

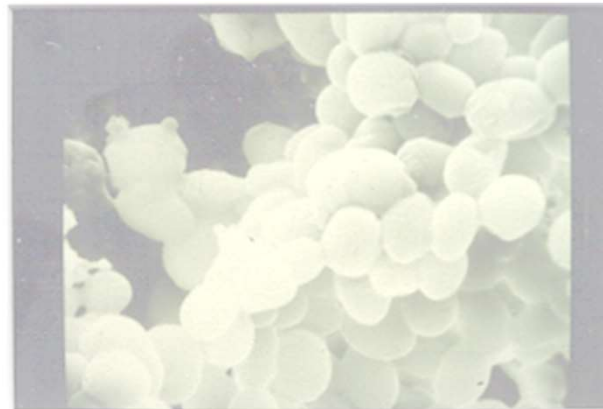
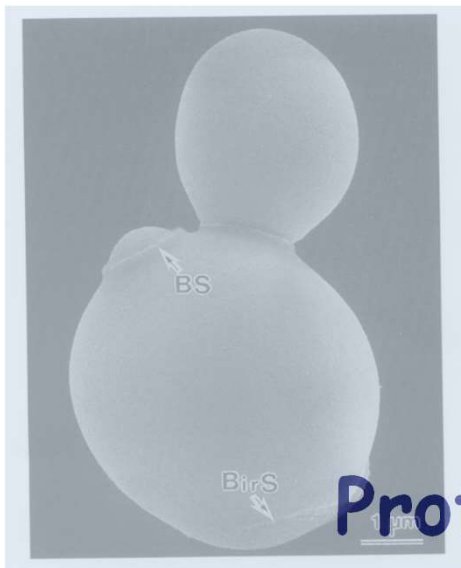


Universidade de São Paulo – USP

*Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz” – Esalq
Departamento de Agroindústria, Alimentos e Nutrição - LAN*

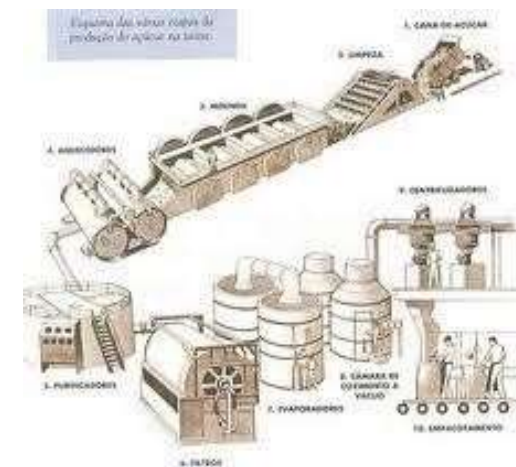
LAN 0300 – AÇÚCAR, FERMENTAÇÕES E BEBIDAS

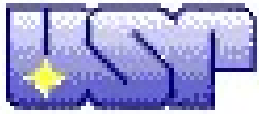
Produção de etanol



Prof. Antonio Sampaio Baptista

- 1 - Introdução
- 2 - Destilação, retificação e desidratação
- 3- Tipos de etanol
- 4 - Resíduos e subprodutos
- 5 - Considerações finais





7 – Destilação, retificação e desidratação



7.1 Considerações gerais

Vinho
(natureza)

líquida

Etanol - 7 a 15 % (v)

Água

outras substâncias (ácidos succínico e acético, glicerina, furfural, álcoois homólogos superiores - amílico, isoamílico, propílico, isopropílico, butílico, aldeido acético, acetato de etila, etc.)

sólida

a) suspensão:

células de leveduras, bactérias

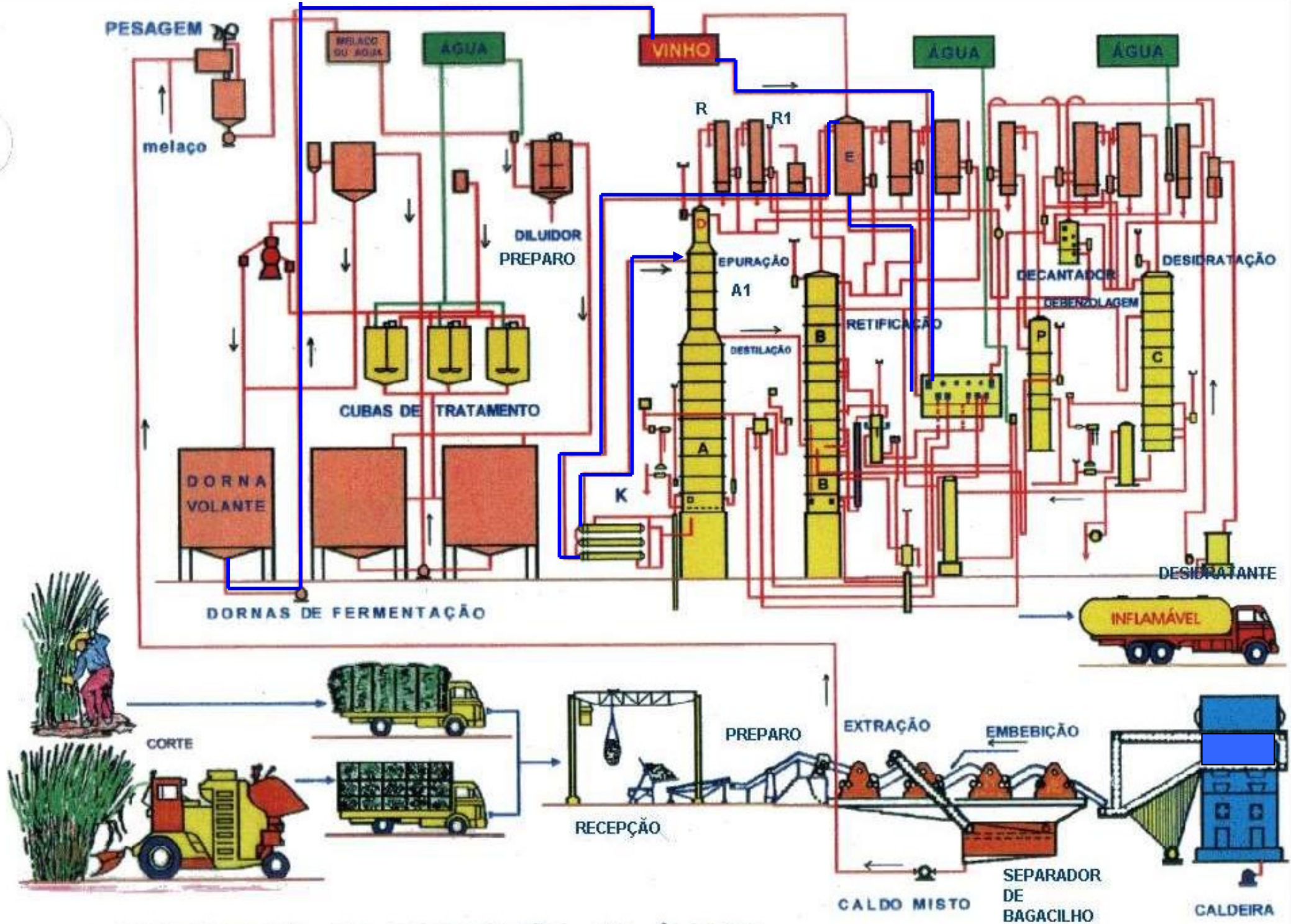
substâncias não solúveis (bagacilho, etc).

b) solução:

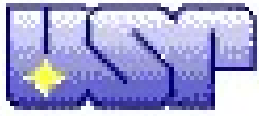
açúcares não fermentados, substâncias infermentescíveis, matérias insolúveis, sais minerais, etc.

