

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
Centro de Ciências Exatas de Tecnologia
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química

Taise Bonfim Martins

**ESTUDO DO DESEMPENHO DE ELIMINADORES DE
NÉVOA NA FERMENTAÇÃO ALCOÓLICA EXTRATIVA**

SÃO CARLOS – SP
2021

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
Centro de Ciências Exatas de Tecnologia
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química

Taise Bonfim Martins

**ESTUDO DO DESEMPENHO DE ELIMINADORES DE
NÉVOA NA FERMENTAÇÃO ALCOÓLICA EXTRATIVA**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de São Carlos como parte dos requisitos necessários para a obtenção do título de Doutor em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Alberto Colli Badino Junior

Coorientador: Prof. Dr. Marcel Otavio Cerri

SÃO CARLOS – SP

2021



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

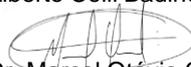
Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química

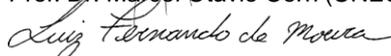
Folha de Aprovação

Defesa de Tese de Doutorado da candidata Taise Bonfim Martins, realizada em 27/08/2021.

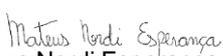
Comissão Julgadora:


Prof. Dr. Alberto Colli Badino Junior (UFSCar)


Prof. Dr. Marcel Otávio Cerri (UNESP)


Prof. Dr. Luiz Fernando de Moura (UFSCar)


Prof. Dr. Kaio César da Silva Rodrigues (UFOB)


Prof. Dr. Mateus Nordi Esperança (IFSP - Capivari)

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

O Relatório de Defesa assinado pelos membros da Comissão Julgadora encontra-se arquivado junto ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química.

AGRADECIMENTOS

Agradeço à Deus por me guiar ao longo desta caminhada.

À minha família, que foi durante todos esses anos minha força e meu maior incentivo. Agradeço aos meus pais por acreditarem em mim e não medirem esforços para que eu conseguisse alcançar meus objetivos.

Ao meu orientador Professor Dr. Alberto Colli Badino Junior pela orientação, ensinamentos, paciência e por todo o apoio ao longo do trabalho.

Ao meu coorientador Professor Dr. Marcel Otavio Cerri pela orientação, sugestões e suporte neste trabalho.

Aos colegas de laboratório, em especial à Mayara, Ivan, Kaio e Mateus por todo apoio, amizade e companheirismo ao longo desses anos.

Às amigas de pós-graduação Caroline, Emanoela, Thalita, Natália, Mariane e Letícia por toda a amizade e por todos os momentos compartilhados nesses anos.

À Universidade Federal de São Carlos e ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química pela oportunidade e estrutura para realização do trabalho.

À Coordenação de Aperfeiçoamento Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo suporte financeiro.

RESUMO

A técnica de remoção de etanol por *stripping* com CO₂ pode ser empregada para reduzir os efeitos inibitórios que o etanol exerce sobre a levedura ao longo da fermentação alcoólica, o que permite a obtenção de maiores produtividades em etanol em relação ao processo convencional. No presente trabalho, foi realizado um estudo da hidrodinâmica e da transferência de massa envolvidas no *stripping* de etanol com CO₂ em diferentes modelos e escalas de reatores pneumáticos, 2,0; 5,0 e 10,0 L. Além disso, foi investigado o potencial de aplicação de eliminadores de névoa a fim de promover uma maior transferência de massa da fase líquida para a fase gasosa, bem como reduzir a ocorrência do arraste mecânico, possibilitando um enriquecimento em etanol da corrente de saída do reator e, conseqüentemente, uma maior eficiência na remoção de etanol. Inicialmente, a remoção de etanol de soluções hidroalcoólicas por arraste gasoso com CO₂ foi estudada em diferentes modelos e escalas de reatores pneumáticos a fim de selecionar a configuração que proporciona uma maior transferência de massa da fase líquida para a fase gasosa. Os resultados mostraram que as três classes de reatores investigados promoveram a remoção de quantidades semelhantes de etanol na faixa de vazão específica de gás avaliada. Com relação à variação da escala, observou-se que embora os três reatores tenham removido quantidades de etanol muito próximas, o biorreator de 10,0 L foi o que promoveu uma menor remoção de água. A seguir, foram conduzidos experimentos de arraste gasoso com CO₂ em solução hidroalcoólica em reator coluna de bolhas de 10,0 L utilizando eliminadores de névoa fabricados a partir de diferentes materiais. Foi possível observar que os eliminadores de névoa foram capazes de promover um arraste termodinâmico mais eficiente, o que resultou na obtenção de maiores valores da constante de remoção (k_E) e do fator de arraste de etanol (F_{AE}) em comparação com os ensaios realizados sem o eliminador de névoa. Por fim, foram conduzidas fermentações extrativas em batelada com e sem a presença do eliminador de névoa no topo do reator. A partir do monitoramento da fase líquida ao longo das fermentações, verificou-se que houve um aumento de produtividade em etanol, mas não em função efeito do eliminador de névoa, mas devido à utilização da técnica de *stripping*. Por outro lado, o monitoramento da fase gasosa revelou que o uso do eliminador de névoa composto por esferas de vidro foi capaz de reduzir o arraste mecânico, o que resultou em menores frações molares de água na saída do reator em comparação com a fermentação extrativa realizada sem o dispositivo. Dessa forma, os eliminadores de névoa atuam no aumento da seletividade em etanol do processo de separação, o que pode reduzir os custos envolvidos nas etapas de recuperação e concentração do etanol removido por arraste gasoso.

Palavras-chave: produção de etanol, fermentação extrativa, arraste gasoso com CO₂, biorreatores pneumáticos, eliminadores de névoa.

