

## PRODUÇÃO DE ETANOL ENRIQUECIDO UTILIZANDO ADSORÇÃO EM FASE LÍQUIDA COM MULTISTÁGIOS OPERANDO EM BATELADA E ALTA EFICIÊNCIA DE ENERGIA

Mairlane Silva de Alencar<sup>1</sup>; Marcelo José do Carmo<sup>2</sup>; Gabriela Rodrigues de Almeida<sup>3</sup>; Ermerson Coelho Oliveira<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Universidade Federal do Ceará, Unidade Acadêmica de Engenharia Química – mairlanealencar@hotmail.com

<sup>2</sup>Universidade Federal do Ceará, Unidade Acadêmica de Engenharia Química – marcelojose.carmo@bol.com.br

<sup>3</sup>Universidade Federal do Ceará, Unidade Acadêmica de Engenharia Química – gabys.almeida@outlook.com

<sup>4</sup>Universidade Federal do Ceará, Unidade Acadêmica de Engenharia Química – aec17\_oliveira@hotmail.com

**Resumo:** O etanol é uma alternativa energética, pois é um dos únicos combustíveis limpos e que substituem adequadamente os derivados de petróleo. Sabendo que uma das maiores dificuldades encontradas na produção e purificação de álcool é o alto valor energético na etapa da destilação, este trabalho busca uma solução na diminuição do custo da separação etanol-água, utilizando o método da adsorção preferencial à água empregando amido como adsorvente. Baseado em estudos anteriores, sobre a seletividade do amido frente à água e etanol, foi possível observar que a capacidade de adsorção da água e do etanol é respectivamente de 0,6 (g/g) e 0,05 (g/g), nos dando a conclusão de que existe maior afinidade com a água. Esse trabalho, portanto, visa analisar, simular e aperfeiçoar parâmetros operacionais a fim de conseguir uma melhor adsorção, mostrando toda a viabilidade da substituição da destilação por esse processo alternativo. O processo foi conduzido em três estágios sob as seguintes variáveis operacionais: massa de amido, volume de água, volume de etanol e tempo de adsorção. Os ensaios experimentais foram organizados por um planejamento fatorial realizando interação entre as variáveis (massa de amido e tempo de adsorção) que permitiu a adequação de modelos empíricos. Os resultados mostraram que essas variáveis afetam as respostas de interesse: enriquecimento, produtividade, capacidade do adsorvente e eficiência energética. Por fim, o processo pôde ser otimizado, ao longo de toda a faixa de etapas operacionais, variando de 50 a 80% em volume de etanol.

**Palavras-chave:** energia, etanol, adsorção, multiestágio, amido.

### 1. INTRODUÇÃO

O álcool como combustível começou a ganhar importância no final da década de 1920, misturado à gasolina, usando a tecnologia americana de veículos flex-fuel desenvolvida pela Corporate Average Fuel Economy (CAFE). No entanto, na adição de etanol à gasolina, o etanol deve ser desidratado. Portanto, a otimização dos processos de separação desses dois componentes é de fundamental importância. A possibilidade de desidratação do álcool por processos de adsorção tem sido estudada desde os anos 70. Em uma primeira linha de estudos, analisou-se a adsorção seletiva de água, preferencialmente ao etanol, utilizando materiais que possuíssem propriedades hidrofílicas que resolvessem essa separação por efeito de peneira molecular. Uma das características estruturais mais importantes do amido é que ele passa por

vários estágios diferentes, desde a absorção de água até a desintegração dos grânulos. A partir desse fato, Carmo e Barros (2015), obtiveram um experimento preliminar para estudo de enriquecimento e produtividade no processo de adsorção etanol-água utilizando amido pré-gelatinizado. Diversos estudos são encontrados na literatura sobre a questão da separação etanol-água-adsorção, mas estes estudos têm sido realizados principalmente nas concentrações próximas de etanol do ponto azeotrópico, justificando-se o alto consumo de energia da separação convencional a partir deste ponto, Carmo e Gubulin (1997). O uso de adsorventes não convencionais para esse fim tem sido objeto de estudos mais recentes, a fim de aumentar a capacidade e a seletividade do adsorvente, contribuindo para a otimização do custo global da energia do processo. Recentemente, a adsorção etanol-água por adsorvente renovável de alta seletividade foi estudada por Carmo et al. (2016), onde foram obtidos dados experimentais para enriquecimento, produtividade, capacidade e eficiência energética, para um processo de estágios em batelada, mas sem a otimização do processo. Neste trabalho, portanto, estuda-se a separação etanol-água em várias concentrações de etanol de 50% a 80% em volume de álcool, usando amido como adsorvente para substituir ou ser um complemento ao processo de destilação convencional, para um processo em batelada com três estágios não acoplados. Foram desenvolvidos modelos empíricos a partir das variáveis: massa de amido, volume de água e álcool e tempo de adsorção, para a determinação das respostas ótimas do processo: enriquecimento, produtividade, capacidade e eficiência de energia.