gasosa

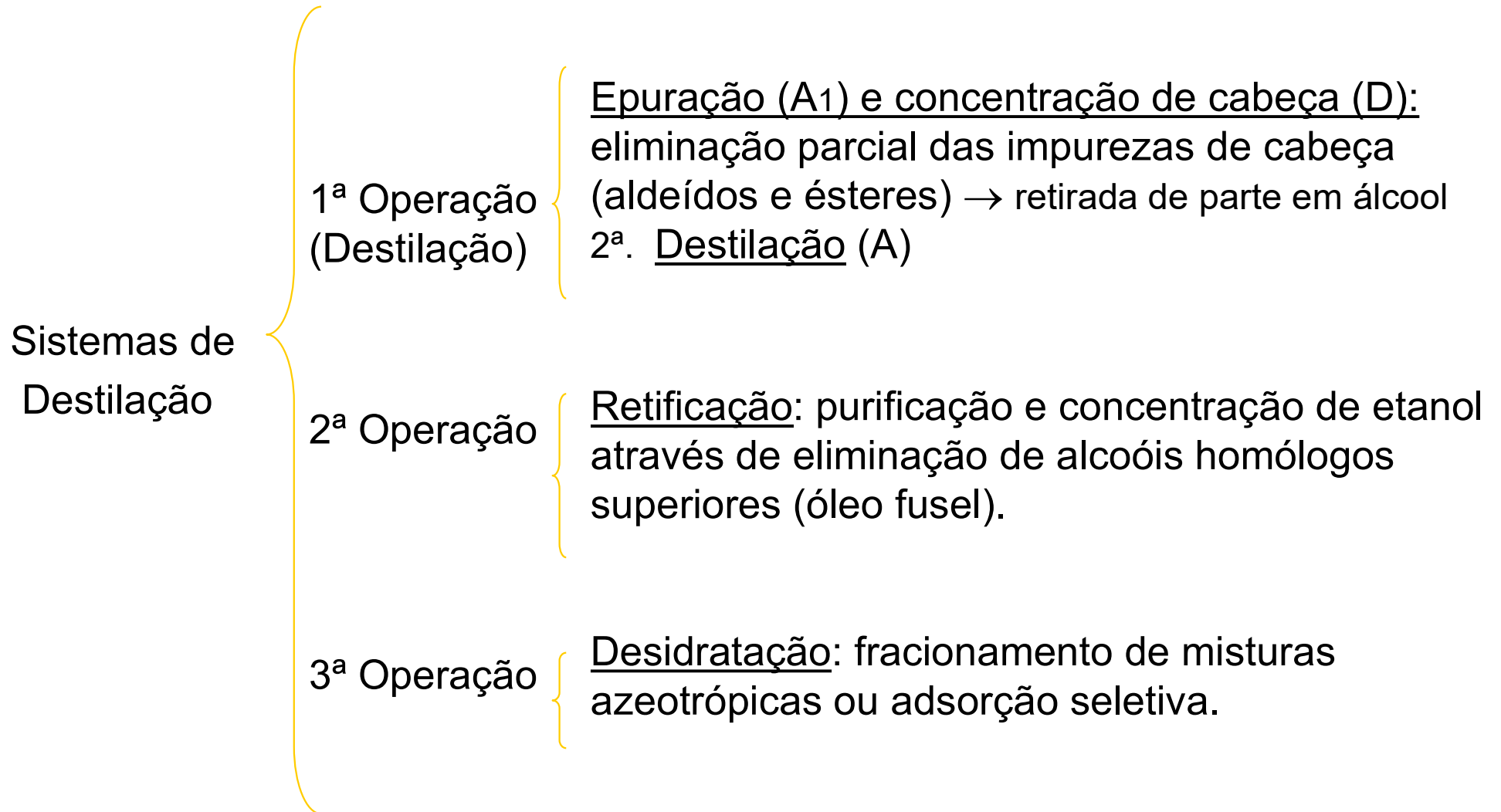
CO₂



FLUXOGRAMA DA FABRICAÇÃO DO ALCÓOL



Fases da destilação do vinho



Principais Compostos envolvidos na Destilação Alcóolica

Classe Química	Composto	Peso Molecular (kg/kmol)	T_{Ebulição} (°C)	P_{Vapor,100 c} (mmHg)
Água	Água	18,02	100	760
Alcoois	Metanol	32,04	64,7	2610
	Etanol	46,07	78,4	1694
	Propanol	60,10	97,2	846
	Isopropanol	60,10	82,4	1482
	Butanol	74,12	117,5	389
	Isobutanol	74,12	107,7	565
	Amílico	88,15	137,9	185
	Isoamílico	88,15	130,9	237



Principais Compostos envolvidos na Destilação Alcóolica

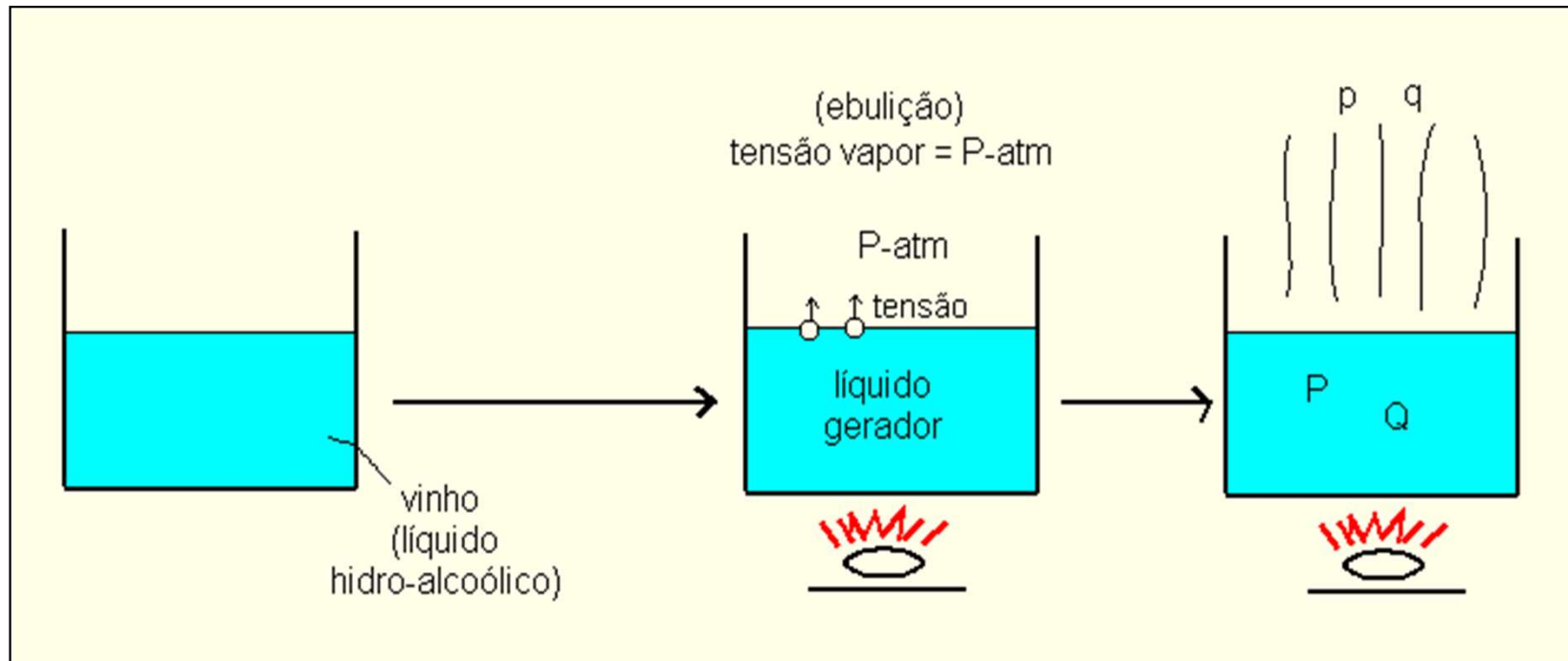
Classe Química	Composto	Peso Molecular (Kg/Kmol)	T_{Ebulição} (°C)	P_{Vapor,100 C} (mmHg)
Aldeídos	Acetaldeído	44,05	20,8	7047
	butiraldeído	72,11	74,9	1539
	Crotonaldeído	70,09	104,6	-
Ácidos	Acético	60,05	118,1	427
	Propiônico	74,08	140,9	182
	caprílico	144,21	236,9	1,7
Cetona	Acetona	58,08	56,2	2806

Principais Compostos envolvidos na Destilação Alcóolica

Classe Química	Composto	Peso Molecular (Kg/Kmol)	T_{Ebulição} (°C)	P_{Vapor,100 C} (mmHg)
Ésteres	Acetato de Etila	88,11	77,1	1533
	Caprilato de Etila	172,26	207,1	-
Éter	Acetal	118,17	102,9	-
Hidro-carboneto	Cicloexano	84,16		1303
Diol	Mono Etileno Glico (MEG)	62,07	197,4	16

1. DESTILAÇÃO

1.1. CONSIDERAÇÕES TÉORICAS



$$\frac{P}{Q} < \frac{p}{q} \text{ , onde:}$$

P = quantidade de álcool (vinho)