ABSTRACT

The ethanol removal by gas stripping with CO₂ offers a potential way to minimize the inhibitory effects of ethanol on yeast cells during the alcoholic fermentation, allowing higher ethanol volumetric productivity compared to the conventional process. In the present study, the hydrodynamics and mass transfer characteristics of ethanol stripping with CO₂ were evaluated for different models and working volumes of pneumatic bioreactors, 2.0, 5.0 and 10.0 L. Furthermore, mist eliminators were investigated in order to increase the liquid-gas mass transfer as well as to decrease the entrainment of the droplets carried along with the gas stream, allowing a higher ethanol enrichment in the vapor phase. Firstly, the ethanol removal from alcoholic solutions by gas stripping was evaluated for a 2.0 L pneumatic bioreactor operated in bubble column (BC), concentric-tube airlift (CTA), and split-cylinder airlift (SCA) configurations in order to determine the model that allows higher mass transfer coefficients. The results showed that the three pneumatic reactor models promoted the removal of similar amounts of ethanol in the range of specific gas flow rate investigated. The same behavior was observed for the three scales, although the 10.0 L bioreactor allowed a decrease in the water removal. Then stripping experiments in alcoholic solutions were performed using a 10.0 L bubble column reactor and different prototypes of mist eliminators. It was observed that the mist eliminators were able to enhance the mass transfer, resulting in higher ethanol removal coefficients (k_E) and ethanol entrainment factors (F_{AE}), compared with the assays carried out without the device. Finally, extractive ethanol fermentations were conducted in a batch mode using the mist eliminator on the top of the reactor. Monitoring the liquid phase during the extractive fermentation showed an increase in ethanol productivity compared to that obtained in the conventional process. This result was due the use of stripping technique along the cultivation, but it was not because of the mist eliminator effect. On the other side, monitoring the vapor phase revealed that the mist eliminator prototype composed by glass spheres decreased the entrainment of the liquid droplets carried along with the gas phase, resulting in lower water content in the gas stream leaving the reactor, compared to that observed in the extractive fermentation performed without the prototype. Therefore, mist eliminators can increase the ethanol selectivity of this separation process, allowing a decrease in the costs concerning the recovery and concentration of the product removed by gas stripping.

Keywords: ethanol production, extractive fermentation, gas stripping with CO₂, pneumatic bioreactors, mist eliminators.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 - Esquema do processo Melle-Boinot.....	22
Figura 2.2 - Reator pneumático coluna de bolhas.....	31
Figura 2.3 - Exemplos de reatores pneumáticos de circulação: a) Reator airlift de circulação interna do tipo cilindros concêntricos, b) Reator airlift de circulação interna do tipo split-cylinder.....	33
Figura 2.4 - Mecanismo de separação nos eliminadores de névoa de malha.....	40
Figura 2.5 - Eliminador de névoa de malha.....	41
Figura 2.6 - Eliminador de névoa de aletas.....	42
Figura 3.1 - Esquema dos modelos de biorreatores pneumáticos: (a) coluna de bolhas (CB); (b) airlift de cilindros concêntricos (ACC); (c) airlift split-cylinder (ASC).....	50
Figura 3.2 - Aparato Experimental: (1) Biorreator, (2) Banho termostático, (3) Cilindro de CO ₂ e (4) Fluxômetro de massa.....	52
Figura 3.3 - Esquema para a determinação da Retenção gasosa global (ϵ_G).....	53
Figura 3.4 - (a) Constante de remoção de etanol (k_E) em função da vazão específica de CO ₂ (ϕ_{CO_2}) para os três modelos de reatores pneumáticos: (●) CB (2,0 L), (▲) ACC (2,0 L), e (■) ASC (2,0 L). (b) Constante de remoção de etanol (k_E) em função de ϕ_{CO_2} para as três escalas de reatores CB: (▼) CB (2,0 L), (◆) CB (5,0 L), e (■) CB (10,0 L).....	56
Figura 3.5 - (a) Retenção gasosa global (ϵ_G) em função da vazão específica de CO ₂ (ϕ_{CO_2}): (●) CB (2,0 L), (▲) ACC (2,0 L), e (■) ASC (2,0 L). (b) Retenção gasosa global (ϵ_G) em função da vazão específica de CO ₂ (ϕ_{CO_2}) para as três escalas de CB: (▼) CB (2,0 L), (◆) CB (5,0 L), e (■) CB (10,0 L).....	58
Figura 3.6 - (a) Diâmetro médio das bolhas (d_B) em função da vazão específica de CO ₂ (ϕ_{CO_2}): (●) CB (2,0 L), (▲) ACC (2,0 L), e (■) ASC (2,0 L). (b) Diâmetro médio das bolhas (d_B) em função da ϕ_{CO_2} para as três escalas de CB: (▼) CB (2,0 L), (◆) CB (5,0 L), e (■) CB (10,0 L).....	61
Figura 3.7 - Imagens de bolhas de CO ₂ em solução alcoólica com concentração 80 g.L ⁻¹ (10% v.v ⁻¹) nos reatores coluna de bolhas de 5,0 L (a) e (b) 10,0 L, operados a 0,5 vvm.....	62
Figura 3.8 - (a) Fator de concentração em etanol (F_{CE}) em função da vazão específica de CO ₂ (ϕ_{CO_2}): (●) CB (2,0 L), (▲) ACC (2,0 L), e (■) ASC (2,0 L). (B) Fator de concentração em etanol (F_{CE}) em função de ϕ_{CO_2} para as três escalas de CB: (▼) CB (2,0 L), (◆) CB (5,0 L), e (■) CB (10,0 L).....	64
Figura 3.9 - Comparação entre número de Sherwood experimental (Sh_{exp}) e calculado (Sh_{calc}) para as três escalas de reatores CB: (▼) CB (2,0 L), (◆) CB (5,0 L), e (■) CB (10,0 L).....	68
Figura 4.1 - Princípio de funcionamento dos eliminadores de névoa.....	73
Figura 4.2 - Desenho ilustrativo do aparato experimental utilizado nas fermentações alcoólicas.....	75
Figura 4.3 - Ângulo de contato entre uma solução alcoólica 10 % (v/v) e a superfície sólida de uma placa de: (a) políácido láctico (PLA) e (b) de aço inoxidável.....	82
Figura 4.4 - Aumento percentual da constante de remoção de etanol (k_E) e do fator de concentração em etanol (F_{CE}) em função do volume de solução em ensaios conduzidos utilizando o eliminador de névoa de aço inoxidável e mantendo-se a velocidade superficial do gás constante.....	89

