

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO MARANHÃO
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLÓGICAS
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA MECÂNICA

FRANK ANDERSON VARÃO NUNES

**CONFIABILIDADE DA PUREZA NA ESTOCAGEM DE CO₂ BENEFICIADO
ATRAVÉS DO INTERTRAVAMENTO PELO OXÍMETRO**

São Luís
2015

FRANK ANDERSON VARÃO NUNES

**CONFIABILIDADE DA PUREZA NA ESTOCAGEM DE CO₂ BENEFICIADO
ATRAVÉS DO INTERTRAVAMENTO PELO OXÍMETRO**

Trabalho de Conclusão de Curso de Engenharia Mecânica, da Universidade Estadual do Maranhão, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título graduado em Engenharia Mecânica.

Orientador: Prof. Dr. Fernando Lima

São Luís
2015

FRANK ANDERSON VARÃO NUNES

**CONFIABILIDADE DA PUREZA NA ESTOCAGEM DE CO₂ BENEFICIADO
ATRAVÉS DO INTERTRAVAMENTO PELO OXÍMETRO**

Trabalho de Conclusão de Curso de Engenharia Mecânica, da Universidade Estadual do Maranhão, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título graduado em Engenharia Mecânica.

Aprovado em: ___/___/2015

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Fernando Lima de Oliveira (Orientador)

Departamento de Engenharia Mecânica e Produção – UEMA

Prof. Dr. Louryval Coelho Paixão

Universidade Estadual do Maranhão

Prof. Paulino Cutrim

Universidade Estadual do Maranhão

Agradeço a Deus por esse momento e tudo que Deus todo poderoso tem feito por mim e minha família, sem ele este momento não aconteceria, por isso por tudo te dou graças Senhor.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, meu pai, que me deu toda benção, pelo o dom da vida e toda graça para este momento acontecer.

Agradeço aos meus pais: Francisco de Assis e Maria Chirlenice e meu irmão Francisco Junior e Frankliano, que batalharam sempre para ver meu melhor e para que este dia chegasse, tiveram paciência e me deram forças nos momentos difíceis.

Agradeço toda minha família: Vovó Eliene e vovó Francisca, meus tios Tutu, Vânia, Charlery, Chirle, Tite e Nilde que sempre me ajudaram e apoiaram.

Agradeço minha namorada que é minha princesa e que tem sido meu ombro e meus pés, me ajudando, me incentivando e me apoiando sempre. As vezes ela fica irritada pela ausência, mas ela sabe que faço tudo isso para o nosso bem, te amo!

Agradeço ao Prof. Dr. Fernando Lima meu orientador pela oportunidade e paciência em me ajudar a conduzir este trabalho com muita cautela e dedicação

Agradeço a todos meus amigos da Ambev que me ajudaram nessa formação técnica e no empenho para este trabalho.

Agradeço aos meus gerentes Jorge Antonio de Silva e Thais Angélica por dar força e incentivo para o termino deste trabalho.

Ao meu supervisor Mackson Lopes Cruz por ter me ensinado tudo de usina de beneficiamento e ser um mestre e um amigo me mostrando sempre o melhor jeito de como conduzir a liderança e responsabilidade.

Agradeço a todos meus amigos do bloco Skoltados: Gervasio, Matias Sergio, Liga, Jonas, Leo e todo o resto, “tamo junto galera”!

Todos meus amigos do DAEM (Diretório Acadêmico de Estudantes de Engenharia Mecânica), que foram meus companheiros nessa jornada: Jacyeude George, Kaio, Paulo, Virleene, Diego Felix e muitos outros, pois encontrei amigos para toda a vida.

Todos meus amigos do Cohatrac, valeu pela força galera.

E todos meus amigos de São Domingos e região que torceram para o meu melhor sempre, quero que Deus abençoe sempre todos. Amém!

“A tarefa não é tanto ver aquilo que ninguém viu, mas pensar o que ninguém ainda pensou sobre aquilo que todo mundo vê”.

Arthur Schopenhauer

RESUMO

Visando garantir a confiabilidade na estocagem do CO₂ purificado de uma usina de beneficiamento de CO₂ que deve manter grau de pureza acima de 99,998% de pureza no tanque de estocagem para ser usado no processo de fabricação de cerveja. Foi analisado o funcionamento de uma usina de beneficiamento de CO₂ junto com a proposta de melhoria na confiabilidade da pureza do CO₂ para intertravar o tanque de estocagem através de um oxímetro parametrizado para acionar o fechamento da uma válvula moduladora de fluxo quando a quantidade for superior a seis ppm de O₂ medido no oxímetro, impedindo o fluxo de impurezas do CO₂ com pureza inferior a 99,998% para o tanque de estocagem, evitando assim contaminação do tanque.

Palavras chaves: beneficiamento, intertravamento e pureza.

ABSTRACT

In order to ensure reliability in storage of purified CO₂ from a CO₂ processing plant that should keep 99.998% purity in the storage tank to be used in the brewing process. It analyzed the operation of a CO₂ processing plant along with the proposed improvement in the reliability of the purity of CO₂ to interlock the storage tank through a parameterized oximeter to trigger the closing of a modulating valve flow when the amount exceeds six O₂ ppm measured by the oximeter, preventing the flow of CO₂ impurities purity of less than 99.998% in the storage tank, thus preventing contamination of the tank.

Key words: CO₂ processing plant, interlocking and purity.

LISTAS DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Gráfico da constante a de Van der Waals em função da temperatura	24
Figura 2 – Concentrações de CO_2 na atmosfera	26
Figura 3 – Usina de Beneficiamento de CO_2 da Union Engineering	33
Figura 4 – Planta de uma Usina de Recuperação de CO_2 – Union Engineering	36
Figura 5 – Separador de espuma	37
Figura 6 – Pré-lavador	37
Figura 7 – Esquema de um Pré-lavador	38
Figura 8 – Esquema de um Lavador de Permanganato	38
Figura 9 – Esquema de um Pós-lavador	39
Figura 10 – Balão de CO_2	40
Figura 11 – Compressor de CO_2	41
Figura 12 – Purgador tipo bóia	42
Figura 13 – Trocador de calor casco-tubo do Compressor de CO_2	43
Figura 14 – Filtros de carvão ativado	43
Figura 15 – Filtros desidratadores	44
Figura 16 – Condensador de CO_2	46

Figura 17 – Analisador Seres ¹ de pureza do CO ₂	47
Figura 18 – Unidade de purificação	48
Figura 19 – Esquema do fluxo de funcionamento do Economizer	49
Figura 20 – Sistema Economizer integrado a Usina de CO ₂	51
Figura 21 – Gráfico de análises de Cp	53
Figura 22 – Oxímetro	55
Figura 23 – Analisador de pureza de CO ₂	56
Figura 24 – Válvula borboleta de 2”	63
Figura 25 – Esquema em 3D, de uma válvula borboleta	63

¹ Seres – Analisador de pureza de CO₂ da empresa Union Engineering, que mede a quantidade de impurezas de enxofre de acordo a vazão do fluxo de CO₂.

LISTAS DE TABELA

Tabela 1 – Características do CO ₂	27
Tabela 2 – Especificações para o dióxido de carbono recuperado	31
Tabela 3 – Itens de controle necessários para o consumo de CO ₂	31
Tabela 4 – Especificações do gás bruto em cervejarias	32
Tabela 5 – Intervalos de referência para análise de um CP	53
Tabela 6 – Conversão ppm O ₂ em pureza do CO ₂	60
Tabela 7 – Resultados de análises de pureza do tanque sem travamento	64
Tabela 8 – Resultados de análises de pureza do tanque com travamento	64

LISTAS DE ABREVIATURAS

ppm – Partes por milhão

CO₂ – Dióxido de Carbono

O₂ – Oxigênio

ppb – Partes por bilhão

H₂S – Sulfeto de Hidrogênio

COS – Sulfeto de Carbonilo

DMS – Dimetilsulfureto

N₂ – Nitrogênio

Sumário

1. INTRODUÇÃO	14
1.1 Objetivos	16
1.1.1. Objetivo Geral.....	16
1.1.2. Objetivo Específico	16
1.2 Metodologia	17
2. NATUREZA DOS GASES.....	18
2.2. Teoria Cinética dos Gases	19
2.1.1. Gases Reais – Desvios do comportamento ideal	23
2.1.2. Modificação da equação do gás ideal – Equação de Van de Waals	25
2.2. Características do CO₂	25
2.2.1. Considerações sobre o dióxido de carbono (CO ₂) de grau alimentício.....	27
2.3. Geração do CO₂ em cervejarias.....	28
2.3.1. Formação do Mosto	29
2.3.2. Fermentação do Mosto	29
2.4. Importância da pureza do CO₂ beneficiado	30
3. USINA DE BENEFICIAMENTO DE CO₂ DE CERVEJARIAS	33
3.1. Sulfeto de Hidrogênio (H₂S)	34
3.2. Sulfeto de Carbonilo (COS).....	34
3.3. Dimetilsulfureto (DMS)	34
3.4. Etanol	35
3.5. Acetaldeído.....	35
3.6. Especificações do Sistema	36
3.7. Separador de Espuma	36
3.8. Pré-lavador	37
3.9. Lavador de Permanganato	38

3.10. Pós-lavador	39
3.11. Declorador	39
3.12. Balão	40
3.13. Compressor de CO ₂	41
4. FATORES IMPORTANTES PARA VERIFICAÇÃO EM USINAS DE CO₂ DE CERVEJARIAS	42
4.1. Controle de temperatura no cabeçote do compressor de CO ₂	42
4.2. Purgadores Mecânicos	43
4.3. Trocadores de calor	43
4.4. Filtros de carvão ativado	43
4.5. Temperatura de Regeneração	44
4.6. Filtros desidratadores	44
4.7. Ciclo de Regeneração	44
4.8. Temperatura de Regeneração	45
4.9. Condensador de CO ₂	45
4.10. Purgas de gases inertes	46
4.11. Pureza do CO ₂	46
4.12. Unidade de Purificação	47
4.13. Unidade de Refrigeração	49
4.14. Economizer	49
4.2. Confiabilidade	51
4.2.1. Capabilidade	52
4.2.1.1. CP	52
4.2.1.2. CPK	54
4.3. Oxímetro	54
4.4. Calibração e Certificado	56
4.5. Análises de pureza do CO₂	57
4.5.1. Análise Sensorial	58
4.5.2. Teste de pureza com bureta Zahn	58
5. PROPOSTA DE MELHORIA	61
5.1. Intertravamento	61
5.2. Testes	64
5.3. Análise de capacidade	65
5.4. Análises dos resultados	65
6. CONCLUSÃO	66

7. REFERÊNCIAS.....67

1. INTRODUÇÃO

Visando garantir a confiabilidade na pureza do estoque de CO₂ beneficiado (purificado), foi proposto o estudo do caso em função da melhoria para que ocorra de forma automática o isolamento do tanque de uma usina de beneficiamento de CO₂ da marca Wittemman², quando houver contaminação na usina de beneficiamento através do intertravamento do tanque de estocagem de CO₂ líquido com um oxímetro inline (ativo) com o sistema.

O oxímetro inline por sua vez aciona uma válvula moduladora de nível pneumática que restringe a passagem do fluxo de CO₂ que irá ao sentido do tanque de estocagem. Nessa parte do processo o CO₂ se encontra no estado líquido, devido melhor facilidade de estocagem e por atingir maiores graus de pureza nesse estado, já que o mesmo é usado em indústria de alimentos e precisa ter grau alimentício.

O sinal para acionamento da válvula é recebido por um CLP (Controle Lógico Programável) que obedece a uma lógica programada em linguagem ladder ou diagrama de contatos.

Durante o funcionamento, o oxímetro manda sinais analógicos para o CLP de acordo com o ppm de CO₂ medido no oxímetro, a programação é baseada na variação de zero ppm de O₂ onde a válvula pneumática encontra-se totalmente aberta até seis ppm de O₂ onde a válvula encontra-se totalmente fechada impedindo o fluxo de gás contaminado para o tanque e assim modulando de acordo com o oxímetro. Foram feitos cálculos para esta quantidade de ppm considerada como contaminação para um tanque com capacidade de 127 T de CO₂ líquido, o CO₂ deve ter pureza mínima de 99,998% para ser considerado de grau alimentício e assim ser usado na indústria de bebidas. (MORTENSEN, 2014)

Neste projeto também serão avaliados os tipos de possíveis contaminações na usina de beneficiamento para que dependendo da quantidade de contaminação em ppm possa de forma eficaz encontrar em qual etapa do processo de beneficiamento está ocorrendo a contaminação, isso porque em cada etapa do processo tem a

² (Companhia Wittemann, LLC. O Wittemann empresa foi adquirida pela Union Engineering, em 1 de Abril de 2013. Na sequência da aquisição, nome do Wittemann Companhia foi alterado para Union Engineerin América do Norte, LLC.)

quantidade máxima de impurezas permitidas e seguindo o fluxo de purificação.

Foram feitas análises por amostragem durante o período de 10 dias e acompanhado o status de pureza do tanque de estocagem de CO₂ com base no oxímetro, de acordo com os dados obtidos foram vistas oscilações da pureza, pois o oxímetro mede o fluxo mássico da substância. Por não ter atingindo pureza inferior a 99,99% não se fez necessário o intertravamento do tanque de estocagem mesmo com as oscilações.

Mesmo sem a necessidade do fechamento do fluxo mássico de CO₂ purificado para o tanque de estocagem, o intertravamento mostrou-se um meio eficaz para evitar a contaminação do tanque visto à confiabilidade na estocagem de acordo com os resultados obtidos.

1.1. OBJETIVOS

1.1.1. Objetivo Geral

Garantir que não haja contaminação no tanque de estocagem de CO₂ purificado da usina de beneficiamento, tendo em vista a modulação de um sistema lógico programável com uma válvula moduladora pneumática que por sua vez recebe o sinal do oxímetro com dados em ppm de O₂ que identifica quando há contaminação.

1.1.2. Objetivos Específicos

- ✓ Estudar do funcionamento da Usina CO₂ da planta de uma cervejaria;
- ✓ Identificar os possíveis locais e fatores potenciais de contaminação do CO₂;
- ✓ Analisar lógica programável do CLP (Controle Lógico Programável);
- ✓ Propor melhorias para manter a confiabilidade da estocagem do CO₂ beneficiado.

1.2. METODOLOGIA

O trabalho tem caráter exploratório, descritivo e explicativos devido a abordagem do conhecimento adquirido e sistematizado. Neste trabalho trata-se de uma busca de conhecimento para evidenciar características e conceitos de funcionamento de uma usina de recuperação de CO₂ juntamente com a proposta para melhoria da qualidade do produto final.

Este item tem o objetivo de avaliar as ferramentas necessárias na construção do projeto proposto e os recursos necessários para sua realização.

Será utilizado método de pesquisa estudo do caso no funcionamento da usina de beneficiamento, onde serão coletados dados para verificação dos seus parâmetros de trabalho normais como: pressão de trabalho, temperatura, nível, ruído, coloração e etc. de cada equipamento e quais os tipos de anomalias recorrentes quando esses parâmetros estão fora de faixa.

Para dados do projeto serão coletados dados junto com a operação da planta da usina de beneficiamento de CO₂ e analisado de forma experimental uma amostra de CO₂ purificado retirado do tanque de estocagem e comparado com o CO₂ contaminado fora dos padrões de graus alimentícios retirados na primeira etapa do processo de beneficiamento. A comparação identificará diferenças dos parâmetros do CO₂ para cada caso.

De acordo com dados e características é feito um plano de ação para evitar os tipos de anomalias que causam características semelhantes com o CO₂ na primeira etapa do processo de beneficiamento. Junto com o laboratório da área fabril será medido a quantidade de ppm de O₂ através de um oxímetro remoto com a finalidade do valor encontrado para ser o domínio de variação permitida para estocagem percentual de abertura da válvula relacionado com a lógica programada no CLP.