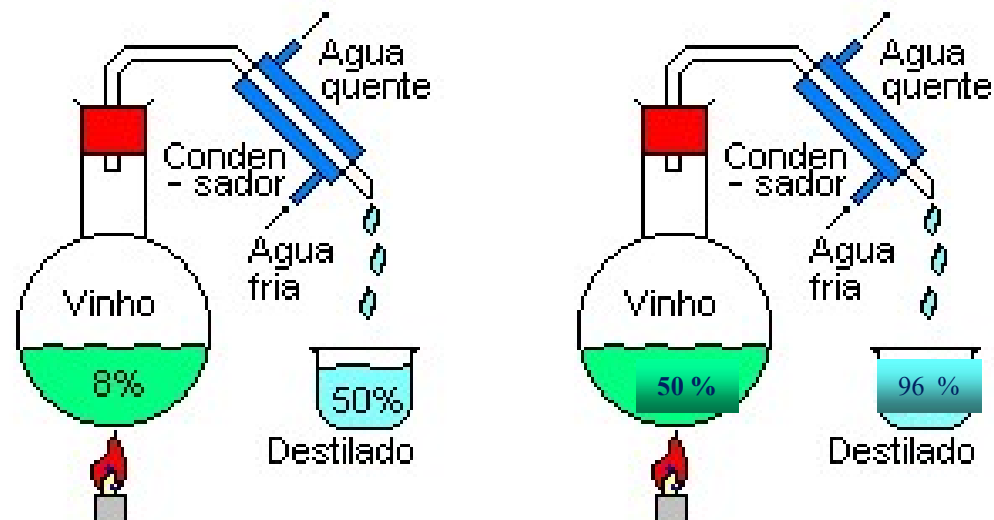
Q = quantidade de água (vinho)

p = quantidade de álcool (destilado)

q = quantidade de água (destilado)

Se fervemos uma solução alcoólica [por exemplo, vinho], os vapores liberados terão um teor alcoólico maior do que o vinho.

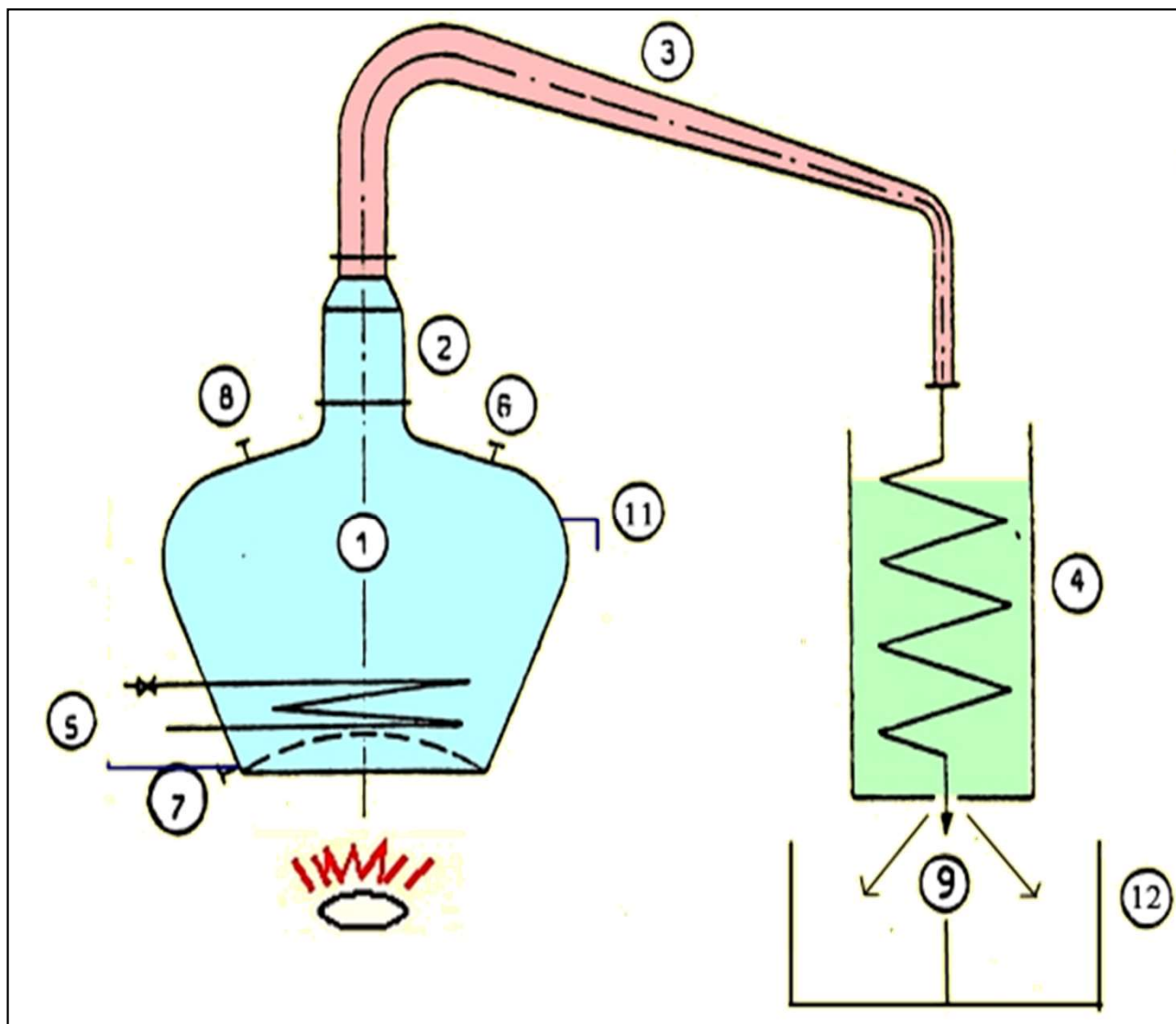
Exemplo: Se fervemos um líquido com 8% de álcool, os vapores terão em torno de 50% de álcool. Se agora condensamos estes vapores teremos um líquido com 50% de álcool.



