

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA “JÚLIO DE MESQUITA FILHO”
CURSO DE GRADUAÇÃO DE ENGENHARIA QUÍMICA

GABRIEL MANSO KOZLOWSKI PITOMBEIRA

SIMULAÇÃO DE MÉTODO ALTERNATIVO PARA OBTENÇÃO DE ETANOL
ANIDRO COM EXTRAÇÃO LÍQUIDO-LÍQUIDO COMO PRÉ-ETAPA PARA
DESTILAÇÃO.

Trabalho de Conclusão de Curso
apresentado ao Instituto de Química da
Universidade Estadual Paulista “Júlio de
Mesquita Filho”, como requisito parcial para
a obtenção do título de bacharel em
Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Elias de Souza
Monteiro Filho.

ARARAQUARA
2021

GABRIEL MANSO KOZLOWSKI PITOMBEIRA

SIMULAÇÃO DE MÉTODO ALTERNATIVO PARA OBTENÇÃO DE ETANOL ANIDRO. EXTRAÇÃO LÍQUIDO-LÍQUIDO COMO PRÉ-ETAPA PARA DESTILAÇÃO.

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Instituto de Química da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, como requisito parcial para a obtenção do título de bacharel em Engenharia Química.

Araraquara, 19 de março de 2021.

BANCA EXAMINADORA



Prof. Dr. Elias de Souza Monteiro Filho
Instituto de Química - UNESP, Araraquara



Prof. Dr. Gustavo Nakamura Alves Vieira
Instituto de Química - UNESP, Araraquara



Prof. Dr. Arnaldo Sarti
Instituto de Química - UNESP, Araraquara

ARARAQUARA
2021

RESUMO

O etanol da cana-de-açúcar tem a sua importância destacada por ser um importante componente da matriz energética brasileira, além da sua tecnologia de produção já estar consolidada. Por ser uma alternativa aos combustíveis fósseis, a cadeia produtiva do etanol da cana de açúcar é responsável pela geração de muitos postos de trabalho e tem um mercado consumidor dentro e fora do país. Na indústria sucroalcooleira o etanol é produzido pela fermentação alcoólica do caldo de cana seguida pela destilação para obtenção do produto final.

Neste trabalho avalia-se a implementação da extração líquido-líquido como etapa pré-processo para a destilação com o intuito de diminuir o requerimento energético do processo e aproveitar subprodutos descartados com a vinhaça como o butanol, componente do óleo fúsel.

O trabalho foi desenvolvido utilizando o simulador de processo Coco Simulator versão 3.4 e do ChemSep, ambos softwares livres e de distribuição gratuita. Tanto o processo tradicional quanto o processo proposto foram simulados em um desktop através destes simuladores.

Ao comparar os processos, constatou-se que há uma economia energética de 53,36%, entretanto para resultados mais precisos ainda faltam mais estudos como simular o processo em um simulador mais confiável como o Aspen Plus, uma melhor proposta de integração energética por um método de Pinch Point, maiores detalhamentos de projeto, uma análise de viabilidade técnico-econômica e considerar a aplicação de outras operações unitárias

Palavras-Chave: Combustíveis renováveis, etanol, extração líquido-líquido, UNIFAC.

ABSTRACT

The sugarcane ethanol is an important contributor to the Brazilian energy mix and its production technology is already consolidated. Beyond being an alternative to the fossil fuel, the sugarcane ethanol commodity chain is responsible for the offer of multiple workstations and it has a large domestic market in Brazil and outwards. In the sugarcane industry the ethanol produced from the sugarcane's alcoholic fermentation proceeds from a distillation stage to the obtaining of the final product.

In this work is value the introduction of a liquid-liquid extraction operation as a pre-stage for the distillation aiming to decrease the process' energetic demand and to utilize possible subproducts of the process like the fusel oil compounds discarded with the vinasse like the butanol.

The work was developed with the Coco Simulator version 3.4 and the ChemSep, both free distribution softwares. The original process and the process proposed were simulated with the two softwares.

Comparing the process, there is an energy saving of 53,36%. Nevertheless for more accurate results it needs more studies like simulate the process with a more reliable like Aspen Plus, a Pinch Point Analysis, more project detailing and a technical and economic viability analysis.

Key-words: renewable fuels, ethanol, liquid-liquid extraction, UNIFAC

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Processo Tradicional de Obtenção de Etanol Hidratado	7
Figura 2 - Processo de Destilação do Sistema Água-Butanol	11
Figura 3 - Processo Tradicional Simulado no Coco Simulator	14
Figura 4 - Processo de obtenção de etanol com a extração líquido-líquido	16
Figura 5 - Planta de Extração Líquido-Líquido Simulada no COCO Simulator	21
Figura 6 - Planta de Destilação Tradicional Simulada no COCO Simulator	21

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Especificações do EAC, EHC e EHCP	6
Tabela 2 - Parâmetros UNIFAC-ELV de Subgrupos	10
Tabela 3 - Especificações das Colunas A, B e B1	12
Tabela 4 - Especificações do Extrator e das Colunas de Destilação	13
Tabela 5 - Propriedades das Correntes do Processo Tradicional	14
Tabela 6 - Propriedades das Correntes de Energia do Processo Tradicional	15
Tabela 7 - Propriedades das Correntes com a Extração Líquido-Líquido	15
Tabela 8 - Propriedades das Potências Térmicas com a Extração Líquido-Líquido	17

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ANP Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis

EAC Etanol Anidro Combustível

EHC Etanol Hidratado Combustível

EHCP Etanol Hidratado Combustível Premium

NRTL Non-Random Two-Liquid Model

UNQUAC Functional Group Activity Coefficients

UNIFAC Universal Quasichemical Function Group Coefficients

COCO CAPE-OPEN to CAPE-OPEN

C1 Coluna de Destilação 1

C2 Coluna de Destilação 2

Bomb01 Bomba 1

Bomb02 Bomba 2

B01 Bomba 1

B02 Bomba 2

AQ01 Aquecedor 1

AQ02 Aquecedor 2

CondB Condensador da Coluna de Destilação B

Cond01 Condensador da Coluna de Destilação 1

Reb01 Refervedor da Coluna de Destilação 1

Cond02 Condensador da Coluna de Destilação 2

Reb02 Refervedor da Coluna de Destilação 2 (Tabela 7)

