



PPGIES
Programa de Pós-Gradua
Interdisciplinar em
Energia e Sustentabili

UNIVERSIDADE FEDERAL DA INTEGRAÇÃO LATINO-AMERICANA

INSTITUTO LATINO-AMERICANO DE TECNOLOGIA, INFRAESTRUTURA E TERRITÓRIO

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO INTERDISCIPLINAR EM ENERGIA & SUSTENTABILIDADE

SHIRLEY CARLA CHAMBY ESPEJO

**Reaproveitamento energético de bebidas apreendidas pela
Receita Federal Brasileira**

LINHA DE PESQUISA: Tecnologias e Processos Sustentáveis

Foz do Iguaçu

2022

Catálogo elaborado pelo Setor de Tratamento da Informação
Catálogo de Publicação na Fonte. UNILA - BIBLIOTECA LATINO-AMERICANA - PTI

E77r

Espejo, Shirley.

Reaproveitamento energético de bebidas apreendidas pela Receita Federal Brasileira / Shirley Carla Chamby Espejo. - Foz do Iguaçu, 2023.
45 fls.: il.

Universidade Federal da Integração Latino-Americana, INSTITUTO LATINO-AMERICANO DE TECNOLOGIA, INFRAESTRUTURA E TERRITÓRIO, PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO INTERDISCIPLINAR EM ENERGIA & SUSTENTABILIDADE.

Orientador: Andreia Cristina Furtado.

Coorientador: Caroline C. S. Gonçalves.

1. Álcool como combustível. 2. Destilação - Reaproveitamento. I.
Furtado, Andreia Cristina. II. Gonçalves, Caroline C. S. III. Título.

CDU 662.754



PPGIES
Programa de Pós-Graduação
Interdisciplinar em
Energia e Sustentabilidade

UNIVERSIDADE FEDERAL DA INTEGRAÇÃO LATINO-AMERICANA

INSTITUTO LATINO-AMERICANO DE TECNOLOGIA, INFRAESTRUTURA E TERRITÓRIO

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO INTERDISCIPLINAR EM ENERGIA & SUSTENTABILIDADE

Reaproveitamento energético de bebidas apreendidas pela Receita Federal Brasileira

SHIRLEY CARLA CHAMBY ESPEJO

Dissertação de Mestrado apresentado ao Instituto Latino-Americano de Tecnologia, Infraestrutura e Território da Universidade Federal da Integração Latino-Americana, como requisito para obtenção do título de Mestre Interdisciplinar em Energia e Sustentabilidade.

Orientadora: Prof.^a Dr.^a Andreia Cristina Furtado
Co-orientadora: Prof.^a Dr.^a Caroline da Costa Silva Gonçalves

Foz do Iguaçu

2022

TERMO DE SUBMISSÃO DE TRABALHOS ACADÊMICOS

Nome completo do autor(a): Shirley Carla Chamby Espejo

Curso: MESTRADO INTERDISCIPLINAR EM ENERGIA E SUSTENTABILIDADE/PPGIES

Tipo de Documento	
<input type="checkbox"/> (.....) graduação	<input type="checkbox"/> (.....) artigo
<input type="checkbox"/> (.....) especialização	<input type="checkbox"/> (.....) trabalho de conclusão de curso
<input checked="" type="checkbox"/> (X.) mestrado	<input type="checkbox"/> (.....) monografia
<input type="checkbox"/> (.....) doutorado	<input checked="" type="checkbox"/> (X) dissertação
	<input type="checkbox"/> (.....) tese
	<input type="checkbox"/> (.....) CD/DVD – obras audiovisuais
	<input type="checkbox"/> (.....) _____

Título do trabalho acadêmico: **Reaproveitamento energético de bebidas apreendidas pela Receita Federal Brasileira**

Nome do orientador(a): Dr.^a Andreia Cristina Furtado

Data da Defesa: _21_/_11_/_2022

Licença não-exclusiva de Distribuição

O referido autor(a):

a) Declara que o documento entregue é seu trabalho original, e que o detém o direito de conceder os direitos contidos nesta licença. Declara também que a entrega do documento não infringe, tanto quanto lhe é possível saber, os direitos de qualquer outra pessoa ou entidade.

b) Se o documento entregue contém material do qual não detém os direitos de autor, declara que obteve autorização do detentor dos direitos de autor para conceder à UNILA – Universidade Federal da Integração Latino-Americana os direitos requeridos por esta licença, e que esse material cujos direitos são de terceiros está claramente identificado e reconhecido no texto ou conteúdo do documento entregue.

Se o documento entregue é baseado em trabalho financiado ou apoiado por outra instituição que não a Universidade Federal da Integração Latino-Americana, declara que cumpriu quaisquer obrigações exigidas pelo respectivo contrato ou acordo.

Na qualidade de titular dos direitos do conteúdo supracitado, o autor autoriza a Biblioteca Latino-Americana – BIUNILA a disponibilizar a obra, gratuitamente e de acordo com a licença pública *Creative Commons Licença 3.0 Unported*.

Foz do Iguaçu, 29 de março_ de 2023.

Shirley Chamby Espejo

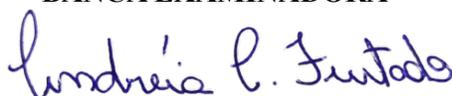
Assinatura do Responsável

SHIRLEY CARLA CHAMBY ESPEJO

**Reaproveitamento energético de bebidas apreendidas pela Receita
Federal Brasileira**

Dissertação de Mestrado apresentado ao Instituto Latino-Americano de Tecnologia, Infraestrutura e Território da Universidade Federal da Integração Latino-Americana, como requisito para obtenção do título de Mestre Interdisciplinar em Energia e Sustentabilidade.

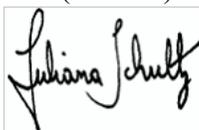
BANCA EXAMINADORA



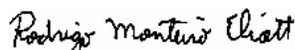
Orientadora: Prof.^a Dr.^a Andreia Cristina Furtado
(UNILA)

Documento assinado digitalmente
gov.br CAROLINE DA COSTA SILVA GONCALVES
Data: 06/01/2023 11:30:32-0300
Verifique em <https://verificador.iti.br>

Prof.^a Dr.^a Caroline C. S. Gonçalves
(UNILA)



Prof.^a Dr.^a Juliana Schultz
(Gerente Técnica – LACAUT/UFPR)



Prof. Dr. Rodrigo Monteiro Elliott (UNILA)

RESUMO

A região da Tríplice Fronteira é marcada por conflitos, especialmente o contrabando, desvio de mercadorias e veículos roubados, se consolidando como uma das rotas mais importantes do tráfico internacional de drogas, armas e pessoas. A fim de minimizar os impactos socioeconômicos, os itens apreendidos pela Receita Federal do Brasil (RFB) são leiloados, doados a Organizações da Sociedade Civil, incorporados a órgãos públicos ou, em último caso, destruídos. As bebidas alcoólicas apreendidas, por exemplo, não são apropriadas para consumo humano e, conseqüentemente, são descartadas nas redes de esgoto. Com intuito de reduzir os impactos socioeconômicos e ambientais resultantes disto, é proposta, através deste projeto, a recuperação e posterior valorização do conteúdo alcoólico do material apreendido. As bebidas doadas pela RFB foram destiladas em planta piloto com coluna experimental da CBBprocessos, localizada no laboratório de biocombustível da UNILA. Para otimização do processo de destilação, foi realizado um monitoramento do comportamento da planta piloto envolvendo diferentes parâmetros: a quantidade e graduação alcoólica dos destilados, temperatura do condensador e tempo de destilação. A variação na vazão foi necessária para atingir níveis ideais de eficiência, teor alcoólico e tempo de produção. A vazão de 62,5 L/h foi escolhida para garantir o melhor desempenho da planta de bioetanol. Esta vazão permite que a planta tenha uma eficiência de 62%, 91,0°GL (grau alcoólico) e sua produção seja em 100 minutos. A fim de se verificar a viabilidade de utilização do álcool recuperado como combustível veicular, o material foi caracterizado segundo as normas indicadas pela Agência Nacional de Petróleo (ANP), em relação a pH, teor alcoólico, condutividade, massa específica, teor de hidrocarbonetos, cobre, ferro, sódio e resíduo de evaporação para etanol combustível.

Palavras-chave: etanol, destilação, análise, aproveitamento

RESUMEN

La región de la Triple Frontera está marcada por conflictos, especialmente contrabando, desvío de mercancías y vehículos robados, consolidándose como una de las rutas más importantes para el tráfico internacional de drogas, armas y personas. Con el fin de minimizar los impactos socioeconómicos, los bienes incautados por la RFB son subastados, donados a Organizaciones de la Sociedad Civil, incorporados a organismos públicos, o finalmente, destruidos. Las bebidas alcohólicas incautadas, por ejemplo, no son aptas para el consumo humano y en consecuencia, se desechan en los sistemas de alcantarillado. Con el fin de reducir los impactos socioeconómicos y ambientales derivados de ello, se propone, a través de este proyecto, la recuperación y posterior valorización del contenido alcohólico del material incautado. Las bebidas donadas por la RFB fueron destiladas en una planta piloto con columna experimental de CBBprocessos, ubicada en el laboratorio de biocombustibles de la UNILA. Con el fin de optimizar el proceso de destilación, se realizó un seguimiento del comportamiento de la planta piloto involucrando diferentes parámetros: cantidad y grado alcohólico de los destilados, temperatura del condensador y tiempo de destilación. La variación en el caudal fue necesaria para lograr niveles óptimos de eficiencia, contenido de alcohol y tiempo de producción. Se eligió un caudal de 62,5 L/h para garantizar el mejor rendimiento de la planta de bioetanol. Este caudal permite que la planta tenga una eficiencia del 62%, 91.0°GL (grado alcohólico) y su producción es 100 minutos. Para verificar la viabilidad de utilizar el alcohol recuperado como combustible vehicular, se caracterizó el material con las normas indicadas por la Agencia Nacional del Petróleo (ANP), en relación a pH, contenido alcohólico, conductividad, masa específica, contenido de hidrocarburos, cobre, hierro, sodio y residuos de evaporación para etanol combustible.

Palabras clave: etanol, destilación, análisis, utilización

ABSTRACT

The Triple Border region is marked by conflicts, mainly smuggling, diversion of goods and vehicle thefts, consolidating itself as one of the most important routes for international trafficking in drugs, weapons and people. To minimize socioeconomic impacts, items seized by the Brazilian Federal Revenue Service (RFB) are auctioned, donated to Civil Society Organizations, incorporated into public bodies or, as a last resort, destroyed. Seized alcoholic beverages, for example, are not fit for human consumption and, consequently, are disposed of in sewage networks. In order to reduce the resulting socioeconomic and environmental impacts, it is proposed, through this project, the recovery and subsequent valuation of the alcohol content of the seized material. The drinks donated by the RFB were distilled in a pilot plant with an experimental column by CBBprocessos, located in the UNILA biofuels laboratory. To optimize the distillation process, a monitoring of the behavior of the pilot plant involving different parameters was carried out: quantity and alcoholic content of the distillates, respectively, condenser temperature and distillation time. Variation in flow rate was necessary to achieve optimal levels of efficiency, alcohol content and production time. The flow of 62.5 L/h was chosen to guarantee the best performance of the bioethanol plant, as it meets the criteria. This flow allows the plant to have an efficiency of 62%, 91.0°GL (alcoholic degree) and its production is in 100 minutes. In order to verify the viability of using the recovered alcohol as vehicle fuel, the material was characterized according to the norms indicated by the National Petroleum Agency (ANP), regarding pH, alcohol content, conductivity, specific mass, hydrocarbon content, copper, iron, sodium and evaporation residue for fuel ethanol.