(a) Destilação Intermitente Simples

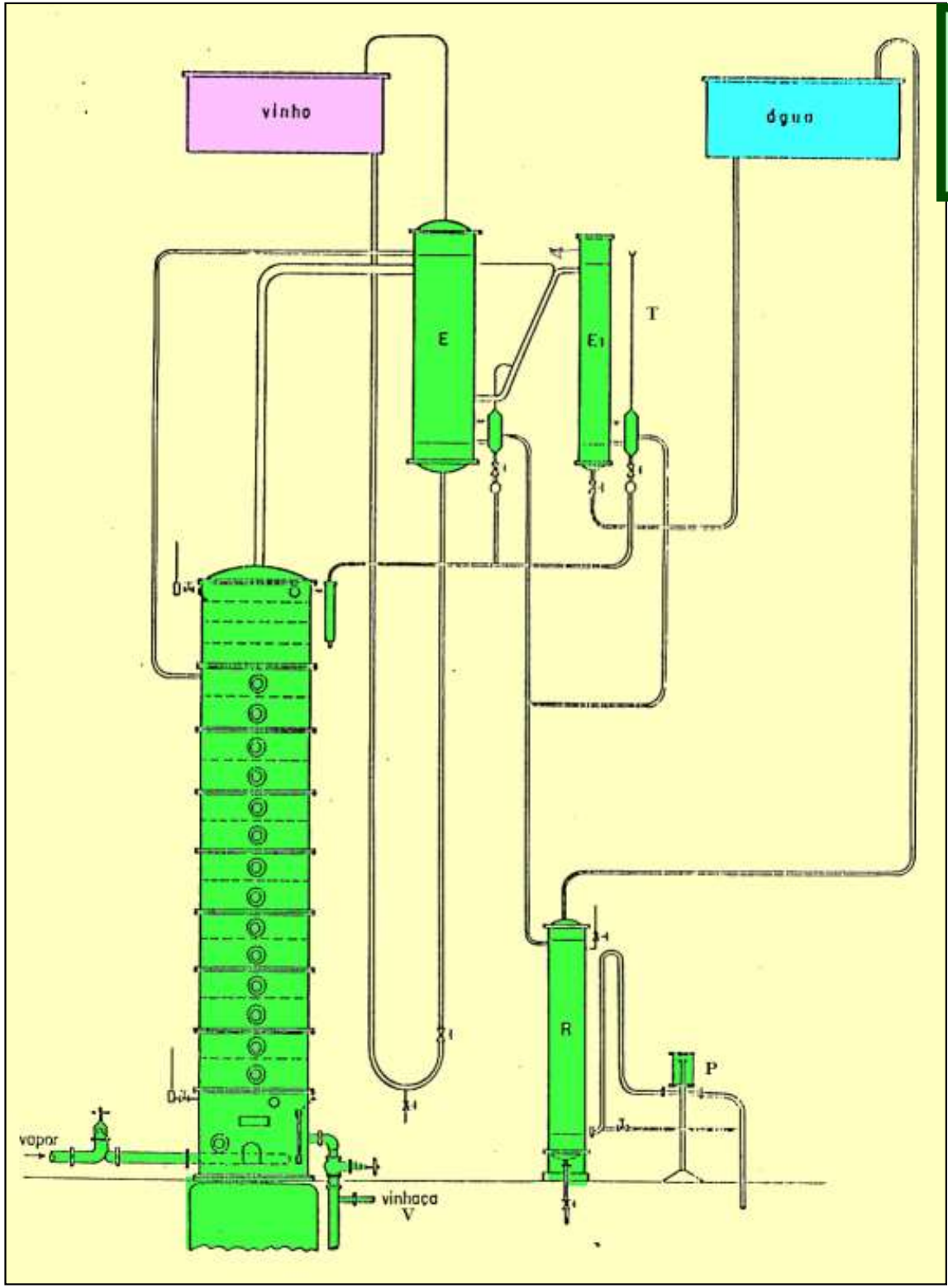
a1) Alambique simples

1. Cucurbita ou Caldeira
2. Capitel, Domo ou Elmo
3. Alonga ou Tubo de Condensação
4. Resfriador
5. Tubulação de vapor
6. Entrada de vinho
7. Descarga de vinhaça
8. Válvula igualadora das pressões
9. Canalização de destilados
11. Ladrão
12. Caixa receptora



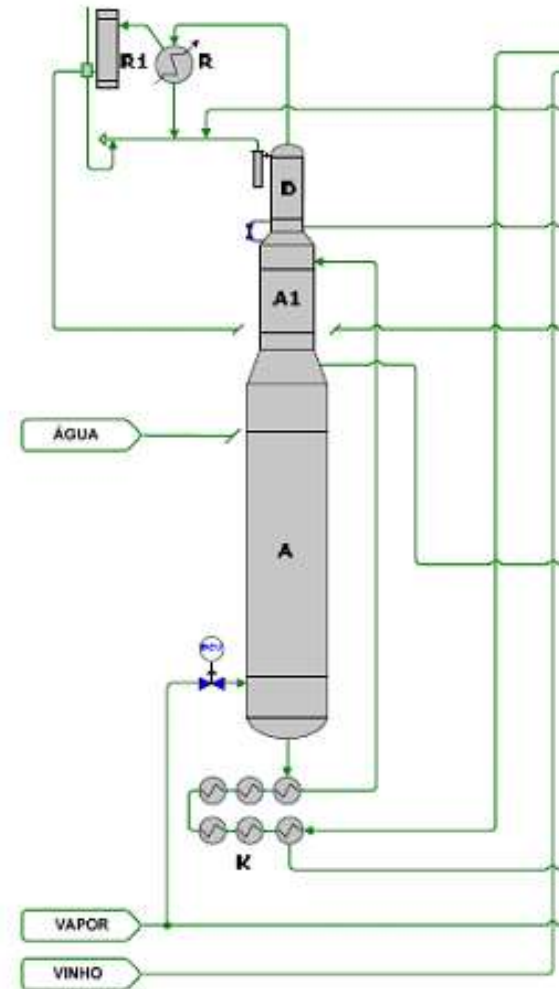
funcionamento

- A - Coluna de destilação
- E - Aquecedor de vinho
- E1 - Condensador auxiliar
- R - Resfriadeira
- T - Trombeta
- P - Proveta
- V - Vinhaça



(b) Destilação fracionada

b1) Conjunto de destilação



(b) Destilação Sistemática

b1) Conjunto de destilação

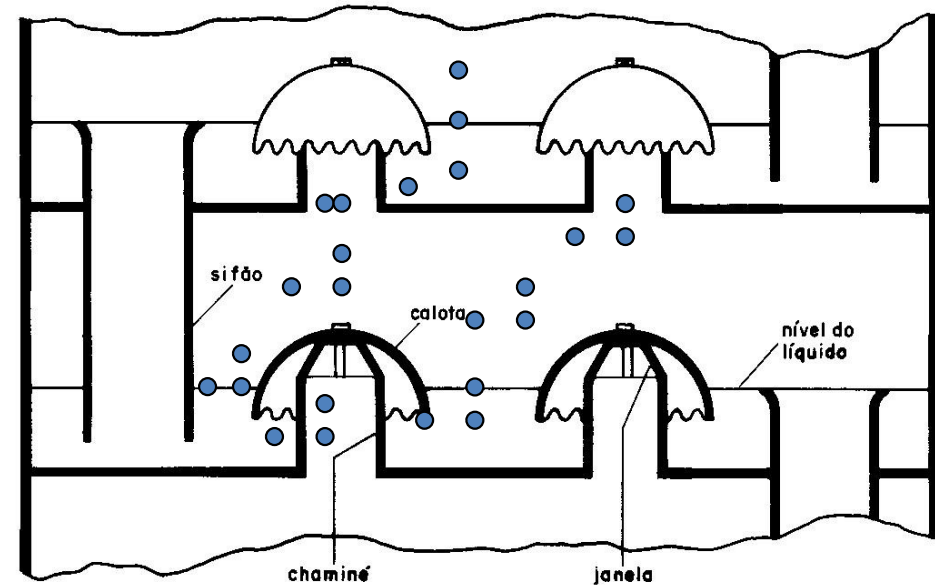
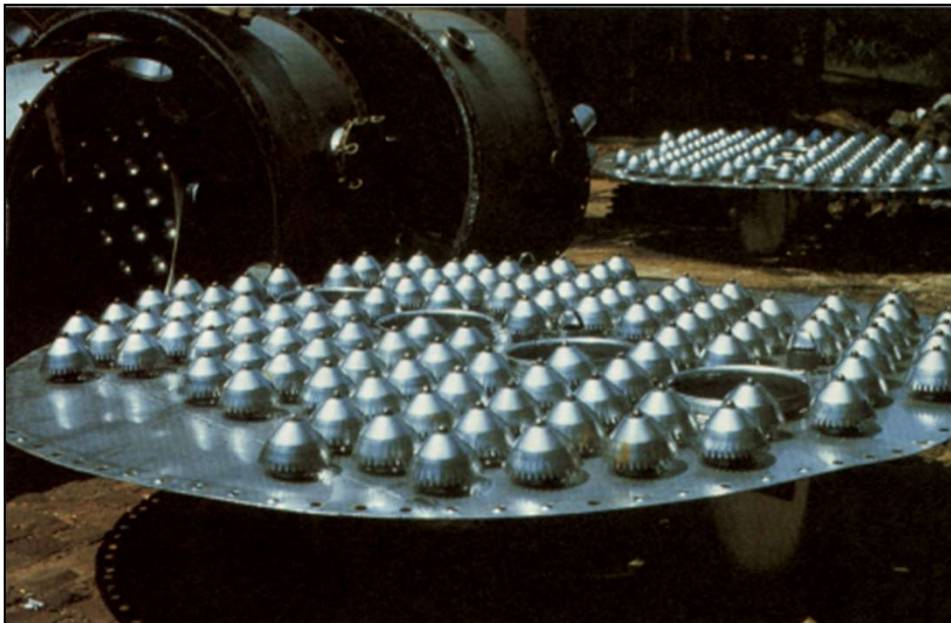


Figura – Esquema de uma bandeja de destilação calotada



LÍQUIDOS				VAPORES	
Álcool em Peso d	Grau GL	Temperatura de Ebulição	Peso Específico a 15° C	Álcool em Peso d	Grau GL
0,001	0,0012	—	—	—	—
0,01	0,0125	—	—	0,11	0,1375
0,05	0,0625	—	—	0,55	0,69
0,10	0,125	—	—	1,1	1,375
0,40	0,5	99,48	0,9992	4,52	5,65
0,50	0,625	99,36	0,999	5,7	7,1
1	1,25	98,78	0,998	10,5	13
1,5	1,875	98,2	0,9972	14,75	18,16
2	2,5	97,78	0,9963	18,5	22,65
2,5	3,125	97,35	0,9954	22,5	27,43
3	3,75	96,88	0,9946	26,3	31,88
3,5	4,375	96,4	0,9937	28,5	34,43
4	5	95,8	0,9928	31,2	37,53
4,5	5,625	95,4	0,9921	33,5	40,12
5	6,25	95	0,9913	36	42,91
5,5	6,9	94,63	0,9905	38	45,11
6	7,49	94,16	0,9897	39,8	47,08
6,5	8,1	93,66	0,989	41,5	48,9
7	8,714	93,3	0,9883	43,3	50,82
7,5	9,325	92,95	0,9875	45	52,62