- Figura 4.5** - Aumento percentual da constante de remoção de etanol (k_E) e do fator de concentração em etanol (F_{CE}) em função da vazão específica de CO_2 (ϕ_{CO_2}) em ensaios conduzidos em um volume de solução de 10,0 L, utilizando o eliminador de névoa de aço inoxidável. 91
- Figura 4.6** - Gráfico comparativo entre os valores simulados (—) e experimentais de C_X (■), C_S (♦) e C_E (●) para a fermentação convencional em batelada. 94
- Figura 4.7** - Gráfico comparativo entre os valores simulados (—) e experimentais de C_X (■), C_S (♦) e C_E (●) para a fermentação extrativa conduzida sem o eliminador de névoa (FE1) em reator coluna de bolhas de 2,0 L de volume útil, utilizando uma vazão específica de CO_2 de 2,0 vvm. 95
- Figura 4.8** - Gráfico comparativo entre os valores simulados (—) e experimentais de C_X (■), C_S (♦) e C_E (●) para a fermentação extrativa conduzida com o eliminador de névoa de PLA (FE2) em reator coluna de bolhas com volume útil de 2,0 L, utilizando uma vazão específica de CO_2 de 2,0 vvm. 96
- Figura 5.1** - Aparato experimental utilizado nos ensaios de stripping de etanol com CO_2 com monitoramento da fase gasosa: (1) Biorreator, (2) Banho termostático, (3) Cilindro de CO_2 , (4) Fluxômetro de massa, (5) Célula de gás, (6) Espectrômetro, e (7) Computador para aquisição de dados. 105
- Figura 5.2** - Correntes envolvidas no processo de condensação hipotética da corrente de vapor que sai do biorreator no processo de stripping de etanol por CO_2 111
- Figura 5.3** - Imagem da bancada de trabalho empregada nos experimentos de fermentação em batelada conduzidas no reator coluna de bolhas com volume útil de 10,0 L. 113
- Figura 5.4** - Constante de remoção de etanol (k_E) em função da vazão específica de alimentação de CO_2 (ϕ_{CO_2}) para os diferentes volumes de solução estudados. 116
- Figura 5.5** - Seletividade (F_{AE}/F_{AW}) em função da vazão específica de alimentação de CO_2 (ϕ_{CO_2}) para os diferentes volumes de solução estudados. 118
- Figura 5.6** - Comparação entre número de Sherwood experimental (Sh_{exp}) e calculado (Sh_{calc}) para os quatro volumes de solução avaliados em reator coluna de bolhas. 120
- Figura 5.7** - Frações molares de etanol na fase gasosa (y_E) ao longo do tempo para as vazões específicas de (a) 2,0 vvm e (b) 4,0 vvm nos ensaios de stripping de etanol por CO_2 , utilizando (▼) 2,5 L, (♦) 5,0 L, (●) 7,5 L e (■) 10,0 L de solução hidroalcoólica. 121
- Figura 5.8** - Frações molares de água na fase gasosa (y_W), ao longo do tempo para as vazões específicas de (a) 2,0 vvm e (b) 4,0 vvm nos ensaios de *stripping* de etanol por CO_2 , utilizando (▼) 2,5 L, (♦) 5,0 L, (●) 7,5 L e (■) 10,0 L de solução hidroalcoólica. 123
- Figura 5.9** - Enriquecimento de etanol no condensado calculado para as vazões específicas de (a) 2,0 vvm e (b) 4,0 vvm nos ensaios de *stripping* de etanol por CO_2 , utilizando (▼) 2,5 L, (♦) 5,0 L, (●) 7,5 L e (■) 10,0 L de solução hidroalcoólica. 125
- Figura 5.10** - Erro percentual médio referente às frações molares de etanol e água estimadas pelo balanço de massa, em comparação com a composição da fase da gasosa obtida experimentalmente: (a) para um volume de solução de 2,5 L em diferentes vazões específicas de CO_2 , (b) para ϕ_{CO_2} de 2,0 vvm em diferentes volumes de solução. 129
- Figura 5.11** - Frações molares de (a) etanol (y_E) e (b) água (y_W) obtidas a partir do monitoramento da fase gasosa por FT-MIR nos ensaios de *stripping* de etanol por CO_2 conduzidos sem o eliminador de névoa (●), com o eliminador de névoa de aço inoxidável (●) e com o eliminador de névoa composto por esferas de vidro (●), utilizando o reator de 10,0 L e uma vazão específica de gás de 2,0 vvm. As linhas pontilhadas representam o RMSECV (raiz quadrada do erro médio de validação cruzada). 131

- Figura 5.12** - Enriquecimento de etanol no condensado em relação à concentração presente no reator nos ensaios de *stripping* de etanol por CO₂ conduzidos sem o eliminador de névoa (●), com o eliminador de névoa de aço inoxidável (●) e com o eliminador de névoa composto por esferas de vidro (●), utilizando o reator de 10,0 L e uma vazão específica de gás de 2,0 vvm. 133
- Figura 5.13** - Frações molares de (a) etanol (y_E) e (b) água (y_W) na corrente de saída do reator nos ensaios de *stripping* de etanol com CO₂ em solução de 10 L a 2,0 vvm conduzidos nos três modelos de reatores pneumáticos: (●) CB, (▲) ACC, e (■) ASC. As linhas pontilhadas representam o RMSECV (raiz quadrada do erro médio de validação cruzada). 135
- Figura 5.14** - Frações molares de (a) etanol (y_E) e (b) água (y_W) na corrente de saída do reator nos ensaios de *stripping* de etanol com CO₂ em solução de 10 L a 4,0 vvm conduzidos nos três modelos de reatores pneumáticos: (●) CB, (▲) ACC, e (■) ASC. As linhas pontilhadas representam o RMSECV (raiz quadrada do erro médio de validação cruzada). 136
- Figura 5.15** - Gráfico comparativo entre os valores simulados (—) e experimentais de C_X (■), C_S (◆) e C_E (●) para a fermentação convencional em batelada realizada em reator coluna de bolhas, com volume útil de 10,0 L. 138
- Figura 5.16** - Gráfico comparativo entre os valores simulados (—) e experimentais de C_X (■), C_S (◆) e C_E (●) na fermentação extrativa conduzida sem eliminador de névoa (FE1) em reator coluna de bolhas com 10,0 L de meio de cultivo, utilizando vazão específica de CO₂ de 2,0 vvm e valores de k_E e k_W determinados a partir do monitoramento da fase líquida. 140
- Figura 5.17** - Gráfico comparativo entre os valores simulados (—) e experimentais de C_X (■), C_S (◆) e C_E (●) na fermentação extrativa conduzida com eliminador de névoa de esferas de vidro (FE2) em reator coluna de bolhas de 10,0 L de meio de cultivo, utilizando uma vazão específica de CO₂ de 2,0 vvm e valores de k_E e k_W determinados a partir do monitoramento da fase líquida. 140
- Figura 5.18** - Gráfico comparativo entre os valores simulados (—) e experimentais de C_X (■), C_S (◆) e C_E (●) para a fermentação extrativa conduzida sem o eliminador de névoa em reator coluna de bolhas com volume útil de 10,0 L, utilizando 2,5 L de meio de cultivo (FE3) e uma vazão específica de CO₂ de 2,0 vvm e os valores de k_E e k_W determinados a partir do monitoramento da fase líquida. 141
- Figura 5.19** - Frações molares de (a) etanol (y_E) e (b) água (y_W) determinadas ao longo das fermentações extrativas em reator de 10,0 L com vazão específica de CO₂ de 2,0 vvm conduzidas sem eliminador de névoa (●) e com eliminador de névoa composto por esferas de vidro (●). As linhas pontilhadas representam o RMSECV (raiz quadrada do erro médio de validação cruzada). 143
- Figura 5.20** - Gráfico comparativo entre os valores simulados (—) e experimentais de C_X (■), C_S (◆) e C_E (●) na fermentação extrativa conduzida sem eliminador de névoa (FE1) em reator coluna de bolhas com volume de meio de cultivo de 10,0 L à vazão específica de CO₂ de 2,0 vvm e os valores de k_E e k_W determinados a partir do monitoramento da fase gasosa. 147
- Figura 5.21** - Gráfico comparativo entre os valores simulados (—) e experimentais de C_X (■), C_S (◆) e C_E (●) na fermentação extrativa conduzida com o eliminador de névoa de esferas de vidro (FE2) em reator coluna de bolhas com volume de meio de cultivo de 10,0 L, utilizando uma vazão específica de CO₂ de 2,0 vvm e os valores de k_E e k_W determinados a partir do monitoramento da fase gasosa. 148
- Figura 5.22** - Gráfico comparativo entre os valores simulados (—) e experimentais de C_X (■), C_S (◆) e C_E (●) na fermentação extrativa conduzida sem o eliminador de névoa em reator coluna de bolhas com volume útil de 10,0 L, utilizando 2,5 L de meio de cultivo (FE3) e uma vazão