Keywords: ethanol, distillation, analysis, utilization

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Tríplice Fronteira	13
Figura 2 – Pontos de controle da Receita Federal no Brasil.....	14
Figura 3 – Apreensões de produtos da Receita Federal do Brasil.....	15
Figura 4 – Estrutura do etanol	18
Figura 5 – Fluxograma de produção de etanol	21
Figura 6 – Processo da destilação.....	22
Figura 7 – Características da torre de destilação da CBBiomassa	23
Figura 8 – Estrutura de uma zeólita tipo A.	25
Figura 9 – Metodologia de execução do projeto	26
Figura 10 – Planta didática de etanol da CBB Biomassa e Bioprocessos	27
Figura 11 – Esquema da bancada projetada para a desidratação do etanol.....	31
Figura 12 – Temperaturas do condensador em diferentes vazões	35
Figura 13 – Temperatura da caldeira na vazão 37,5 L/h	37
Figura 14 – Temperatura da caldeira na vazão 62,5 L/h	37
Figura 15 – Balanço de massa da coluna de destilação.....	41
Figura 16 – Benefício da destilação de bebidas considerando diferentes preços do etanol.	43

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Produtos apreendidos pela Receita Federal do Brasil.....	15
Tabela 2 – Especificação do álcool hidratado Combustível.....	20
Tabela 3 – Resultados das análises das bebidas destiladas.....	31
Tabela 4 – Dados da planta de destilação para uma vazão de 31,25L/h	32
Tabela 5 – Dados da planta de destilação para uma vazão de 37,5L/h	33
Tabela 6 – Dados da planta de destilação para uma vazão de 62,5 L/h	33
Tabela 7 – Parâmetros de produção em cada vazão analisada.	34
Tabela 8 – Volume real produzido e eficiência da planta sob diferentes condições experimentais.....	36
Tabela 9 – Produção da planta em relação ao volume de etanol obtido.....	36
Tabela 10 – Análise de adsorventes no etanol com peneira molecular e amido de mandioca.....	38
Tabela 11 – Caracterização do etanol	39
Tabela 12 – Análise do rejeito.	40
Tabela 13 – Balanço de massa da planta de destilação	41
Tabela 14 – Despesas operacionais da energia.....	42
Tabela 15 – Lucro líquido da produção de etanol	42

SUMARIO

1. INTRODUÇÃO	12
2. REFERENCIAL TEÓRICO	13
2.1. TRÍPLICE FRONTEIRA	13
2.2. RECEITA FEDERAL	14
2.3. APREENSÃO DE BEBIDAS ALCOÓLICAS	16
2.4. ÁLCOOL ETÍLICO	17
2.5. ETANOL COMBUSTÍVEL	20
2.6. PRODUÇÃO DO ETANOL	20
2.7. DESTILAÇÃO	22
2.8. CARACTERÍSTICAS DA TORRE DE DESTILAÇÃO DA CBB BIOMASSA	23
2.9. DESIDRATAÇÃO DO ETANOL	24
3. OBJETIVOS	26
3.1. OBJETIVOS GERAL	26
3.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	26
4. MATERIAIS E MÉTODOS	26
4.1. DESCRIÇÃO DO PROCESSO DE OBTENÇÃO DO BIOETANOL	27
4.1.2. Destilação das bebidas	27
4.1.3. Análise das bebidas	28
4.1.4. Análises físico-químicas do etanol	28
4.1.5. Desidratação do etanol	30
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	31
5.1. CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS DAS BEBIDAS DESTILADAS 31	
5.2. PROCESSO DE DESTILAÇÃO DAS BEBIDAS	32
5.3. OTIMIZAÇÃO DO PROCESSO DE DESTILAÇÃO	36
5.4. DESIDRATAÇÃO COM ADSORVENTES	38
5.5. CARACTERIZAÇÃO DO ETANOL RECUPERADO	39
5.6. ANÁLISE DO RESÍDUO DA DESTILAÇÃO	40
5.7. BALANÇO DE MASSA DA PLANTA DE DESTILAÇÃO	40
5.8. ANÁLISE ECONÔMICA	41
6. CONSIDERAÇÕES FINAIS	44
7. PROPOSTAS FUTURAS	45
REFERÊNCIAS	46

1. INTRODUÇÃO

A necessidade de reduzir os impactos causados pela poluição ambiental, decorrentes da má utilização dos recursos naturais e dos altos índices de produção de resíduos pelas indústrias, levou à criação de novas estratégias contra as mudanças climáticas, aproveitando melhor os recursos naturais, a partir de energias renováveis, tecnologias com menos poluição e reutilização de resíduos (LACY, 2011). O reaproveitamento de resíduos, vem ganhando destaque nas indústrias como um negócio rentável e sustentável pois consiste na prática de reinserção de materiais que seriam descartados no ciclo de consumo, a prática do reaproveitamento (SIMÕES, 2017).

Atualmente, parte do setor industrial vem intensificando práticas de reaproveitamento dos resíduos gerados nos seus processos, buscando reparar os danos ambientais causados pela produção e descarte desenfreados. Uma prática que pode ser adotada é a reutilização desse material, desde que sejam respeitadas as normas ambientais. Isso pode ser feito através da reciclagem, a partir da separação de materiais (vidro, plástico, etiquetas etc.) e da limpeza desses materiais, para que possam ser reutilizados em novos produtos. Além disso, os resíduos líquidos podem ser utilizados para produzir outros produtos, como álcool etílico, combustível ou fertilizantes. Os resíduos devem ser encaminhados para uma empresa de tratamento de resíduos, onde são identificados os tipos de materiais e encaminhados para a destinação correta.

A Receita Federal do Brasil (RFB) apreende toneladas de produtos, os quais são automaticamente destruídos ou inutilizados, e, quando possível, reciclados. As bebidas alcoólicas, estão entre os produtos mais apreendidos pela RFB na ordem de toneladas. O descarte desse material é feito diretamente na rede de esgoto, sendo esse tipo de resíduo não mencionado em normas ambientais. Desta forma, deve-se buscar alternativas ambientalmente corretas e sustentáveis de destinação (RFB, 2019). Assim sendo destilação de bebidas alcoólicas falsificadas para a recuperação de etanol é uma alternativa bastante promissora para a minimização dos impactos gerados por este contrafeito, considerando a sua ampla disponibilidade e seu alto teor alcoólico (36°GL a 40°GL). Diante do exposto, este trabalho tem como objetivo a obtenção do etanol a partir da destilação de bebidas apreendidas pela RFB, em Foz do Iguaçu - PR, e a caracterização desse álcool para avaliar a possibilidade de utilização como combustível veicular.

2. REFERENCIAL TEÓRICO

2.1. TRÍPLICE FRONTEIRA

Uma das áreas fronteiriças mais importantes do Brasil está localizada no Paraná, esta é a região onde as fronteiras de três países diferentes se encontram. A tríplice fronteira tornou-se um espaço multicultural, onde vivem paraguaios, argentinos e brasileiros, além de árabes, chineses e coreanos. Ciudad del Este, é a cidade fronteiriça do Paraguai, está ligada a Foz de Iguaçu, no Brasil, através da Ponte da Amizade. Por outro lado, Foz do Iguaçu se comunica com Puerto Iguazú, a cidade argentina, através da ponte Tancredo Neves (Figura 1) (GIMENEZ et al., 2018)

Figura 1 – Tríplice Fronteira



Fonte: A autora, 2022

A economia da área gira em torno do comércio entre as cidades fronteiriças. No entanto, devido às diferenças de preços, a Ponte da Amizade é constantemente atravessada por varejistas brasileiros chamados Sacoleiros, que compram produtos do lado paraguaio e os revendem a um preço mais alto Brasil, já que a causa dos impostos no país vizinho os preços variam bastante. A zona das três fronteiras, por ser uma das mais significativas da região, por sua localização e outras características, apresenta maior complexidade e maior desafio para seu controle e articulação de políticas pelos países vizinhos (CARDIN, 2012).

É uma realidade que na tríplice fronteira o Estado de Direito esteja presente de forma precária e deficiente, fomentando um ambiente propício ao cometimento de todo

tipo de atividades ilícitas. O contrabando e a falsificação na região concentram-se em uma pequena variedade de itens, incluindo equipamentos eletrônicos, computadores, calçados esportivos, bebidas, brinquedos, relógios, produtos têxteis, perfumes e cigarros (CARVALHO, 2022; FILHO, 2011)

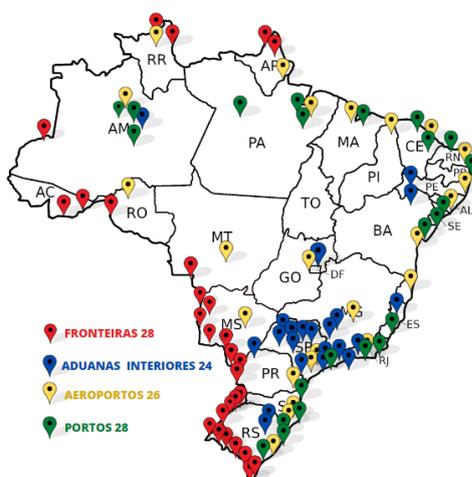
O contrabando em grande escala é realizado ao longo do rio Paraná, por onde são transportadas em grande parte, as mercadorias ilegais oriundas do Paraguai, que não são declaradas na alfândega brasileira (CARDIN, 2012). Esses produtos falsificados geralmente são acompanhados de rótulos e embalagens de marcas líderes e existem diferentes níveis de falsificação de acordo com a hierarquia da marca utilizada, o que, por sua vez, leva a variações de preços (BRASIL, 2014).

2.2. RECEITA FEDERAL

No Brasil, o controle aduaneiro e a administração dos tributos federais são responsabilidade da Secretaria da Receita Federal do Brasil. Mais conhecida como Receita Federal do Brasil (RFB), o órgão subordinado ao Ministério da Economia é responsável por garantir que o governo consiga coletar e administrar os recursos do país, assim como controlar o fluxo internacional de mercadorias (RECEITA FEDERAL, 2021).

O país tem atualmente 106 pontos de controle da RFB, distribuídos entre portos, aeroportos, fronteiras e aduanas interiores (Figura 2) (BRASIL, 2017).

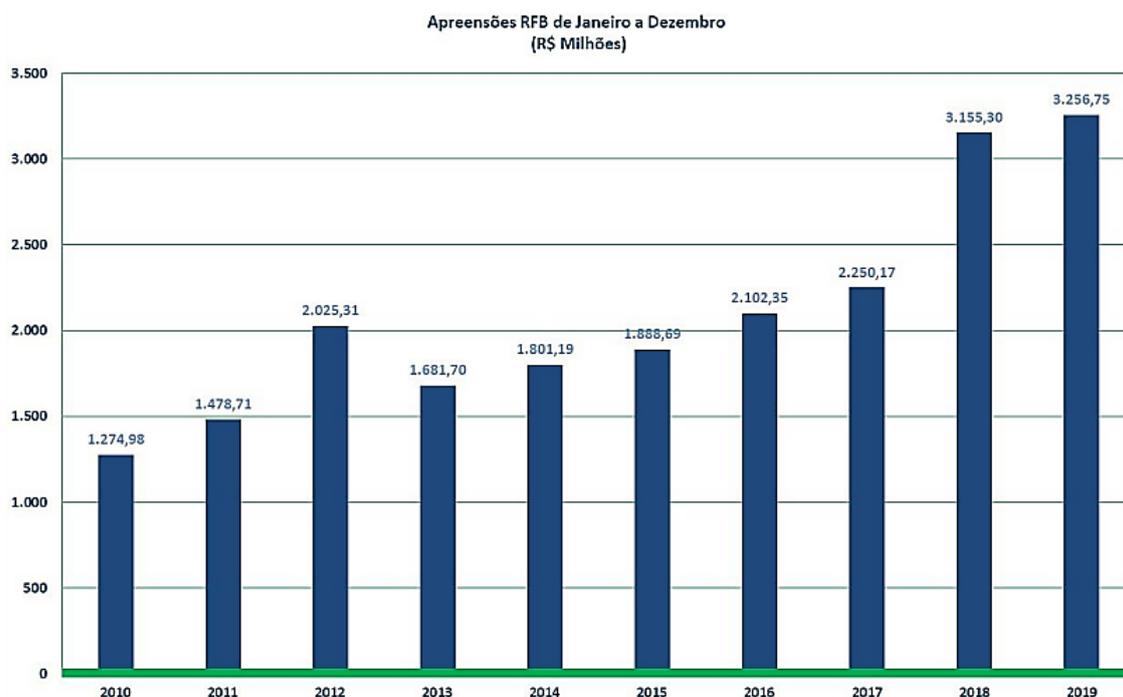
Figura 2 – Pontos de controle da Receita Federal no Brasil



Fonte: A autora, 2022

As apreensões de mercadorias nos portos, aeroportos e pontos de fronteira têm crescido sistematicamente ao longo dos últimos anos, atingindo o montante de R\$ 3,25 bilhões, em 2019, um crescimento de 3,22% em relação ao ano anterior (Figura 3) (RFB, 2021).