## 2. METODOLOGIA

Foram utilizadas esferas de amido de mandioca, comercialmente obtidas em embalagens de 500g (marca YOKI) com as seguintes características físicas médias de cada partícula: massa média das partículas ( $M_p = 0,0254\text{g}$ ), diâmetro médio ( $d_p = 0,402\text{ mm}$ ), volume médio ( $V = 0,034\text{ cm}^3$ ), densidade ( $\rho = 1,54\text{ g/ml}$ ), que são constituídas basicamente de amilopectina e amilose, possuem estrutura rígida e não desmancham na faixa de concentração experimental. Os experimentos foram conduzidos utilizando o método estático, que consiste em adicionar uma quantidade específica de massa de amido  $M_s$  (g), em uma mistura etanol-água onde o volume de água foi otimizado e pode ser encontrado no trabalho de Barros et al. (2016). Na tabela 1 é apresentado os três estágios com seus respectivos volumes de água e etanol, e as faixas de massa de amido e tempo.

Tabela 1: Valores experimentais das variáveis nos estágios de adsorção

Estágio	V <sub>A</sub> (ml)	V <sub>B</sub> (ml)	M <sub>s</sub> (g)	t (min)
1	24	24,0	23, 28 e 33	1 a 5
2	21	31,5	23, 28 e 33	1 a 5
3	10	23,5	20, 25 e 30	1 a 5

Os experimentos foram conduzidos utilizando processo em batelada, que consiste na adição de uma solução etanol-água, preparado previamente de concentração  $C_0$  (% em volume de álcool), definida pela equação (1); a uma massa específica de adsorvente  $M_s$  (g), contida em um frasco de 125 ml, durante um tempo pré-definido. As concentrações  $C_0$  foram no primeiro estágio ( $0,5 \leq C_0 < 0,6$ ), no segundo estágio ( $0,6 \leq C_0 < 0,7$ ), e no terceiro estágio ( $0,7 \leq C_0 < 0,8$ ), e em todos os estágios variou-se o tempo de adsorção em cinco diferentes valores (1, 2, 3, 4 e 5 min). Todos os dados apresentados foram baseados nos valores mínimos, médios e máximos das variáveis estudadas. Após o término de cada experimento, o volume do produto,  $V_p$  (ml), foi recolhido em uma proveta e obteve-se o enriquecimento,  $E$ , a produtividade,  $P$  (l/h), a capacidade,  $q$  (ml/g) e a eficiência de energia,  $e$  (%), através das equações (2), (3), (4) e (5) a (9), respectivamente. O volume de etanol,  $V_B$  (ml), foi calculado de acordo com a equação (1):

$$V_B = \frac{C_0 \cdot V_A}{(1 - C_0)} \quad (1)$$

$$E = \frac{V_B}{V_P} \quad (2)$$

$$P = \frac{V_P}{t} \quad (3)$$

$$q = \frac{V_A + V_B - V_P}{M_s} \quad (4)$$

$$q_A = \frac{(V_A + V_B - V_P) H_{V,A}}{t} \quad (5)$$

$$H_V = E \cdot H_{V,B} + (1 - E)H_{V,A} \quad (6)$$

$$H_L = E \cdot H_{L,B} + (1 - E)H_{L,A} \quad (7)$$

$$q_d = P \cdot M_s (H_V - V_L) \quad (8)$$

$$e = 1 - \frac{q_A}{q_d} \quad (9)$$

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 3.1 Dados Experimentais

Os valores das variáveis para todos os experimentos estão nas tabelas 2, 3 e 4 para os estágios 1, 2 e 3 respectivamente, obtidos segundo a metodologia descrita, admitindo que o amido não adsorve etanol, de acordo com a seletividade já demonstrada.

