

Processos de Produção

O álcool pode ser obtido por três diferentes vias: destilação de líquidos alcoólicos, sintética e fermentativa.

Por destilação de líquidos alcoólicos

Os líquidos alcoólicos (cervejas, sidras, resíduos de vinificação, aguardente etc.) não se constituem em fontes normais de produção econômica de etanol. São usados somente em condições excepcionais: a) quando ocorrem superproduções, funcionando como regulador do mercado; b) quando grandes quantidades de bebidas fermentadas têm problemas de infecções; e c) quando se necessita obter etanol especial para determinado fim, por exemplo a produção de álcool de uva para a produção de vinho do porto. Somente se emprega o vinho para a produção de etanol em regiões onde é barato e em anos de grandes produções (superprodução). Esta via de produção não tem significação econômica para o Brasil.

Por síntese

A partir de hidrocarbonetos não saturados, como o eteno e o etino, gases de petróleo e hulha. Na literatura, há informações de que, em países onde há grandes reservas de petróleo e a petroquímica é avançada, a síntese é uma via econômica de obtenção de etanol. No entanto, há inconsistência nessa afirmação, haja vista que a produção sintética de etanol no mundo situa-se próxima a 2,6 bilhões de litros, para capacidade instalada de produção de 3,3 bilhões de litros (Tabela 15.2). A produção por via fermentativa, somente dos EUA e do Brasil, alcançou valor superior a 40 bilhões de litros em 2007 e vem aumentando rápida e sistematicamente ano após ano, não somente pelos dois países citados, mas, também, por outros que estão adotando programas semelhantes ao do Brasil.

Tabela 15.2. Etanol sintético no mundo

Ano	Capacidade de produção (1.000 m ³)	Produção (1.000 m ³)	Consumo			Comércio internacional
			Combustível	Química/solventes	Bebidas	
1997	3,259	2,245	---	2,245	---	296
1998	3,259	2,276	---	2,276	---	301
1999	3,259	2,306	---	2,306	---	305
2000	3,259	2,339	---	2,339	---	309
2001	3,290	2,379	---	2,379	---	315
2004	3,353	2,515	---	2,515	---	348
2007	3,359	2,628	---	2,628	---	374

Fonte: DATAGRO (2007).

Fermentação etanólica (Fermentação de hidratos de carbono)

Este é o processo mais utilizado no Brasil, nos EUA e, de modo geral, nos demais países. O Brasil é um país com dimensões continentais, com diversidade de clima e solos, portanto a cana-de-açúcar é produzida em 20 estados da federação e durante todo o ano. A safra de cana do N/NE se inicia quando a do C/SUL está próxima do fim. Quando a do C/SUL está no final, a do N/NE está no início. Este fato é importante, pois tem-se produção de etanol o ano inteiro no Brasil.

Matérias-Primas

Introdução

As matérias-primas usadas para a produção de etanol via fermentação são de origem agrícola (recursos renováveis), dependentes da fotossíntese. Nem todas as culturas, porém, são economicamente viáveis. Para ser considerada matéria-prima para a produção de etanol, a matéria-prima deve conter glicose, frutose, sacarose, amido, celulose etc.

A adoção de determinada matéria-prima para a produção de etanol depende de uma série de fatores: disponibilidade e facilidade de transporte; custos de produção; rendimento industrial em etanol; conter o substrato adequado (e em concentrações economicamente viáveis) ao microrganismo agente da fermentação etanólica; custo industrial da transformação em etanol; ser de fácil obtenção, não exigindo tratamentos prévios onerosos; não contribuir para complicar os processos de separação de produtos do meio fermentado; e ser economicamente vantajosa e de fácil estocagem.

No Brasil, as matérias-primas utilizadas para a produção de etanol são a cana-de-açúcar e o melaço, subproduto da fabricação do açúcar. Por serem as únicas matérias-primas de utilização comercial atuais, serão feitas considerações mais detalhadas apenas sobre elas.

Classificação

As matérias-primas disponíveis para a indústria do etanol são classificadas, para efeito didático, em: a) matérias-primas açucaradas; b) matérias-primas amiláceas e feculentas; e c) matérias-primas celulósicas.

Matérias-primas açucaradas

As matérias-primas açucaradas são subdivididas em:

a) *Diretamente fermentescíveis*: são as que contêm em sua composição substâncias que não precisam de nenhuma transformação para serem absorvidas e transformadas em etanol pelo microrganismo agente. São incluídas nesta categoria as trioses, tetroses e hexoses, citando-se como exemplos: aldeído glicérico (C₃H₆O₃), eritrose (C₄H₈O₄), glicose (C₆H₁₂O₆) e frutose (C₆H₁₂O₆). As que contêm somente esses açúcares não são usadas no processo industrial de produção de etanol, devido ao custo de produção, como frutas.

b) *Indiretamente fermentescíveis ou não-diretamente fermentescíveis*: contêm açúcares de fórmulas brutas C₁₂H₂₂O₁₁ (sacarose, maltose e lactose) e rafinose (C₁₈H₃₂O₁₆). A característica destas matérias-primas é que seus açúcares devem ser desdobrados (hidrolisados) antes de serem absorvidos pelo microrganismo agente da transformação em etanol. Quando a matéria-prima contém sacarose, como é o caso da cana-de-açúcar e do melaço, a hidrólise

pode ser feita por via ácida (ácidos diluídos) ou enzimática (invertase). A levedura produtora de etanol contém invertase, que realiza a hidrólise da sacarose, transformando-a em uma mistura equimolecular de glicose (dextrose) e frutose (levulose). Se a hidrólise for ácida, os açúcares resultantes serão os mesmos. São exemplos destas matérias-primas para uso potencial na fabricação de etanol: beterraba (sacarose e rafinose); malte (maltose) e soro de leite (lactose).

c) *Mistas*: são as mais usadas no Brasil para a produção de etanol, possuindo os açúcares classificados anteriormente como direta e indiretamente fermentescíveis. As mais importantes são a cana-de-açúcar e o melão das usinas de açúcar, que contém sacarose (maior quantidade), glicose e frutose (em menores percentuais).

Matérias-primas amiláceas e feculentas

Encerram em sua composição o amido, polissacarídeo de fórmula geral $(C_6H_{10}O_5)_n$, reserva das plantas verdes, encontrado em altos teores em grãos de cereais, raízes e tubérculos. Exemplos de matérias-primas amiláceas: milho, sorgo granífero, arroz, cevada, trigo, aveia, centeio etc.; e feculentas: mandioca, cará, batata-doce, batata-inglesa, araruta, raiz de girassol, coco de babaçu etc.

Para que ocorra a fermentação etanólica destas matérias-primas, é necessária a hidrólise prévia, denominada sacarificação, que transforma o amido ou a fécula em açúcares fermentescíveis. A sacarificação pode ser química ou enzimática. No caso da fermentação etanólica, as leveduras não possuem as amilases, que são enzimas responsáveis pela hidrólise do amido. Por essa razão, é necessária a hidrólise prévia do amido, desdobrando-o em açúcares menores e solúveis.

Matérias-primas celulósicas

Encerram em sua composição celulose e hemicelulose. Necessitam, a exemplo das matérias-primas amiláceas e feculentas, de hidrólise prévia (sacarificação), para serem transformadas em açúcares fermentescíveis pelo microrganismo agente da fermentação etanólica.

A sacarificação também pode ser realizada bioquímica ou quimicamente. São matérias-primas celulósicas: resíduos de serraria, madeiras

e seus derivados e resíduos agrícolas, como palha, bambu, sabugo de milho e bagaço de cana-de-açúcar.

A Cana-de-Açúcar

A cana-de-açúcar chegou ao Brasil em 1532, trazida da Ilha da Madeira, por Martim Afonso de Souza. Foi plantada inicialmente na Capitania de São Vicente, onde foi implantado o primeiro engenho de açúcar do Brasil, cujo nome era São Jorge dos Erasmos. O segundo engenho, fundado dois anos depois, na Capitania de Pernambuco, foi denominado Engenho Nossa Senhora da Ajuda. A cultura passou a expandir-se, a partir destas duas capitanias, para a Bahia, Sergipe, Alagoas, Espírito Santo e Rio de Janeiro. A maior região produtora, durante mais de quatro séculos, foi a Zona da Mata do Nordeste, especialmente o Estado de Pernambuco. Posteriormente, expandiu-se para a Região Sudeste, tendo como maior produtor o Estado de São Paulo, que atualmente responde por 59,85% da produção nacional (safra 2007/08). Na década de 50, a produção do Estado de São Paulo suplantou a de Pernambuco e o Estado de Alagoas começou a aumentar sua produção, via tabuleiros, vindo posteriormente a ultrapassar Pernambuco. A cana-de-açúcar é atualmente cultivada em 20 estados brasileiros, com destaque para São Paulo, Paraná, Minas Gerais, Goiás, Mato Grosso, Mato Grosso do Sul, Alagoas e Pernambuco.

A composição da cana-de-açúcar depende da variedade, do estágio de maturação, das condições climáticas, da adubação, da altura do desponte, da ferti-irrigação com vinhaça, do estado de sanidade da cultura, do tempo entre o corte e o processamento (deterioração), das propriedades físicas, químicas e microbiológicas do solo, da idade, entre outros fatores. A Tabela 15.3 apresenta a composição do caldo de cana-de-açúcar madura e pronta para a industrialização. A cana-de-açúcar contém cerca de 75% de água, 25% de matéria orgânica e 0,5% de material mineral. Altos teores de açúcares redutores indicam cana “verde”, enquanto baixos teores indicam cana “madura”. Já o caldo contém cerca de 82% de água e 18% de sólidos solúveis (Brix), glicose \cong 0,4%, frutose \cong 0,2% e sacarose \cong 14%.

Tabela 15.3. Composição média do caldo de cana-de-açúcar

Componente	Valor percentual
Brix	19,5
Água	81,0
Sacarose	16,0
Glicose	0,30
Frutose	0,10
Açúcares totais	18,00
Subst. reduct. Inferment.	0,02
Matéria nitrogenada	0,03
Acidez sulfúrica	0,50
pH	5,50
Cinzas	0,40
P ₂ O ₅	0,02
K ₂ O	0,15
CaO	0,02
MgO	0,02
SiO ₂	0,02
Vitaminas	Variável

Fonte: Araújo (1982).

Melaço

O melaço, subproduto da fabricação de açúcar, é um líquido denso, viscoso, de cor parda escura, rico em açúcares, contendo pequeno percentual de água. Recebe denominações regionais, como mel esgotado, mel pobre, mel final, mel residual ou simplesmente melaço. Sua densidade varia de 1,4 a 1,5 g/mL e é produzido à razão de 40 kg/t de cana. O rendimento em etanol é de 280 a 320 litros/tonelada.

Sua composição depende da variedade, da idade, do estado de sanidade, da maturação, do sistema de cultivo, da adubação e dos tratamentos culturais da cana-

de-açúcar, bem como das condições climáticas, dos processos de fabricação do açúcar, se a cana foi colhida queimada ou crua, das condições e do tempo de armazenamento da cana etc.

O melaço não pode ser processado diretamente, devendo ser diluído com água de boa qualidade e/ou caldo de cana-de-açúcar na preparação do mosto. Apesar de sua riqueza em açúcares, é deficiente em outras fontes nutricionais, sendo necessária a suplementação, principalmente de sais de fósforo e nitrogênio.

A Tabela 15.4 apresenta a composição de melaços obtidos no Estado de Alagoas, provenientes da fabricação de açúcares cristal e demerara.

Tabela 15.4. Composição de melaços provenientes da fabricação de açúcares cristal e demerara em Alagoas

Determinação	Melaço proveniente de	
	Açúcar cristal	Açúcar demerara
C (%)	23,66 ^a ± 1,21 ^b	22,26 ± 0,79
CaO (%)	1,36 ± 0,12	1,35 ± 0,10
MgO (%)	1,03 ± 0,10	0,99 ± 0,07
N (%)	0,49 ± 0,02	0,49 ± 0,03
K ₂ O (%)	3,51 ± 0,21	3,80 ± 0,13
P ₂ O ₅ (%)	0,07 ± 0,01	0,15 ± 0,02
Cu (ppm)	16,85 ± 7,7	5,60 ± 1,60
Zn (ppm)	19,45 ± 4,01	11,96 ± 0,78
Fe (ppm)	225,16 ± 55,74	274,44 ± 24,84
Mn (ppm)	19,61 ± 3,53	38,22 ± 4,93
Brix (%)	78,61 ± 0,81	81,33 ± 0,88
Pol (%)	36,58 ± 1,13	33,58 ± 0,69
AR (%)	16,20 ± 0,49	19,20 ± 0,90
ART (%)	54,73 ± 1,14	54,65 ± 0,69
Pureza (%)	46,54 ± 1,29	41,41 ± 1,01

^a Média; ^b Desvio-padrão da média.

Fonte: Vasconcelos (1983).

Microrganismos Agentes da Fermentação Etanólica

Introdução

O microrganismo mais estudado para a produção de etanol é a levedura *Saccharomyces cerevisiae*, seguida pela bactéria *Zymomonas mobilis*. Em escala industrial, no Brasil, predomina a levedura *Saccharomyces cerevisiae*. Em várias unidades industriais, ainda é comum, no início da safra, a utilização de levedura de panificação, na forma prensada ou granulada seca. Em outras unidades industriais, ao final da safra, isola-se a levedura produtora de etanol e conserva-se o microrganismo em meio nutritivo até o início da safra seguinte, quando então será reutilizada. É crescente o número de destilarias que utilizam leveduras isoladas e selecionadas de seus próprios processos de fermentação.

Leveduras são microrganismos heterotróficos, unicelulares, aclorofilados e exemplos de organismos facultativos, pois apresentam os metabolismos anaeróbico e aeróbico. Elas apresentam o “efeito Pasteur”, ou seja, em anaerobiose fermentam, com formação de pouca biomassa e muito etanol e, em presença de muito oxigênio, o contrário ocorre. Encontram-se muito difundidas na natureza, no solo, em pó e em frutos em geral, podendo ser transportadas pelo vento e por insetos.

