

ESTUDO DA PRODUÇÃO DE ETANOL ANIDRO UTILIZANDO A ADSORÇÃO EM MATÉRIA PRIMA RENOVÁVEL COMPARANDO A EFICIÊNCIA DE ENERGIA COM A DESTILAÇÃO CONVENCIONAL

Marcelo José do Carmo¹; Cibele Sousa¹; Maria Leidiane Kelly Barros¹; Sara Hilda Souza Saraiva²

¹ Universidade Federal do Ceará, Unidade Acadêmica de Engenharia Química – marcelojose.carmo@bol.com.br

² Universidade Federal do Ceará, Unidade Acadêmica de Engenharia de Alimentos – sarahssaraiva@gmail.com

RESUMO

A obtenção de processos que produzam etanol anidro com o menor consumo de energia é fundamental na redução do custo global deste combustível, visto que sua utilização como mistura na gasolina é de suma importância. A partir disso, este trabalho tem por objetivo produzir etanol anidro, através de um processo de adsorção, utilizando um adsorvente de alta seletividade, a fim de obter um processo mais econômico quando comparado a destilação. Tal processo foi estudado na região azeotrópica (90%-100% em volume de etanol) para a separação desta mistura, onde no processo de destilação essa separação requer uma grande quantidade de energia. O processo de adsorção foi dividido em dois estágios (90% - 95% em volume de etanol) e (95% -100% em volume de etanol), destacando-se as seguintes variáveis de processo: massa de amido, volume de água e tempo de adsorção. As respostas de interesse analisadas foram o enriquecimento, a produtividade, a eficiência de energia e a capacidade de adsorção de água pelo amido. A partir dos dados experimentais obtidos, foi possível estimar modelos empíricos para as três variáveis estudadas, possibilitando assim, a obtenção das condições otimizadas do processo. Conclui-se que o processo de adsorção produziu álcool anidro gastando menos energia que a destilação, para as mesmas condições de produtividade em ambos os processos.

Palavras chave: etanol, destilação, energia, renovável.

1. INTRODUÇÃO

O etanol é produzido a partir de fontes permanentemente renováveis, como a cana-de-açúcar, e tem sido uma importante alternativa para combustível em substituição à gasolina, que provém de uma fonte não renovável e contribui para a poluição atmosférica devido à emissão de gases poluentes.

Desde março de 2015, segundo a Portaria nº 75 do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA), toda Gasolina Comum e Aditivada vendida no

Brasil deve conter 27% de etanol anidro e toda Gasolina Premium deve conter 25% deste combustível. Considerando que o etanol que será adicionado à gasolina deve ser desidratado, as pesquisas que visam à otimização dos processos de separação etanol-água possuem grande importância.

O custo energético da separação etanol-água se concentra na etapa do processo de destilação, resultando muitas vezes em um balanço de energia negativo. Acima da composição azeotrópica, o processo de adsorção se destaca como uma alternativa na produção do álcool anidro, propiciando a

capitação e retenção de certas espécies moleculares de um fluído por um tempo finito, quando este é posto em contato com um sólido, permitindo a separação desta solução.

A utilização de adsorventes de origem amilácea vem sendo estudada desde a década de 80, quando Ladisch e Hong [1983] estudaram a separação da água de uma mistura etanol-água, em fase vapor em vários adsorventes e concluíram que o amido de milho possui a maior capacidade de adsorver a água dentre os adsorventes estudados. Em estudos posteriores, Ladisch et al. [1986] investigaram a capacidade de adsorção de água em adsorventes amiláceos através de isotermas de adsorção.

Segundo Carmo e Gubulin [1997], as vantagens da utilização de matéria prima, amilácea, como adsorvente são: custo relativamente baixo, reaproveitamento do material para fermentação e/ou alimentação animal, além de ser um adsorvente atóxico, biodegradável e derivado de fontes renováveis. Carmo et al. [2014] também estudaram a cinética de adsorção em diferentes concentrações de etanol-água e verificaram que nos estágios mais enriquecidos de etanol houve altas taxas de separação desta mistura, levando a conclusão que o amido possui grande capacidade de adsorção de água.

O grânulo de amido natural é essencialmente constituído por amilose e amilopectina associados através de pontes de hidrogênio, que formam áreas cristalinas orientadas radialmente que mantêm a estrutura do grânulo e controlam o comportamento do amido frente à água.

As propriedades adsorventes do amido estão relacionadas com a composição química do mesmo e variam de acordo com a espécie e diversos outros fatores, como proporção de amilose e amilopectina, forma e distribuição das zonas cristalinas.