Tabela 2. Resultados obtidos para as variáveis no estágio 1

$M_s$ (g)	23	28	33	23	28	33	23	28	33	23	28	33
t(min)	$E_1$			$P_1$ (l/h)			$q_1$ (ml/g)			$e_1$ (%)		
1	0,562	0,581	0,600	2,564	2,476	2,399	0,229	0,240	0,242	76,48	68,09	59,71
2	0,566	0,582	0,596	1,270	1,236	1,207	0,245	0,242	0,235	74,43	67,69	62,77
3	0,574	0,586	0,599	0,835	0,819	0,801	0,271	0,252	0,240	71,05	66,00	60,28
4	0,586	0,593	0,598	0,607	0,607	0,601	0,305	0,269	0,239	66,27	62,93	60,53
5	0,600	0,603	0,604	0,479	0,477	0,477	0,348	0,293	0,293	59,64	58,21	57,98

Tabela 3. Resultados obtidos para as variáveis no estágio 2

$M_s$ (g)	23	28	33	23	28	33	23	28	33	23	28	33
t(min)	$E_2$			$P_2$ (l/h)			$q_2$ (ml/g)			$e_2$ (%)		
1	0,677	0,687	0,700	2,792	2,751	2,700	0,260	0,237	0,227	71,04	66,76	61,16
2	0,681	0,690	0,701	1,388	1,370	1,348	0,271	0,245	0,229	69,49	65,59	60,72
3	0,685	0,691	0,702	0,920	0,912	0,897	0,283	0,247	0,231	68,11	65,03	60,37
4	0,687	0,693	0,701	0,688	0,682	0,674	0,289	0,252	0,229	66,50	64,19	61,06
5	0,688	0,692	0,698	0,549	0,546	0,542	0,292	0,249	0,223	66,47	64,95	61,92

Tabela 4. Resultados obtidos para as variáveis no estágio 3

$M_s$ (g)	20	25	30	20	25	30	20	25	30	20	25	30
t(min)	$E_3$			$P_3$ (l/h)			$q_3$ (ml/g)			$e_3$ (%)		
1	0,804	0,809	0,826	1,755	1,744	1,707	0,213	0,178	0,168	59,45	56,79	48,62
2	0,798	0,800	0,815	0,883	0,880	0,865	0,203	0,166	0,156	62,08	60,60	54,00
3	0,799	0,799	0,811	0,588	0,588	0,580	0,206	0,164	0,151	61,36	61,36	55,79
4	0,807	0,809	0,813	0,437	0,436	0,433	0,219	0,178	0,154	58,01	57,06	55,26
5	0,821	0,816	0,822	0,343	0,346	0,343	0,244	0,188	0,164	50,21	54,00	49,66

### 3.2 Resultados experimentais e modelos empíricos.

Os resultados obtidos para o enriquecimento, nos estágios (1)-(3) podem ser vistos na figura 1, com os respectivos modelos empíricos ajustados pelas equações (10)-(12), sendo os parâmetros de ajuste obtidos no programa ORIGIN, através de modelos polinomiais de segunda ordem, onde correlacionaram estatisticamente de forma satisfatória.