2. NATUREZA DOS GASES

Os gases são átomos que se movimentam constantemente. Dentre as suas características, podemos destacar volume variável, difusibilidade e compressibilidade.

O estado gasoso é um dos três estados físicos da matéria, tendo em vista o estudo deste trabalho é muito importante entender a constituição, propriedades e características dos gases porque eles estão muito presentes em nosso cotidiano, sendo, inclusive, indispensáveis para os vegetais e animais, bem como para o desenvolvimento da sociedade, pois influenciam campos como o da indústria e o dos meios de transportes.

Os gases são compostos de moléculas ou de átomos, e alguns exemplos de gases moleculares são: O ar que respiramos é constituído em sua maioria de gás nitrogênio (N_2) e de gás oxigênio (O_2). O dióxido de carbono (CO_2), mais conhecido como gás carbônico,

Visto que não podemos ver as moléculas e os átomos que formam os gases, os cientistas criaram um modelo conhecido como teoria cinética dos gases ou teoria do gás ideal, que é usado para explicar o comportamento deles. Krönig (1856 apud PINHEIRO et al. 2011 p.28), propôs um modelo dinâmico para estudar os gases. Sugeriu que os gases seriam constituídos por esferas perfeitamente elásticas movendo-se segundo as leis da probabilidade.

Clausius (1857 apud PINHEIRO et al. 2011 p.28) publicou um trabalho no qual apresentou um modelo dinâmico para os gases. Em seu modelo, as moléculas de um gás tinham energia diretamente proporcional à temperatura, revelando assim, que “a energia térmica de um gás era proveniente da energia cinética de suas moléculas”. (PINHEIRO et al. 2011 p.28)

Um gás ideal pode ser caracterizado pelas seguintes propriedades: possui um número muito grande de moléculas, consideradas esferas rígidas de diâmetro d , às quais apresentam movimento aleatório ou desordenado, regido pelas leis da mecânica newtoniana as partículas possuem massa “ m ” maior que zero e volume individual desprezível, quando comparado ao volume do recipiente que as contêm as interações intermoleculares, de atração e de repulsão, são desprezíveis, exceto quando ocorrem várias colisões e com as paredes do recipiente. (COSTA, 2006 apud Kauzmann, 1970).

Os gases ideais obedecem à lei geral dos gases ou também conhecida como Equação de Clayperon:

$$PV = nRT \quad (1)$$

Onde P é a pressão, V, o volume, n, o número de moles do gás; T, a temperatura absoluta e R, a constante universal dos gases que pode ser expressa como $(8,314 J mol^{-1} K^{-1})$. A lei geral dos gases pode ser derivada da teoria cinética dos gases considerando que as moléculas do gás se comportam como esferas totalmente elásticas de volume desprezível e não sofrem atração ou repulsão intermolecular. (FLORENCE, 2003)

Segundo Chalmers (1993, p. 175) A teoria cinética é interpretada como afirmando que os gases são realmente feitos de moléculas em movimentos aleatórios colidindo uma com a outra e com as paredes do recipiente que os contém.

A energia interna encontra-se na forma de energia cinética translacional; as moléculas se propagam em linha reta; e as colisões são perfeitamente elástica sendo assim a energia cinética não é conversível à outra forma de energia e em curto tempo de duração. (COSTA, 2006 apud KAUZMANN, 1970).

2.1 Teoria Cinética dos Gases Ideais

O contexto histórico da Teoria Cinética dos Gases se desenvolveu em busca de resposta da doutrina em que toda matéria era constituída de átomos, proposta como o fundamento microscópico das leis fenomenológicas que descrevem o comportamento termodinâmico dos gases. Segundo Volchan e Videira (2001) “Essa teoria tinha como objetivo deduzir o comportamento e propriedades macroscópicas dos gases e fluidos a partir das leis fundamentais que regem o movimento das partículas e seus componentes”. O principal objetivo era mostrar que de acordo com essa base existiria uma explicação para a tendência universal para o equilíbrio nesses sistemas como resultado das interações entre os inúmeros átomos componentes. Por leis fundamentais se entendia, na época, as Leis da Mecânica Clássica de Newton. (VOLCHAN; VIDEIRA, 2001 p.20).

Amostras gasosas não têm formas permanentes nem volumes definidos porque tendem a preencher completamente o espaço que é colocado assumindo assim qualquer volume, conforme for seu recipiente. Citado por Niaz (2000), “em 1857 Rudolf Clausius publica diversos artigos sobre a teoria cinética; retomando a idéia de átomo como uma esfera rígida; explica a pressão e a temperatura do gás em função da velocidade das partículas; demonstra que, devido as constantes colisões as moléculas

percorrem pequenos trechos, que ele denomina de caminho livre médio”. (BALEN, 2014 apud Niaz 2000).

Como o volume ocupado pelas moléculas de gás é muito menor do que o volume do recipiente, as forças exercidas pelas moléculas umas sobre as outras são muito pouco efetivas. Isso explica a alta compressibilidade das amostras de gás e a tendência que as partículas têm de ocupar todo o volume disponível.

As moléculas podem de fato induzir vibrações, tais como ondas sonoras quando estas se movimentam nas paredes de um recipiente, estas vibrações das paredes estão propensas a transmitir energia para uma molécula de gás de forma a ter de energia a partir dele. Com efeito, este tipo de troca de energia é o mecanismo pelo qual as temperaturas do gás e do seu recipiente se tornar equilibrada. (CROWELL, p. 306, 2007).

A pressão de uma amostra de gás é compreendida em termos da taxa de transferência da quantidade de movimento das partículas para as paredes do recipiente por causa das colisões e a temperatura é compreendida em termos da energia cinética média das partículas relacionada com as fricções entre uma molécula e outra. (FIGUEIREDO et al. 2007)

Segundo a lei das pressões parciais de Dalton, a pressão total de uma mistura de amostras de gases é a soma das pressões que cada amostra de gás exerceria se as demais não estivessem presentes. Isto significa que são desprezíveis as forças entre as moléculas de uma amostra de gás e as moléculas das outras amostras de gás da mistura. Agora, pensando em uma amostra de gás como uma mistura de duas amostras de gases idênticos, podemos concluir que são desprezíveis as forças entre suas próprias moléculas. Assim, todas as propriedades macroscópicas óbvias de uma amostra de gás são consequências primárias do movimento das suas moléculas e é por isso que se fala em Teoria Cinética dos gases. (Palandi et al. p. 4, 2010)

As consequências mais importantes desse modelo cinético são as relações das equações 2 e 3 que se refere a lei das pressões parciais de Dalton:

$$PV = \frac{2}{3} N \left(\frac{1}{2} m v_{qm}^2 \right) \quad (2)$$

E

$$\frac{1}{2} m v_{qm}^2 = \frac{3}{2} k_b T \quad (3)$$

Nessas expressões, P , V e T representam, respectivamente, a pressão, o volume e a temperatura Kelvin da amostra de gás ideal, m representa a massa de uma molécula e “ v_{qm} ” representa a velocidade quadrática média, definida como a raiz quadrada do valor médio dos quadrados dos módulos das velocidades das moléculas de acordo com a equação 4:

$$v_{qm} = \sqrt{[v^2]_m} \quad (4)$$

Além disso, na equação 2, onde “ N ” representa o número de moléculas da amostra do gás em questão e “ Kb ” na equação 3 representa a constante de Boltzmann, no qual seu valor é representado na equação 5:

$$Kb = 1,38 \times 10^{-23} \frac{J}{K} \quad (5)$$

A primeira expressão relaciona a pressão da amostra de gás à energia cinética média de translação das suas moléculas e a segunda, relaciona à temperatura absoluta (Kelvin) a essa mesma energia cinética média. Se a pressão de uma amostra de gás aumenta, a energia cinética média de suas moléculas aumenta e, também, a sua temperatura. (Palandi et al. p. 4, 2010)

As leis dos gases reais não obedecem a teoria dos gases ideais (Equação 1) pois seu comportamento foge especialmente em baixas temperaturas e altas pressões, próximo de sua condensação, pois nessas condições os volumes molares são negligenciáveis em relação à interação das moléculas de gás. Os desvios que os gases reais apresentam em relação ao modelo do gás ideal devem-se as essas interações moleculares que provocam dessa forma um comportamento de fator de compressibilidade dos gases reais. As forças repulsivas entre as moléculas ajudam na expansão do gás e as forças de atração, para a compressão. Estas duas interações aparecem e desviam o comportamento do gás do modelo do gás ideal. (WYLEN, 1997)

Não podemos, com esse modelo, descrever o comportamento de uma amostra de gás real em altas pressões ou baixas temperaturas. (DA COSTA, 2007)

A distância média percorrida por uma molécula entre duas colisões sucessivas é chamada livre caminho médio. À medida que o volume do recipiente cresce, com a temperatura constante, o livre caminho médio das moléculas se torna cada vez maior e as forças intermoleculares se tornam cada vez menos efetivas. À medida que a temperatura cresce, com o volume constante, a energia cinética média

das moléculas cresce e as forças intermoleculares se tornam cada vez menos efetivas porque o tempo de colisão diminui. Assim, o comportamento de um gás real se aproxima do comportamento de um gás ideal para baixas pressões e/ou altas temperaturas. (DA COSTA, 2007)

A alta compressibilidade de um gás é explicada pelos pequenos volumes próprios das moléculas relativamente ao espaço disponível para o seu movimento. A pressão exercida por um gás contra as paredes do recipiente é atribuída à taxa de transferência de momentum (quantidade de movimento) a estas paredes pelos impactos das moléculas. (FIGUEIREDO et al. 2007)

Pela lei de Boyle-Mariotte, numa transformação a temperatura constante, a pressão de uma dada amostra de gás varia com o inverso do seu volume. Pela lei de Charles, numa transformação a volume constante, a pressão de uma dada amostra de gás varia linearmente com a sua temperatura absoluta. Estas duas leis valem para gases ideais, ou seja, valem para gases reais na medida em que eles se comportam como gases ideais. Podemos compreender estas duas leis a partir da Teoria Cinética como segue. Se o volume da amostra gasosa diminui e a temperatura permanece constante, as distâncias entre as paredes do recipiente diminuem sem que mude a velocidade quadrática média das moléculas. Assim, elas colidem com maior frequência com as paredes do recipiente e a pressão aumenta. Isto explica a lei de Boyle-Mariotte. Se a temperatura da amostra gasosa aumenta e o volume permanece constante, a velocidade quadrática média das moléculas aumenta sem que mudem as distâncias entre as paredes do recipiente. Assim, as moléculas colidem com maior frequência com as paredes do recipiente e a pressão aumenta. Isto explica a lei de Charles. (FIGUEIREDO et al. 2007)

O sucesso da Teoria Cinética mostra que a massa e o movimento são as únicas propriedades moleculares responsáveis pelas leis de Boyle-Mariotte e de Charles. (FIGUEIREDO et al. 2007)

É importante lembrar que esse é o comportamento dos gases ideais, e não dos gases reais. Por exemplo, os gases reais interagem sim uns com os outros. Apesar disso, gases reais em determinadas condições (baixas pressões e altas temperaturas) possuem um comportamento bem próximo do ideal.

2.1.1 Gases Reais – Desvios do comportamento ideal

Se as medidas de pressão, volume molar e temperatura de um gás não confirmam a relação $PV = RT$, dentro da precisão das medidas, dizemos que o gás desvia-se da idealidade ou que exibe um comportamento não ideal. Para observar os desvios de modo mais claro, a relação entre o volume molar observado V (volume) e o volume molar ideal.

O fator de compressibilidade é obtido através do valor da equação (6). O resultado oferece uma descrição alternativa para o fator de compressibilidade em sistema descritos pela equação de van der Waals. (LEMES, 2010)

$$V_{id} = \frac{RT}{p} \quad (6)$$

É colocada como função de p à temperatura constante. Essa relação é chamada fator de compressibilidade Z . Então a equação (7), demonstra:

$$Z = \frac{V}{V_{id}} = \frac{pV}{RT}. \quad (7)$$

A pressão que intervém na equação de estado de um gás é a mesma pressão que obriga as moléculas a ocupar o volume do espaço em que ela estiver. Na ausência de interações, essa pressão é idêntica à pressão externa.

As forças de atração intermoleculares são equivalentes a uma pressão "interna", que reduz a pressão externa necessária para manter o gás preenchido em seu volume (V). A pressão recebida pelo gás mesmo é soma das pressões internas e externas. Em média, a concentração de moléculas de gases é igual em todo volume. Isso porque, a força entre os elementos de volume é proporcional a sua concentração de moléculas. Da mesma que a pressão interna é proporcional a concentração molecular. O coeficiente de proporcionalidade, varia com a estabilidade e comportamento molecular do gás em questão. (Wikilivros, 2015)

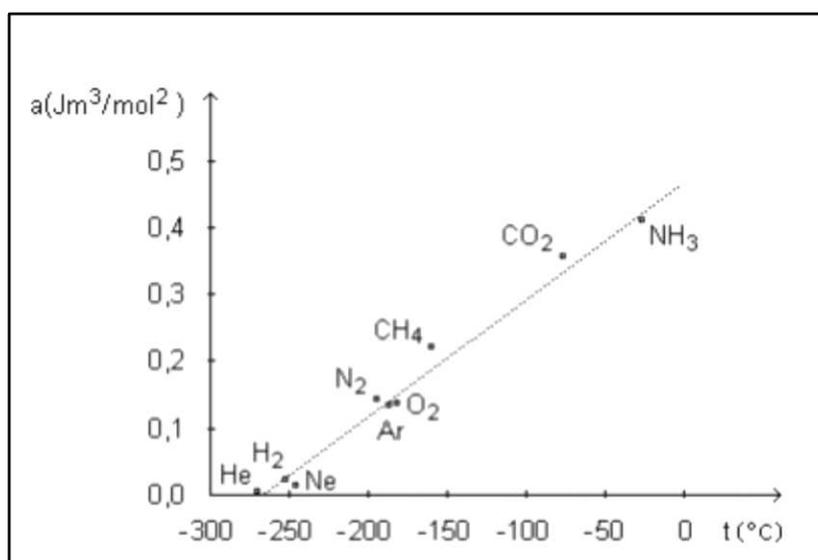
Quanto menores forem os valores das constantes de Van der Waals, mais o comportamento do gás real correspondente se aproxima do comportamento de gás ideal.

Para uma amostra de uma dada substância, as mudanças da fase sólida para a fase líquida e da fase líquida para a fase gasosa ocorrem às custas do

fornecimento de certas quantidades de energia. Estas quantidades de energia estão diretamente relacionadas às intensidades das forças intermoleculares nas fases sólida e líquida. (FIGUEIREDO et al. 2007)

A constante a de Van der Waals está associada às forças intermoleculares de atração e quanto mais alto o seu valor, maiores são os módulos destas forças. Como a energia interna está diretamente relacionada à temperatura, quanto maiores os módulos das forças intermoleculares mais altos são os pontos de fusão e de ebulição da substância em questão como representado na figura 1, onde no eixo horizontal, as temperaturas de ebulição de algumas substâncias e, no eixo vertical, os correspondentes valores da constante a de Van der Waals. (Palandi et al. p. 7, 2010)

Figura 1 – Gráfico da constante de Van de Waals em função da temperatura



Fonte: (Palandi et al., 2010)

Assim, por exemplo, um valor alto para a constante a de Van der Waals pode significar um alto ponto de ebulição.

