidratado-cloreto de sódio por rádio frequência (micro-ondas).

Para o estudo de modelagem da destilação utilizando micro-ondas, foi utilizado o sistema apresentado no capítulo anterior. A partir dos dados obtidos com os experimentos, alimentou-se o *Software (Statistica)* para obtenção de um modelo ajustado satisfatoriamente dentro do intervalo de estudo (-1,682 a 1,682), valores codificados do planejamento estatístico experimental. Todos os experimentos foram desenvolvidos em condições de refluxo nulo, parcial e total.

5.4.1 Operação em refluxo nulo

Pela Tabela 5.7 é possível visualizar os resultados tabulados para cada experimento que ocorreram nas condições de refluxo nulo.

Tabela 5.7: Resultados experimentais operando a refluxo nulo na destilação por RF

Exp.	X ₁ C _{EtOH} (%)	X ₂ C _{NaCl} (%)	X ₃ P (kPa)	y ₁ C _{EtOH} (%)	y ₂ consumo relativo (Kwh/kg _{EtOH100%})
1	-1 (10)	-1 (0,5)	-1 (49)	53,24	3,89
2	1 (20)	-1 (0,5)	-1 (49)	67,70	2,35
3	-1 (10)	1 (1,5)	-1 (49)	55,3	6,19
4	1 (20)	1 (1,5)	-1 (49)	65,58	5,23
5	-1 (10)	-1 (0,5)	1 (59)	62,36	5,18
6	1 (20)	-1 (0,5)	1 (59)	68,60	2,98
7	-1 (10)	1 (1,5)	1 (59)	41,35	5,08
8	1 (20)	1 (1,5)	1(59)	67,60	4,16
9	-1,682 (6,49)	0 (1)	0 (54)	40,05	4,34
10	1,682 (23,41)	0 (1)	0 (54)	75,55	2,32
11	0 (15)	-1,682 (0,159)	0 (54)	65,23	3,65
12	0 (15)	1,682 (1,841)	0 (54)	54,58	5,31
13	0 (15)	0 (1)	-1,682 (45,6)	68,90	4,27
14	0 (15)	0 (1)	1,682 (67,41)	62,85	5,15
15	0 (15)	0 (1)	0 (54)	74,95	2,52
16	0 (15)	0 (1)	0 (54)	74,13	2,40
17	0 (15)	0 (1)	0 (54)	74,81	2,47

Nas Tabelas 5.8 e 5.9, apresentam-se os coeficientes ajustados pelas regressões múltiplas para as respostas Concentração de etanol (C_{EtOH} %) e Consumo relativo (Kwh/kg de

etanol). Ao se comparar os níveis p observados com o nível p estipulado pela significância de 10%, observa-se que para a resposta y_1 (C_{EtOH} %) somente $x_1, x_2, x_1^2, x_2^2, x_3^2$ e $x_2 \cdot x_3$ foram significativas. Para a resposta y_2 (Kwh/kg de etanol) somente $x_1, x_2, x_1^2, x_2^2, x_3^2, x_1 \cdot x_2$ e $x_2 \cdot x_3$ foram significativas.

Tabela 5.8: Análise de Variância da regressão múltipla para y_1 na destilação RF ($R^2 = 0,91$)

Coeficientes		Erro	t (10)	p
β_0	74,64	2,38	31,41	2,51E-11
β_1	8,56	1,12	7,67	1,69E-05
β_{11}	-5,99	1,23	-4,87	6,47E-04
β_2	-2,93	1,12	-2,62	2,54E-02
β_{22}	-5,24	1,23	-4,27	1,64E-03
β_{33}	-3,13	1,23	-2,55	2,89E-02
β_{23}	-2,74	1,46	-1,88	8,92E-02
Nível de significância (α) 0.10				

Tabela 5.9: Análise de Variância da regressão múltipla para y_2 na destilação RF ($R^2 = 0,97$)

Coeficientes		Erro	t (9)	p
β_0	2,46	0,18	13,80	2,33E-07
β_1	-0,66	0,08	-7,90	2,46E-05
β_{11}	0,33	0,09	3,58	5,89E-03
β_2	0,66	0,08	7,93	2,38E-05
β_{22}	0,74	0,09	8,00	2,21E-05
β_{33}	0,82	0,09	8,89	9,48E-06
β_{12}	0,23	0,11	2,132	6,22E-02
β_{23}	-0,51	0,11	-4,69	1,13E-03
Nível de significância (α) 0.10				

Com isso, pode-se estabelecer equações ou ajustes para as respostas (C_{EtOH} %) e (Kwh/kg de etanol), que estão representadas respectivamente pelas Equações. 5.3 e 5.4, para a análise de superfície de resposta. É importante ressaltar que tais equações contêm somente as variáveis e interações que influenciaram significativamente a resposta.

$$y_1 = 74,6406 + 8,5619 \cdot x_1 - 2,9274 \cdot x_2 - 5,9856 \cdot x_1^2 - 5,2415 \cdot x_2^2 - 3,1313 \cdot x_3^2 - 2,7438 \cdot x_2 \cdot x_3 \quad (5.3)$$

$$y_2 = 2,4565 - 0,6602 \cdot x_1 + 0,6628 \cdot x_2 + 0,3298 \cdot x_1^2 + 0,7363 \cdot x_2^2 + 0,8176 \cdot x_3^2 + \dots \quad (5.4)$$

$$\dots + 0,2325 \cdot x_1 \cdot x_2 - 0,5125 \cdot x_2 \cdot x_3$$

Uma análise dos resíduos mostrou que estes seguem uma distribuição normal e são independentemente distribuídos, com variância constante conforme pode ser observado pelas dispersões aleatórias nas Figuras 5.35 e 5.36.

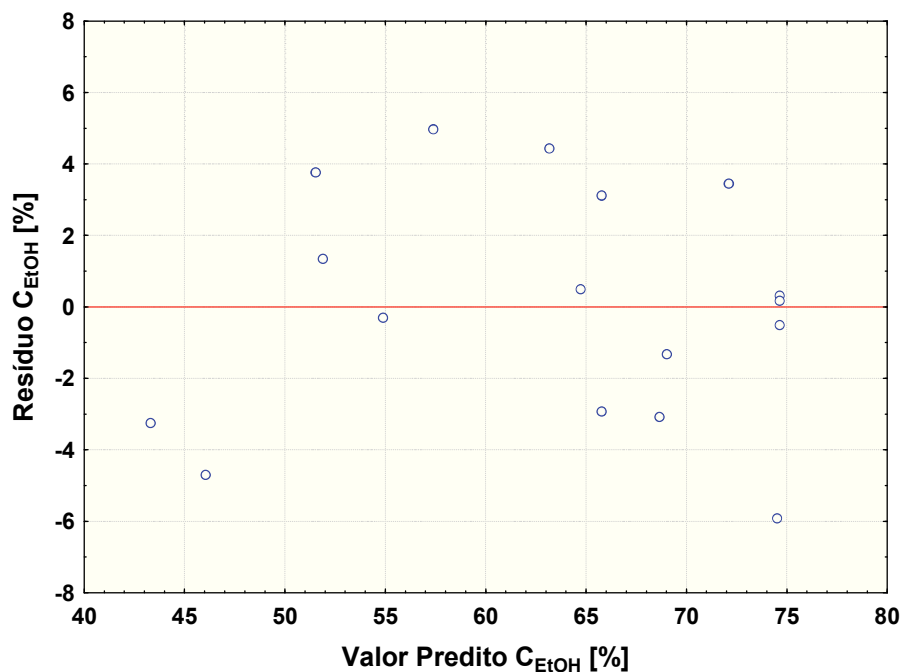


Figura 5.35: Gráfico dos resíduos para y_1 (C_{EtOH}) na destilação RF

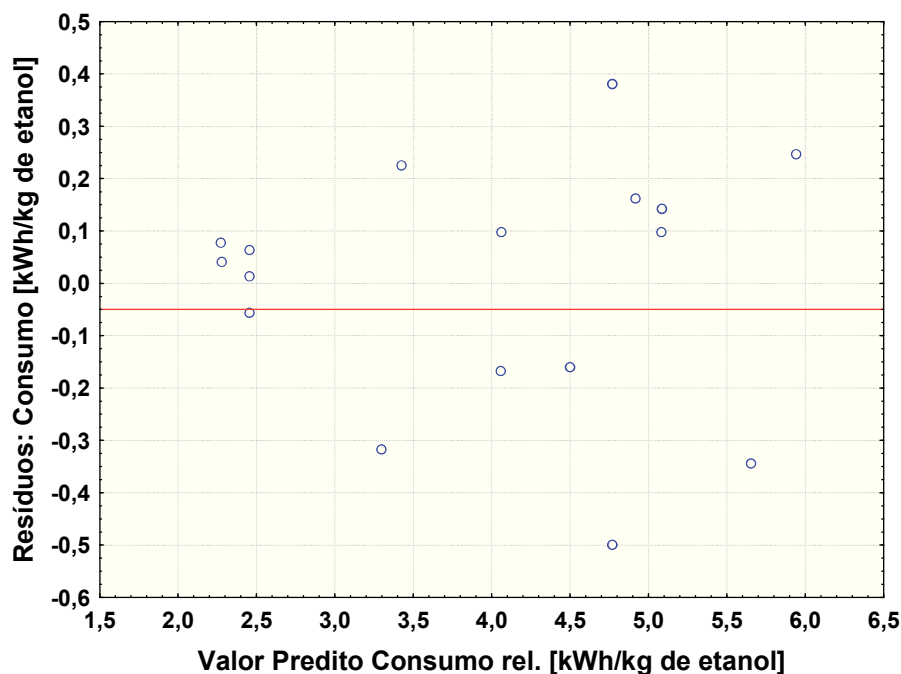


Figura 5.36: Gráfico dos resíduos para y_2 (Consumo Relativo) na destilação RF

As relações das variáveis dependentes previstas e observadas são apresentadas nas Figuras 5.37 e 5.38. Os valores observados foram medidos experimentalmente e os valores

previstos foram avaliados a partir das equações geradas usando as funções de aproximação, Equações 5.3 e 5.4.

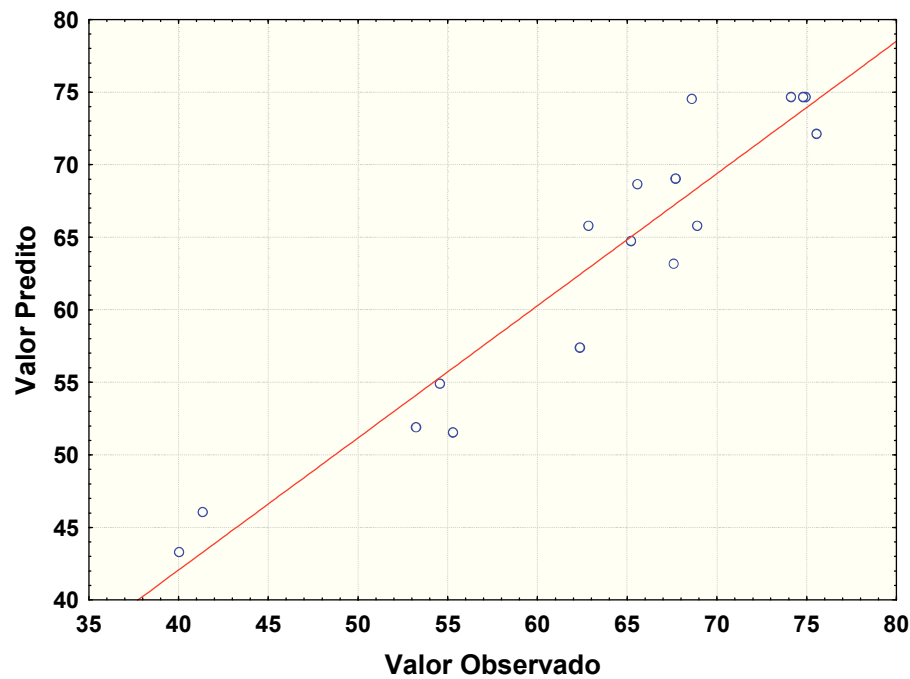


Figura 5.37: Valores estimados versus observados para y_1 (C_EtOH) na destilação RF

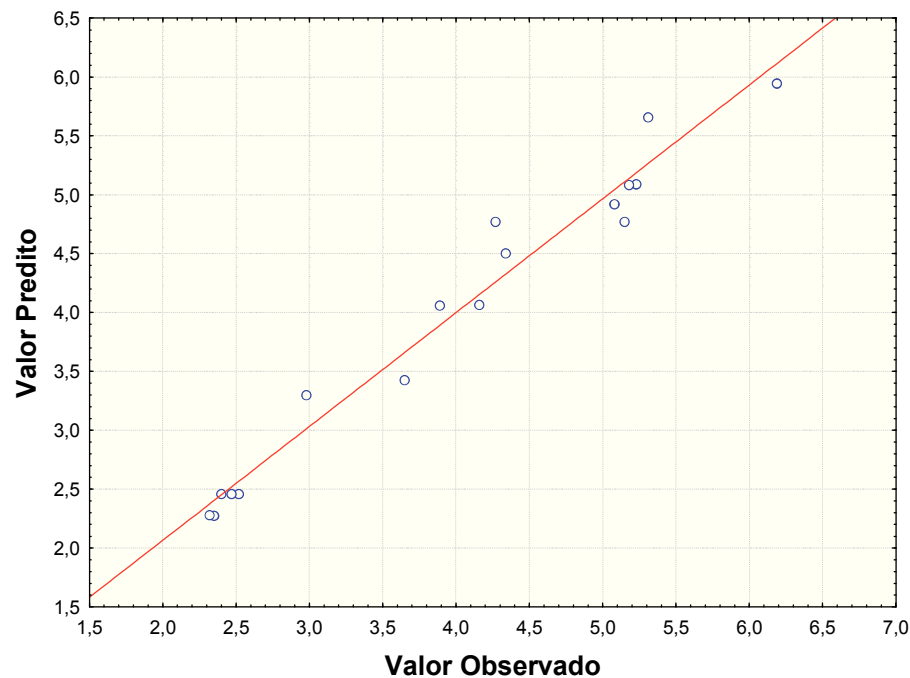


Figura 5.38: Valores estimados versus observados para y_2 (Consumo Relativo) na destilação RF

Os valores dos coeficientes de correlação para as respostas (C_{EtOH} %) e (Kwh/kg de etanol), segundo os modelos ajustados foram respectivamente 0.91 e 0.97, mostrando uma boa

correspondência dos modelos com os resultados experimentais, como pode ser observado também nas Figuras 5.37 e 5.38.

Assim como na análise de variância, os diagramas de Pareto foram usados para ilustrar os efeitos das variáveis independentes estudadas e suas interações sobre os resultados das variáveis dependentes. Ele compreende um gráfico de barras horizontais que está associado aos efeitos de cada variável individualmente e suas interações, na qual o efeito é tão significativo quanto mais à direita da linha vermelha ele estiver, no nível de significância de 90% de confiança, confirmando os resultados obtidos nas Figuras 5.35 e 5.36, na mesma figura as barras fornecem os resultados dos efeitos das variáveis e estão dispostas de modo decrescente.

Pela Figura 5.39 é possível observa-se que para a resposta y_1 (C_{EtOH} %) somente $x_1, x_2, x_1^2, x_2^2, x_3^2$ e $x_2 \cdot x_3$ foram significativas, e na Figura 5.40, para a resposta y_2 (Kwh/kg de etanol) somente $x_1, x_2, x_1^2, x_2^2, x_3^2, x_1 \cdot x_2$ e $x_2 \cdot x_3$ foram significativas, ambas análises concordando com a análise de variância efetuada anteriormente.

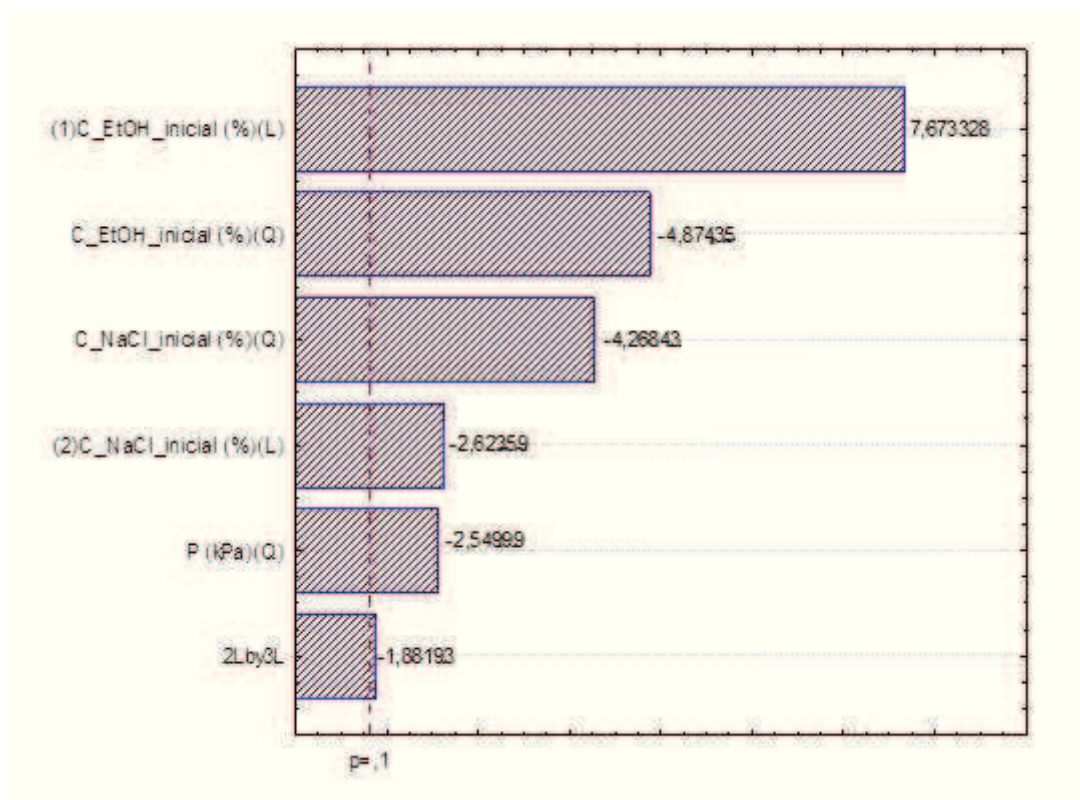


Figura 5.39: Gráfico de Pareto para a C_{EtOH} no topo na destilação RF

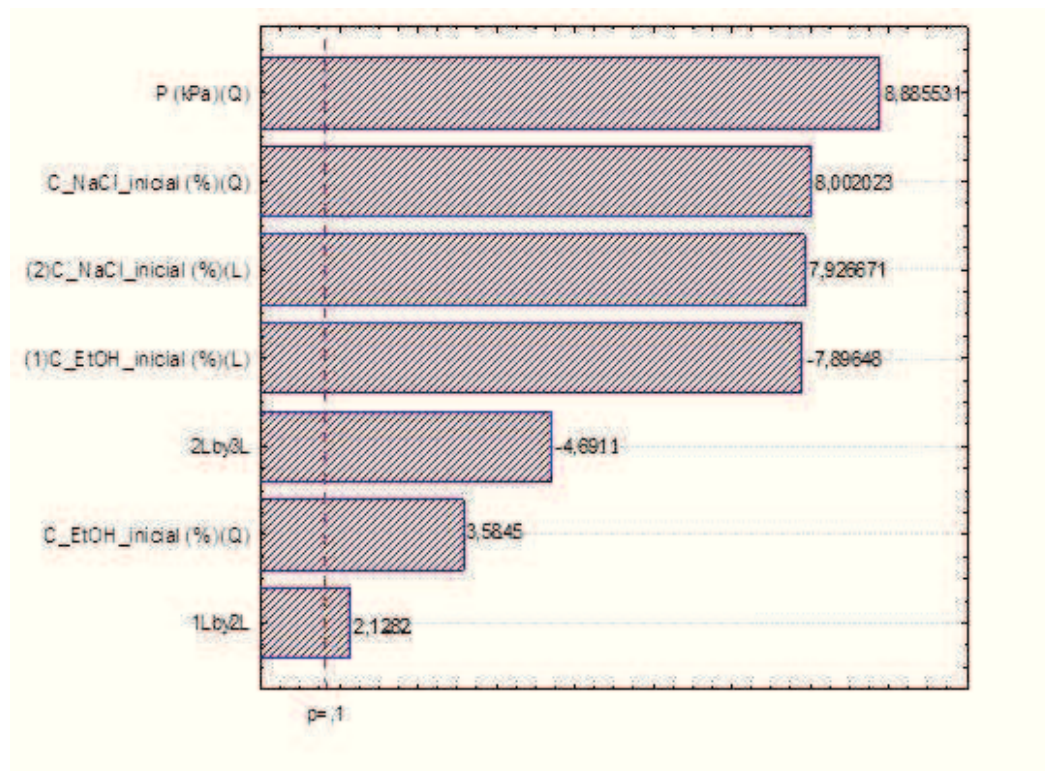


Figura 5.40: Gráfico de Pareto para o Consumo específico na destilação RF

Os efeitos das variáveis independentes e das suas interações nas respostas podem ser visualizados através da análise das superfícies de resposta das Figuras 5.41 a 5.46, construídas a partir das Equações (5.3) e (5.4), considerando a variável analisada em seu ponto central.

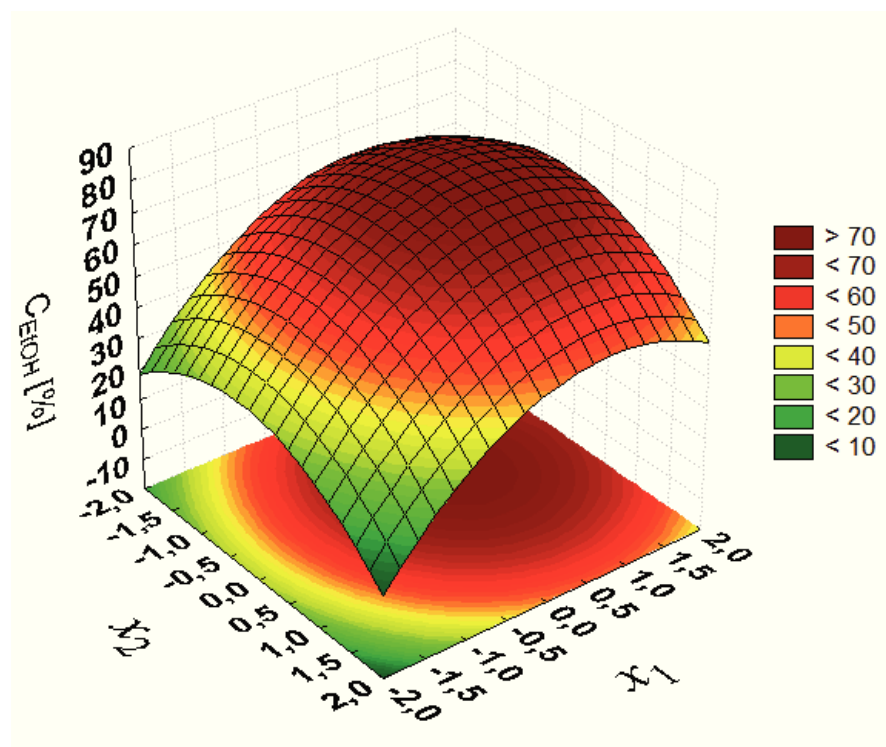


Figura 5.41: Superfície de resposta para y_1 fixando a Pressão na destilação RF

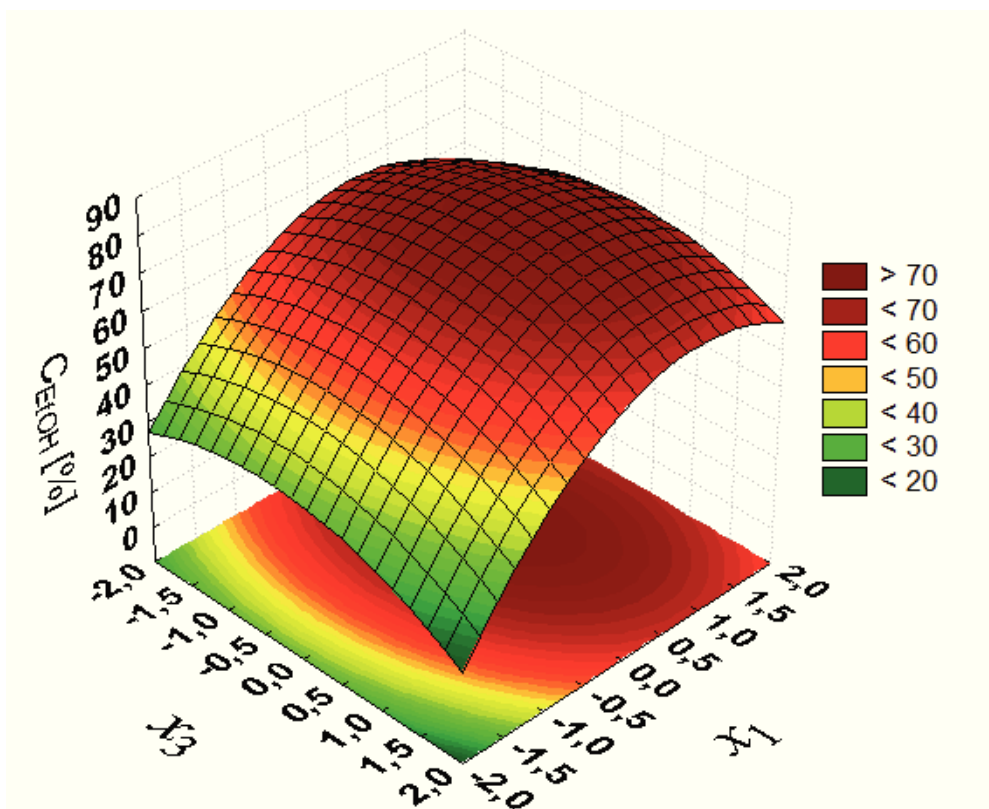


Figura 5.42: Superfície de resposta para y_1 fixando a C_{NaCl} inicial na destilação RF