A capacidade de reter a água no amido é aumentada quando o adsorvente passa por processos térmicos cujo grânulo sofre gelatinização, permitindo assim que o mesmo possa inchar sem desintegrar mecanicamente.

Desta forma, este trabalho tem como objetivo obter um estudo aprofundado da separação da mistura etanol-água em dois estágios.

Estágio 1: enriquecimento do etanol hidratado de concentração inicial 90% em volume.

Estágio 2: produção do etanol anidro a partir do produto enriquecido no primeiro estágio a 95% em volume. Foi utilizado amido como adsorvente e analisou-se os parâmetros: enriquecimento, produtividade, eficiência de energia e capacidade, a fim de comparar com o processo de destilação.

www.conepetro.com.br

(83) 3322.3222

contato@conepetro.com.br

2. METODOLOGIA

Foram utilizados pellets esféricos de amido de mandioca, obtidos comercialmente em pacotes de 500 g.. A caracterização física deste material pode ser encontrada no trabalho de Carmo e Gubulin [2004] e está na tabela 1.

Tabela 1: Parâmetros físicos do amido.

Diâmetro médio (mm)	Massa média (g)
2,19	0,0101
2,60	0,0131
3,09	0,0201
3,68	0,0302

Os experimentos foram conduzidos utilizando processo em batelada, que consiste na adição de uma solução etanol-água, preparada 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 erlenmeyer de 250 ml, durante um tempo pré-definido. No primeiro estágio, $0,9 \leq C_0 < 0,95$, fixou-se a massa em 35 (g), variando o tempo de adsorção t (s) e o volume de água V_A (ml). No segundo estágio, $0,95 \leq C_0 < 1,0$, fixou-se o volume de água em 5 (ml), variando o tempo de adsorção t (s) e a massa de amido (M_s), de acordo com o planejamento estatístico dos experimentos, que considera os valores mínimos, médios e máximos das variáveis estudadas. Após o término de cada experimento, o volume

sobrenadante, V_p (ml), foi recolhido em uma proveta e obteve-se o enriquecimento (E), a produtividade (P), a eficiência de energia (q) e a capacidade (ψ), através das equações (2), (3), (9) e (10), respectivamente.

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

[1]

$$E = \frac{V_B}{V_P}$$

[2]

$$P = \frac{V_p}{tM_s}$$

[3]

$$q_C = P^i [H_V - H_L]$$

[4]

$$P^i = PM_s$$

[5]

$$H_V = EH_{V,B} + (1 - E)H_{V,A}$$

[6]

$$H_L = EH_{L,B} + (1 - E)H_{L,A}$$

[7]



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

[8]

$$q = q_c - q_A$$

[9]

$$\psi = \frac{V_A}{M_S}$$

[10]

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os valores das variáveis para os experimentos estão nas tabelas 2 e 3, que correspondem a produção de álcool hidratado e álcool anidro, respectivamente.

Tabela 2: Resultados estágio $0,9 \leq C_0 < 0,95$

V_A (ml)	t (min)	E (%)	P (l/h)	q (J/s)	ψ (ml/g)
10	5	93,7	0,32	21,8	0,12
10	10	93,5	0,16	13,0	0,11
10	15	94,5	0,11	6,2	0,14
15	5	92,8	0,49	50,7	0,13
15	10	92,9	0,24	23,4	0,14
15	15	93,1	0,16	14,8	0,14
20	5	92,5	0,65	71,7	0,16
20	10	92,7	0,32	33,7	0,16
20	15	92,8	0,22	23,0	0,17

Tabela 3: Resultados estágio $0,95 \leq C_0 < 1,0$

M_S (g)	t (min)	E (%)	P (l/h)	q (J/s)	ψ (ml/g)
25	5	96,9	0,32	21,8	0,08
25	10	97,7	0,16	13,0	0,11

25	15	98,0	0,11	6,2	0,12
30	5	98,2	0,26	50,7	0,11
30	10	98,4	0,13	23,4	0,12
30	15	98,4	0,09	14,8	0,12
35	5	99,2	0,19	71,7	0,12
35	10	99,0	0,10	33,7	0,12
35	15	99,2	0,07	23,0	0,12

3.1 Resultados experimentais e modelos empíricos para o estágio 1.

Os resultados do enriquecimento, produtividade, eficiência e capacidade com os respectivos modelos empíricos ajustados, podem ser visualizadas nas figuras (1)-(4), e nas equações (11)-(22).