Dependendo do meio de cultivo, as leveduras apresentam dimensões variáveis, com formas que podem ser ovoides, esféricas ou elipsoidais. Ocorrem isoladas, aos pares e, ocasionalmente, formando pequenas cadeias ou cachos. Elas reproduzem-se vegetativamente por brotamento, formam esporos ovoides ou esféricos e fermentam vigorosamente.

Saccharomyces cerevisiae é largamente disseminada na natureza, porém a espécie é mais frequentemente associada com as fermentações industriais, em particular as fermentações para produção de bebidas alcoólicas e etanol carburante. A espécie é também empregada na produção de levedura de panificação. Apesar de existirem microrganismos potenciais para a produção de etanol via fermentação, as leveduras ainda são os mais importantes e praticamente os únicos utilizados industrialmente.

Características de leveduras industriais

A melhoria na produção de etanol passa obrigatoriamente pela seleção adequada do microrganismo agente da fermentação etanólica. Envolve, ainda, a seleção de leveduras com alta velocidade fermentativa, dominância e permanência durante a safra, boa capacidade fermentativa, elevada conversão de açúcares em etanol, pequena produção de glicerol, baixa formação de espuma, tolerância a altas concentrações de substrato e de etanol, resistência à acidez e a temperaturas elevadas, estabilidade genética, floculentas (quando se objetiva a eliminação das centrífugas), boa eficiência fermentativa (elevado rendimento em etanol), alta produtividade e elevadas velocidades específicas de crescimento celular, de produção de etanol e de consumo de substrato.

Com maiores velocidades de fermentação, diminuem os riscos de contaminação e são necessárias menores capacidades volumétricas para conduzir a fermentação etanólica. Resistência a elevadas concentrações de etanol é uma grande vantagem do ponto de vista industrial, pois o consumo de vapor na destilação é menor, se produz menor quantidade de vinhaça e ocorrem menores perdas de etanol por meio dela. Por outro lado, é possível fermentar mostos com maior concentração de açúcares, permitindo menor consumo de água de diluição. Tem-se de considerar que estes elevados teores alcoólicos devem ser alcançados sem comprometer o metabolismo do microrganismo agente da fermentação etanólica.

Leveduras com elevadas eficiências de conversão de açúcares em etanol é uma das exigências mais importantes do ponto de vista industrial. Outra característica importante é a resistência à acidez, haja vista que se adiciona ácido sulfúrico no tratamento do fermento para controlar as infecções bacterianas.

A resistência à temperatura é também um fator importante, principalmente no Nordeste do Brasil, onde as temperaturas ambientes durante a safra sucroalcooleira são elevadas e superiores às da Região Centro-Sul.

Preparo e Correção dos Mostos

Um líquido açucarado pronto para ser fermentado é denominado mosto. Existem três tipos de mosto: de caldo, de melaço (melaço mais água) e misto

(melaço mais caldo e, eventualmente, também água, dependendo das proporções melaço:água).

A concentração de açúcares no mosto não deve provocar problemas de inibição do metabolismo do microrganismo agente (repressão do catabolismo dos microrganismos agentes por substrato e/ou por produto).

Se o mosto for de caldo, devido à embebição no processo de extração nas moendas, o caldo resultante é utilizado diretamente como mosto, ocorrendo, em muitos casos, apenas aquecimento e decantação. Neste caso, o Brix é de aproximadamente 12° (12g/100g). Se o mosto for misto, dependendo das proporções caldo:melaço, haverá necessidade de adição de água para a correção do Brix. No caso de mosto de melaço, que é somente a mistura de melaço e água, o teor de açúcares é ajustado para valores de 18 a 20 °Brix.

O controle da diluição dos mostos é necessário pelos fatores seguintes:

a) mostos com baixas concentrações de açúcares conduzem a fermentações mais rápidas, porém com menor teor alcoólico no meio fermentado (vinho); favorecem o crescimento celular; aumentam o consumo de vapor e água; proporcionam maior volume de dornas; as infecções tornam-se mais fáceis, pelo menor poder antisséptico do etanol; são menores os problemas de limpeza; requerem maior volume de água para a diluição, acarretando maior volume de dornas; exigem maior capacidade dos aparelhos de destilação e consomem mais vapor no processo de destilação, bem como produzem maior volume de vinhaça; e b) mostos muito concentrados conduzem a fermentações incompletas, demoradas, com perdas de açúcares, que favorecem incrustações nos aparelhos de destilação, tendo como consequência queda de eficiência de destilação.

Qualquer que seja a matéria-prima utilizada para a fabricação do etanol, é indispensável uma preparação prévia que a condicione às exigências das leveduras. Quanto mais essas matérias-primas se aproximam desse condicionamento, maior é a eficiência do processo fermentativo. Apesar da anaerobiose, as leveduras, durante a fermentação, crescem, se reproduzem e exercem atividades relativas à manutenção de suas atividades vitais. Estas atividades ocorrerão desde que sejam satisfeitas as condições mínimas exigidas pelas leveduras quando da preparação do mosto.

Formas de condução

Introdução

Existem diversas formas de condução dos processos de fermentação etanólica, classificados em descontínuos (batelada) e contínuos, assim como os que reutilizam e os que não reutilizam o inóculo.

Na condução em batelada, as operações de enchimento da dorna, inoculação e descarga do mosto fermentado são realizadas de modo intermitente. Em outras palavras, o inóculo (fermento) é colocado na dorna de fermentação, adiciona-se então o mosto e, terminada a fermentação, o mosto fermentado (vinho) é enviado para a seção de separação. Como na produção industrial de etanol o setor de destilação funciona de modo contínuo, várias dornas são necessárias, de modo que se tenham, a intervalos regulares, dornas em início, meio e final de fermentação suprimindo, continuamente, através de um tanque-pulmão (dorna volante), vinho para as colunas de destilação.

Quando a condução do processo é de forma contínua, o fermentador (reator) é alimentado continuamente com o mosto contendo os nutrientes. O mosto fermentado é retirado também de forma contínua e na mesma vazão de entrada do mosto de alimentação.

Processos descontínuos

Os processos descontínuos (em batelada) podem ser conduzidos de diferentes modos. As operações de enchimento, fermentação, descarga do meio fermentado e limpeza são realizadas de modo intermitente. Comparados com os contínuos, as produtividades dos processos descontínuos são menores, pois os tempos improdutivos existentes na batelada inexistem na condução contínua. Nos processos com recuperação do inóculo, após o término da fermentação, o microrganismo é separado por decantação ou centrifugação, tratado visando sua purificação e reativação e, em seguida, reutilizado em novo ciclo de fermentação. Estes processos apresentam vantagens de ordem econômica, devido à reutilização dos microrganismos. Comparado com os processos sem reutilização, o consumo de substrato é reduzido para a multiplicação celular, uma vez que este consumo se direciona para a reposição das perdas inerentes ao processo e/ou devidas a acidentes eventuais.

Processos com um inóculo para cada fermentação (batelada simples ou convencional)

Nesta forma de condução, cada dorna recebe um inóculo recentemente preparado, puro e ativo, requisitos necessários para uma boa condução do processo fermentativo. Após o final da fermentação, o meio fermentado, contendo os microrganismos agentes da fermentação etanólica, é enviado para a seção de separação. O fermentador é lavado, recebendo um novo inóculo, que corresponde de 20 a 25% do volume útil da dorna, puro e vigoroso, para o ciclo fermentativo seguinte. Apesar de oferecer excelentes condições de trabalho, tem o grande inconveniente de se consumir grandes quantidades de substrato, além de se necessitar de uma unidade de propagação (multiplicação) do microrganismo agente da fermentação, proporcionando baixas eficiências globais em relação ao consumo de substrato.

Exige maiores cuidados na condução e requer mais mão de obra. Conduzem a produto(s) com alto grau de pureza, devido ao menor risco de contaminação e à pureza fisiológica do microrganismo agente da fermentação, que constitui o inóculo. A fermentação em cada dorna é independente das demais, sendo mais pura.

Este processo é também conhecido como “cultura pura”, é o mais antigo, oferece boas condições de trabalho, sendo bem menor o risco de contaminação, porém tem baixo rendimento econômico, principalmente quando se trata da produção de etanol. Esta forma de condução é usada em ensaios em laboratório; não há registro deste tipo de condução de forma comercial no Brasil para a produção de etanol.

Batelada por cortes

Nesta forma de condução, a dorna 1 recebe inóculo adequado e alimentação de meio de fermentação até que se complete o volume de trabalho. Quando a concentração do meio em fermentação atingir cerca de 50% da concentração do mosto de alimentação, metade do volume útil da dorna 1 é transferido para a dorna 2 e as duas são alimentadas até que se completem os respectivos volumes de trabalho. Diz-se que houve “corte” de uma dorna para outra. Na dorna 1, deixa-se que a fermentação se complete e o meio fermentado é encaminhado para a destilação. A dorna 2, adotando-se o mesmo critério da dorna 1, sofre “corte” para a dorna 3 e o processo se repete.

Os cortes sucessivos podem acarretar uma redução na produtividade, especialmente quando se utilizam meios esterilizados, como é o caso da fermentação etanólica. Este processo é muito utilizado na indústria alcooleira no inóculo e a sua rápida multiplicação do fermento antes de se iniciar a produção do inóculo por centrifugação. Neste processo, a quantidade determinada de substrato para multiplicação é adicionada à produção de etanol e, no caso de uma correntia, esta se disseminaria rapidamente para todo o processo de produção.

Processo de decantação

Neste caso, após o final da fermentação, o meio fermentado é retirado da dorna (geralmente 80% do volume de trabalho) e reutilizado como inóculo para a próxima fermentação. É um processo menos eficiente que o método utilizado nas microdestilarias para a produção de etanol e nos grandes equipamentos para produção de aguardente. Este procedimento é utilizado em unidades industriais, devido ao elevado custo de operação contínua, só viáveis em unidades de grande porte.

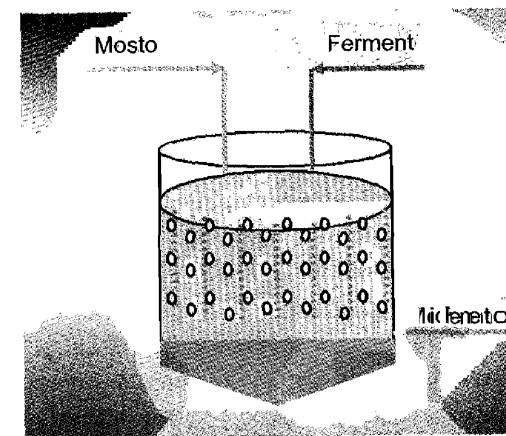


Figura 15.2. Esquema representativo da fermentação em sistema de decantação.

O fermento decantado sofre tratamento com ácido sulfúrico, preferencialmente com agitação, a pH entre 2,2 e 3,0, permanecendo em repouso por uma a três horas antes do início de um novo ciclo fermentativo. Neste processo, há acentuada perda de fermento pelo vinho e maior tempo de fermentação. São menores a eficiência fermentativa e a produtividade, gerando maior volume de vinhaça. O consumo de nutrientes e ácido sulfúrico é maior, além da dificuldade de se trabalhar com meios de fermentação ricos em açúcares. Esta forma de condução propicia a produção de vinhos com baixos teores alcoólicos. O tratamento do fermento é feito de forma não homogênea e há redução da capacidade nominal do aparelho de destilação. No caso dos alambiques, principalmente os de pequeno porte, normalmente não há tratamento com ácido sulfúrico.

Processo Melle-Boinot

Entre os processos que reutilizam o inóculo está o Melle-Boinot, utilizado em praticamente todas as destilarias do Brasil que trabalham no sistema descontínuo e que consiste em se utilizar separadoras centrífugas contínuas para a separação das leveduras do vinho, antes do seu encaminhamento para as colunas de destilação.

Este processo consiste, em linhas gerais, do seguinte procedimento operacional (Figura 15.3): após o final da fermentação, o meio fermentado é encaminhado para um tanque-pulmão, denominado dorna-pulmão, que alimenta a seção de separação, onde são produzidas duas frações. A primeira, denominada vinho delevurado, segue para outro tanque-pulmão, denominado dorna volante, que alimenta a destilaria, e a segunda, de 10% a 15% do volume de trabalho da dorna, é uma suspensão concentrada de leveduras, denominada creme ou leite de leveduras. Essa suspensão é encaminhada para os pré-fermentadores ou cubas de tratamento, onde sofre diluição com água e a adição de ácido sulfúrico até pH entre 2,2 e 3,0, em agitação mecânica, e permanece em repouso por uma a três horas, sendo em seguida utilizada em novo ciclo de fermentação.

Nesta forma de condução, pelo fato de o perfil de enchimento ser variável, pode-se afirmar que a fermentação etanólica industrial no Brasil, pelo processo descontínuo, se aproxima bastante da batelada alimentada convencional, com vazão variável de alimentação de mosto. O volume de inóculo nos pré-fermentadores, após tratamento, varia de 20 a 30% do volume de trabalho das dornas de fermentação, que são da ordem de centenas de milhares de metros cúbicos, dependendo da capacidade das destilarias.

A batelada alimentada é definida como o processo em que a introdução de nutrientes pode ser contínua ou intermitente, com vazão de alimentação de substrato ao fermentador constante ou variável, sem que haja retirada de porções de meio em fermentação, a não ser no final desta. É aplicada nos processos em que um dos nutrientes, se dado em sua totalidade no início, é inibitório do processo. A inibição pode ser de ordem física ou fisiológica. São processos intermediários entre os contínuos e descontínuos.

Este processo apresenta vantagens de ordem econômica devido à reutilização dos microrganismos agentes da fermentação etanólica. Comparado com os casos anteriores, o consumo de substrato nesse processo é bastante reduzido para a multiplicação celular, uma vez que este consumo se destina à reposição das perdas inerentes ao processo e/ou acidentes eventuais.