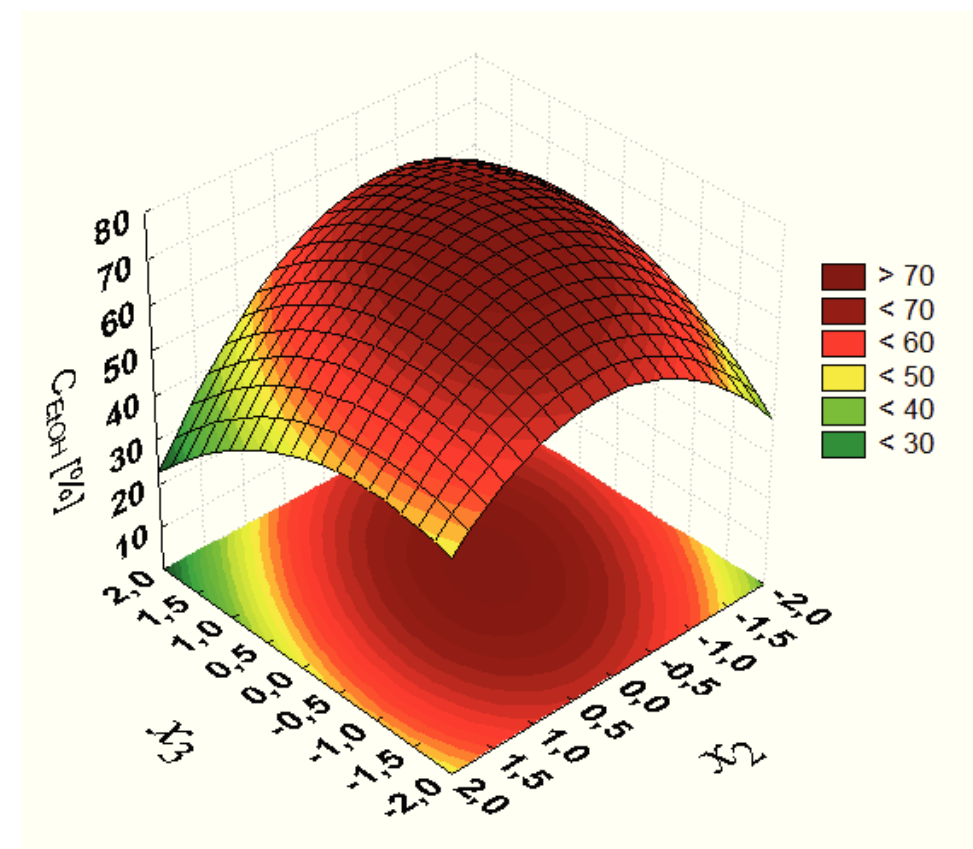


Figura 5.43: Superfície de resposta para y_1 fixando a C_{EtOH} inicial na destilação RF

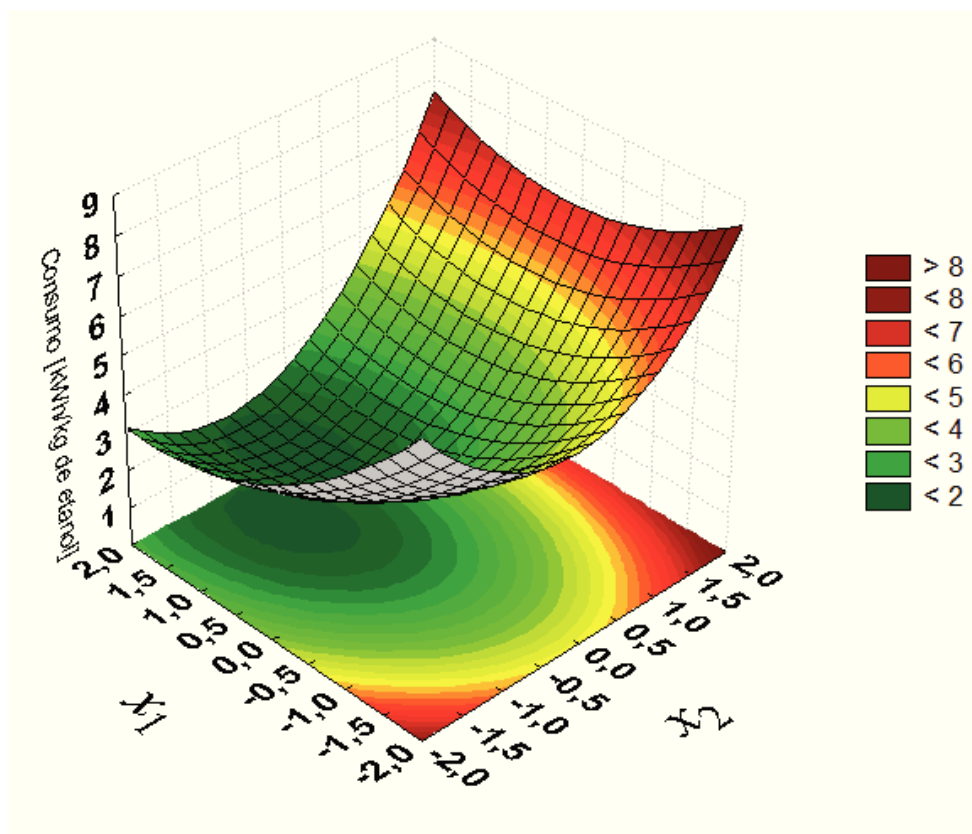


Figura 5.44: Superfície de resposta para y_2 fixando a Pressão na destilação RF

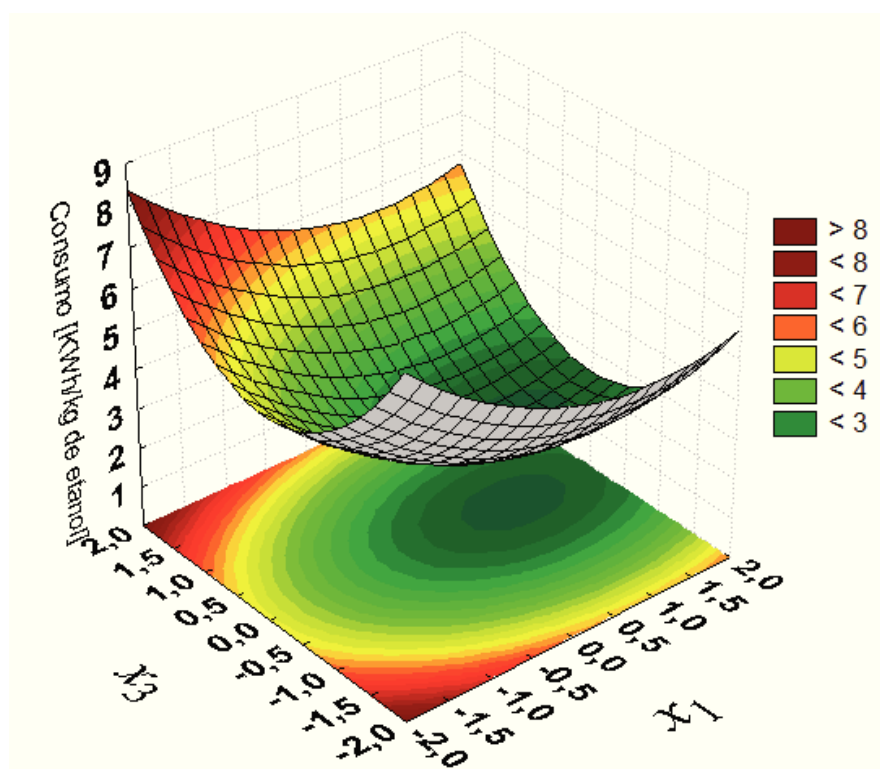


Figura 5.45: Superfície de resposta para y_2 fixando a C_{NaCl} inicial

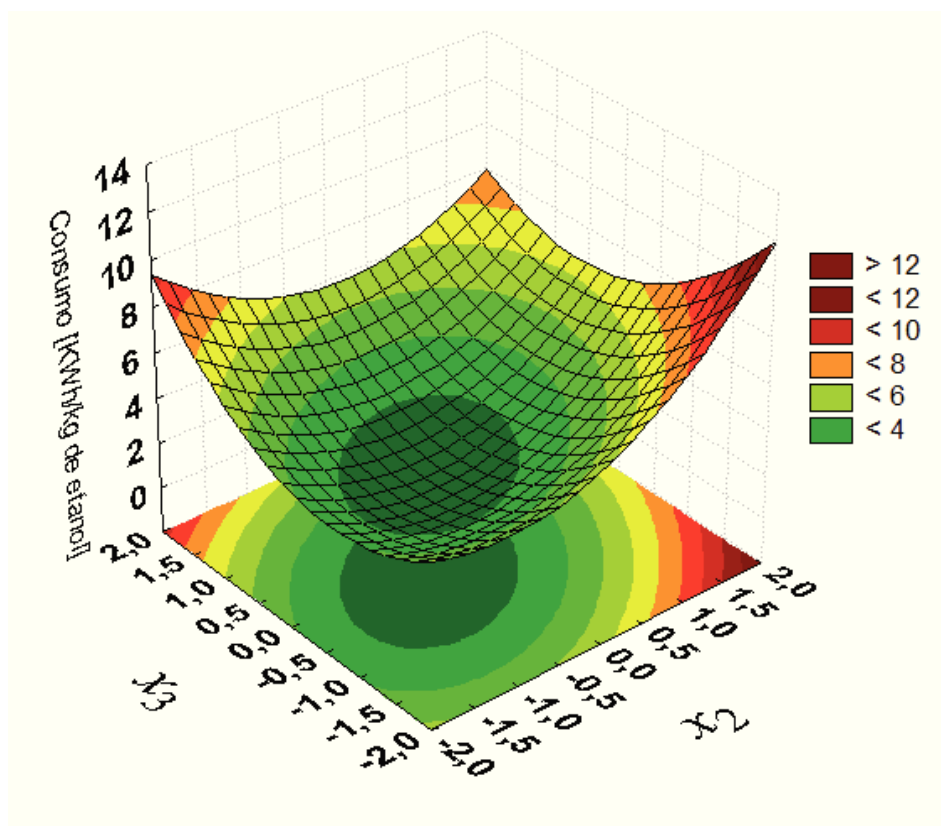


Figura 5.46: Superfície de resposta para y_2 fixando a C_{EtOH} inicial na destilação RF

Ao avaliar as superfícies de respostas apresentadas nas figuras anteriores, observa-se a existência da influência da concentração de etanol inicial (x_1), da concentração de cloreto de sódio inicial (x_2) e da Pressão do sistema (x_3) em todas as respostas estudadas. Essas observações concordam com os níveis de significância p apresentados nas Tabelas 5.8 e 5.9.

A concentração de etanol inicial (x_1) na forma linear bem como a Pressão do sistema (x_3) na forma quadrática foram as variáveis que apresentaram maior influência nas respostas C_{EtOH} no topo (y_1) e consumo relativo (y_2) respectivamente.

O aumento da composição de etanol no início do processo melhora substancialmente a composição do destilado e diminui o consumo energético da operação devido à alteração da temperatura de ebulição da mistura no refulvador e em condições de pressão rarefeita, privilegia a transferência de massa do etanol no refulvador, aumentando a quantidade de etanol na fase vapor que entra na coluna.

Ao avaliar os resultados quanto à composição de cloreto de sódio, pode-se destacar a sua influência nas propriedades coligativas da mistura, fazendo assim com que a temperatura de ebulição varie sensivelmente com o aumento da concentração de cloreto de sódio, e da

mesma forma privilegiando a transferência de massa do etanol no retervedor, aumentando a quantidade de etanol na fase vapor que entra na coluna.

O mesmo raciocínio pode ser aplicado para a influência da pressão na mistura do retervedor, porém, em pressões muito baixas ou muito altas, dentre a faixa estabelecida neste trabalho, pode ocorrer dois fenômenos distintos, o arraste excessivo de líquido nos internos da coluna em pressões muito baixas ou o gotejamento nos internos da coluna em pressões mais elevadas. Assim as pressões situadas próximas ao nível intermediário se mostraram mais atrativas.

5.4.2 Operação em refluxo parcial

Pela Tabela 5.10 é possível visualizar os resultados tabulados para cada experimento que ocorreram nas condições de refluxo parcial.

Tabela 5.10: Resultados experimentais operando a refluxo parcial na destilação RF

Exp.	x_1 CEtOH (%)	x_2 C _{NaCl} (%)	x_3 P (kPa)	y_1 CEtOH (%)	y_2 consumo relativo (Kwh/kg de etanol)
1	-1 (10)	-1 (0,5)	-1 (49)	79,25	2,87
2	1 (20)	-1 (0,5)	-1 (49)	84,00	1,63
3	-1 (10)	1 (1,5)	-1 (49)	60,77	3,17
4	1 (20)	1 (1,5)	-1 (49)	77,00	1,38
5	-1 (10)	-1 (0,5)	1 (59)	75,77	2,17
6	1 (20)	-1 (0,5)	1 (59)	84,00	1,66
7	-1 (10)	1 (1,5)	1 (59)	63,20	3,1
8	1 (20)	1 (1,5)	1(59)	70,80	2,62
9	-1,682 (6,49)	0 (1)	0 (54)	65,58	3,29
10	1,682 (23,41)	0 (1)	0 (54)	85,77	1,59
11	0 (15)	-1,682 (0,159)	0 (54)	77,20	2,55
12	0 (15)	1,682 (1,841)	0 (54)	65,07	2,37
13	0 (15)	0 (1)	-1,682 (45,6)	78,45	1,72
14	0 (15)	0 (1)	1,682 (67,41)	77,95	1,89
15	0 (15)	0 (1)	0 (54)	82,96	1,86
16	0 (15)	0 (1)	0 (54)	78,45	1,84
17	0 (15)	0 (1)	0 (54)	80,37	1,88

Nas Tabelas 5.11 e 5.12, apresentam-se os resultados obtidos da aplicação de regressões múltiplas para as respostas Concentração de etanol (C_{EtOH} %) e Consumo relativo (Kwh/kg de etanol) na condição de refluxo parcial. Ao se comparar os níveis p observados com o nível p estipulado pela significância de 10%, observa-se que para a resposta y_1 (C_{EtOH} %) somente x_1, x_2, x_1^2 e x_2^2 foram significativas. Para a resposta y_2 (Kwh/kg de etanol) somente $x_1, x_2, x_1^2, x_2^2, x_1 \cdot x_3$ e $x_2 \cdot x_3$ foram significativas.

Tabela 5.11: Análise de Variância da regressão múltipla para y_1 na destilação RF ($R^2=0,9$)

Coeficientes		Error	t (12)	p
β_0	79,44	1,22	65,07	1,15E-16
β_1	5,18	0,76	6,78	1,95E-05
β_{11}	-1,54	0,80	-1,92	7,96E-02
β_2	-5,24	0,76	-6,87	1,72E-05
β_{22}	-3,14	0,80	-3,91	2,06E-03
Nível de significância (α) 0.10				

Tabela 5.12: Análise de Variância da regressão múltipla para y_2 na destilação RF ($R^2 = 0,93$)

Coeficientes		Erro	t (10)	p
β_0	1,85	0,089	20,68	1,54E-09
β_1	-0,50	0,06	-9,00	4,12E-06
β_{11}	0,22	0,06	3,76	3,71E-03
β_2	0,12	0,06	2,14	5,78E-02
β_{22}	0,23	0,06	3,88	3,05E-03
β_{13}	0,26	0,07	3,49	5,84E-03
β_{23}	0,23	0,07	3,15	1,04E-02
Nível de significância (α) 0.10				

Com isso, pode-se estabelecer equações ou ajustes para as respostas (C_{EtOH} %) e (Kwh/kg de etanol), que estão representadas respectivamente pelas Equações. 5.5 e 5.6, para a análise de superfície de resposta. É importante ressaltar que tais equações contêm somente as variáveis e interações que influenciaram significativamente a resposta.

$$y_1 = 79,44 + 5,18 \cdot x_1 - 5,24 \cdot x_2 - 1,53 \cdot x_1^2 - 3,14 \cdot x_2^2 \quad (5.5)$$

$$y_2 = 1,85 - 0,50 \cdot x_1 + 0,12 \cdot x_2 + 0,22 \cdot x_1^2 + 0,23 \cdot x_2^2 + 0,26 \cdot x_1 \cdot x_3 + 0,23 \cdot x_2 \cdot x_3 \quad (5.6)$$

Uma análise dos resíduos mostrou que estes seguem uma distribuição normal e são independentemente distribuídos, com variância constante conforme pode ser observado pelas dispersões aleatórias nas Figuras 5.47 e 5.48.

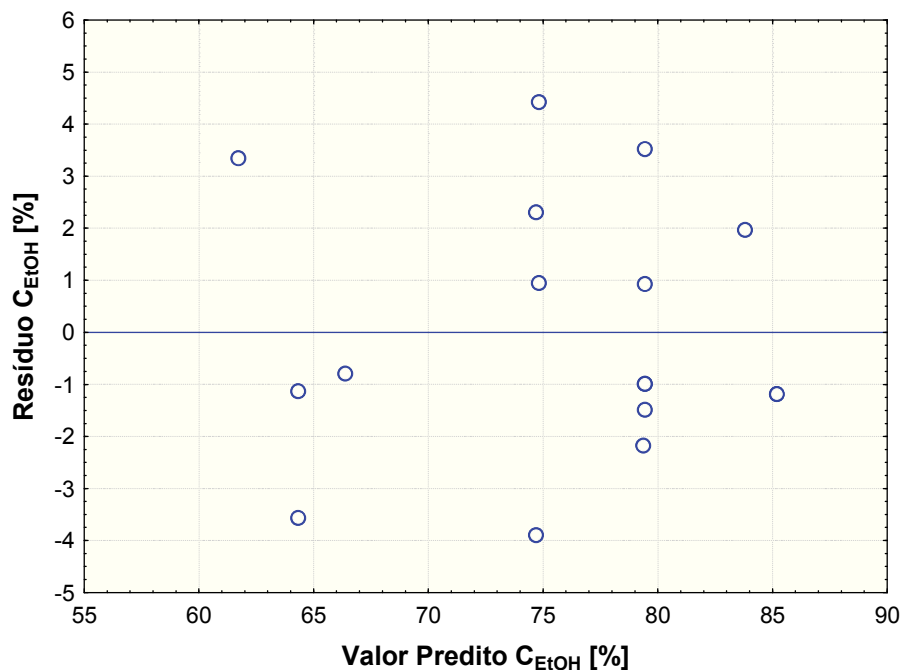


Figura 5.47: Gráfico dos resíduos para y_1 (C_{EtOH}) na destilação RF

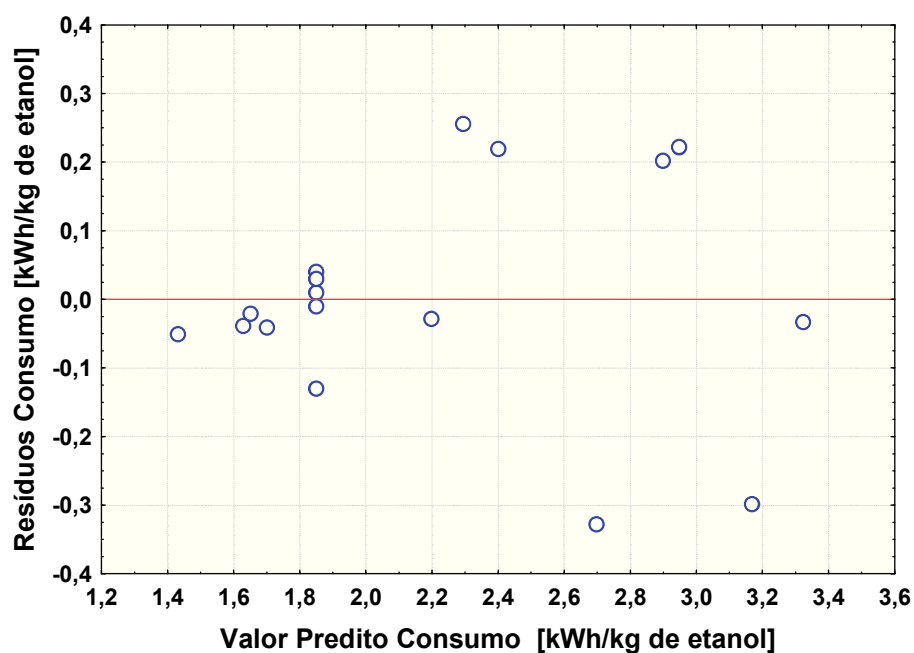


Figura 5.48: Gráfico dos resíduos para y_2 (Consumo Relativo) na destilação RF

As relações das variáveis dependentes previstas e observadas são apresentadas nas Figuras 5.49 e 5.50. Os valores observados foram medidos experimentalmente e os valores previstos foram avaliados a partir das equações geradas usando as funções de aproximação, Equações 5.5 e 5.6.

Os valores dos coeficientes de correlação para as respostas (C_{EtOH} %) e (Kwh/kg de etanol), segundo os modelos ajustados foram respectivamente 0.90 e 0.93, mostrando uma

boa correspondência dos modelos com os resultados experimentais, como pode ser observado também nas Figuras 5.49 e 5.50.

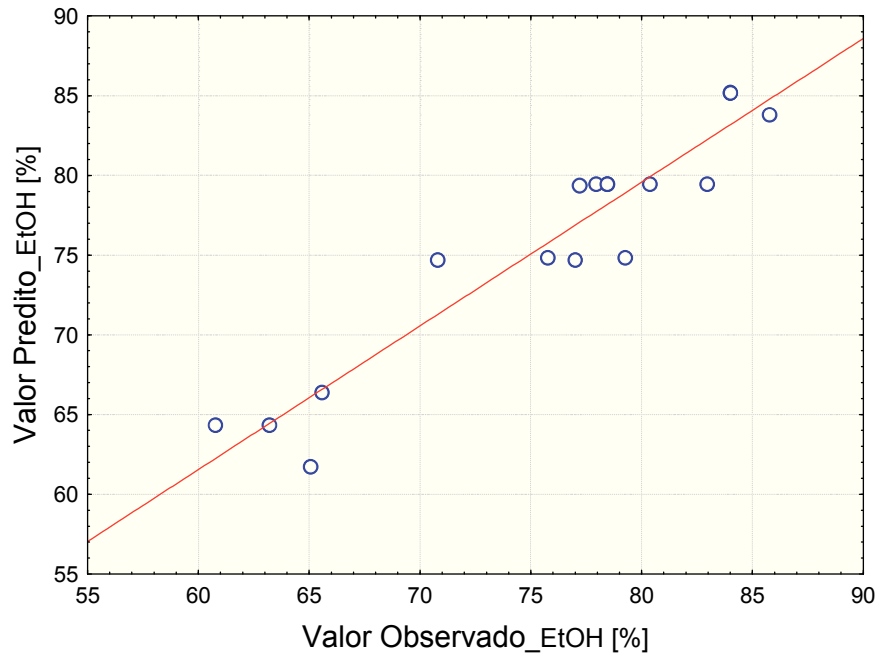


Figura 5.49: Valores estimados versus observados para y_1 (C_{EtOH}) na destilação RF

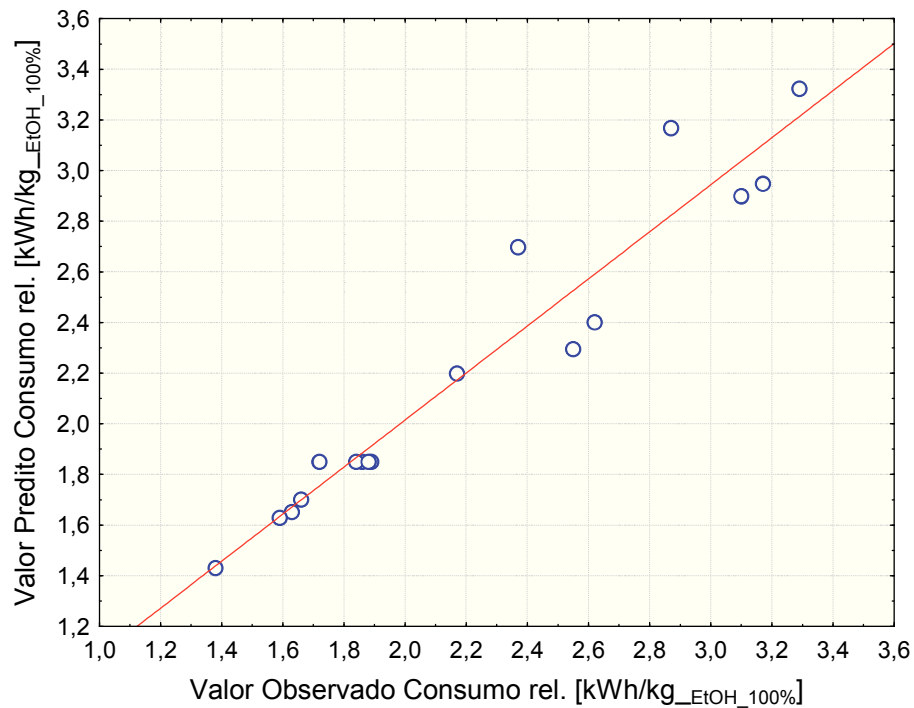


Figura 5.50: Valores estimados versus observados para y_2 (Consumo Relativo) na destilação RF

Pela Figura 5.51 é possível observa-se que para a resposta y_1 (C_{EtOH} %) somente x_1, x_2, x_1^2 e x_2^2 foram significativas, e na Figura 5.52, para a resposta y_2 (Kwh/kg de etanol) somente $x_1, x_2, x_1^2, x_2^2, x_1 \cdot x_3$ e $x_2 \cdot x_3$ foram significativas, ambas análises concordando com a análise de variância efetuada anteriormente.