Figura 3 – Apreensões de produtos da Receita Federal do Brasil



Fonte: RFB, 2020

Os tipos de produtos apreendidos variam muito ano a ano, mas trata-se principalmente de produtos falsificados, ou por não atenderem às normas da vigilância sanitária ou da defesa agropecuária. A apreensão de bebidas tem sido significativa nos últimos anos, de acordo com dados comparativos entre 2018 e 2019 uma diferença de 17.867.092,30 unidades, um aumento do dobro da quantidade apreendida desde o ano 2018 e 2019, conforme apresentado na Tabela 1.

Tabela 1 – Produtos apreendidos pela Receita Federal do Brasil

Descrição	2018 Unidades	2019 Unidades
Armas e Munições	652.076,53	546.055,75
Bebidas	16.763.808,57	34.630.900,85
Bolas esportivas	1.079.753,15	618.576,19
Bolsas e acessórios	20.749.091,63	27.826.856,28
Brinquedos	268.780.449,96	153.491.729,16
Calçados	10.163.744,84	22.292.881,30

Cigarros e similares	1.355.537.573,11	1.161.630.734,59
Eletroeletrônicos	224.333.954,99	371.962.049,10
Informática	58.272.164,58	79.360.258,18
Inseticidas, fungicidas, herbicidas, desinfetantes	2.390.329,69	4.838.598,33
Máquinas de jogos de azar	1.152.927,33	1.888.786,66
Medicamentos	29.570.207,96	2.933.339,05
Óculos de sol	66.474.450,75	95.670.628,15
Perfumes	11.601.710,01	12.936.063,30
Pneus	11.776.541,52	12.465.383,39
Pilhas e Baterias	9.702.315,90	24.234.240,73
Relógios	51.513.719,36	40.690.339,60
Aeronaves e Embarcações	7.567.909,46	29.003.746,49 2
Veículos	93.926.560,11	98.177.858,29
Vestuários	116.586.033,53	228.522.629,56
Videogames	19.335.322,13	20.764.949,86

Fonte: Adaptado de RFB, 2021

De acordo com a Receita Federal, nas operações de combate ao contrabando e fiscalização de impostos são muitos os produtos industrializados apreendidos, entre eles grandes volumes de bebidas alcoólicas, cigarros, eletroeletrônicos e brinquedos. Em geral, visando a liberação dos depósitos para reduzir custos, a destinação dos produtos se dá em uma das de três formas: a) alienação, mediante licitação (leilão) ou doações sem fins lucrativos, b) incorporação a órgãos da administração pública ou c) destruição (PUBLICA, 2019)

Os produtos apreendidos são destinados pela RFB, podendo ser reaproveitados, recuperados ou reciclados. As mercadorias apreendidas que são caracterizadas de uso, consumo e comercialização e que podem ser potencialmente prejudiciais à saúde, à segurança pública e ao meio ambiente, são destruídas. Cada produto requer um tipo de destruição específico, as bebidas alcoólicas, por exemplo, em geral são descartadas no sistema de esgoto (RFB, 2021).

2.3. APREENSÃO DE BEBIDAS ALCOÓLICAS

Uma das bebidas apreendidas em grande escala na fronteira brasileira é o whisky. Trata-se de um destilado de mosto fermentado de cereais, maltados ou não, envelhecido em barris de carvalho. De acordo com a legislação brasileira, o whisky deve

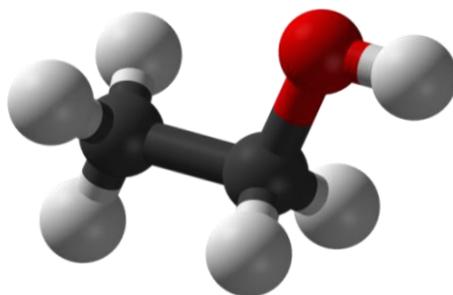
conter entre 38 e 54% de álcool em volume, sem especificação se é puro malte ou qualquer outra classificação. Devido às dificuldades para garantir que o produto apreendido esteja apto para o consumo, em geral, o único destino para este tipo de mercadoria é a destruição ou inutilização. Por consequente, o descarte de um grande volume necessita um processo adequado para não ocasionar danos ambientais (RFB, 2019)

As bebidas apreendidas são descartadas diretamente na estação de tratamento de esgoto (BRASIL, 2014). Contudo, devido aos problemas ambientais associados e questões regulamentares recentes, a RFB tem buscado soluções mais sustentáveis para os materiais apreendidos seja de reciclar, reduzir, reutilizar ou tratar os resíduos. Nesse contexto, a ideia de recuperar o álcool etílico por processos como a destilação, surge como uma solução viável e mais adequada para a destinação deste material. O álcool obtido por destilação pode, por exemplo, ser utilizado como combustível, como produto de limpeza ou como saneante (AGÊNCIA CENTRALSUL, 2016; RECEITA FEDERAL, 2015; REVISTA ARCO, 2013).

2.4. ÁLCOOL ETÍLICO

O álcool etílico (Figura 4) é um composto polar devido a presença do grupo funcional hidroxila, e por isso tem grande afinidade com a água e com outras substâncias polares. Dissolve também numerosas substâncias orgânicas e inorgânicas como essências, hidrocarbonetos, graxas etc. Desde a revolução industrial, o etanol é muito utilizado como combustível, sendo também empregado nos setores alimentício e farmacêutico, como matéria prima para a produção de bebidas e vinagre. Adicionalmente, o etanol é utilizado na fabricação de vacinas e de antibióticos, como produto de limpeza e antisséptico. Como combustível, o álcool pode ser utilizado puro ou em misturas carburantes (CORNEJO, 2016).

Figura 4 – Estrutura do etanol



Fonte: A autora, 2022

Este composto pode ser obtido por diferentes processos, quando é produzido a partir de matérias-primas ricas em açúcar e amido é denominado etanol de primeira geração (FARIAS, 2014; FERREIRA, 2015; SANTIAGO; RODRIGUES, 2017). Os combustíveis de segunda geração são produzidos a partir de matérias primas como resíduos agroindustriais, denominados também materiais lignocelulósicos (CAMPOS, 2017). O álcool etílico de segunda geração, por exemplo, pode ser produzido a partir do bagaço da cana-de-açúcar, mas ainda é uma tecnologia pouco empregada, devido aos custos associados ao pré-tratamento do material lignocelulósico, que deve ser realizado antes da fermentação alcoólica. Já o álcool etílico de terceira geração, é produzido a partir de algas, por processos bioquímicos. Nestes, a fermentação ocorre na ausência do oxigênio, a partir do consumo do açúcar armazenado dentro da célula. Por fim o etanol de quarta geração está entre os avanços mais promissores a partir de microalgas geneticamente modificados, micróbios, leveduras e cianobactérias, esses microrganismos são geneticamente modificados (KHAN; SUDHAKAR; MAMAT, 2021).

O álcool etílico é atualmente o principal combustível líquido renovável utilizado no mundo. Devido ao seu valor energético, o seu uso está cada vez mais difundido (MAGALHÃES, 2009). O Brasil é destaque no cenário global por produzir ao redor de 15 bilhões de litros (RAIZEN, 2022).

O álcool etílico pode ser utilizado como combustível puro ou misturado em diferentes proporções com a gasolina. As misturas mais comuns e autorizadas que podem ser utilizadas sem modificação nos motores, são as que contém entre 18 e 27,5% de álcool etílico na gasolina, segundo a Portaria MAPA N°75 (FERREIRA, 2017). No entanto, países como os Estados Unidos e o Brasil comercializam o etanol com concentrações variando entre 10 e 7,5 %, para carros flexfuel, os quais possuem motores adaptados

(KOHLHEPP, 2010). Como consequência da crise do petróleo e devido a necessidade de substituição do mesmo, foi implementado no Brasil em 1975, o programa Nacional do Alcool – PROALCOOL, incentivando a produção e o uso do álcool etílico como combustível em veículos leves (LEITE, 2015).

A diferença entre o álcool anidro e hidratado aparece no teor de água contida, enquanto o etanol anidro tem o teor de água em torno de 0,7% em volume, o etanol hidratado, vendido nos postos de combustíveis tem em torno de 7,5% de água, conforme especificação brasileira. O álcool hidratado para uso combustível, é usado diretamente no abastecimento de veículos automotores, especificamente para consumidores com veículos a etanol ou veículos com motor flex, quando misturado à gasolina comum, deverá ter propriedades que proporcionem um adequado funcionamento do motor. A qualidade do álcool etílico pode ser avaliada a partir de especificações dadas pelas normas brasileiras (ANP 19/2015) (ANP, 2021).

As especificações de um combustível são fruto do seguimento histórico de qualidade dos produtos que são produzidos no país, das tendências e dos avanços tecnológicos da indústria automobilística. É um assunto que merece seguimento contínuo, para proporcionar melhor rendimento, menor impacto ambiental e melhor uso desse combustível (DORETTO; SARTORI; FILHO, 2016).

Um dos maiores problemas associado à utilização do álcool hidratado como combustível é seu potencial corrosivo, favorecido pela acidez livre, oxigênio dissolvido e presença de cloretos, sulfatos e íons metálicos, que podem ainda afetar a eficiência do combustível devido a reações de decomposição oxidativa, intensificando a poluição ambiental. A detecção da porcentagem de água na mistura está relacionada ao aumento da degradação dos metais e suas ligas metálicas, assim como o valor de pH, acidez em ácido acético, presença de cloreto, sulfato e íons metálicos (Fe, Cu, Zn e Pb), que aumentam o poder corrosivo do combustível (AMBROZIN; KURI; MONTEIRO, 2009).

O regulamento técnico ANP nº864/2021 define todos os parâmetros físico-químicos do Etanol Hidratado Combustível (EHC), bem como seus limites quantitativos (Tabela 2).

Tabela 2 – Especificação do etanol hidratado de referência (EHR).