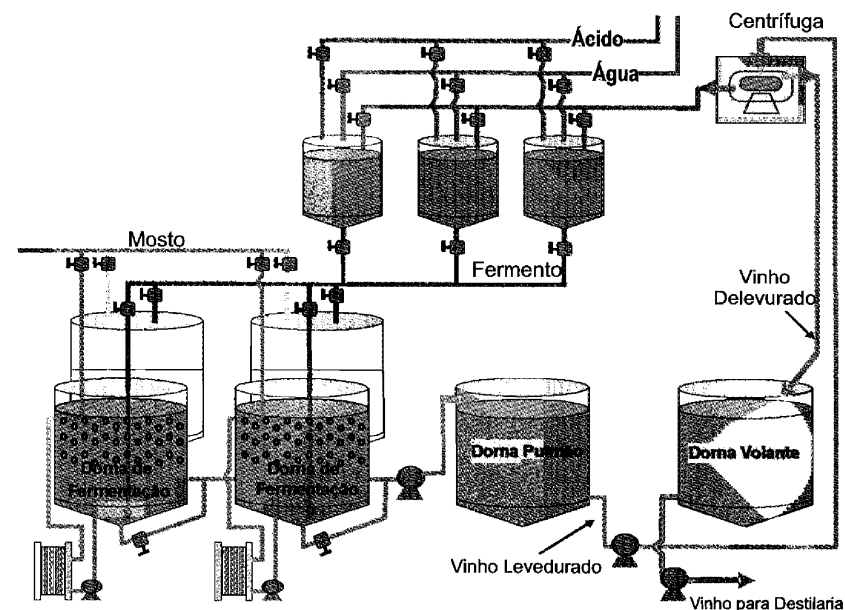


Figura 15.3. Esquema do processo de fermentação etanólica Melle-Boinot.

Esta forma de condução, comparada com as anteriores, apresenta menores perda de fermento, tempo de fermentação, consumo de nutrientes, volume de vinhaça e gasto com ácido sulfúrico. Por outro lado, apresenta maiores eficiências de fermentação e de produtividade, permitindo trabalhar com meios de

fermentação (mostos) mais concentrados. O vinho produzido tem maior teor alcoólico e não há renovação periódica do fermento nas dornas, a não ser quando ocorrem problemas sérios de contaminação.

Na atualidade, no Brasil, cerca de 70% da produção de etanol ainda ocorre por esta forma de condução, que apresenta como desvantagens: elevada capacidade volumétrica dos fermentadores; variação nas condições do meio em fermentação, como consequência do processo ser conduzido de forma descontínua (em batelada); proporciona elevados tempos improdutivos; e necessidade de uso, para reaproveitamento das leveduras alcoólicas, de centrífugas contínuas, de altos custos de instalação e manutenção.

Processos contínuos

Por esta forma de condução, a alimentação de mosto (adição de substrato) e a retirada de meio fermentado se processam de modo contínuo e na mesma vazão. Por causa da não existência dos tempos improdutivos dos processos conduzidos em batelada (tempos de enchimento, de descarga, de limpeza etc.), estes processos apresentam elevadas produtividades, quando comparados aos correspondentes em batelada.

Os fermentadores convencionais, desde que com agitação mecânica adequada, podem ser denominados do tipo mistura completa (CSTF), cujo esquema está representado na Figura 15.4. São normalmente conduzidos em reatores em série e com reciclo celular. Devido às condições de homogeneidade no reator, as concentrações dos diversos materiais dentro de cada dorna são iguais às que a deixam. Nesta configuração, quatro reatores são dispostos em série; e o primeiro opera com alimentação de mosto. Os demais fermentadores da série são alimentados com meio parcialmente fermentado proveniente do reator anterior, à mesma vazão de entrada no primeiro. O fluxo de alimentação de substrato ao fermentador é constante e igual ao de retirada, sendo o volume do meio em fermentação constante.

A fermentação contínua, quando comparada com a descontínua, apresenta como vantagens: maior produtividade em etanol; menor capacidade volumétrica instalada para a mesma produção; maior facilidade de automação; maior uniformidade de operação, tendo como consequência melhor qualidade do álcool; menor gasto com mão de obra, menores tempos improdutivos; maior uniformidade do produto; submissão dos microrganismos à mesma condição

ambiental em cada biorreator; e por ser o processo fermentativo conduzido, em geral, em regime permanente, consegue-se trabalhar nas condições ambientais ótimas para o microrganismo durante o processo.

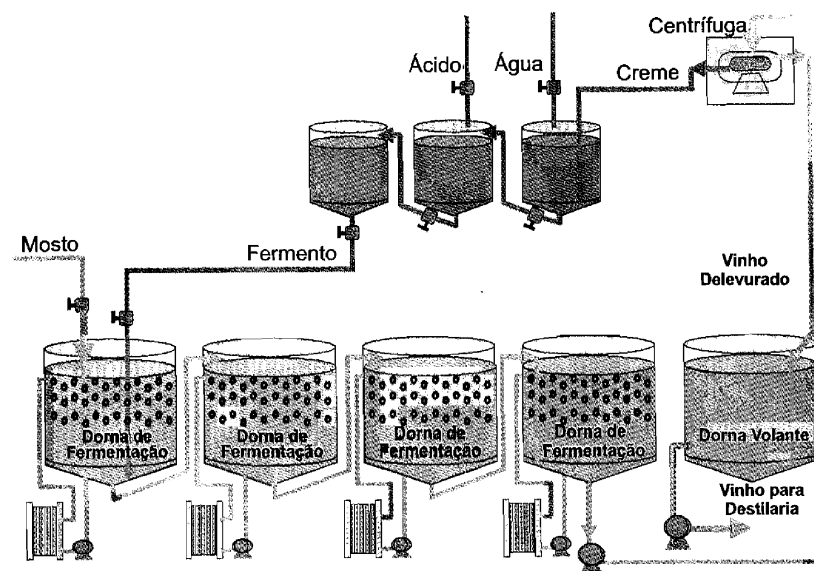


Figura 15.4. Esquema representativo do processo de fermentação etanólica com quatro reatores em série e com reciclo de células.

Como desvantagens podem ser citadas: dificuldade de se manterem os estados estacionários (*steady state*), em função de constantes variações nas vazões de alimentação e nas concentrações de ART nos mostos, principalmente se as destilarias forem anexas às usinas de açúcar; possibilidade de os microrganismos sofrerem mutações genéticas; desconhecimento da cinética do processo (aspectos dinâmicos do comportamento das leveduras alcooleiras); e dificuldades de condução asséptica por longo período.

Processos com células imobilizadas

Uma das mais modernas tecnologias pesquisadas atualmente para a produção de etanol é a utilização de células de leveduras imobilizadas em suportes inertes. Este processo elimina a etapa de separação dos microrganismos agentes

da fermentação etanólica, permite trabalhar com altas concentrações de células no reator e apresenta as vantagens dos processos citados anteriormente. A imobilização refere-se a qualquer técnica que limite severamente a livre circulação de células, que pode ser efetuada por meio da agregação das células ou por sua retenção dentro ou sobre um suporte inerte.

O material a ser utilizado como suporte deve apresentar propriedades mecânicas convenientes; não toxidez às células; alta capacidade de retenção de células no reator; inércia química e bioquímica; baixa sensibilidade a possíveis solicitações mecânicas, seja de compressão por peso, de tensões de cisalhamento pelo fluido ou eventuais pressões internas de gases; alta difusividade de nutrientes e produtos formados; elevada porosidade e os poros devem apresentar como características fácil difusão dos nutrientes e produtos formados, não permitindo a saída dos microrganismos imobilizados; e deve ser simples, de baixo custo e disponível no mercado e/ou na região.

O processo de imobilização deve ser simples, de baixo custo e de fácil reprodutibilidade, evitando-se condições de desnaturação, como pH e temperaturas inadequadas, e o uso de solventes orgânicos.

Os processos fermentativos conduzidos com células imobilizadas, quando comparados com o processo convencional com células livres, apresentam como vantagens: menor risco de contaminação; fácil separação do meio fermentado dos biocatalisadores, eliminando-se o uso de centrífugas; possibilidade do uso repetido do biocatalisador (processo em batelada) ou contínuo, em função da maior estabilidade das células imobilizadas; aumento do rendimento em produto, visto que a reprodução está limitada nas células imobilizadas, com conseqüente redução do consumo de substrato para crescimento celular; maior facilidade do controle de contaminações; eliminação da recirculação externa de células; como o sistema pode operar com altas taxas de diluição sem grandes arrastes de células do reator, permite alcançar elevadas produtividades; devido ao uso de células imobilizadas no processo, é possível trabalhar com alta densidade celular no fermentador, independentemente da taxa de diluição, resultando em aumento na produtividade, para uma mesma capacidade volumétrica do reator; redução dos custos de separação e recirculação; durabilidade do biocatalisador; e ampliação da faixa ótima de pH. Este processo, entretanto, apresenta como desvantagens: resistências oferecidas à transferência de massa de alguns suportes; abrasão dos suportes; e rompimento dos suportes pela evolução do gás carbônico.

O uso do processo contínuo de fermentação etanólica, em escala industrial, com levedura floculenta, tem-se mostrado uma alternativa promissora

e já há unidades industriais operando com esse processo comercialmente no Brasil. Esta forma de condução elimina do processo de produção industrial de etanol as centrífugas, onerosas na instalação e na manutenção. As vantagens decorrentes da eliminação da etapa de separação permanecem quando este processo é comparado com aquele em que se usam células livres. Porém, quando comparado com a fermentação contínua com leveduras imobilizadas, o processo com leveduras floculentas apresenta como custos adicionais os equipamentos para sedimentação e recirculação dos microrganismos agentes da fermentação etanólica.

O processo de produção de etanol com leveduras imobilizadas difere do processo com leveduras floculentas pelo fato de, neste caso, o leito ser formado por sistemas suporte-células e, no anterior, por flocos celulares. Caso o suporte seja o colmo de cana-de-açúcar ou o sabugo de milho, no final da safra, os sistemas colmo-leveduras ou sabugo-leveduras podem ser usados para alimentação animal, pois o material é de boa qualidade. Mesmo que não sejam usados como ração animal, por serem naturais e biodegradáveis, estes produtos, se devidamente descartados, não agridem o meio ambiente. Este processo está em desenvolvimento em escala-piloto, em unidade industrial do Estado de Alagoas, e consta de três fermentadores em série, com 810 litros de volume de trabalho cada (Figura 15.5).

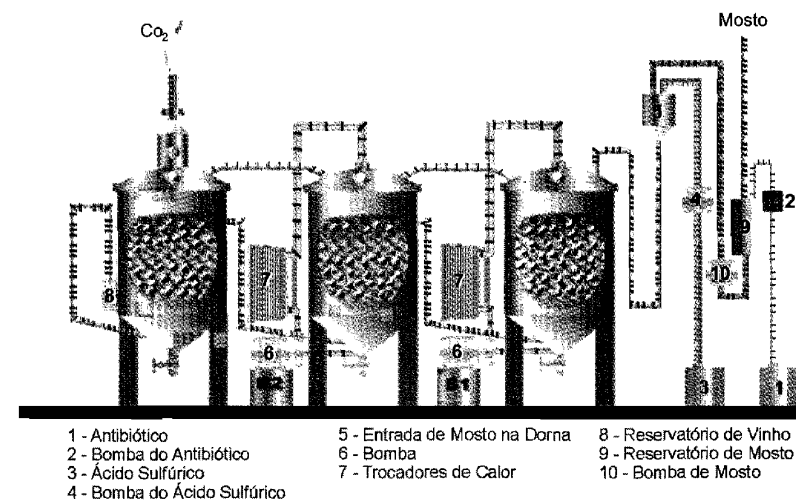


Figura 15.5. Fermentação etanólica contínua com levedura imobilizada em colmos de cana-de-açúcar ou sabugo de milho.

Os processos contínuos, após estas considerações, podem ser classificados como: processos conduzidos com células livres, nos quais os microrganismos estão em suspensão no meio em fermentação; processos com células floculentas, onde as células ficam suspensas no meio em fermentação, formando flocos celulares; processos com células imobilizadas em suportes inertes, formando leitos fixos ou fluidizados. Nestes dois últimos casos, objetiva-se a eliminação da recirculação celular, pois os microrganismos ficam retidos no fermentador. Com este procedimento, elimina-se uma etapa que, em geral, é cara na aquisição e na manutenção.

Fatores Físicos e Químicos que Afetam o Desempenho da Fermentação Etanólica

São vários os fatores que afetam o desempenho da fermentação etanólica, ou seja, a eficiência de conversão de açúcares em etanol, destacando-se: concentração de açúcares, nutrientes, pH, agitação, oxigênio, temperatura, nutrientes, antibióticos, microrganismo agente, entre outros.

Concentração de açúcares

Sabendo-se que os açúcares redutores totais (ART) e o etanol, em determinadas concentrações, exercem efeito de inibição sobre o metabolismo das leveduras e que o efeito deles é sinérgico, o controle da adição de açúcares é de fundamental importância, não só para controlar ou mesmo minimizar efeitos inibitórios, mas, também, para aumentar a eficiência fermentativa e a produtividade.

A adoção de um perfil de alimentação adequado reduz o tempo de fermentação e aumenta a eficiência fermentativa, não exigindo, necessariamente, investimentos e modificações na engenharia do processo. Também, dependendo do perfil de enchimento adotado, diminui-se o consumo de antiespumante. Nesta etapa, o mosto é adicionado à dorna de forma programada, compatibilizando a velocidade de adição de açúcares (mosto) com o seu consumo pelo microrganismo agente da fermentação.

A concentração de açúcares pode afetar tanto o crescimento das leveduras quanto a produção de etanol. Se o objetivo for a produção de biomassa, é

conveniente que o processo seja conduzido com baixas concentrações de açúcares e aeração, para se evitar que, mesmo em presença de oxigênio, a respiração seja reprimida em concentrações elevadas de açúcares (efeito CRABTREE).