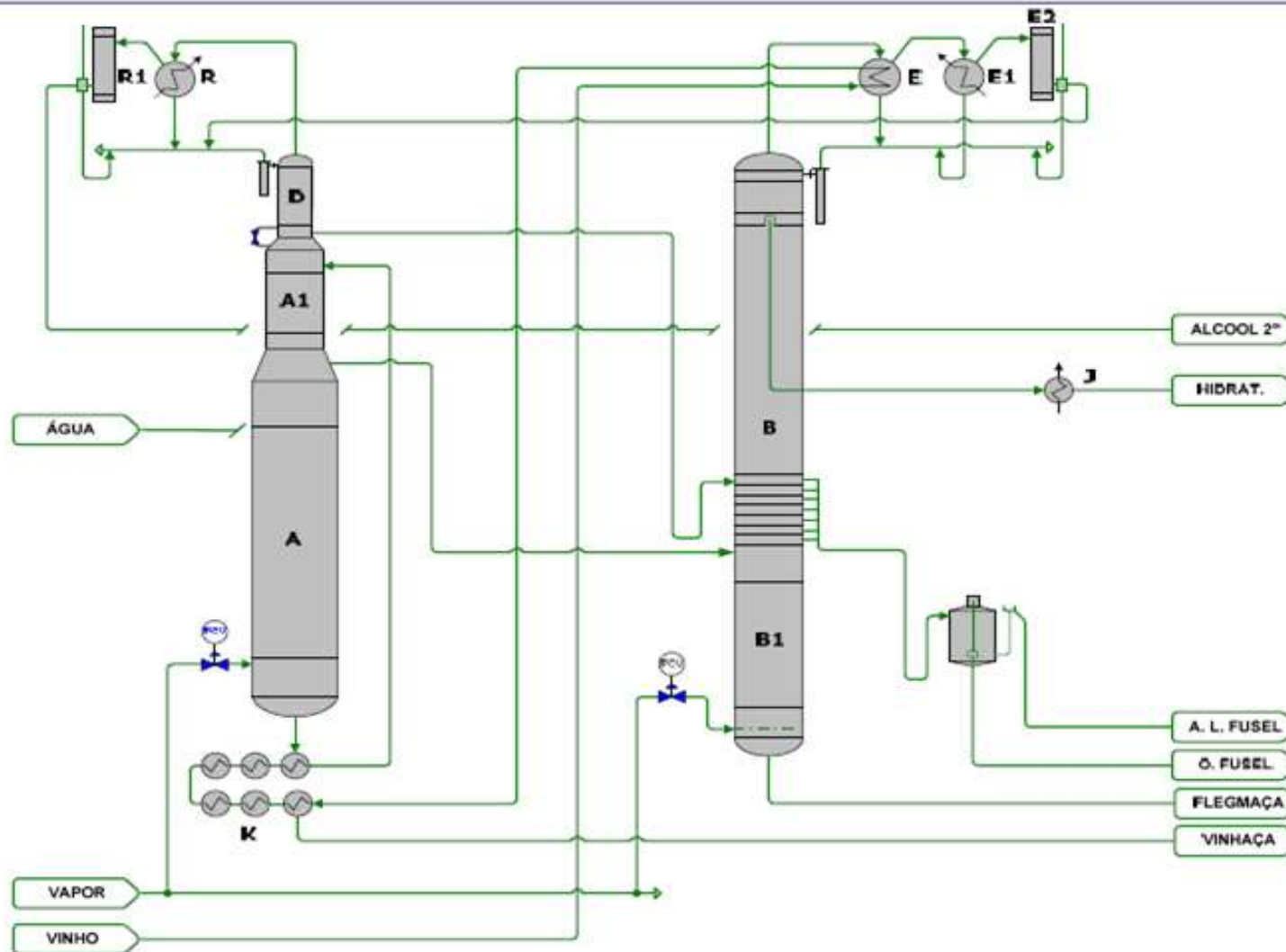


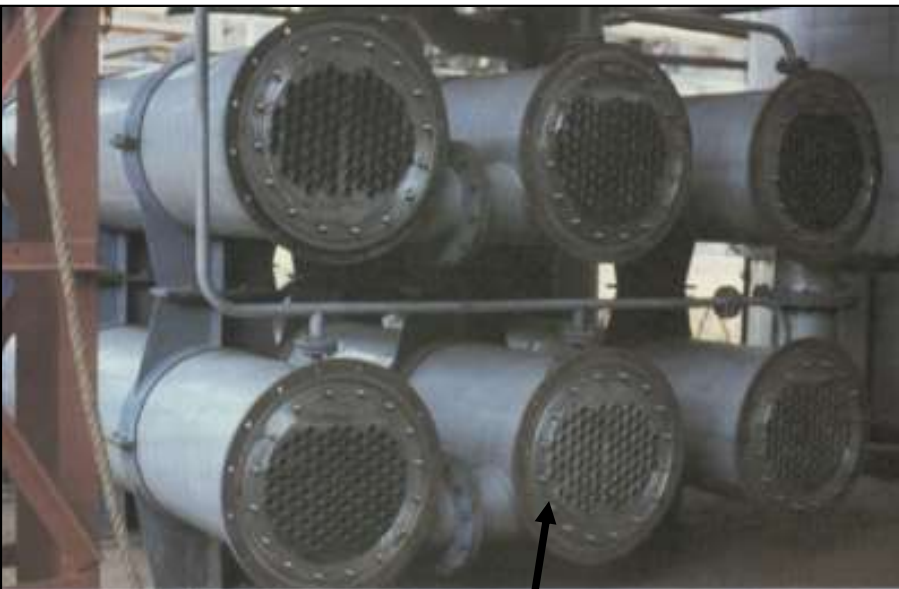
LÍQUIDOS				VAPORES	
Álcool em Peso d	Grau GL	Temperatura de Ebulição	Peso Específico a 15° C	Álcool em Peso d	Grau GL
8	9,94	92,6	0,9867	46,3	53,98
8,5	10,56	92,27	0,986	47,8	55,53
9	11,16	91,78	0,9854	49,2	56,97
9,5	11,77	91,55	0,9847	50,4	58,19
10	12,39	91,3	0,9842	51,6	59,4
15	18,48	88,6	0,9779	60	67,64
20	24,46	87	0,9717	65,5	72,82
25	30,36	85,7	0,9653	69	75,95
30	36,16	84,7	0,9579	71,2	77,91
35	41,8	83,85	0,9494	72,8	79,31
40	47,29	83,1	0,9399	74	80,35
45	52,62	82,55	0,9297	75,4	81,55
50	57,78	81,9	0,919	76,7	82,67
55	62,8	81,4	0,9078	77,8	83,59
60	67,64	81,05	0,8965	78,9	84,5
65	72,32	80,6	0,8849	80	85,41
70	76,85	80,2	0,873	81,7	86,79
75	81,21	79,75	0,8611	83,5	88,24
80	85,41	79,5	0,8489	85,5	89,8



LÍQUIDOS				VAPORES	
Álcool em Peso d	Grau GL	Temperatura de Ebulição	Peso Específico a 15° C	Álcool em Peso d	Grau GL
81	86,21	79,4	0,8467	85,95	90,15
82	87,04	79,3	0,844	96,5	90,57
83	87,85	79,18	0,8415	87,1	91,04
84	88,63	79,15	0,8390	87,5	91,33
85	89,41	79,12	0,8365	88	91,71
86	90,18	79,08	0,834	88,6	92,17
87	90,95	79,03	0,8314	89,2	92,62
88	91,71	78,98	0,8288	89,8	93,07
89	92,47	78,93	0,8261	90,5	93,6
90	93,25	78,88	0,8234	91,2	94,09
91	93,94	78,83	0,8208	91,9	94,45
92	94,67	78,78	0,8181	92,6	95,1
93	95,38	78,73	0,8153	93,4	95,66
94	96,08	78,68	0,8124	94,2	96,22
95	96,77	78,63	0,8096	95	96,77
96	97,44	78,58	0,8067	96	97,44
97	98,1	78,53	0,8037	97	98,1
98	98,75	78,48	0,8006	98	98,75
99	99,38	78,43	0,797	99	99,38
100	100	78,35	0,794	100	100,00