Característica	Unidade	Limites		Métodos
		Mínimo	Máximo	
Aspecto	-	LIMP (1)	Visual	
Cor	-	Incolor	Visual	
Potencial hidrogeniônico (pH) 20°C	-	6,0	8,0	NBR 10891
Massa específica a 20°C	kg/m ³	805,2	811,2	NBR 5992 NBR 15639 ASTM D4052
Teor alcoólico	%m/m	92,5	94,6	NBR 5992 NBR 15639
Condutividade elétrica	uS/m		300	NBR10547 ISO 17308
Índice de acidez (em miligramas de ácido acético)	mg/L		30	NBR 9866 ISO17315
Resíduo por evaporação	mg/100mL	-	5	NBR 8644
Teor de sulfato	mg/kg	-	4	NBR 10894
Teor de sódio	mg/kg	-	2	NBR 10422
Teor de ferro	mg/kg	-	5	NBR 11331
Teor de enxofre	mg/kg	-	Anotar	NBR 13993, ASTDM D5453
Teor de metanol	% v/v	-	0,5	NBR 16041
Teor de água	% m/m		7,5	NBR 15531, NBR 15888
Teor de hidrocarbonetos	% v/v		0,5	NBR 16041, NBR 16943

Fonte: ANP, 2021

2.5. ETANOL COMBUSTÍVEL

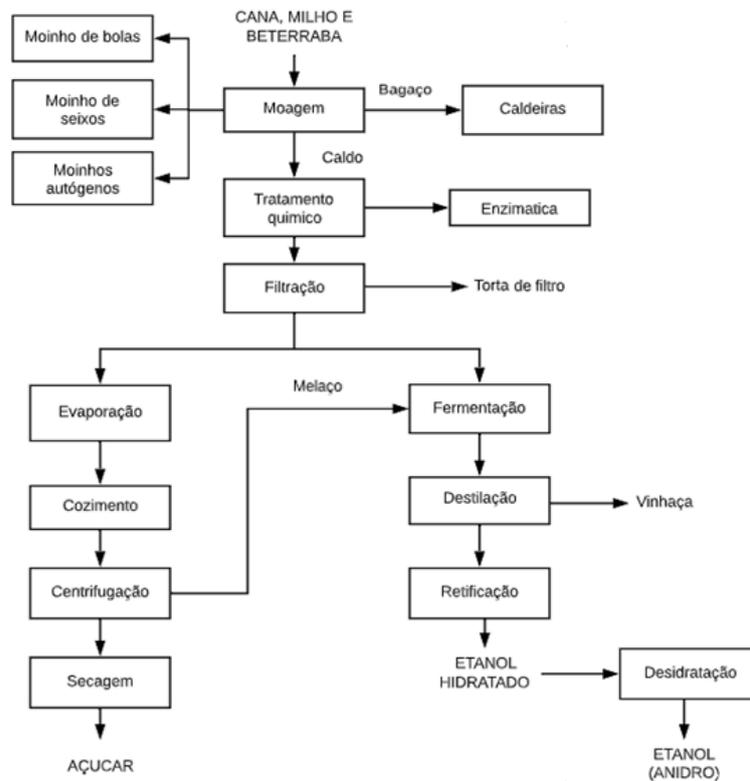
Com a necessidade de focar no uso de combustíveis alternativos, os biocombustíveis aparecem como uma solução para a escassez de combustíveis derivados do petróleo, como gasolina e diesel. O aumento nos preços do petróleo alavancou o uso de biocombustíveis como o etanol nos últimos anos. O etanol oferece um custo atraentemente baixo em comparação com os combustíveis de petróleo para o comprador.

2.6. PRODUÇÃO DO ETANOL

O etanol é produzido em grande escala a partir da cana-de-açúcar e milho principalmente, o processo consiste em diversas etapas, desde a limpeza da matéria prima até a destilação e armazenamento do álcool para distribuição nos postos.

A rota tecnológica para a produção de etanol varia de acordo com a matéria-prima utilizada, como pode ser observado na Figura 5.

Figura 5 – Fluxograma de produção de etanol



Fonte: A autora, 2022

O processo industrial para a produção de etanol de cana-de-açúcar contempla as seguintes etapas: i) A cana recebe um banho de água que retira sujeiras e outras impurezas. Após ser lavada, a cana é picada em pequenos pedaços para facilitar a moagem; ii) No processo de moagem, a cana é esmagada por rolos trituradores,; o caldo é empregado na produção do etanol por fermentação, e o bagaço pode ser utilizado como combustível nas caldeiras; iii) O fermento tem microrganismos que se alimentam do açúcar do caldo, produzindo gás carbônico e álcool etílico. Essa etapa leva em torno de 12 horas, gerando um produto que se chama vinho fermentado. As reações químicas promovidas pelo fermento também liberam energia, aquecendo o vinho fermentado; iv) O álcool etílico produzido por fermentação é então recuperado por destilação; v) Neste processo, obtém-se o álcool etílico hidratado, que após processo de desidratação, fornece o álcool etílico anidro (mais de 99,5% de álcool), que é misturado à gasolina como aditivo (BIDARTE; COSTA, 2018).

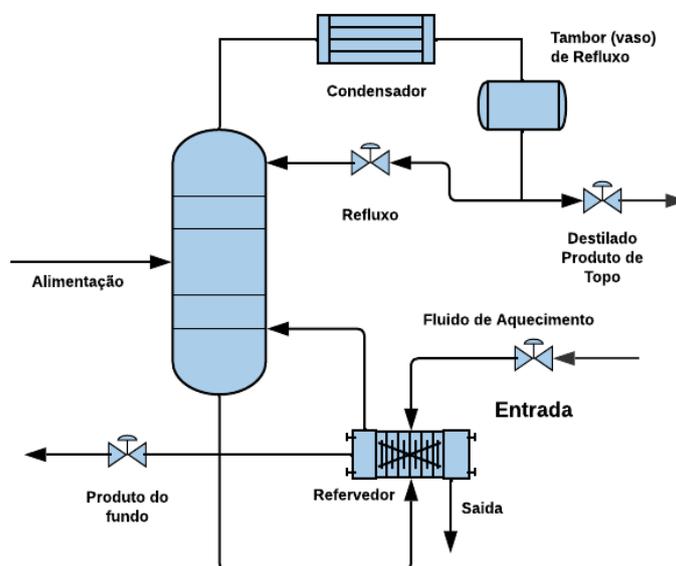
2.7. DESTILAÇÃO

A destilação é uma das operações unitárias mais importantes da indústria química para purificação e separação de misturas de líquidos miscíveis e voláteis em seus componentes, é uma operação de separação, mediante calor, de diferentes componentes líquidos de uma mistura, aproveitando os diferentes pontos de ebulição (temperaturas de ebulição) de cada uma das substâncias (MAYER, 2014).

A destilação consiste em aquecer um líquido até que seus componentes mais voláteis passem para a fase de vapor, para condensar o vapor recuperando na forma líquida. O objetivo da destilação é obter o componente mais volátil na forma pura. Na prática industrial, a destilação é realizada de duas maneiras diferentes: uma é a produção de vapor e condensação do mesmo, sem retorno do condensado para o equipamento de destilação, chamada destilação simples (CUBA, 2013).

A Figura 6 apresenta uma planta de destilação tradicional e seus componentes.

Figura 6 – Processo da destilação



Fonte: A autora, 2022

Na sequência, são descritas as tecnologias de destilação tradicionalmente encontradas em diversas indústrias de processamento.

- Destilação simples

- Destilação fracionada
- Destilação a vácuo
- Destilação por arraste de vapor

Na destilação simples, fracionada e destilação a vácuo, os líquidos a serem separados formam misturas homogêneas. Esses sistemas estão condicionados a lei de Raoult (SAUCEDA; ROSA; RODRIGUEZ, 2019).

2.8. CARACTERÍSTICAS DA TORRE DE DESTILAÇÃO DA CBB BIOMASSA

A torre de destilação da CBBiomassa mede 5 m de altura e 45 cm de diâmetro, a destilação é por arraste de vapor com recheio de anéis de Pall (Figura 7).

Figura 7 – Características da torre de destilação da CBBiomassa



Fonte: A autora, 2022

A destilação por arraste de vapor, é uma co-destilação de dois líquidos imiscíveis, onde um deles é a água, não sendo aplicada a lei de Raoult, pois um líquido não se encontra dissolvido no outro. Entretanto, continua válida a lei de Dalton, segundo a qual, para uma mistura formada por dois líquidos imiscíveis A e B, a pressão de vapor total a uma temperatura determinada é igual a soma das pressões de vapor, nessa mesma

temperatura, dos componentes puros, ou seja, em que cada componente exerce sua própria pressão de vapor independentemente do outro (BARROS, 2012).

É um método bastante conhecido como destilação com vapor, seu maior emprego é a vaporização de misturas com características desfavoráveis de transferência de calor, ou de líquidos que decompõem quando destilados normalmente à pressão atmosférica. A torre de recheio à contato líquido-vapor é contínua, a transferência de massa entre as fases é promovida pelo recheio, o qual tem a função de aumentar a superfície interna da coluna e promover o aumento do contato entre as fases líquida e gasosa. A eficiência de uma coluna está associada ao recheio, no qual se procura associar as seguintes características: área superficial e volume (CERUTTI; NEUMAYER, 2004).

Existem um grande número de tipos de recheio, estes podem ser classificados basicamente em dois grupos: Os recheios estruturados são aqueles que podem ser colocados na torre de forma ordenada e os recheios randômicos, que são constituídos de peças de máximo 90 mm, que são colocados ao acaso no leito de forma desarrumada, podendo ser do tipo anéis de rasching, selas de berl selas intalox, anéis de pall, IMTP (ARANGO; HURTADO; SANTACRUZ, 2009).

2.9. DESIDRATAÇÃO DO ETANOL

O álcool etílico anidro (98%) pode ser obtido a partir da desidratação do álcool hidratado, requerendo um processamento adicional, o que aumenta o preço final do combustível.

Atualmente existem diversas tecnologias para desidratar misturas de compostos orgânicos valiosos a nível industrial, algumas delas apresentam limitações e restrições técnicas e econômicas que dificultam sua aplicação. Dentre as tecnologias mais empregadas na indústria, tem-se a desidratação azeotrópica (adição de um componente volátil, que forma azeótropos de baixo ponto de ebulição com um ou mais componentes na mistura, aumentando a volatilidade relativa dos componentes), a desidratação extrativa (envolve a adição de um terceiro componente com menor volatilidade que os componentes da alimentação etanol/água a serem separados) e o emprego de peneiras moleculares (HASEGAWA; ABE; IKEDA, 2021).

Uma alternativa é o uso de adsorventes específicos, como celulose, zeólitas e amido (HASEGAWA; ABE; IKEDA, 2021). O processo de desidratação por adsorção é fundamentado na propriedade de alguns materiais em adsorver seletivamente certos compostos de uma mistura (MARTÍNEZ-GALMICHE et al., 2022).

Um dos adsorventes utilizados são as zeólitas, que são estruturas cristalinas de alumínio e silicatos, os quais, em função de sua estrutura porosa e grande área superficial, são capazes de aprisionar as moléculas de água. A técnica consiste em passar a mistura hidroalcoólica por um leito de zeólitas em que a água é adsorvida seletivamente, permitindo a obtenção de etanol com maior teor alcoólico. As zeólitas podem adsorver até 28% de seu peso em água (MEGAWATI; WICAKSONO; ABDULLAH, 2017).

As zeólitas utilizadas no processo de desidratação do álcool etílico possuem poros de diâmetro de aproximadamente 3 Å, esse diâmetro é pequeno para moléculas de etanol, que tem cerca de 4 Å, mas é suficiente grande para moléculas de água, cujo tamanho é 2,8 Å (VANE et al., 2022).

A Figura 8 apresenta a estrutura da peneira molecular e a representação da peneira molecular utilizada para este projeto.

Figura 8 – Estrutura de uma zeólita tipo A.



Fonte: MELO; RIELLA, 2010

3. OBJETIVOS

3.1. OBJETIVOS GERAL

Recuperar etanol de bebidas alcoólicas (Whisky) apreendidas pela Polícia Federal (PF) e avaliar o seu potencial para uso automotivo.

3.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Otimizar a planta de bioetanol, realizando alteração na vazão de entrada da bebida.
- Caracterizar amostras de bebidas e do etanol recuperado por destilação.
- Desidratar o etanol recuperado utilizando peneira molecular.
- Realizar teste de eficiência do etanol recuperado em veículo automotor
- Realizar a análise do balanço de massa e análise econômica.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

A metodologia adotada para a execução deste projeto está dividida em quatro etapas (Figura 9): i) levantamento bibliográfico, ii) logística de transporte das bebidas e processo de destilação, iii) balanço de massa, eficiência da destilação, testes em carro, iv) análise econômica.