No caso da fermentação etanólica, cujo objetivo é a produção de etanol, o efeito repressivo da frutose e da glicose sobre a cadeia respiratória é benéfico. Concentrações elevadas de açúcares podem ocasionar elevadas concentrações de etanol no meio fermentado (vinho) ou fermentações incompletas, com formação de subprodutos indesejáveis, podendo reduzir consideravelmente a eficiência da fermentação.

Concentrações adequadas de açúcares aumentam a velocidade de fermentação e a produtividade (maior produção de etanol com a mesma capacidade volumétrica instalada e na unidade de tempo), melhorando o desempenho do processo fermentativo, pois possibilita menor crescimento celular e menor formação de glicerol, para a mesma quantidade de glicose/frutose metabolizada.

Os valores do Brix no mosto são controlados em 18-20 °Brix, quando se trabalha com mosto de melaço, e variável, dependendo das proporções caldo:melaço, entre 12 e 18 °Brix, no caso de mosto misto. Se o mosto for de caldo, depende do nível da embebição ocorrida nas moendas, durante o processo de moagem. Neste caso, os valores do Brix são menores, podendo chegar a até 12 °Brix.

Excesso de açúcares promove estresse osmótico na levedura, podendo ocasionar inibição do metabolismo. Mesmo que não houvesse este efeito, haveria produção de maior quantidade de etanol, que exerceria inibição do metabolismo da levedura.

Concentração de oxigênio

A aeração tende a produzir menor quantidade de etanol, pois a levedura apresenta o efeito Pasteur, oxidando carboidratos por respiração, proporcionando maior multiplicação celular. O oxigênio é necessário para a multiplicação celular, porém, para que o processo de fermentação ocorra adequadamente, as condições devem ser anaeróbias. Excesso de oxigênio pode provocar outros efeitos, como oxidação de lipídios nas membranas da mitocôndria, com reflexos sobre a produção de leveduras. O oxigênio atua como acceptor final de elétrons na fosforilação oxidativa e como nutriente essencial na síntese de lipídeos.

Agitação

A agitação mecânica é uma das operações mais importantes na condução da fermentação etanólica industrial, trazendo uma série de benefícios, como: menor gradiente de temperatura; impedimento da formação de “fundos de dornas de fermentação”; menor tempo de fermentação (menor tempo de residência); maior produtividade em etanol; maiores eficiências fermentativa e de processo; maior uniformidade do produto; melhor desempenho das centrífugas; amostragem representativa; e maior viabilidade celular. A agitação mecânica, se adequada, é a melhor forma de homogeneização do meio em fermentação, tanto no processo em batelada como no contínuo, conduzidos com células livres. Isso promove a uniformização do meio em fermentação, mantendo as leveduras em suspensão, proporcionando contato eficiente do microrganismo agente da fermentação etanólica com o substrato.

Um dos fatos mais importantes do uso da agitação mecânica na fermentação etanólica (como em qualquer processo fermentativo) é que, se esta operação for bem conduzida, o meio se torna homogêneo, a amostragem será representativa e poderá ser feita em qualquer local da dorna.

Temperatura

As leveduras são microrganismos mesófilos e as temperaturas mais adequadas na prática industrial variam de 30 a 35 °C, podendo chegar a 38-40 °C, quando não há controle eficiente da temperatura do meio em fermentação. Como o processo é exotérmico, a temperatura é controlada utilizando-se, normalmente, trocadores de calor de placas, instalados fora dos fermentadores. A literatura indica que a elevação da temperatura aumenta o efeito inibidor pelo etanol, provavelmente pelo fato de a velocidade de produção ser maior que a de difusão através da membrana.

Temperaturas elevadas favorecem o crescimento de bactérias e a evaporação do etanol (no caso dos fermentadores que operam abertos). A temperatura exerce influência sobre o tempo de fermentação (e a produtividade em etanol) e o aparecimento de infecções indesejadas. A temperatura ótima para as leveduras é de 26 a 35 °C.

pH e acidez

As leveduras são microrganismos acidófilos e trabalham bem em ampla faixa de pH. Os melhores resultados são obtidos, porém, para valores entre 4,0 e 4,5. O pH tem influência marcante nas fermentações industriais, devido à sua importância no controle de contaminação bacteriana, ao seu efeito sobre o crescimento de leveduras, às taxas de fermentação e à formação de subprodutos. A fermentação da sacarose é mais afetada pelo pH que a da glicose, visto que a atividade invertásica das leveduras é mais afetada pelos valores baixos de pH que a habilidade fermentativa.

Nos processos onde as leveduras são reutilizadas, o inóculo é tratado nos pré-fermentadores (cubas de tratamento), com ácido sulfúrico até pH entre 2,2 e 3,0, permanecendo em repouso por uma a três horas, antes de serem utilizadas em novo ciclo de fermentação. Este procedimento proporciona redução da carga bacteriana. A combinação de valores de pH do inóculo de cerca de 2,5 e 20 a 30% do volume de trabalho dos fermentadores com mosto com pH de cerca de 5,5 e 80 a 70% do volume dos fermentadores e a influência de outros produtos produzidos durante a fermentação resulta em meio fermentado com pH próximo de 4,0.

Adiciona-se o ácido sulfúrico em quantidade suficiente para favorecer a ação das leveduras e impedir o desenvolvimento de bactérias. Por outro lado, a adição do ácido sulfúrico favorece a inversão da sacarose, que não fermenta diretamente. A levedura possui a invertase, porém o emprego do ácido, ativando esta inversão, torna as fermentações mais fáceis e mais ativas.

Concentração de células

Altas concentrações de células conduzem a tempos de fermentação baixos, enquanto baixas concentrações levam a tempos de fermentação maiores. Elevadas concentrações de células proporcionam aumentos de produtividade e redução do tempo de fermentação, independentemente do modo de condução do processo fermentativo empregado.

Nutrientes

A concentração de nutrientes no mosto é um dos fatores mais importantes para a boa condução da fermentação etanólica. Se presentes em quantidades

inadequadas, maiores ou menores que as necessárias, os nutrientes podem proporcionar reflexos negativos sobre o desempenho da fermentação etanólica, afetando a multiplicação celular e a velocidade da fermentação. As leveduras necessitam de meio contendo fonte de carbono, como glicose e frutose; além disso, o meio deve ser fonte de vitaminas, nitrogênio, fósforo, enxofre, potássio, magnésio, cálcio, zinco, ferro, cobre, cobalto, iodo e outros em menor quantidade.

Células de *Saccharomyces cerevisiae* utilizam o fósforo na forma $H_2PO_4^-$, predominante em pH 4,5. O enxofre pode ser assimilado de sulfato, sulfito ou tiosulfato. O enxofre é adicionado no tratamento do inóculo (adição de ácido sulfúrico) e na sulfitação do caldo (adição de enxofre), na fabricação de açúcar branco. O nitrogênio é absorvido pelas leveduras nas formas amoniacal (NH_4^+), amídica (uréia) ou amínica. Fontes adequadas de nitrogênio são importantes para a síntese de aminoácidos e proteínas, o crescimento e a fisiologia das leveduras.

Ressalte-se que, como o mosto contém em parte ou em sua totalidade, vários destes nutrientes em quantidades adequadas, é sempre conveniente determinar a composição média dos mostos para que a complementação seja a mais adequada.

Antibióticos/Antissépticos

No Brasil, são utilizados mostos de caldo, misto (caldo mais melão) e melão. Em nenhum dos casos, o mosto resultante é estéril. A adição de antibióticos é prática generalizada para criar ambiente favorável ao desenvolvimento das leveduras e desfavorável aos microrganismos indesejáveis ao processo fermentativo. Cada produto age de forma diferente, atuando sobre determinado grupo de microrganismos. A avaliação, tanto da carga microbiana quanto da eficácia dos antibióticos comerciais, é que determinará a melhor opção de agente antimicrobiano.

Fases da Fermentação Etanólica

Após a mistura do inóculo (fermento) com o mosto, inicia-se a fermentação etanólica, sendo dividida didaticamente em três etapas principais, denominadas, respectivamente, fase preliminar, fase principal ou tumultuosa e

fase final ou complementar. Ressalte-se que é difícil a determinação precisa dos limites destas fases.

A fase preliminar, que se inicia com o contato das leveduras com o mosto, é caracterizada pela predominância da multiplicação celular, com pequena liberação de gás carbônico, pouca formação de espuma, pequena elevação da temperatura do meio em fermentação e pequena formação de etanol. Esta fase é de curta duração e dependente da forma de condução da fermentação etanólica. É a fase de adaptação das leveduras ao meio.

A fase principal caracteriza-se por intensa produção de etanol, gás carbônico e calor, sendo a de maior duração. Nesta fase, há formação de espuma, aumento da acidez e diminuição da densidade do meio em fermentação, como consequência da conversão de açúcares em etanol. Para controlar o rápido aumento da temperatura do meio em fermentação, na fermentação etanólica industrial, utilizam-se normalmente trocadores de calor de placas.

Na fase complementar, o desprendimento de CO_2 é reduzido, agitando-se menos o meio em fermentação e diminuindo a temperatura, como consequência da exaustão dos açúcares fermentescíveis. No final dessa fase, a superfície do meio apresenta-se sem agitação e livre de espuma.

Na prática industrial, quando a fermentação ocorre por batelada, é comum a adição de fermento tratado na dorna e, em seguida, a adição programada de mosto. Neste caso, a fermentação praticamente já se inicia na fase principal, que, dependendo do perfil de enchimento, pode ser mais uniforme, com elevações moderadas de temperatura e espuma.

Controle da Fermentação Etanólica

Durante a fermentação etanólica, são realizados diversos acompanhamentos analíticos e operacionais, para o que o processo ocorra com bom desempenho, dentro da normalidade. São citados a seguir os principais.

Tempo de fermentação

O tempo de fermentação, na indústria alcooleira, é de seis a nove horas, quando a fermentação é conduzida em batelada. Se for contínua, o tempo de residência pode ser estimado entre oito e dez horas. Valores superiores a estes

podem indicar anormalidades, que precisam ser corrigidas com a máxima urgência, pois se trabalha com fermentadores de centenas de metros cúbicos de capacidade volumétrica. Tempos elevados podem indicar contaminações, baixas viabilidades das leveduras, baixas concentrações de leveduras no meio em fermentação, excesso de açúcares no mosto, entre outros fatores.

Aspecto da espuma

Quando a fermentação etanólica ocorre dentro da normalidade, com bom desempenho, as bolhas formadas são regulares e com certo brilho, mantendo o mesmo padrão em toda a superfície do meio em fermentação e são facilmente rompidas pela pressão exercida pelo gás carbônico liberado durante a fermentação. Quando há contaminações, as bolhas tornam-se maiores pela coalescência de bolhas menores e, quando se rompem, com dificuldade, já são grandes e irregulares em tamanho e forma, com certa opacidade, não mantendo o mesmo padrão, como no caso de uma fermentação normal. Adição de antiespumantes é prática generalizada na fermentação etanólica industrial, como forma de controlar a quantidade de espuma durante a fermentação.

Cheiro

Quando a fermentação alcoólica se apresenta normal, o cheiro é penetrante, agradável e característico, em função da matéria-prima utilizada na preparação do mosto. Se fora deste padrão, indica possíveis contaminações.

Açúcares residuais

As concentrações de açúcares residuais no final da fermentação devem ser as menores possíveis. Os métodos usuais de determinação de açúcares não são seletivos e quantificam, expressando os resultados como glicose, os compostos que reduzem o Cu^{+2} a Cu^{+1} . Em razão disso, vinhos provenientes de mostos de melaço apresentam açúcares residuais bastante superiores aos de mosto de caldo. Os de mosto misto apresentam valores intermediários.

Temperatura da fermentação (ou do meio em fermentação)

A literatura cita valores ideais próximos de 30 °C. Na indústria, principalmente na região Nordeste, a temperatura normal é próxima de 34 °C (33-35 °C) e não raro alcança 38-40 °C, por problemas no sistema de resfriamento. Como a fermentação etanólica é um processo exotérmico, a temperatura da fermentação é controlada por trocadores de calor, normalmente de placas, instalados fora dos fermentadores. Se a temperatura se elevar, numa condução normal, provavelmente será devido à sujeira nas placas do trocador. Neste caso, após a limpeza, realizada com água de boa qualidade sob pressão, a temperatura volta ao normal. Se a temperatura for baixa, principalmente no início da safra e dependendo da região, recomenda-se o aquecimento do mosto antes da mistura com o fermento (inoculação). No caso da região Nordeste, como as temperaturas são mais elevadas, durante a safra, que as da região Centro-Sul, este procedimento não é necessário.

Acidez e pH

O procedimento de rotina é avaliar os valores inicial e final da acidez. A acidez final não deve exceder o dobro da inicial. Há recomendações de que este valor não exceda 50% da inicial. Se isso ocorrer, é possível haver contaminações. Na literatura, citam-se valores entre 2,5 e 3,0 g de ácido sulfúrico/L, não devendo ultrapassar 5,0 g/L. Quando se trabalha com mostos de melaço ou misto, o forte efeito tampão do mosto pode dificultar a avaliação deste parâmetro.

Eficiência de fermentação

É o parâmetro que indica a eficiência de conversão dos açúcares em etanol e pode ser calculado considerando-se os açúcares adicionados (eficiência de processo) ou os efetivamente consumidos (eficiência da fermentação). Este parâmetro é o reflexo de todas as etapas anteriores, se bem conduzidas, certamente este número será satisfatório. Nestes cálculos, toma-se como base a equação de Gay-Lussac.

Produtividade

Representa a quantidade de etanol produzida, na unidade de tempo e na unidade de volume. Este parâmetro, juntamente com a eficiência de fermentação, é um bom indicativo de desempenho da fermentação etanólica, principalmente quando se faz o isolamento e a seleção de leveduras produtoras de etanol.