Cond03 Condensador da Coluna de Recuperação de Solvente

Reb03 Refervedor da Coluna de Recuperação de Solvente

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	5
2. REFERENCIAL TEÓRICO	8
2.1. DESTILAÇÃO	8
2.2. EXTRAÇÃO LÍQUIDO-LÍQUIDO	8
2.3. MODELAGEM TERMODINÂMICA	9
2.3.1. UNIFAC	9
2.4. SIMULAÇÃO DE PROCESSOS QUÍMICOS	10
2.4.1 COCO SIMULATOR	11
3. OBJETIVO	12
4. MATERIAIS E MÉTODOS	12
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES	12
5.1. SIMULAÇÕES OBTIDAS	13
5.1.1. PLANTA TRADICIONAL	13
5.2.2. EXTRAÇÃO LÍQUIDO-LÍQUIDO	13
5.3. COMPARAÇÃO ENTRE OS PROCESSOS	17
6. CONCLUSÃO	16
6.1. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	17
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	18
8. APÊNDICE	19
8.1. EQUACIONAMENTO DO MÉTODO UNIFAC	19
8.2. SIMULAÇÕES NA TELA DO SOFTWARE	21

1. INTRODUÇÃO

O etanol se destaca como uma fonte de combustível renovável no Brasil devido ao vasto território deste país, ao clima favorável e à tecnologia de produção de álcool a partir da cana já estar consolidada. Os problemas relacionados ao petróleo como a instabilidade política dos países produtores, questões ambientais e o esgotamento desta fonte de energia também contribuem para o destaque do etanol como fonte de energia.[1]. O etanol no Brasil também possui importância estratégica pelo fato das fontes de energias renováveis comporem cerca de 37% da matriz energética nacional, sendo que os derivados da cana contribuem para aproximadamente 18%.[2]. Além da forte contribuição para a matriz energética brasileira e da complementação da demanda energética do petróleo e do gás natural, a produção de etanol causa outros aspectos benéficos para o país como a geração de empregos, desenvolvimento interno, rentabilidade e o aumento de relações comerciais com o exterior.[3].

94% do etanol produzido no Brasil é destinado ao mercado interno sendo que 40% desse etanol é misturado à gasolina e o restante é disponibilizado como etanol hidratado usado diretamente como combustível. Do etanol exportado 50% é destinado para os Estados Unidos, o qual o comercializa com países caribenhos, 25% para a Coreia do Sul e os outros 25% são destinados para diversos países do mundo[4]. A produção de etanol anidro no Brasil em 2019 foi de 35.156 mil metros cúbicos, o que representa um aumento de 5,6% em relação ao ano anterior.[2].

Diversas matérias primas podem ser usadas para a produção de etanol, sendo classificadas em três categorias: Sacaríneas, Amiláceas e Celulósicas (ANTERO, 2019). Nas matérias primas sacaríneas estão as fontes que possuem sacarose como, por exemplo a cana-de-açúcar, nas amiláceas as fontes que possuem amido como mandioca e cereais e na última categoria o etanol é oriundo de fontes que possuem celulose em sua composição como o bagaço de cana, o eucalipto e a casca do arroz, os quais produzem o etanol de segunda geração.[4].

De acordo com a Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), o etanol combustível é classificado como Etanol Combustível - EAC, Etanol Hidratado Combustível - EHC e Etanol Hidratado Combustível Premium - EHCP de acordo com a sua composição.[5]. As

especificações para as concentrações de etanol e de água para cada classe de etanol combustível são ilustradas na **Tabela 1**. [5].

Tabela 1. Especificações do EAC, EHC e EHCP.

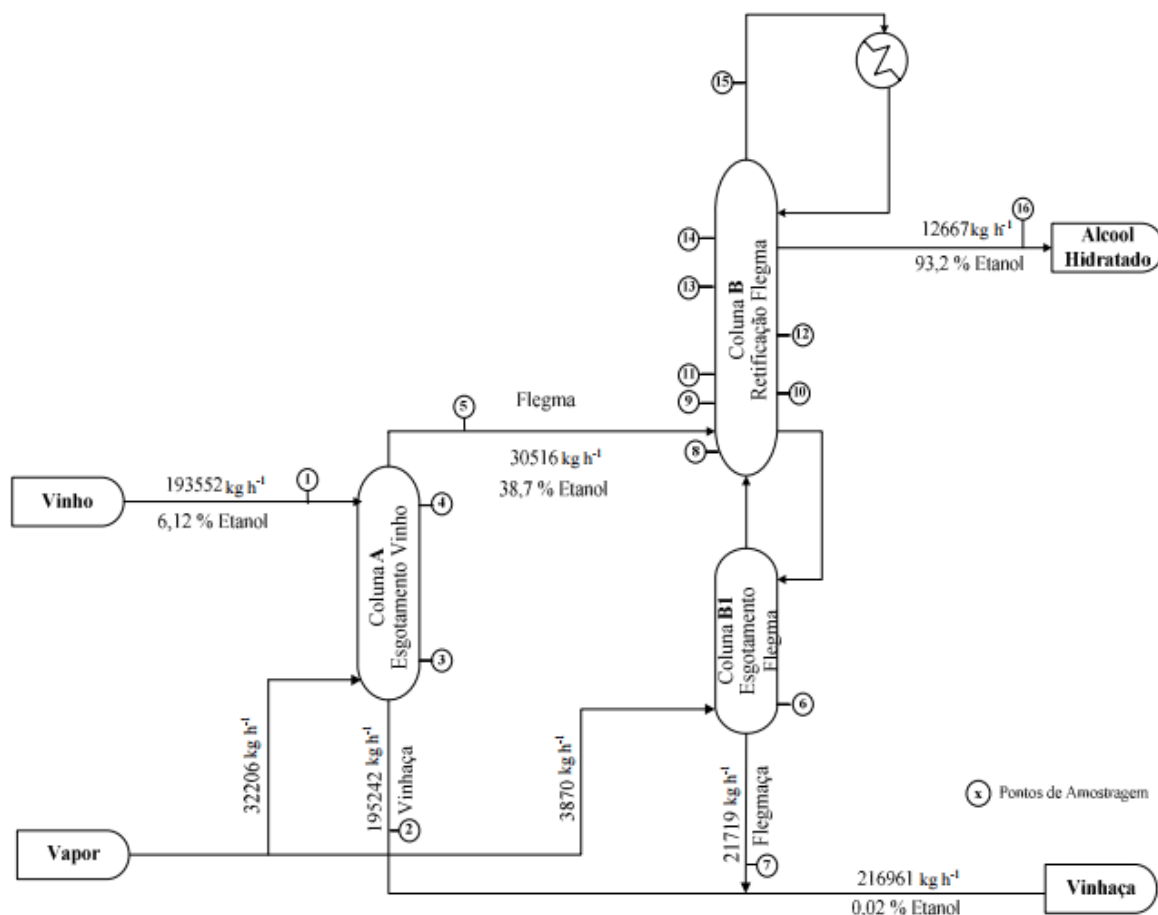
Classificação do Etanol Combustível	Teor de Etanol Mínimo (% em massa)	Teor de Água Máximo (% em massa)
EAC	99,3 (mínimo)	0,7%
EHC	92,5 a 94,6	7,5%
EHCP	95,5 a 96,5	4,5%