ÁLCOOLHIDRATADO em Sistema Completo $ABB_1 + A_1 D$





Trocador K



Usina Bom Retiro

DESIDRATAÇÃO DE ÁLCOOL



AZEOTRÓPICA

FENÔMENO AZEOTROPISMO

- ✓ Se produz em certos casos de destilação fracionada de uma mistura de dois ou mais líquidos
- ✓ PE da mistura $<$ PE de qualquer dos componentes
- ✓ Impossível a completa separação destes por destilação

1 – AZEOTRÓPICA VIA CICLO HEXANO

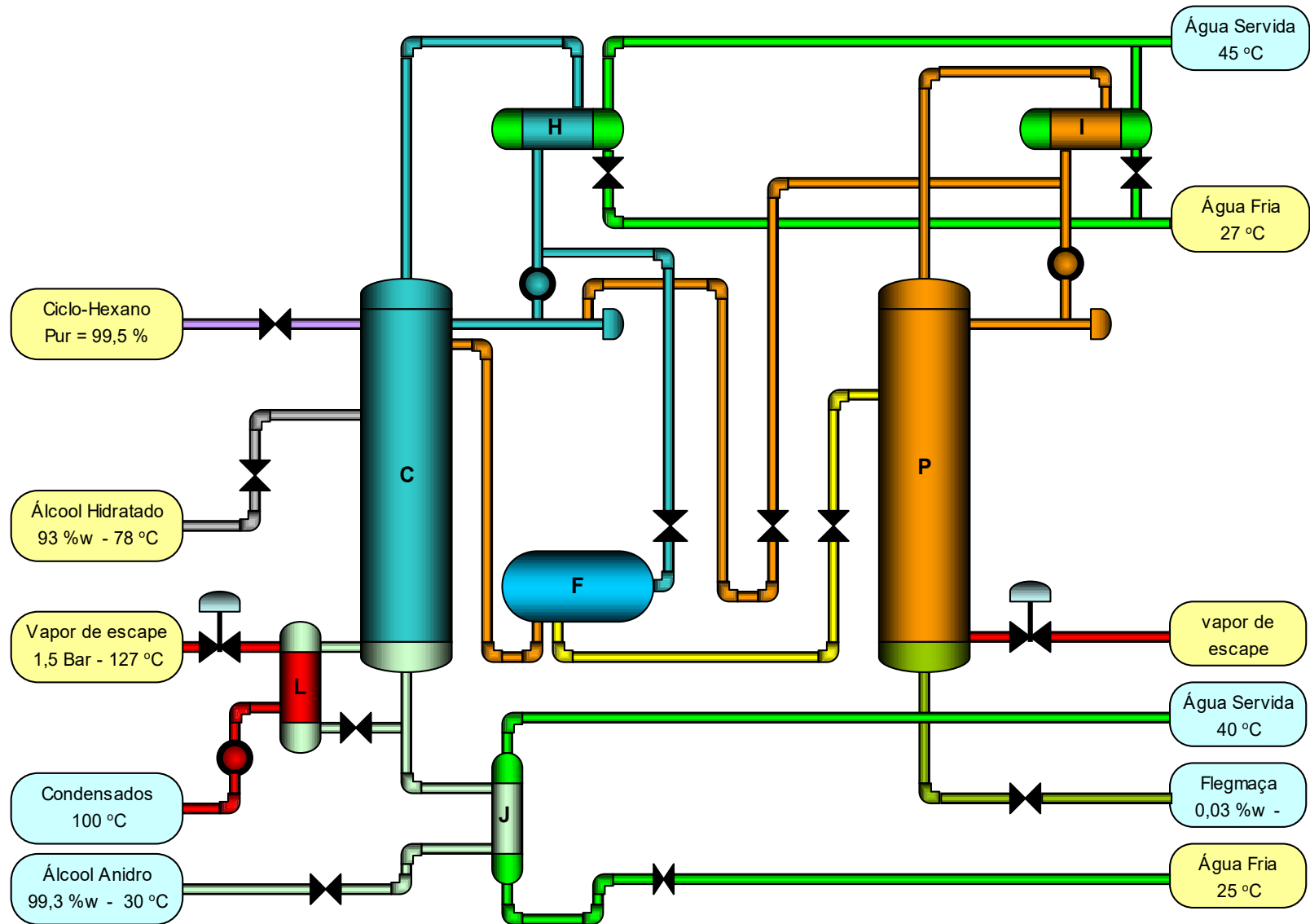
ESPECIFICAÇÃO DO CICLO-HEXANO GRAU COMERCIAL

Ciclo-hexano	mín 99,5%
Faixa de destilação	80,5 ± 2°C
Densidade 20/4 °C	0,7750 - 0,7850
Material não volátil	50mg /Kg máx.
Enxofre	0,1 mg/Kg máx
Naftênicos totais	1000 ppm máx
Aromáticos totais	1000 ppm máx
Estável em CNTP	

DESIDRATAÇÃO DE ÁLCOOL

AZEOTRÓPICA

PRODUÇÃO DE ÁLCOOL ANIDRO – CICLOHEXANO



DESIDRATAÇÃO DE ÁLCOOL



EXTRATIVA

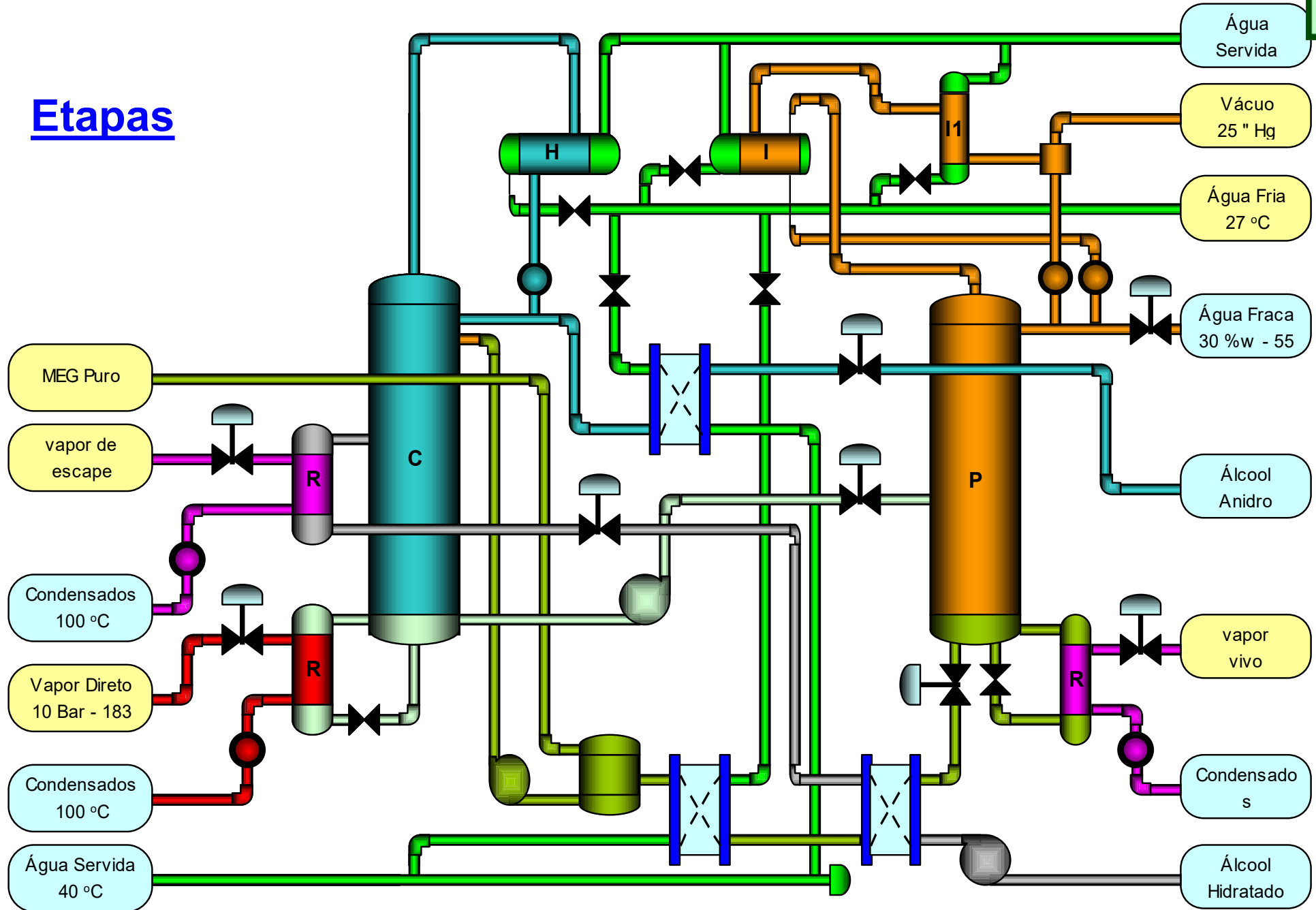
PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DO MEG