Figura 9 – Metodologia de execução do projeto



Fonte: A autora, 2022

4.1. DESCRIÇÃO DO PROCESSO DE OBTENÇÃO DO BIOETANOL

4.1.1. Logística da entrega das bebidas

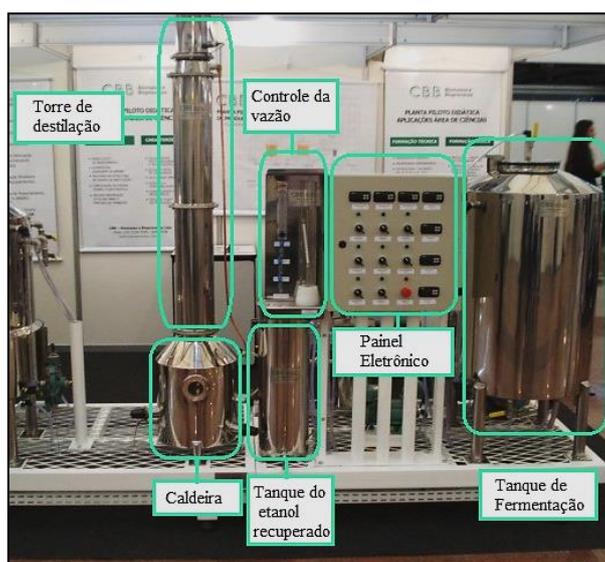
As bebidas destiladas foram doadas pela Receita Federal do Brasil, localizada na cidade de Foz do Iguaçu/Paraná. A distância da sede da Receita Federal do Brasil e do Laboratório de Biocombustíveis da Universidade Federal da Integração Latino Americana (UNILA), tem uma distância de 14,2 km.

As bebidas doadas pela Receita Federal Brasileira, são provenientes do contrabando na fronteira Brasil - Paraguai. Elas foram acondicionadas em galões de 230 L. Devido ao teor alcóolico mais elevado, foram utilizadas apenas bebidas destiladas (ex. whisky; cachaça, etc.).

4.1.2. Destilação das bebidas

Para a destilação das bebidas, foi utilizada a coluna de destilação da planta didática de bioetanol (Empresa CBB Biomassa e Bioprocessos). A planta didática de bioetanol permite a produção de etanol hidratado a partir de qualquer biomassa sólida. Ela apresenta um reator de hidrólise, filtro de cesto, reator de fermentação, painel de controle, tanque de etanol e a coluna é recheada com recheios randômicos do tipo Anel de pall (Figura 10).

Figura 10 – Planta didática de etanol da CBB Biomassa e Bioprocessos



Fonte: A autora, 2022

A torre de destilação opera por um processo de arraste de vapor. A planta conta com tanques para a hidrólise da matéria-prima e fermentação do caldo. As válvulas e bombas são controladas por um painel eletrônico e há uma válvula para o controle da vazão do tanque de fermentação para a coluna de destilação. A planta conta também com operação manual e operação automática. Para este trabalho foi utilizado o tanque de fermentação, painel de controle, coluna de destilação e tanque de etanol.

Para determinar as condições de operação da planta que resultem em maior eficiência e rendimento do processo, testes foram realizados variando-se a vazão de alimentação (L/h) da bebida e a temperatura (°C) do condensador de topo da coluna. O controle da temperatura é dado pela vazão de água de entrada para o condensador. Para a análise do processo de destilação, foram avaliados o rendimento do processo, isto é, a quantidade de álcool produzido em cada batelada, bem como o teor alcoólico (°GL) e o tempo gasto na destilação. Uma vez definidas as condições de operação da planta, o processo foi conduzido em triplicata.

4.1.3. Análise das bebidas

Em cada galão de bebida recebida, um volume de aproximadamente 1 L foi coletado para a caracterização. As amostras coletadas foram armazenadas sob refrigeração a 12°C até o momento da realização dos testes. Testes para a determinação do teor alcóolico e medidas de pH foram realizados conforme metodologia descrita pelas normas ABNT (NBR 5992, NBR9866, NBR10547).

4.1.4. Análises físico-químicas do etanol

As análises de determinação de aspecto e cor, massa específica, determinação de pH, condutividade elétrica, teor de hidrocarbonetos, determinação de cobre, sódio e ferro e poder calorífico superior e inferior do etanol recuperado, foram realizadas segundo métodos normalizados indicados nas Resoluções ANP para o etanol combustível. As análises citadas foram realizadas no Laboratório de Análises de Combustíveis Automotivos (LACAUT), na cidade de Curitiba/Paraná.

- **Determinação de Aspecto e cor**

A análise de aspecto foi realizada pelo método visual. Sendo que o padrão estabelecido é líquido isento de impurezas. Uma proveta de 250 mL foi utilizada para inspeção visual do aspecto e cor, na temperatura de 20°C.

- **Determinação de massa específica (NBR5992)**

A determinação da densidade do etanol foi realizada a 20°C, utilizando densímetro digital ANTON PAAR DMA 4500. A amostra foi introduzida, com o auxílio de uma seringa, em um tubo capilar em forma de U, vibrando com frequência definida. A mudança na frequência, causada pela introdução da amostra junto com os parâmetros de calibração, permite determinar a densidade da amostra na temperatura do ensaio.

- **Determinação do pH (NBR 10891)**

As medidas de pH foram realizadas em medidor portátil da marca TECNAL, modelo RTEC-4P MP. As leituras foram feitas a 20°C e em triplicata.

- **Determinação de condutividade elétrica (NBR 10547)**

A análise de condutividade elétrica máxima foi executada em condutivímetro digital da marca TECNAL, modelo RTEC-4P MP, e o +/-m.

- **Determinação de teor de hidrocarbonetos**

Uma análise teórica de hidrocarbonetos foi realizada em 50 ml de uma amostra. Foram utilizadas provetas de vidro com volume de 100 mL, previamente limpas. Para a análise, 50 mL da amostra analisada foram colocadas na proveta e uma solução aquosa de cloreto de sódio (NaCl) a 10% foi cuidadosamente adicionada, até completar 100 mL. A mistura foi agitada com 10 inversões sucessivas da sonda. Posteriormente, a amostra foi deixada em repouso por 15 minutos para permitir a separação completa das duas camadas. Após este período, verificou-se se houve formação de uma camada aquosa, determinando seu tamanho, em milímetros.

- **Determinação de teor de sódio, cobre, ferro (NBR 10422, NBR 11331, NBR 13993)**

A determinação das concentrações de íons sódio e ferro foi realizada por espectrometria de adsorção atômica utilizando o equipamento VARIAN ESPECTRO 220.

- **Determinação do poder calorífico superior**

A determinação do poder calorífico dos combustíveis foi realizada em duplicata conforme descrito na Norma ASTM, utilizando-se uma bomba calorimétrica AC-500 LECO. Para cada experimento, utilizou-se entre 1,0 g e 1,5 g de amostra, que foi pressurizada com 30 atm. de oxigênio para posterior combustão.

- **Determinação do poder calorífico inferior.**

O poder calorífico inferior (PCI) foi calculado pela equação 1, a partir do poder calorífico superior e das quantidades, em massa, do hidrogênio e H₂O nos produtos da combustão.

$$\text{PCI} = \text{PCS} - 597 * (9 \text{ H} + \text{H}_2\text{O}) \quad (1)$$

4.1.5. Desidratação do etanol

Dois adsorventes foram selecionados para os testes de desidratação, a peneira molecular (SIGMA-ALDRICH 2011036984) e pérolas de amido de mandioca, adquirido em mercado local.

Os adsorventes foram previamente secos em estufa a 100°C por 24 horas para garantir que toda a umidade fosse removida.

Um sistema de adsorção de leito fixo foi construído para os testes, (Figura 11). O adsorvente foi colocado no leito fixo de 16 mm de diâmetro interno e 210 mm de profundidade. A temperatura da parede da coluna foi mantida entre 69°C – 75°C, com o auxílio de um soprador.

Figura 11 – Esquema da bancada projetada para a desidratação do etanol.



Fonte: A autora, 2022

No experimento, o álcool etílico foi acondicionado em um Erlenmeyer de 500 mL acoplado ao leito fixo e a um condensador. O sistema foi mantido sob aquecimento a 75⁰C até finalização do processo.

Ao final do experimento, o adsorvente foi retirado do leito e seco em estufa para ser reutilizado, visando avaliar sua atividade e vida útil.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS DAS BEBIDAS DESTILADAS

A caracterização físico-química das bebidas destiladas incluiu análise de pH, teor alcoólico e temperatura no momento da amostragem. Todos os testes foram realizados em triplicata. Os resultados são apresentados na Tabela 3.

Tabela 3 – Resultados das análises das bebidas destiladas.

Galão	pH	Teor Alcoólico (°GL)	Temperatura (°C)
Galão 1	4,10	40	20
Galão 2	4,10	40	20
Galão 3	4,13	37	20
Galão 4	4,10	37	20

Fonte: A autora, 2022

O resultado do grau alcoólico da bebida variou de 40 a 37°GL, a depender do galão utilizado. Essa variação nos parâmetros pode ser atribuída ao processo de

acondicionamento realizado pela própria RF, visto que os galões eram preenchidos com bebidas destiladas diversas a depender do lote apreendido.

5.2. PROCESSO DE DESTILAÇÃO DAS BEBIDAS

Para determinar os parâmetros operacionais ideais para a planta de bioetanol, testes de destilação foram realizados utilizando diferentes vazões de alimentação das bebidas. Os dados obtidos da coluna de destilação nas vazões de 31,25 L/h, 37,5 L/h e 62,5 L/h são apresentados nas Tabelas 4 a 6, respectivamente.

Amostras do produto foram coletadas a cada 20 minutos, e armazenadas em frascos de plásticos de 1 L em geladeira para posterior caracterização. As temperaturas da torre de destilação, da caldeira e do tanque de fermentação, onde é alimentada a bebida a ser destilada, foram mantidas constantes durante o processo. A temperatura ótima do condensador foi de 78,3°C, visto que o ponto de ebulição do etanol fica entre 78,1 e 78,5°C (COOPER, 2015). Para os testes, foram utilizados diferentes volumes de bebida, dependendo da quantidade disponível no momento da destilação. As bebidas, antes da destilação, foram armazenadas à temperatura ambiente (23 – 28 °C).

A Tabela 4 apresenta dados da destilação com a vazão de 31,25 L/h. Destaca-se que esta é a vazão mínima atingida na coluna.

Tabela 4 – Dados da planta de destilação para uma vazão de 31,25 L/h

Variável	Tempo (min)						
	20	40	60	80	100	120	140
T _{Condensador} (°C)	78,9	78,8	78,7	78,7	78,8	78,4	78,5
T _{caldeira} (°C)	90	90	89,6	89,3	89,4	89,5	89,9
Vol. Álcool recuperado (L)	3,2	4,0	4,0	4,0	4,0	4,2	3,0
*Teor Alcoólico (°GL)	90	91	90	90	90	90	92

*Teor alcoólico fornecido pelo equipamento.

Fonte: A autora, 2022

O volume de bebida utilizado nos experimentos foi de 65 L, conforme os resultados da tabela 4, a temperatura do condensador se manteve superior ao valor de 78,3°C, mesmo com as válvulas de resfriamento no condensador e pré-condensador no máximo. O processo mostrou-se bastante lento, tendo na vazão entrante de 31,25 L/h na a temperatura de retificação de 78,5°C só sendo atingida após 120 minutos. Além disso,

o teor alcoólico do produto foi inferior ao valor preconizado pela ANP para o álcool combustível, de 95°GL. É evidente que a vazão fornecida não é suficiente em comparação com a vazão de vapor.

Na tabela 5 são apresentados os dados obtidos com a vazão de 37,5 L/h e um volume de 80 L. Sob estas condições, a temperatura de 78,3°C foi atingida após 80 minutos e o processo levou ao todo 140 minutos. Os dados mostram uma boa estabilização nos parâmetros de volume de álcool recuperado, temperatura da caldeira e temperatura do condensador, o teor alcoólico foi alto em comparação da vazão anterior.