Fonte: Adaptado de Resolução ANP N° 19, DE 15.4.2015

O processo de purificação do etanol produzido a partir da fermentação da cana de açúcar é ilustrado na Figura 1, onde o vinho obtido da fermentação com uma porcentagem de álcool etílico de 4 a 8% em massa (PAYNE, 1976). No processo analisado por Marquini et al (2007) este vinho com 6,12% de etanol alimenta a Coluna A em seu topo. A Coluna A dispõe de 22 estágios reais, opera a 112°C e uma pressão manométrica de 57369 Pa, sendo alimentada também por vapor d'água saturado a 166713 Pa. Praticamente todo o etanol é arrastado pelo vapor, formando o produto de topo, o flegma, uma solução alcoólica com concentração de 35 a 45% de etanol. O produto de base da Coluna A é a vinhaça, contendo 0,02% em massa de etanol. O flegma segue para as colunas B e B1. A Coluna B, ou Coluna de Retificação de Flegma, é alimentada pelo flegma em sua base e opera a uma pressão manométrica de 38932 Pa, a 91°C e dispendo de 45 estágios reais. O álcool hidratado, contendo 92,2% de etanol, é extraído no penúltimo estágio sendo condensado e armazenado e todo o produto de topo da coluna é condensado e retorna a coluna. O produto de base líquido desta coluna alimenta a Coluna B1, ou Coluna de Esgotamento de Flegma, a qual possui 18 estágios práticos e opera a uma pressão manométrica de 46974 Pa e uma temperatura de 109°C, sendo aquecida por vapor saturado a 166713 Pa assim como a Coluna A. O produto de topo da Coluna B1, que é constituído de vapor enriquecido com etanol, retorna para a Coluna B, e o produto de base da Coluna B1, a Flegmaça, que contém 0,02% de etanol em massa, é destinado a corrente final de vinhaça da unidade produtora. [6].

As informações sobre as pressões e concentrações das colunas e correntes foram tiradas dos pontos de coleta representados pelas numerações na **Figura 1**.

Figura 1. Processo Tradicional de Obtenção de Etanol Hidratado



Fonte: MARQUINI, 2007.

Um dos aspectos que podem ser abordados na produção de etanol é o consumo energético da planta industrial, visto que as usinas de cana-de-açúcar atualmente são cada vez mais empresas produtoras de energia, com viés diversificador. Um dos principais gargalos energéticos está centrado no processo de destilação, um grande consumidor de energia (MARQUINI, et al., 2003). Com o intuito de remover o ponto de azeotropia entre a água e o etanol e consequentemente diminuir a energia requerida para o processo de purificação de etanol, a inserção de uma operação de extração foi estudada neste trabalho.

2. REFERENCIAL TEÓRICO

2.1. DESTILAÇÃO

A destilação é um processo físico-químico de separação de misturas líquidas homogêneas baseado na volatilidade relativa entre os seus componentes.[7]. A volatilidade relativa pode ser definida pela relação demonstrada na equação (1). Em que x é a fração mássica ou molar no estado líquido, y é a fração mássica ou molar no estado gasoso e os sub-índices se referem as espécies químicas presentes no sistema.[8].

$$\alpha_{12} = \frac{y_1/x_1}{y_2/x_2} \quad (1)$$

De acordo com McCabe et al (1993), a destilação pode ser realizada por dois métodos distintos. O primeiro método é baseado na produção de vapor aquecendo a mistura líquida a ser separada e condensando o vapor produzido sem que nenhum líquido produzido retorne a mistura aquecida, sem nenhum refluxo (flash líquido-vapor). O segundo método é permitindo que parte do líquido condensado retorne a mistura original sob condições em que o condensado entre em contato com o vapor que segue para o destilador. Ambos os processos podem ser processos contínuos ou em batelada.[7].

2.2. EXTRAÇÃO LÍQUIDO-LÍQUIDO

A Extração Líquido-Líquido é uma operação de separação que se baseia na diferença de solubilidade de um composto de interesse entre diferentes solventes imiscíveis entre si.[9]. Quando a destilação é ineficiente ou muito difícil, a extração líquido-líquido é uma alternativa a se considerar. Misturas com substâncias cujos pontos de ebulição sejam próximos, ou substâncias instáveis no seu ponto de ebulição, mesmo com o emprego do vácuo, talvez possam ser separadas de suas impurezas por uma extração que utilizam diferentes produtos químicos ao invés de vapor a diferentes pressões.[7].

2.3. MODELAGEM TERMODINÂMICA

A termodinâmica do equilíbrio de fases fornece equações que relacionam aquelas propriedades físico-químicas às composições das fases, à temperatura e à pressão, como os modelos NRTL, UNIQUAC e VAN LAAR para o cálculo de coeficientes de atividade (REID, 1987). Este tipo de modelagem é muito útil para auxiliar na otimização e simulação de processos de separação físico-químicas como destilação, extração líquido-líquido ou extração supercrítica.[10].

2.3.1. UNIFAC

O método UNIFAC para a estimativa de coeficientes de atividade depende do conceito de que uma mistura líquida pode ser considerada uma solução das unidades estruturais (subgrupos) a partir das quais as moléculas são formadas ao invés de uma solução das próprias moléculas (SMITH, 2007).

No método UNIFAC, uma molécula pode ser construída por um conjunto de um ou mais subgrupos, sendo o conjunto correto o composto pelo menor número de subgrupos. A grande vantagem deste método é que um número relativamente pequeno de subgrupos combinam-se para formar uma grande quantidade de moléculas.[8].

Cada subgrupo é identificado por um número k e as suas propriedades são o volume relativo R_k e a área superficial relativa Q_k . Neste método considera-se além das propriedades R_k e Q_k as interações entre os subgrupos para a determinação dos coeficientes de atividade. Relacionam-se subgrupos similares a um grupo principal, consideram-se idênticos em relação às interações entre grupos todos os subgrupos, logo os parâmetros que caracterizam interações entre grupos são identificados com pares dos grupos principais[8]. Os grupos, os subgrupos e as suas propriedades podem ser demonstrados na **Tabela 2**. [11].

Tabela 2. Parâmetros UNIFAC-ELV de Subgrupos.