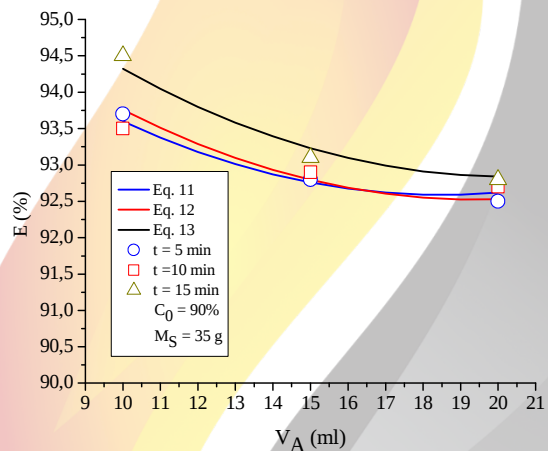


Figura 1: Enriquecimento no estágio 1.

$$E = 97,39 - 0,518 V_A + 0,014 V_A^2$$

[11]

$$E = 97,80 - 0,543 V_A + 0,014 V_A^2$$

[12]



$$E = 114,81 - 0,568V_A + 0,014V_{A^2}$$

[13]

Observa-se na figura 1 que o enriquecimento diminui com o aumento do volume de água e aumenta com o tempo de adsorção. Isso devido à maior presença de água em relação à mesma quantidade de amido. Em relação ao tempo um maior contato entre o adsorbato e o adsorvente favoreceu um aumento da concentração de água no amido, devido a grande quantidade de álcool presente nestes estágios.

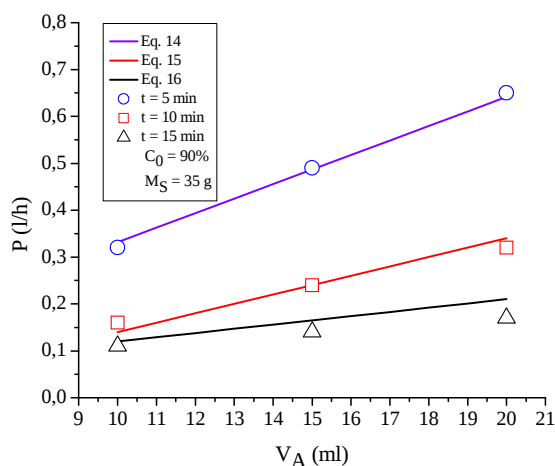


Figura 2: Produtividade no estágio 1

$$P = 0,023 + 0,031V_A$$

[14]

$$P = 0,057 + 0,031V_A$$

[15]

$$P = 0,033 + 0,009V_A$$

[16]

Observa-se na figura 2 que a produtividade cresce com o aumento do volume de água, e decresce com o aumento do tempo. Isso se deve ao fato de que o aumento do volume de água produz soluções menos enriquecidas, o que favorece a produtividade, diferentemente do tempo que é inversamente proporcional.

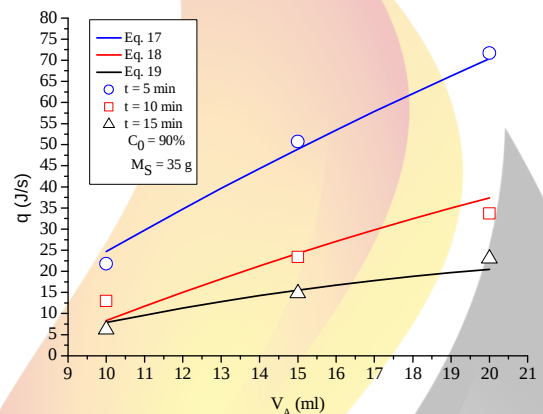


Figura 3: Eficiência de energia no estágio 1.

$$q = -32,12 + 3,24V_A - 0,056V_{A^2}$$

[17]

$$q = -32 + 4,57V_A - 0,056V_{A^2}$$

[18]

$$q = -15,87 + 2,91V_A - 0,056V_{A^2}$$

[19]



Na figura 3 é observado que a eficiência de energia cresce com o aumento do volume de água e decresce com o aumento do tempo. Estes fatos estão relacionados ao aumento da energia de vaporização na destilação, promovendo um aumento da eficiência da adsorção, sendo que o tempo, por sua vez, aumenta a quantidade de água adsorvida e, portanto, maior gasto de energia na secagem.