Para o gás ideal, $Z = 1$ e é independente da pressão e da temperatura. Para os gases reais, $Z = Z(T, p)$ é uma função tanto da pressão como da temperatura. (CASTELLAN, 1997)

2.1.2 Modificando a equação do gás ideal - A equação de Van der Waals

Como pode a equação do gás ideal ser modificada para fornecer uma equação que represente os resultados experimentais de modo mais preciso? Começamos por corrigir um defeito óbvio da equação 8, do gás ideal, isto é, a previsão de que, sob pressão finita, o volume de um gás é zero, no zero absoluto de temperatura:

$$V = \frac{RT}{p} . \quad (8)$$

Resfriando os gases reais, estes se liquefazem e finalmente se solidificam; depois da liquefação, o volume não muda muito. Podemos obter uma nova equação como na equação 9, tal que preveja um volume positivo finito para o gás a 0 Kelvin, adicionando uma constante positiva “*b*” ao volume ideal.

$$V = b + \frac{RT}{p} . \quad (9)$$

De acordo com a equação (08), o volume molar a 0 K(Kelvin) é “*b*” e devemos esperar que “*b*” seja aproximadamente comparável ao volume molar do líquido ou sólido. A equação (9) também prevê que, à medida que a pressão torna-se infinita, o volume molar aproxima-se do valor limite *b* . Essa previsão está mais de acordo com a experiência do que a previsão da lei dos gases ideais de que o volume molar se aproxima de zero em pressões muito altas. (CASTELLAN, 1997)

2.2. Características do CO₂

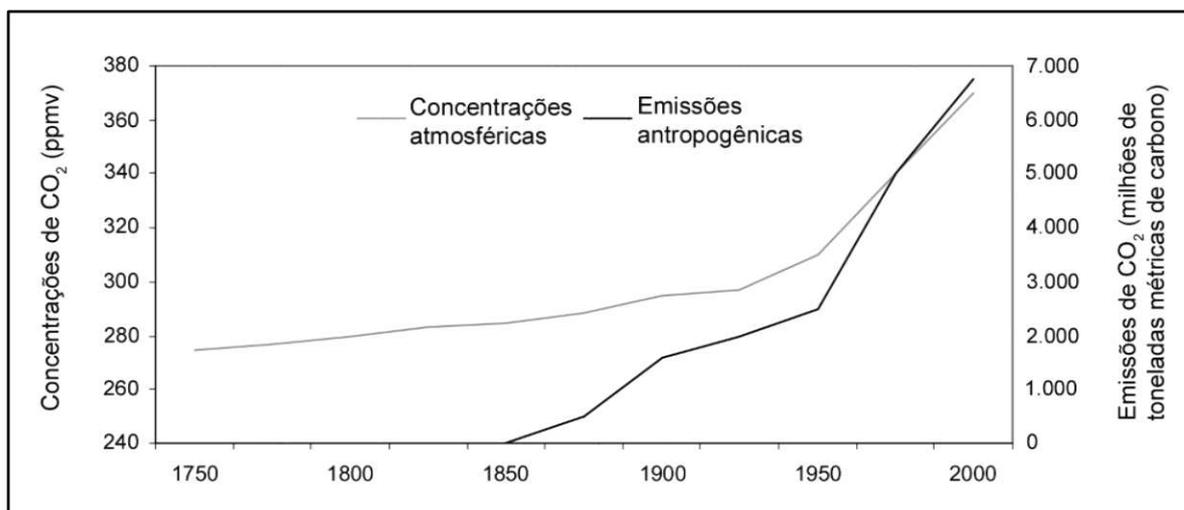
O dióxido de carbono, ou anidrido carbônico, ou gás carbônico é um composto químico constituído por dois átomos de oxigênio e um átomo de carbono. A representação química é CO₂. É um composto molecular em que os átomos de oxigênio se ligam ao átomo de carbono através de duplas ligações. O dióxido de carbono foi descoberto pelo escocês Joseph Black em 1754. (TORRES, 2015)

Estruturalmente o dióxido de carbono é constituído por moléculas de geometria linear e de caráter apolar. Por isso as atrações intermoleculares são muito fracas, tornando-o, nas condições ambientais, um gás. Daí o seu nome comercial gás carbônico. O dióxido de carbono é essencial à vida no planeta. Visto que é um dos compostos essenciais para a realização da fotossíntese - processo pelo qual os organismos fotossintetizantes transformam a energia solar em energia química. Esta energia química, por sua vez é distribuída para todos os seres vivos por meio da teia alimentar. Este processo é uma das fases do ciclo do carbono e é vital para a

manutenção dos seres vivos. (Ricardo, p.1, 2015)

A concentração de CO₂ na atmosfera começou a aumentar no final do século XVIII, quando ocorreu a revolução industrial, a qual demandou a utilização de grandes quantidades de carvão mineral e petróleo como fontes de energia. Desde então, a concentração de CO₂ passou de 280 ppm (partes por milhão) no ano de 1750, para os 368 ppm atuais, representando um incremento de aproximadamente 30%, como representado na figura 2 onde mostra a concentração de CO₂ na atmosfera nesse período até hoje. Este acréscimo na concentração de CO₂ implica no aumento da capacidade da atmosfera em reter calor e, mas não consequentemente, da temperatura do planeta, pois houve decréscimos de temperatura também neste período. As emissões de CO₂ continuam a crescer e, provavelmente, a concentração deste gás poder alcançar 550 ppm por volta do ano 2100. (IPAM, 2015, p.1)

Figura 2 - Concentrações de CO₂ na atmosfera



Fonte: IPAM, (2015).

A atmosfera terrestre encerra 0,03% em volume de gás carbônico. Atualmente, a grande quantidade de gás carbônico lançado na atmosfera tem afetado a dissipação de calor para fora da Terra; a dissipação de calor cria o chamado efeito estufa, que poderá causar uma elevação da temperatura do planeta com consequências danosas. As principais características físico-químicas do gás carbônico encontram-se na tabela 1.

Tabela 1 – Características do CO₂

Característica	Unidades
Massa molar	44,01 kg / kmol
Temperatura do ponto triplo	216,59 K

Temperatura de sublimação normal	194,69 K
Temperatura do ponto de crítica	304,13 K
Pressão ponto crítico	7,3773 MPa
Densidade ponto crítico	467,6 kg / m ³
Gás fase dipolo no NBP	0 , debye
Fator acêntrico	0,22394

Fonte: Span, R. e Wagner, (2009)

O gás carbônico (CO₂) é incolor e contém um odor que causa uma pequena irritação quando inalado, por ser levemente picante. Quando é adicionado à água produz um sabor ácido (devido à formação do ácido carbônico), conforme equação (10), a partir dessas características consegue-se perceber quando há falha no processo de beneficiamento, através da cor e principalmente do cheiro (Menda, 2011):



2.2.1 Considerações sobre Dióxido de Carbono (CO₂) de grau alimentício

O dióxido de carbono (CO₂) em nível de grau alimentício é usado no estado de gás e é produzido a partir de várias fontes. A forma de como as impurezas que têm é retirada, diferem processos concebidos para remover cada uma dessas impurezas e tem que ser personalizado para cada projeto. “CO₂ cru ou bruto cai em três categorias de pureza - alta, média ou baixa”. (MORTENSEN, 2014)

Alta pureza que é o estudado neste projeto tem uma concentração de CO₂ de 85 a 99% e é proveniente de produção de etanol, um processo de fermentação, usa-se amônia e produz etileno. Segundo Mortensen (2014) “Dentro deste grupo, as tecnologias para beneficiamento de gases como CO₂, que remove eficazmente os componentes com um ponto de ebulição relativamente elevado como aromáticos, oxigenados, e diversos componentes de enxofre, são usados para eliminar a utilização de água no processo”. No quadro 1 temos o grau de pureza mínima especificado para o CO₂ de grau alimentício.

Quadro 1 – Grau de pureza do CO₂ (Grau de alimentício)

Dióxido de Carbono (CO ₂)
Nº ONU: 1013

Nome	Pureza Mínima (%)	Umidade (ppm)
	(fase líquida)	
Dióxido de Carbono 2.8 SS	99,8	< 10
Dióxido de Carbono 2.8 USP*	99,8	-
Dióxido de Carbono 4.0	99,99	< 5
(*) Outras impurezas controladas: Dióxido de Carbono grau USP (United States Pharmacopeia)		
O ₂ + N ₂ < 1% - SO ₂ < 5 ppm - NO _x < 2,5 ppm - CO < 10 ppm - NH ₃ < 25 ppm - THC < 5 ppm		

Fonte: IBG Indústria Brasileira de Gases, (2015).

2.3 Geração de CO₂ em cervejaria

O processo de beneficiamento do gás carbônico envolve uma sequência de passos necessários para: Desidratação, purificação e condensação. O gás em questão ao ser obtido da fermentação da cerveja necessita obrigatoriamente de passar por filtros lavadores, compressores, desidratadores, purificadores e condensadores. O gás carbônico e os produtos químicos coadjuvante são submetidos a análises de pureza e concentração ao longo de todo processo de beneficiamento. O processo de beneficiamento do gás carbônico envolve uma sequência de passos necessários para: Desidratação, purificação e condensação. (Belém Filho, 2011, p. 5)

O gás em questão ao ser obtido da fermentação da cerveja necessita obrigatoriamente de passar por filtros lavadores, compressores, desidratadores, purificadores e condensadores.

O gás carbônico e os produtos químicos coadjuvante são submetidos a análises de pureza e concentração ao longo de todo processo de beneficiamento. O objetivo desses testes é garantir qualidade no produto final e correção dos parâmetros fora de faixa antes que o gás seja condensado. (Belém Filho, 2011, p. 5)

2.3.1 Formação do Mosto

No processo de produção de cerveja que compreende várias etapas que se inicia na malteação da cevada que é a etapa na qual são produzidas as enzimas por meio da indução da germinação dos grãos de cevada. Em seguida começa o processo de mosturação logo depois de ser moído o malte é enviado até as tinas de mostura que são onde ficam armazenado. Nessa etapa o malte moído é misturado com água e submetido a aquecimento seguindo rigorosamente uma curva de aquecimento para que não altere o sabor da cerveja no final do processo. (NASCIMENTO, 2011)

O aquecimento cria condições ótimas para a hidrólise enzimática do amido por meio da alfa-amilase e da betaamilase, gerando glicose, maltose e as dextrinas. A parte solúvel dos materiais triturados e aquecidos é chamada de mosto. A mosturação ocorre numa faixa ente 44 e 76°C. Os tempos e temperaturas de mosturação variam de acordo com a composição desejada do mosto ou especificação da cerveja desejada. (BRIGGS, 2004).

2.3.2 Fermentação do Mosto

Segundo Vassoler (p. 15, 2009) A Fermentação é o processo de transformação de açúcares para álcoois, CO₂, ácidos orgânicos, cetonas, ésteres e calor através da ação de leveduras.

O mosto quando entra na fase de fermentação libera todos esses componentes e em grande quantidade o CO₂ correspondendo com cerca de 99,98% dos gases formados pela composição do mosto na fermentação. (KRÄMER, 2010). Com este alto teor de pureza é excelente para recuperação, pois resta bem menos impurezas para ser beneficiado.

O processo da fermentação alcoólica caracteriza-se como uma via catabólica, na qual há a degradação de moléculas de açúcar (glicose ou frutose). (VASSOLER, 2009)

O CO₂ gerado através da fermentação do mosto pode ser medido pela quantidade de açúcares dissolvidos no mosto expresso em °P (Plato). 1°P corresponde a 1 grama de sólidos dissolvidos em 100 gramas de mosto. Devido o álcool ter densidade menor que a densidade da água, à medida que os açúcares vão sendo consumidos pelas leveduras e transformados em álcool e liberando CO₂, a gravidade do mosto é reduzida, esta redução é conhecida como atenuação do extrato ou graus de atenuação. (BRIGGS et al. 2004.)

A porcentagem de fermentabilidade é a proporção de sólidos dissolvidos no

mosto que podem ser fermentados e pode ser expresso pela equação 11.

$$Fermentabilidade(\%) = \frac{(\text{°}P_{inicial} - \text{°}P_{final})}{\text{°}P_{inicial}} \times 100 \quad (11)$$

Em cervejarias a atenuação limite aparente ou extrato limite aparente geralmente não é alcançada. (KRÄMER, 2010 apud BRIGGS et al. 2004)

Praticamente todo CO₂ gerado pela fermentação do mosto pode ser coletado e ser reutilizado no processo cervejeiro, cerca de 2 kg de CO₂ por hl e usado no processo cerca de 1,8 kg/hl. (KRÄMER, 2010 apud KUNZE, 1996)

O CO₂ gerado pode ser mensurado através da equação 12, que representa a variação do °P (inicial) menos o °P (final) multiplicado por 0,24 que representa a quantidade de gramas de CO₂ gerado pela atenuação de 1°P de 1 litro de mosto, menos 0,23 que representa a quantidade de CO₂ que fica dissolvido no mosto multiplicado pelo volume do mosto total, dará aproximadamente o total de CO₂ gerado pela quantidade de mosto. Nas cervejarias são fermentados cerca de 2000 hl a 6000 hl de mosto por tanque fermentador. (Cruz, 2015)

$$KG \text{ de } CO_2 = (((\text{°}P_{inicial} - \text{°}P_{final}) \times 0,23) - 0,24) \times MOSTO(hl) \quad (12)$$

2.4 Importância da pureza do CO₂ beneficiado.

O processo de beneficiamento do gás carbônico envolve uma sequência de passos necessários para: Desidratação, purificação e condensação. O CO₂ obtido da fermentação do mosto necessita obrigatoriamente de passar por filtros lavadores, compressores, desidratadores, purificadores e condensadores. As etapas de purificação devem remover qualquer impureza potencial para que não altere sabor da cerveja e mais importante assegurar que os níveis de oxigênio são reduzidos ao mínimo. (BOULTON, QUAIN, 2008.)

As especificações para o CO₂ recuperado devem seguir os dados da tabela 2. Nela também observamos os gases gerados pela fermentação do mosto. Em grande quantidade é visto o CO₂ com cerca de 99,998% de pureza. (BOULTON, QUAIN, 2008 apud HAFFMANS, 1996)

Tabela 2 – Especificações para o dióxido de carbono recuperado

Parâmetros	Especificações
Dióxido de Carbono	> 99,998% (vol./vol.)
Sulfureto de hidrogênio	< 50 ppb
Sulfureto de dimetilo	< 50 ppb
Oxigênio	< 50 ppb (de preferência < 5 ppb)
Ponto de orvalho (atmosfera)	-60°C

Fonte: BOULTON, QUAIN, (2008).

Depois de gerado o CO₂ é captado dos tanques fermentadores e passa por uma linha de captação até a usina de beneficiamento. A usina desde estudo foi projetada para uma vazão de 2000 de CO₂ kg/h, e pressão na linha de captação de até 0,5 bar. (Cruz, 2015)

Segundo Cruz (2015), “ Deve ser feito análise para medir a pureza do gás na saída da linha de captação e na entrada da usina, com valores mínimos de engate de tanque com 95% de pureza de CO₂ para que ele saia para áreas de consumo com no mínimo 99,998% no processo de filtração da cerveja. Análises devem ser feitas uma vez por turno, ou cada vez que há engate de tanque. (Informação verbal). Na tabela 3 mostra os parâmetros de controle para o uso de CO₂ em cervejaria, mostra também como deve ser feita as análises e periodicidades dessas análises. (Informação verbal).³

Tabela 3 – Itens de controle necessários para o consumo de CO₂

³ Informação fornecida pelo especialista em usinas de recuperação de CO₂ e supervisor de Utilidades na Ambev, em outubro de 2015.