$$E_1 = 0,59251 - 0,00507 \cdot t + 0,00145 \cdot t^2 \quad (10)$$

$$E_2 = 0,69412 + 0,00352 \cdot t - 0,00005952 \cdot t^2 \quad (11)$$

$$E_3 = 0,82662 - 0,01809 \cdot t + 0,00324 \cdot t^2 \quad (12)$$

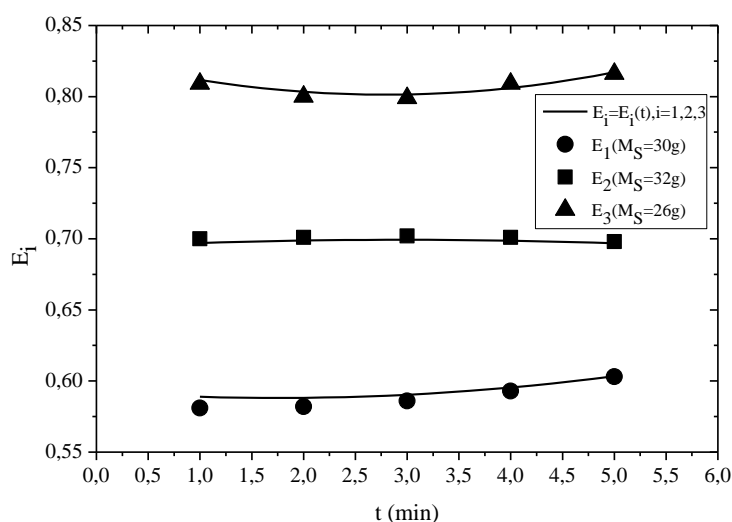


Figura 1. Resultados obtidos para o enriquecimento nos estágios

Para atingir um enriquecimento de 60, 70 e 80% nos estágios 1, 2 e 3, respectivamente, foi realizada uma simulação para obter as variáveis otimizadas, em que foi baseado combinando um menor tempo para uma dada massa de amido, em que no estágio 1 foi  $V_A = V_B = 24$  ml,  $M_S = 30$ g,  $t = 1,8$  min; estágio 2:  $V_A = 21$  ml,  $V_B = 31,5$  ml,  $M_S = 32$ g,  $t = 2,9$  min; e para o estágio 3 foi  $V_A = 10$  ml,  $V_B = 23,5$  ml,  $M_S = 26$ g,  $t = 2,8$  min.

Os resultados obtidos para a produtividade, nos estágios (1)-(3) podem ser vistos na figura 2, com os respectivos modelos empíricos ajustados pelas equações (13)-(15).

$$P_1 = 3,69805 - 1,49972 \cdot t + 0,17355 \cdot t^2 \quad (13)$$

$$P_2 = 4,099256 - 1,66586 \cdot t + 0,1941 \cdot t^2 \quad (14)$$

$$P_3 = 2,599054 - 1,0398.t + 0,11976.t^2 \quad (15)$$

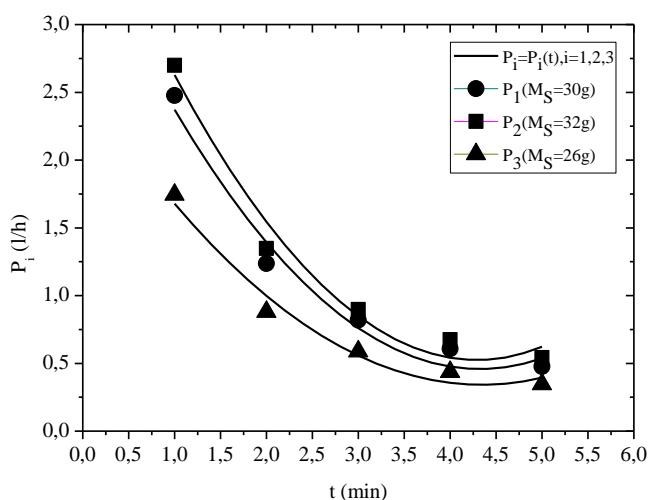


Figura 2. Resultados obtidos para a produtividade nos estágios

Avaliando a produtividade pode se concluir que esta é inversamente proporcional a variável tempo, ou seja, quanto mais tempo gasto para atingir o equilíbrio entre  $M_S$  e  $t$ , menos produto teremos ao final do processo. Nota-se também que a produtividade e o enriquecimento são variáveis de processo antagônicas.

Os resultados obtidos para a capacidade, nos estágios (1)-(3) podem ser vistos na figura 3, com os respectivos modelos empíricos ajustados pelas equações (16)-(18).