específica de CO₂ de 2,0 vvm e os valores de k_E e k_W determinados a partir do monitoramento da fase gasosa..... 148

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 - Dimensões dos reatores pneumáticos utilizados nos experimentos.	51
Tabela 4.1 - Composição do meio de cultura empregado nas fermentações.....	76
Tabela 4.2 - Parâmetros de desempenho obtidos nos ensaios de stripping de etanol com CO ₂ conduzidos sem e com a tampa do reator em um volume de 2,0 L, utilizando uma vazão específica de gás de 2,0 vvm.....	81
Tabela 4.3 - Parâmetros de desempenho obtidos para os eliminadores de névoa de aço inoxidável e PLA de diferentes espessuras, em ensaios de stripping de etanol por CO ₂ conduzidos em reator coluna de bolhas de 10,0 L, utilizando vazões específicas de 1,0 e 2,0 vvm.	84
Tabela 4.4 - Desempenho do eliminador de névoa de PLA com 20 mm de espessura no stripping de etanol por CO ₂ utilizando diferentes velocidades superficiais de gás e uma vazão específica de 2,0 vvm em reator coluna de bolhas de 2,0 e 10,0 L.....	87
Tabela 4.5 - Valores estimados dos parâmetros cinéticos da fermentação convencional em batelada.	93
Tabela 4.6 - Principais resultados das fermentações extrativas em batelada realizadas sem o eliminador de névoa (FE1) e com o eliminador de névoa de PLA (FE2) e da fermentação convencional (FC).....	94
Tabela 5.1 - Dimensões dos reatores pneumáticos utilizados nos experimentos.	106
Tabela 5.2 - Eficiência de remoção de etanol (E_{RE}) e eficiência de remoção de água (E_{RW}) para os volumes de solução de 2,5 e 10,0 L, utilizando uma vazão específica de CO ₂ de 2,0 vvm.	127
Tabela 5.3 - Frações molares de etanol (y_E) e água (y_W) na corrente gasosa de saída do reator determinadas pelo FT-MIR, e frações molares de etanol ($y_{E,eq}$) e água ($y_{W,eq}$) no equilíbrio, para os volumes de solução de 2,5 e 10,0 L, utilizando uma vazão específica de CO ₂ de 4,0 vvm.	128
Tabela 5.4 - Valores estimados dos parâmetros cinéticos da fermentação convencional em batelada.	138
Tabela 5.5 - Principais resultados das fermentações convencional (FC) extrativas em batelada realizadas sem eliminador de névoa em reator de 10,0 L de meio de cultivo (FE1), com o eliminador de névoa de esferas de vidro e 10,0 L de meio de cultivo (FE2) e conduzida com 2,5 L de meio de cultivo sem o eliminador de névoa (FE3).	139
Tabela 5.6 - Frações molares de etanol (y_E) e água (y_W) na saída do reator e frações molares de etanol ($y_{E,eq}$) e água ($y_{W,eq}$) no equilíbrio durante as fermentações extrativas conduzidas com e sem o eliminador de névoa (esferas de vidro) em reator coluna de bolhas com 10,0 L de meio de cultivo operado a 2,0 vvm.	144
Tabela 5.7 - Frações molares de etanol (y_E) e água (y_W) na saída do reator e frações molares de etanol ($y_{E,eq}$) e água ($y_{W,eq}$) no equilíbrio durante a fermentação extrativa conduzidas em reator coluna de bolhas com volume útil de 10,0 L, utilizando 2,5 L de meio de cultivo e uma vazão específica de CO ₂ de 2,0 vvm.	145
Tabela 5.8 - Valores da constante de remoção de etanol (k_E) e da constante de remoção de água (k_W) obtidos a partir do monitoramento da fase líquida nos ensaios de stripping e através do monitoramento da fase gasosa durante as fermentações extrativas.....	146
Tabela 5.9 - Valores da constante de remoção de etanol (k_E) e da constante de remoção de água (k_W) obtidos a partir do monitoramento da fase líquida e da fase gasosa nos ensaios de stripping de etanol conduzidos em solução hidroalcoólica.	149

SUMÁRIO

RESUMO	V
ABSTRACT	VI
LISTA DE FIGURAS	VII
LISTA DE TABELAS.....	XI
Capítulo 1 : Introdução e Objetivos	15
1.1 Introdução	15
1.2 Objetivo e Estrutura da Tese	19
Capítulo 2 : Revisão Bibliográfica	21
2.1 Produção de etanol no Brasil.....	21
2.2 Fatores que afetam a fermentação alcoólica.....	22
2.2.1 Etanol	23
2.2.2 Substrato.....	24
2.2.3 pH.....	24
2.2.4 Temperatura	25
2.2.5 Contaminação bacteriana	25
2.3 Modelos cinéticos para a fermentação alcoólica.....	26
2.4 Fermentação extrativa	27
2.5 Biorreatores pneumáticos.....	29
2.5.1 Modelos de biorreatores pneumáticos.....	30
2.6 Arraste mecânico.....	36
2.7 Eliminadores de névoa	39
2.8 Equilíbrio líquido-vapor.....	43
Capítulo 3 : Estudo da hidrodinâmica e da transferência de massa envolvidas no processo de <i>stripping</i> de etanol por CO₂ em diferentes modelos de reatores pneumáticos	47
3.1 Introdução	47
3.2 Estado da arte	47
3.3 Materiais e Métodos.....	50
3.3.1 Reatores.....	50
3.3.2 Procedimento Experimental	51
3.3.5 Retenção gasosa global (ϵ_G).....	53
3.3.6 Diâmetro médio de bolha (d_B).....	54
3.3.7 Fator de concentração (F_{CE})	54
3.4 Resultados e Discussão	55
3.4.1 Constante de remoção de etanol (k_E).....	55
3.4.2 Retenção gasosa global (ϵ_G).....	57