	VALOR ASSEGURADO	MÉTODO	FREQUÊNCIA MÍNIMA
Pureza do CO ₂ na distribuição para carbonatação	≥99,99% Cerveja (filtração),	Análise com bureta volumétrica ou analisador eletrônico na saída de distribuição	Uma vez por turno (cerveja), Diário (Refrigerante)
Pureza do CO ₂ na distribuição para inertização	≥99,80%	Análise com bureta volumétrica ou Obisphere na saída de distribuição	Uma vez por turno
Isenção de gosto e odor no CO ₂ de distribuição	Sim	Organdéptico na saída de distribuição (borbulhamento em água destilhada e teste do gelo seco, conforme padrão)	Diário
Isenção de óleo e graxa no CO ₂ de distribuição	Sim	Teste de cânfora na saída de distribuição	Diário
Teor de SO ₂ no CO ₂ produzido	Máx. 100 ppb	Leitura direta no medidor eletrônico	Uma vez por turno
Teor de SO _x no CO ₂ produzido	Máx. 100 ppb	Leitura direta no medidor eletrônico	Uma vez por turno
Teor de O ₂ no CO ₂ produzido	Máx. 20 ppm	Leitura direta no medidor eletrônico	Uma vez por turno
Pureza do CO ₂ na entrada do condensador (fábrica com stripper)	≥99,80%	Análise com bureta volumétrica ou Obisphere na entrada da usina e saída do purificador	Uma vez por turno
Pureza do CO ₂ na entrada do condensador (fábrica com stripper)	≥95%	Análise com bureta volumétrica ou Obisphere na entrada da usina e saída do purificador	Uma vez por turno
Temperatura final de regeneração do carvão saída do fluido de regeneração	≥140°C	Leitura direta no indicador de temperatura na saída dos gases de regeneração	A cada regeneração
Isenção de óleo e graxa no CO ₂ de distribuição	Sim	Teste de cânfora na saída de distribuição (0018-PT-03301.005- LC)	Diário
Concentração de permanganato - ativo	0,3 a 4,0%	Titulometria	Diário
Temperatura do CO ₂ após evaporar	20 a 40°C	Leitura direta no indicador de temperatura evaporador	Uma vez por turno
Temperatura final de regeneração do secador saída do fluido de regeneração	≥120°C	Leitura direta no indicador de temperatura inferior do secador	A cada regeneração

Fonte: Belém Filho, (2009)

3. USINA DE BENEFICIAMENTO DE CO₂ DE CERVEJARIA

Basicamente o reaproveitamento de CO₂ numa cervejaria precisa purgar cerca de no máximo 1% de impurezas, dessas impurezas as principais são: etanol e componentes voláteis como ésteres, dimetil sulfito e sulfeto de hidrogênio (gas sulfídrico). (KRÄMER, 2010). Na tabela 4, temos as especificações para o CO₂ bruto em cervejarias. (Union Engineering)

Figura 3 – Usina de Beneficiamento de CO₂ da Union Engineering



Fonte: Union Engineering, (2002)

Tabela 4 - Especificações do gás bruto em cervejarias

Temperatura saturado	30°C
Pressão máxima	150 mm C.A.
Pureza mínima	95,0 % (Unidade Purificação)
H ₂ S	5 ppm v/v
DMS	1 ppm v/v
Etanol	1,850 ppm v/v
Outros álcoois	20 ppm v/v
Acetatos	35 ppm v/v
Acetaldeído	10 ppm v/v
Ar	5% v/v

Fonte: Union Engineering, (2002).

3.1 Sulfeto de hidrogênio (H₂S)

O sulfeto de hidrogênio é um composto corrosivo, venenoso e gasoso no seu estado natural que consiste em dois átomos de hidrogênio e um de enxofre. Encontrado no gás sintético do carvão, no gás natural e nos tipos de petróleo que contêm enxofre; caracteriza-se pelo odor de ovo choco. (Go química, 2015)

O ácido sulfídrico (outro nome para o composto) H_2S é um ácido inorgânico, formado pela dissolução e a dissociação do sulfeto de hidrogênio (H_2S , um gás que cheira a ovos podres e é encontrado nos mesmos) O nome "ácido sulfídrico", só é dado quanto o sulfeto de hidrogênio está diluído em água. Com bases fortes como o permanganato ($KMnO_4$) forma sais, os sulfetos. Quando na forma de gás é conhecido como sulfeto de hidrogênio ou gás sulfídrico. Quando a quantidade de oxigênio não é a suficiente para a completa reação acima, forma-se enxofre livre, conjuntamente com água:



3.2 Sulfeto de carbonilo (COS)

O sulfeto de Carbonilo é o composto químico comumente escrito com a fórmula COS, sendo um gás inflamável e incolor com odor desagradável. Traços de COS estão naturalmente presentes em grãos e sementes na escala de 0.05-0.1 mg kg⁻¹. (WikiPedia, 2015)

Ele se decompõe na presença de umidade e outras bases em monóxido de carbono e sulfeto de hidrogênio.

3.3 Dimetilsulfureto (DMS)

O dimetilsulfureto (DMS) ou metiltiometano é DMS é o composto sulfurado majoritário presente em bebidas fermentadas. (TOLEDO, FARIA, 2004)

Um composto organossulfuroso com fórmula $(CH_3)_2S$. O dimetilsulfureto é um líquido inflamável e solúvel em água que evapora a 37 °C. Possui um odor desagradável característico. É um componente do cheiro produzido pelo cozinhar do milho, couve e beterraba. É também um indicador de infecção bacteriana na produção de malte e elaboração de cerveja. (Wikipédia, 2015)

Possui odor característico de couve que se torna extremamente desagradável em altas concentrações. Pode ser percebido pelo olfato humano em

concentrações que podem variar entre 0,02 ppm e 0,1 ppm. (Wikipédia, 2015)

3.4 Etanol

Líquido claro e incolor que é rapidamente absorvido no trato gastrointestinal e distribuído por todo o corpo. Possui atividade bactericida e é frequentemente utilizado como desinfetante tópico. É amplamente utilizado como solvente e na preservação de preparações farmacológicas, bem como matéria-prima das Bebidas alcoólicas. (DeCS, 2015)

O etanol ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$), também chamado álcool etílico e, na linguagem popular, simplesmente álcool, é uma substância orgânica obtida da fermentação de açúcares, hidratação do etileno ou redução a acetaldeído, encontrado em bebidas como cerveja, vinho e aguardente.

O etanol é o mais comum dos alcoóis. Os alcoóis são compostos que têm grupos hidroxilo ligados a átomos de carbono sp^3 . Podem ser vistos como derivados orgânicos da água em que um dos hidrogênios foi substituído por um grupo orgânico.

3.5 Acetaldeído

Aldeído é um composto químico orgânico que se caracteriza pela presença, em sua estrutura, do grupamento H-C=O (formila ou formilo), ligado a um radical alifático ou aromático. É obtido através da oxidação de alcoóis primários em meio ácido ou de sua desidrogenação catalítica em presença de cobre. O odor dos aldeídos que têm baixo peso molecular é irritante, porém, à medida que o número de carbonos aumenta, torna-se mais agradável.

Etanal ou Acetaldeído é o aldeído de fórmula química $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$. É o produto metabólico primário do etanol na sua rota de conversão a ácido acético durante sua oxidação. O acetato de amila é um líquido com odor de banana.

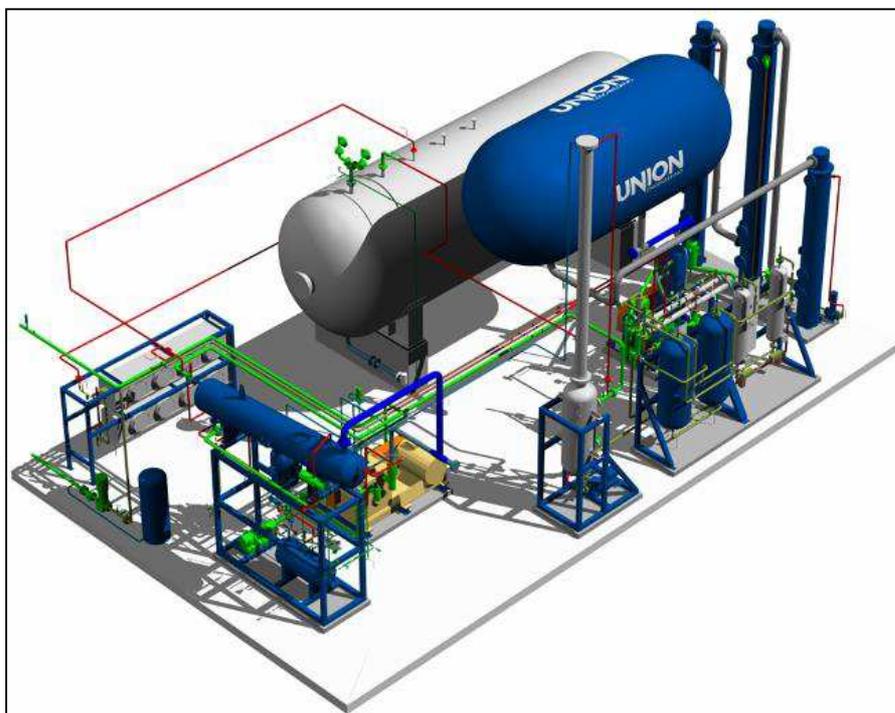
3.6 Especificação do Sistema

A planta é dividida em quatro diferentes grupos:

GRUPO DIAGRAMA P&I:

- Lavadores
- Liquefação
- Unidade Refrigeração
- Água de Resfriamento
- Sistema de Purificação
- Tanque de CO₂
- Evaporadores

Figura 04 – Planta de uma Usina de Recuperação de CO₂ – Union Engineering



Fonte: Union Engineering

3.7 Separador de espuma

Prevenir a passagem de espuma na entrada da usina de recuperação.

A distribuição interna dos bicos injetores possibilita a formação de uma ampla nuvem de água e garantindo a remoção da espuma e outras substâncias sólidas. Toda água utilizada provém do pré-lavador através de uma bomba de dreno, proporcionando economia da mesma, na figura 5 temos a foto de um separador de espuma. (Union Engineering, 2002)

Figura 5 – Separador de espuma



Fonte: Union Engineering, (2002)

3.8 Pré-lavador

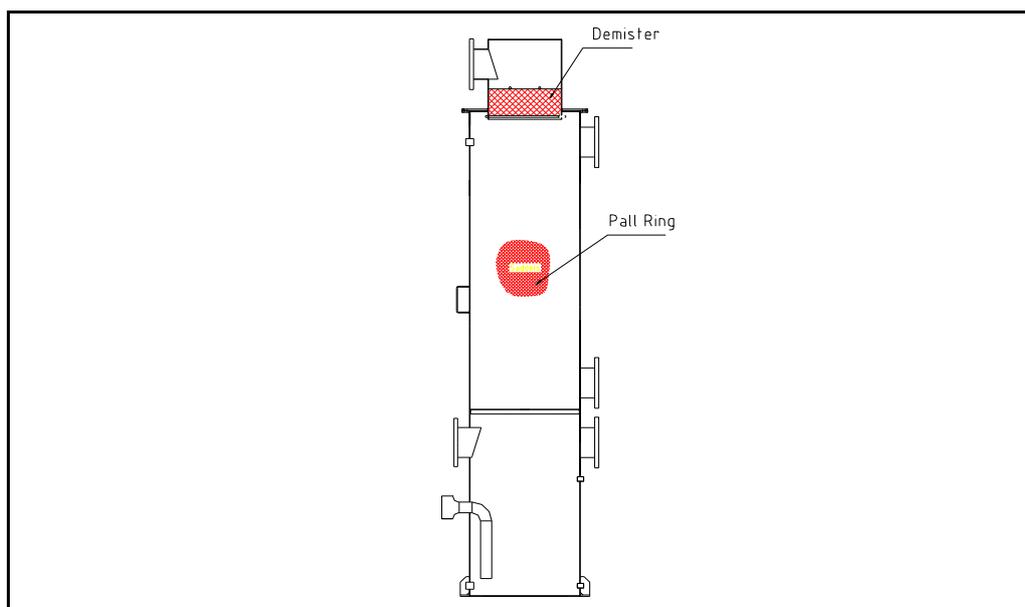
Tem a função de remover substâncias solúveis em água, principalmente álcool. O pré-lavador utiliza água drenada do pós-lavador, que posteriormente será reaproveitada pelo separador de espuma. Abaixo na figura 6 e 7 mostra um pré-lavador e seu esquema. (Union Engineering, 2002)

Figura 6 – Pré-lavador



Fonte: (Union Engineering, 2002)

Figura 7 – Esquema de um Pré-lavador



Fonte: (Union Engineering, 2002)

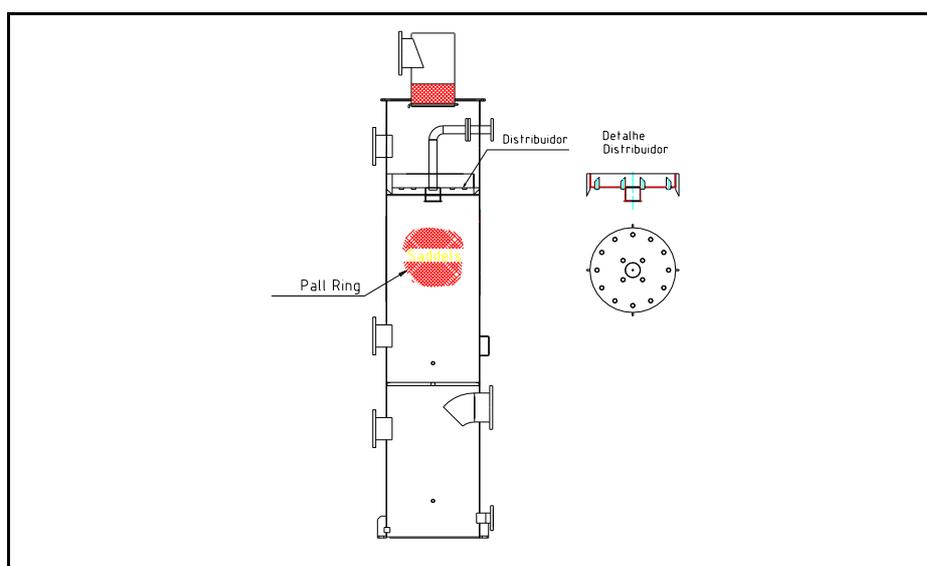
3.9 Lavador de Permanganato

Tem a função de remover compostos de Enxofre, tais como H_2S , COS e DMS .

Preparo da solução:

Misturar 35g de permanganato de potássio ($KMnO_4$) para cada litro de água quente (60° a 70° C), por aproximadamente 60 minutos (agitador), a figura 8 ilustra o esquema de um lavador de permanganato. (Union Engineering, 2002)

Figura 8 – Esquema de um Lavador de Permanganato



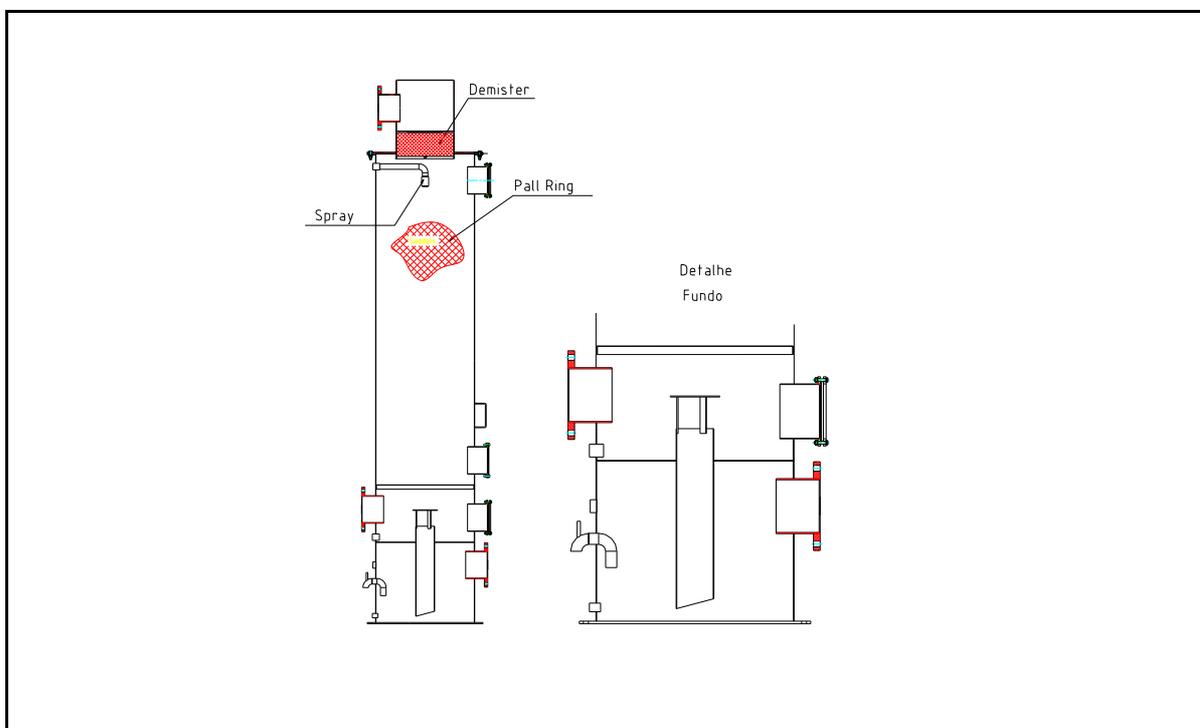
Fonte: (Union Engineering, 2002)

3.10 Pós-lavador

Remover substâncias solúveis em água, remanescentes no gás, além de evitar o arraste do vapor da solução de permanganato para o balão, protegendo-o também contra sobre pressão.