Grupo principal	Subgrupo	k	Rk	Qk
CH2	CH3	1	0,9011	0,848
	CH2	2	0,6744	0,540
	CH	3	0,4469	0,228
	C	4	0,2195	0,000
ACH	ACH	10	0,5313	0,400
AC = Carbono Aromático				
ACCH2	ACCH3	12	1,2363	0,968
	ACCH2	13	1,0396	0,660
OH	OH	15	1,0000	1,200
H2O	H2O	17	0,9200	1,400
CH2CO	CH3CO	19	1,6724	1,488
	CH2CO	20	1,4457	1,180
CH2O	CH3O	25	1,1450	1,088
	CH2O	26	0,9183	0,780
	CH-O	27	0,6908	0,468
	CH3NH	32	1,4337	1,244
CNH	CH2NH	33	1,2070	0,936
	CHNH	34	0,9795	0,624
CCN	CH3CN	41	1,8701	1,724
	CH2CN	42	1,6434	1,416

Fonte: HANSEN, 1991.

O método UNIFAC é baseado no método UNIQUAC, o qual descreve os coeficientes de atividade de acordo com a equação (2).

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^c + \ln \gamma_i^R$$

(2)

As equações matemáticas que descrevem o método UNIFAC estão presentes no **Apêndice**.

2.4. SIMULAÇÃO DE PROCESSOS QUÍMICOS

A partir de um extenso banco de dados de ferramentas, simuladores de processos químicos permitem estimar propriedades físicas e químicas de misturas e prever o comportamento de um processo para um projeto ou ampliação de escala.[5].

Devido à grande complexidade, a maioria dos problemas reais demandam esforço computacional na sua solução. Um simulador de processos comerciais como o ASPEN, o CHEMCAD ou o HYSYS pode disponibilizar procedimentos para a análise de processos químicos.[11].

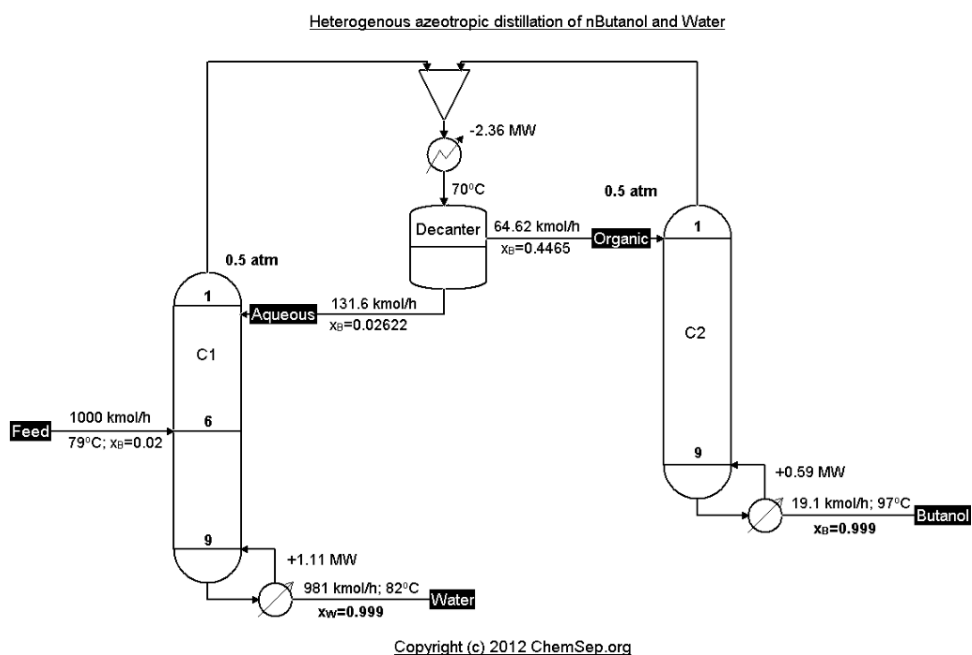
O uso dos simuladores comerciais está limitado às restrições impostas pelos seus desenvolvedores e aos seus custos. Uma alternativa além do domínio de

programação por parte de alunos e pesquisadores é a utilização de softwares livres como o COCO Simulator, o DWSIM e o EMSO.[11].

2.4.1. COCO SIMULATOR

A confiabilidade do COCO Simulator pôde ser verificada mediante comparação de simulações desenvolvidas pelo software disponíveis no próprio site da organização desenvolvedora do software. Por exemplo, a descrição do processo de destilação do sistema água e butanol utilizando o equilíbrio líquido-líquido como forma de quebrar a azeotropia líquido-vapor. Este processo foi simulado adaptando o processo descrito por Luyben et al.(2011, p. 1427-1263). O fluxograma do processo é ilustrado na **Figura 2**. O processo simulado no COCO Simulator apresentou resultados compatíveis com o processo original.[12][13].

Figura 2. Processo de Destilação do Sistema Água-Butanol.



Fonte: ChemSep.org

Neste processo, butanol e água alimentam a primeira coluna de destilação (C1) tendo como produto de base água pura. O produto de topo segue para um decantador que o separa entre uma fase orgânica e uma fase aquosa. A fase aquosa é retornada para a coluna C1 e a fase orgânica segue para uma segunda coluna de destilação (C2), na qual o seu produto de base é o butanol puro e o seu produto de topo também é encaminhado para o decantador.

3. OBJETIVO

Simular uma sistema de purificação de etanol utilizando a extração líquido-líquido como pré-etapa da destilação e comparar ao processo de separação tradicional (destilação).

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Foram utilizados para este trabalho os simuladores COCO Simulator versão 3.4 e ChemSep “Lite” versão 8.2. Além de softwares de planilhas eletrônicas como o Microsoft Excel. Para a simulação dos processos escolheu-se o modelo termodinâmico UNIFAC devido a limitação de parâmetros de processos disponíveis no COCO Simulator. Há no banco de dados do simulador dados sobre o interação água-etanol e água-butanol, porém não há para o sistema etanol-butanol. O UNIFAC é um modelo disponível pelo simulador sem limitações de dados para este trabalho. O processo tradicional de purificação do etanol teve como base o processo ilustrado na **Figura 1** de Marquini et al. Considerou-se uma vazão de 1,93.105 kg/h de vinho, sendo este simplificado para uma mistura de etanol e água contendo 0,9388 e 0,0612 em fração mássica respectivamente. Para o processo tradicional também foi considerada uma integração energética para melhor aproveitamento das energias do processo. As especificações das colunas simuladas no processo tradicional estão descritas na **Tabela 3**.

Tabela 3. Especificações das Colunas A, B e B1.

	Estágios	Alimentação	Razão de Refluxo	Fração de Recuperação*	Pressão (Bar)	
					Topo	Base
Coluna A	22	1 e 2	-	-	1,59	1,67
Coluna B	45	45	5	-	1,40	1,48
Coluna B1	18	1 e 18	-	-	1,48	1,67

*A grandeza *Fração de recuperação* é informada pelo Simulador como *Fraction of Combined Feeds Recovered* e é definida como a fração da corrente de alimentação que é almejada como produto principal. [16]

Fonte: O Autor.