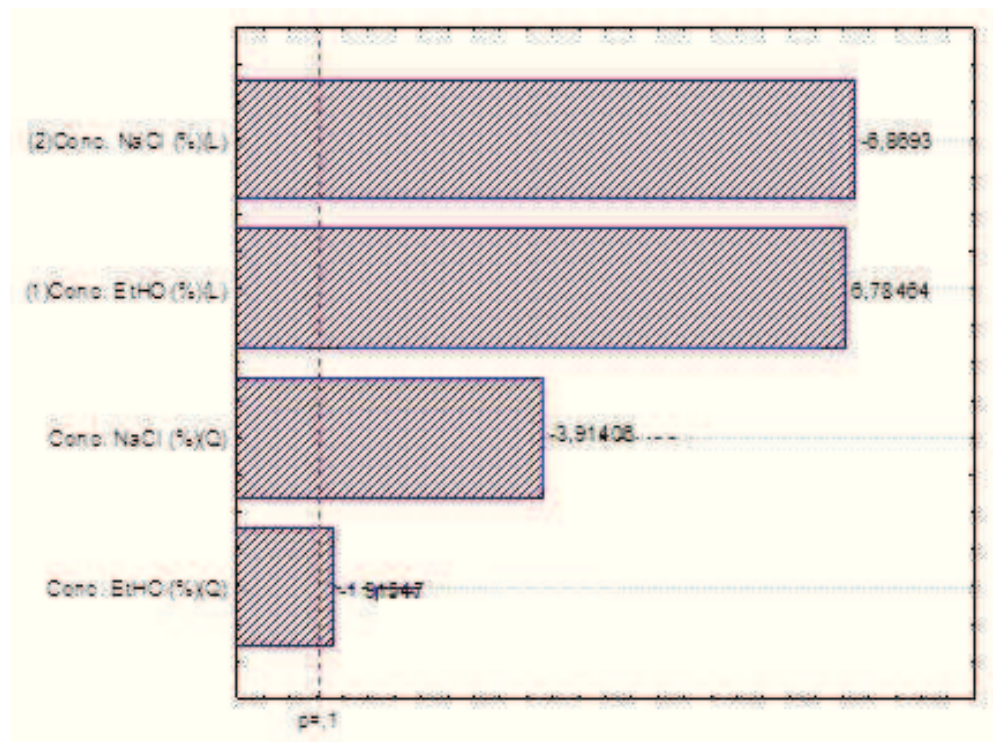


Figura 5.51: Gráfico de Pareto para a C_{EtOH} no topo na destilação RF

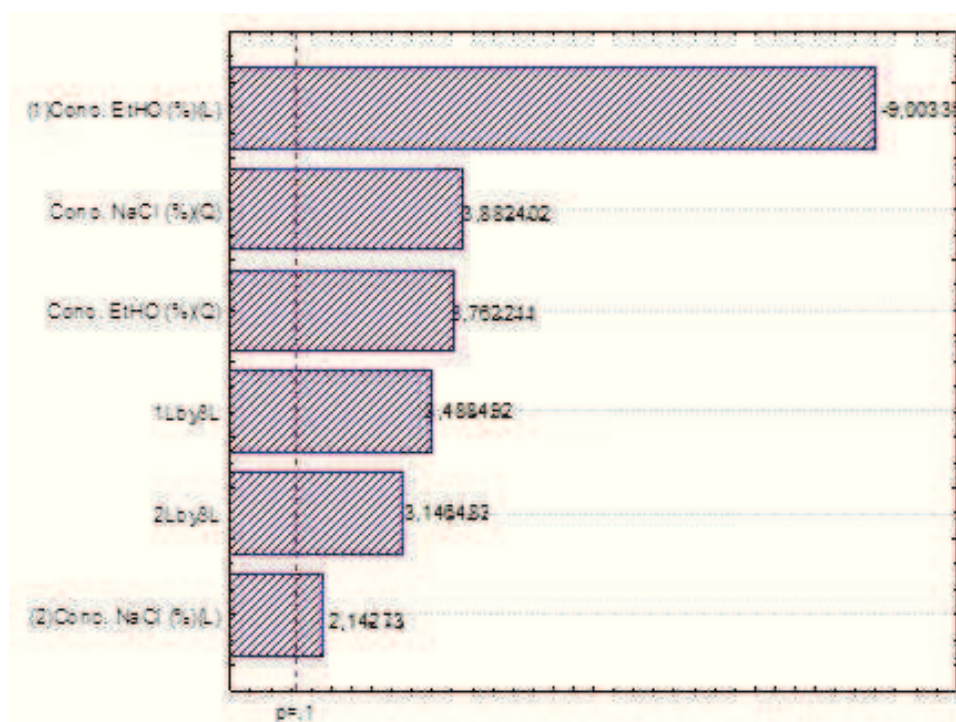


Figura 5.52: Gráfico de Pareto para o Consumo específico na destilação RF

Os efeitos das variáveis independentes e das suas interações nas respostas podem ser visualizados através da análise das superfícies de resposta das Figuras 5.53 a 5.58, construídas a partir das Equações (5.5) e (5.6), considerando a variável analisada em seu ponto central.

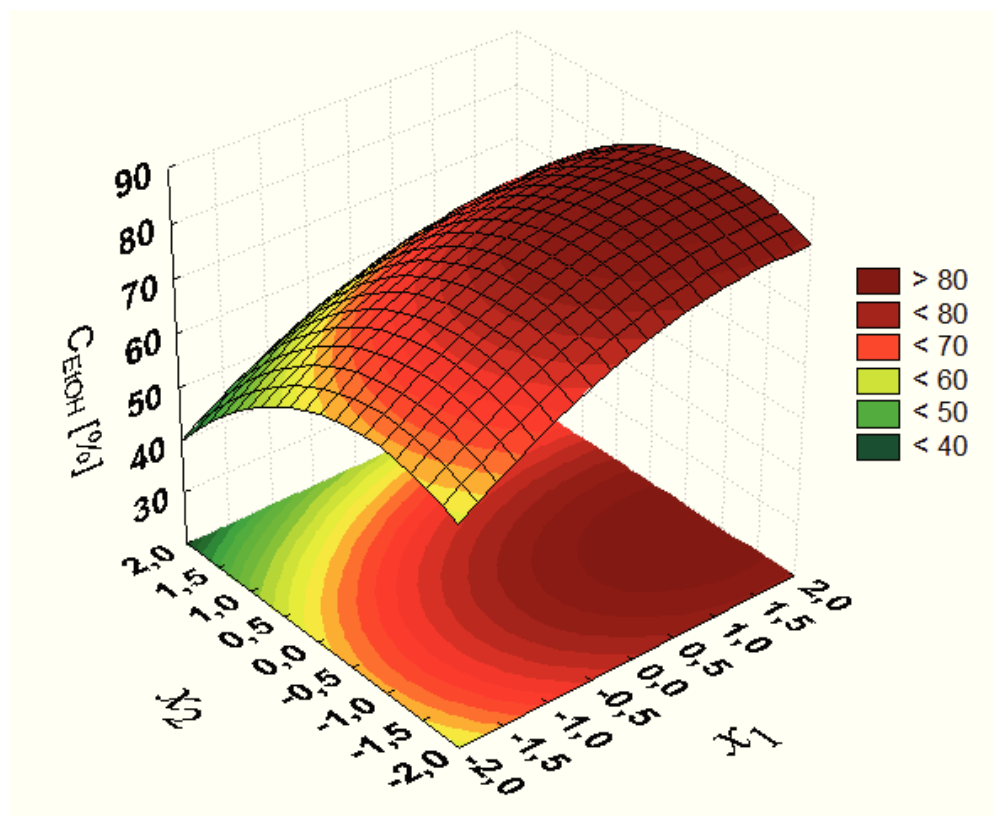


Figura 5.53: Superfície de resposta para y_1 fixando a Pressão na destilação RF

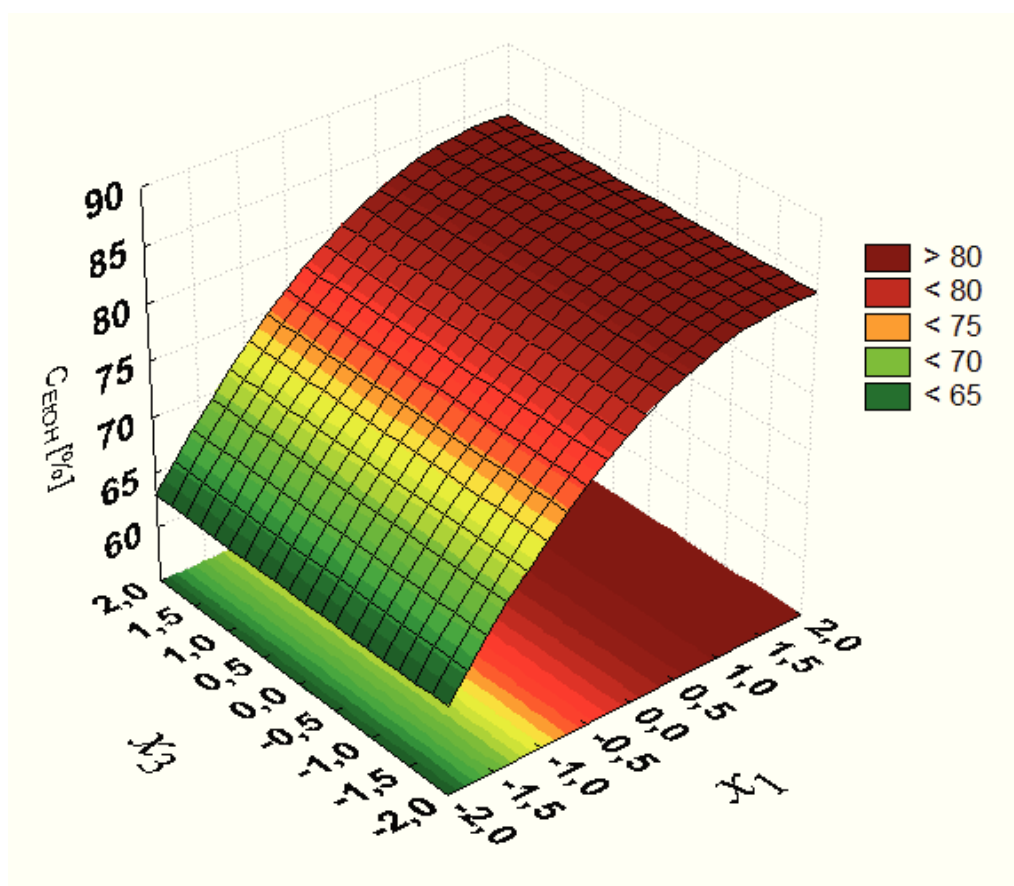


Figura 5.54: Superfície de resposta para y_1 fixando a C_{NaCl} inicial na destilação RF

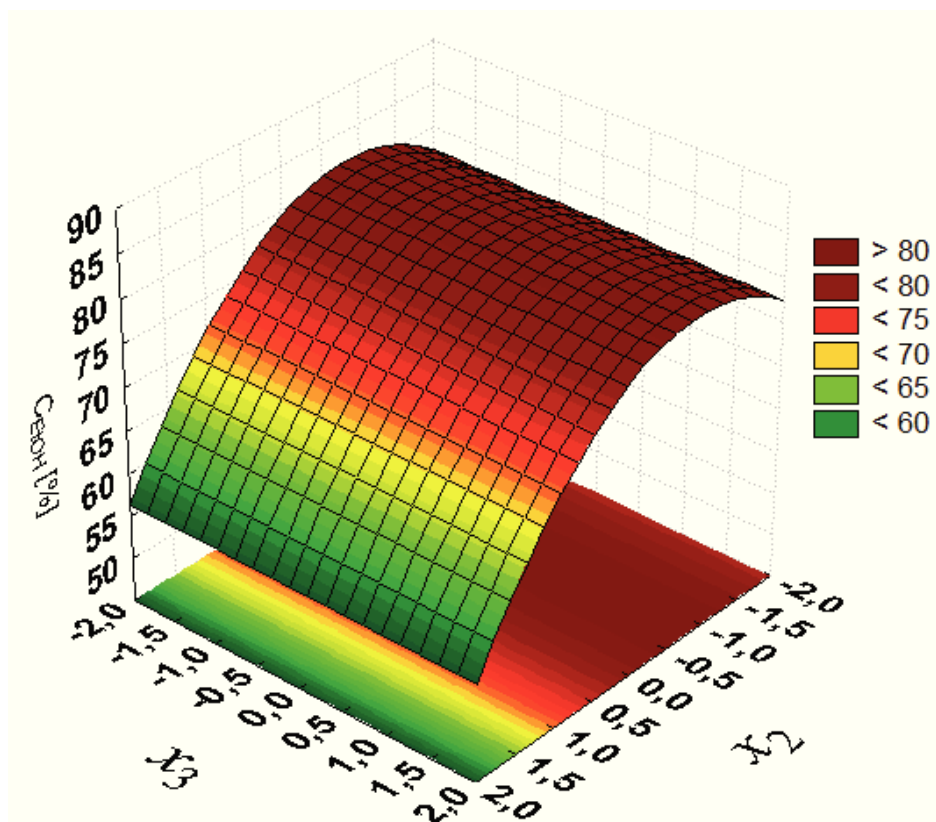


Figura 5.55: Superfície de resposta para y_1 fixando a C_{EtOH} inicial na destilação RF

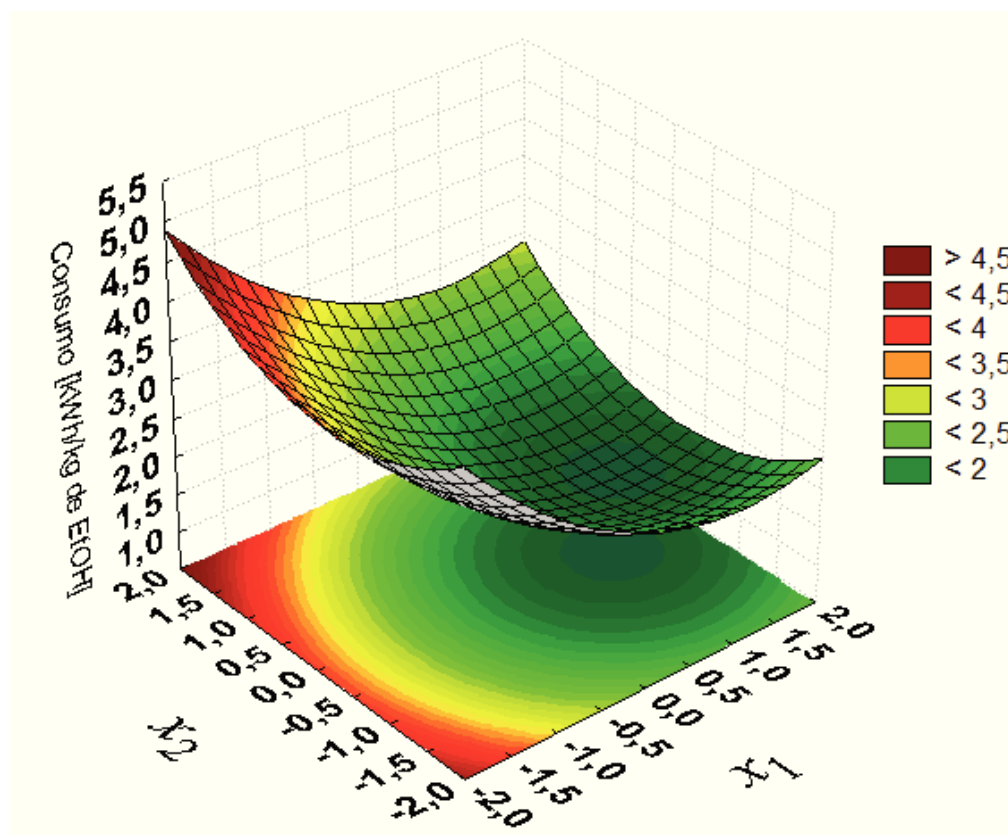


Figura 5.56: Superfície de resposta para y_2 fixando a Pressão na destilação RF

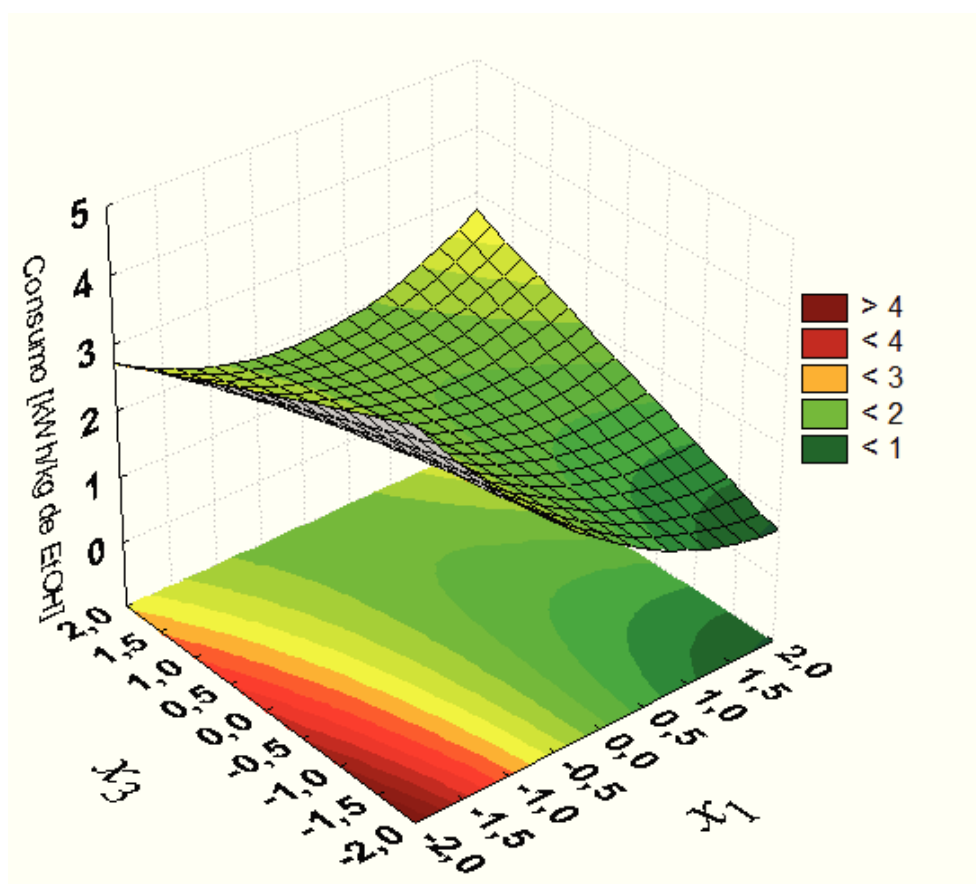


Figura 5.57: Superfície de resposta para y_2 fixando a C_{NaCl} inicial na destilação RF

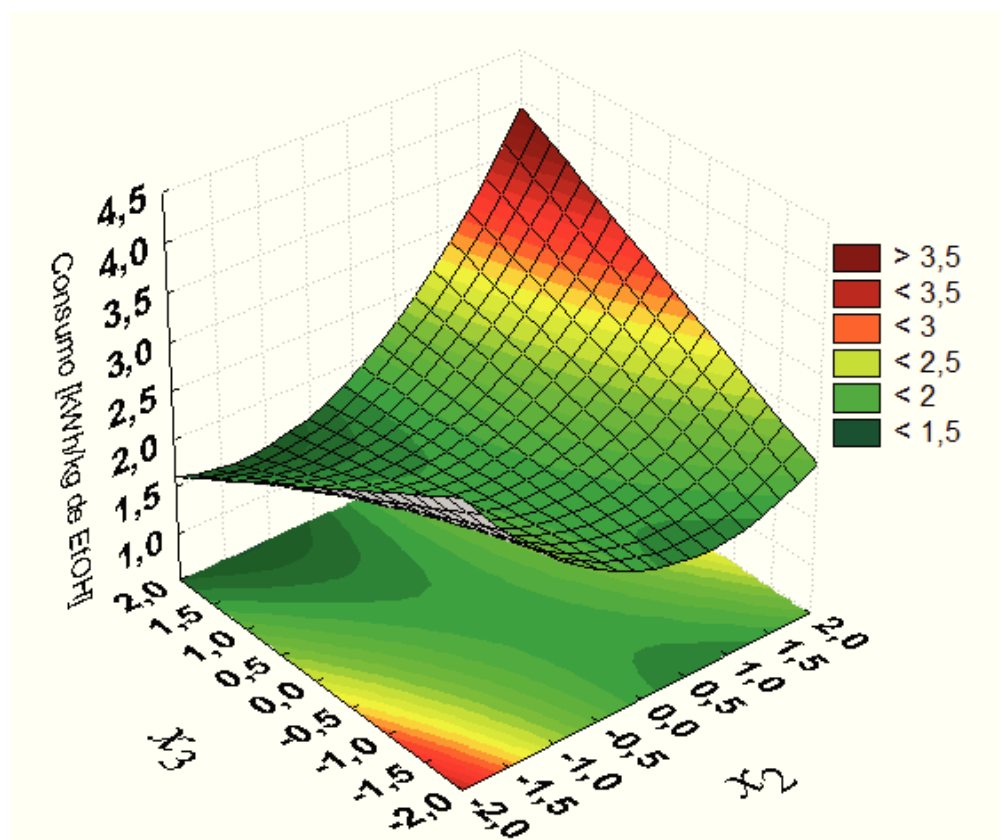


Figura 5.58: Superfície de resposta para y_2 fixando a C_{EtOH} inicial na destilação RF

Ao avaliar as superfícies de respostas apresentadas nas figuras anteriores, observa-se a existência da influência da concentração de EtOH inicial (x_1) e da concentração de NaCl inicial (x_2) em todas as respostas estudadas. Essas observações concordam com os níveis de significância p apresentados nas Tabelas 5.11 e 5.12.

A concentração de NaCl inicial (x_2) na forma linear bem como a Concentração de EtOH inicial (x_1) na forma Linear foram as variáveis que apresentaram maior influência na concentração de produto C_{EtOH} no topo (y_1), no consumo relativo (y_2) as variáveis que apresentaram maior influencia foram: a concentração de EtOH inicial (x_1) na forma linear e a concentração de NaCl inicial (x_2) na forma quadrática.

A concentração de etanol inicial (x_1) na forma linear bem como a Pressão do sistema (x_3) na forma quadrática foram as variáveis que apresentaram maior influência nas respostas C_{EtOH} no topo (y_1) e consumo relativo (y_2) respectivamente.

Assim como na operação operando a refluxo nulo, na operação a refluxo parcial, o aumento da composição de etanol no início do processo melhora substancialmente a composição do destilado e diminui o consumo energético da operação devido à alteração da temperatura de ebulição da mistura no refeedor e em condições de pressão rarefeita, privilegia a transferência de massa do etanol no refeedor, aumentando a quantidade de etanol na fase vapor que entra na coluna.

O mesmo pode ser observado quanto à composição de cloreto de sódio, em que se destaca a sua influência nas propriedades coligativas da mistura, fazendo assim com que a temperatura de ebulição varie sensivelmente com o aumento da concentração de cloreto de sódio, e da mesma forma privilegiando a transferência de massa do etanol no refeedor, aumentando a quantidade de etanol na fase vapor que entra na coluna.

Já em relação a pressão na mistura do refeedor não foi verificado influência nas respostas estudadas. Provavelmente devido a instabilidade no refluxo, uma vez que o mesmo não permaneceu constante, anulando assim o efeitos desta variável nas respostas estudadas.

5.4.3 Operação em refluxo total

Pela Tabela 5.13 é possível visualizar os resultados tabulados para cada experimento que ocorreram nas condições de refluxo total.