Tabela 5 – Dados da planta de destilação para uma vazão de 37,5 L/h

Variável	Tempo (min)						
	20	40	60	80	100	120	140
T _{Condensador} (°C)	78,6	78,4	78,4	78,3	78,3	78,3	78,3
T _{caldeira} (°C)	86,6	86,9	86,6	85,1	84,3	84,1	84,2
Vol. Álcool recuperado (L)	2,1	3,5	3,1	4,0	4,0	4,0	4,0
Teor Alcoólico (°GL)	90	93	93	93	94	93	93

Fonte: A autora, 2022

Na tabela 6 são apresentados os dados para a vazão de 62,5 L/h, com um volume de bebida inicial de 100 L. A temperatura do condensador atingiu 78,4°C, chegando a 78,3°C com 80 minutos.

Tabela 6 – Dados da planta de destilação para uma vazão de 62,5 L/h

Variável	Tempo (min)				
	20	40	60	80	100
T _{Condensador} (°C)	78,0	78,3	78,2	78,3	78,3
T _{caldeira} (°C)	84,4	81,0	80,2	79,8	79,6
Vol. Álcool recuperado (L)	4,2	5,9	5,8	6,2	5,2
Teor Alcoólico (°GL)	92	94	94	94	94

*Teor alcoólico fornecido pelo equipamento.

Fonte: A autora, 2022

É interessante observar o comportamento da caldeira no processo, a temperatura é variável para os diferentes testes, devido a troca de calor do vapor da água com o produto (bebida), e dependendo da vazão de alimentação de bebida, o resfriamento da caldeira pode ocorrer de forma variável. O vapor de água que transporta pequenas quantidades do composto vaporizado da bebida tem uma temperatura mais baixa e quando

entra em contato com o pré-condensador e condensador entra rapidamente na temperatura estabelecida o que favorece no controle de temperatura e pode ser ajustável.

A comparação entre os volumes recuperados de etanol das vazões 31,25, 37,5 e 62,5 L/min, como o tempo de produção e o teor alcoólico alcançado ao finalizar o processo analisada é apresentada na Tabela 7.

Tabela 7 – Parâmetros de produção em cada vazão analisada.

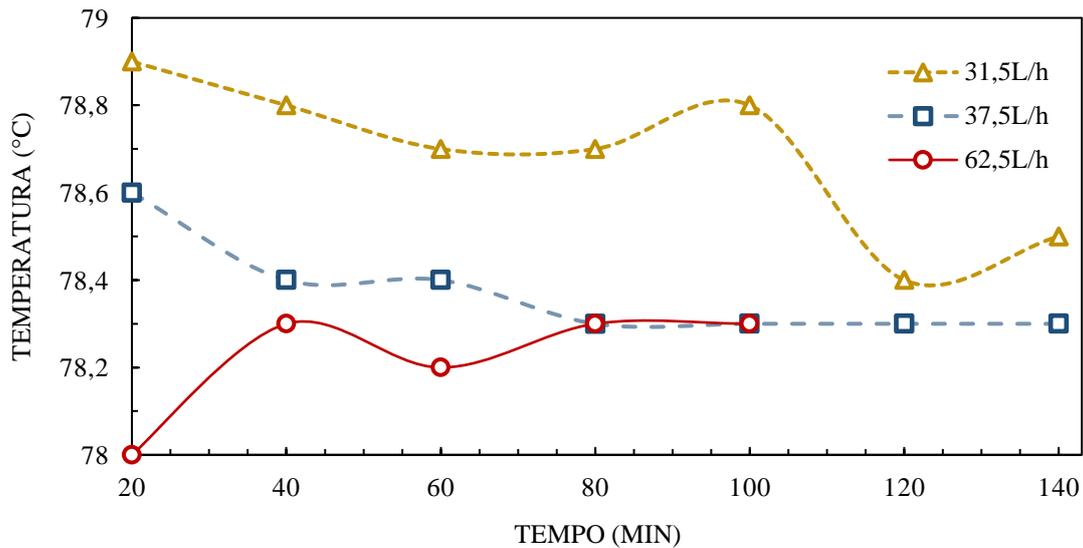
Parâmetros	Vazão (L/min)		
	31,25	37,5	62,5
Volume etanol (L)	26,4	26,9	27,3
Tempo de produção (min)	140	140	100
Media do Teor Alcoólico (°GL)	89	91,5	90,5

Fonte: A autora, 2022

Os resultados apontam que o álcool com melhor teor alcoólico foi obtido na vazão de 37,5 L/h, mas o processo foi muito longo, para a destilação de 80 L, por exemplo demorou em torno de 140 min, sendo pouco viável do ponto de vista prático. Nesta vazão a produção se manteve constante durante o processo, fornecendo 26,9 L de etanol a um teor de 91,5°GL. Mas em relação ao tempo de trabalho, a vazão de 62,5 L/h, apresentou-se como a mais viável pois nesta condição 100 L de bebida foram destilados em 100 min, obtendo-se um volume de 26,4 L a um teor alcoólico de 90,5°GL (determinado experimentalmente).

Analisando o comportamento do condensador é possível avaliar a estabilidade da planta durante o processo de destilação das bebidas. Na figura 12 é mostrado o comportamento da temperatura durante o processo, para as vazões estudadas. Além disso, é necessário controlar a quantidade de vapor que chega ao condensador, já que se ela for excessiva a temperatura no condensador pode ficar acima do esperado. Para a destilação de álcool a temperatura deve ser mantida em 78,3°C (ponto de ebulição do álcool). É importante ter cuidado para não destilar em temperaturas muito altas, pois isso pode resultar em produtos indesejados na destilação. Uma vez que a temperatura é controlada, é necessário ter cuidado com a velocidade de destilação, pois destilar em velocidades muito altas pode resultar em uma destilação ineficiente. Finalmente, é importante monitorar a destilação para garantir que se atinja o teor alcoólico desejado no produto.

Figura 12 – Temperaturas do condensador em diferentes vazões



Fonte: A autora, 2022

O comportamento da temperatura do condensador mostra variações significativas até atingir o estado estacionário. Essa oscilação se mantém por maior período para a vazão de 31,5 L/h. Observa-se que a vazão mais alta teve a característica de baixar a temperatura mais rapidamente que as demais, o que torna sua temperatura mais controlável em comparação as demais.

Sabendo que o teor alcoólico das bebidas fica entre 37 e 40°GL o volume teórico de álcool produzido foi calculado utilizando-se a equação 2.

$$Graualcoolico * Vol.bebidadestilada = Vol.Teorico \quad (2)$$

A mistura de bebidas dos galões 1 e 2 apresentam teor alcoólico de 40°GL e o volume para os testes foram de 65 L, 80 L e 100 L, já os galões 3 e 4 apresentaram um teor inferior a 37°GL. A Tabela 8 apresenta os resultados do volume teórico do álcool calculado.

Na tabela 8 abaixo são apresentados os resultados do volume teórico considerando as vazões analisadas. Inicialmente, é calculado o volume teórico considerando o álcool puro, isto é, sem a presença de água no produto. Além disso, o volume teórico foi também determinado considerando o produto com um teor de álcool de 90%, visto que o processo de destilação é ineficaz na produção do álcool anidro.

Tabela 8 – Volume real produzido e eficiência da planta sob diferentes condições experimentais.

Vazão	Vol. Bebida	Grau alcoólico °GL bebida	Vol. Teórico/100	Vol. Teórico/90
31,5 (L/h)	65	37	24,05	26,7
37,5 (L/h)	80	37	29,6	32,56
62,5 (L/h)	100	40	40	44

Fonte: A autora, 2022

O volume teórico de etanol foi comparado com os resultados experimentais, permitindo assim avaliar a eficiência do processo. Esses resultados são mostrados na Tabela 9.

Tabela 9 – Produção da planta em relação ao volume de etanol obtido

Vazão	Vol. Teórico (L)	Vol. Experimental (L)	Etanol recuperado °GL	Eficiência (%)	Tempo de produção (min)
31,5 (L/h)	26,7	26,4	89	98	140
37,5 (L/h)	32,6	26,9	91,5	83	140
62,5 (L/h)	44	27,3	90,5	62	100

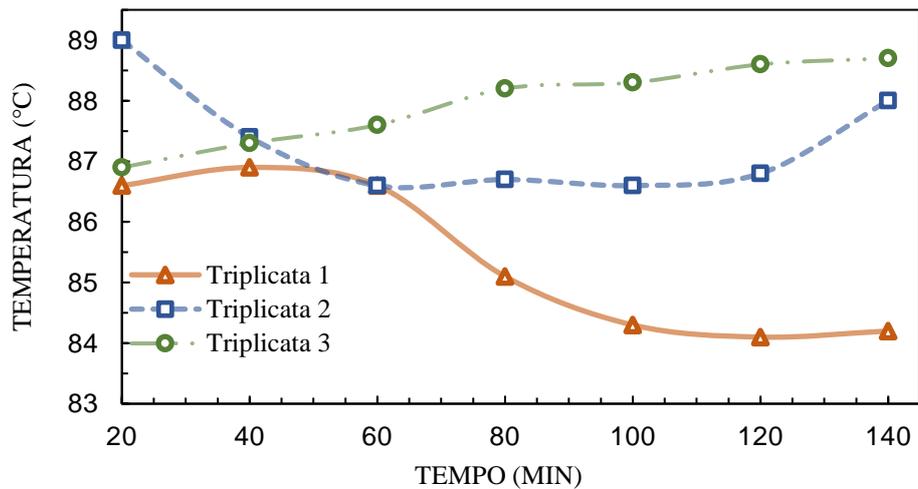
Fonte: A autora, 2022

Conforme se observa, as vazões de 62,5 L/h e 37,5 L/h levaram a uma maior recuperação do etanol a partir das bebidas, sendo também observado um melhor grau alcoólico e menor tempo de produção em comparação com a vazão de 31,5 L/h. Assim, estas vazões foram selecionadas para dar continuidade aos estudos para otimização do processo. Realizando triplicatas para cada uma delas.

5.3. OTIMIZAÇÃO DO PROCESSO DE DESTILAÇÃO

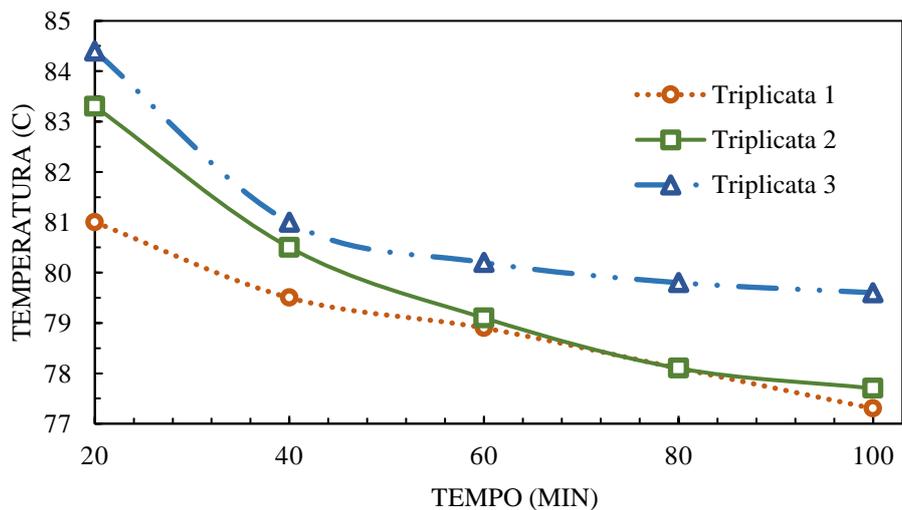
As variações da temperatura da caldeira nas vazões de 37,5 L/h e 62,5 L/h são apresentadas nas Figuras 13 e 14, respectivamente, as vazões com melhor rendimento em teor alcoólico.