O processo de extração líquido-líquido proposto também baseou-se no trabalho de Marquini et al utilizando a mesma vazão mássica de alimentação de vinho do processo tradicional e também considerando o vinho como uma mistura de etanol e água com as mesmas frações mássicas utilizadas no processo tradicional.

O solvente escolhido para este trabalho foi o butanol por ser um componente presente no óleo fúsel, o que minimizaria as perdas de solvente durante a operação já que os vestígios de butanol perdidos poderiam ser recuperados do próprio óleo fúsel. Dos álcoois de cadeia curta e intermediária e presentes no banco de dados do Coco Simulator foi

o que apresentou melhores resultados em simulações de testes de extração. Das outras possibilidades de solventes cujo emprego foi pensado haveria a possibilidade de problemas para a separação, portanto o Butanol também apresentou melhor balanço, apesar da sua solubilidade em água.

As especificações das colunas simuladas no processo com a extração líquido-líquido estão descritas na **Tabela 4**.

Tabela 4. Especificações do Extrator e das Colunas de Destilação

	Estágios	Alimentação	Razão de Refluxo	Fração de Recuperação*	Pressão (Bar)	
					Topo	Base
Extrator	8	1 e 8	-	-	1,01	1,01
Destilador 1	30	9	5,00000	0,85000	1,78	1,87
Destilador 2	16	11	4,84500	0,37500	1,78	1,83
Rec Solvente	8	4	4,42175	0,90000	1,18	1,20

*A grandeza *Fração de recuperação* é informada pelo Simulador como *Fraction of Combined Feeds Recovered* e é definida como a fração da corrente de alimentação que é almejada como produto principal. [16]

Fonte: O Autor.

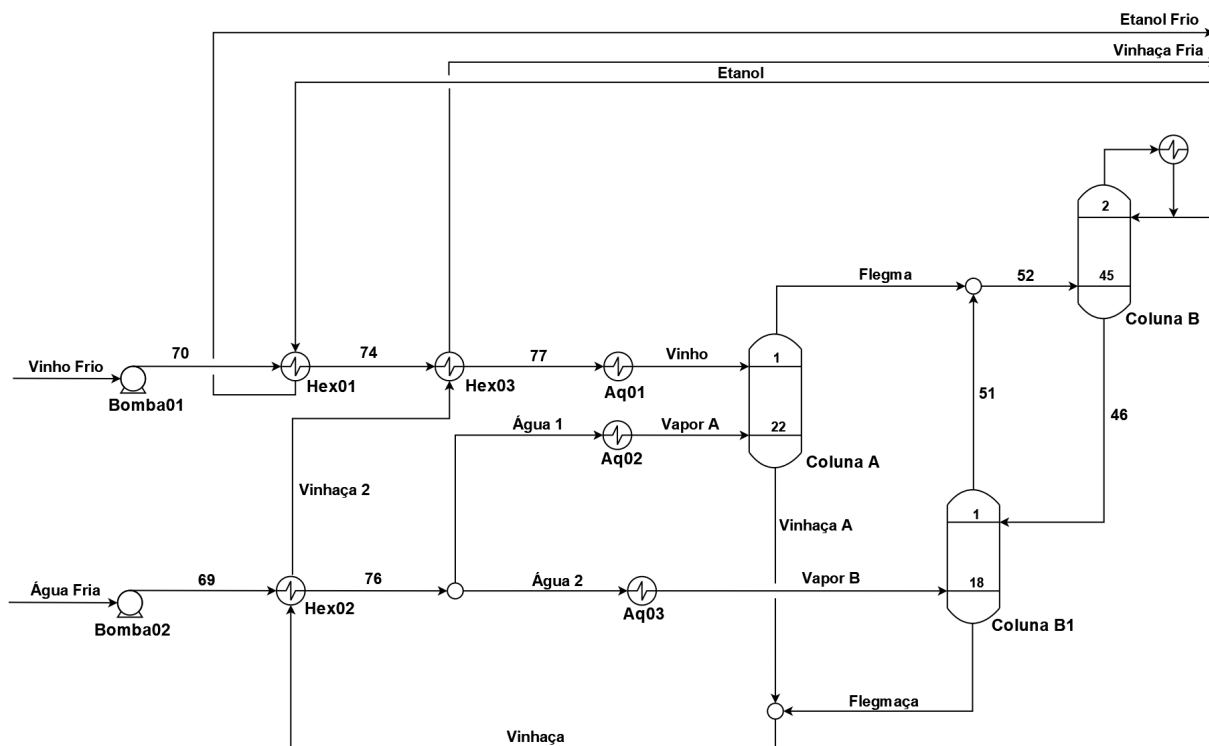
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1. SIMULAÇÕES OBTIDAS

5.1.1. PLANTA TRADICIONAL PARA OBTENÇÃO DE ETANOL ANIDRO.

O seguinte fluxograma de processos ilustrado na **Figura 3** foi desenvolvido utilizando os dados do artigo Simulação e Análise de um Sistema Industrial de Colunas de Destilação de Etanol. por Marquini et al. (2007). Sendo o processo simulado na Figura 3 baseado no processo ilustrado na **Figura 1**, porém com uma integração energética.

Figura 3. Processo Tradicional Simulado no Coco Simulator.



Fonte: O Autor.

Neste processo o vinho segue simplesmente para um sistema de 3 colunas de destilação, as quais foram simuladas com os parâmetros indicados na **Tabela 3**.

A planta foi obtida definindo o modelo termodinâmico com o modelo UNIFAC e apenas considerando a presença das substâncias água e etanol. Os detalhes das correntes podem ser verificados na **Tabela 5**. As correntes de energia do processo são detalhadas na **Tabela 6**.

Tabela 5. Propriedades das Correntes do Processo Tradicional.

Corrente	Pressão (Pa)	Temperatura (°C)	Vazão Mássica (kg/h)	Fração Mássica de Água	Fração Mássica de Etanol
Vinho Frio	101325,00	25,00	193552,00	0.9388	0.0612
70	158694,00	25,02	193552,00	0.9388	0.0612
Vinho	158694,00	96,00	193552,00	0.9388	0.0612
Água Fria	101325,00	25,00	36076,00	1,00	0,00
69	166713,00	25,02	36076,00	1,00	0,00
Água 1	166713,00	25,02	32206,00	1,00	0,00
Água 2	166713,00	25,02	3870,00	1,00	0,00
Vapor A	166713,00	114,57	32206,00	1,00	0,00
Vapor B	166713,00	114,57	3870,00	1,00	0,00
Flegma	158694,00	107,75	33467,16	0,65	0,35
52	148299,00	107,61	37809,36	0,65	0,35
51	148299,00	106,58	4342,20	0,69	0,31
46	148299,00	104,62	25100,55	0,95	0,05
Vinhaça A	166713,00	114,57	192290,84	1,00	0,00
Flegmaça	166713,00	114,57	24628,36	1,00	0,00
Vinhaça	166713,00	114,57	216919,20	1,00	0,00
Etanol	140257,00	86,86	12708,80	0,07	0,93

Fonte: O Autor.