Tabela 5.13: Resultados experimentais operando a refluxo total na destilação RF

Exp ·	x_1 CEtOH (%)	x_2 C _{NaCl} (%)	x_3 P (kPa)	y_1 CEtOH (%)	y_2 consumo relativo (Kwh/kg de etanol)
1	-1 (10)	-1 (0,5)	-1 (49)	85,95	2,37
2	1 (20)	-1 (0,5)	-1 (49)	84,32	1,23
3	-1 (10)	1 (1,5)	-1 (49)	81,40	2,14
4	1 (20)	1 (1,5)	-1 (49)	88,05	1,18
5	-1 (10)	-1 (0,5)	1 (59)	82,60	2,28
6	1 (20)	-1 (0,5)	1 (59)	86,03	1,26
7	-1 (10)	1 (1,5)	1 (59)	81,97	2,45
8	1 (20)	1 (1,5)	1(59)	90,45	1,16
9	-1,682 (6,49)	0 (1)	0 (54)	86,53	2,89
10	1,682 (23,41)	0 (1)	0 (54)	90,35	1,08
11	0 (15)	-1,682 (0,159)	0 (54)	84,87	1,11
12	0 (15)	1,682 (1,841)	0 (54)	83,49	1,09
13	0 (15)	0 (1)	-1,682 (45,6)	82,32	1,08
14	0 (15)	0 (1)	1,682 (67,41)	82,48	2,13
15	0 (15)	0 (1)	0 (54)	84,42	1,72
16	0 (15)	0 (1)	0 (54)	84,73	1,74
17	0 (15)	0 (1)	0 (54)	84,59	1,72

Nas Tabelas 5.14 e 5.15, apresentam-se os resultados obtidos da aplicação de regressões múltiplas para as respostas Concentração de etanol (C_{EtOH} %) e Consumo relativo (Kwh/kg de etanol) na condição de refluxo total. Ao se comparar os níveis p observados com o nível p estipulado pela significância de 10%, observa-se que para a resposta y_1 (C_{EtOH} %) somente $x_1, x_1^2, x_3^2, x_1 \cdot x_2, x_1 \cdot x_3$ e $x_2 \cdot x_3$ foram significativas. Para a resposta y_2 (Kwh/kg de etanol) somente x_1, x_1^2, x_2^2 e x_3 foram significativas.

Tabela 5.15: Análise de Variância da regressão múltipla para y_1 na destilação RF ($R^2=0,94$)

Coeficientes		Erro	t (10)	p
β_0	84,41	0,36	232,83	5,25E-20
β_1	1,71	0,23	7,54	1,97E-05
β_{11}	1,42	0,24	5,94	1,43E-04
β_{33}	-0,72	0,24	-3,01	1,30E-02
β_{12}	1,67	0,30	5,62	2,20E-04
β_{13}	0,86	0,30	2,91	1,57E-02
β_{23}	0,58	0,30	1,94	8,04E-02
Nível de significância (α) 0.10				

Tabela 5.16: Análise de Variância da regressão múltipla para y_2 na destilação RF ($R^2 = 0,92$)

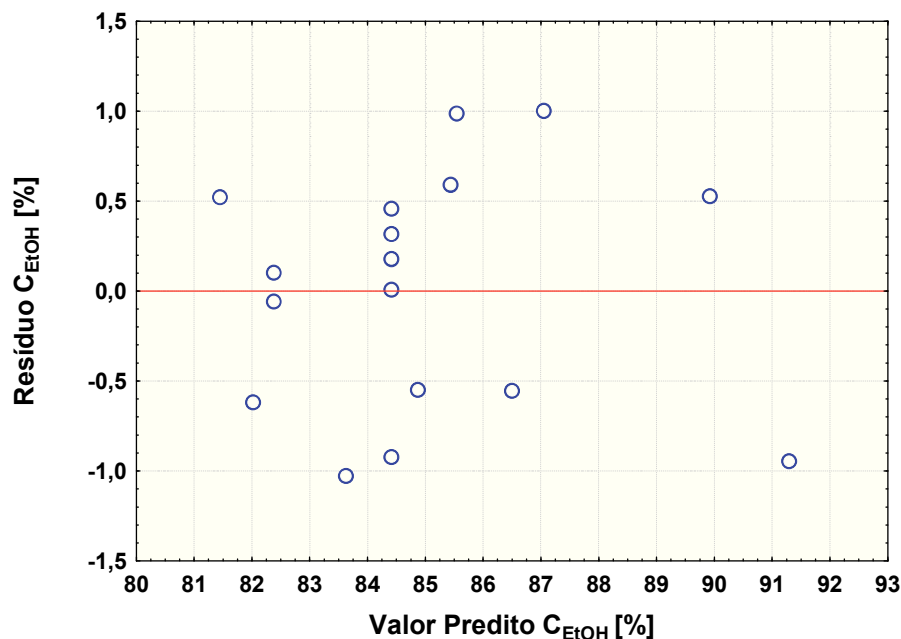
Coeficientes		Erro	t (12)	p
β_0	1,72	0,08	20,40	1,11E-10
β_1	-0,55	0,05	-10,37	2,42E-07
β_{11}	0,13	0,06	2,46	3,01E-02
β_{22}	-0,18	0,06	-3,19	7,74E-03
β_3	0,15	0,05	2,78	1,68E-02
Nível de significância (α) 0.10				

Com isso, pode-se estabelecer equações ou ajustes para as respostas (C_{EtOH} %) e (Kwh/kg de etanol), que estão representadas respectivamente pelas Equações 5.7 e 5.8, para a análise de superfície de resposta. É importante ressaltar que tais equações contêm somente as variáveis e interações que influenciaram significativamente a resposta.

$$y_1 = 84,41 + 1,71 \cdot x_1 + 1,42 \cdot x_1^2 - 0,72 \cdot x_3^2 + 1,67 \cdot x_1 \cdot x_2 + 0,86 \cdot x_1 \cdot x_3 + 0,58 \cdot x_2 \cdot x_3 \quad (5.7)$$

$$y_2 = 1,71 - 0,55 \cdot x_1 + 0,14 \cdot x_1^2 - 0,18 \cdot x_2^2 + 0,15 \cdot x_3 \quad (5.8)$$

Uma análise dos resíduos mostrou que estes seguem uma distribuição normal e são independentemente distribuídos, com variância constante conforme pode ser observado pelas dispersões aleatórias nas Figuras 5.59 e 5.60.

**Figura 5.59:** Gráfico dos resíduos para y_1 (C_{EtOH}) na destilação RF

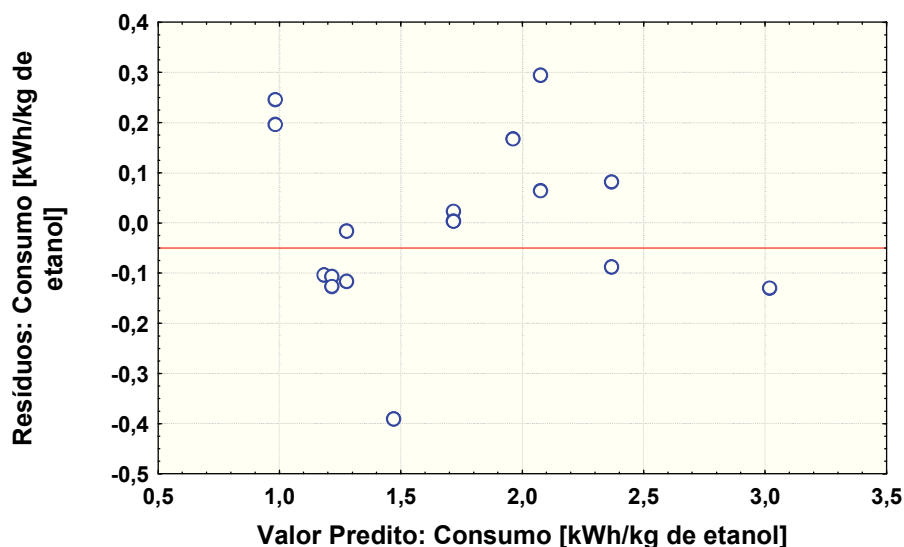


Figura 5.60: Gráfico dos resíduos para y_2 (Consumo Relativo) na destilação RF

As relações das variáveis dependentes previstas e observadas são apresentadas nas Figuras 5.61 e 5.62. Os valores observados foram medidos experimentalmente e os valores previstos foram avaliados a partir das equações geradas usando as funções de aproximação, Equações 5.7 e 5.8.

Os valores dos coeficientes de correlação para as respostas (C_{EtOH} %) e (Kwh/kg de etanol), segundo os modelos ajustados foram respectivamente 0.94 e 0.92, mostrando uma boa correspondência dos modelos com os resultados experimentais, como pode ser observado também nas Figuras 5.61 e 5.62.

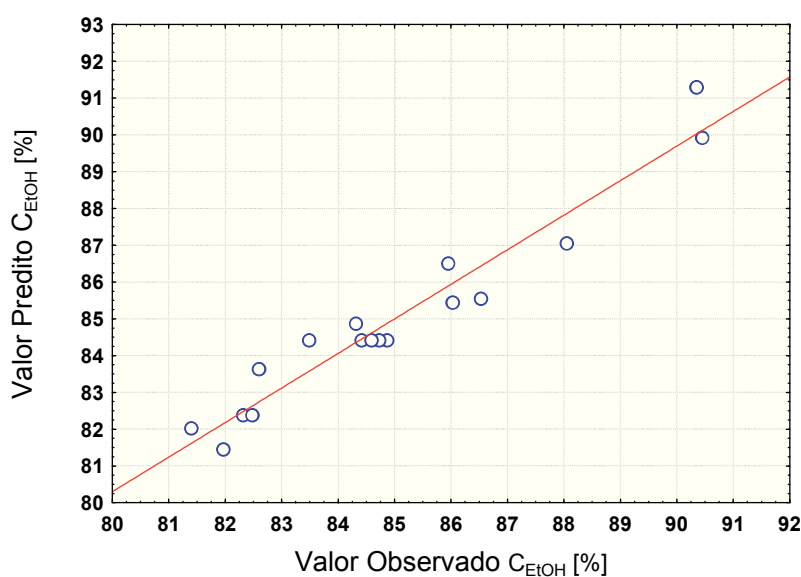


Figura 5.61: Valores estimados versus observados para y_1 (C_{EtOH}) na destilação RF

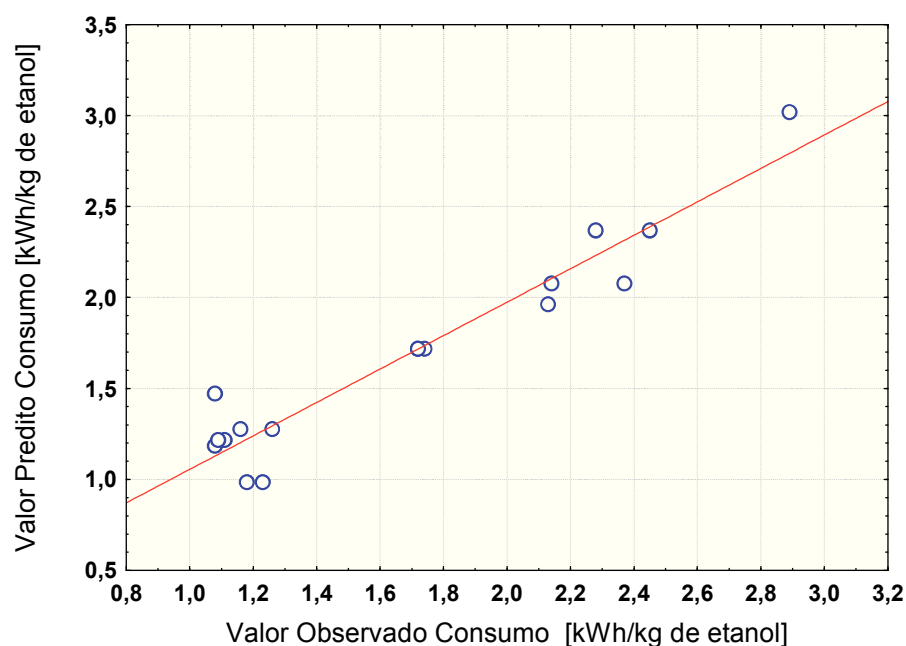


Figura 5.62: Valores estimados versus observados para y_2 (Consumo Relativo) na destilação RF

Pela Figura 5.63 é possível observa-se que para a resposta y_1 (C_{EtOH} %) somente $x_1, x_1^2, x_3^2, x_1 \cdot x_2, x_1 \cdot x_3$ e $x_2 \cdot x_3$ foram significativas, e na Figura 5.64, para a resposta y_2 (Kwh/kg de etanol) somente x_1, x_1^2, x_2^2 e x_3 foram significativas, ambas análises concordando com a análise de variância efetuada anteriormente.

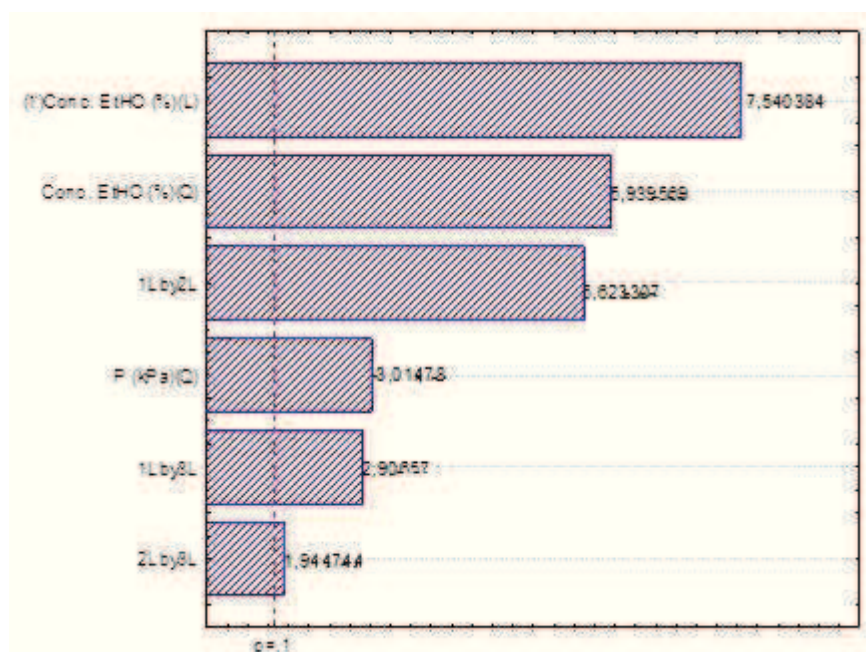


Figura 5.63: Gráfico de Pareto para variável Dependente C_{EtOH} no topo na destilação RF

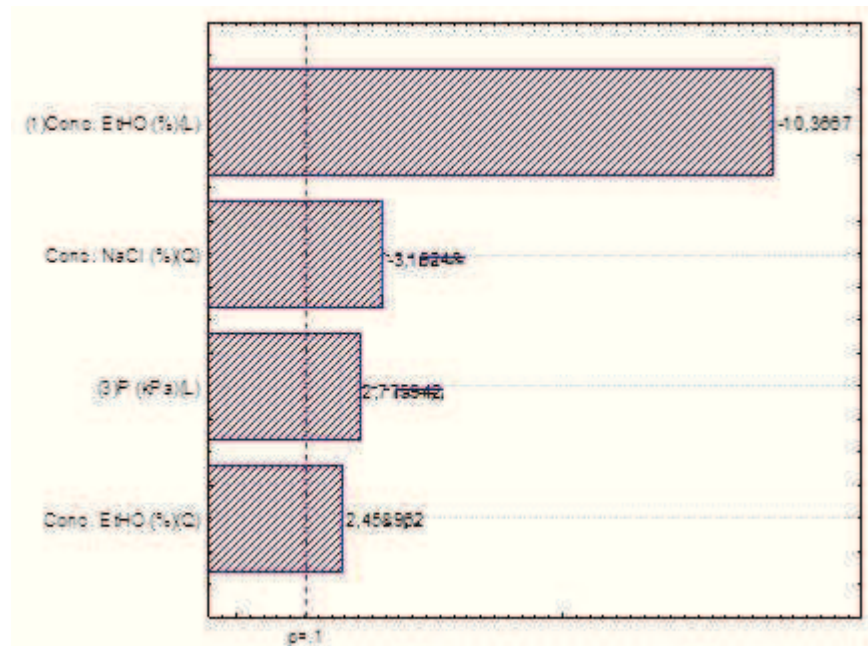


Figura 5.64: Gráfico de Pareto para variável Dependente (Consumo específico) na destilação RF

Os efeitos das variáveis independentes e das suas interações nas respostas podem ser visualizados através da análise das superfícies de resposta das Figuras 5.65 a 5.70, construídas a partir das Equações (5.7) e (5.8), considerando a variável analisada em seu ponto central.

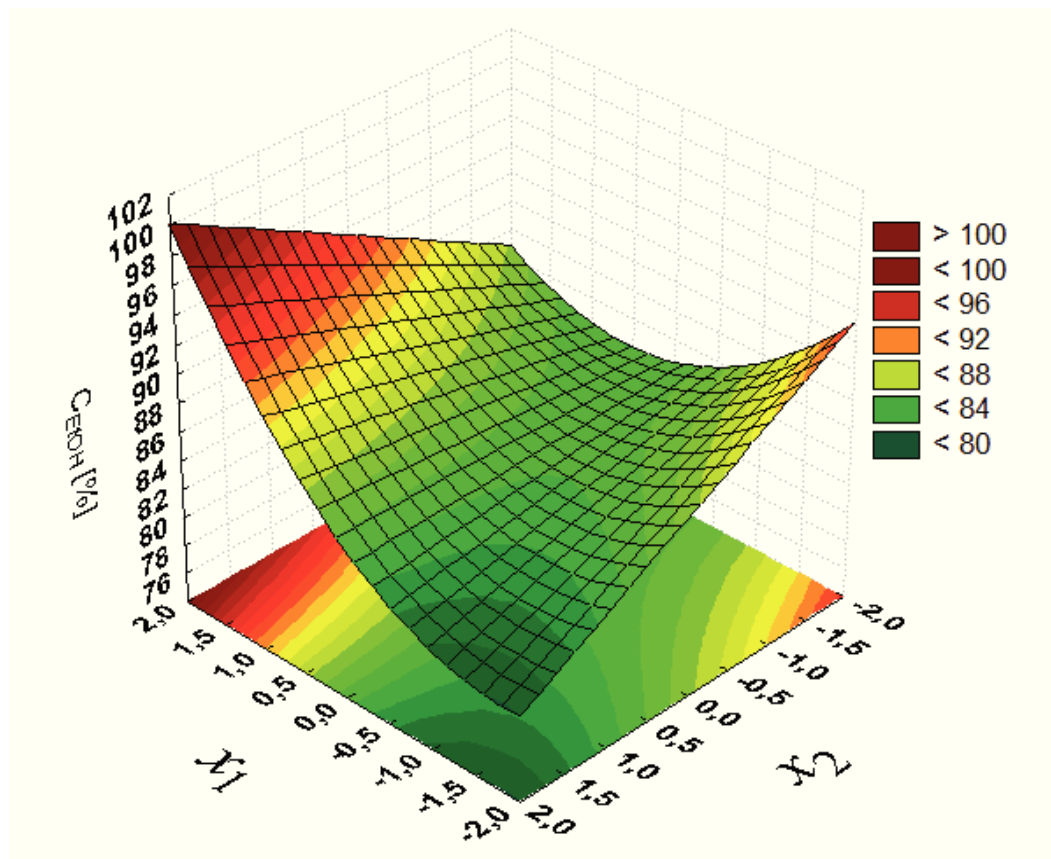


Figura 5.65: Superfície de resposta para y_1 fixando a Pressão na destilação RF

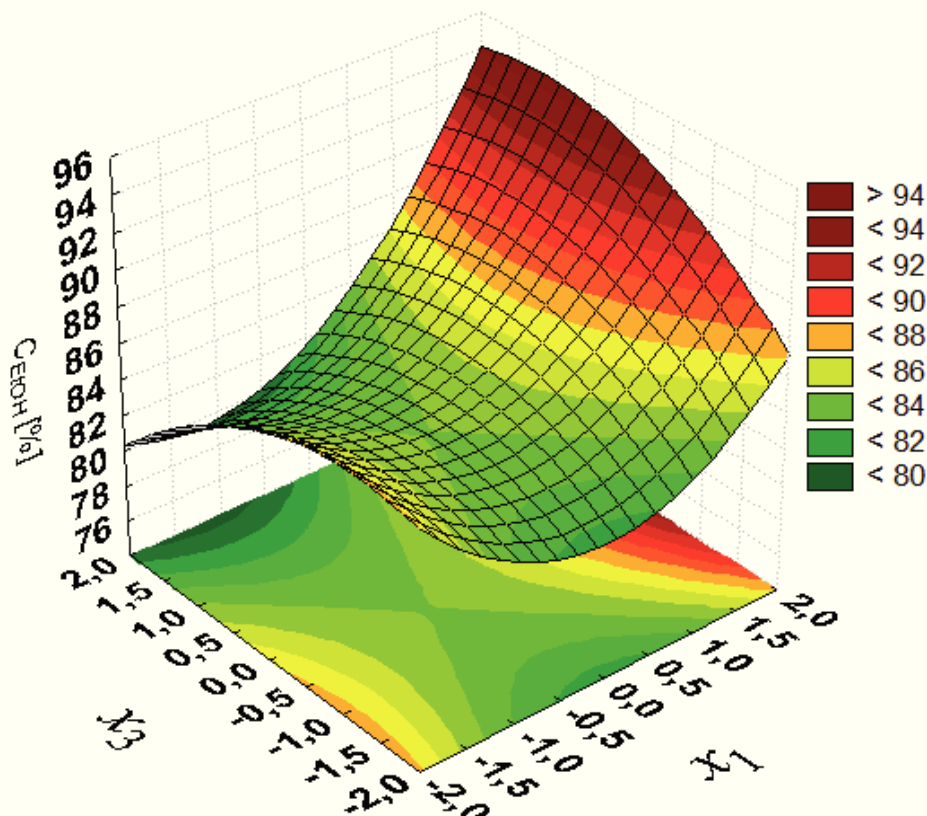


Figura 5.66: Superfície de resposta para y_1 fixando a C_{NaCl} inicial na destilação RF

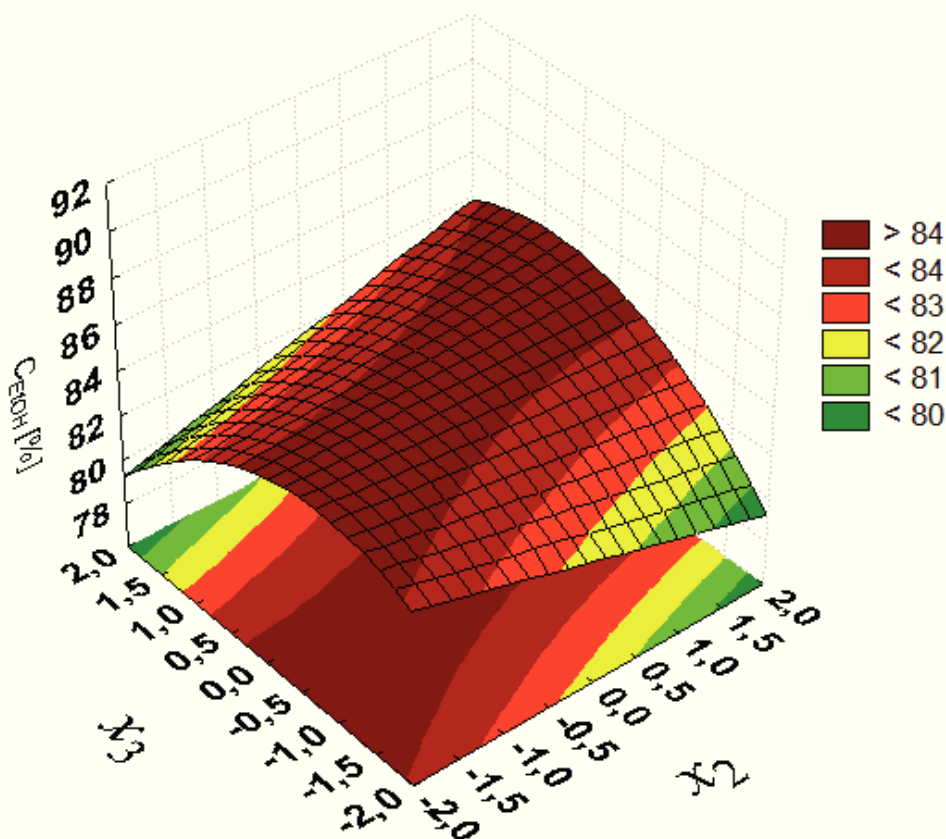


Figura 5.67: Superfície de resposta para y_1 fixando a C_{EtOH} inicial na destilação RF