Figura 13 – Temperatura da caldeira na vazão 37,5 L/h



Fonte: A autora, 2022

Figura 14 – Temperatura da caldeira na vazão 62,5 L/h



Fonte: A autora, 2022

A destilação na Figura 13 tem um comportamento variável no início do processo, associado ao tempo até que se atinja um comportamento estacionário. Neste intervalo, tem-se perdas por troca de calor ou por expansão e contração nas tubulações dos equipamentos. No final do processo, as variações estão associadas a um aumento da proporção de água na mistura, uma vez que esta tem um ponto de ebulição superior ao do etanol e, mesmo se tratando de uma mistura azeotrópica, é esperado que no final do processo se tenha uma maior concentração do constituinte menos volátil.

A Figura 14 mostra uma variação no teste 3, apontando para uma maior recuperação de etanol no terceiro teste em comparação com os outros experimentos. Esta diferença pode ser atribuída a um acúmulo de álcool das anteriores destilações no condensador, pois este experimento foi feito logo na sequência dos experimentos com menores vazões. Assim, considerando-se os parâmetros analisados (tempo, volume e teor alcoólico) do material recuperado, a vazão de 62,5 L/h apresentou-se como a mais viável.

5.4. DESIDRATAÇÃO COM ADSORVENTES

A desidratação do etanol é uma opção para aumentar o teor do álcool, permitindo que ele possa ser utilizado como combustível, considerando os parâmetros estabelecidos pela ANP.

A análise do teor alcoólico para o produto após os testes de adsorção em peneira molecular e amido de mandioca são apresentados na Tabela 10. Os O etanol de entrada tem teor alcoólico de 91°GL.

Tabela 10 – Análise de adsorventes no etanol com peneira molecular e amido de mandioca

Adsorventes	Teste	Quantidade de adsorvente (g)	Volume inicial (L)	Volume final (L)	Teor alcoólico inicial (°GL)	Teor alcoólico final (°GL)
Zeólita	1		310	180	91,0	92,0
	2	48,0	380	336	92,0	93,0
	3		336	280	93,0	94,0
Amido de mandioca	1		350	338	91,0	91,5
	2	43,6	338	326	91,5	92,0
	3		326	315	92,0	92,5

Fonte: A autora, 2022

Inicialmente, utilizou-se zeólita comercial para obter um resultado com um produto convencional. É possível verificar a redução do volume do produto, de aproximadamente 50 mL, devido à adsorção das moléculas de água no adsorvente, perdas por vazamentos ou evaporação. O teor alcoólico aumentou em 1°GL para cada teste, independentemente do teor alcoólico inicial.

Para o amido de mandioca (Sagu), os resultados deram um valor menor de desidratação em comparação com a peneira molecular, o teor alcoólico dos testes com o amido tiveram um acréscimo de apenas 0,5 °GL. Apesar do reduzido potencial de

adsorção do amido, em virtude da diferença de preço entre este adsorvente e a zeólita A, pode ser atrativo economicamente a utilização deste material como adsorvente.

5.5. CARACTERIZAÇÃO DO ETANOL RECUPERADO

O etanol recuperado no processo de destilação (etanol hidratado), bem como o etanol desidratado foram comparados. Os resultados são mostrados na Tabela 11. Os testes têm como objetivo identificar o potencial do álcool como combustível, seguindo as recomendações da ANP.

Tabela 11 – Caracterização do etanol

Análise	Etanol hidratado	Etanol desidratado	Limite	Unidade
Aspecto	Límpido e isento de impurezas	Límpido e isento de impurezas	Límpido e isento de impurezas	-
Condutividade	44	97	300 Max	uS/m
Cor	Isento de corante	Isento de corante	Não pode apresentar as colorações laranja e azul	-
pH	4,7	7,8	6,0 a 8,0	-
Teor de Hidrocarbonetos	Não detectado	Não detectado	3 Max.	% volume
Massa específica a 20°C	819,1	808,6	805,2 a 811,2	kg/m ³
Teor Alcoólico	89,5	93,4	92,5 a 94,6	% massa

Fonte: A autora, 2022

O etanol desidratado com peneira molecular atingiu os parâmetros estabelecidos pela ANP, com características semelhantes ao combustível. Ao contrário, o etanol hidratado não atingiu os parâmetros de pH, condutividade e grau alcoólico, como pode ser constatado na Tabela 11 acima.

Adicionalmente, foi realizado um teste preliminar para se verificar a viabilidade de utilização do etanol recuperado como combustível em veículos automotivos. No teste foi utilizado um veículo da marca Honda modelo Fit EX Flex, ano 2013/2014, sendo observado um rendimento bastante similar entre o etanol de posto (7,2 - 7,5 km/L) e o etanol recuperado por destilação (7,0 - 7,5 km/L).

5.6. ANÁLISE DO RESÍDUO DA DESTILAÇÃO

A partir do balanço de massa, foi possível avaliar a quantidade de etanol perdida no processo, que é a quantidade de álcool presente no resíduo da bebida. Os resultados indicam que aproximadamente 9% de álcool é perdido junto com os resíduos do processo.

Após a destilação, o resíduo da caldeira foi coletado e o teor alcoólico determinado. Os resultados são apresentados na Tabela 12.

Tabela 12 – Análise do rejeito.

Processo	Bebida destilada 31,25 – 37,5 L/h	Bebida destilada 62,5 L/h	Rejeito
Teor alcoólico	37°GL	40°GL	0,3°GL
pH	4,1	4,2	3,3

Fonte: A autora, 2022

O teor alcoólico do resíduo da caldeira foi de 0,3°GL, uma concentração alcoólica baixa e, portanto, corroborando com os resultados de eficiência do processo de destilação. Adicionalmente, observa-se que o resíduo apresenta um pH inferior ao da mistura de bebidas original, provavelmente devido ao acúmulo de compostos ácidos que não foram destilados e se acumularam no resíduo da caldeira.

5.7. BALANÇO DE MASSA DA PLANTA DE DESTILAÇÃO

Para realizar o balanço de massa é necessário resolver algumas equações. A partir do balanço de massa global e do balanço parcial (equação 3) é possível calcular os volumes de destilado e resíduos.

$$\sum m_i - \sum m_s = 0 \quad (3)$$

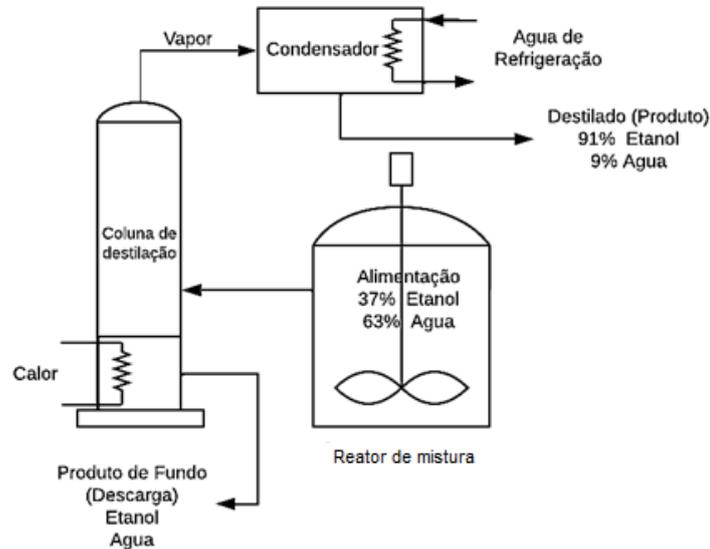
Dados:

m_i – Massa inicial

m_s – Massa de saída

A partir das informações contidas na Figura 15, foi possível avaliar as correntes de entrada e saída do processo. Esses resultados estão dispostos na Tabela 13.

Figura 15 – Balanço de massa da coluna de destilação



Fonte: A autora, 2022

Tabela 13 – Balanço de massa da planta de destilação

	Alimentação - Entrada (L)	Destilado -Saída (L)	Produto de fundo (L)	Fração volumétrica
Etanol	37	33,67	3,33	0,053
Água	63	3,33	59,7	0,947
$\sum m_i^{Total} = B$			63,03	1

Fonte: A autora, 2022

5.8. ANÁLISE ECONÔMICA

A análise econômica é realizada visando avaliar a rentabilidade líquida do projeto, considerando a possível inflação do combustível em relação aos últimos anos. O custo do equipamento foi descartado, pois não é o objetivo da análise, mas sim o custo dos insumos a partir do consumo da planta. Considerando que o processo de destilação dura aproximadamente entre 1,5 e 2 horas, o volume da bebida é de cerca de 230 L por galão, a quantidade de produção é inicialmente estimada em 100 L, os cálculos foram

realizados considerando uma produção total de aproximadamente 690 L em processamento contínuo.

A Tabela 14 mostra o consumo de energia considerando as três vazões avaliadas da planta de bioetanol, a quantidade de equipamentos e o consumo de cada um, respectivamente. Ao final, para comparação, foi definido o consumo de energia considerando a produção de 100 L de combustível para todas as vazões analisadas.

Tabela 14 – Despesas operacionais da energia

Equipamento	Quantidade	Consumo	Vazão (L/h)		
			62,5 100L 100 min	37,5 80 L 140 min	31,5 65 L 140 min
Caldeira eléctrica	1	12 Kw	1200	1680	1680
Válvula	1	6W	0,012	0,012	0,012
Bombas	2	1/2 CV	52,22	82,06	82,06
Total (kw/h)			20,87	29,36	29,36
Total-100L(kw/h)			20,87	36,71	45,18

Fonte: A autora, 2022

Observa-se que o tempo de funcionamento de cada um, para 100 litros de bebida em cada uma das vazões, é extremamente diferente, tanto que a vazão de 31,5 L/h consome mais energia e leva aproximadamente 3 horas e meia. Para uma vazão de 62,5 L/h, o tempo de operação é menor, o que reduz o custo.

Cabe destacar que em Foz do Iguaçu o preço médio do etanol no último ano de 2021 foi de 0,80 \$ /litro. O cálculo do lucro líquido gerado é adotado como premissa considerando apenas o consumo de energia da destilaria para a produção total de etanol, o consumo de água e o transporte da matéria-prima e o valor de venda de mercado apresentado na Tabela 15.

Tabela 15 – Lucro líquido da produção de etanol

Produto	Bebida Utilizada (L)	\$/litro	\$/ kWh	Tempo de produção (h)	Lucro Bruto	Lucro Líquido
Etanol hidratado/2022	100	0,80	0,15	1,5	\$ 25,28	\$ 18,83
Etanol hidratado/2019		0,51	0,10	1,5	\$ 20,32	\$ 11,03

Fonte: A autora, 2022

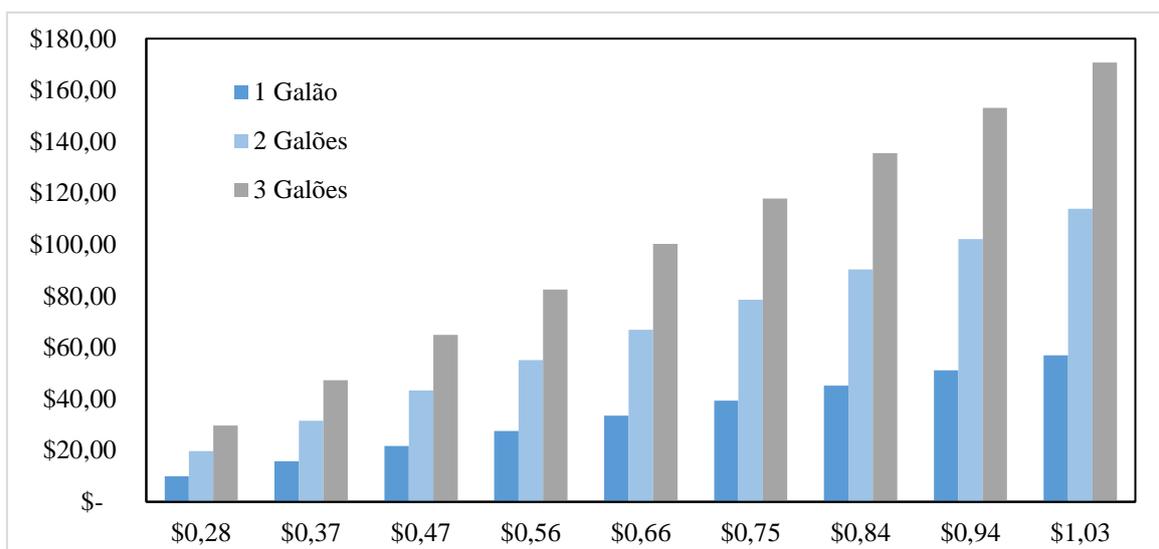
A Tabela 15 mostra o preço do etanol em 2022 e em 2019 antes da pandemia pelo COVID-19. A pandemia no Brasil causou inflação e variações de preços, os dois valores antes e depois da inflação são considerados para projetar a viabilidade do projeto.