3.4.3 Diâmetro médio das bolhas (d_B).....	60
3.4.4 Enriquecimento em etanol.....	63
3.4.5 Correlação para a constante de remoção de etanol.....	66
3.5 Conclusões	68
Capítulo 4 : Estudo do desempenho de eliminadores de névoa na fermentação alcoólica extrativa	70
4.1 Introdução	70
4.2 Estado da arte	70
4.3 Materiais e métodos	72
4.3.1 Aparato e procedimento experimental	72
4.3.2 Molhabilidade dos eliminadores de névoa	74
4.3.3 Parâmetros de desempenho	74
4.3.5 Fermentações alcoólicas convencional e extrativa.....	75
4.4 Resultados e discussão	81
4.4.1 O efeito da tampa do reator na remoção de etanol por <i>stripping</i> com CO_2	81
4.4.2 Molhabilidade dos eliminadores de névoa	82
4.4.3 Avaliação do desempenho de eliminadores de névoa no <i>stripping</i> de etanol por CO_2	83
4.4.4 Efeito da velocidade superficial do gás e do volume do reator no desempenho de eliminadores de névoa.....	87
4.4.5 Eficiência do eliminador de névoa em diferentes volumes de solução	88
4.4.6 Eficiência do eliminador de névoa em diferentes vazões específicas de gás	90
4.4.8 Fermentação extrativa em batelada	94
4.5 Conclusões	97
Capítulo 5 : Avaliação da composição do gás no processo de <i>stripping</i> de etanol por CO_2 utilizando espectroscopia de infravermelho médio por transformada de Fourier.....	99
5.1 Introdução	99
5.2 Estado da arte	101
5.3 Materiais e métodos	102
5.3.1 Monitoramento da fase gasosa nos ensaios de <i>stripping</i>	102
5.3.2 Análise e processamento dos dados obtidos por espectroscopia FT-MIR	103
5.3.3 Aparato e Procedimento experimental	104
5.3.4 Modelagem do processo de <i>stripping</i> de etanol	106
5.3.5 Parâmetros de desempenho do processo de <i>stripping</i> de etanol.....	106
5.3.6 Equilíbrio líquido-vapor para o sistema bifásico etanol-água- CO_2	107
5.3.7 Cálculo da composição da corrente de saída do reator	109
5.3.8 Estimativa das constantes de remoção de etanol (k_E) e de água (k_W) a partir da composição de saída do reator	110

5.3.9 Enriquecimento de etanol no condensado	111
5.4 Resultados e discussão	115
5.4.1 Avaliação da constante de remoção de etanol em diferentes volumes de solução e vazões específicas de gás	115
5.4.2 Composição da fase gasosa em diferentes condições operacionais	120
5.4.3 Composição da fase gasosa em relação à composição de equilíbrio.....	125
5.4.4 Estudo da capacidade do modelo de prever a composição da fase gasosa.....	128
5.4.5 Monitoramento da fase gasosa nos ensaios conduzidos com os eliminadores de névoa	130
5.4.6 Monitoramento da fase gasosa nos ensaios de <i>stripping</i> realizados em diferentes modelos de reatores pneumáticos.....	133
5.4.7 Fermentação alcoólica convencional em batelada – Ajuste do modelo cinético e estimativa dos parâmetros	137
5.4.8 Fermentação extrativa em batelada	138
5.4.9 Monitoramento da fase gasosa nas fermentações alcoólicas extrativas	142
5.5 Conclusões	151
Capítulo 6 : Considerações finais e sugestões para trabalhos futuros.....	152
Referências Bibliográficas	155

Capítulo 1 : Introdução e Objetivos

1.1 Introdução

Em 2018, o setor de transportes foi responsável por 29% do consumo mundial de energia e se apresenta ainda muito dependente dos combustíveis fósseis, especialmente dos combustíveis líquidos à base de petróleo (International Agency Energy IEA, 2020). Nesse mesmo ano, 91,7% da demanda de energia do setor de transportes foi suprida por derivados do petróleo, o que resultou no consumo de 65,2% de todo o petróleo ofertado no mercado mundial. Diante disso, fica evidente a contribuição significativa do setor de transportes nas emissões globais de dióxido de carbono (CO₂) e, conforme reportado pela Agência Internacional de Energia (International Agency Energy IEA, 2020), foi responsável por 24,6% das emissões mundiais de CO₂ em 2018, sendo observado um aumento anual de 2,53% nas emissões de 2014 a 2018.

Nesse cenário, os biocombustíveis aparecem como uma solução alternativa a fim de suprir parte da demanda energética do setor de transportes, resultando em uma menor dependência em relação aos combustíveis fósseis e contribuindo para a redução das emissões de gases do efeito estufa. Para Ebadian et al., (2020), os biocombustíveis têm provado ser uma das formas mais bem sucedidas de descarbonizar o setor de transportes, com a produção mundial apresentando um crescimento de quase 80% nos últimos 10 anos, passando de 53,2 milhões de toneladas equivalentes de petróleo¹ (Mtep) em 2009 para 95,5 Mtep em 2019 (BP, 2020). Ainda conforme o relatório anual da petroleira britânica BP, a produção mundial de etanol em 2019 foi de 59,3 milhões de toneladas equivalentes de petróleo, sendo que o Brasil foi responsável por 24,1% desse total.

O etanol é o biocombustível mais consumido no mundo e tem despertado grande interesse nas últimas décadas, já que se trata de um combustível renovável, sustentável e menos poluente quando comparado aos derivados do petróleo (SUN et al., 2017; WHEALS et al., 1999). De acordo com a Conab (2021), a produção total de etanol proveniente de cana-de-açúcar e de milho na safra brasileira de 2020/2021 foi de 32,8 bilhões de litros, sendo que 10,3 bilhões corresponderam a etanol anidro e 22,5 bilhões de litros a etanol hidratado. O Brasil é o maior exportador mundial de etanol e, atualmente, detém o processo mais competitivo e mais viável economicamente, com um

¹A tonelada equivalente de petróleo (tep) é definida como o calor libertado na combustão de uma tonelada de petróleo cru, aproximadamente 42 Gigajoules.

custo de produção de US\$ 0,3396/L de etanol produzido (BASSO; BASSO; ROCHA, 2011; DE OLIVEIRA et al., 2020; TEIXEIRA et al., 2009).