Tabela 6. Propriedades das Correntes de Energia do Processo Tradicional.

Corrente	Potência Térmica e Potência de Bomba (W)
B01	-3,29E+03
B02	-6,85E+02
Aq01	1,04E+06
Aq02	-1,99E+07
Aq03	-2,39E+06
CondB	1,85E+07

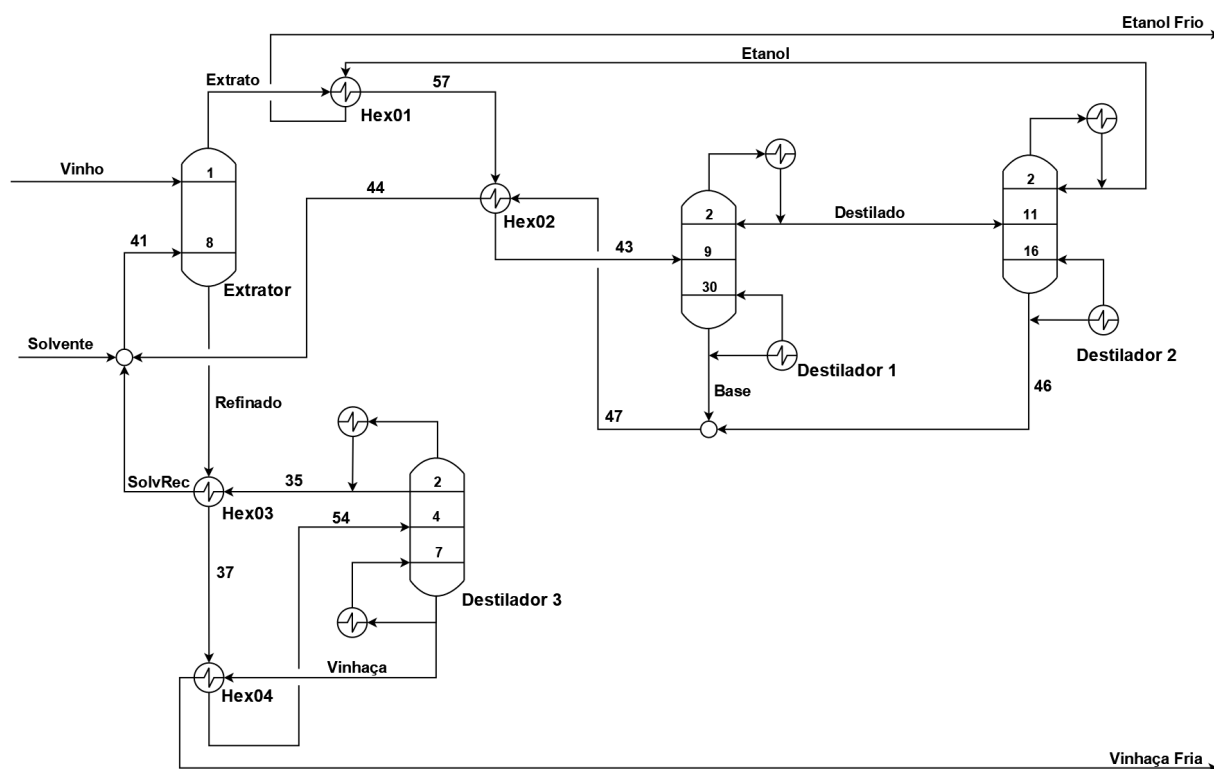
Fonte: Os Autor.

Percebe-se que a simulação da planta obteve êxito em reproduzir os resultados obtidos por Marquini e al. (2007), o que além de demonstrar a confiabilidade do Coco Simulator também valida o modelo termodinâmico escolhido para o estudo.

5.2.2. EXTRAÇÃO LÍQUIDO-LÍQUIDO

A planta desenvolvida está ilustrada na **Figura 4**. Nesta proposta de processo há a inserção de uma coluna de um extrator onde o vinho é misturado a um solvente através de uma corrente de alimentação e de um sistema de recuperação de solvente. A fase extrato, rica em butanol e etanol, segue para destilação onde estes compostos são separados e obtendo-se o produto de interesse, o etanol, e recuperando-se o solvente utilizado.

Figura 4. Processo de obtenção de etanol com a extração líquido-líquido.



Fonte: O Autor.

A fase refinada, a qual é rica em água e com traços dos outros dois álcoois, segue para uma coluna de destilação para recuperação do butanol e do etanol e também para a purificação da vinhaça, que é o efluente deste tipo de processo. Os dados das correntes das plantas podem ser conferidos na **Tabela 7** e os dados das potências térmicas necessárias para a operação dos condensadores e refeedores do processo na **Tabela 8**.

Tabela 7. Propriedades das Correntes Com a Extração Líquido-Líquido.

Corrente	Pressão (Pa)	Temperatura (°C)	Vazão Mássica (kg/h)	Fração Mássica de Água	Fração Mássica de Etanol	Fração Mássica Butanol
Vinho	101325,00	25,00	193552	0,9388	0,0612	0
Solvente	101325,00	25,00	0,0186	0	0	1
Extrato	101325,00	25,00	129471,35	0,27	0,10	0,62
Refinado	101325,00	24,99	216484,14	0,90	0,02	0,08
43	101325,00	90,52	129471,35	0,27	0,10	0,62
Destilado	177700,00	95,84	17669,20	0,22	0,67	0,10
46	182740,00	108,59	4801,41	0,61	0,01	0,38
Base	187444,00	109,49	111802,70	0,28	0,01	0,71
47	182740,00	108,73	116604,11	0,30	0,01	0,69
44	182740,00	25,00	116604,11	0,30	0,01	0,69
41	101325,00	24,98	152402,90	0,32	0,04	0,64
SolvRec	117700,00	24,99	35798,77	0,39	0,14	0,47
35	117700,00	93,53	35798,77	0,39	0,14	0,47
37	101325,00	34,99	216484,14	0,90	0,02	0,08
54	101325,00	92,94	216484,14	0,90	0,02	0,08
Vinhaça	119716,00	104,73	180685,32	1,00	3,18527E-06	2,3473E-06
Vinhaça Fria	119716,00	34,99	180685,32	1,00	3,18527E-06	2,3473E-06
Etanol	177700,00	93,36	12867,78	0,08	0,92048945	4,114E-05

Fonte: O Autor.