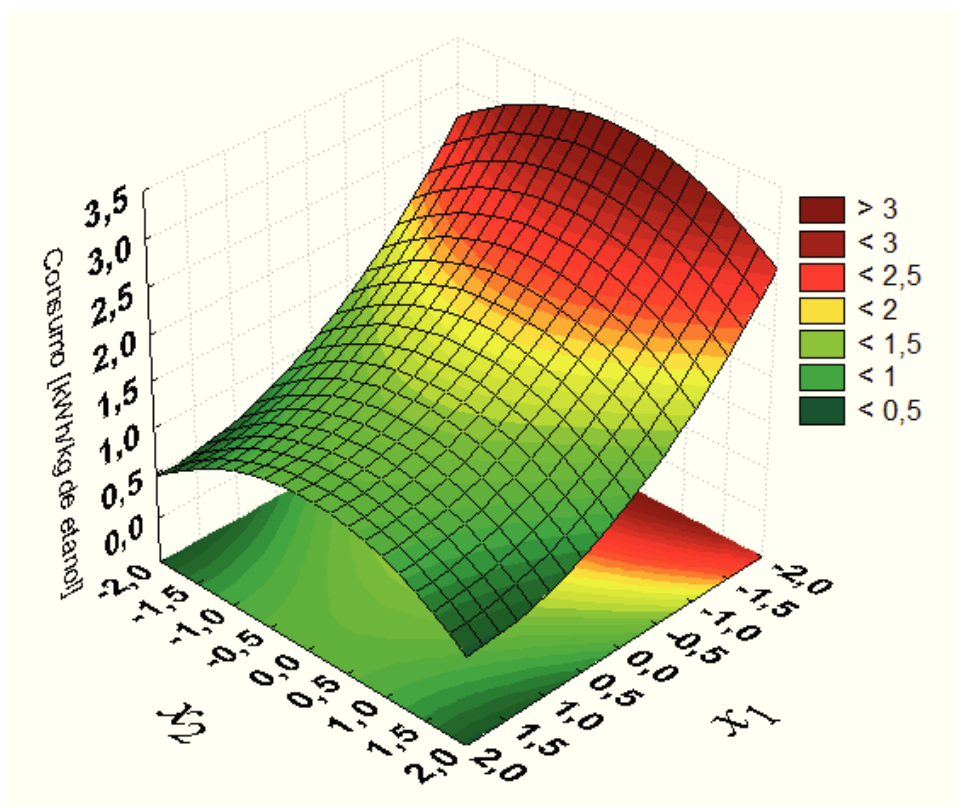


Figura 5.68: Superfície de resposta para y_2 fixando a Pressão na destilação RF

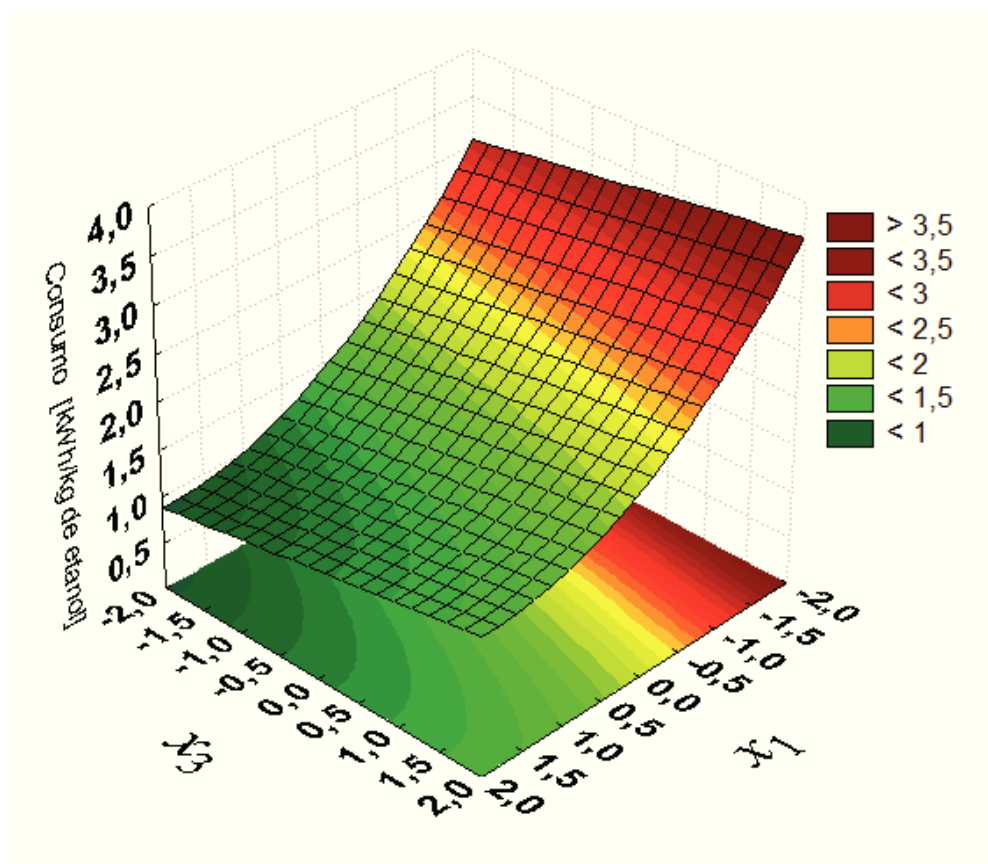


Figura 5.69: Superfície de resposta para y_2 fixando a C_{NaCl} inicial na destilação RF

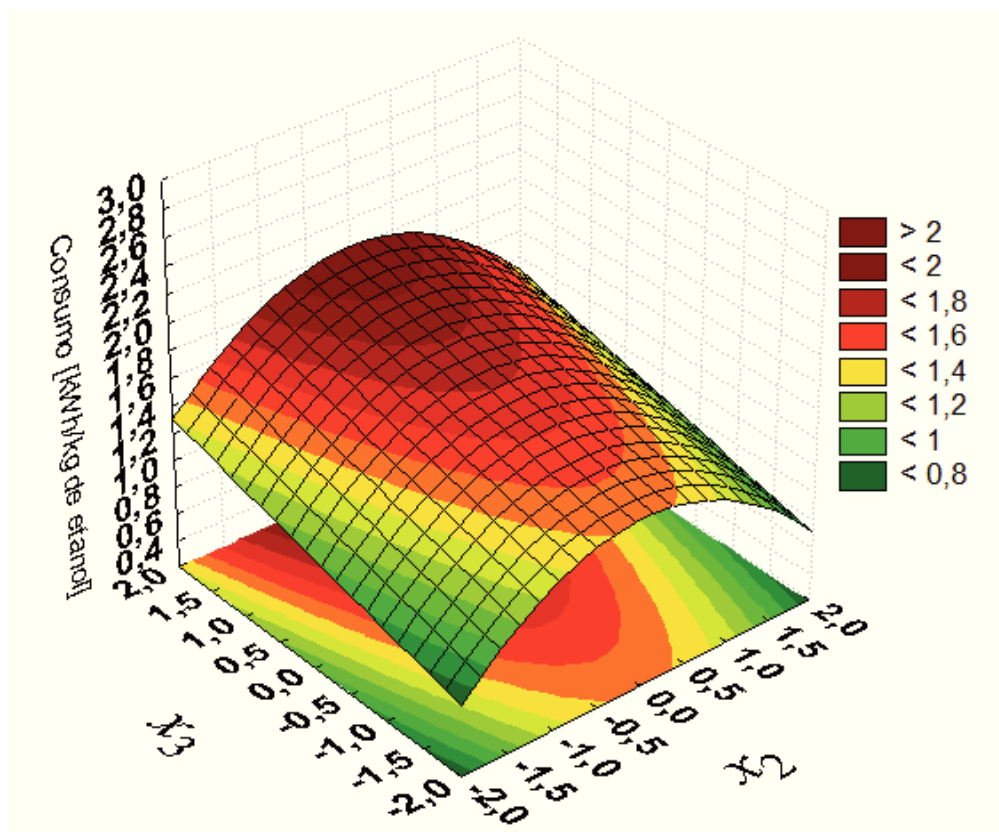


Figura 5.70: Superfície de resposta para y_2 fixando a C_{EtOH} inicial na destilação RF

Ao avaliar as superfícies de respostas apresentadas nas figuras anteriores, observa-se a existência da influência da concentração de etanol inicial (x_1), da concentração de cloreto de sódio inicial (x_2) e da Pressão (x_3) em todas as respostas estudadas. Essas observações concordam com os níveis de significância p apresentados nas Tabelas 5.17 e 5.18.

A concentração de etanol inicial (x_1) na forma linear bem como a Concentração de etanol inicial (x_1) na forma quadrática foram as variáveis que apresentaram maior influência na concentração de produto C_{EtOH} no topo (y_1), no consumo relativo (y_2) as variáveis que apresentaram maior influência foram: a concentração de etanol inicial (x_1) na forma linear e a concentração de cloreto de sódio inicial (x_2) na forma quadrática.

A influência dessas variáveis possui a mesma explicação apresentada na operação a refluxo nulo. Vale ressaltar que para a resposta concentração de produto C_{EtOH} no topo as superfícies apresentaram um ponto de sela não possuindo um máximo ou mínimo local.

A concentração de etanol inicial (x_1) na forma linear bem como a Pressão do sistema (x_3) na forma quadrática foram as variáveis que apresentaram maior influência nas respostas C_{EtOH} no topo (y_1) e consumo relativo (y_2) respectivamente.

O aumento da composição de etanol no início do processo melhora substancialmente a composição do destilado e diminui o consumo energético da operação devido a alteração da

temperatura de ebulição da mistura no refeedor e em condições de pressão rarefeita, privilegia a transferência de massa do etanol no refeedor, aumentando a quantidade de etanol na fase vapor que entra na coluna.

Ao avaliar os resultados quanto à composição de cloreto de sódio, pode-se destacar a sua influência nas propriedades coligativas da mistura, fazendo assim com que a temperatura de ebulição varie sensivelmente com o aumento da concentração de cloreto de sódio, e da mesma forma privilegiando a transferência de massa do etanol no refeedor, aumentando a quantidade de etanol na fase vapor que entra na coluna.

O mesmo raciocínio pode ser aplicado para a influência da pressão na mistura do refeedor, porém, em pressões muito baixas ou muito altas, dentro a faixa estabelecida neste trabalho, pode ocorrer dois fenômenos distintos, o arraste excessivo de líquido nos internos da coluna em pressões muito baixas ou o gotejamento nos internos da coluna em pressões mais elevadas. Assim as pressões situadas próximas ao nível intermediário se mostraram mais atrativas.

Ao efetuar uma avaliação energética no processo apresentado nesta tese, observa-se pelos resultados apresentados nas Tabelas 5.10 5.13 e 5.16 que em média os consumos operados com razão de refluxo nula, parcial e total foram respectivamente, 3,97; 2,21 e 1,64 kW/kg de etanol. Estes valores se mostram satisfatórios quando comparados aos valores de processos convencionais, como os apresentados por BARBA et al. em (1985). Na Tabela 5.16, são mostrados valores de consumo de energia para os processos de destilação do álcool, estudados por BARBA et al. (1985) com estes valores pode-se observar que todas as médias estão dentro da faixa apresentada. Com esses resultados pode-se afirmar que o consumo energético na destilação, aqui apresentado se apresenta satisfatório.

Tabela 5.17: Comparação entre o consumo de energia para diversos processos de produção de etanol anidro

Agente Separador	Consumo de energia (kW/kg de etanol)
Cloreto de cálcio	1,3956
Gasolina	2,5586
Pentano	2,7912
Vácuo	3,2564
Éter dietílico	3,489
Benzeno	4,3031
Etileno glicol	5,2335

Fonte: Adaptado de BARBA et al. (1985).

O presente capítulo apresentou os principais resultados e suas discussões desta tese.

CAPÍTULO VI

6. CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Este capítulo apresenta as principais conclusões referentes ao estudo teórico-experimental da destilação batelada de misturas de etanol-água-cloreto de sódio, utilizando energia de rádio frequência - RF (micro-ondas) e propõe sugestões para o desenvolvimento de trabalhos futuros.

6.1 Conclusões

6.1.1 Quanto a Avaliação do aquecimento de misturas hidroalcoólicas por RF

Dos resultados obtidos neste estudo, pôde-se verificar que as variáveis que apresentaram maior influência nas respostas: constante dielétrica ϵ' e fator de dissipação $\tan\delta$ foram a concentração de cloreto de sódio, e a temperatura da mistura. Para a resposta perda dielétrica ϵ'' a variável que mais influenciou a resposta foi a concentração de etanol. Verifica-se também que a concentração de etanol foi a variável que apresentou menor influência nas respostas ϵ' e $\tan\delta$.

As propriedades dielétricas de uma solução sofrem modificações significativas com a variação da concentração de NaCl, por exemplo, e da temperatura, evidenciando suas influências no aquecimento destas soluções por micro-ondas em conformidade com alguns trabalhos da literatura reportados nesse estudo.

Neste estudo também foi possível observar que, nos intervalos estudados, a concentração de EtOH não influenciou o aquecimento por micro-ondas, visto sua tênue influência, sobretudo, nas propriedades que definem a habilidade dos materiais converter energia de RF em calor.

6.1.2 Quanto ao ELV da mistura etanol-água-cloreto de sódio

Este estudo foi desenvolvido pela simulação do ELV utilizando o modelo UNIFAC-E que leva em consideração a interação íon-solvente em diferentes concentrações de eletrólitos (NaCl) e em diferentes pressões. Neste estudo pode-se observar que a presença de eletrólitos na mistura influencia, sobremaneira, a natureza do ELV. Observa-se que com o aumento do

conteúdo de eletrólito há o deslocamento do azeótropo para a direita da curva de equilíbrio, ou seja, a mistura azeotrópica passa a ficar mais rica do componente mais volátil, ou neste caso do etanol, até que esta mistura azeotrópica deixe de existir. Neste trabalho a concentração limite para a “quebra” do azeótropo foi de 5% de NaCl. Avaliou-se também a influencia da pressão no ELV e verificou-se que a mesma também influencia o ELV, porém, mais tênue se comparada a presença de NaCl, neste caso seriam necessárias pressões baixíssimas (5 kPa) para a “quebra” do azeótropo.

6.1.3 Quanto ao número de estágios teóricos e eficiências, global e de Murphree

Neste estudo, foi o cálculo do número de estágios teóricos pela metodologia de McCabe Thiele, considerando a curva de equilíbrio construída com o modelo UNIFAC-E, com 1% de NaCl operando a refluxo total (visto as dificuldades operacionais de amostragem do vapor em cada estágio) e pressão de operação de 54 kPa, que apresentou três estágios teóricos encerrando neste caso uma eficiência global de 21%. O que se observa na eficiência de pratos ou de Murphree é que a maioria dos pratos teve eficiência abaixo de 50%, sendo que apenas os três pratos do topo apresentaram eficiência superior a este valor.

Este resultado pode ter como causa, taxas de transferência de massa baixas devido arraste excessivo de líquido ou gotejamento nos internos da coluna ocasionados por velocidade da fase vapor variável, uma vez que o aquecimento por micro-ondas propicia uma vaporização abrupta, resultando na perda de eficiência por parte do equipamento.

Os resultados indicam que, no sistema não-ideal etanol-água-cloreto de sódio, a eficiência varia significativamente com a composição da fase líquida. Esta variação na eficiência é pequena para a faixa de concentrações baixas, sendo considerável para concentrações de etanol acima de 30%. Sob estas considerações e pelos estudos bibliográficos efetuados neste pode-se avaliar que a eficiência de Murphree e consequentemente a eficiência global é função da velocidade superficial da fase vapor, do tipo de dispersão e da fração de área livre, ou seja, da hidrodinâmica do sistema, fenômeno não estudado neste trabalho. Outra observação importante é que provavelmente o sistema foi operado com excesso de energia de micro-ondas o que causou as perdas mencionadas e que com a melhor aplicação de micro-ondas, o consumo energético pode ser ainda mais reduzido nesta operação.

6.1.4 Quanto à destilação do etanol hidratado-cloreto de sódio por rádio frequência

Pela análise dos resultados obtidos nos vários experimentos e posteriormente confirmando na análise estatística, observa-se que a destilação batelada do etanol hidratado-cloreto de sódio por rádio frequência é perfeitamente factível.

No que se refere à operação do equipamento, prática simples, tendo como principais variáveis de controle a pressão e temperatura do refeedor, o que não ofereceu nenhuma dificuldade de controle, uma vez que os instrumentos de controle deram apoio à operação sem problemas. Pelos experimentos realizados foi possível testar a capacidade do equipamento disponibilizado para testes em produzir álcool etílico hidratado com graduações de até 76%, 85% e 90% nos respectivos refluxos nulo, parcial e total.

Durante os testes pode ser verificado que o equipamento tem um desempenho razoável para produção por batelada quando operado dentro dos limites estudados.

Para os testes operando sem refluxo, verificou-se que as variáveis que mais influenciaram na composição do destilado e do consumo energético relativo foram respectivamente, as concentrações de etanol e de cloreto de sódio iniciais, e a pressão e concentração de cloreto de sódio.

Nos testes operando com refluxo parcial, verificou-se que as variáveis que mais influenciaram na composição do destilado e do consumo energético relativo foram em ambos os casos, as concentrações de etanol e de cloreto de sódio iniciais.

Já nos testes operando total, verificou-se que as variáveis que mais influenciaram na composição do destilado e do consumo energético relativo também foram em ambos os casos, as concentrações de etanol e de cloreto de sódio iniciais.

Na avaliação energética no processo apresentado nesta tese, observa-se pelos resultados apresentados que em média os consumos energéticos relativos na destilação operados com razão de refluxo nula, parcial e total foram respectivamente, 3,97; 2,21 e 1,64 kW/kgEtOH anidro. Estes valores se mostram satisfatórios quando comparados aos valores de processos convencionais, como os apresentados por BARBA et al. em (1985). Com esses resultados pode-se afirmar que o consumo energético na destilação apresentada nesta tese se apresenta satisfatória.

Por fim podemos concluir que a operação de destilação utilizando micro-ondas pode aumentar a capacidade de produção de colunas já instaladas, aumentando a capacidade produtiva e consequentemente o custo de produção.

6.2 Sugestões para trabalhos futuros

A seguir são apresentadas algumas sugestões para trabalhos futuros, que poderão complementar o estudo aqui realizado.

- Desenvolver um modelo de aquecimento por RF acoplado aos modelos fenomenológicos de transferência de calor e massa;
- Efetuar estudo fluidodinâmico na coluna de destilação;
- Aprimorar o projeto da coluna de destilação tal que seja possível a coleta de vapor nos estágios;
- Estudar experimentalmente o ELV na presença de diferentes eletrólitos;
- Efetuar avaliação da eficiência da coluna em razões de refluxos intermediárias;
- Efetuar um estudo da emissão de micro-ondas necessária a destilação visando melhor aproveitamento energético;
- Avaliar a viabilidade técnico-econômica da destilação a RF operando em modo contínuo.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABBOTT. M. M, PRAUSNITZ. J. M. Models for Thermodynamic and phase equilibria calculations. Marcel Dekker, Inc. 1994.
- ABNT NBR 5992:2008 Versão Corrigida: 2009: Álcool etílico e suas misturas com água - Determinação da massa específica e do teor alcoólico - Método do densímetro de vidro, 2009.
- ABNT NBR 5992:2008 Versão ERRATA 1: Álcool etílico e suas misturas com água - Determinação da massa específica e do teor alcoólico - Método do densímetro de vidro, 2009.
- ABNT NBR 6308:2012: Hidrocarbonetos aromáticos industriais e materiais correlacionados - Determinação da densidade relativa - Método do picnômetro, 2012.
- ABRAMS, D. S., PRAUSNITZ, J. M. "Statistical thermodynamics of liquid mixtures: A new expression for the excess Gibbs energy of partly or completely miscible systems", AIChE Journal, Vol. 21, p. 116–128, 1975.
<https://doi.org/10.1002/aic.690210115>
- AHMED, J., RAMASWAMY, H.S., RAGHAVAN, V.G.S., 2007. Dielectric properties of butter in the MW frequency range as affected by salt and temperature. Journal of Food Engineering, Vol. 82, p. 351–358.
<https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2007.02.049>
- AL-HARAHSEH, M.; KINGMAN, S. W. Microwave-assisted leaching – a review. Hydrometallurgy, Vol. 73, p. 189-203. 2004.
<https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2003.10.006>
- ALLTECH: LYONS T. P. Competição entre alimentos, rações e combustíveis: o impacto do etanol na demanda por grãos e açúcar, disponível em: <<http://pt.alltech.com/news/news-articles/2012/04/12/competicao-entre-alimentos-racoes-e-combustiveis-o-impacto-do-etanol>>, 2008.

- ARIFEEN, N.; WANG, R.; KOOKOS, I.; WEBB, C.; KOUTINAS, A. Process design and optimization of novel wheat-based continuous bioethanol production system. *Biotechnology Progress*, Vol. 23, p. 1394-1403, 2007.
<https://doi.org/10.1021/bp0701517>
- ATKINSON, A. C.; DONEV, A. N. *Optimum experimental designs*. Oxford. Clarendon Press, 320 p. 1992.
- BAI, P. HUA, C. LI, X. YU, K. T. Cyclic total reflux batch distillation with two reflux drums. *Chemical Engineering Science*. Vol. 60, p. 5845 – 5851, 2005.
<https://doi.org/10.1016/j.ces.2005.05.040>
- BAI, P. LI, X. MIN, S. SHUANG, S. Study of dual temperature control method on cyclic total reflux batch distillation. *Chemical Engineering and Processing*. Vol. 46, p. 769–772. 2007.
<https://doi.org/10.1016/j.cep.2006.07.008>
- BAI, P. SONG, S. SHENG, M. LI, X. A Dynamic Modeling for Cyclic Total Reflux Batch Distillation. *Chinese Journal of Chemical Engineering*. Vol. 18, p. 554-561. 2010
[https://doi.org/10.1016/S1004-9541\(10\)60258-3](https://doi.org/10.1016/S1004-9541(10)60258-3)
- BARBA, D.; BRANDANI, V.; DI GIACOMO, G. Hyperazeotropic ethanol salted-out by extractive distillation. Theoretical evaluation and experimental check. *Chemical Engineering Science*, Vol. 40, p. 2287-2292, 1985.
[https://doi.org/10.1016/0009-2509\(85\)85130-7](https://doi.org/10.1016/0009-2509(85)85130-7)
- BAROLO, M.; BERTO, F. Composition control in batch distillation: binary and multicomponent mixtures. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, Vol. 37, p. 4689-4698, 1998.
<https://doi.org/10.1021/ie980439o>

- BELINCANTA, J.; KAKUTA RAVAGNANI T. M.; PEREIRA J. A. F. Hydrodynamic and tray efficiency behavior in parastillation column. Brazilian Journal of Chemical Engineering, Vol. 23, No. 01, pp. 135 - 146, 2006.
<https://doi.org/10.1590/S0104-66322006000100015>
- BILLET, R. Distillation Engineering. New York: Chemical Publishing Co. 1979.
- BLACK, C. Distillation modeling of ethanol recovery and dehydration processes for ethanol and gasohol. Chemical Engineering Progress, Vol. 76, p. 78-85, 1980.
- BLACK, C.; DITSLER, D. Dehydration of aqueous ethanol mixtures by extractive distillation. Advances in Chemistry Series, Vol. 115, p. 1-15, 1972.
- BLOCK, B. Control of batch distillations. Chemical Engineering, New York, Vol. 74, p. 147-150, 1967.
- BOOTY, M.R., KRIEGSMANN, A., 1994. Microwave heating and joining of ceramic cylinder: A Mathematical model. Department of Mathematics and Statistics, New Jersey institute of Technology, University Heights Newark, NASA contract 19480.
- BOX, G. E. P.; Draper, N. R. Empirical model building and response surfaces. New York, John Wiley and Sons, 669 p. 1987.
- BOX, G. E. P.; Hunter, J. S. Experimental design for the exploration and exploitation of response surfaces. New York, Ed. John Wiley and Sons, 308 p. 1957.
- BOX, G. E. P.; Hunter, W. G.; Hunter, J. S. Statistics for experimenters. An introduction to design data analysis and model building, New York, Ed. John Wiley and Sons, 653p. 1978.

- BRITO A. Levedura "inteligente" acelera produção de álcool, Jornal Unicamp, Universidade Estadual de Campinas, pag 5, 14 a 20, disponível em:
http://www.unicamp.br/unicamp/unicamp_hoje/jornalPDF/220pag05.pdf, 2003.
- BUTTON, S. T. Metodologia para planejamento experimental e análise de resultados, São Paulo Universidade Estadual de Campinas /Apostila/ 70p. 2001.
- CALADO, V.; MONTGOMERY, D. C. Planejamento de experimentos usando o statistica, Rio de Janeiro, e-Papers, 260 p. 2003.
- CALDAS, J. N.; LACERDA A. I.; VELOSO E. E PASCHOAL, L. C. M. Internos de Torres: Pratos e Recheios, 2 ed., Interciência Ltda., Rio de Janeiro, 2007, 510p.
- CARVALHO, R.P. Microondas., São Paulo: Livraria da Sociedade Brasileira de Física. ed. 1. Vol. 4. p. 78. 2005.
- CHUNGEN Y. Microwave-assisted pyrolysis of biomass for liquid biofuels production, Bioresource Technology Vol. 120, p. 273–284, 2012.
<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2012.06.016>
- CLARK, D. E. SUTTON, W. H. Microwave Processing of Materials, Reviews of Materials Science, Vol. 26, p. 299–331. 1996
<https://doi.org/10.1146/annurev.ms.26.080196.001503>
- COATES, J.; PRESSBURG, B. S. How to analyze the calculations for batch rectification tray columns. Chemical Engineering, Vol. 68, p. 131-136, 1961.
- COULSON, J. M., RICHARDSON J. F., SINNOTT R. K. Chemical Engineering: Chemical Engineering Design, Vol. 6, 4ª edição, 2005. 1055p.