A torre é desenhada de forma a proporcionar o menor consumo de água possível. O pré-lavador utiliza água drenada dos pós lavadores, que posteriormente será reaproveitada pelo separador de espuma. Para proteger o balão contra sobre pressão, a torre possui um selo d'água de aproximadamente 250mmca que ao romper purga o gás bruto para atmosfera. Na figura 9 tem-se o esquema de um pós lavador. (Union Engineering, 2002)

Figura 9 – Esquema de um Pós-lavador



Fonte: (Union Engineering, 2002)

3.11 Declorador

Remover Cloro (Cl-) da água para as torres lavadoras impedindo a oxidação do aço inox.

O vaso é desenhado para garantir que o carvão ativado seja capaz de reter os íons de Cloro (Cl-), de acordo com a vazão de água necessária para suprir os lavadores da usina, impedindo a corrosão do sistema. O carvão ativado deve ser

substituído a cada 6 meses de operação. A usina em questão não possui decolorador. (Union Engineering, 2002)

3.12 Balão

Acumular o CO₂ proveniente dos lavadores e controlar a capacidade de carga dos compressores de CO₂, permitindo que a planta opere sem partidas e paradas constantes.

Fabricado em PVC reforçado e projetado para suportar uma pressão de até 0,5 Bar. Na figura 10 em destaque tem-se um balão.

Possui entrada e saída de CO₂ independentes.

Seu tamanho foi projetado para uma capacidade de compressão de uma usina de recuperação de CO₂ com vazão média de 2000 kg/h de modo a garantir que a mesma opere com sua menor capacidade durante 10 minutos. (Union Engineering, 2002)

Figura 10 – Balão de CO₂



Fonte: (Union Engineering, 2002)

3.13 Compressores de CO₂

Tem como função comprimir o CO₂ gasoso, para consiga atingir os níveis de pressão desejadas para liquefação e desidratação do CO₂. Exemplo na figura 11 de um compressor. (Union Engineering, 2002)

Figura 11 – Compressor de CO₂



Fonte: (Ambev, 2015)

4. FATORES IMPORTANTES PARA VERIFICAÇÃO EM USINAS DE CO₂ EM

CERVEJARIA

4.1 Controle de temperatura no cabeçote do compressor de CO₂

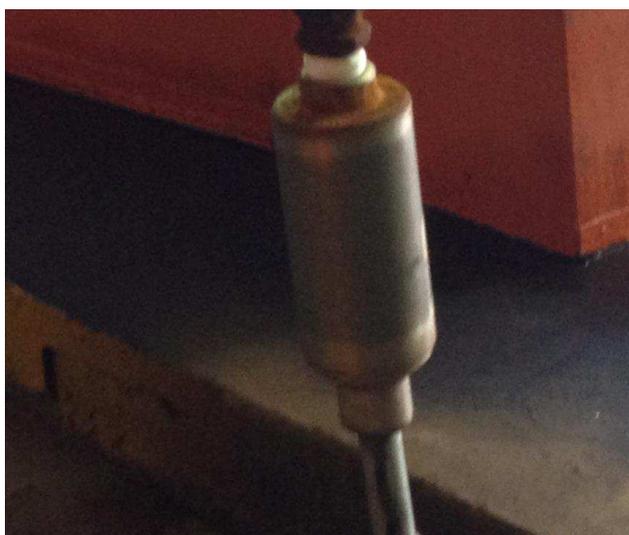
Um dos temas mais discutidos é com relação ao controle de temperatura do cabeçote do compressor de CO₂. Deve-se garantir que não ocorrerá condensação da umidade presente no CO₂ junto às válvulas de sucção do primeiro e segundo estágios do equipamento durante seu funcionamento, o que poderia causar a quebra das mesmas e até o rompimento do próprio cabeçote dependendo das condições de operação do sistema.

Por isso recomenda-se que a temperatura de saída do cabeçote seja mantida entre 50°C e 55°C. Esse controle é efetuado através de válvula termostática devidamente ajustada. (Union Engineering, 2002)

4.2 Purgadores mecânicos

Devido ao acúmulo de substâncias sólidas os purgadores devem ser limpos periodicamente. Para tanto, basta imergi-los em solução de soda cáustica a 50% por aproximadamente duas horas e depois enxaguá-los com água decolorada por quinze minutos. Exemplo de um purgador mecânico tipo boia na figura 12 (Union Engineering, 2002)

Figura 12 - Purgador tipo bóia



Fonte: (Ambev, 2015)

4.3 Trocadores de calor

Devem garantir o resfriamento do gás e a máxima condensação de água. Ineficiência na troca térmica pode danificar as válvulas do compressor de CO₂ bem como saturar os filtros desidratadores com umidade. Caso algum tubo fuja, há diretamente contaminação do O₂ contigo na água, contaminando o fluxo mássico de produção para o tanque de estocagem. (Union Engineering, 2002)

Figura 13 – Trocador de calor casco-tubo do Compressor de CO₂



Fonte: (Ambev, 2015)

4.4 Filtros de carvão ativado

Têm como função remover odores do CO₂ (compostos de enxofre). Sistema de regeneração a ar com aquecimento e compressor radial. Sistema de resfriamento com CO₂ topo do tanque de estocagem. (Union Engineering, 2002)

Figura 14 – Filtros de carvão ativado



Fonte: (Union Engineering, 2002)

4.5 Temperaturas de Regeneração

O ciclo de aquecimento é dividido em três etapas distintas visando aumentar gradualmente a temperatura do carvão ativado, reduzindo assim o risco de combustão do mesmo. Deve-se observar que ao final do período de aquecimento (fase 3), a temperatura dentro do vaso seja de 140°C ou superior. Isso garantirá a remoção total dos compostos de enxofre impregnados no carvão ativado. (Union Engineering, 2002)

4.6 Filtros desidratadores

Têm como função remover a umidade do CO₂. Este tem papel fundamental no processo de beneficiamento, caso haja anomalia na sua regeneração ou saturação da alumina, o CO₂ segue para o condensador com umidade, causando congelamento na usina. (Union Engineering, 2002)

Figura 15 – Filtros desidratadores



Fonte: (Union Engineering, 2002)

4.7 Ciclo de Regeneração

Os dois filtros desidratadores estão em operação / regeneração de acordo com um ciclo de 48 horas de produção definidas de acordo com a capacidade dos compressores de CO₂: Usina a 50% de sua capacidade: serão contados 02 minutos corridos para cada minuto de operação do filtro; Usina a 100%: cada minuto corrido será considerado como 01 minutos de operação do filtro.

Sempre haverá um filtro em operação e outro em regeneração. (Union Engineering, 2002)

4.8 Temperaturas de regeneração

Deve-se observar que ao final do período de aquecimento, a temperatura na saída do vaso seja de 95°C ou superior. Isso garantirá a remoção total da umidade absorvida na Alumina. (Union Engineering, 2002)

4.9 Condensador de CO₂

O gás CO₂ proveniente dos filtros desidratadores passa pelo Reboiler (serpentina), ou evaporador, da unidade de purificação onde é resfriado antes de seguir para o condensador de CO₂ da planta de CO₂, e neste último sua maior parte é condensada (tubos) a uma temperatura entre 25°C- 30°C, dependendo da pressão de trabalho da unidade, utilizando-se como meio refrigerante NH₃ (casco) que possui pressão e temperatura controladas pelo sistema de refrigeração da usina de CO₂ existente.

A injeção de NH₃ no condensador (casco) é feita através da válvula tendo sua abertura/fechamento controlado pelo transmissor de nível. A expansão do refrigerante NH₃ ocorre através de válvula piloto (PMFL) ou redutora (agulha), sendo seu ajuste efetuado durante o comissionamento e de acordo com a pressão nominal na descarga do compressor de NH₃ que trabalha com 12 Bar e sucção de 0,12 Bar e o volume de líquido a ser injetado.

O condensado proveniente do condensador de CO₂ é levado, através de gravidade para o tanque de refluxo. A inclinação do vaso (5%) permite o acúmulo dos gases inertes provenientes do sistema de purificação no seu ponto mais alto, facilitando a purga dos mesmos. Na figura 16 temos exemplo de um condensador de CO₂ (Union Engineering, 2002)

Figura 16 – Condensador de CO₂



Fonte: (Union Engineering, 2002)

4.10 Purga de gases inertes

No topo do condensador de CO₂, onde se cumula a maioria dos gases inertes, está conectado o transmissor de pureza do CO₂. A leitura dessa pureza será indicada no sistema supervisor.

Esse transmissor controla a abertura e fechamento da válvula de acordo com o setpoint inserido na tela. Também é possível inserir um setpoint de alarme para baixa pureza do CO₂. Caso esse alarme seja ativado, será gerado um aviso sonoro e visual, mas a usina de CO₂ continuará habilitada a operar.

A válvula deverá ter sua abertura ajustada para impedir variações bruscas de pressão no interior do condensador de CO₂ enquanto a válvula de purga permanecer aberta.

O controle da purga também busca otimizar a utilização dos gases inertes na regeneração dos filtros desidratadores. (Union Engineering, 2002)

4.11 Pureza do CO₂

O medidor de pureza do CO₂ da Union Engineering (2002) deve efetuar a medição sob pressão atmosférica (1 bar absoluto) com vazão constante. Deve manter as condições:

- Pressão no condensador de CO₂ Bar (g) 15,0 17,0 13,0
- Pureza no condensador de CO₂ % 90 – 85, dados da tabela 7.
- Vazão de CO₂ para medidor de pureza l/h: 30 40 25, como mostra a figura 17 do analisador.

Figura 17 – Analisador SERES⁴ de pureza do CO₂

Fonte: (Union Engineering, 2002)

4.12 Unidade de Purificação

Com o objetivo de garantir a maior pureza possível do CO₂ pela remoção do oxigênio e nitrogênio, a planta é fornecida com a opção de um sistema de purificação com capacidade nominal de 1.000 Kg/h. O gás CO₂ proveniente dos filtros desidratadores passa pelo Reboiler (serpentina), ou evaporador, da unidade de purificação onde é resfriado antes de seguir para o condensador de CO₂ da planta de CO₂, e neste último sua maior parte é condensada a uma temperatura entre 25°C-30°C, dependendo da pressão de trabalho da unidade.

O condensado proveniente do condensador de CO₂ é levado, através de gravidade para o tanque de refluxo que tem seu nível indicado por um transmissor e controlado por uma bomba através de um inversor de frequência. A velocidade da bomba é proporcional ao nível dentro do tanque, que terá o CO₂ líquido transferido para o topo da coluna de destilação.

O CO₂ líquido flui pela coluna de cima para baixo, em contra fluxo do CO₂ gasoso evaporado no Reboiler. Esse processo destilação do CO₂ líquido até sua pureza desejada. Todos os gases inertes provenientes da coluna de destilação

⁴ Seres – Analisador de pureza de CO₂ da empresa Union Engineering, que mede a quantidade de impurezas de enxofre de acordo a vazão do fluxo de CO₂.

acumulam-se no topo do condensador de CO₂, sendo posteriormente purgados automaticamente através da válvula, de acordo com a pureza lida no analisador de CO₂. O CO₂ líquido proveniente do fundo do Reboiler (casco), altamente puro, é então levado aos tanques de estocagem. Na figura 18 temos exemplo de uma unidade de purificação

Figura 18 – Unidade de purificação



Fonte: (Union Engineering, 2002)

A válvula de retenção localizada na linha de gás proveniente dos tanques de estocagem tem como função impedir a contaminação dos mesmos por gases inertes provenientes da coluna de destilação. Caso a pressão dos tanques de estocagem aumente em relação à pressão de trabalho da usina de CO₂ a válvula de retenção permitirá o retorno desses gases para o condensador de CO₂.

Devido à inexistência de equalização de pressão entre os tanques de estocagem e a usina de CO₂ recomenda-se não suprir a fábrica com CO₂ gasoso e líquido ao mesmo tempo, o que poderia acarretar em uma redução brusca da pressão interna do tanque. (Union Engineering, 2002)

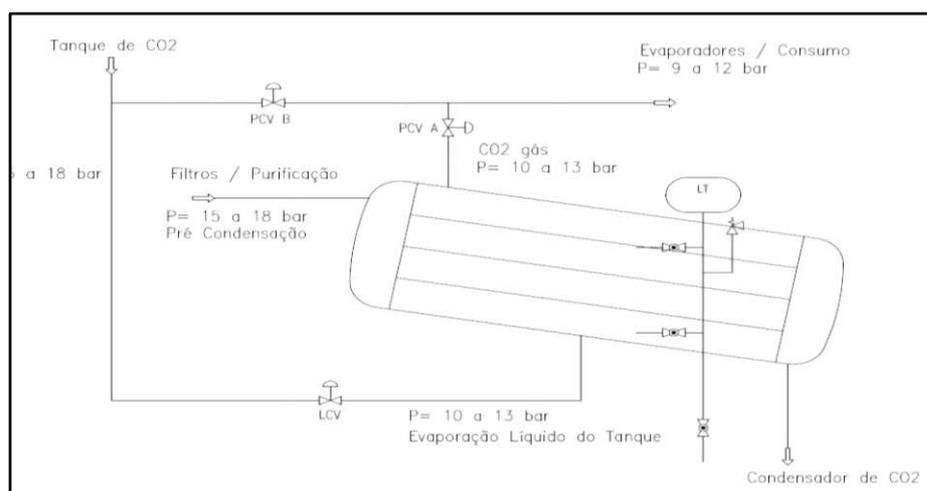
4.13 Unidade de Refrigeração

Tem como função liquefazer o CO₂ e controlar a pressão dos tanques de armazenagem. Projetada para operar com -35°C (sucção) e 35°C (condensação). (Union Engineering, 2002)

4.14 Economizer

Evaporador de CO₂ inundado do tipo casco/tubo, trabalhando como pré-condensador de CO₂, usando o calor do CO₂ gasoso proveniente da usina. Este equipamento trabalha em função do diferencial de temperatura/pressão do CO₂ a ser evaporado (casco) e a ser condensado (tubo). O sistema tem um controle de nível de CO₂ para injeção de CO₂ líquido e na saída um controle de pressão, além de válvulas manuais para bloqueio e válvulas de segurança. Para o correto funcionamento deste sistema é necessário um diferencial de pressão entre condensação e evaporação de 4 bar. Na figura 19 a seguir mostra o esquema do fluxo de funcionamento do Economizer. (Union Engineering, 2002)

Figura 19 – Esquema do fluxo de funcionamento do Economizer



Fonte: (Union Engineering, 2002)

Está incluída uma válvula de controle de pressão, que atua somente quando o Economizer está trabalhando com pouca vazão (by pass).

O Economizer tem a função de reduzir a carga térmica de condensação, pré condensando o CO₂. Para isso, o fluido de refrigeração utilizado é o próprio CO₂

líquido proveniente dos tanques de estocagem. A principal finalidade do sistema é reduzir significativamente o trabalho dos compressores de frio, acarretando em redução do consumo de energia. Utilizando-se do CO₂ líquido dos tanques no Economizer, têm-se ganhos na reevaporação do CO₂ para consumo, pois os evaporadores estarão apenas aquecendo o CO₂ gás, e não mais evaporando.