A produção brasileira de etanol tem como matéria-prima principal a cana-de-açúcar, sendo o processo normalmente conduzido de forma descontínua alimentada e com reciclo da levedura, o que resulta em uma alta densidade celular na dorna de fermentação (GODOY et al., 2008; SONEGO et al., 2016). Essa estratégia permite a obtenção de altos rendimentos, uma vez que mais açúcar é convertido em etanol, ao invés de ser desviado para a multiplicação das leveduras (LOPES et al., 2016).

Embora bem estabelecido, o processo de produção de etanol nas destilarias brasileiras apresenta algumas limitações, dentre as quais pode-se destacar o efeito inibidor que o próprio produto de interesse exerce sobre a levedura (MAIORELLA; BLANCH; WILKE, 1983). O acúmulo de etanol em concentrações acima de 40 g.L⁻¹ no caldo fermentativo pode comprometer a viabilidade celular, resultando em uma menor produtividade em etanol (AIBA; SHODA; NAGATANI, 1968). Consequentemente, baixas concentrações de etanol são obtidas no vinho final, o que contribui para um alto consumo de vapor na etapa de destilação (2,2-2,8 kg_{vapor}. kg_{etanol}⁻¹) e para a produção de grandes volumes de vinhaça (10-15 L_{vinhaça}.L_{etanol}⁻¹) (MOHANA; ACHARYA; MADAMWAR, 2009; SILVA et al., 2015). Dessa forma, é necessário iniciar a fermentação com um caldo relativamente diluído em açúcar a fim de que o substrato seja completamente convertido em um tempo razoável (TAYLOR et al., 1995).

A fim de contornar esse efeito inibidor, unidades integradas de fermentação e separação têm sido apontadas como uma solução potencial (CINELLI; FREIRE; KRONEMBERGER, 2019). Nesse sentido, diversas técnicas de separação têm sido exploradas no intuito de remover o etanol do sistema, com destaque para a operação de *stripping* ou arraste gasoso utilizando o dióxido de carbono (CO₂), uma vez que se trata de uma técnica relativamente simples, capaz de remover os componentes voláteis de forma seletiva, especialmente sobre condições brandas de temperatura e pressão (SONEGO et al., 2016). Além disso, a operação em questão possibilita a utilização de um caldo mais concentrado em açúcar, não remove os nutrientes do caldo de cultivo, bem como permite a utilização do próprio CO₂ produzido na fermentação (SONEGO et al., 2014, 2016). A remoção do composto inibidor diretamente do caldo de cultivo permite que a conversão do substrato ocorra em um menor intervalo de tempo, resultando em uma maior produtividade volumétrica em etanol.

Diversos trabalhos encontrados na literatura têm avaliado o processo de remoção de etanol por *stripping* com CO₂ em reatores pneumáticos do tipo coluna de bolhas, utilizando diferentes condições de temperatura, concentração inicial de etanol na solução e vazão específica de gás (RODRIGUES et al., 2018; SILVA et al., 2015; SONEGO et al., 2014, 2016). No entanto, existem poucos estudos que abordaram o emprego de reatores pneumáticos *airlift* no processo de remoção de etanol por arraste gasoso, no qual a transferência de massa ocorre da fase líquida para a fase gasosa. O desempenho dessa classe de biorreatores é normalmente avaliado em sistemas aeróbios, em que o transporte de massa ocorre no sentido gás-líquido. Quando comparados ao modelo coluna de bolhas, os reatores *airlift* merecem destaque e se apresentam como uma alternativa interessante, o que está relacionado principalmente à sua elevada capacidade de mistura e de transferência de oxigênio (expressa pelo coeficiente volumétrico de transferência de oxigênio – k_{La}) (CHISTI, 1989; ESPERANÇA, 2018). Esses biorreatores proporcionam um escoamento cíclico do fluido, o que promove mudanças significativas na hidrodinâmica e na transferência de massa. Dessa forma, os reatores *airlift* apresentam potencial de aplicação no *stripping* de etanol com CO₂, já que são capazes de promover uma transferência de massa mais eficiente, o que pode contribuir para um melhor desempenho do processo.

A retirada do etanol do meio através do borbulhamento de CO₂ na base do reator pode ocorrer através de dois mecanismos independentes. No primeiro, denominado arraste mecânico, a remoção do etanol do meio ocorre na forma líquida, ou seja, gotículas de solução hidroalcoólica são lançadas a partir da superfície e acabam sendo carregadas pela fase gasosa para fora do reator. O segundo mecanismo, denominado arraste termodinâmico, envolve a retirada do etanol na forma de vapor, sendo limitado pela saturação da fase gasosa (equilíbrio). Com a passagem da corrente gasosa através da fase líquida, os componentes voláteis do meio, o que inclui etanol e água, são capazes de extrair energia da própria solução para vaporizarem. No entanto, a transferência de massa para a fase gasosa ocorre apenas durante o tempo de residência das bolhas ascendentes na coluna de líquido.

Dessa forma, a remoção de etanol do meio através do arraste mecânico acaba diluindo a corrente de saída do fermentador, uma vez que as gotículas de líquido arrastadas apresentam a mesma composição do caldo fermentativo rico em água. Por outro lado, quando o etanol é removido por meio do arraste termodinâmico, a corrente gasosa apresenta uma composição mais rica em etanol quando comparada àquela

verificada na solução presente no reator. Uma corrente de saída mais concentrada em etanol implica em uma menor quantidade de energia necessária para a recuperação e concentração do produto removido até as especificações necessárias.

De maneira geral, o arraste mecânico é um fenômeno característico de sistemas nos quais líquidos e gases encontram-se em movimento relativo, sendo sua ocorrência associada principalmente à vazão de gás no sistema (ZHANG; CHEN; ZHOU, 2012). Entretanto, em muitas operações industriais é essencial que essas gotículas arrastadas sejam removidas da corrente gasosa, de forma a proteger equipamentos à jusante de líquidos corrosivos ou incrustações, garantir a pureza do produto ou até mesmo auxiliar no controle das emissões atmosféricas (AL-DUGHAIHER; IBRAHIM; AL-MASRY, 2010). Nesse caso, é necessário a utilização de dispositivos conhecidos como eliminadores de névoa, os quais são projetados para reter as pequenas gotículas de líquido arrastadas e transportadas pela corrente gasosa ascendente. Esses anteparos funcionam como um obstáculo para a fase líquida, mas não impedem o escoamento da fase gasosa que, ao passar ao redor dos fios do eliminador de névoa, tem suas linhas de escoamento desviadas (EL-DESSOUKY et al., 2000).