- COWARD, I. The time-optimal problem in binary batch distillation. Chemical Engineering Science, London, Vol. 22, n. 4, p. 503-516, 1967.
[https://doi.org/10.1016/0009-2509\(67\)80033-2](https://doi.org/10.1016/0009-2509(67)80033-2)
- DA PAIXÃO L. S. J. Equilíbrio de Fases de Mistura Polares e Iônicas via Equação de Estado Baseada em Modelo de Rede. Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2010.
- DAMASCENO J. J. R. Destilação: Obtenção de Álcool Hidratado e Anidro MÓDULO – IVa Uberaba, 2007, 25 p. Apostila do curso Curso de Pós-Graduação em Processamento na Indústria Sucroalcooleira – Faculdades Associadas de Uberaba – FAZU.
- DASTUR, S. P.; GEORGE T.; Vapor-liquid equilibrium constants of binary methane systems for the sub-critical, critical, and retrograde regions. AIChE Journal, Vol. 9, p. 524–528, 1963.
<https://doi.org/10.1002/aic.690090422>
- DIWEKAR, U. M.; MADHAVAN, K. P. Multicomponent batch distillation column design. Industrial & Engineering. Chemistry Research, Vol. 30, p. 713-721, 1991.
<https://doi.org/10.1021/ie00052a014>
- DROUZAS A. E; SHUBERT H; 1996. Microwave application in vacuum drying of fruits. Journal of Food Engineering, Vol. 28, 203–209.
[https://doi.org/10.1016/0260-8774\(95\)00040-2](https://doi.org/10.1016/0260-8774(95)00040-2)
- DUAN, Z. T.; LEI, L. H.; ZHOU, R. Q.; YENG, J. H.; QIANG, W. H.; JI, S. F.; JIANG, W. J. Study on Salt-Containing Extractive Distillation (I) Preparation of Anhydrous Alcohol Using Ethanediol and KAc. Petrochem. Technol. (China), Vol. 9, 350 – 362, 1980.
- ELLERBE, R. W. Batch distillation basics. Chemical Engineering, Vol. 80, p. 110-116, 1973.
- ELLIS, S.R.M.; HARDWICK, M.J. Effect of Reflux Ratio on Plate Efficiency. Proceedings of the International Symposium on Distillation, Brighton, n. 32, p. 26-33, 1969.

EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA - EPE. Perspectivas para o etanol no Brasil. (Cadernos de Energia EPE, 16). Brasília, 62 p, 2008.

FANE, A.G.; SAWISTOWSKI, H. Plate efficiencies in the foam and spray regimes of sieve-plate distillation. Proceedings of the International Symposium on Distillation, Brighton, n. 32, p. 5-15, 1969.

_____/FAO. Agricultural Outlook 2007-2016. 13. ed. Paris, 2007. 190 p.

FIGUEIRA, S.R. Os programas de álcool como combustível nos EUA, no Japão e na União Européia e as possibilidades de exportação do Brasil. 245 p. Tese (Doutorado em Ciências) - Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2005.

FORTUNY, M. Principais aplicações das microondas na produção e refino de petróleo. Química Nova, Vol. 31, p.1553-1561, 2008.

<https://doi.org/10.1590/S0100-40422008000600046>

FOUST, A. S. Princípio das Operações Unitárias. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos Editora, 1982. 670p.

GADANI D. H., RANA V. A., BHATNAGAR S. P., PRAJAPATI A. N., VYAS A. D. Effect of salinity on the dielectric properties of water, Indian Journal of Pure & Applied Physics Vol. 50, p. 405-410, 2012.

GALEMA, S. A. Microwave Chemistry. Chemical Society Reviews. Vol. 26, p. 233-238, 1997.

<https://doi.org/10.1039/cs9972600233>

GEANKOPLIS, C. J. Transport processes and separation process principles (includes unit operations). 4 ed. New Jersey: Prentice Hall, 2003.

- GEEDIPALLI, S.S.R., RAKESH, V., DATTA, A.K. Modeling the heating uniformity contributed by a rotating turntable in microwave ovens. *Journal of Food Engineering*, Vol. 82, p. 359–369, 2007.
<https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2007.02.050>
- GOMIS, V.; FONT, V.; PEDRAZA, R.; SAQUETE, M. Isobaric vapor-liquid and liquid-liquid equilibrium data for the system water + ethanol + cyclohexane. *Fluid Phase Equilibria*, Vol. 235, p. 7-10, 2005.
<https://doi.org/10.1016/j.fluid.2005.07.015>
- GUEDES, T. A. Procedimentos de otimização no planejamento e controle da qualidade de produtos e processos, Florianópolis, Universidade Federal de Santa Catarina, Tese (Doutorado), 215p. 1996.
- HART, D.J.; HASELDEN, G.G. The influence of mixture composition on distillation-plate efficiency. *Proceedings of the International Symposium on Distillation*, Brighton, n. 32, p. 16-25, 1969.
- HOFHUIS, P.A.M.; ZUIDERWEG, F.J. Sieve plates: dispersion density and flow regimes. *ICHEME Symposium Series*, n. 56, p. 2-26, 1979.
- HUA, C. LI, X. XU, S. BAI P. Design and Operation of Batch Extractive Distillation with Two Reboilers. *Chin. J. Chem. Eng.*, Vol. 15, p. 286-290, 2007.
[https://doi.org/10.1016/S1004-9541\(07\)60072-X](https://doi.org/10.1016/S1004-9541(07)60072-X)
- HUNTER, R. F. DELMAR, C. T. Batch distillation employing cyclic rectification and stripping operations. *ISA Transactions*. Vol. 51, p. 454–460. 2012.
<https://doi.org/10.1016/j.isatra.2011.12.003>
- JAIN, S. KIM, J. SMITH, R. Process Synthesis of Batch Distillation Systems. *Industrial and Engineering Chemical Research*. Vol. 52, 8272–8288. 2013.
<https://doi.org/10.1021/ie400003p>

- JAQUES D.; FURTER, W. F. Effect of a Dissolved Salt on Vapor-Liquid Equilibrium with Liquid Composition Held Constant, *Ind. Eng. Chem., Fundam.*, Vol.13, p. 238 – 241, 1974.
- JOHNSON, A. I; FURTER, W. F. Salt effect in vapor-liquid equilibrium, part II, *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, Vol. 3,p. 78 – 87, 1960.
<https://doi.org/10.1002/cjce.5450380304>
- JONES, D. A. Microwave heating applications in environmental engineering – a review. *Resources, Conservation and Recycling*, Vol. 34, p. 75-90. 2002.
[https://doi.org/10.1016/S0921-3449\(01\)00088-X](https://doi.org/10.1016/S0921-3449(01)00088-X)
- JONES, P.L. High frequency dielectric heating in paper making. *Drying Technology*, Vol.4, p.103-107, 1986.
<https://doi.org/10.1080/07373938608916325>
- KIKIC I., FERMEGLIA M., RASMUSSEN P.; UNIFAC Prediction of Vapor-liquid Equilibria in Mixed Solvent-salt Systems, *Chemical Engineering Science*, Vol. 46, p. 2775 – 2785, 1991.
[https://doi.org/10.1016/0009-2509\(91\)85146-O](https://doi.org/10.1016/0009-2509(91)85146-O)
- KINGSTON, H. M.; HASWELL, S. J. *Microwave Enhanced Chemistry: Fundamentals, Sample Preparation and Applications*, American Chemical Society, Washington. 1997.
- KISTER, H. Z. *Distillation design*. New York: McGraw-Hill, 1992. 710p.
- KISTER, H.Z. *Distillation Operation*. Nova York: McGraw-Hill, 1990, 729 p.
- KOSKINIEMI, C.B., TRUONG, V.D., MCFEETERS, R.F., SIMUNOVIC, J. Effects of acid, salt and soaking time on the dielectric properties of acidified vegetables. *International Journal of Food Properties*, Vol.16, 917-927, 2013.
<https://doi.org/10.1080/10942912.2011.567428>

- KUMANA, J. D. Run batch distillation processes with spreadsheet software. Chemical Engineering Progress, Vol. 86, p. 53-57, 1990.
- KUMAR, S.; SINGH, N.; PRASAD, R. Anhydrous ethanol: a renewable source of energy. Renewable and Sustainable Energy Reviews, Vol.14, p. 1830-1844, 2010.
<https://doi.org/10.1016/j.rser.2010.03.015>
- KUNNAKORN, D.; RIRKSOMBOON T.; SIEMANOND, K.; AUNGKAVATTANA, P.; KUANCHERTCHOO, N.; CHUNTANALERG, P.; HEMRA, K.; KULPRATHIPANJA, S.; JAMES, R.B.; WONGKASEMJIT S. Techno-economic comparison of energy usage between azeotropic distillation and hybrid system for water-ethanol separation. Renewable Energy, Vol. 51, p. 310-316, 2013.
<https://doi.org/10.1016/j.renene.2012.09.055>
- LEI, Z.; LI, C.; CHEN, B. Extractive Distillation: A Review, Sep. Purif. Rev. Vol. 218, p. 121-213, 2003.
<https://doi.org/10.1081/SPM-120026627>
- LLANO-RESTREPO, M.; AGUILAR-ARIAS, J. Modeling and simulation of saline extractive distillation columns for the production of absolute ethanol. Computer & Chemical Engineering, Vol. 27, p. 527-549, 2003.
[https://doi.org/10.1016/S0098-1354\(02\)00215-6](https://doi.org/10.1016/S0098-1354(02)00215-6)
- LOCKETT, M.J. Distillation Tray Fundamentals. Cambridge: Cambridge University Press, 1986, 226 p.
- LOPES, M. M. Estudo comparativo da destilação em batelada operando com refluxo constante e com composição do destilado constante. São Paulo, Universidade de São Paulo, Dissertação (Mestrado), 155p. 2008.

- LOPES, M. M. SONG T. W. Batch distillation: Better at constant or variable reflux?. Chemical Engineering and Processing Vol. 49, p. 1298–1304, 2010.
<https://doi.org/10.1016/j.cep.2010.09.019>
- LUYBEN, W. Control of a multiunit heterogeneous azeotropic distillation process. AIChE Journal, Vol.52, p. 623-637, 2006.
<https://doi.org/10.1002/aic.10650>
- MACEDO, E.; SKOVBORG, P.; RASMUSSEN, P. Calculation of Phase Equilibria for Solutions of Strong Electrolytes in Solvent-Water Mixtures. Chemical Engineering Science, Vol.45, n.4, p. 875-882, 1990.
[https://doi.org/10.1016/0009-2509\(90\)85009-3](https://doi.org/10.1016/0009-2509(90)85009-3)
- M.A.S.S. RAVAGNANI, M.H.M. REIS, R. MACIEL FILHO, M.R. WOLF-MACIEL, Anhydrous ethanol production by extractive distillation: a solvent case study. Process Safety and Environmental Protection Vol. 88, p. 67-73, 2010.
<https://doi.org/10.1016/j.psep.2009.11.005>
- MARSAIOLI, Jr. A. Desenvolvimento da tecnologia de aplicação de microondas em secador cilíndrico-rotativo combinado com ar quente para produtos granulados. Tese de Doutorado em Engenharia de Alimentos, UNICAMP, Campinas, SP, 197 p. 1991.
- MASKAN, M; Microwave/air and microwave finish drying of banana. Journal of Food Engineering Vol. 44, p. 71–78. 2000.
[https://doi.org/10.1016/S0260-8774\(99\)00167-3](https://doi.org/10.1016/S0260-8774(99)00167-3)
- MCCABE, W. L., SMITH, J. C., Unit Operations of Chemical Engineering. Tokyo: McGraw-Hill, 3 ed. 1028 p. 1993.
- MCCONNELL, B. G. A Coupled Heat Transfer and Electromagnetic Model for Simulating Microwave Heating of Thin Dielectric Materials in a Resonant Cavity. Blacksburg, EUA: Virginia Polytechnic Institute and State University, 1999. 254 p. Dissertação (Mestrado).

- MCGEE, C., A. B. CHAN HILTON. Analysis of Federal and State Policies and Environmental Issues for Bioethanol Production Facilities. *Environmental Science & Technology*, Vol.45, 2011. p. 1780-1791.
<https://doi.org/10.1021/es1014696>
- MEREDITH R.J., 1998. *Engineer's handbook of industrial microwave heating*, The Institution of Electrical Engineers, London. 363 p, Exeter, England.
- METAXAS A.C., MERIDITH R.J. *Industrial Microwave Heating*, Peter Peregrinus Ltd., London. 1993.
- MONROY-LOPERENA, R.; ALVAREZ-RAMIREZ, J. A note on the identification and control of batch distillation columns. *Chemical Engineering Science*, Vol. 58, p. 4729-4737, 2003.
[https://doi.org/10.1016/S0009-2509\(03\)00316-6](https://doi.org/10.1016/S0009-2509(03)00316-6)
- MONTGOMERY, D. C. "The economic design of control charts: a review and literature survey," *Journal of Quality Technology*, Vol. 12, p. 75-87, 1978.
- MONTGOMERY, D. C. *Design and analysis of experiments*, 5 ed. New York, John Wiley and Sons, 637 p. 2001.
- MONTGOMERY, D. C. *Design and Analysis of Experiments*, 5 ed. New York, John Wiley and Sons, 730 p. 2012.
- MONTGOMERY, D.C.; Myers, R.H. *Response surface methodology: process and product optimization using designed experiments*. New York: John Wiley, 649p. 1995.
- MORAES, M. J. *Estudo Comparativo da Eficiência de Separação entre Colunas de Destilação Convencional e de Paradestilação*. 89 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2006.

- MOSTAFA, H. A. "Effect of concentration on distillation plate efficiency". Trans IChemE, Vol. 57, p.55-59, 1979.
- MURPHREE, E. V. Rectifying column calculations with particular reference to N component mixtures. Industrial and Engineering Chemistry. Vol. 17, p. 747-750, 1925.
<https://doi.org/10.1021/ie50187a044>
- MUTJABA, I.M. Batch Distillation: Design and Operation. 1 ed. Londres. Imperial College Press, 2004. 393 p.
- MYERS, R. H.; KHURI, A. I. CARTER Jr. W. H. Response surface methodology. Technometrics, Vol. 31, p. 137-157. 1989.
- MYERS, R. H.; MONTGOMERY, D. C. Response surface methodology: process and designed experiments. Canada, Ed. John Wiley and Sons. 650p. 1989.
- NICHITA, D. V.; LEIBOVICI, C. F. An analytical consistent pseudo-component delumping procedure for equations of state with non-zero binary interaction parameters Fluid Phase Equilibria Vol. 245, p. 71-82, 2006.
<https://doi.org/10.1016/j.fluid.2006.03.016>
- OLIVEIRA, D. B. DE. Análise do aquecimento por microondas em uma cavidade monomodo utilizando uma técnica semi-analítica. (UFMG). MESTRADO EM ENGENHARIA ELÉTRICA. Belo Horizonte, 2007.
- OLIVEIRA, D. B. DE. Desenvolvimento de um modelo computacional para análise do aquecimento por micro-ondas em uma cavidade monomodo. (UFMG). DOUTORADO EM ENGENHARIA ELÉTRICA. Belo Horizonte, 2011.
- OLIVEIRA, L. C. Uso integrado do método QFD e de técnicas estatísticas de planejamento e análise de experimentos na etapa do projeto do produto e do processo. Belo Horizonte. Dissertação (Mestrado) Universidade Federal de Minas Gerais. 270 p. 1999.

OLIVEIRA, M. E. C; Franca A. S; 2002. Microwave heating of foodstuffs, Journal of Food Engineering, Vol. 53, 347–359.

[https://doi.org/10.1016/S0260-8774\(01\)00176-5](https://doi.org/10.1016/S0260-8774(01)00176-5)

OPPENHEIMER, O.; SØRENSEN, E. Comparative energy consumption in batch and continuous distillation. Computers and Chemical Engineering, Vol. 21, p. S529-S534, 1997.

[https://doi.org/10.1016/S0098-1354\(97\)87556-4](https://doi.org/10.1016/S0098-1354(97)87556-4)

ORGANIZATION FOR ECONOMIC CO-OPERATION AND DEVELOPMENT -OECD.

Agricultural market impacts of future growth in the production of biofuels: working party on agricultural policies and markets. Paris: OECD, Feb. 2006. 55 p. Food, Agriculture and Fisheries Committee for Agriculture. 1144-1157.

ORGANIZATION OF THE PETROLEUM EXPORTING COUNTRIES - OPEC. The annual statistical bulletin 2006. Viena: Organization of the Petroleum Exporting Countries. 2007. 150 p. (Obere Donaustrasse 93, A-1020).

PERRY, R. H.; GREEN, D. W. Perry's Chemical Engineers' Handbook. 7 ed. New York: McGraw-Hill, 1997.

PESSOA, F. L. P., Equilíbrio de Fases de Sistemas com Eletrólitos: Modelagem Termodinâmica. Monografia de Concurso para Professor Titular, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2006.

PEYRE, F., DATTA, A., SEYLER, C. Influence of the dielectric property on microwave oven heating patterns: application to food materials. Journal of Microwave Power and Electromagnetic Energy Vol. 32, p. 3–15, 1997.

<https://doi.org/10.1080/08327823.1997.11688318>

PILLA, L. Físico-Química 2. 1 ed. Rio de Janeiro, LTC, 1980.

- POLKA, H. M., & GMEHLING, J. Effect of calcium nitrate on the vapor-liquid equilibria of Ethanol + Water and 2-Propanol + Water. *Journal of Chemical Engineering Data*, Vol. 39, p. 621 – 624, 1994.
<https://doi.org/10.1021/je00015a053>
- PRAUSNITZ, J. M., LICHTENTHALER, R. N., DE AZEVEDO, E. G. *Molecular Thermodynamic of Fluid-Phase Equilibria*. Prentice-Hall, 1999.
- PROSETYA, H., DATTA, A. Batch microwave heating of liquids: an experimental study. *Journal of Microwave Power and Electromagnetic Energy*, Vol. 26, p. 215–226, 1991.
<https://doi.org/10.1080/08327823.1991.11688160>
- PINTO, R.T.P., WOLF-MACIEL, M.R. LINTOMEN, L. Saline extractive distillation process for ethanol purification, *Computers and Chemical Engineering*, Vol. 24, p. 1689-1694. 2000.
[https://doi.org/10.1016/S0098-1354\(00\)00455-5](https://doi.org/10.1016/S0098-1354(00)00455-5)
- RAVAGNANI, M. A. S. S. Anhydrous ethanol production by extractive distillation. A solvent case study. *Process Safety and Env. Protection*, Vol. 88, p. 67-73, 2010.
- RAVI, R. Transformations for a generalized McCabe–Thiele method: A retrospective and a new perspective. *International Communications in Heat and Mass Transfer* Vol. 35, p. 860–866, 2008.
<https://doi.org/10.1016/j.icheatmasstransfer.2008.03.004>
- REINEHR, E. L. Desenvolvimento e Estudo de uma Coluna de Pratos Perfurados sem Vertedores. 184 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 1987.
- RENON, H., PRAUSNITZ, J. M. "Local Compositions in Thermodynamic Excess Functions for Liquid Mixtures", *AIChE Journal*, Vol. 14, p. 135–144, 1968.
<https://doi.org/10.1002/aic.690140124>

RIEDER, R. M. THOMPSON, A. R. Vapor-Liquid Equilibria Measured by a Gillespie Still: Ethyl alcohol-water system. *Industrial and Engineering Chemistry*, Vol. 41, p. 2905 – 2908, 1949.

<https://doi.org/10.1021/ie50480a060>

RIUS MIRÓ A., OTERO DE LA GÁNDARA, J.L., ALVAREZ GONZÁLEZ, J.R., Efecto Salino en el Diagrama de Equilibrio Líquido–Vapor del Sistema Etanol-Agua. *Anales de Física y Química LIII-B*, 171–184. 1957.

RODRIGUEZ-DONIS, I.; PARDILLO-FONTDEVILA, E.; GERBAUD, V.; JOULIA, X. Synthesis, experiments and simulation of heterogeneous batch distillation processes. *Computers and Chemical Engineering*, Vol. 25, p. 799-806, 2001.

[https://doi.org/10.1016/S0098-1354\(01\)00667-6](https://doi.org/10.1016/S0098-1354(01)00667-6)

ROTHKOPF, G. A., Blueprint for green energy in the Americas: strategic analysis of opportunities for Brazil and the hemisphere. Washington: Inter-American Development Bank, 2007. 669 p.

SANDER B.O.; FREDENSLUND A.A.G.E.; RASMUSSEN P.; Calculation of vapour-liquid equilibria in mixed solvent/salt systems using an extended UNIQUAC equation. *Chemical Engineering Science*, Vol. 41, p. 1171-1183, 1986.

[https://doi.org/10.1016/0099-2509\(86\)87090-7](https://doi.org/10.1016/0099-2509(86)87090-7)

SANSEVERINO, A.M. Microondas em Síntese Orgânica, *Química Nova*, Vol. 25, p. 660-667, 2002.

<https://doi.org/10.1590/S0100-40422002000400022>

SEADER, J. D., HENLEY, E. J., KEITH ROPER D. *Separation Process Principles: Chemical and Biochemical Operations*. 3 ed. Denver, John Wiley & Sons, Inc. 2011, 821 p.

SKOGESTAD, S.; WITTGENS, B.; LITTO, R.; SØRENSEN, E. Multivessel batch distillation. *AIChE Journal*, New York, Vol. 43, p. 971-978, 1997.

<https://doi.org/10.1002/aic.690430412>

SKOURAS, S.; SKOGESTAD, S.; KIVA, V. Analysis and control of heteroazeotropic batch distillation. *AIChE Journal*, New York, Vol. 51, p.1144-1157, 2005.

<https://doi.org/10.1002/aic.10376>

SMITH, J. M., VAN NESS, H. C., ABBOTT, M. M. *Introdução à Termodinâmica da Engenharia Química*. 7 ed. Rio de Janeiro, LTC, 2007.

SOARES, C.; Avaliação experimental dos coeficientes de transferência de massa e calor em uma coluna com pratos perfurados, Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual de Campinas, 2000.

STICHLMAIR, J. G.; FAIR, J. R. *Distillation principles and practices*. New York: Wiley-VCH, 1998. 524p.

SUGIE, H. BENJAMIN C. LU Y. On the determination of minimum reflux ratio for a multicomponent distillation column with any number of side-cut streams. *Chemical Engineering Science*, Vol. 25, p. 1837- 1846, 1970.

[https://doi.org/10.1016/0009-2509\(70\)87002-6](https://doi.org/10.1016/0009-2509(70)87002-6)

SUN, T., TANG, J., POWERS, J.R. Antioxidant activity and quality of asparagus as affected by microwave-circulated water combination and conventional sterilization. *Journal of Food Chemistry* Vol. 100, 813–819, 2007.

<https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2005.10.047>

SUTTON, W. H.: *Microwave Processing of Ceramic Materials*, Am. Ceram. Soc. Bull. Vol. 68, p. 376-386, 1989.

SYEDA S. R.; AFACAN A.; CHUANG K. T. A., fundamental model for prediction of sieve tray efficiency. *Chemical Engineering Research and Design*, Vol. 85, p. 269-277, 2007.

<https://doi.org/10.1205/cherd06111>

SYEDA, S.R.; AFACAN, A.; CHUANG, K.T. Effect of surface tension gradient on froth stabilization and tray efficiency. Chemical Engineering Research and Design, Vol. 82, p. 762-769, 2004.

<https://doi.org/10.1205/026387604774196046>

_____. Social accounting matrixes: a basis for planning. Washington: The World Bank, 1985. 283p. Disponível em: http://www-wds.worldbank.org/external/default/main?pagePK=64193027&piPK=64187937&theSitePK=523679&menuPK=64187510&searchMenuPK=64187283&siteName=WDS&entityID=000178830_98101901520228, 1985.

TAY, K. M.; BUTLER, C. Methodologies for experimental design: d survey comparison and future predictions. Quality Engineering, Vol. 11, p. 343-356. 1999.

<https://doi.org/10.1080/08982119908919250>

THOMSEN K. LLIUTA M. C. RASMUSSEN P. Extended UNIQUAC model for correlation and prediction of vapor-liquid-liquid-solid equilibria in aqueous salt systems containing non-electrolytes. Part B. Alcohol (ethanol, propanols, butanols)-water-salt systems. Chemical Engineering Science, Vol. 59 p. 3631-3647. 2004.

<https://doi.org/10.1016/j.ces.2004.05.024>

THOSTENSON, E. T. CHOU, T. W. Microwave processing: fundamentals and applications. Composites, Part A: Applied science and manufacturing, Vol. 30, p. 1055-1071, 1999.

[https://doi.org/10.1016/S1359-835X\(99\)00020-2](https://doi.org/10.1016/S1359-835X(99)00020-2)

TOWLER, G., SINNOTT, R. CHEMICAL ENGINEERING DESIGN: Principles, Practice and Economics of Plant and Process Design. 1 ed. San Diego: Butterworth-Heinemann, 2008.