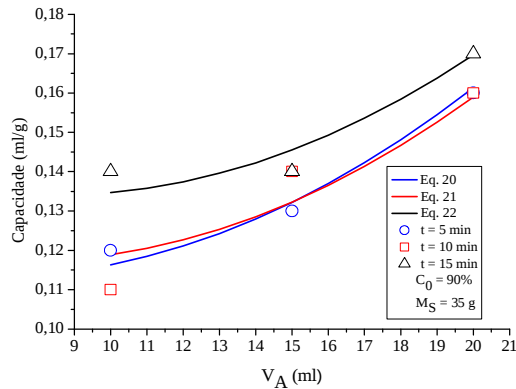


Figura 4: Capacidade no estágio 1.

$$\psi = 0,125 - 5V_A$$

[20]

$$\psi = 0,133 - 0,004V_A$$

[21]

$$\psi = 0,188 - 0,0045V_A$$

[22]

Na figura 4, pode ser visto que a capacidade cresce com o aumento do volume de água e do tempo. Este fato deve-se a uma maior presença de água na mistura que facilita a adsorção até o máximo de sua capacidade, no equilíbrio. O efeito do aumento do tempo tem uma relação similar ao volume de água.

3.2 Resultados experimentais e modelos empíricos para o estágio 2

Os resultados do enriquecimento, produtividade, eficiência e capacidade com os respectivos modelos empíricos ajustados, podem ser visualizadas nas figuras (5)-(8) e nas equações (23)-(34).

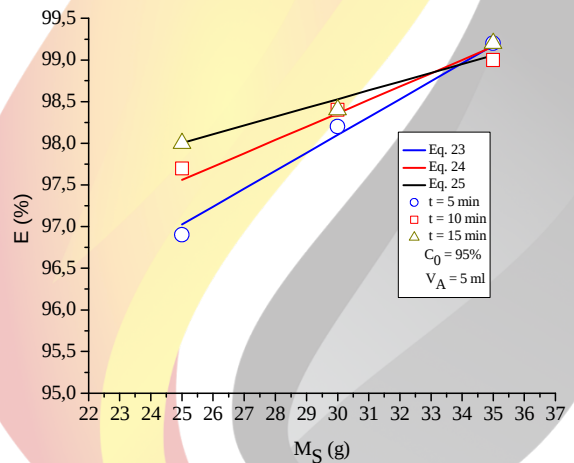


Figura 5. Enriquecimento no estágio 2.

$$E = 91,65 + 0,215M_S$$

[23]

$$E = 93,56 + 0,16 M_s$$

[24]

$$E = 95,38 + 0,105 M_s$$

[25]

Observa-se na figura 5 que o enriquecimento cresce com o aumento da massa e do tempo. Isso ocorre devido às duas variáveis terem um mesmo efeito de aumentar o volume de água adsorvido.

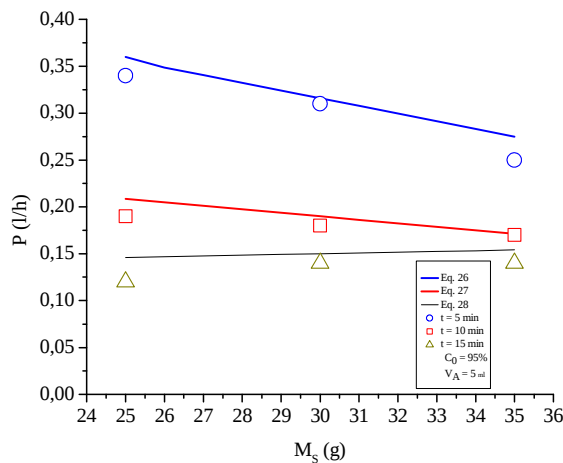


Figura 6: Produtividade no estágio 2.

$$P = 0,562 - 0,0082 M_s$$

[26]

$$P = 0,301 - 0,0037 M_s$$

[27]

$$P = 0,126 + 0,0008 M_s$$

[28]

Observa-se na figura 6 que a produtividade decresce com o aumento da massa e do tempo. Isso ocorreu devido a estas variáveis serem inversamente proporcionais a produtividade.

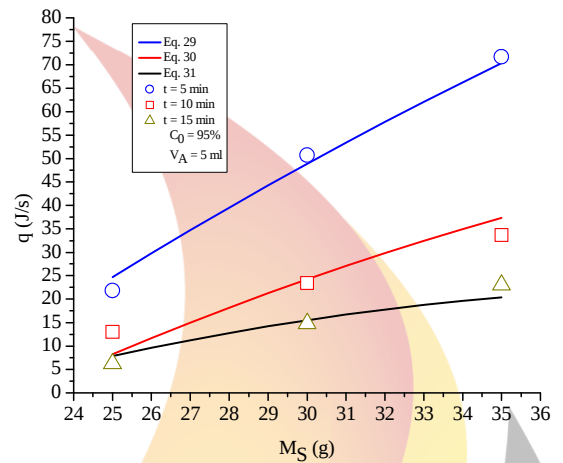


Figura 7: Eficiência de energia no estágio 2.