Rendimento

É a medida da quantidade de etanol formada por área de cana colhida, por tonelada de cana ou de melaço etc. É um bom indicativo do desempenho do processo fermentativo.

Concentração de açúcares

Este é um dos controles mais importantes da fermentação etanólica. Quando o processo é por batelada, o controle é feito a intervalos de uma hora, do início ao final da fermentação, pela medida do Brix. Os valores devem indicar uma curva característica para as condições operacionais do processo fermentativo. Há aumento do Brix durante a fase de enchimento do fermentador, de forma mais ou menos acentuada, dependendo do perfil de enchimento. Ao fim desta fase, o decréscimo assume perfil hiperbólico decrescente.

Se o perfil de consumo de açúcares, realizado pela curva de Brix, fugir do padrão (muito rápido ou muito lento), pode haver desequilíbrio entre a adição e o consumo de açúcares pelas leveduras. Isso pode indicar matéria-prima inadequada (deteriorada), percentagem de fermento ou de açúcares inadequada, refrigeração excessiva ou incompleta, perfil de enchimento inadequado, fermento com viabilidade celular baixa, entre outros fatores. Ressalta-se que uma fermentação bem conduzida é o reflexo de todos os parâmetros citados. Estes controles são feitos em cada ciclo de fermentação, quando esta é conduzida em batelada.

Se a fermentação é contínua, estes parâmetros são igualmente importantes e controlados em todas as dornas, interligadas em série. Neste processo, mudam algumas formas de avaliação e terminologias. Por exemplo, no processo em batelada, tem-se tempo de fermentação. No contínuo, é tempo de residência, ou seja, o tempo necessário para que o mosto entre na primeira dorna e saia da última como mosto fermentado (vinho). Neste caso, não se fala em perfil de

enchimento, mas em taxa de diluição, que é a relação entre a vazão de alimentação e o volume da dorna. Acidez, pH, temperatura, Brix do meio em fermentação e do vinho são controlados de modo semelhante ao do processo em batelada.

Referências Bibliográficas

- Aiba, S.; Humphrey, A. E.; Mills, N. 1973. Biochemical engineering. New York: Academic Press. 434p.
- Amorim, H. V. 1977. Introdução à bioquímica da fermentação alcoólica. Araras: IAA-PLANALSUCAR (COSUL). 90p.
- Amorim, H. V.; Basso, L. C.; Alves, D. M. G. 1996. Processos de produção de álcool. Controle e Monitoramento. FERMENTEC/FEALQ/ESALQ-USP. 103p.
- Angelis, D. F. 1987. Leveduras. In: Microbiologia da fermentação etanólica. Universidade Estadual "Júlio de Mesquita Filho", Instituto de Biociências, Rio Claro. p.41-62.
- Araújo, J. A. de. 1982. Obtenção do etanol por fermentação alcoólica. Rio Largo: IAA-PLANALSUCAR (COONE). 83 p.
- Bajpai, P.; Margaritis, A. 1987. The effect of temperature and pH on ethanol production by free and immobilized cells of *Kluyveromyces marxianus*. Grown on Jerusalem artichokes extract. Biotechnology and Bioengineering 30(2):306-313.
- Brown, S. W.; Oliver, S. G. 1982. The effect of temperature on the ethanol tolerance of the yeast, *Saccharomyces uvarum*. Biotechnology Letters 4(4):269-274.
- Buzás, Z. S.; Dallman, K.; Szajnsi, B. 1989. Influence of pH on the growth and ethanol production on free and immobilized *Saccharomyces cerevisiae* cells. Biotechnology and Bioengineering 34(6):882-884.
- Castro, A. C.; Salerno, A. G. 1991. Fermentação contínua em reator tipo torre usando levedura floculenta. STAB. Açúcar, Álcool e Subprodutos 9(4/5):46-50.
- Cooperativa de produtores de cana, açúcar e álcool do Estado de São Paulo LTDA. 1987. Fermentação. Piracicaba. 434 p.
- Datagro: Datagro, Boletim Informativo Quinzenal. 2007. n.12, p.5, São Paulo, SP, Brasil.
- Fernandes, A. J. Manual da cana-de-açúcar. Piracicaba: Livrocereceres LTDA. 1984. 196 p.

Destilação

*Thales Velho Barreto¹
Antônio Carlos Duarte Coêlho²*

Introdução

A destilação é uma operação física unitária que visa à separação de componentes de uma mistura, de acordo com a volatilidade relativa dos componentes (o mais volátil desloca-se para fase vapor, enquanto o menos volátil permanece preferencialmente na fase líquida). Esta operação é realizada por meio da ebulição e condensação parciais da mistura que se quer separar e, ou, purificar.

A temperatura de ebulição é a temperatura em que uma substância passa do estado líquido ao estado gasoso. O valor dessa temperatura depende da pressão ambiente e é usado para caracterizar substâncias puras quando submetidas à destilação à pressão atmosférica.

Desde a Idade Média, há relatos de processos de destilação usando-se alambiques (Figura 16.1), principalmente, para a obtenção de bebidas alcoólicas a partir de um mosto fermentado. Este procedimento permitiu também aos químicos do passado, chamados de alquimistas, separarem e, ou, concentrarem várias substâncias: etanol, ácido acético, ácido cítrico, terebentina etc. Com o passar do tempo, a destilação foi subdividida, de acordo com sua aplicação. Hoje em dia, são conhecidas a destilação atmosférica, a vácuo, azeotrópica, extrativa e a fracionada.

¹ Engenheiro Químico, Consultor, Diretor da Velho Barreto Consultoria e Projetos Ltda. e Diretor da ECO – Tecnologia e Equipamentos Industriais Ltda. E-mail: thales@velhobarreto.com.br

² Engenheiro Químico, Ph.D. Professor e Pesquisador da Universidade Federal de Pernambuco. E-mail: acduartecoelho@hotmail.com

Importantes segmentos, como as indústrias petrolífera e petroquímica, utilizam o processo de destilação, de forma isolada ou combinada com outras operações físicas unitárias, para produzir inúmeras misturas e compostos com vários graus de pureza: gás natural, nafta, GLP, diesel, querosene, lubrificantes, BPF, asfalto, eteno, butadieno etc. (Figura 16.2).

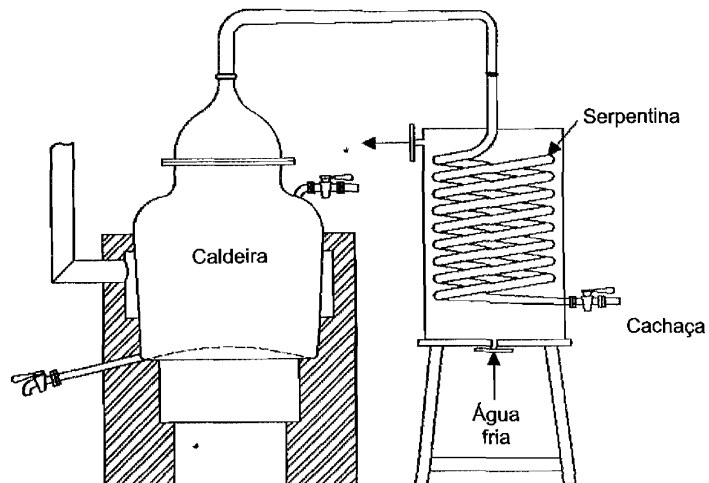


Figura 16.1. Alambique.

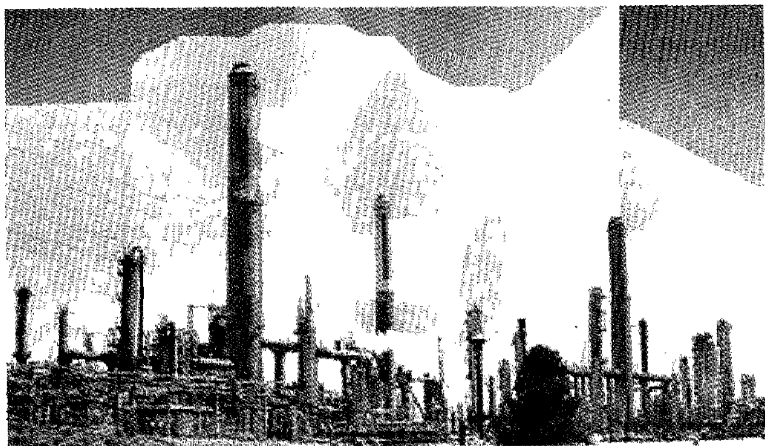


Figura 16.2. Imagem de uma refinaria moderna de petróleo com diversas colunas de destilação.

Princípios da Destilação: Equilíbrio Líquido-Vapor

Na destilação, os vapores produzidos são normalmente mais ricos nos componentes mais voláteis do que o líquido, o que possibilita a separação de frações enriquecidas nos componentes desejados. O líquido e o vapor contêm, em geral, os mesmos componentes, mas em quantidades relativas diferentes.

A volatilidade relativa é a medida das diferenças em volatilidade entre dois componentes, ou seja, entre seus pontos de ebulição à pressão atmosférica.

A curva de equilíbrio líquido-vapor (ELV) do componente mais volátil mostra-nos os pontos de bolha e os pontos de orvalho de uma mistura a determinada pressão fixa. Nos sistemas ideais, o ponto de ebulição permanece constante. Quanto maior a volatilidade relativa de dois componentes, maior a facilidade de separação. A curva também indica uma mistura binária que, por possuir características uniformes de equilíbrio líquido-vapor, é relativamente fácil de separar (Figura 16.3).

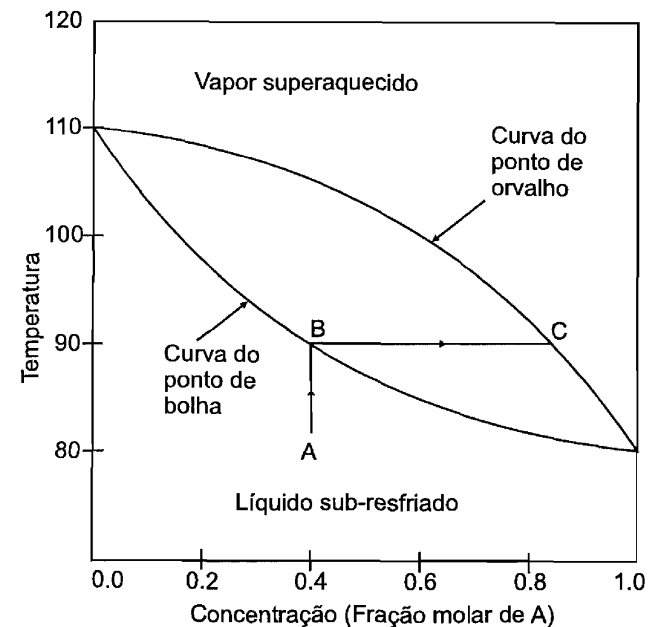


Figura 16.3. Pontos de bolha e pontos de orvalho de uma mistura à pressão fixa.

Em um sistema binário sob pressão total constante, a análise do diagrama y (fração molar da fase gasosa) - x (fração molar da fase líquida) permite avaliar o grau de dificuldade para separar os componentes por destilação.

Quanto mais afastada da diagonal estiver a curva de equilíbrio, mais fácil será a separação por destilação. Na Figura 16.4a, a separação por destilação é mais fácil do que no caso da Figura 16.4b.

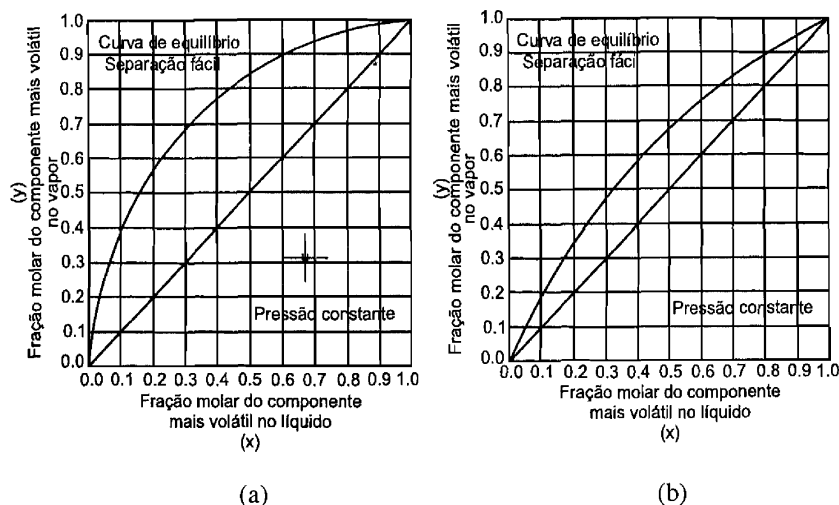


Figura 16.4. Curvas de Equilíbrio Líquido-Vapor (ELV) de misturas binárias a uma pressão constante.

Em misturas não ideais, como água-etanol, pode haver grandes diferenças entre as volatilidades em função da concentração dos componentes na mistura. Para composições entre 5 e 50% em massa de etanol, a volatilidade relativa é muito maior do que 1, enquanto que, ao se avizinhar dos 95% em massa de etanol, a volatilidade relativa se aproxima de 1, até atingir este valor no ponto da curva chamado de ponto de azeotrópico.

Quando uma mistura líquida gera um vapor com a mesma composição, tem-se um azeótropo. As curvas de equilíbrio cruzam as linhas diagonais (Figura 16.5).

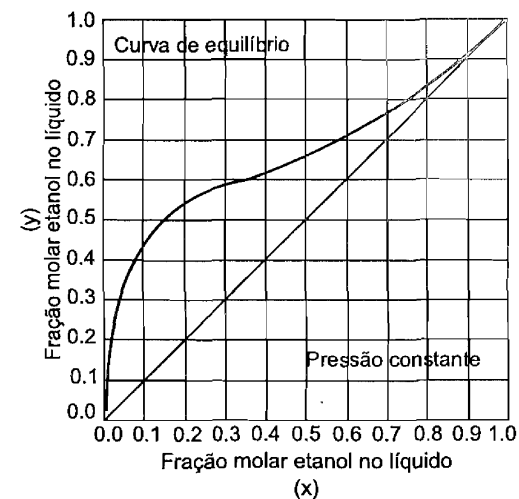


Figura 16.5. Curva de Equilíbrio Líquido-Vapor (ELV) de misturas binárias, etanol-água a uma pressão constante de sistemas não ideais com azeótropo homogêneo.