TREYBAL, R. E., Mass Transfer Operations. Tokyo: McGraw-Hill 3 ed, 1981. 784p.

- UDEYE V., MOPOUNG S., VORASINGHA A., AMORNSAKCHAI P. Ethanol heterogeneous azeotropic distillation design and construction. *International Journal of Physical Sciences*, Vol. 4, p. 101-106, 2009.
- UDOP – UNIÃO DOS PRODUTORES DE BIOENERGIA. Piracicaba, 2011. Disponível em: <<http://www.udop.com.br/index.php?item=noticias&cod=1072977>>. Acesso em: 15 set. 2011.
- UMHOLTZ, C. L.; VAN WINKLE, M. Effect of plate thickness and system properties. *Industrial and Engineering Chemistry*, Vol. 49, p. 226-232, 1957.
<https://doi.org/10.1021/ie50566a033>
- VALDERRAMA J. O., TOSELLI L. A., FAÚNDEZ, C. A. Advances on modeling and simulation of alcoholic distillation. Part 2: Process simulation. *Food and bioproducts processing*, Vol. 90, p. 832–840, 2012.
<https://doi.org/10.1016/j.fbp.2012.04.003>
- VAN WINKLE, M. *Distillation*. New York: McGraw-Hill, 1967. 684p.
- WANKAT, P. C., *Equilibrium Staged Separations*. New Jersey: Prentice Hall, 1988. 707p.
- WARAPORN C., PHADUNGSACK R., WATIT P. Experimental analysis of microwave heating of dielectric materials using a rectangular wave guide (MODE: TE₁₀) (Case study: Water layer and saturated porous medium), *Experimental Thermal and Fluid Science*, Vol. 33, p. 472–481, 2009.
<https://doi.org/10.1016/j.expthermflusci.2008.11.008>
- WARTER, M.; DEMICOLI, D.; STICHLMAIR, J. Operation of a batch distillation column with a middle vessel: experimental results for the separation of zeotropic and azeotropic mixtures. *Chemical Engineering and Processing*, Lausanne, Vol. 43, p. 263-272, 2004.
[https://doi.org/10.1016/S0255-2701\(03\)00122-3](https://doi.org/10.1016/S0255-2701(03)00122-3)
- WELTY, J. R., WICKS, C. E., WILSON, R. E., *Fundamentals of Momentum, Heat, and Mass Transfer*. New Jersey: Hoboken, 2007, 5 ed. 711p.

- WILSON, G. M. "Vapor-Liquid Equilibrium. XI. A New Expression for the Excess Free Energy of Mixing", *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 86, p. 127–130, 1964.
<https://doi.org/10.1021/ja01056a002>
- WORLD BANK, Renewable energy potential in selected countries: the International Bank for Reconstruction and Development. Washington: The World Bank, p. 106, 2005.
- WORLD BANK. Considering trade policies for liquid biofuels: the International Bank for Reconstruction and Development. Washington: The World Bank, p. 128, 2007.
- Z. LEI, H. WANG, R. ZHOU, Z. DUAN, Influence of salt added to solvent on extractive distillation, *Chemical Engineering Journal*, Vol. 87, p. 149-156, 2002.
[https://doi.org/10.1016/S1385-8947\(01\)00211-X](https://doi.org/10.1016/S1385-8947(01)00211-X)
- ZAVALA-LORÍA, J. C.; CÓRDOVA-QUIROZ, A. V.; ROBLES-HEREDIA, J. C.; ANGUEBES-FRANSESCHI, F; NAVÁEZ-GARCÍA, A; ELVIRA-ANTONIO, N. Efecto de la derivación del reflujo em destilación discontinua. *Revista Mexicana de Ingeniería Química*, Vol. 5, p. 109-113, 2006.
- ZAVALA-LORÍA, J. C. RUIZ-MARÍN A. CORONADO-VELASCO C. Maximum Thermodynamic Efficiency Problem in Batch Distillation. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*. Vol. 28, p. 333 - 342, 2011.
<https://doi.org/10.1590/S0104-66322011000200018>
- ZHEN C., KONG-SHUANG Z., 2007. Dielectric relaxation spectroscopy of macroporous IER beads suspensions dispersed in primary alcohols and water–ethanol mixtures, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, Vol. 292. p. 42–50, 2007.
<https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2006.06.001>
- ZHU J., KUZNETSOV A. V., SANDEEPK.P. Mathematical modeling of continuous flow microwave heating of liquids (effects of dielectric properties and design parameters). *International Journal of Thermal Sciences*, Vol. 46. p. 328–341, 2007.
<https://doi.org/10.1016/j.ijthermalsci.2006.06.005>

Apêndice

Apêndice 1: Calibração dos rotâmetro

Visto que a composição da mistura na saída do condensador era variável, necessitou-se de efetuar a calibração dos rotâmetros (medidores de vazão volumétrica), sendo que esta variável é afetada pela massa específica da mistura, que por sua vez é função da composição e temperatura.

Ante ao exposto, efetuou-se a calibração dos dois rotâmetros utilizados nesta tese preparando-se misturas EtOH-H₂O em diferentes composições e diferentes temperaturas (controladas por banho termostaticado), respeitando as faixas experimentais para cada variável. Seguem os resultados para cada rotâmetro utilizado.

Rotâmetro I:

Tabela A1.1: Dados da calibração do rotâmetro 1

Temperatura °C	Concentração °INPM	Vazão rotâmetro Qrot (L/h)	Vazão real Qreal (cm ³ /min)	Vazão real Qreal_Calc (cm ³ /min)
26,00	93,31	12,62	15,87	6,607599273
26,00	93,31	12,62	15,18	6,607599273
26,00	93,31	12,62	15,80	6,607599273
26,00	93,31	12,62	15,98	6,607599273
26,00	93,31	12,62	15,95	6,607599273
25,00	93,31	25,24	26,77	16,69971804
24,00	93,31	25,24	25,58	14,82838428
24,00	93,31	25,24	27,90	14,82838428
24,00	93,31	25,24	26,60	14,82838428
24,00	93,31	25,24	24,60	14,82838428
29,00	93,31	37,85	47,57	36,14692544
29,00	93,31	37,85	47,54	36,14692544
28,00	93,31	37,85	50,02	34,27559168
28,00	93,31	37,85	49,86	34,27559168
28,00	93,31	37,85	47,84	34,27559168
28,00	93,31	50,47	63,69	46,23904421
28,00	93,31	50,47	63,79	46,23904421
29,00	93,31	50,47	64,55	48,11037797
29,00	93,31	50,47	65,83	48,11037797
29,00	93,31	50,47	64,15	48,11037797
29,00	93,31	63,09	79,82	60,0738305
28,00	93,31	63,09	82,91	58,20249674
28,00	93,31	63,09	85,39	58,20249674
28,00	93,31	63,09	78,29	58,20249674

Continua...

Continuação

28,00	93,31	63,09	83,93	58,20249674
28,00	93,31	75,71	96,00	70,16594928
28,00	93,31	75,71	94,24	70,16594928
27,00	93,31	75,71	95,48	68,29461552
26,00	93,31	75,71	94,35	66,42328176
25,00	93,31	75,71	95,21	64,551948
26,00	93,31	88,33	108,23	78,38673429
26,00	93,31	88,33	113,03	78,38673429
26,00	93,31	88,33	110,08	78,38673429
27,00	93,31	88,33	110,53	80,25806805
27,00	93,31	88,33	111,00	80,25806805
29,00	93,31	100,95	120,05	95,96418809
30,00	93,31	100,95	124,14	97,83552185
30,00	93,31	100,95	125,76	97,83552185
30,00	93,31	100,95	129,36	97,83552185
30,00	93,31	100,95	133,25	97,83552185
30,00	93,31	113,56	139,20	109,7973942
30,00	93,31	113,56	139,34	109,7973942
30,00	93,31	113,56	138,78	109,7973942
30,00	93,31	113,56	138,31	109,7973942
30,00	93,31	113,56	138,00	109,7973942
29,00	93,31	126,18	155,48	119,889513
29,00	93,31	126,18	156,03	119,889513
29,00	93,31	126,18	156,76	119,889513
28,00	93,31	126,18	155,28	118,0181792
29,00	93,31	126,18	157,84	119,889513
26,00	92,48	12,62	6,59	6,04057758
26,00	92,48	12,62	4,75	6,04057758
26,00	92,48	12,62	7,63	6,04057758
26,00	92,48	12,62	8,58	6,04057758
26,00	92,48	12,62	8,99	6,04057758
26,00	92,48	25,24	12,86	18,00403011
26,00	92,48	25,24	13,69	18,00403011
26,00	92,48	25,24	13,56	18,00403011
27,00	92,48	25,24	13,29	19,87536387
27,00	92,48	25,24	13,20	19,87536387
27,00	92,48	37,85	26,87	31,83723623
27,00	92,48	37,85	26,21	31,83723623
27,00	92,48	37,85	25,84	31,83723623
27,00	92,48	37,85	25,09	31,83723623
27,00	92,48	37,85	27,28	31,83723623
27,00	92,48	50,47	37,63	43,80068876
27,00	92,48	50,47	39,31	43,80068876
27,00	92,48	50,47	39,37	43,80068876

Continua...

Continuação

27,00	92,48	50,47	43,75	43,80068876
27,00	92,48	50,47	42,15	43,80068876
28,00	92,48	63,09	59,94	57,63547505
28,00	92,48	63,09	59,26	57,63547505
28,00	92,48	63,09	61,06	57,63547505
28,00	92,48	63,09	59,78	57,63547505
28,00	92,48	63,09	61,84	57,63547505
26,00	92,48	75,71	76,36	65,85626006
27,00	92,48	75,71	74,10	67,72759382
28,00	92,48	75,71	75,75	69,59892758
28,00	92,48	75,71	73,56	69,59892758
28,00	92,48	75,71	74,92	69,59892758
28,00	92,48	88,33	90,50	81,56238011
28,00	92,48	88,33	88,98	81,56238011
28,00	92,48	88,33	90,15	81,56238011
28,00	92,48	88,33	88,03	81,56238011
28,00	92,48	88,33	89,84	81,56238011
28,00	92,48	100,95	103,38	93,52583264
29,00	92,48	100,95	103,66	95,3971664
28,00	92,48	100,95	101,95	93,52583264
28,00	92,48	100,95	102,99	93,52583264
28,00	92,48	100,95	104,28	93,52583264
30,00	92,48	113,56	112,08	109,2303725
31,00	92,48	113,56	115,29	111,1017063
30,00	92,48	113,56	119,35	109,2303725
30,00	92,48	113,56	114,69	109,2303725
30,00	92,48	113,56	117,71	109,2303725
30,00	92,48	126,18	131,77	121,1938251
30,00	92,48	126,18	132,96	121,1938251
30,00	92,48	126,18	133,41	121,1938251
30,00	92,48	126,18	132,44	121,1938251
30,00	92,48	126,18	132,41	121,1938251
29,00	91,63	12,62	7,09	11,07389399
28,00	91,63	12,62	6,93	9,202560233
27,00	91,63	12,62	7,22	7,331226473
27,00	91,63	12,62	7,16	7,331226473
28,00	91,63	12,62	7,18	9,202560233
28,00	91,63	25,24	12,70	21,16601276
29,00	91,63	25,24	12,15	23,03734652
28,00	91,63	25,24	12,66	21,16601276
27,00	91,63	25,24	12,76	19,294679
28,00	91,63	25,24	12,58	21,16601276
28,00	91,63	37,85	22,44	33,12788513
28,00	91,63	37,85	24,25	33,12788513

Continua...

Continuação

29,00	91,63	37,85	24,27	34,99921888
29,00	91,63	37,85	23,13	34,99921888
29,00	91,63	37,85	24,90	34,99921888
30,00	91,63	50,47	31,72	48,83400517
30,00	91,63	50,47	38,23	48,83400517
30,00	91,63	50,47	38,12	48,83400517
31,00	91,63	50,47	39,55	50,70533893
31,00	91,63	50,47	39,07	50,70533893
29,00	91,63	63,09	56,91	58,92612394
30,00	91,63	63,09	57,65	60,7974577
30,00	91,63	63,09	56,61	60,7974577
30,00	91,63	63,09	56,46	60,7974577
30,00	91,63	63,09	58,50	60,7974577
31,00	91,63	75,71	69,64	74,63224399
31,00	91,63	75,71	71,05	74,63224399
31,00	91,63	75,71	72,43	74,63224399
32,00	91,63	75,71	70,13	76,50357775
32,00	91,63	75,71	71,67	76,50357775
31,00	91,63	88,33	82,77	86,59569652
31,00	91,63	88,33	85,03	86,59569652
31,00	91,63	88,33	84,96	86,59569652
31,00	91,63	88,33	84,55	86,59569652
31,00	91,63	88,33	85,66	86,59569652
31,00	91,63	100,95	100,66	98,55914905
31,00	91,63	100,95	102,19	98,55914905
31,00	91,63	100,95	103,75	98,55914905
31,00	91,63	100,95	102,71	98,55914905
31,00	91,63	100,95	103,92	98,55914905
31,00	91,63	113,56	113,12	110,5210214
31,00	91,63	113,56	111,27	110,5210214
32,00	91,63	113,56	111,36	112,3923552
32,00	91,63	113,56	116,17	112,3923552
32,00	91,63	113,56	114,65	112,3923552
31,00	91,63	126,18	133,62	122,4844739
31,00	91,63	126,18	129,50	122,4844739
31,00	91,63	126,18	132,05	122,4844739
31,00	91,63	126,18	131,89	122,4844739
31,00	91,63	126,18	131,63	122,4844739
27,00	90,78	12,62	7,66	6,750541607
27,00	90,78	12,62	6,25	6,750541607
27,00	90,78	12,62	7,58	6,750541607
26,00	90,78	12,62	8,78	4,879207847
26,00	90,78	12,62	6,67	4,879207847
26,00	90,78	25,24	9,71	16,84266038

Continua...

Continuação

26,00	90,78	25,24	9,88	16,84266038
26,00	90,78	25,24	11,88	16,84266038
26,00	90,78	25,24	9,88	16,84266038
26,00	90,78	25,24	11,33	16,84266038
25,00	90,78	37,85	16,13	26,93319898
25,00	90,78	37,85	15,91	26,93319898
25,00	90,78	37,85	15,38	26,93319898
25,00	90,78	37,85	15,58	26,93319898
25,00	90,78	37,85	16,17	26,93319898
27,00	90,78	50,47	22,97	42,63931903
27,00	90,78	50,47	27,54	42,63931903
28,00	90,78	50,47	24,77	44,51065279
28,00	90,78	50,47	24,84	44,51065279
28,00	90,78	50,47	24,64	44,51065279
28,00	90,78	63,09	45,24	56,47410532
28,00	90,78	63,09	44,21	56,47410532
28,00	90,78	63,09	43,11	56,47410532
28,00	90,78	63,09	43,82	56,47410532
28,00	90,78	63,09	43,34	56,47410532
28,00	90,78	75,71	61,23	68,43755785
27,00	90,78	75,71	62,00	66,56622409
27,00	90,78	75,71	63,15	66,56622409
28,00	90,78	75,71	64,60	68,43755785
28,00	90,78	75,71	61,93	68,43755785
28,00	90,78	88,33	77,51	80,40101038
28,00	90,78	88,33	76,91	80,40101038
28,00	90,78	88,33	75,86	80,40101038
28,00	90,78	88,33	73,16	80,40101038
27,00	90,78	88,33	75,55	78,52967662
30,00	90,78	100,95	89,31	96,10713043
30,00	90,78	100,95	92,30	96,10713043
30,00	90,78	100,95	90,59	96,10713043
29,00	90,78	100,95	89,06	94,23579667
29,00	90,78	100,95	90,43	94,23579667
30,00	90,78	113,56	105,75	108,0690028
31,00	90,78	113,56	103,42	109,9403366
31,00	90,78	113,56	104,38	109,9403366
31,00	90,78	113,56	102,98	109,9403366
31,00	90,78	113,56	103,95	109,9403366
31,00	90,78	126,18	115,14	121,9037891
31,00	90,78	126,18	117,74	121,9037891
31,00	90,78	126,18	117,45	121,9037891
31,00	90,78	126,18	118,35	121,9037891
31,00	90,78	126,18	118,38	121,9037891

Continua...

Continuação

22,00	89,92	12,62	5,74	-3,193643644
22,00	89,92	12,62	5,90	-3,193643644
22,00	89,92	12,62	7,58	-3,193643644
22,00	89,92	12,62	6,85	-3,193643644
22,00	89,92	12,62	6,61	-3,193643644
22,00	89,92	25,24	9,62	8,769808886
22,00	89,92	25,24	9,85	8,769808886
22,00	89,92	25,24	7,79	8,769808886
22,00	89,92	25,24	10,07	8,769808886
22,00	89,92	25,24	8,77	8,769808886
22,00	89,92	37,85	14,34	20,73168125
22,00	89,92	37,85	13,76	20,73168125
22,00	89,92	37,85	14,56	20,73168125
22,00	89,92	37,85	14,85	20,73168125
22,00	89,92	37,85	13,98	20,73168125
22,00	89,92	50,47	20,90	32,69513378
22,00	89,92	50,47	18,45	32,69513378
22,00	89,92	50,47	20,76	32,69513378
22,00	89,92	50,47	21,05	32,69513378
22,00	89,92	50,47	21,23	32,69513378
22,00	89,92	63,09	31,32	44,65858631
23,00	89,92	63,09	33,01	46,52992007
23,00	89,92	63,09	30,83	46,52992007
23,00	89,92	63,09	30,76	46,52992007
22,00	89,92	63,09	30,87	44,65858631
22,00	89,92	75,71	50,19	56,62203884
22,00	89,92	75,71	50,27	56,62203884
22,00	89,92	75,71	50,27	56,62203884
22,00	89,92	75,71	51,42	56,62203884
22,00	89,92	75,71	51,03	56,62203884
23,00	89,92	88,33	66,27	70,45682513
23,00	89,92	88,33	66,12	70,45682513
23,00	89,92	88,33	68,32	70,45682513
23,00	89,92	88,33	67,64	70,45682513
23,00	89,92	88,33	66,40	70,45682513
23,00	89,92	100,95	82,18	82,42027766
23,00	89,92	100,95	78,22	82,42027766
23,00	89,92	100,95	82,55	82,42027766
23,00	89,92	100,95	83,16	82,42027766
23,00	89,92	100,95	82,71	82,42027766
24,00	89,92	113,56	95,21	96,25348378
24,00	89,92	113,56	94,94	96,25348378
24,00	89,92	113,56	95,41	96,25348378
24,00	89,92	113,56	95,20	96,25348378

Continua...

Continuação

24,00	89,92	113,56	95,72	96,25348378
24,00	89,92	126,18	107,46	108,2169363
25,00	89,92	126,18	107,90	110,0882701
25,00	89,92	126,18	107,34	110,0882701
25,00	89,92	126,18	109,86	110,0882701
25,00	89,92	126,18	108,54	110,0882701
28,00	79,79	12,62	3,47	1,113961622
28,00	79,79	12,62	3,28	1,113961622
29,00	79,79	12,62	3,96	2,985295382
29,00	79,79	12,62	2,87	2,985295382
29,00	79,79	12,62	2,92	2,985295382
29,00	79,79	25,24	6,89	14,94874791
29,00	79,79	25,24	6,59	14,94874791
30,00	79,79	25,24	6,82	16,82008167
30,00	79,79	25,24	6,81	16,82008167
30,00	79,79	25,24	7,15	16,82008167
30,00	79,79	37,85	9,45	28,78195403
30,00	79,79	37,85	10,04	28,78195403
30,00	79,79	37,85	10,10	28,78195403
30,00	79,79	37,85	10,11	28,78195403
30,00	79,79	37,85	10,14	28,78195403
30,00	79,79	50,47	14,68	40,74540656
30,00	79,79	50,47	16,17	40,74540656
30,00	79,79	50,47	15,19	40,74540656
30,00	79,79	50,47	14,91	40,74540656
30,00	79,79	50,47	14,66	40,74540656
29,00	79,79	63,09	23,27	50,83752533
29,00	79,79	63,09	22,65	50,83752533
29,00	79,79	63,09	23,12	50,83752533
29,00	79,79	63,09	23,72	50,83752533
29,00	79,79	63,09	23,47	50,83752533
29,00	79,79	75,71	40,61	62,80097786
29,00	79,79	75,71	40,12	62,80097786
29,00	79,79	75,71	40,48	62,80097786
29,00	79,79	75,71	41,30	62,80097786
29,00	79,79	75,71	39,78	62,80097786
29,00	79,79	88,33	55,93	74,76443039
29,00	79,79	88,33	54,56	74,76443039
29,00	79,79	88,33	54,37	74,76443039
29,00	79,79	88,33	55,88	74,76443039
29,00	79,79	88,33	55,03	74,76443039
31,00	79,79	100,95	67,90	90,47055044
31,00	79,79	100,95	71,17	90,47055044
31,00	79,79	100,95	70,48	90,47055044

Continua...

Continuação

31,00	79,79	100,95	71,19	90,47055044
31,00	79,79	100,95	71,12	90,47055044
31,00	79,79	113,56	80,43	102,4324228
31,00	79,79	113,56	80,85	102,4324228
30,00	79,79	113,56	81,25	100,561089
30,00	79,79	113,56	81,33	100,561089
30,00	79,79	113,56	79,27	100,561089
31,00	79,79	126,18	93,16	114,3958753
31,00	79,79	126,18	93,07	114,3958753
31,00	79,79	126,18	92,45	114,3958753
31,00	79,79	126,18	92,63	114,3958753
31,00	79,79	126,18	92,20	114,3958753
23,00	70,62	12,62	6,19	-14,50727215
23,00	70,62	12,62	5,96	-14,50727215
23,00	70,62	12,62	6,90	-14,50727215
23,00	70,62	12,62	6,65	-14,50727215
23,00	70,62	12,62	6,10	-14,50727215
23,00	70,62	25,24	9,12	-2,543819617
24,00	70,62	25,24	9,78	-0,672485858
24,00	70,62	25,24	10,13	-0,672485858
24,00	70,62	25,24	10,96	-0,672485858
24,00	70,62	25,24	10,11	-0,672485858
24,00	70,62	37,85	16,36	11,2893865
24,00	70,62	37,85	16,74	11,2893865
24,00	70,62	37,85	16,12	11,2893865
24,00	70,62	37,85	15,23	11,2893865
24,00	70,62	37,85	15,42	11,2893865
24,00	70,62	50,47	19,58	23,25283903
24,00	70,62	50,47	19,95	23,25283903
24,00	70,62	50,47	20,57	23,25283903
25,00	70,62	50,47	20,19	25,12417279
25,00	70,62	50,47	20,48	25,12417279
26,00	70,62	63,09	29,78	38,95895908
26,00	70,62	63,09	29,37	38,95895908
26,00	70,62	63,09	30,88	38,95895908
26,00	70,62	63,09	28,99	38,95895908
26,00	70,62	63,09	28,64	38,95895908
26,00	70,62	75,71	44,63	50,92241161
26,00	70,62	75,71	44,33	50,92241161
26,00	70,62	75,71	44,74	50,92241161
26,00	70,62	75,71	44,91	50,92241161
26,00	70,62	75,71	45,04	50,92241161
26,00	70,62	88,33	61,24	62,88586414
26,00	70,62	88,33	60,55	62,88586414

Continua...

Continuação

26,00	70,62	88,33	60,36	62,88586414
26,00	70,62	88,33	60,24	62,88586414
26,00	70,62	88,33	59,43	62,88586414
26,00	70,62	100,95	75,12	74,84931667
26,00	70,62	100,95	73,88	74,84931667
26,00	70,62	100,95	73,43	74,84931667
26,00	70,62	100,95	73,84	74,84931667
26,00	70,62	100,95	73,12	74,84931667
26,00	70,62	113,56	79,89	86,81118904
26,00	70,62	113,56	79,50	86,81118904
26,00	70,62	113,56	79,16	86,81118904
26,00	70,62	113,56	81,04	86,81118904
26,00	70,62	113,56	78,56	86,81118904
27,00	70,62	126,18	90,66	100,6459753
27,00	70,62	126,18	90,14	100,6459753
27,00	70,62	126,18	90,63	100,6459753
27,00	70,62	126,18	91,67	100,6459753
27,00	70,62	126,18	90,52	100,6459753
28,00	60,65	12,62	5,53	-11,96169525
28,00	60,65	12,62	6,48	-11,96169525
28,00	60,65	12,62	6,67	-11,96169525
28,00	60,65	12,62	6,69	-11,96169525
28,00	60,65	12,62	6,40	-11,96169525
29,00	60,65	25,24	8,89	1,873091036
29,00	60,65	25,24	9,02	1,873091036
29,00	60,65	25,24	9,36	1,873091036
29,00	60,65	25,24	9,30	1,873091036
29,00	60,65	25,24	8,98	1,873091036
29,00	60,65	37,85	12,79	13,8349634
29,00	60,65	37,85	13,42	13,8349634
29,00	60,65	37,85	14,11	13,8349634
29,00	60,65	37,85	14,59	13,8349634
29,00	60,65	37,85	12,35	13,8349634
29,00	60,65	50,47	19,29	25,79841593
30,00	60,65	50,47	19,74	27,66974969
30,00	60,65	50,47	18,89	27,66974969
30,00	60,65	50,47	19,19	27,66974969
30,00	60,65	50,47	19,66	27,66974969
30,00	60,65	63,09	27,49	39,63320222
30,00	60,65	63,09	26,82	39,63320222
30,00	60,65	63,09	27,63	39,63320222
30,00	60,65	63,09	27,29	39,63320222
30,00	60,65	63,09	28,48	39,63320222
30,00	60,65	75,71	45,19	51,59665475

Continua...