O lucro é observado para o etanol quando o preço é \$ 0,80, na busca por custos e obtenção de combustível para os carros da faculdade. Para o preço do etanol em \$ 0,51, se observa um lucro mais baixo comparado com um preço maior, na busca de economia. Para obter o Benefício Líquido, são descontados o consumo de energia elétrica e o valor de consumo de água e estimado em \$ 7,12 por processo e o transporte das bebidas em torno a \$ 2,28 para a universidade.

A Figura 16 apresenta o benefício lucrativo da destilação da bebida e depende da quantidade de bebida destilada, o lucro será maior considerando a maior quantidade de galões.

Além disso, projetou o uso de 2 galões de bebida de 230 litros cada, destilados continuamente para obter um custo aproximado e da mesma forma para 3 galões.

Figura 16 – Benefício da destilação de bebidas considerando diferentes preços do etanol.



Fonte: A autora, 2022

6. CONSIDERAÇÕES FINAIS

As bebidas alcoólicas que são descartadas pela Receita Federal têm características físicas e química, satisfatórias para a produção de extratos alcoólicos em altas concentrações alcoólicas, através de uma adequada metodologia de destilação.

Análise de sensibilidade da torre de destilação em relação a temperatura no condensador, possibilitou avaliar a influência desta sobre o volume obtido. A concentração alcoólica no produto, permitiu obter a melhor operação através da vazão de entrada do produto (bebida), com a vazão escolhida por ter parâmetros satisfatórios para o processo de destilação na obtenção de etanol hidratado. O rendimento operacional médio da destilação alcoólica para a produção foi igual a 62%.

Nos resultados da caracterização das amostras, foi demonstrado que o melhor resultado foi alcançado pela segunda etapa de destilação e com o uso de zeólitas, aumentando o teor alcoólico. O álcool apresentou parâmetros de qualidade dentro dos limites estabelecidos pela ANP, cumprindo todos os requisitos para ser utilizado como combustível hidratado. O etanol, não atingiu o teor alcoólico estabelecido pela ANP, mas os demais parâmetros demonstraram resultados satisfatórios, permitindo concluir que aumentando a eficiência do destilador, a planta será capaz de atingir este valor e assim atender as especificações exigidas sem a necessidade de uma desidratação.

O processo de recuperação de etanol é viável, considerando o tempo de produção, a quantidade de etanol recuperado, teor alcoólico e gasto energético. É selecionado a vazão de 62,5 L/h, trabalhando por 100 minutos para obter 27,3 litros de etanol e com teor alcoólico de 91,5°GL e ao preço atual do etanol no Brasil é muito atraente e benéfico para a universidade usar um biocombustível nos carros institucionais.

Os resultados experimentais de desidratação de água com zeólitas e amido mostraram que a destilação pode ser utilizada para a separação de etanol e água. Os resultados indicaram que a zeólitas é um adsorvente eficaz em relação ao amido, mas em termos de custos, o amido pode representar uma boa opção considerando o custo de ambos os adsorventes.

O aproveitamento do etanol de bebidas apreendidas por destilação apresentou-se com uma boa forma de reaproveitamento deste material seja como combustível ou como saneante.

7. PROPOSTAS FUTURAS

Pode ser realizado par futuras pesquisas as seguintes analises:

- Aumentar a eficiência da planta com uma manta térmica.
- Dimensionar um reator para desidratação do etanol para a planta.
- Teste em carros da Unila utilizando scanner automotivo

REFERENCIAS

AMBROZIN, A. R. P.; KURI, S. E.; MONTEIRO, M. R. Corrosão metálica associada ao uso de combustíveis minerais e biocombustíveis. **Química Nova**, v. 32, n. 7, p. 1910–1916, 2009.

ANP. **Resolução 864 2021 da ANP - Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis BR.**, 2021. Disponível em: <<https://atosoficiais.com.br/anp/resolucao-n-864-2021-estabelece-as-especificacoes-dos-combustiveis-de-referencia-utilizados-nos-ensaios-de-avaliacao-de-consumo-de-combustivel-e-de-emissoes-veiculares-para-a-homologacao-de-veiculos-automotores-novos-e-de-maquinas-agricolas-e-rodoviaras-novas>>. Acesso em: 27 nov. 2022

ARANGO, O.; HURTADO, A.; SANTACRUZ, M. Estudio de las condiciones de extracción por arrastre con vapor del aceite esencial de laurel de cera (*Morella pubescens*). v. 7, p. 40–48, 2009.

BARROS, J. Modelado de Destilación en continuo por arrastre de vapor. **Congreso Internacional AMIDIQ**, 2012.

BIDARTE, M. V. D.; COSTA, A. M. Desenvolvimento sustentável e a produção de biocombustíveis: uma alternativa à produção de fumo? **Revista Brasileira de Desenvolvimento Regional**, v. 5, n. 3, p. 111, 13 ago. 2018.

BRASIL. **Destinação ambientalmente adequada de resíduos provenientes da destruição de bebidas apreendidas pela Receita Federal.**

BRASIL. **Ministério da Agricultura. Trânsito internacional (Brasil)**, 2017. Disponível em: <<https://www.gov.br/agricultura/pt-br/guia-de-servicos/transito-internacional>>. Acesso em: 21 nov. 2021

CAMPOS, A. **Análise da produção de energia elétrica e de biocombustíveis a partir de resíduos sólidos agropecuários no Brasil.** [s.l: s.n.].

CARVALHO, J. **A importância do poder de polícia na fiscalização aduaneira.** [s.l: s.n.].

CERUTTI, M.; NEUMAYER, F. Introducción a la obtención de aceite esencial de limón. **Red de Revistas Científicas de América Latina, el Caribe, España y Portugal**, 2004.

CUBA, S. Automatización de la destilación de alcohol de la UEB destilería de la ronera Santiago de Cuba. v. XXXIII, n. 1, p. enero-abril, 2013.

DORETTO, D. DE A.; SARTORI, M. M. P.; FILHO, W. G. V. Análise físico-química do etanol hidratado combustível na cidade de São Paulo. **Energia na agricultura**, v. 31, n. 4, p. 356–360, 30 dez. 2016.

RAIZEN. **Etanol: entenda o que é, para que serve e como é usado no Brasil!** Disponível em: <<https://www.raizen.com.br/blog/etanol>>. Acesso em: 25 dez. 2022.

FERREIRA, R. **Análise da influência da adulteração de combustível na degradação do lubrificante e do motor de combustão interna.** [s.l: s.n.].

- FILHO, C. Tríplice fronteira Brasil-Argentina-Paraguai: transfronteirização através do crime. **Relações Internacionais no Mundo Atual**, v. 1, n. 11, p. 84–101, 17 dez. 2011.
- GIMENEZ, H. M. et al. A Tríplice Fronteira como região. **Brazilian Journal of Latin American Studies**, v. 17, n. 33, p. 148–167, 9 out. 2018.
- HASEGAWA, Y.; ABE, C.; IKEDA, A. Pervaporative Dehydration of Organic Solvents Using High-Silica CHA-Type Zeolite Membrane. **Membranes 2021, Vol. 11, Page 229**, v. 11, n. 3, p. 229, 23 mar. 2021.
- KHAN, N.; SUDHAKAR, K.; MAMAT, R. Role of Biofuels in Energy Transition, Green Economy and Carbon Neutrality. **Sustainability 2021, Vol. 13, Page 12374**, v. 13, n. 22, p. 12374, 9 nov. 2021.
- KOHLHEPP, G. Análise da situação da produção de etanol e biodiesel no Brasil. **Estudos Avançados**, v. 24, n. 68, p. 223–253, 2010.
- LACY, P. World Economic Forum Young Global Leaders Taskforce Cradle to Cradle and Evolutionary Business Models. p. 8, 2011.
- LEITE, R. O etanol combustível no Brasil. 2015.
- MAGALHÃES, A. Análise preliminar da produção de etanol a partir de celulose: caminhos e desafios para a produção de álcool no Rio Grande do Sul. **Engenharia Ambiental: Pesquisa e Tecnologia**, v. 6, n. 2, 2009.
- MARTÍNEZ-GALMICHE, I. F. et al. Design of energy-efficient ionic liquid-based extractive distillation systems for ethanol dehydration including alternatives for ionic liquid recovery. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 188, p. 238–248, 1 dez. 2022.
- MAYER, F. D. **Projeto, construção e pré-operação de um destilador de tecnologia híbrida para aplicação em uma microdestilaria**. [s.l: s.n.].
- MEGAWATI; WICAKSONO, D.; ABDULLAH, M. S. **Experimental study on the adsorptive-distillation for dehydration of ethanol-water mixture using natural and synthetic zeolites**. AIP Conference Proceedings. **Anais...American Institute of Physics Inc.**, 9 mar. 2017.
- MELO, C. R.; RIELLA, H. G. Síntese de zeólita tipo NaA a partir de caulim para obtenção de zeólita 5A através de troca iônica. **Cerâmica**, v. 56, n. 340, p. 340–346, dez. 2010.
- PUBLICA, M. DA J. E S. **PF realiza ação de combate ao contrabando e descaminho em Foz do Iguaçu**. Disponível em: <<https://www.gov.br/pf/pt-br/assuntos/noticias/2019/03/pf-realiza-acao-de-combate-ao-contrabando-e-descaminho-em-foz-do-iguacu>>. Acesso em: 15 nov. 2021.
- RFB. **Combate ao contrabando, descaminho e a outros ilícitos**. [s.l: s.n.]. . Acesso em: 1 dez. 2021.
- RFB. **Receita Federal Brasil**. Disponível em: <<https://www.gov.br/receitafederal/pt-br>>. Acesso em: 14 nov. 2021.

RFB. **Gestão de Mercadorias Apreendidas**. Disponível em:
<<https://receita.economia.gov.br/sobre/acoes-e-programas/mercadorias-apreendidas/saiba-mais-texto-explicativo>>. Acesso em: 9 jun. 2021.

SAUCEDA, J.; ROSA, A.; RODRIGUEZ, S. Procesos de separación, columnas de destilación utilizando simuladores en laboratorios de ingeniería química industrial, en el Instituto Politécnico Nacional. **Tendencias y desafíos en la innovación educativa: Un debate abierto**, p. 572–582, 2019.

SIMÕES, A. F. Economia Circular na Indústria Cerâmica: Proposta de classificação do resíduo “caco cozido” como subproduto. **Relatório de Estágio Profissionalizante Mestrado em Gestão Ambiental**, 2017.

SOUZA, E. O turismo como integrador regional em cidades trigêmeas: Foz do Iguaçu (Brasil), Ciudad del Este (Paraguai) e Puerto Iguazú (Argentina). v. 26, p. 355–371, 2017.

TERRON, L. R. **Componentes**. Disponível em:
<http://sites.poli.usp.br/p/luiz.terron/destilacao/2_paginas_equipamentos/2_1_distilacao_colunas_componentes.htm>. Acesso em: 10 out. 2021.

VANE, L. et al. Ethanol dehydration performance of three types of commercial-grade zeolite permselective membranes. **Journal of Chemical Technology & Biotechnology**, v. 97, n. 8, p. 1966–1977, 1 ago. 2022.