Sua eficiência será diretamente proporcional à razão produção x consumo, ou seja, deverá existir um equilíbrio entre os dois fatores citados.

Vejamos as condições de trabalho do equipamento:

1. Razão de 1 x 1: máxima eficiência de condensação (tubos) /evaporação (casco), que pode chegar a 85% de liquefação do CO₂ nos tubos. Injeção constante de CO₂ líquido proveniente dos tanques de estocagem (casco) através da válvula LCV (diferencial de pressão);

2. Baixa produção x alto consumo: redução na eficiência de evaporação, havendo necessidade de injeção de CO₂ líquido diretamente dos tanques de estocagem nos evaporadores;

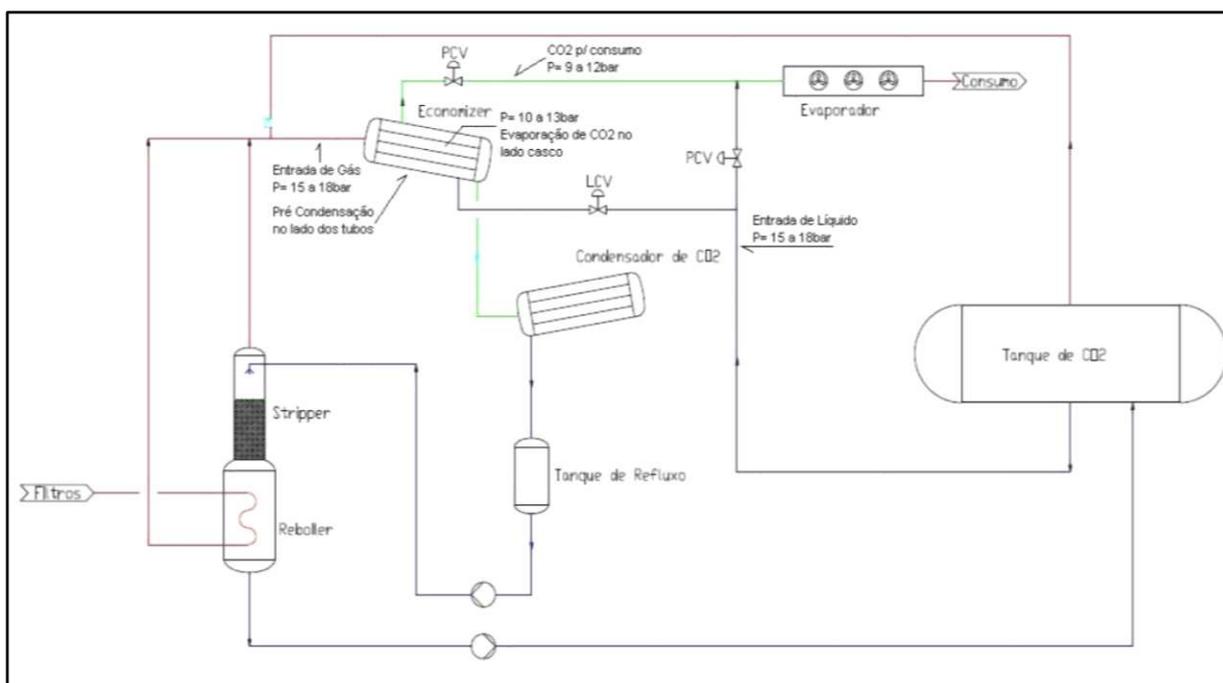
3. Alta produção x baixo consumo: redução na eficiência de condensação, que deverá ser suprida pelos compressores de refrigeração, havendo, portanto, um aumento no consumo de energia elétrica.

Principais componentes:

- A válvula LCV controla o nível de líquido dentro do Economizer e também faz a redução da pressão necessária.
- A válvula PCV A impede variações pontuais de pressão no Economizer e também garante a vazão contínua para o consumo (CO₂ gás)

A válvula PCV B é utilizada caso não exista captação de CO₂, mas a fábrica esteja consumindo CO₂ líquido direto para os evaporadores, ou o consumo exceda a capacidade do Economizer, misturando líquido do tanque e gás evaporado no Economizer. Na (Union Engineering, 2002)

Figura 20 – Sistema Economizer integrado a Usina de CO₂



Fonte: (Union Engineering, 2002)

4.2. Confiabilidade

Confiabilidade é a probabilidade de um produto cumprir sua função específica durante um determinado período de tempo em um ambiente definido. A confiabilidade é geralmente expressa em termos de taxa de falhas, que é o coeficiente entre o número de falhas observadas em um período de tempo dividido pelo tempo total de operação da unidade.

A confiabilidade é a probabilidade de que um produto tem de executar uma função específica num determinado tempo. (Juran, Gryna, v.1, p22. 2003)

Segundo Juran e Gryna (1991, v. 1, p. 25, 2003) fazem a distinção entre confiabilidade intrínseca, aquela que é definida pela qualidade do projeto, e confiabilidade operacional, aquela que é atingida durante o uso.

Para Gonzalez e Werner (p. 121, 2009) atualmente as empresas buscam produzir com a menor perda possível, de tempo, recursos e custos, sem deixar de atender aos desejos e necessidades dos clientes. Para atingir esse objetivo, muitas empresas fazem uso do controle estatístico do processo, um dos ramos do controle de qualidade, que trata da coleta, análise e interpretação de dados para a proposta de melhorias e controle da qualidade de produtos e serviços.

4.2.1. Capabilidade

O aspecto importante para clientes é como a ferramenta se comporta em uma aplicação, na linha de produção. Portanto, de alguma forma, devemos relacionar a precisão da ferramenta à aplicação. Cada junta tem um valor alvo, mas tem também alguma tolerância que é aceitável para o cliente. Relacionando a média e o desvio-padrão ao valor alvo e aos limites de tolerância de uma aplicação, podemos dizer como uma ferramenta está se comportando onde realmente interessa, em sua aplicação. Isso é possível graças aos diferentes índices de capabilidade.

Entre os índices de capabilidade é admitido utilizar o CP e o CPK para que seja analisado os desvios de pureza dentro da tolerância aceitável para o CO₂ de grau alimentício, como vimos na tabela 3, o CO₂ precisa obrigatoriamente ter altos graus de pureza, com cerca de 99,998% de pureza para ser usado no processo de fabricação de cerveja, visto que este é contado como parte do alimento.

A partir disso é acompanhado hora a hora as análises com o oxímetro (medidor de oxigênio) em ppm de O₂, segundo a tabela 3 a seguir, mostra quanto será o grau de pureza para do CO₂ para cada ppm de O₂. Seguindo as análises de CP e CPK veremos se estamos trabalhando dentro da faixa limite e ver se está se comportando como deve.

4.2.1.1. CP

O primeiro e mais comumente usados índices de capabilidade é denominado Cp. A fórmula para Cp é dada pela equação (12):

$$C_p = \frac{\text{intervalo de tolerância}}{6\sigma} = \frac{ALTO - BAIXO}{6\sigma} \quad (12)$$

Se você analisar a fórmula, poderá ver que ela simplesmente relaciona o intervalo de tolerância (Alto-Baixo), à variação natural do processo. Se tivermos uma ferramenta com uma grande dispersão e uma aplicação com demandas muito altas (limites de tolerância rigorosos), teremos um valor Cp baixo. (Atlas Copco, 2003)

Este índice relaciona a variabilidade permitida ao processo (especificada no projeto) com a variabilidade natural do processo, e com isso tem-se que quanto maior for o valor de Cp, maior será a capacidade do processo em satisfazer às especificações, desde que a média esteja centrada no valor nominal. Uma regra

prática, para analisar este índice é definir três intervalos de referência, mostrados na Tabela 5.

Tabela 5 - Intervalos de referência para análise de um Cp

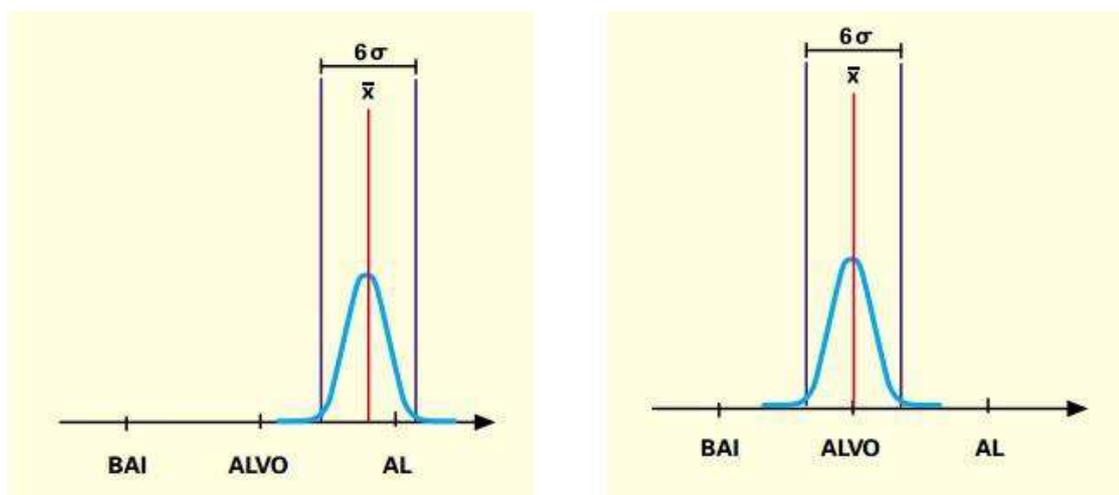
Cp	Itens não-conformes (PPM)	Interpretação
$Cp < 1$	Acima de 2700	Processo incapaz
$1 \leq Cp \leq 1,33$	64 a 2700	Processo aceitável ou relativamente capaz
$Cp \geq 1,33$	Abaixo de 64	Processo potencialmente capaz

Fonte: González e Werner (2009)

De modo inverso, se tivermos uma ferramenta com dispersão muito pequena (pequeno σ), mas com limites de tolerância muito amplos, teremos um Cp alto. Com certeza é isso que queremos, porque quanto menor for a variação em relação aos limites de tolerância, menor o risco de apertos fora da tolerância. Os requisitos de Cp variam.

O mais comum é que o valor Cp deve ser superior a 1,33. Isso indica que 6 vezes o desvio-padrão não abrange mais do que 75% do intervalo de confiança. Na figura 21 temos o gráfico do comportamento do índice Cp. (Atlas Copco, 2003)

Figura 21 – Gráfico de análises de Cp



Fonte: Atlas Copco (2003).

4.2.1.2. CPK

Como na prática nem sempre o processo está centrado no valor nominal da especificação então, o uso do índice Cp pode levar a conclusões erradas, GONÇALEZ e WERNER apud KANE (1986) propôs o índice de desempenho Cpk, que leva em consideração a distância da média do processo em relação aos limites de especificação.

Este índice é dado pela equação 13 a seguir:

$$Cpk = \min\left(\frac{LSE - \mu}{3\sigma}, \frac{\mu - LIE}{3\sigma}\right) \quad (13)$$

LSE é o limite superior de especificação; LIE é o limite inferior de especificação; μ é a média do processo e σ é o desvio-padrão do processo. Se o processo estiver centrado no valor nominal de especificação, $Cp = Cpk$. Então, caso Cp seja diferente de Cpk, sabe-se que o processo está descentrado, isto é, que a média não coincide com o valor nominal das especificações. As interpretações do índice Cpk podem ser feitas pela regra mostrada para o índice Cp, já que a análise da capacidade do processo é feito usando-se estes dois índices em conjunto. Gonzalez e Werner (p. 122, 2009)

4.3. Oxímetro

A medição de CO₂ dissolvido é importante no processo de produção de cerveja. No passado, sistemas de medição em linha já eram propensos a falhas de operação, o que podia levar ao desperdício do produto. Ultimamente são instalados sensores inline⁵ inteligente tem resolvido estes problemas, através do monitoramento próprio de problemas de desempenho e do fornecimento dos primeiros alarmes para permitir uma rápida ação corretiva.

Instrumento que determina fotoeletricamente a saturação de oxigênio, analisa em tempo real a quantidade de oxigênio em ppm que passa pelo condensador de CO₂ em questão é o oxímetro da figura 21.

⁵ Sensores que fazem análises em tempo real.

O oxímetro instalado na usina citada é o da figura 22 é o Map Check 9000⁶ da PBI Dansensor, funciona como um processador de análises de controle de oxigênio. Registra em tempo real a quantidade de O₂ em ppm que passa do condensador de CO₂ em direção ao evaporador, como mostra na figura 23. Este por sua vez é parametrizado para soar um alarme quando o atingir 6 ppm de O₂.

Figura 22 – Oxímetro



Fonte: (Union Engineering, 2002)

⁶ Medidor de oxigênio que funciona como um processador de análise de controle de oxigênio, da marca PBI Dansensor.

Figura 22 – Analisador de pureza de CO₂

Fonte: (Ambev, 2015)

4.4. Calibração e Certificação

A periodicidade de calibração e equipamentos medidores seguem normas de avaliações de acordo com a norma NBR 17025. Esta norma é bem clara quando estabelece avaliações e perícias técnicas, porém não permite que estabelecidos períodos ou intervalos de calibração em certificados. Isso se deve a diversos fatores técnicos inclusive locais onde a instrumentação é utilizada, tempo de uso, fatores ambientais dentre outros fatores. (Regazzi, p. 1, 2014)

Assim como outros meios de controle de processo, os oxímetros também precisam ser calibrados e certificados, não só para atender requisitos normativos, mas também para assegurar a qualidade do processo. O órgão regulamentador no Brasil é o Instituto Nacional de Metrologia Normalização e Qualidade Industrial (INMETRO), que com base nos requisitos gerais para competência de laboratórios de calibração e ensaios, determinados pela ABNT ISO/IEC 17025:2001 (ASSOCIAÇÃO..., 2001),

acredita que em empresas para a prestação destes serviços (ASSOCIAÇÃO..., 2011a). E estas passam a fazer parte da Rede Brasileira de Calibração (RBC). (Zen, p. 24, 2012)

Os instrumentos de medição devem ser submetidos à calibração periódica que está vinculada a vários fatores intrínseco ao seu projeto e também da sua forma de utilização, como por exemplo: tempo de utilização, sistema e método de medição, pessoal responsável pela guarda e manutenção padrão, condição ambiental e de montagem entre outras.

Segundo Regazzi (p. 2, 2014) A prática da “recalibração” é essencial para se manter a confiabilidade nas medições realizadas garantindo uma maior segurança nos resultados obtidos e um melhor controle do processo dentro dos níveis de tolerância especificados (limites de especificação) para os serviços determinados. É através de comparações com padrões de referência de ordem mais alta que se evidencia o controle de padrões de trabalho, medidores, instrumentos e equipamentos, para posteriormente medir as características do processo e do produto. Verifica-se, deste modo, se os elementos estão fora de tolerância ou, caso haja necessidade, devem ser retirados de operação para uma calibração completa.

4.5. Análises de pureza do CO₂

A recuperação de dióxido de carbono através de tanques de fermentação é um processo importante na fabricação em grande escala de cerveja, cervejaria com produção de mais de 5000 hl de mosto é bastante viável, uma vez que proporciona muitos benefícios de custos e eficiência. Se o dióxido de carbono produzido for de pureza suficiente, ele poderá ser utilizado em outras áreas da instalação, como na pós carbonatação e como um gás inerte em linhas de enchimento. (Mettler-Toledo, 2015)

As análises devem ser feitas periodicamente por turno como mencionado na tabela 3 e deve seguir uma série de parâmetros de controle como visto na tabela para que possa ser garantido a qualidade no processo de fabricação de cerveja.

Dentre os principais processos de análises são feitas as análises com o oxímetro, análise sensorial e análise de pureza com bureta Zahn.

Conforme os anexos 1, 2 e 3 do apêndice mostram, cartas de controle usadas para coleta de dados para serem feitas referidas análises em relação ao intertravamento. Estas garantem o controle e qualidade do CO₂ estocado.