Colunas de Destilação

Industrialmente, a destilação é feita em equipamentos chamados de colunas, que podem ser de estágios (pratos ou bandejas) ou de contato (recheio), que propiciam o enriquecimento do vapor produzido e o esgotamento do líquido destilado (em relação ao componente mais volátil).

Em 1925, McCabe e Thiele desenvolveram um método gráfico para determinação do número ideal de pratos de uma coluna de destilação. Hoje em dia, usam-se métodos computacionais de simulação.

Na indústria alcooleira do Brasil, usam-se colunas de pratos ou bandejas, instalados paralelamente a certa distância (espaçamento). Existem colunas que possuem, em relação ao prato de alimentação, uma zona de concentração (acima) e uma zona de esgotamento (abaixo). O vapor, rico no componente mais volátil, ao sair do topo da coluna, é resfriado e condensado em condensadores. No fundo da coluna, entra o vapor de aquecimento e sai o líquido (efluente) quase isento do componente mais volátil, conforme visto na Figura 16.6. Na Figura 16.7, estão representados os principais internos de uma coluna: borbulhadores,

vertedouros e barragens. Os pratos são classificados pelos tipos de borbulhadores: calotas (Figura 16.8), orifícios ou perfurados (Figura 16.9) e válvulas (Figura 16.10).

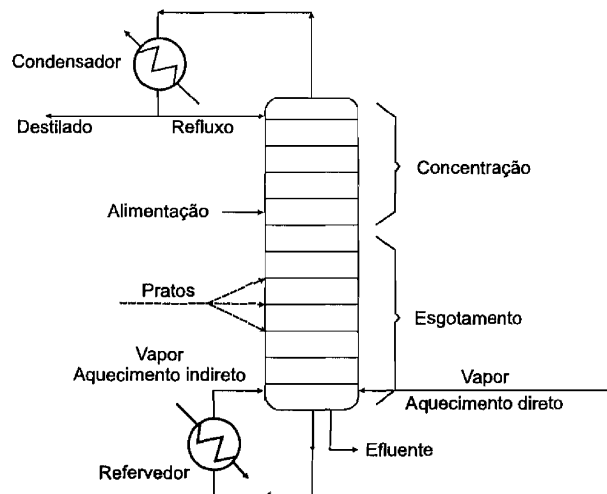


Figura 16.6. Esquema geral de uma coluna

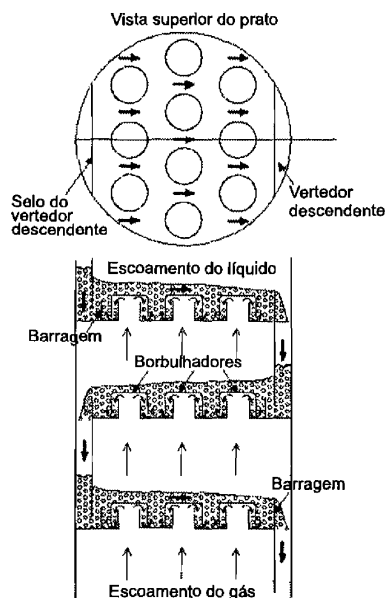


Figura 16.7. Principais internos.

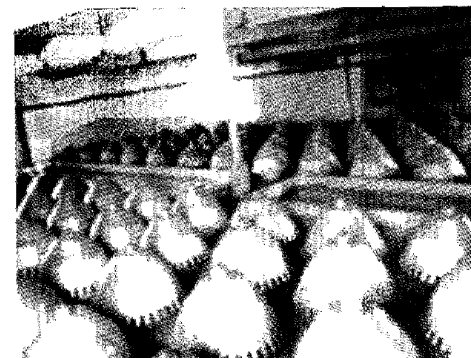


Figura 16.8. Prato com calotas.

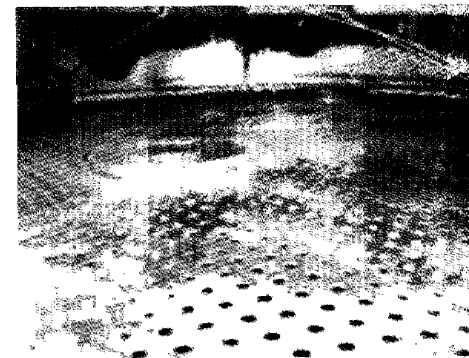


Figura 16.9. Prato perfurado.

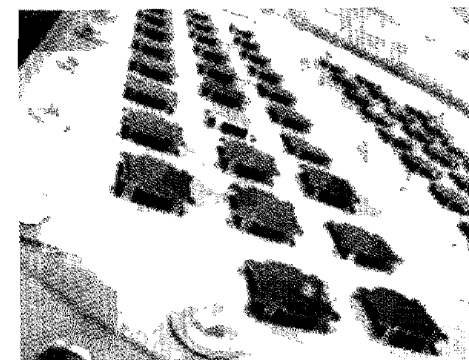


Figura 16.10. Prato com válvulas.

As colunas de destilação são complementadas por: trocadores de calor (condensadores, refeedores, regeneradores, resfriadores) e instrumentos de controle de vazão, temperatura e pressão. A seguir, é descrito cada um deles:

- Condensadores: são responsáveis pela condensação dos vapores enriquecidos no topo, promovendo o refluxo do líquido à coluna e permitindo a retirada do destilado. Utilizam a água como líquido refrigerante.
- Refeedores: são aquecedores do tipo indireto. O vapor de processo aquece o líquido do fundo da coluna, que é vaporizado e retorna para realizar o aquecimento do sistema. O vapor condensa e a água condensada é utilizada para a alimentação dos geradores de vapor (caldeiras).
- Regeneradores: recuperam energia do processo. Conforme as funções, adquirem denominações especiais. São exemplos os dois tipos de trocadores de calor que aquecem o vinho até o ponto de ebulição usando energia térmica de fluidos do processo – o pré-aquecedor de vinho (E), que aproveita o calor da flegma do topo da coluna de retificação (B) e os trocadores K, conjunto de quatro ou mais corpos, que recupera parcialmente o calor da vinhaça (efluente da destilação do vinho).
- Resfriadores: servem para resfriar o produto final antes de ser estocado.
- Instrumentos de controle de vazão, temperatura e pressão: atualmente, há um nível elevado de instrumentação e automação nas plantas de etanol. São feitas as medições das vazões de vinho e produto final. As medições das temperaturas e pressões em determinados pratos orientam a operação e permitem a automação do processo. As Figuras 16.11 e 16.12 mostram destilarias de álcool.



Figura 16.11. Aparelho de 500 m³/dia – Destilaria Cooper-Rubi, GO.



Figura 16.12. Aparelho de 250 m³/dia – Alcana, MG.

Matérias-primas

O etanol, por via fermentativa, é produzido a partir de matérias-primas açucaradas, amiláceas e celulósicas. No Brasil, a produção é feita de matéria açucarada da cana-de-açúcar, processada em destilarias autônomas e anexas. Uma destilaria autônoma produz exclusivamente álcool e processa a cana-de-açúcar, enquanto uma destilaria anexa (a uma fábrica de açúcar), além do caldo direto da cana (caldo misto) e melaço, pode utilizar produtos intermediários da produção de açúcar para compor o mosto de alimentação.

Há alguns anos, estuda-se a segunda geração de álcool a partir de matéria-prima celulósica, notadamente palha, colmo e bagaço da cana, subprodutos da indústria sucroalcooleira, mas ainda não existe produção em escala industrial.

O fluxograma da produção de álcool, com as principais etapas do processo, está na Figura 16.13.

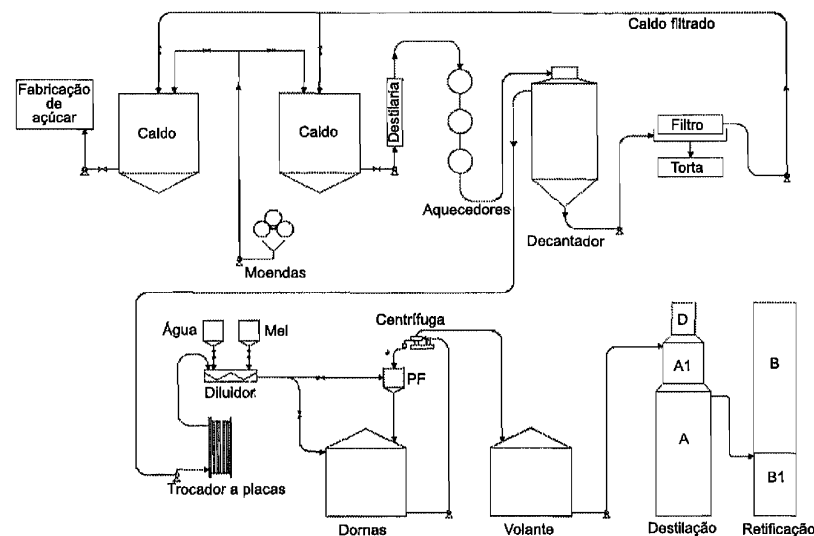


Figura 16.13. Fluxograma para produção de álcool.

Etanol: usos e classificação

O etanol (C_2H_5OH), também chamado de álcool etílico, é uma substância obtida por fermentação do mosto e posterior destilação. O produto final, de acordo com a graduação e teores de impurezas, tem diversas aplicações: biocombustível para veículos (álcool hidratado e anidro), produção de bebidas, matéria-prima para indústrias farmacêuticas, de cosméticos e alcoolquímica.

Álcool carburante

- Álcool hidratado: concentração de etanol de 92,6 a 93,8% em massa (INPM). É usado nos carros movidos a álcool (tipo flex).

- Álcool anidro: concentração de etanol mínima de 99,3% em massa (INPM). É misturado à gasolina na proporção máxima de 26%. Na proporção de 3%, substituiu o chumbo-tetraetila, antidetonante altamente poluente, processo em que o Brasil foi pioneiro no mundo.

As especificações completas dos tipos de álcool carburante encontram-se na página da Agência Nacional de Petróleo:

www.anp.gov.br/doc/audiencia_publica/Minuta_de_Resolucao_AP_9_2005.pdf

Produção industrial do etanol no Brasil

Álcool hidratado carburante

É obtido através de dois conjuntos, de destilação e retificação, e equipamentos periféricos (Figura 16.14). O primeiro conjunto é constituído por três colunas superpostas (Tabela 16.1). A retificação é feita tradicionalmente por meio de uma coluna com duas seções: esgotamento (B_1) e concentração (B). Suas características principais estão na Tabela 16.2.

Tabela 16.1. Dimensões principais das colunas do setor de destilação

Coluna	Número de bandejas	Espaçamento (mm)
Destilação (A)	20	650
Epuração do vinho (A_1)	04	500
Concentração de cabeças (D)	06	350

Tabela 16.2. Dimensões principais das colunas do setor de retificação

Coluna	Número de bandejas	Espaçamento (mm)
B_1	13	350
B	43	350

Os valores apresentados são referenciais, variando de acordo com os fabricantes. Os diâmetros das colunas são dimensionados em função da produção.

Descrição do processo

O vinho centrifugado, com teor em etanol na faixa de 6,0-10,0% em volume, passa no pré-aquecedor de vinho (E) no qual é aquecido até 70 °C, em contracorrente com os vapores do topo da coluna de retificação (B) e, em seguida, vai aos trocadores K, para complementar o aquecimento até 92-93 °C, com o calor parcial da vinhaça. Após o aquecimento, o vinho alimenta o prato 04 da coluna A₁, para que os produtos voláteis (leves ou cabeças), principalmente aldeídos e ésteres, passem à coluna D, para concentração. Os vapores concentrados saem pelo topo da coluna para condensar nos trocadores de calor R e R₁; parte desses vapores retorna para o prato superior (refluxo) e parte é retirada como álcool de segunda. O produto de fundo da coluna D segue para o conjunto de retificação.

O vinho desce os pratos através dos vertedores até a caldeira (base da coluna), saindo como vinhaça, produto de fundo quase isento de etanol, com menos de 0,03% em volume, poluente e usado na fertirrigação dos canaviais. O vapor de escape (vapor de descarga das turbinas de contrapressão, com pressão de 1,0 - 1,5 kgf/cm²) ou vegetal (vapor gerado na concentração do caldo no primeiro estágio dos evaporadores de múltiplo efeito, com pressão de 0,7 kgf/cm²) alimenta a caldeira da coluna de destilação (A) através de borbotagem direta ou refulvador (indireta) e sobe os pratos através dos borbulhadores, empobrecendo em etanol o vinho que desce e enriquecendo os vapores que sobem. Acima do prato 20 da coluna de destilação, sai uma flegma, com graduação correspondente ao vapor do vinho destilado, para alimentar o setor de retificação entre as seções de concentração – coluna B (acima da alimentação) e esgotamento – coluna B₁ (abaixo da alimentação). A coluna B₁ é aquecida por vapor de escape ou vegetal suficiente para esgotar o líquido que desce pelos vertedores e chega à caldeira com menos de 0,03% em volume de etanol (flegmaça).

Na seção de concentração (coluna B), os vapores vão sendo enriquecidos em etanol, atingem o topo, passam aos condensadores E, E₁ e E₂, retornando ao prato superior (refluxo). O álcool hidratado, produto final, é retirado quatro pratos abaixo do topo, para diminuir a contaminação de impurezas voláteis. Um trocador de calor (resfriadeira J), usando água como refrigerante, baixa a temperatura do álcool para o valor máximo de 33 °C, antes da estocagem.