O principal mecanismo de separação das gotículas nos eliminadores de névoa é chamado de impacto inercial. A corrente de gás ascendente é capaz de se mover livremente através da malha do dispositivo. Por outro lado, a inércia das gotículas permite que elas permaneçam em sua trajetória, atingindo a superfície do eliminador de névoa, onde são capturadas. Em seguida, ocorre o fenômeno de coalescência dessas gotículas, formando gotas maiores que devido à ação da gravidade são drenadas de volta para a solução (EL-DESSOUKY et al., 2000).

Estudos anteriores avaliaram o potencial de aplicação dos eliminadores de névoa no controle do arraste mecânico, utilizando diversas condições operacionais e parâmetros de projeto (AL-DUGHAIHER; IBRAHIM; AL-MASRY, 2011, 2010; NARIMANI; SHAHMOSEINI, 2011; XU; YANG; ZHANG, 2017). No entanto, não existem trabalhos disponíveis na literatura que investigaram o uso dos eliminadores de névoa como dispositivos de contato, capazes de criar novas interfaces para o transporte de massa, possibilitando um arraste termodinâmico mais eficiente. Assim, o processo de remoção de etanol pode ocorrer fora da coluna de líquido através do contato da fase gasosa ascendente tanto com o filme líquido retido na superfície do eliminador de névoa quanto com as gotículas que são drenadas de volta para a solução.

No presente trabalho foi realizado um estudo da hidrodinâmica e da transferência de massa envolvidas no *stripping* de etanol por CO₂ em diferentes modelos e escalas de reatores pneumáticos. Uma melhor compreensão de tais aspectos é essencial para selecionar o modelo de reator mais adequado e posteriormente implementar o design, operação, otimização e aumento de escala do processo. Além disso, foi investigado o potencial de aplicação de eliminadores de névoa a fim de promover uma maior transferência de massa da fase líquida para a fase gasosa, bem como reduzir a ocorrência do arraste mecânico, possibilitando um enriquecimento da corrente de saída do reator e conseqüentemente uma maior eficiência na remoção de etanol.

1.2 Objetivo e Estrutura da Tese

O objetivo geral da tese foi avaliar o uso de diferentes modelos de reatores pneumáticos, bem como o de eliminadores de névoa no processo de remoção de etanol por arraste gasoso com CO₂ a fim de se promover uma transferência de massa mais eficiente e contribuir para um melhor desempenho do processo. De modo a alcançar o objetivo proposto, foram estabelecidos os seguintes objetivos específicos:

- Estudo da hidrodinâmica e da transferência de massa envolvidas na remoção de etanol de soluções alcoólicas por arraste gasoso com CO₂ em três escalas (2,0, 5,0 e 10,0 L) de três modelos de reatores pneumáticos (coluna de bolhas, *airlift* de cilindros concêntricos e *airlift split-cylinder*);
- Avaliação do potencial de aplicação de eliminadores de névoa na remoção de etanol de soluções alcoólicas por arraste gasoso com CO₂ em reatores pneumáticos em diferentes vazões específicas de CO₂;
- Análise da composição da fase gasosa do processo de remoção de etanol por arraste gasoso com CO₂ em diferentes volumes de solução alcoólica e vazões específicas de gás;
- Avaliação do uso de eliminadores de névoa na produção de etanol por fermentação extrativa em batelada utilizando o CO₂ como gás de arraste em reatores pneumáticos.

Para uma melhor compreensão das etapas desenvolvidas no presente trabalho, a tese foi organizada na forma de capítulos, a saber:

Capítulo 2 intitulado “**Revisão Bibliográfica**”, que aborda os principais aspectos

relacionados à Tese, oferecendo uma base geral para o entendimento do trabalho desenvolvido.

Capítulo 3 intitulado “**Estudo da hidrodinâmica e da transferência de massa envolvidas no processo de stripping de etanol por CO₂ em diferentes modelos de reatores pneumáticos**”, que apresenta um estudo da remoção de etanol a partir de soluções alcoólicas em biorreatores coluna de bolhas e airlift, operados nas escalas de 2,0, 5,0 e 10,0 L.

Capítulo 4 intitulado “**Estudo do desempenho de eliminadores de névoa na fermentação alcoólica extrativa**”, que avalia a capacidade dos eliminadores de névoa de promover um arraste termodinâmico mais eficiente e reduzir a ocorrência do arraste mecânico no processo de remoção de etanol por *stripping* com CO₂.

Capítulo 5 intitulado “**Avaliação da composição do gás no processo de *stripping* de etanol por CO₂ utilizando espectroscopia de infravermelho médio por transformada de Fourier**” que aborda o monitoramento da fase gasosa que deixa o reator em diferentes volumes de solução e vazões específicas de gás, nos ensaios de *stripping* realizados com e sem o eliminador de névoa e nas fermentações extrativas.

Capítulo 6 intitulado “**Considerações finais e perspectivas futuras**” que apresenta as principais conclusões da Tese e sugestões de trabalhos futuros.

Capítulo 2 : Revisão Bibliográfica

2.1 Produção de etanol no Brasil

O etanol é o biocombustível mais consumido no mundo. O Brasil foi o primeiro país a introduzir esse combustível renovável na sua matriz energética e, atualmente, apresenta-se como o maior exportador de etanol e como um dos produtores mais competitivos do mundo (BASSO; BASSO; ROCHA, 2011). Além disso, o país conta com um mercado interno bem desenvolvido e cada vez mais estimulado pelo aumento das vendas de veículos *flex fuel* (AMORIM et al., 2011).