Tabela 8. Propriedades das Potências Térmicas com a Extração Líquido-Líquido.

Corrente	Maior Temperatura (°C)	Menor Temperatura (°C)	Fluxo de Energia (W)
48	95,42	95,42	33133565
49	109,23	109,23	-33905141
50	92,9	92,9	19540416
51	108,31	108,31	-18320178
52	93,18	93,18	69929107
53	104,57	104,57	-71833418

Fonte: O Autor.

5.3. COMPARAÇÃO ENTRE OS PROCESSOS.

O processo proposto apresenta uma necessidade de mais equipamentos, portanto mais etapas de processo, porém aplicando um balanço de energia no processo tradicional obtém-se um consumo de 2,75 megawatts, enquanto que a energia requerida para o processo com a extração líquido-líquido é de 1,28 megawatts.

6. CONCLUSÃO

De acordo com as simulações apresentadas, o processo é tecnicamente viável e comparado ao processo original descrito por Marquini et al (2007) através de um balanço das energias envolvidas apresenta uma economia energética de 53,36%. Porém para a implementação da alternativa de processo alguns estudos ainda são necessários.

6.1. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Para melhores detalhamentos para a implementação da proposta de processo alguns futuros estudos podem ser feitos, dentre eles uma Análise de Pinch Point, determinação de melhores trocas térmicas em uma integração energética mais eficiente, simulação do processo em um simulador como o Aspen Plus, propostas de instrumentação para controle e automação da planta com a possibilidade de elaboração de um P&ID, uma análise técnico-econômica e também considerar outras substâncias presentes no vinho.

Outra sugestão pertinente para possíveis trabalhos futuros seria a investigação de outros métodos de separação como adsorção, absorção ou aplicação de membranas de separação para facilitar a recuperação das substâncias envolvidas.

7. REFERÊNCIAS

- [1] OLIVEIRA, T. B. A., SELIG, P. M., BARBOSA, V. M., CAMPOS, L. M. S., BORNIA, A. C. & OLIVEIRA, M. W. 2012. **Tecnologia e custos de produção de cana-de-açúcar: um estudo de caso em uma propriedade agrícola**. Latin American Journal of Business Management, 3, 1, 150 – 1727
- [2] **Balanco Energético Nacional, Relatório Final 2020.**, disponível em <<https://www.epe.gov.br/pt/publicacoes-dados-abertos/publicacoes/balanco-energetico-nacional-2020>>. Acessado em 30 de dezembro de 2020 às 14:36.
- [3] ANTERO et al. **Balanco Energético da Produção de Etanol a Partir da Cana de Açúcar e Aspectos da Produção Brasileira Atual**, / Journal of Biotechnology and Biodiversity /v. 7n.3 (2019) 399-412
- [4] Agência Nacional do Petróleo, do Gás Natural e Biocombustíveis, **RESOLUÇÃO ANP Nº 19, DE 15.4.2015**, DOU 16.4.2015- REPUBLICADA DOU 17.4.2015- REPUBLICADA DOU 20.4.2015. Disponível em <<https://atosoficiais.com.br/anp/resolucao-n-19-2015?origin=instituicao&q=19/2015>> . Acessado dia 30 de dezembro de 2020 às 15:02.

- [5] MARQUINI, M. F.; D. C.; MEIRELLES, A. J.; DOS SANTOS, O. A. A.; JORGE. L. M. M. **Simulação e Análise de um Sistema Industrial de Colunas de Destilação de Etanol**. Acta Sci. Technol. 20, 1 (2007) 23-28.
- [6] MCCABE, W.L., SMITH, J.C., HARRIOTT, P. **Unit Operations of Chemical Engineering**. 5th edition. McGraw Hill, 1993.
- [7] SMITH, J.M. & VAN NESS, H.C. - **“Introdução à Termodinâmica da Engenharia Química”**, 7ª. edição, LTC Editora, 2007.
- [8] GEANKOPLIS, C. J. **Transport Processes and Unit Operations**. 4.ed. Prentice Hall International Editions, USA. 2003.
- [9] GOMES, D. C. A. **Modelagem Termodinâmica do Equilíbrio de Fases Entre Componentes Graxos e Dióxido de Carbono Supercrítico** / Daniela Caio André Gomes. -- Campinas, SP: [s.n], 2011.
- [10] H. K. Hansen, P. Rasmussen, Aa. Fredenslund, M. Schiller e J. Gmehling, **IEC Research**, vol. 30, pp. 2352-2355, 1991.
- [11] Perlingeiro, Carlos Augusto G. **Engenharia de processos: análise, simulação, otimização e síntese de processos químicos** / Carlos Augusto G. Perlingeiro – São Paulo: Blucher, 2005.
- [12] **ChemSep Modeling Separation Process**. <<http://www.chemsep.org/downloads/index.html>> . Acessado dia 20 de janeiro de 2021 às 16:00 horas.
- [13] OASMAA, A; KUOPPALA, E. **Solvent Fractionation Method With Brix for Rapid Characterization of Wood Fast Pyrolysis Liquids**. *Energy Fuels* 2008, 22, 6, 4245–4248, 2008.
- [14] KOOIJMAN, H.A. ; TAYLOR, R. **Chemsep User Manual**. 1998. Disponível em <<http://www.chemsep.org/downloads/docs/manual.htm>>. Acessado dia 31 de janeiro de 2021 às 16:51.

8. APÊNDICE

8.1. EQUACIONAMENTO DO MÉTODO UNIFAC

O método UNIFAC pode ser descrito da seguinte forma; ao se aplicar a relação da Energia de Gibbs em Excesso e Coeficiente de Atividade, equação (3) a equação UNIQUAC (1)

$$\ln \gamma = \left[\frac{\partial(nG^E/RT)}{\partial n_i} \right] \quad (3)$$

Chega-se então às equações (4) e (5).

$$\ln \gamma_i^C = 1 - J_i + \ln J_i - 5q_i \left(1 + \ln \frac{J_i}{L_i} - \frac{J_i}{L_i} \right) \quad (4)$$

$$\ln \gamma_i^R = q_i \left(1 - \ln S_i - \sum_j \theta_j \frac{\tau_{ij}}{S_j} \right) \quad (5)$$

E ao aplicar a teoria de grupos descrita no Referencial Teórico as expressões (4) e (5) são reescritas conforme na equação (6).

$$\ln \gamma_i^R = q_i \left[1 - \sum_k \left(\theta_k \frac{\beta_{ik}}{S_k} - e_{ki} \ln \frac{\beta_{ik}}{S_k} \right) \right] \quad (6)$$