4.5.1. Análise sensorial

A Análise Sensorial é uma ciência multidisciplinar utilizada para provocar, medir, analisar e interpretar as reações produzidas pelas características dos alimentos e materiais, como elas são percebidas através dos cinco sentidos. Os métodos sensoriais podem ser divididos em três categorias: métodos discriminativos relacionados com a maneira de se diferenciar produtos, utilizando procedimentos comparativos; métodos descritivos utilizados para descrever similaridades entre produtos quantificando-as e os métodos afetivos relacionados à medição de aceitação ou preferência por um dado produto. (Silveira, p.1, 2013)

A nossa “máquina” de análise sensorial é composta pelos nossos sistemas sensoriais: olfativo, gustativo, tátil, auditivo e visual. Esses sistemas avaliam os atributos dos alimentos, ou seja, suas propriedades sensoriais. (TEIXEIRA, 2009 apud ANZALDÚA-MORALES, 1994). Por isso deve se ter o costume de analisar diariamente o CO₂ do tanque de estocagem. O procedimento para análise é muito simples: Coloca em um recipiente limpo e seco um pouco de CO₂ do tanque de estocagem, este que por sua vez passará do estado líquido para sólido comumente conhecido como “gelo seco”. A partir da amostra analisa-se se existe algum odor.

Para análise de sabor é borbulhado em água de clorada durante cinco minutos CO₂ do topo do tanque que está em estado gasoso e depois degustada para ser percebido qualquer tipo de gosto.

Para essas análises é esperado nenhum tipo de sabor ou odor.

4.5.2. Teste de pureza com bureta Zahn

O hidróxido de sódio (NaOH) é o reagente mais usado para a preparação das soluções padrão alcalina. Como o hidróxido de sódio (NaOH) não é de padrão primário e, portanto, as suas soluções têm que ser padronizadas.

As soluções padrão alcalinas são razoavelmente estáveis com exceção à absorção de dióxido, do qual é utilizado para medir a concentração de CO₂ na bureta. O hidróxido de sódio, tanto na forma sólida como em solução, absorvem rapidamente o CO₂ com formação de carbonato como descrito na equação (14) a seguir:



A presença do carbonato nessas soluções é uma fonte de interferência tanto na padronização quanto no uso como solução padrão para a determinação de ácidos. (Grupo Baccan, 2015)

É utilizada bureta Zahn para medidas precisas de volume, especificamente em titulações. É um tubo cilíndrico, com graduação de 0,1 ou 0,01 (micro bureta) ml, com uma torneira na parte inferior para controlar a vazão. (Anselmo, p.3, 2010)

O teste deve ser feito uma vez por turno, analisando o CO₂ do tanque de estocagem, condensador de CO₂ e entrada da usina de CO₂. Os resultados obtidos devem ser registrados na carta de controle, anexos (1,2 e 3), e comparados com os dados da tabela 6, para serem feito as devidas avaliações.

Tabela 6 - Conversão ppm O₂ em pureza do CO₂

ppm O ₂	pureza						
1	100	41	99,98	81	99,961	121	99,942
2	99,999	42	99,98	82	99,961	122	99,942
3	99,999	43	99,98	83	99,96	123	99,941
4	99,998	44	99,979	84	99,96	124	99,941
5	99,998	45	99,979	85	99,96	125	99,94
6	99,997	46	99,978	86	99,959	126	99,94
7	99,997	47	99,978	87	99,959	127	99,94
8	99,996	48	99,977	88	99,958	128	99,939
9	99,996	49	99,977	89	99,958	129	99,939
10	99,995	50	99,976	90	99,957	130	99,938
11	99,995	51	99,976	91	99,957	131	99,938
12	99,994	52	99,975	92	99,956	132	99,937
13	99,994	53	99,975	93	99,956	133	99,937
14	99,993	54	99,974	94	99,955	134	99,936
15	99,993	55	99,974	95	99,955	135	99,936
16	99,992	56	99,973	96	99,954	136	99,935
17	99,992	57	99,973	97	99,954	137	99,935
18	99,991	58	99,972	98	99,953	138	99,934
19	99,991	59	99,972	99	99,953	139	99,934
20	99,990	60	99,971	100	99,952	140	99,933
21	99,990	61	99,971	101	99,952	141	99,933
22	99,990	62	99,97	102	99,951	142	99,932
23	99,989	63	99,97	103	99,951	143	99,932
24	99,989	64	99,97	104	99,95	144	99,931
25	99,988	65	99,969	105	99,95	145	99,931
26	99,988	66	99,969	106	99,95	146	99,93
27	99,987	67	99,968	107	99,949	147	99,93
28	99,987	68	99,968	108	99,949	148	99,93
29	99,986	69	99,967	109	99,948	149	99,929
30	99,986	70	99,967	110	99,948	150	99,929
31	99,985	71	99,966	111	99,947	151	99,928
32	99,985	72	99,966	112	99,947	152	99,928
33	99,984	73	99,965	113	99,946	153	99,927
34	99,984	74	99,965	114	99,946	154	99,927
35	99,983	75	99,964	115	99,945	155	99,926
36	99,983	76	99,964	116	99,945	156	99,926
37	99,982	77	99,963	117	99,944	157	99,925
38	99,982	78	99,963	118	99,944	158	99,925
39	99,981	79	99,962	119	99,943	159	99,924
40	99,981	80	99,962	120	99,943	160	99,924

Fonte: (Ambev, 2011)

5. PROPOSTA DE MELHORIA

Diante do que foi estudado, foi visto a oportunidade de melhoria que visa aumentar a confiabilidade na pureza do tanque de estocagem, garantindo assim a melhor qualidade do CO₂ para áreas de consumo, conseqüentemente melhor qualidade no produto final (cerveja), para que, como visto no capítulo 3 não altere o saber ou aroma da cerveja.

Vale ressaltar também que caso haja contaminação na usina, mesmo com o oxímetro soando o alarme que é ativado quando atinge 6 ppm de O₂. Se o operador da área não estiver atento ou mesmo que demore a fazer alguma ação para solução da anomalia, esta pode ser tarde demais e a pureza do tanque de CO₂ irá para as áreas consumidoras com pureza inferior a 99,998% como é exigido no processo segundo Boulton, Quain, (2008) de acordo com a tabela 2.

O que se propõe é que o sistema opere de forma automática, intertravando o sistema ao oxímetro. Este intertravamento para que ocorra de forma eficaz foi proposto o incremento de uma válvula controladora de fluxo como mostrada na figura 23, também chamada de válvula borboleta está por sua vez receberia um sinal de um CLP, mandado direto do oxímetro para seu relé de comando. Fazendo com que interrompa o fluxo de CO₂ contaminado caso no oxímetro registre 6 ppm de O₂, e este gás interrompido passe por um by-pass⁷ retornando para os filtros desidratadores da usina de CO₂.

5.1. Intertravamento

Um sistema composto de componentes eletricamente conectados, que detecta uma condição anormal de processo e responde sem a necessidade de intervenção humana para prevenir ou reduzir o impacto à comunidade, aos trabalhadores da unidade ou aos ativos da empresa ou seus negócios. (Monsanto, p. 9, 2001)

O Inter travamento consiste em o conjunto de passos ou laços que devem existir para garantir a segurança de um equipamento, pessoa ou processo.

Para Monsanto (p. 9, 2001) o intertravamento se divide em três partes: Elemento Sensor Primário, Controlador Lógico e Elemento Final de Controle, pois cada

⁷ Caminho alternativo por onde o CO₂ interrompido pela válvula borboleta retorne.

um exerce uma função como descrito a seguir:

- Elemento Sensor Primário – Monitora os parâmetros de processo.
Exemplos: Transmissores ou chaves de pH, pressão, nível, temperatura, vibração, vazão, posição, etc.
- Controlador Lógico – Compara o parâmetro contra o valor limite
Exemplos: Delta V, relés, PLC Triconex, GE/Siemens/AB, Logic Solver Sil3.
- Elemento Final de Controle – Conduz o processo a um estado seguro.
Exemplos: Válvulas, acionadores de partida de motores, acionadores de motores a velocidade variável.

A melhoria imposta nesse trabalho quer intertravar o oxímetro (analisador de O₂) com uma válvula borboleta, que controla o fluxo de CO₂ beneficiado quando houver contaminação acusado no oxímetro, de acordo com o capítulo 4 desde trabalho vimos que é necessariamente obrigatório o CO₂ ir para as áreas de consumo com pureza mínima de 99,998% de acordo com a tabela 2, este valor não pode exceder 6 ppm O₂ no analisador.

Neste momento o que se impõe é que a válvula trave o fluxo de CO₂ para o tanque garantindo assim sua confiabilidade na pureza.

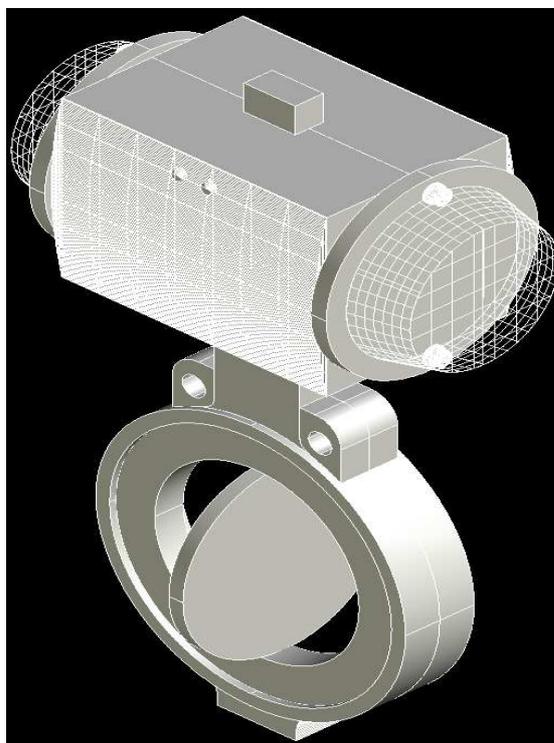
Trazendo à ideia de Monsanto para este trabalho o elemento sensor primário seria o oxímetro, o controlador lógico seria o CLP e relé da válvula borboleta e o elemento final seria a válvula borboleta, representada na figura 24 e 25, que por sua vez é a responsável pelo travamento do tanque de estocagem.

Figura 24 – Válvula borboleta de 2"



Fonte: GraceParts, (2015).

Figura 25 – Esquema em 3D, de uma válvula borboleta



Fonte: GraceParts, (2015).

5.2. Testes

Um dos procedimentos para quando há contaminação do tanque de estocagem, quando coletado nas análises sensorial, bureta volumétrica e no oxímetro é: o travamento do tanque de estocagem e aperto o by-pass para recircular na usina de beneficiamento, através de uma válvula manual. A partir disso foram coletados resultados dessas análises de pureza quando o tanque estava travado e não travado.

Durante o período de 04 de novembro de 2015 até 24 de novembro de 2015, foram realizados testes de pureza e obtidos os dados das tabelas 8 e 9 a seguir.

Os dados da tabela 7 é a média dos dados no período em que o tanque não foi travado mesmo com excedendo o valor de 6 ppm no oxímetro, não foi realizado o procedimento citado no parágrafo anterior. Os dados da tabela 8 corresponde à média do período em que o tanque era travado manualmente na ocorrência de alguma contaminação.

Tabela 7 – Resultados de análises de pureza do tanque sem travamento

DATA	Análise Sensorial		Análise de pureza com bureta Zham	Registro do oxímetro (ppm de O ₂)
	Odor	Sabor		
4-nov-15	Não	Não	99,99%	2,25
5-nov-15	Não	Não	99,99%	4,02
6-nov-15	Não	Não	99,99%	2,60
7-nov-15	Não	Não	99,99%	3,11
8-nov-15	Não	Não	99,99%	3,51
9-nov-15	Não	Não	99,98%	6,23
10-nov-15	Não	Não	99,99%	5,48

Fonte: Ambev, (2015)

Tabela 8 – Resultados de análises de pureza do tanque com travamento

DATA	Análise Sensorial		Análise de pureza com bureta Zham	Registro do oxímetro (ppm de O ₂)
	Odor	Sabor		
14-nov-15	Não	Não	99,99%	0,02
15-nov-15	Não	Não	99,99%	0,02
16-nov-15	Não	Não	99,99%	0
17-nov-15	Não	Não	99,99%	0,01
18-nov-15	Não	Não	99,99%	0,01
19-nov-15	Não	Não	99,99%	0,24
20-nov-15	Não	Não	99,99%	0,48

Fonte: Ambev, (2015)

5.3. Análise de Capabilidade

De acordo com os dados das tabelas 8 e 9 foi feito o estudo de capabilidade do processo. Calculando o desvio padrão dos dados nos períodos analisados para o tanque com travamento e no período do tanque sem travamento. Utilizando as equações 12 e 13, tem-se os seguintes resultados.

Para os dados da tabela 8 tem-se a média das amostras no valor de 3,88 e para os dados da tabela 9 uma média de 0,11. Colocando na equação 12, onde estabeleceu-se para valores mínimos o ppm de O₂ e valores máximos 6 ppm de O₂ para tabela 8 tem-se um índice Cp igual a: 80,07 e um índice Cpk de acordo com a equação 13, igual a: 56,43 correspondendo ao Cpk inferior.

Para os dados da tabela 9 que corresponde ao período que o tanque foi travado de acordo com os parâmetros para limite máximo de 6 ppm de O₂, correspondendo ao limite superior máximo e 0 ppm de O₂ como limite superior mínimo têm-se os resultados: média dos dados do período igual a 0,11, índice Cp igual a 80,07 e o índice Cpk no valor de 2,97.

De acordo com essas análises e do que foi abordado nesse trabalho é visto que dois processos potencialmente capazes, porém o período em que o tanque permanece travado funcionando de acordo com a melhoria imposta, mostra um índice bem mais centrado em relação ao Cp e Cpk, isso corresponde em dizer que a média dos resultados está totalmente dentro dos parâmetros ideais do processo, garantindo assim uma melhor qualidade no produto final.

5.4. Análises dos resultados

De acordo com os resultados obtidos na tabela 8 e 9, observa-se o controle de pureza no tanque de estocagem e é visto menores resultados para concentração de O₂ em ppm no tanque. Seguindo o raciocínio, conseqüentemente uma melhor pureza no período em que o tanque é travado através da válvula manual.

Visto que a partir disso pode-se obter melhor qualidade no produto final que é a cerveja, já que este CO₂ é parte integrante deste processo de fabricação. Inibindo qualquer alteração de sabor ou aroma na cerveja, deixando-a com sabor mais puro.

6. CONCLUSÃO

Observou-se as condições de funcionamento da usina de beneficiamento de CO₂ e proposta melhoria na qualidade da estocagem deste CO₂ beneficiado.

Sugerindo o intertravamento do tanque de estocagem com um analisador de concentração de O₂ (oxímetro), ação que impede o fluxo de CO₂ contaminado para o tanque de estocagem e este é recirculado na usina para ser novamente beneficiado.

De acordo com as análises feitas observou que o tanque consegue atingir maiores graus de pureza quando o tanque é travado como procedimento de anomalia no momento em que oxímetro excede seis ppm de O₂. Tendo em consideração que quanto maior o grau de pureza para o CO₂, parte fundamental para a qualidade da cerveja como produto final, a investigação e confiabilidade da pureza do tanque deu credibilidade na importância desta melhoria.

6. REFERÊNCIAS

AMBEV. Manual de produção de xarope simples. Jundiaí – SP. Apostila, 2011.

ANSELMO, P.; Técnicas de Trabalho com Material Volumétrico. Curso Experimental de Transformações Químicas 2010. Universidade Federal de Goiás Instituto de Química. P. 4, 2010.

BALEN, Osvaldo. Modelagem e Simulação Computacional no Estudo de Gases Ideais e Reais. Teses e Dissertações PPGECIM, 2014.