Aparência a 20/20 °C	líquido
Densidade 20/20 °C	1,1151
Ponto de ebulição	196 °C
Peso Molecular	62,07
Pressão de vapor à 20 °C	0,06 mm Hg
Ponto de Fulgor (vaso aberto)	115,5 °C
Ponto de Congelamento	-15,6 °C
Viscosidade	18,37 cP

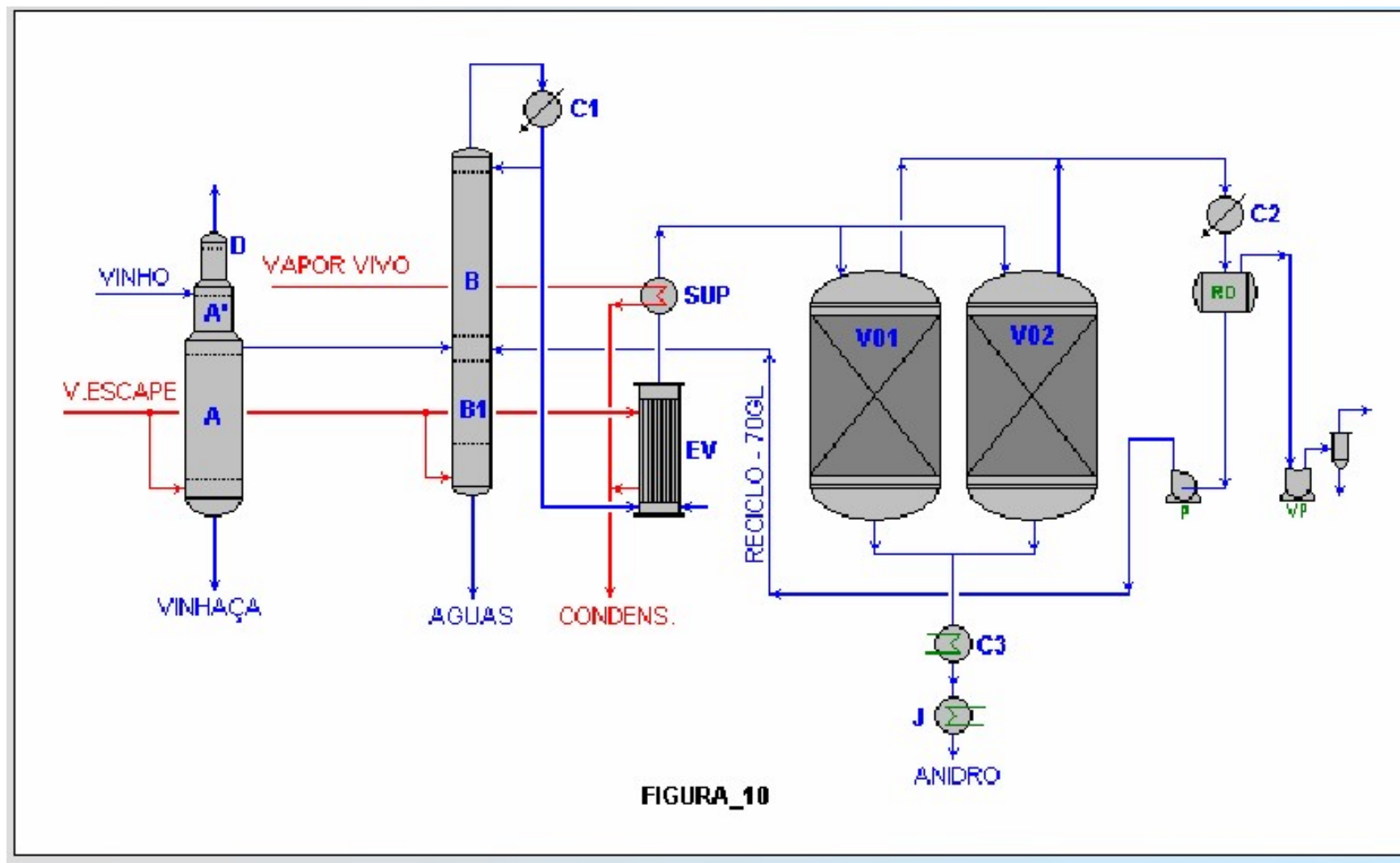
DESTILAÇÃO EXTRATIVA – VIA MONOETILENO GLICOL



Etapas



Unidade de Desidratação via Peneira Molecular



Principais Adsorventes

Silica Gel

maior capacidade adsorvitiva = 40 kg H₂O / 100 kg de gel.

Alumina Ativada

média capacidade adsorvitiva.

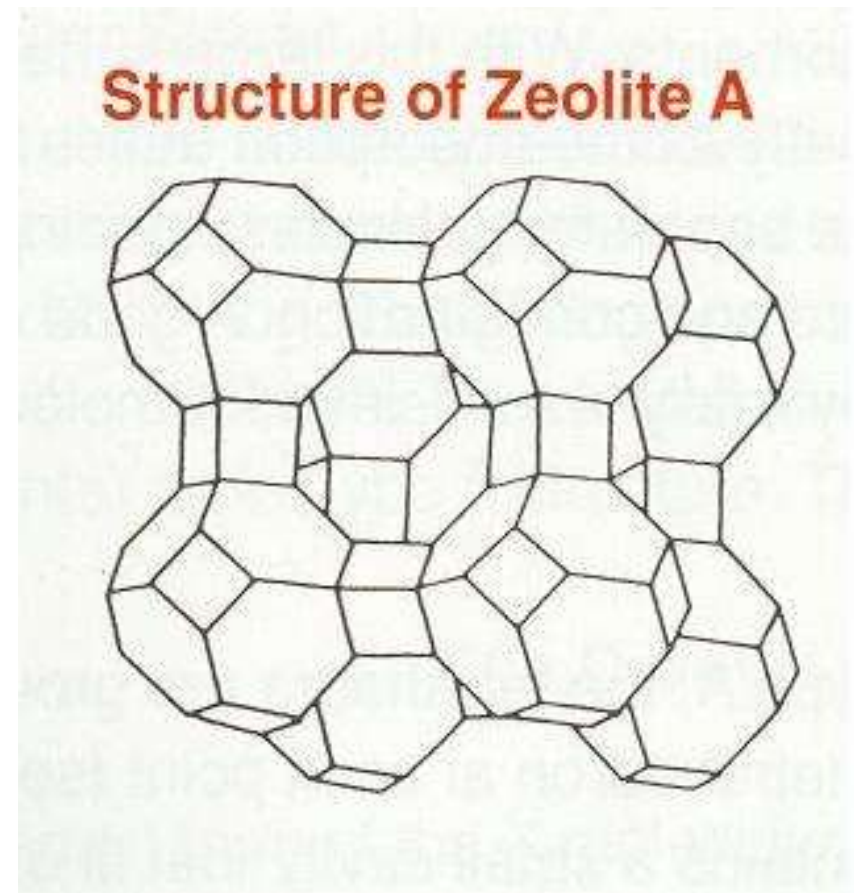
Peneira Molecular

baixa capacidade adsorvitiva = 21 kg H₂O / 100 kg de pen. mol.

mas é o mais forte dos adsorventes, pois nela agem vários mecanismos de adsorção.