$$q = -138,45 + 7,925 M_s - 0,056 M_s^2$$

[29]

$$q = -113,5 + 6,27 M_s - 0,056 M_s^2$$

[30]

$$q = -72,55 + 4,615 M_s - 0,056 M_s^2$$

[31]

Na figura 7 foi observado que a eficiência de energia cresce com o aumento da massa e com a diminuição do tempo. O fato de ter mais massa com o mesmo volume de água facilita a secagem do adsorvente,



devido à água estar mais distribuída pela sua superfície. O tempo está relacionado ao aumento da energia de vaporização na secagem do amido, pois aumenta o volume de água adsorvido.

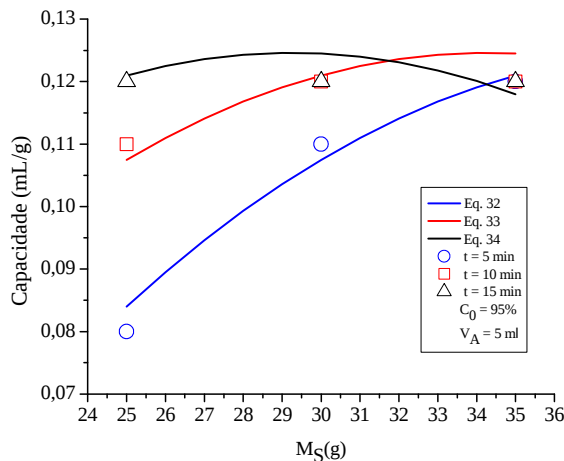


Figura 8: Capacidade no estágio 2.

$$\psi = -0,184 + 0,0157 M_s \quad [32]$$

$$\psi = -0,11 + 0,0137 M_s \quad [33]$$

$$\psi = -0,0465 + 0,0117 M_s \quad [34]$$

Na figura 8, pode ser visto que a capacidade cresce com o aumento do volume de água e do tempo. O motivo do comportamento dessas variáveis segue o

mesmo raciocínio para a capacidade do estágio 1. Atentando-se que neste estágio, para todos os tempos, a capacidade tende ao equilíbrio por que a quantidade de água vai se esgotando.

Analisando os resultados obtidos nos dois estágios e os modelos empíricos ajustados foi possível otimizar as variáveis de processo em cada estágio. Esses valores encontram-se na tabela 4.

Tabela 4: Valores ótimos das variáveis

Estágio	C ₀ (%)	E (%)	M _S (g)	t (min)	V _A (ml)	V _B (ml)
1	90	95,0	35	10	6	54
2	95	99,5	37	10	5	95

4. CONCLUSÕES

Os resultados mostrados confirmam que é possível obter álcool anidro pelo processo de adsorção, gastando menos energia que a destilação, sob as mesmas condições de processo. Pode-se notar também, como as variáveis tempo de adsorção, massa de amido e volume de água influenciam o processo de obtenção do álcool hidratado e anidro.

Os modelos empíricos obtidos correlacionaram de forma satisfatória os dados experimentais, sendo representativo para a obtenção das variáveis em todo o intervalo de concentração. Finalmente, foi

possível chegar a uma combinação das variáveis que permitirá a viabilidade da montagem da planta piloto do processo.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BRASIL, ANP (Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis). O *Etanol Combustível*. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/?pg=57994&m=&t1=&t2=&t3=&t4=&ar=&ps=&cachebust=1367320816237>> .Data de acesso: 22 jun . 2016

CARMO, M.J.; GUBULIN, J.C *Ethanol-water separation in the PSA process*. Brazilian journal of chemical engineering, v. 4, p.217-224, 1997

CARMO, M.J. ADEODATO, M.G. MOREIRA, A.M. PARENTE JR, E.J.S. VIEIRA, R.S. *Kinetic and thermodynamic study on the liquid phase adsorption by starchy materials adsorption in the alcohol-water system*. Adsorption, v. 10, p. 211-218, 2004.

CARMO, M. J. SARAIVA, S. S. *Estudo da Separação Etanol-Água em Amido Peletizado como Alternativa Energética a Destilação Convencional*. XXXIII Encontro

de Iniciação Científica da Universidade Federal do Ceará, 2014.

LADISCH, M.R. et al. *Aqueous mixtures of ethanol*. Biotechnol. Bioeng. 25,304.

LADISCH, M.R. HONG, M.D. *Ethanol Separation by Adsorption*. Bioeng.,Symp. 1983.