Em que J e L ainda são fornecidas pelas equações (7) e (8) provenientes do Método UNIQUAC.

$$J_i = \frac{r_i}{\sum_j r_j x_j} \quad (7)$$

$$L_i = \frac{q_i}{\sum_j q_j x_j} \quad (8)$$

E ainda se aplicam as equações (9). (10), (11), (12). (13), (14) e (15).

$$r_i = \sum_k v_k^{(i)} R_k \quad (9)$$

$$q_i = \sum_k v_k^{(i)} Q_k \quad (10)$$

$$e_{ki} = \frac{v_k^{(i)} Q_k}{q_i}$$

$$(11)$$

$$\beta_{ik} = \sum_m e_{mi} \tau_{mk} \quad (12)$$

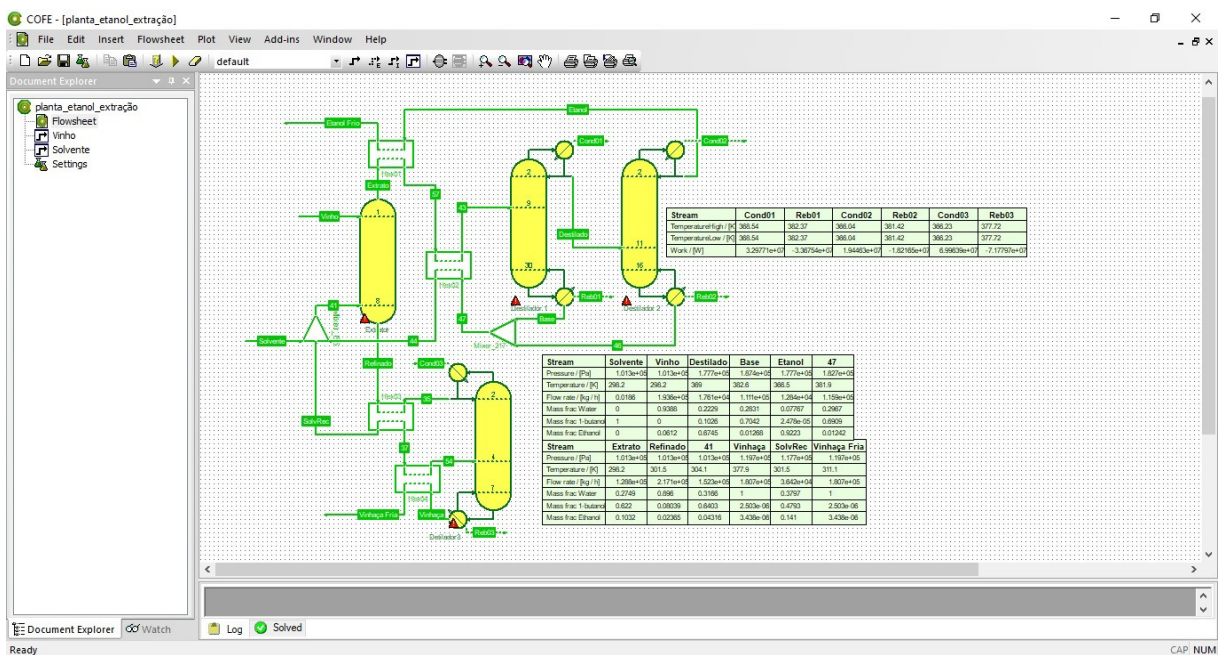
$$\theta_k = \frac{\sum_i x_i q_i e_{ki}}{\sum_j x_j q_j} \quad (13)$$

$$S_k = \sum_m \theta_m \tau_{mk} \quad (14)$$

$$\tau_{mk} = e^{\left(\frac{-a_{mk}}{T}\right)} \quad (15)$$

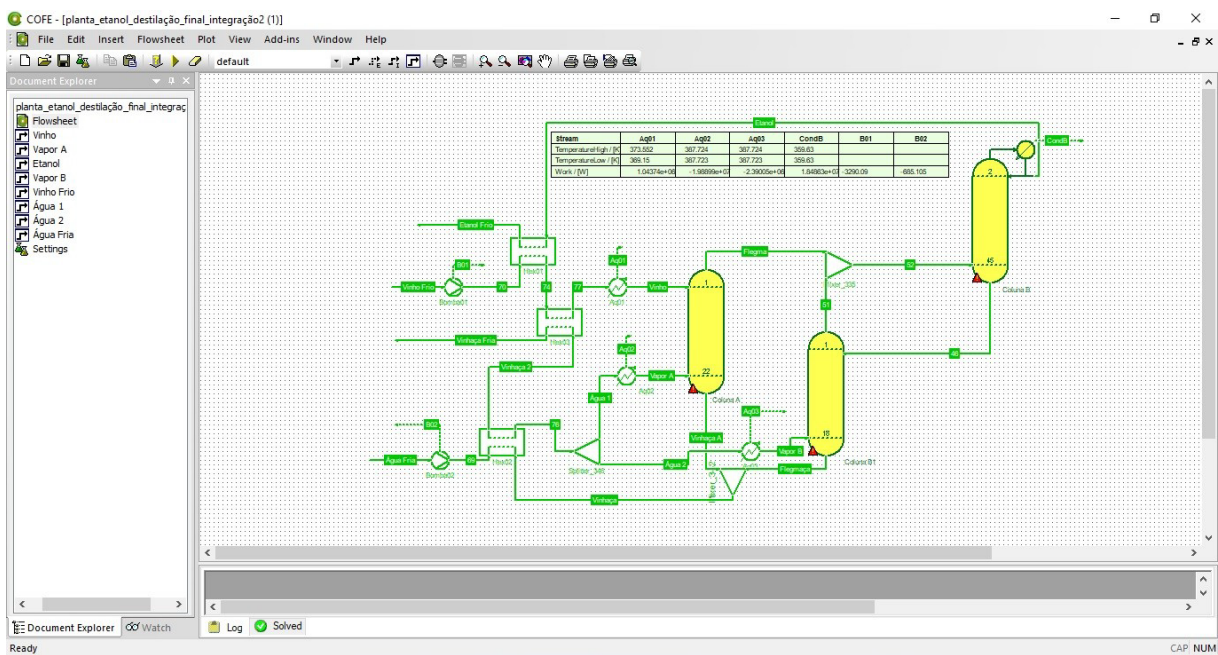
8.2. SIMULAÇÕES NA TELA DO SOFTWARE

Figura 5. Planta de Extração Líquido-Líquido Simulada no COCO Simulator.



Fonte: O Autor.

Figura 6. Planta de Destilação Tradicional Simulada no COCO Simulator.



Fonte: O Autor.