O sistema de retificação pode ter apenas a seção de concentração (coluna B). Como neste caso não há esgotamento, o líquido de fundo retorna à coluna A₁.

Em vários pratos do conjunto de retificação, concentra-se uma mistura de alcoóis superiores conhecida como óleo fusel. De acordo com os pontos de ebulição e solubilidade desses alcoóis superiores, essas misturas são classificadas como óleos baixos e óleos altos, conforme a região das colunas B₁ e B em que se localizam. Os principais alcoóis superiores são: iso-amílico, iso-butílico, n-butílico, iso-propílico e n-propílico.

Na produção do álcool carburante, o óleo fusel deve ser retirado, para evitar perdas no processo através da flegmaça (se houver coluna B₁) ou da vinhaça (se não há esgotamento da flegma, que retorna para a coluna A₁). O subproduto retirado deve ser resfriado e estocado, posto que há um mercado para ele na indústria química, principalmente se a concentração do álcool iso-amílico for acima de 60%.

O controle da operação é feito por meio de acompanhamento das temperaturas de determinados pratos e da pressão de operação das colunas (pressão manométrica). O consumo de vapor é função do teor alcoólico do vinho e da tecnologia de destilação empregada. Nas plantas que têm como objetivos principais a produção de etanol e geração de energia elétrica para venda, a tendência é a implantação da destilação a vácuo, que permite consumos de vapor até 50% menores do que na destilação à pressão atmosférica.

O consumo da água de refrigeração depende da eficiência dos condensadores (projeto) e da qualidade da água. Na Tabela 16.3, são mostrados alguns valores de referência.

Tabela 16.3. Dados operacionais da produção de álcool hidratado carburante

Parâmetro	Unidade	Valor
Temperatura – bandeja A ₁	°C	106 - 110
Temperatura – bandeja A ₂₀	°C	98 - 102
Temperatura – bandeja B ₁₋₁	°C	104 - 108
Temperatura – bandeja B ₄	°C	88 - 92
Pressão – coluna A	mca	4,5 – 5,5
Pressão – coluna B ₁	mca	3,5 – 4,5
Consumo de água	m ³ /m ³ de álcool	45 - 60
Consumo de vapor	kg/l de álcool	2,0 - 3,2

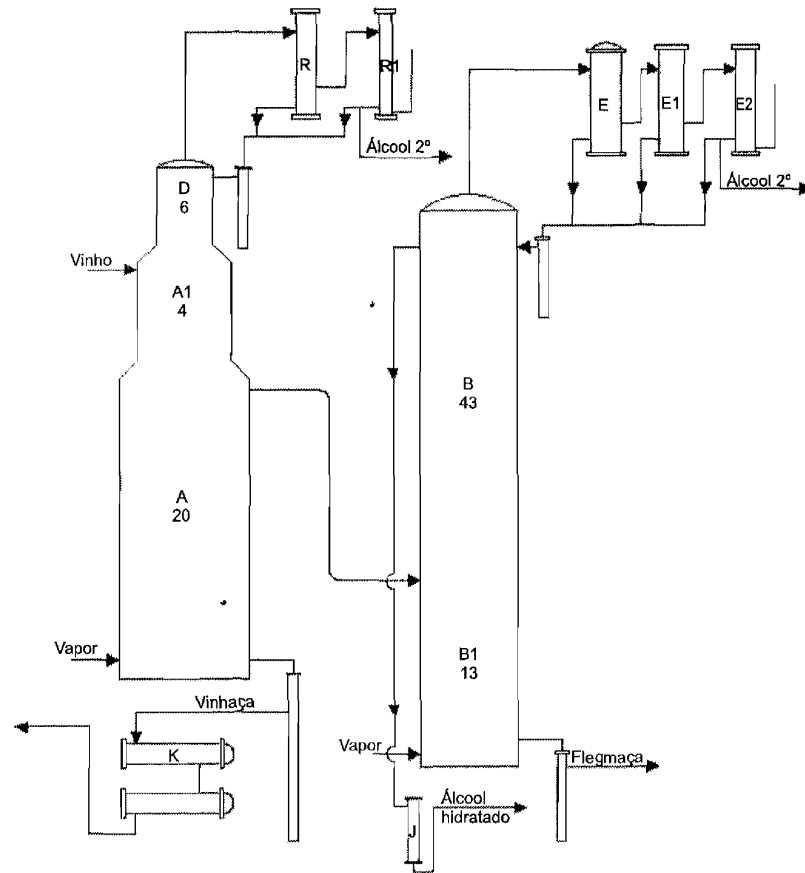


Figura 16.14. Fluxograma do álcool hidratado carburante.

Álcool anidro

O álcool hidratado é uma mistura azeotrópica (mesma composição nas fases líquida e de vapor). Para se obter álcool anidro, é necessária uma operação chamada desidratação, cujos processos utilizados são: destilação azeotrópica, destilação extrativa e peneira molecular, que responderam, respectivamente, por 60%, 25% e 15% da produção de álcool anidro em 2008.

Destilação azeotrópica

Em 1902, Young observou que era possível obter álcool anidro destilando-se álcool hidratado em presença de benzeno (Figura 16.15). O processo industrial de destilação azeotrópica é consequência do fato de que benzeno, etanol e água, substâncias com temperaturas de ebulição respectivas de 80,0; 78,3; e 100,0 °C, em determinadas proporções, formam uma mistura azeotrópica de ponto de ebulição de 64,9 °C, inferior ao de qualquer um dos componentes isolados. Na mistura ternária, os componentes estão nas proporções, em massa: benzeno, 74,1%; etanol, 18,5%; e água, 7,4%. Essas características permitem o arraste da água para a fase de vapor por meio da mistura ternária, de alta volatilidade. Diversas outras substâncias também apresentam essa propriedade: hexano, n-hexano, tricloroetileno, ciclohexano etc., mas, durante décadas, o benzol, nome comercial do benzeno, foi o desidratante usado na quase totalidade da produção de anidro. Em 2000, uma portaria do Ministério do Trabalho proibiu o seu uso pelo caráter carcinogênico. Atualmente, a desidratação azeotrópica se serve do ciclohexano e de produtos formados por misturas de hidrocarbonetos, em instalações projetadas para benzeno e adaptadas às novas condições. As principais dimensões das colunas de desidratação (C) e recuperação do desidratante (P) estão na Tabela 16.4.

Tabela 16.4. Dimensões principais das colunas do setor de desidratação

Coluna	Nº de bandejas	Espaçamento - mm
C	42	325
P	20	325

Descrição do processo

O álcool hidratado, com a graduação em torno de 93 °INPM, sai diretamente da coluna de retificação (B) para o prato 28 da desidratadora (C), na qual a adição do desidratante promoverá a seguinte distribuição: na região superior, o ternário etanol, água e desidratante, de ponto de ebulição mais baixo; na região intermediária, o binário etanol e desidratante, de ponto de ebulição menor do que o do etanol; e na região inferior, o produto final, álcool anidro, de ponto de

ebulição mais alto, como produto de fundo. Este fato torna obrigatório o uso de refervedor (aquecedor indireto L).

Os vapores do ternário, saindo do topo da coluna C, são condensados nos trocadores de calor H e H₁. A mistura líquida, assim condensada, vai a um decantador, no qual ocorre a sua separação em duas camadas: a superior, rica em desidratante, volta ao prato 40 para formar o ternário; a inferior, rica em água, vai para o prato 12 da coluna P. Nesta coluna, ocorre a concentração do desidratante, que retorna à coluna C. O produto de fundo é uma mistura com graduação alcoólica em torno de 50^oINPM, que é recalçada para a coluna de retificação. A Tabela 16.5 apresenta valores de referência para o controle da operação.

Tabela 16.5. Dados operacionais da produção de álcool anidro carburante a partir de hidratado

Parâmetro	Unidade	Valor
Temperatura – bandeja C ₁	°C	82
Temperatura – bandeja C ₁₄	°C	68 - 72
Temperatura – bandeja C ₃₃	°C	64 - 66
Pressão – coluna C	mca	2,8 - 3,2
Temperatura – bandeja P ₁	°C	82 - 85
Temperatura – bandeja P ₁₇	°C	70 - 72
Pressão – coluna P	mca	0,8 - 1,5
Consumo de desidratante	L/m ³ anidro	0,6 - 1,0
Consumo de água	m ³ /m ³ de álcool	40 - 50
Consumo de vapor	kg/l de álcool	1,5 - 1,6

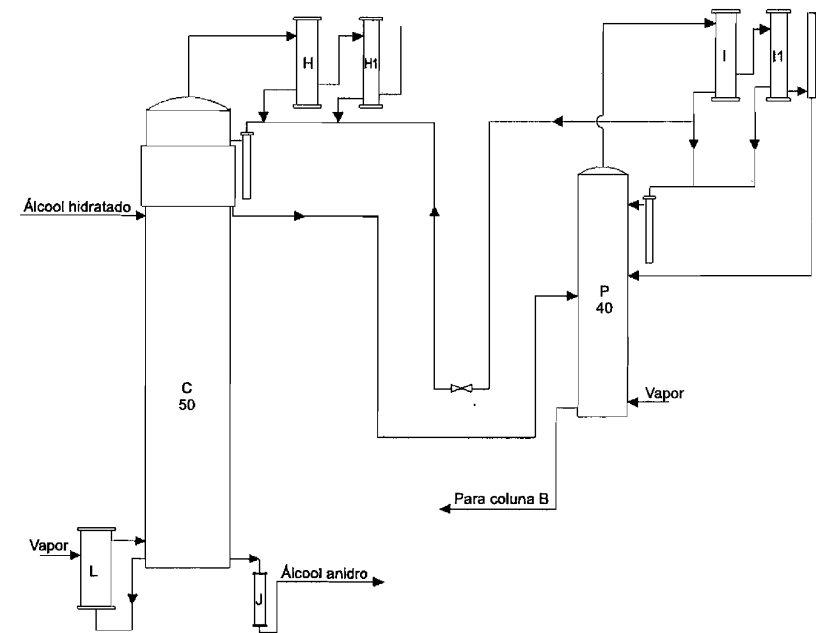


Figura 16.15. Fluxograma da destilação azeotrópica.

Destilação extrativa

Neste processo, também é adicionada uma terceira substância, chamada de agente extrator, à mistura etanol-água (Figura 16.16). O objetivo é o oposto ao do processo azeotrópico. De baixa volatilidade, o extrator arrasta a água para a região inferior da coluna, enquanto o álcool anidro sai pelo topo. No passado, a glicerina era usada no processo de destilação extrativa para a obtenção do álcool anidro. Atualmente, o agente extrator é o mono etileno glicol – MEG. O sistema é composto por duas colunas com as características principais descritas na Tabela 16.6.

Tabela 16.6. Dimensões principais das colunas do setor de desidratação com MEG

Coluna	Número de bandejas	Espaçamento (mm)
C	52	350 / 400 / 650
R	23	400 / 650

Descrição do processo

O álcool hidratado é bombeado para a bandeja 19 da coluna de desidratação (C), sendo inicialmente aquecido em trocador regenerativo (T1) pelo líquido da caldeira da coluna R (recuperação do MEG), e em seguida no refeedor 1, com vapor de 2,5 bar.

O agente extrator, MEG, é bombeado para o prato 46 da coluna de desidratação (C) e arrasta a água para a caldeira, saindo a mistura (MEG + água) como produto de fundo. O álcool anidro, quase que totalmente livre da água, sobe através dos pratos até o topo e é condensado; então, parte retorna à coluna (refluxo) e parte é resfriada, seguindo, como produto final, para os tanques de estocagem. O aquecimento da coluna é feito por vapor de 11 bar de pressão através do refeedor 2.

A mistura MEG + água da caldeira da desidratadora (C) é bombeada para a bandeja 11 da coluna de recuperação do agente extrator (R), que é aquecida com vapor de 11 bar, pelo refeedor 3, e opera sob vácuo. Na base desta coluna, recupera-se o MEG, que retorna à coluna C (prato 46), após passar em um vaso com resina iônica (coluna de polimento). Este equipamento impede a contaminação do álcool anidro com 1,4 dioxano, ocorrida em algumas instalações, pela degradação do MEG a altas temperaturas e baixo pH. A Tabela 16.7 apresenta dados operacionais do processo.

Tabela 16.7. Dados operacionais da produção de álcool anidro com MEG

Parâmetro	Unidade	Valor
Temperatura – caldeira C	°C	145 - 155
Temperatura – caldeira R	°C	160 - 170
Vapor de aquecimento das colunas	bar	11
Vapor de aquecimento do refeedor 1	bar	2,5
Pressão – coluna C	kgf/cm ²	0,2 - 0,3
Vácuo – coluna R	Pol Hg	18 - 20
Consumo de desidratante - MEG	L/m ³ anidro	0,15
Consumo de água	m ³ /m ³ de álcool	35 - 38
Consumo de vapor – 11 bar	kg/l de álcool	0,45
Consumo de vapor – 1,5 kgf/cm ²	kg/l de álcool	0,33

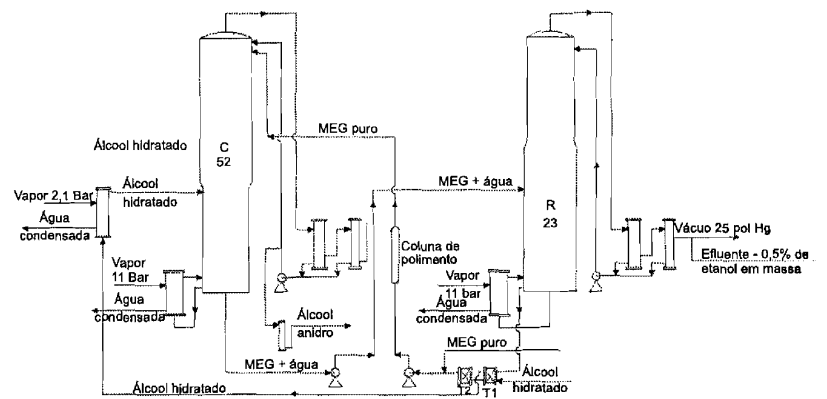


Figura 16.16. Fluxograma da destilação extrativa.