Continuação

30,00	60,65	75,71	44,54	51,59665475
30,00	60,65	75,71	44,61	51,59665475
30,00	60,65	75,71	46,64	51,59665475
30,00	60,65	75,71	45,78	51,59665475
30,00	60,65	88,33	58,66	63,56010728
30,00	60,65	88,33	60,63	63,56010728
30,00	60,65	88,33	62,25	63,56010728
30,00	60,65	88,33	60,54	63,56010728
30,00	60,65	88,33	59,73	63,56010728
30,00	60,65	100,95	73,91	75,52355981
30,00	60,65	100,95	73,97	75,52355981
30,00	60,65	100,95	73,33	75,52355981
30,00	60,65	100,95	73,74	75,52355981
30,00	60,65	100,95	74,96	75,52355981
30,00	60,65	113,56	87,40	87,48543217
30,00	60,65	113,56	86,85	87,48543217
30,00	60,65	113,56	88,19	87,48543217
33,00	60,65	113,56	89,42	93,09943345
33,00	60,65	113,56	89,06	93,09943345
33,00	60,65	126,18	102,88	105,062886
33,00	60,65	126,18	102,71	105,062886
33,00	60,65	126,18	102,16	105,062886
33,00	60,65	126,18	101,92	105,062886
33,00	60,65	126,18	102,29	105,062886
30,00	49,88	12,62	5,82	-15,57664657
30,00	49,88	12,62	6,31	-15,57664657
30,00	49,88	12,62	6,69	-15,57664657
30,00	49,88	12,62	6,23	-15,57664657
30,00	49,88	12,62	6,67	-15,57664657
30,00	49,88	25,24	9,14	-3,613194042
30,00	49,88	25,24	9,47	-3,613194042
30,00	49,88	25,24	9,96	-3,613194042
31,00	49,88	25,24	10,68	-1,741860282
32,00	49,88	25,24	9,27	0,129473477
32,00	49,88	37,85	16,73	12,09134584
32,00	49,88	37,85	16,24	12,09134584
32,00	49,88	37,85	16,38	12,09134584
32,00	49,88	37,85	16,92	12,09134584
32,00	49,88	37,85	14,89	12,09134584
32,00	49,88	50,47	22,27	24,05479837
32,00	49,88	50,47	23,64	24,05479837
32,00	49,88	50,47	23,53	24,05479837
32,00	49,88	50,47	21,19	24,05479837
32,00	49,88	50,47	22,39	24,05479837

Continua...

Continuação

32,00	49,88	63,09	35,91	36,0182509
32,00	49,88	63,09	36,59	36,0182509
32,00	49,88	63,09	35,60	36,0182509
32,00	49,88	63,09	37,02	36,0182509
32,00	49,88	63,09	36,74	36,0182509
32,00	49,88	75,71	54,22	47,98170343
32,00	49,88	75,71	54,42	47,98170343
32,00	49,88	75,71	55,69	47,98170343
33,00	49,88	75,71	53,82	49,85303719
33,00	49,88	75,71	53,45	49,85303719
33,00	49,88	88,33	71,65	61,81648972
33,00	49,88	88,33	71,40	61,81648972
33,00	49,88	88,33	72,00	61,81648972
33,00	49,88	88,33	70,86	61,81648972
33,00	49,88	88,33	69,43	61,81648972
33,00	49,88	100,95	81,87	73,77994225
33,00	49,88	100,95	84,90	73,77994225
33,00	49,88	100,95	81,22	73,77994225
33,00	49,88	100,95	80,16	73,77994225
33,00	49,88	100,95	81,63	73,77994225
33,00	49,88	113,56	94,18	85,74181461
33,00	49,88	113,56	94,87	85,74181461
33,00	49,88	113,56	92,93	85,74181461
33,00	49,88	113,56	91,34	85,74181461
33,00	49,88	113,56	91,46	85,74181461
33,00	49,88	126,18	104,80	97,70526714
33,00	49,88	126,18	103,15	97,70526714
33,00	49,88	126,18	103,22	97,70526714
33,00	49,88	126,18	106,92	97,70526714
33,00	49,88	126,18	104,84	97,70526714

Tabela A1.2: Estatística do ajuste da calibração do rotâmetro 1

<i>Estatística de regressão</i>	
R múltiplo	0,945988867
R-Quadrado	0,894894936
R-quadrado ajustado	0,894187951
Erro padrão	12,92508955
Observações	450

ANOVA					
	<i>gl</i>	<i>SQ</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>F de significação</i>
Regressão	3	634381,3259	211460,442	1265,79103	1,0603E-217
Resíduo	446	74507,84124	167,05794		
Total	449	708889,1671			

	<i>Coefficientes</i>	<i>Erro padrão</i>	<i>Stat t</i>	<i>valor-P</i>	<i>95% inferiores</i>	<i>95% superiores</i>
Interseção	-117,7560662	8,74052494	-13,47242494	5,98262E-35	-134,9337953	-100,578337
Temperatura °C	1,87133376	0,245051363	7,636496032	1,37186E-13	1,389735003	2,352932516
Concentração EtOH INPM	0,683158666	0,04519474	15,11588896	5,62769E-42	0,594337571	0,771979762
Vazão Rotâmetro (cm3/mim)	0,948100848	0,018346974	51,67614274	2,1217E-190	0,912043591	0,984158104

Dados Estatísticos do ajuste

De posse do modelo ajustado Equação (AI.1), ajustou-se as vazões nos experimentos recorrentes.

$$Q_{Ajust.} = 117,76 + 1,87 \cdot T(^{\circ}C) + 0,68 \cdot C_{EtOH} (INPM) + 0,95 \cdot Q_{rot} \quad (AI.1)$$

A Figura AI.1 representa a dispersão entre os valores reais e ajustados para a vazão.

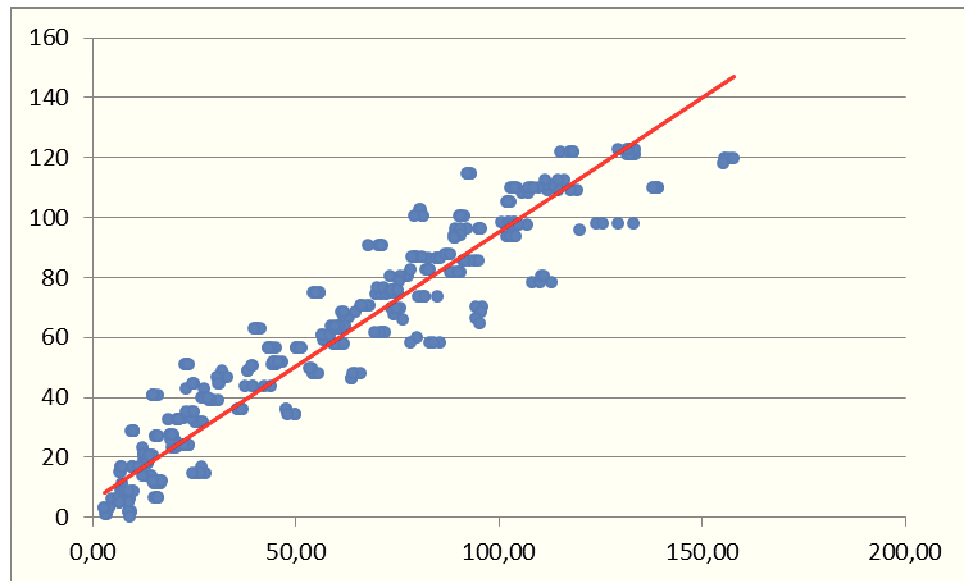


Figura AI.1: Dispersão valor real e valor ajustado rotâmetro 1

Rotâmetro II:

Tabela A1.3: Dados da calibração do rotâmetro 2

Temperatura	Concentração	Vazão rotâmetro	Vazão real	Vazão ajustada
°C	°INPM	Qrot (L/h)	Qreal (cm ³ /min)	Qreal_Calc (cm ³ /min)
24,2	93,31	25,24	26,29	10,75398046
28,4	93,31	37,85	48,57	32,14914488
28,6	93,31	50,47	64,4	45,26816649
28,2	93,31	63,09	82,07	57,14425661
26,8	93,31	75,71	95,06	66,94879424
26,4	93,31	88,33	110,58	78,82488436
29,8	93,31	100,95	126,51	98,57287392
30	93,31	113,56	138,73	111,6818284
30	93,31	113,56	138,73	111,6818284
30	92,48	25,24	13,32	22,15114532
27	92,48	37,85	26,26	28,63113186
27	92,48	50,47	40,44	41,33584297
28	92,48	63,09	60,38	56,11210657
28,2	92,48	100,95	103,25	94,64055041
30,2	92,48	113,56	115,82	111,4782994
30	92,48	126,18	132,6	123,7687
28	91,63	25,24	12,57	17,37531311
28,6	91,63	37,85	23,8	31,31288859
30,4	91,63	50,47	37,34	47,74639418
29,8	91,63	63,09	57,23	59,2081738
31,4	91,63	75,71	70,99	75,22736889
31	91,63	88,33	84,59	87,10345901
31	91,63	100,95	102,65	99,80817012
31,6	91,63	113,56	113,31	113,7457456
31	91,63	126,18	131,74	125,2075252
26	90,78	25,24	10,54	12,5994809
25	90,78	37,85	15,84	23,22257241
27,6	90,78	50,47	24,95	41,31331998
28	90,78	63,09	43,94	54,84665209
27,6	90,78	75,71	62,58	66,72274221
27,8	90,78	88,33	75,8	79,84176382
29,6	90,78	100,95	90,34	96,2752694
30,8	90,78	113,56	104,1	111,4557764
31	90,78	126,18	117,41	124,574798
22	89,92	25,24	9,22	3,673099878
22	89,92	37,85	14,3	16,36774387
22	89,92	50,47	20,48	29,07245498
22,6	89,92	63,09	31,36	43,02009758
22	89,92	75,71	50,64	54,4818772
24	89,92	113,56	95,3	96,72904839

Continua...

Continuação

24,8	89,92	126,18	108,22	111,0910015
29,6	79,79	25,24	6,85	11,8762788
30	79,79	37,85	9,97	25,39954378
30	79,79	50,47	15,12	38,10425489
29	79,79	63,09	23,25	48,73741352
29	79,79	75,71	40,46	61,44212464
29	79,79	88,33	55,15	74,14683575
31	79,79	100,95	70,37	90,99465183
30,4	79,79	113,56	80,63	102,4463643
31	79,79	126,18	92,7	116,3940069
24	70,62	37,85	15,97	6,144218516
24,4	70,62	50,47	20,16	19,67755062
26	70,62	63,09	29,53	35,69674571
26	70,62	75,71	44,73	48,40145682
26	70,62	88,33	60,36	61,10616793
26	70,62	100,95	73,88	73,81087905
26	70,62	113,56	79,63	86,50552304
27	70,62	126,18	90,72	101,2817866
30	60,65	63,09	27,54	36,56143729
30	60,65	75,71	45,35	49,2661484
30	60,65	88,33	60,36	61,97085951
33	60,65	126,18	102,39	106,2895832
32	49,88	37,85	16,23	7,278093682
32	49,88	50,47	22,6	19,98280479
32	49,88	63,09	36,37	32,68751591
32,4	49,88	75,71	54,32	46,22084801
33	49,88	88,33	71,07	60,16849062
33	49,88	100,95	81,96	72,87320173
33	49,88	113,56	92,95	85,56784572
33	49,88	126,18	104,59	98,27255683

Tabela A1.4: Estatística do ajuste da calibração do rotâmetro 2

<i>Estatística de regressão</i>	
R múltiplo	0,941115385
R-Quadrado	0,885698167
R-quadrado ajustado	0,880655439
Erro padrão	13,37984889
Observações	72

ANOVA

	<i>gl</i>	<i>SQ</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>F de significação</i>
Regressão	3	94328,70713	31442,90238	175,6386983	5,90457E-32
Resíduo	68	12173,38424	179,0203564		
Total	71	106502,0914			

	<i>Coefficientes</i>	<i>Erro padrão</i>	<i>Stat t</i>	<i>valor-P</i>	<i>95% inferiores</i>	<i>95% superiores</i>
Interseção	-134,2455753	22,09765017	-6,075106372	6,28232E-08	-178,3407497	-90,15040098
°C	2,071552484	0,621731191	3,331910181	0,001397593	0,830907209	3,312197758
° INPM	0,744384991	0,115291539	6,456544858	1,33227E-08	0,514324307	0,974445674
Qrot (cm ³ /mim)	1,00671245	0,052111139	19,31856553	2,55138E-29	0,902726291	1,110698608

De posse do modelo ajustado Equação (AI.2), ajustou-se as vazões nos experimentos recorrentes.

$$Q_{Ajust.} = -134,25 + 2,07 \cdot T(^{\circ}C) + 0,74 \cdot C_{EtOH} (INPM) + 1 \cdot Q_{rot} \quad (AI.2)$$

A Figura AI.2 representa a dispersão entre os valores reais e ajustados para a vazão.

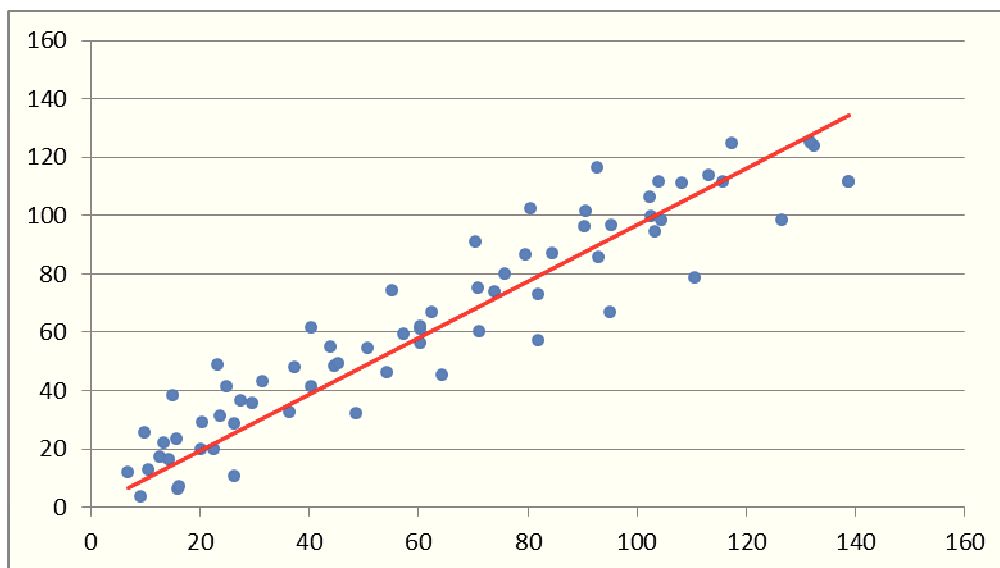


Figura AI.2: Dispersão valor real e valor ajustado rotâmetro 2

Apêndice 2: Determinação dos dados de Equilíbrio

Um programa em ambiente MatLab foi utilizado a fim de predizer a relação de equilíbrio do sistema etanol-água-NaCl a pressão de operação variável. O cálculo dos dados de equilíbrio líquido-vapor envolve a determinação dos coeficientes de fugacidade (Φ_i) e dos coeficientes de atividade (γ_i), uma vez que o sistema é não-ideal. Devido à pressão de operação da coluna ter sido rarefeita, a fase vapor pode ser assumida como ideal e portanto, uma aproximação consiste em considerar o coeficiente de fugacidade igual a unidade. Desta maneira tem-se:

$$y_i^* P = x_i \gamma_i P_i^{sat} \quad (\text{AII.1})$$

Na equação (AII.1) o coeficiente de atividade (γ_i) foi predito pelo modelo UNIFAC-E, exposto no capítulo 3. Por sua vez, as pressões de vapor dos componentes puros, P_i^{sat} , foram preditas pela equação de Antoine (AII.2).

$$\log P_i^{sat} = A - \frac{B}{T + C} \quad (\text{AII.2})$$

Para o sistema etanol-água, os valores das constantes de Antoine e volume molar estão listados na Tabela AII.1. Os valores das constantes de Antoine aplicam-se aos casos em que a temperatura é expressa em K e a pressão de vapor em bar.

Tabela AII.1: Propriedades do etanol e água puros.

Componente	Constante de Antoine			Volume molar (cm ³ /mol)
	A	B	C	
EtOH (C ₂ H ₆ OH)	11,064	3121,9	-68,978	59,44
Água (H ₂ O)	11,793	3887,1	-43,172	18,05

Fonte: Adaptado de Perry *et al.*, (1997).

Tabela AII.2: Dados de Equilíbrio etanol-água a 1% NaCl e pressão de 0,54 kPa.

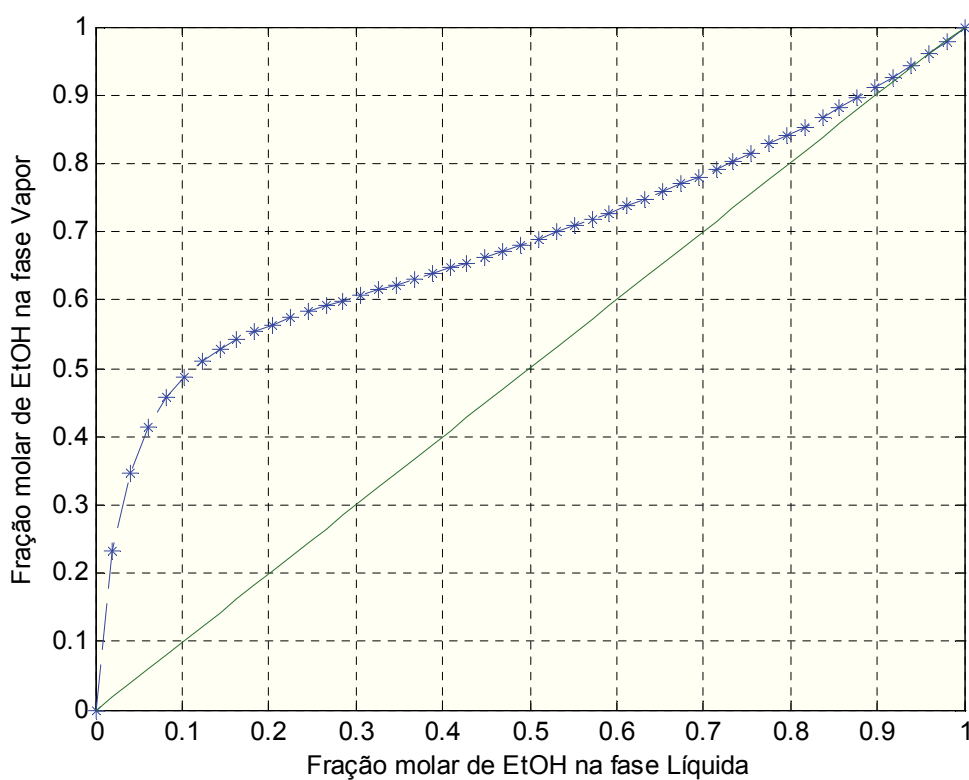
Dados de Equilíbrio	
x	y
0	0
0,020408	0,23264995
0,040816	0,347549175
0,061224	0,414427472
0,081633	0,457645957
0,10204	0,487764002
0,12245	0,510047424
0,14286	0,527392387
0,16327	0,541510321
0,18367	0,553469176
0,20408	0,563964227
0,22449	0,573463626
0,2449	0,582291274
0,26531	0,590676293
0,28571	0,598783755
0,30612	0,606734417
0,32653	0,614617754
0,34694	0,622500791
0,36735	0,630434213
0,38776	0,638456668
0,40816	0,646597866
0,42857	0,654880822
0,44898	0,663323531
0,46939	0,671940213
0,4898	0,68074227
0,5102	0,689739034
0,53061	0,698938349
0,55102	0,70837216
0,57143	0,717992924
0,59184	0,727835546
0,61224	0,73790616
0,63265	0,748211318
0,65306	0,758758321
0,67347	0,769555575
0,69388	0,780612996
0,71429	0,791942481
0,73469	0,803558468
0,7551	0,815478627
0,77551	0,827724706
0,79592	0,840323613
0,81633	0,853308785
Continua...	

Continuação

0,83673	0,866721959
0,85714	0,880615485
0,87755	0,895055383
0,89796	0,910125436
0,91837	0,925932744
0,93878	0,942615373
0,95918	0,960353077
0,97959	0,97938259

1

1

Curva de equilíbrio para o Sistema EtOH-H₂O-NaCl**Figura AII.1:** Gráfico de fração de etanol na fase vapor versus fração de etanol na fase líquida, para o sistema etanol-água-cloreto de sódio.

No gráfico AII.1 de x vs. y^* foi ajustada a melhor curva que pudesse representar estes dados e a equação de $y^* = y(x)$ é exposta abaixo:

$$y_i^* = -46,92 \cdot x_i^6 + 158,70 \cdot x_i^5 - 210,05 \cdot x_i^4 + 137,65 \cdot x_i^3 - 46,21 \cdot x_i^2 + 7,77 \cdot x + 0,0574 \quad (\text{AII.3})$$

$$\therefore R^2 = 0,9941$$

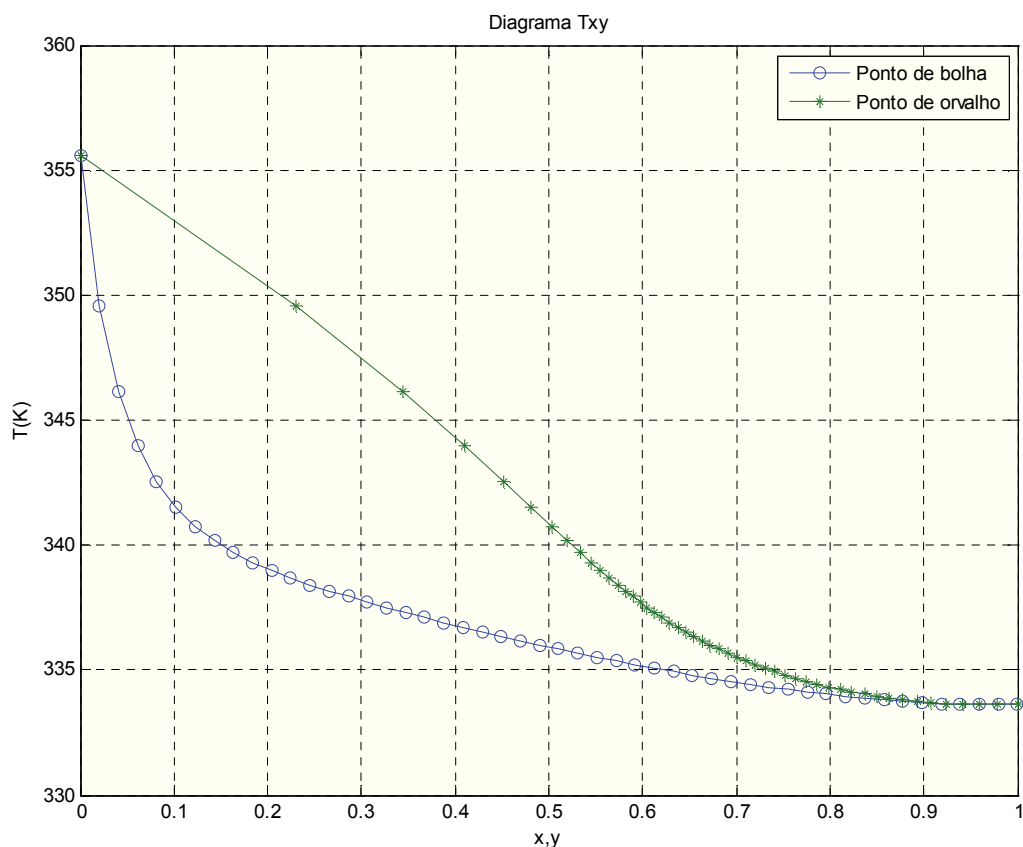


Figura AII.2: Diagrama de temperatura versus composição.

Para verificar a relação da temperatura com a composição do líquido, efetuou-se uma correlação com a utilização do diagrama de temperatura em função da composição do líquido (x) Figura AII.2.

No gráfico AII.2 de T vs. x foi ajustada a melhor curva que pudesse representar estes dados e a equação de $xdT = x(T)$ é exposta abaixo:

$$x_i^* = 2,175 \cdot 10^{37} \cdot T^{-20,78} \quad (AII.4)$$

$$\therefore R^2 = 0,98$$

Utilizou-se a Equação (AII.4) para inferir x_i^* a partir de dados experimentais de T . Uma vez determinada a fração molar de etanol na fase líquida em equilíbrio com a fase vapor x_i^* (Equação I.4) em cada prato da coluna foi possível calcular a eficiência de Murphree para a fase líquida. Em que: o índice i representa os pratos.