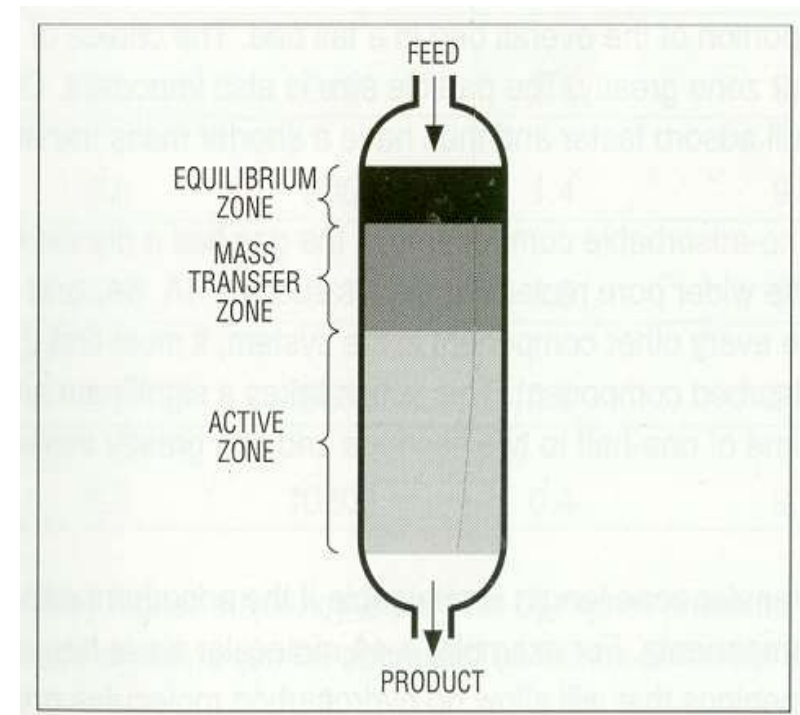
Zeólito tipo 3A

- Poro com 3 Å de diâmetro.
- Molécula da água tem 2,8 Å de diâmetro.
- Molécula de etanol tem 4,4 Å de diâmetro.
- 1 Ångstron é igual a 0,000.000.000.1m



Dinâmica de Adsorção

- Durante o processo de adsorção, o leito de resina se divide em três camadas.
 - zona de equilíbrio
 - zona de transferência de massa
 - zona ativa





8 - TIPOS DO ETANOL



Especificação típica de Álcool Neutro

Massa Específica a 20°, g/mL, máximo	0,8071
Grau Alcoólico, % v/v, mínimo	96,1
Acidez, em ácido acético, mg/L, máximo	10
Condutividade, $\mu\text{S}/\text{m}$, máximo	50
Teste de Permanganato a 20°C, min., mínimo	30
Absorbância, 220 nm, máximo	0,30
230 nm, máximo	0,18
Acetal, mg/L	não detectável
Acetona, mg/L	não detectável
Álcoois superiores, mg/L, máximo	5
Aldeídos, mg/L, máximo	5
Crotonaldeído, mg/L	não detectável
Ésteres, mg/L, máximo	5
Metanol, mg/L, máximo	10
Aspecto	Límpido e isento de materiais em Suspensão
Teste sensorial	Livre de odores estranhos



8 - TIPOS DO ETANOL



Especificação típica de Álcool Industrial

Massa Específica a 20°, g/mL, máximo	0,8076
Grau Alcoólico, % v/v, mínimo	96,0
Acidez, em ácido acético, mg/L, máximo	30
Condutividade, $\mu\text{S}/\text{m}$, máximo	300
Teste de Permanganato a 20°C, min., mínimo	10
Álcoois superiores, mg/L, máximo	60
Aldeídos, mg/L, máximo	60
Ésteres, mg/L, máximo	80
Aspecto	Límpido e isento de materiais em suspensão



8 - TIPOS DO ETANOL



Especificação de Álcool Anidro Combustível nos EUA e no Brasil

	EUA	Brasil
Massa específica a 20°C, g/L, máximo	-	791,5
Grau alcoólico, % v/v, mínimo (99,3 % m/m)	92,1	99,6
Água, % v/v, máximo	1,0	-
Acidez total, mg/L, máximo	70	30
Condutividade elétrica, $\mu\text{S}/\text{m}$, máximo	-	500
Cobre, mg/kg, máximo	0,1	0,07
Cloretos, mg/L, máximo	40	-
Metanol, % v/v, máximo	0,5	-
Desnaturante, gasolina natural, % v/v, mínimo	1,96	-
	Máximo	-
Aspecto	límpido e isento de impurezas	



8 - TIPOS DO ETANOL

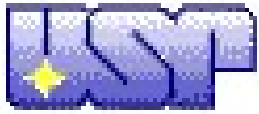


Tabela 2 – Composição requerida para o álcool anidro combustível.

Característica	unidade	Limites
Teor alcoólico em peso	°INPM	mínimo 99,3
Teor Alcoólico em Volume	°GL	mínimo 99,58
Acidez Total (em Ácido Acético)	mg/l	máximo 30
Massa Específica a 20 °C	kg/m ³	Máximo 791,5

Tabela 3 – Composição requerida para o álcool hidratado combustível.

Característica	unidade	Limites
Teor alcoólico em peso	°INPM	mínimo 93,8
Teor Alcoólico em Volume	°GL	mínimo 95,6
Acidez Total (em Ácido Acético)	mg/l	máximo 30
Massa Específica a 15 °C	kg/m ³	Máximo 809,03



CONCENTRAÇÃO DO ETANOL



O álcool pode conter alguma substância residual de onde foi extraído, advindo daí a necessidade de purificá-lo ao grau necessário a sua aplicação, entendendo-se então que quanto mais nobre seja a aplicação mais requisitos de qualidade são aplicáveis.

- a) Acetal, ou dietilacetal
- b) Acetona
- c) Ácidos orgânicos
- d) Álcoois superiores
- e) Aldeído acético (Acetaldeído)
- f) Carbamato de etila, ou Uretana
- g) Crotonaldeído: Diacetil
- h) Ester (acetato de etila)
- i) Metanol
- j) Metil etil cetona



9 - Resíduos e subprodutos



SUPRODUTOS : Óleo fúsel

RESÍDUOS: Vinhaça



10- CONSIDERAÇÕES FINAIS



- ✓ O processo de destilação visa concentrar o álcool formado no processo de fermentação do mosto. Nesse processo, normalmente, parte-se de um vinho com 7 a 15 % de etanol e pode-se obter as bebidas denominadas aguardentes (38 a 54 °GL) ou obter o álcool hidratado com máximo **95,57 % (97 °GL)**, a partir do qual se produz o álcool neutro anidro;
- ✓ Para a obtenção do álcool anidro é preciso quebra a mistura azeotrópica formada quando da obtenção do álcool hidratado. Essa operação de desidratação, normalmente, é realizada com uso de ciclo hexano, monoetileno glicol ou peneira molecular e, mais recentemente tem sido proposto o uso de membrana hidrofílica.



11 - Referências



- COOPERATIVA DOS PRODUTORES DE CANA-DE-AÇÚCAR E ÁLCOOL DO ESTADO DE SÃO PAULO. Centro de Tecnologia. Divisão industrial. **Destilação**. São Paulo, COPERSUCAR, 1987. 505p.
- USHIMA, A.K., RIBEIRO, A.M.M., SOUZA, M.E.P., SANTOS N.F. **Conservação de energia na indústria do açúcar e do álcool**. São Paulo, IPT, 1990. 796p.
- Perry, Robert H., 1924-1978; Green, Don W.; Perry's chemical engineers' handbook . 8th ed. / prepared by a staff of specialists under the editorial direction of editor-in-chief, Don W. Green, late editor, Robert H. Perry. New York : McGraw-Hill, 2008. 1108p.
- <http://www.simtec.com.br/simposio/index.htm>. Acesso em 22-09-2009.



11 - Referências



- 1- Bastos, Reinaldo Gaspar. Tecnologia das fermentações : fundamentos de bioprocessos / Reinaldo Gaspar Bastos. -- São Carlos : EdUFSCar, 2010. 162 p. -- (Coleção UAB-UFSCar);
- 2 - RIBEIRO, C., BLUMER, S., HORII. **Fundamentos de tecnologia sucroalcooleira: tecnologia do açúcar.** Piracicaba: ESALQ/Depto de Agroindústria, Alimentos e Nutrição, V.2, 1999. 66p.
- 3 - USHIMA, A.K., RIBEIRO, A.M.M., SOUZA, M.E.P., SANTOS N.F. **Conservação de energia na indústria do açúcar e do álcool.** São Paulo, IPT, 1990. 796p.



MUITO OBRIGADO PELA ATENÇÃO!!

Prof. Antonio Sampaio Baptista

e-mail: asbaptis@usp.br

Setor de Açúcar e Álcool

LAN/ESALQ/USP