Peneira molecular

As peneiras moleculares são adsorventes sintéticos compostos de aluminossilicatos metálicos (zeólitos) (Figura 16.17). A estrutura cerâmica dos zeólitos possui porosidade de 3 Angstroms e por meio de adsorção retém a água e permite a passagem do etanol.

Descrição do processo

O álcool hidratado é previamente aquecido em sistema regenerativo (TC1) com o álcool anidro que sai da peneira. Em seguida, é vaporizado em refeedor (EVAP 1) com vapor de baixa pressão (1,7-2,5 bar) e superaquecido em um segundo refeedor (EVAP 2) com vapor de alta pressão (6 bar). Na forma de vapor, passa pela peneira (PM), que retém a água e permite a passagem do álcool anidro. Este condensa nos trocadores de calor CR1 e CR2, em seguida é resfriado (J) e vai aos tanques de estocagem. À medida que a desidratação ocorre, a peneira fica saturada de água, o que obriga a regeneração do zeólito, feita automaticamente. Por este motivo, as instalações são compostas de dois vasos (PM1 e PM2): enquanto um está operando na desidratação, o outro está sendo regenerado. A regeneração é feita a vácuo e o líquido (flegma), com graduação em torno de 60 °INPM, é enviado para um sistema de retificação (coluna B/B), aquecido com vapor de 1,7-2,5 bar, no qual é concentrado, voltando ao processo como álcool hidratado. A instalação



do sistema de concentração da flegma da regeneração, a vácuo, diminuirá o consumo de vapor (baixa pressão) pelo aproveitamento da energia do processo na retificação. Os dados operacionais constam na Tabela 16.8.

Tabela 16.8. Dados operacionais da desidratação com peneira molecular

Parâmetro	Unidade	Valor
Temperatura do álcool na entrada da peneira	°C	130
Pressão de vapor – EVAP 1	Bar	1,7 - 2,5
Pressão de vapor – EVAP 2	Bar	6,0
Pressão de vapor – B/B ₁	Bar	1,7 - 2,5
Consumo de vapor – pressão 7 bar	kg/l de álcool	0,05
Consumo de vapor – pressão 1,7 – 2,5 bar	kg/l de álcool	0,7
Consumo de água	m ³ /m ³ de álcool	40 - 45

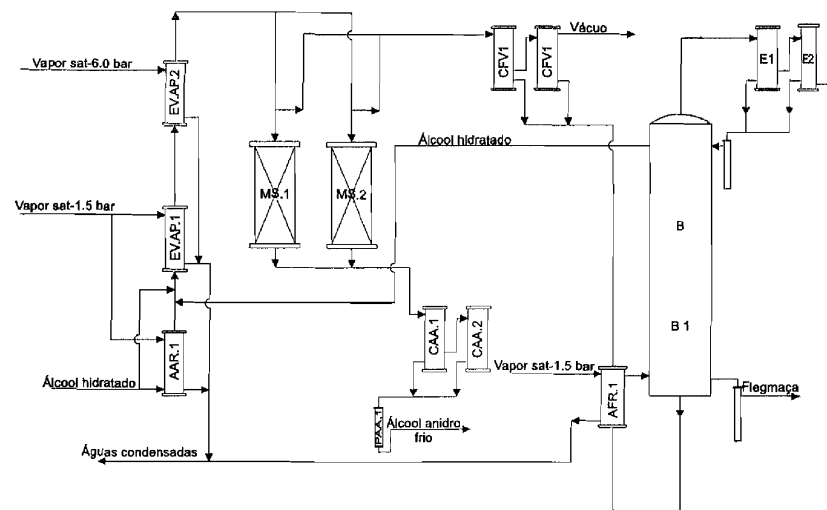


Figura 16.17. Fluxograma de desidratação com peneira molecular.

Alcoóis especiais

Impurezas ou produtos secundários

O mosto fermentado apresenta uma grande quantidade de produtos secundários formados no processo de fermentação. A qualidade do álcool depende das concentrações dessas impurezas. As mais comuns são: aldeído acético, acroleína, crotonaldeído, acetal, diacetil, acetona, ácido acético, acetato de etila, carbamato de etila, metanol e alcoóis superiores: iso-amílico, iso-butílico e n-butílico, iso-propílico e n-propílico.

É possível produzir álcool de qualidade em instalações precárias se o processo mal conduzido, através da retirada excessiva das impurezas voláteis nos condensadores finais das colunas D e B e de óleo fusel (alcoóis superiores) na coluna de retificação. Obviamente, o custo desse procedimento é muito alto. Uma produção eficiente de álcool com qualidade deve ter a menor retirada possível de impurezas. Para isso, devem ser observadas as condições favoráveis: matéria-prima de qualidade (cana-de-açúcar no ponto de maturação e alta pureza), processo de fermentação bem conduzido, instalações com recursos técnicos no setor de destilação, acompanhamento analítico por cromatografia e operação correta.

Anidro

O álcool produzido por desidratação azeotrópica destina-se ao mercado de biocombustíveis em função da contaminação natural do desidratante (hidrocarboneto). Os outros dois processos (peneira molecular e destilação extrativa) permitem a obtenção de um produto final que atende às especificações técnicas de diversos mercados. Parece clara a tendência de utilizar a peneira molecular nas novas plantas de produção de álcool anidro, pela não contaminação do produto final e pelo baixo consumo de vapor.

Hidratado

A produção de alcoóis especiais obedece às especificações físico-químicas exigidas pelo cliente. Atualmente, o mercado externo demanda álcool

especiais com designações: REN, Coreia A (24), Coreia B (40) e neutro (especificações nos anexos 1 e 2). Os números 24 e 40 referem-se à quantidade máxima de alcoóis superiores permitida. A obtenção desses produtos pode requerer, além da remoção cuidadosa de óleos baixos e altos na retificação, procedimentos complementares, como repasse e hidrosseleção, para retirar outras impurezas.

Os dois alcoóis do tipo “Coreia” podem ser obtidos com uma fermentação bem conduzida a partir de uma matéria-prima de qualidade, sem recorrer aos recursos complementares citados.

Operação de repasse

A destilação do álcool hidratado (repasse) concentra as impurezas voláteis, em uma coluna com um número mínimo recomendado de 40 pratos, que são retiradas no último condensador como álcool de segunda. O álcool purificado sai pela base. Em uma instalação padrão de álcool anidro, a coluna desidratadora (C) pode ser aproveitada para esta operação.

Operação de hidrosseleção

O processo de hidrosseleção, mais eficaz do que o repasse, consiste na adição de água quente no topo da coluna, para alterar a solubilidade e volatilidade das substâncias, induzindo-as à separação. No topo da coluna, sai uma mistura concentrada de impurezas voláteis e na base uma mistura hidro-alcoólica purificada de baixo grau (10 a 12 °INPM).

Álcool neutro

A produção do álcool neutro a partir do álcool hidratado requer os dois processos, hidrosseleção e repasse, pois se trata de um produto que exige alto índice de pureza (Figura 16.18). Em função da sua aplicação, por exemplo nas indústrias de bebidas e cosméticos, além das análises instrumentais, são feitas avaliações organolépticas. O aquecimento das colunas deve ser feito por refeedores (aquecimento indireto), para evitar contaminações por meio do vapor. A Tabela 16.9 apresenta algumas características dos equipamentos.

Tabela 16.9. Dimensões principais das colunas para produção de álcool neutro

Coluna	Número de bandejas	Espaçamento (mm)
Hidrosseleção (HS)	50	400
Esgotamento de flegma (B ₁)	13	350
Retificação (B)	60	400
Demetilação (R)	50	400

Descrição do processo

O álcool hidratado é bombeado para a coluna de hidrosseleção, entrando dez pratos abaixo do topo, ponto em que entra a água a 85-90 °C, alterando a volatilidade e solubilidade de várias impurezas, que são retiradas no condensador final, como álcool de segunda. A flegma purificada desce, nos pratos, até a caldeira com 10-12 °INPM, e daí é bombeada para a coluna de retificação (B/B₁). Nesta coluna, ocorrem os seguintes procedimentos:

- concentração da flegma à graduação desejada no produto final, no topo;
- envio do álcool hidratado parcialmente purificado à coluna de demetilação (repasse);
- remoção rigorosa de óleos baixos e altos (alcoóis superiores);
- eliminação de impurezas pelo condensador final, como álcool de segunda; e
- esgotamento da flegma sob a forma de efluente (flegmaça).

O álcool hidratado entra na coluna de demetilação para complementar a purificação. As impurezas que não foram retiradas até esta fase do processo são removidas no condensador final e o álcool neutro, que sai na base da coluna, é resfriado e estocado. Na Tabela 16.10, estão alguns dados desse processo.

Tabela 16.10. Consumos de vapor e água a partir do álcool hidratado

Parâmetro	Unidade	Valor
Consumo de vapor 1,7-2,5 bar	Kg/l	3,5
Consumo de água	m ³ /m ³ de álcool	100

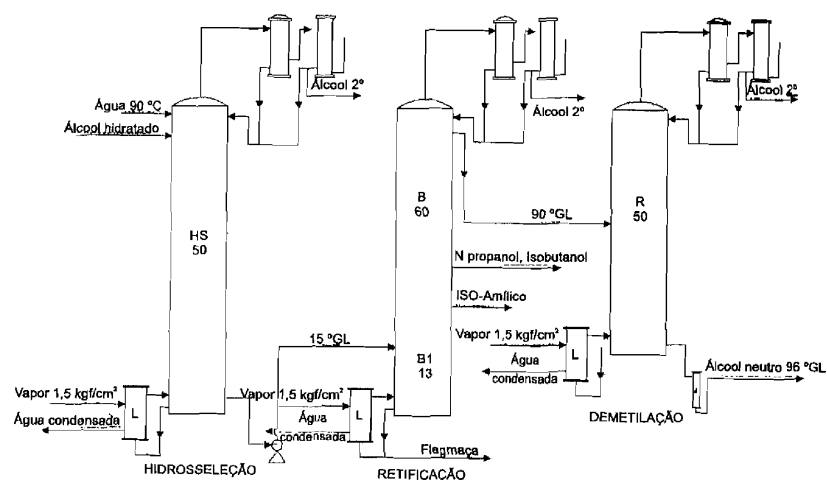


Figura 16.18. Fluxograma de obtenção de álcool neutro a partir de álcool hidratado.

Anexo 16.1. Especificações de álcool hidratado para exportação

Parâmetro	Unidades	Coréia A (24)	Coréia B (40)	REN
Gradação INPM a 20°C	% massa	93,0 mín.	92,6 mín.	93,8 mín.
Aldeídos (acetaldeído)	Mg/100 ml	6,5 máx.	10,0 máx.	1,0 máx.
Acidez (ácido acético)	Mg/100 ml	3,0	3,0 máx.	1,0 máx.
Benzeno, cloreto, enxofre	-	Ausente	Ausente	Ausente
Crotonaldeído	-	Ausente	Ausente	Ausente
Ciclohexano	-	Ausente	Ausente	Ausente
Hidrocarbonetos	-	Ausente	Ausente	Ausente
Extrato seco	Mg/100 ml	4,0 máx.	4,0 máx.	1,5 máx.
Ésteres (acetato de etila)	Mg/100 ml	9,0 máx.	15,0 máx.	1,0 máx.
I-propanol	Mg/100 ml	2,0 máx.	2,0 máx.	1,0 máx.
Metanol	Mg/100 ml	6,0 máx.	8,0 máx.	1,0 máx.
Teste de permanganato a 20 °C	Minutos	2 mín.	NE	10 mín.
Alcoóis superiores*	Mg/100 ml	24,0 máx.	40,0 máx.	3,0 máx.
Alcalinidade	-	Negativa	Negativa	Negativa
Aparência	-	**	**	**
Cor Apha	-	NE	NE	5 máx.
Acetal	Mg/100 ml	10,0 máx.	10,0 máx.	5,0 máx.

* Inclui: i-propanol, n-propanol, i-butanol, n-butanol e i-amílico.

** Limpo e isento de material em suspensão.

*** NE: não especificado.

Anexo 16.2. Especificações de álcool hidratado neutro

Parâmetro	Unidades	Especificações
Gradação a 20°C	% volume	96,1 mínimo
Ésteres, em acetato de etila	Mg/100 ml	0,5 máximo
Aldeídos, em acetaldeído	Mg/100 ml	0,5 máximo
Acidez, em ácido acético	Mg/100 ml	1,0 máximo
Metanol	Mg/100 ml	1,0 máximo
Alcoóis superiores	Mg/100 ml	0,5 máximo
Benzeno, cloreto, enxofre	PPM	Ausente
Acetal	-	Não detectável
Acetona	-	Não detectável
Crotonaldeído	-	Ausente
Hidrocarbonetos	-	Ausente
Alcalinidade	-	Negativa
Teste de permanganato a 20 °C	Minutos	30 mínimo
Aparência	-	*

* Limpo e isento de material em suspensão.

Referências Bibliográficas

- Barreto, T.V.; Duarte-Coelho, A.C. 2008. Otimização do dimensionamento de aparelhos para produção de álcool hidratado. Anais do 9º Congresso Nacional da STAB. Maceió. STAB
- Barreto, T.V.; Duarte-Coelho, A.C.; Cruz, F.A.C.M. 2007. Consumo de água em destilarias de álcool. XXIV Simpósio da Agroindústria da Cana-de-Açúcar de Alagoas. Maceió. STAB
- Dantas, R.B. 1983. Fatores para consolidação da álcoolquímica; aspectos tecnológicos, econômicos e empresariais Anais do 2º Congresso Brasileiro de Alcoolquímica, Recife. IBP e ABIQUIM.
- Foust, A.S. et al. 1982. Princípios das operações unitárias. Rio de Janeiro: Editora Guanabara Dois S.A.