BELÉM FILHO, Edunoel Raimundo Leal. Adequação no Funcionamento de uma Usina de Beneficiamento de Gás Carbônico. p. 38, 2011.

BOULTON, Christopher; QUAIN, David. Brewing yeast and fermentation. John Wiley & Sons, 2008.

BRIGGS, Dennis Edward et al. Brewing: science and practice. Elsevier, p. 358, 2004.

CASTELLAN, Gilbert William. 6. Ed., v. 1, Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 1997.

CHALMERS, Alan Francis; FIKER, Raul. O que é ciência afinal?. São Paulo: Brasiliense, p. 175. 1993.

Conceitos e características dos gases. Disponível em:<<http://www.mundoeducacao.com/quimica/conceito-caracteristicas-dos-gases.htm>>Acesso em: 02/11/2015.

CROWELL, Benjamin. 2 Simple Nature. An Introduction to Physics for Engineering and Physical Science Students, p. 306, 2007.

DA COSTA, Djeson MA. Análise do desvio de comportamento entre gás real e gás ideal. Holos, v. 2, p. 4-10, 2007.

Dimetilsulfureto, Disponível em: <<https://pt.wikipedia.org/wiki/Dimetilsulfureto>> Acesso em: 23/11/2015.

ENGEL, L. Treinamento Operacional para Usina de Recuperação de CO₂ com Economizer. 1. Ed.. Ver, pág. 18. Curitiba. 2002.

ENGEL, Luciano, Treinamento Operacional Básico para usinas de recuperação de CO₂ com Economizer, 1. Ed. rev. Curitiba. 2002.

Especificações do produto Dióxido de Carbono (CO₂). Disponível em: <http://www.ibg.com.br/portal/index.php?option=com_content&task=view&id=73&Itemid=103> Acesso em: 02/11/2015.

Etanol, Descritores de Ciência e Saúde, Disponível em: < http://decs.bvs.br/cgi-bin/wxis1660.exe/decserver/?IsisScript=../cgi-bin/decserver/decserver.xis&task=exact_term&previous_page=homepage&interface_language=p&search_language=p&search_exp=Etanol&show_tree_number=T> Acesso em: 23/11/2015.

Fenghour, A., Wakeham, WA, Vešović, V., "A viscosidade de dióxido de carbono", J. Phys. Chem. Ref. Dados, 27: 31-44, 1998.

FIGUEIREDO, Dartanhan Baldez; DENARDIN, João Carlos; MAGNAGO, Paulo Roberto. Teoria Cinética e Termodinâmica. Universidade Federal de Santa Maria, 2007.

FLORENCE, Alexander Taylor et al. Princípios físico-químicos em farmácia. Edusp, 2003.

GONÇALEZ, Patricia Ueda; WERNER, Liane. Comparação dos índices de capacidade do processo para distribuições não-normais. Gestão da Produção, v. 16, n. 1, p. 121-132, 2009.

Grupo Baccan de Química Analítica. Introdução aos métodos volumétricos de análise. Universidade Estadual de Juiz de Fora, MG, 2015.

Guia de bolso de técnicas de análise estatística para uso em ferramentas de aperto. Atlas Copco, p.14. 2003.

IPAM: Instituto de Pesquisa Ambiental da Amazônia, ABC do clima, 2015. Disponível em: < <http://www.ipam.org.br/saiba-mais/abc/mudancaspergunta/Quais-sao-as-principais-fontes-de-gases-de-efeito-estufa-decorrentes-das-atividades-humanas-/11/3>> Acesso em: 22/11/2015.

JURAN, J. M., GRYNA, F. M. Controle da Qualidade: conceitos, políticas e filosofia da qualidade. São Paulo: Makron, Mc Graw-Hill, 1991.

KLUG, Tâmmila Venzke. Resinas de troca iônica aplicada na clarificação de xarope para refrigerantes: uma revisão, página 23, 2011. Tese de Doutorado. Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

LEMES, Nelson H.T.; OLIVEIRA, Jessé M.; BRAGA, João. Cálculo do volume na equação de Van der Waals pelo método de Cardano. Quim. Nova, v. 33, n. 6, p. 1325-1329, 2010.

LIMA, Fernando. Orientações para produção de projetos e execuções de TCC. CCT-UEMA, São Luís, MA, 2015.

MENDA, Mari. Refrigerantes. Rio de Janeiro: Conselho Regional de Química 4ª Região, 2011.

METTLER-TOLEDO. Como alcançar a pureza de CO₂ desejada. Disponível em:< http://br.mt.com/br/pt/home/supportive_content/specials/Purity-Beer.html> Acesso em: 28/11/2015.

MORTENSEN, Michael, Customized CO₂ Solutions in an Ever Changing Market, Revista CryoGas Internatinal, p. 40, 2014.

Mulero, A., Cachadiña, I., e Parra, M.I. "Correlações Recomendado para a tensão superficial de fluidos comuns", J. Phys. Chem. Ref. Dados, 41, 043105, 2012.

NASCIMENTO, Júnior do. Estudo do efeito da aeração do mosto nas características do processo cervejeiro. Lorena, SP, p. 14, 2011.

O ovo podre quimicamente explicado. Disponível em: <<http://www.goquimica.com/2014/01/mau-cheiro-explicado-quimicamente.html>> Acesso em: 23/11/2015.

PALANDI, Joecir; FIGUEIREDO, Dartanhan Baldez; DENARDIN, João Carlos; MAGNAGO, Paulo Roberto; WEBER, Karla. Fluidos Reais e Ideais. Grupo de Ensino de Física. Universidade Estadual de Santa Maria. Santa Maria, RS, 2010.

PINHEIRO, Lisiane A.; DA COSTA, Sayonara Salvador Cabral; MOREIRA, Marco Antonio. Do átomo grego ao Modelo Padrão: os indivisíveis de hoje. Texto de apoio ao professor de física, p. 28, v. 22, n.6, 2011.

Regazzi, Rogerio Dias. Periodicidade de calibração – Uma necessidade. Revista INMETRO, p. 1-3, 2014.

Ricardo, Nilton, A Larva que come plástico e pode ter papel-chave em reciclagem. Disponível em: <<https://plus.google.com/+NiltonRicardo/posts/2KPohpkTPfP>> Acesso em: 22/11/2015.

SILVA FILHO, Bernardo Severo da. Curso de Controladores Lógicos Programáveis. LEE-UERJ, página 4, Rio de Janeiro, RJ, 1998.

SILVEIRA, Mayara Mendes. Perfil sensorial de refrigerantes. In. 5ª Mostra acadêmica UNIMEP, 2013.

Span, R. e Wagner, W., "uma nova equação de Estado do dióxido de carbono que cobre a região Fluido Temperatura do Triplo-Point a 1100 K a pressões de até 800 MPa," J. Phys. Chem. Ref. Dados, 25 (6): 1509-1596, 1996.

Sulfeto de Carbonila. Disponível em: <https://pt.wikipedia.org/wiki/Sulfeto_de_carbonila> Acesso em: 23/11/2015.

TEIXEIRA, Lílian Viana. Análise sensorial na indústria de alimentos. Revista do Instituto de Laticínios Cândido Tostes, v. 64, n. 366, p. 12-21, 2009.

Teoria Cinética dos Gases Ideais. Disponível em: <<http://coral.ufsm.br/gef/Fluidos/fluidos12.pdf>> Acesso em: 02/11/2015.

TOLEDO, JFA; FARIA, João Bosco. Teores de dimetil sulfeto estimados pelo método Níquel-Raney e aceitabilidade de amostras de cachaça. Alimentos e Nutrição Araraquara, p.60, 2008.

TORRES, Jeremias F., Amazônia!, Clube de Autores, 2015.

VAN WYLEN, Gordon SONNTAG, Richard E.; BORGNAKKE, Claus; Fundamentos da termodinâmica, p. 358, ed. 5, 1997.

VASSOLER, Lucielle, RECUPERAÇÃO DE DIÓXIDO DE CARBONO NA INDÚSTRIA CERVEJEIRA, Blumenau, SC, 2009.

VOLCHAN, Sérgio B.; VIDEIRA, Antônio AP. Reversibilidade Microscópica versus Irreversibilidade Macroscópica na Mecânica Estatística Clássica. Revista Brasileira de Ensino de Física, p. 20, v. 23, n. 1, 2001.

Wikilivros contributors, 'Curso de termodinâmica/Equação de estado de Van der Waals', Wikilivros, Livros abertos por um mundo aberto., 3 junho 2015, <https://pt.wikibooks.org/w/index.php?title=Curso_de_termodin%C3%A2mica/Equa%C3%A7%C3%A3o_de_estado_de_Van_der_Waals&oldid=288713> Acesso em: 15 nov. 2015.

APÊNDICE

Apêndice 1 – Carta de Controle de Pureza do tanque de estocagem de CO₂

 Registro de Análises de Pureza do CO₂ - Tanque de Estocagem 									
DATA	Meta	Análise Sensorial		Meta	Análise de pureza com bureta Zham		Meta	Registro do oxímetro (ppm de O ₂)	
		Odor	Sabor						
1-nov-15	Não			99,99%			O ₂ < 6 ppm		
2-nov-15	Não			99,99%			O ₂ < 6 ppm		
3-nov-15	Não			99,99%			O ₂ < 6 ppm		
4-nov-15	Não			99,99%			O ₂ < 6 ppm		
5-nov-15	Não			99,99%			O ₂ < 6 ppm		
6-nov-15	Não			99,99%			O ₂ < 6 ppm		
7-nov-15	Não			99,99%			O ₂ < 6 ppm		
8-nov-15	Não			99,99%			O ₂ < 6 ppm		
9-nov-15	Não			99,99%			O ₂ < 6 ppm		
10-nov-15	Não			99,99%			O ₂ < 6 ppm		
11-nov-15	Não			99,99%			O ₂ < 6 ppm		
12-nov-15	Não			99,99%			O ₂ < 6 ppm		
13-nov-15	Não			99,99%			O ₂ < 6 ppm		
14-nov-15	Não			99,99%			O ₂ < 6 ppm		
15-nov-15	Não			99,99%			O ₂ < 6 ppm		
16-nov-15	Não			99,99%			O ₂ < 6 ppm		
17-nov-15	Não			99,99%			O ₂ < 6 ppm		
18-nov-15	Não			99,99%			O ₂ < 6 ppm		
19-nov-15	Não			99,99%			O ₂ < 6 ppm		
20-nov-15	Não			99,99%			O ₂ < 6 ppm		
21-nov-15	Não			99,99%			O ₂ < 6 ppm		
22-nov-15	Não			99,99%			O ₂ < 6 ppm		
23-nov-15	Não			99,99%			O ₂ < 6 ppm		
24-nov-15	Não			99,99%			O ₂ < 6 ppm		
25-nov-15	Não			99,99%			O ₂ < 6 ppm		
26-nov-15	Não			99,99%			O ₂ < 6 ppm		
27-nov-15	Não			99,99%			O ₂ < 6 ppm		
28-nov-15	Não			99,99%			O ₂ < 6 ppm		
29-nov-15	Não			99,99%			O ₂ < 6 ppm		
30-nov-15	Não			99,99%			O ₂ < 6 ppm		

Fonte: Ambev, (2015).

Apêndice 2 - Carta de Controle de Pureza da Entrada da Usina

 Registro de Análises de Pureza do CO2 - Análise na entrada da Usina 									
DATA	Meta	Análise Sensorial		Meta	Análise de pureza com bureta Zham		Meta	Registro do oxímetro (ppm de O2)	
		Odor	Sabor						
1-nov-15	Não			99,99%			O2 < 6 ppm		
2-nov-15	Não			99,99%			O2 < 6 ppm		
3-nov-15	Não			99,99%			O2 < 6 ppm		
4-nov-15	Não			99,99%			O2 < 6 ppm		
5-nov-15	Não			99,99%			O2 < 6 ppm		
6-nov-15	Não			99,99%			O2 < 6 ppm		
7-nov-15	Não			99,99%			O2 < 6 ppm		
8-nov-15	Não			99,99%			O2 < 6 ppm		
9-nov-15	Não			99,99%			O2 < 6 ppm		
10-nov-15	Não			99,99%			O2 < 6 ppm		
11-nov-15	Não			99,99%			O2 < 6 ppm		
12-nov-15	Não			99,99%			O2 < 6 ppm		
13-nov-15	Não			99,99%			O2 < 6 ppm		
14-nov-15	Não			99,99%			O2 < 6 ppm		
15-nov-15	Não			99,99%			O2 < 6 ppm		
16-nov-15	Não			99,99%			O2 < 6 ppm		
17-nov-15	Não			99,99%			O2 < 6 ppm		
18-nov-15	Não			99,99%			O2 < 6 ppm		
19-nov-15	Não			99,99%			O2 < 6 ppm		
20-nov-15	Não			99,99%			O2 < 6 ppm		
21-nov-15	Não			99,99%			O2 < 6 ppm		
22-nov-15	Não			99,99%			O2 < 6 ppm		
23-nov-15	Não			99,99%			O2 < 6 ppm		
24-nov-15	Não			99,99%			O2 < 6 ppm		
25-nov-15	Não			99,99%			O2 < 6 ppm		
26-nov-15	Não			99,99%			O2 < 6 ppm		
27-nov-15	Não			99,99%			O2 < 6 ppm		
28-nov-15	Não			99,99%			O2 < 6 ppm		
29-nov-15	Não			99,99%			O2 < 6 ppm		
30-nov-15	Não			99,99%			O2 < 6 ppm		

Fonte: Ambev, (2015).

Apêndice 3 - Carta de Controle de Pureza do Condensador de CO₂

		Registro de Análises de Pureza do CO ₂ - Condensador de CO ₂						
DATA	Meta	Análise Sensorial		Meta	Análise de pureza com bureta Zham	Meta	Registro do oxímetro (ppm de O ₂)	
		Odor	Sabor					
1-nov-15	Não			99,99%			O ₂ < 6 ppm	
2-nov-15	Não			99,99%			O ₂ < 6 ppm	
3-nov-15	Não			99,99%			O ₂ < 6 ppm	
4-nov-15	Não			99,99%			O ₂ < 6 ppm	
5-nov-15	Não			99,99%			O ₂ < 6 ppm	
6-nov-15	Não			99,99%			O ₂ < 6 ppm	
7-nov-15	Não			99,99%			O ₂ < 6 ppm	
8-nov-15	Não			99,99%			O ₂ < 6 ppm	
9-nov-15	Não			99,99%			O ₂ < 6 ppm	
10-nov-15	Não			99,99%			O ₂ < 6 ppm	
11-nov-15	Não			99,99%			O ₂ < 6 ppm	
12-nov-15	Não			99,99%			O ₂ < 6 ppm	
13-nov-15	Não			99,99%			O ₂ < 6 ppm	
14-nov-15	Não			99,99%			O ₂ < 6 ppm	
15-nov-15	Não			99,99%			O ₂ < 6 ppm	
16-nov-15	Não			99,99%			O ₂ < 6 ppm	
17-nov-15	Não			99,99%			O ₂ < 6 ppm	
18-nov-15	Não			99,99%			O ₂ < 6 ppm	
19-nov-15	Não			99,99%			O ₂ < 6 ppm	
20-nov-15	Não			99,99%			O ₂ < 6 ppm	
21-nov-15	Não			99,99%			O ₂ < 6 ppm	
22-nov-15	Não			99,99%			O ₂ < 6 ppm	
23-nov-15	Não			99,99%			O ₂ < 6 ppm	
24-nov-15	Não			99,99%			O ₂ < 6 ppm	
25-nov-15	Não			99,99%			O ₂ < 6 ppm	
26-nov-15	Não			99,99%			O ₂ < 6 ppm	
27-nov-15	Não			99,99%			O ₂ < 6 ppm	
28-nov-15	Não			99,99%			O ₂ < 6 ppm	
29-nov-15	Não			99,99%			O ₂ < 6 ppm	
30-nov-15	Não			99,99%			O ₂ < 6 ppm	

Fonte: Ambev, (2015).