$$q_1 = 0,25011 - 0,01865.t + 0,00545.t^2 \quad (16)$$

$$q_2 = 0,220264 + 0,00861.t - 0,00145.t^2 \quad (17)$$

$$q_3 = 0,19412 + 0,02078.t + 0,00457.t^2 \quad (18)$$

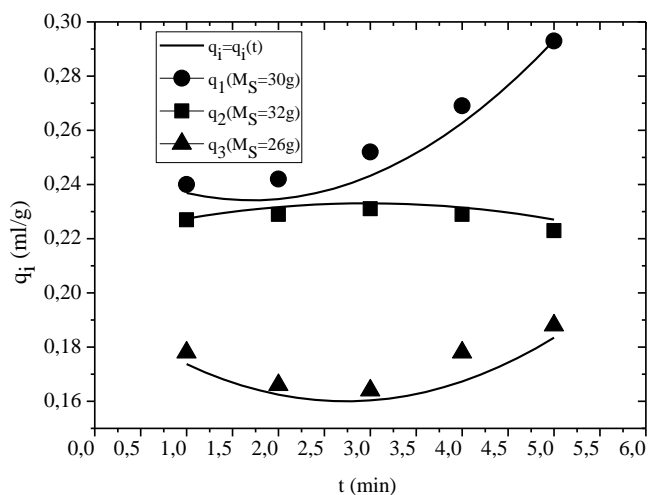


Figura 3. Resultados obtidos para a capacidade nos estágios

A capacidade é o parâmetro que indica o quanto de água o amido foi capaz de adsorver, no qual se pode concluir que no estágio 1 obteve-se uma maior capacidade em relação aos outros estágios, visto que neste estágio há uma quantidade maior de água, e há uma diferença maior entre o primeiro e o terceiro estágio, exatamente por isso, pois o volume de água no primeiro estágio é um pouco mais que o dobro do terceiro estágio.

Os resultados obtidos para a eficiência de energia, nos estágios (1)-(3) podem ser vistos na figura 4, com os respectivos modelos empíricos ajustados pelas equações (19)-(21).

$$e_1 = 0,62979 + 0,0246.t - 0,00692.t^2 \quad (19)$$

$$e_2 = 0,635028 - 0,0138.t + 0,00239.t^2 \quad (20)$$

$$e_3 = 0,48085 + 0,08827.t - 0,01585.t^2 \quad (21)$$

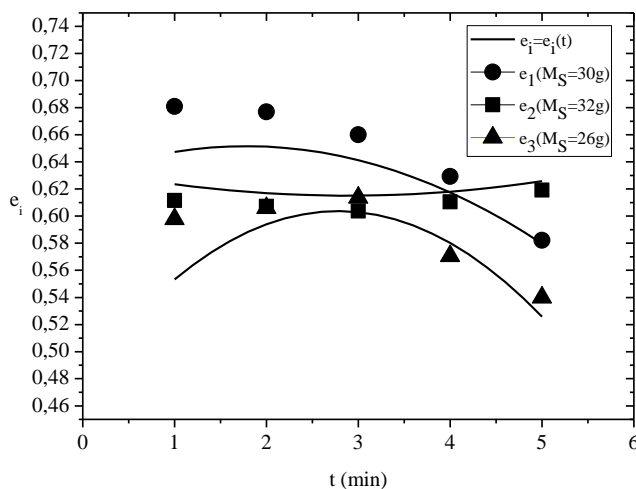


Figura 4. Resultados obtidos para a eficiência de energia nos estágios

Observando as eficiências calculadas, podemos concluir que a energia gasta para um processo de destilação é muito superior do que a energia gasta para secar o amido utilizado na adsorção. Este parâmetro mostra que a opção de adsorção para todos os estágios produzem um menor custo, pois todos os valores foram superiores a 50%.

#### 4. CONCLUSÕES

O estudo mostrou que a massa de amido, tempo e volume de água inicial interferem nas respostas de interesse: enriquecimento, produtividade, capacidade e eficiência energética. Os modelos propostos se ajustaram aos resultados experimentais, e através de simulações, obtiveram-se valores ótimos para o processo, combinando um menor tempo com uma dada massa. Comparando a destilação e a adsorção, pôde-se concluir que a separação etanol-água via adsorção é um meio eficiente, o que mostra uma alternativa viável economicamente.

#### 5. REFERÊNCIAS

- CARMO, M.J.; BARROS, M.L.K. *Estudo do enriquecimento e produtividade no processo de separação etanol-água via adsorção utilizando adsorvente renovável*. In: Congresso Técnico Científico da Engenharia e da Agronomia, 2015.
- CARMO, M. J.; GUBULIN, J.C. *Ethanol-water separation in the PSA process*. Brazilian Journal of Chemical Engineering, v 14, p. 225-231, 1997.
- CARMO, M.J.; BARROS, M.L.K.; SARAIVA, S.H.S. *Ethanol-water adsorption by renewable adsorbent of high selectivity: experimental data and empirical models for enrichment, productivity and energy efficiency at various stages of separation*. In: XI Encontro Brasileiro sobre Adsorção, 2016.