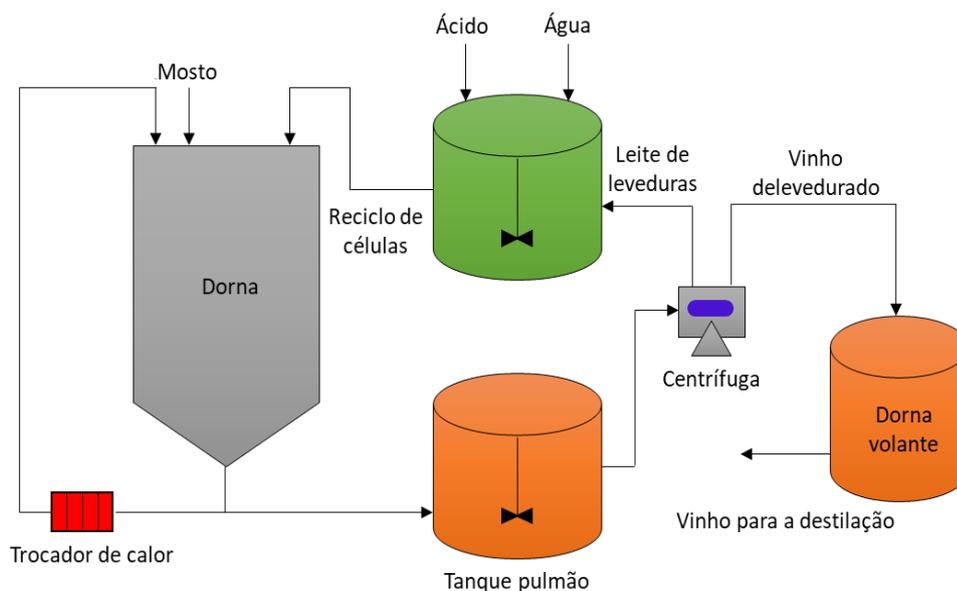
A indústria brasileira de etanol detém o processo de produção mais economicamente viável, o que está relacionado sobretudo à matéria-prima empregada e à forma de condução do processo (BASSO; BASSO; ROCHA, 2011). O desenvolvimento de novas variedades de cana e de diferentes tecnologias agrícolas, bem como o clima favorável e a fertilidade do solo brasileiro também são fatores que têm determinado o sucesso do processo de produção de etanol no Brasil (AMORIM et al., 2011).

Atualmente a maior parte das usinas brasileiras utilizam o sistema descontínuo alimentado com reciclo de células, conhecido como processo Melle-Boinot, esquematizado na Figura 2.1. As fermentações são conduzidas com mostos preparados a partir do caldo extraído da cana, do melaço resultante das fábricas de açúcar diluído em água ou da mistura de ambos. Ao final do processo, a concentração de etanol obtida no vinho varia entre 7 e 11% (v/v), e os níveis de açúcar residual permanecem abaixo de 0,1 % m/v. O caldo fermentado é então centrifugado para a separação das leveduras, que passa por um tratamento com solução de ácido sulfúrico para a redução da contaminação, antes de iniciar um novo ciclo. O vinho de levedurado é então enviado para a etapa de destilação para a concentração do etanol nos níveis adequados para ser comercializado seja na forma anidra ou hidratada (AMORIM et al., 2011; SILVA et al., 2015).

Apesar dos maiores investimentos em infraestrutura (dornas com maior volume), essa forma de condução do processo tem apresentado melhores resultados do que o processo contínuo. No processo em batelada alimentada é possível controlar a vazão de alimentação do mosto a fim de minimizar a inibição das leveduras pelo substrato e deslocar o metabolismo microbiano para uma determinada via metabólica que resulte na maior formação do produto de interesse. (SONEGO, 2016). Além disso, com o reciclo da levedura ocorre um menor consumo de açúcar para o crescimento celular, resultando em

elevados rendimentos em etanol, eliminação dos contaminantes pela centrifugação e tratamento ácido do creme de levedura e menores tempos de fermentação, os quais contribuem para a obtenção de maiores produtividades em etanol (SANTOS; BORÉM; CALDAS, 2012; SONEGO, 2016).

Figura 2.1 - Esquema do processo Melle-Boinot.



Fonte: Acervo pessoal do autor.

Outra característica da indústria de etanol no Brasil é a utilização do bagaço da cana-de-açúcar nas caldeiras para a geração de vapor, resultando em um processo de produção com balanço energético positivo e ainda mais sustentável (BASSO; BASSO; ROCHA, 2011). Segundo Lopes et al. (2016) para cada unidade de energia de origem fóssil consumida na produção de etanol, são produzidas 9,3 unidades de energia renovável. Parte do bagaço é ainda empregada na cogeração de eletricidade, que pode ser vendida para empresas de energia elétrica quando a demanda de eletricidade é alta e a oferta pelas hidrelétricas é baixa (WHEALS et al., 1999).

2.2 Fatores que afetam a fermentação alcoólica

O desempenho da etapa de fermentação alcoólica pode ser afetado pela ação de diferentes fatores, dentre os quais pode-se destacar as altas concentrações de etanol no vinho, a concentração de substrato, o pH, a temperatura do caldo fermentativo e a

contaminação bacteriana.

2.2.1 Etanol

O acúmulo de etanol em níveis tóxicos no caldo fermentativo é considerado como um dos principais fatores de estresse para a levedura. Segundo Aiba; Shoda; Nagatani, (1968), concentrações de etanol acima de 40 g.L^{-1} são capazes de reduzir a velocidade de crescimento da levedura e de produção de etanol, resultando, portanto, em menores produtividades. Quando a concentração de etanol no meio alcança valores próximos a 95 g.L^{-1} , o crescimento celular das leveduras passa a ser completamente inibido (MAIORELLA; BLANCH; WILKE, 1983).

O aumento da concentração de etanol no meio afeta a fluidez da membrana plasmática, resultando na perda do equilíbrio iônico e em mudanças na composição da membrana celular (TEIXEIRA et al., 2009). Altas concentrações de etanol diminuem a absorção de nutrientes, sendo também observado a desnaturação de proteínas (PIPER, 1995). Além disso, a ação estressante do etanol na levedura pode ser potencializada pelo excesso de acidez e pelas altas temperaturas nas dornas de fermentação (AMORIM, 2005).

Com o aumento da concentração de etanol no vinho, ocorre a redução da viabilidade das células de levedura. A manutenção da viabilidade celular é essencial para processos fermentativos com reciclo celular, uma vez que nesse caso as leveduras precisam ser reutilizadas diversas vezes ao longo da safra (AMORIM et al., 2011). Por outro lado, quando se trabalha com alto teor alcoólico no vinho final do processo fermentativo é possível reduzir o consumo de vapor na destilação, o qual pode chegar até $2,6 \text{ kg}$ de vapor/ kg de etanol produzido para um teor alcoólico de 8% no vinho final, bem como reduzir a geração de vinhaça (RUIZ, 2015).

No Brasil, para cada litro de etanol produzido, em média, são gerados 12 L de vinhaça (Silva *et al.*, 2015). Considerando, por exemplo, a produção de etanol em 2015 de 34 bilhões de litros, isso significa a produção de 408 bilhões de litros de vinhaça por ano. Como esse resíduo é rico em nutrientes, o mesmo tem sido utilizado na fertirrigação da cultura de cana-de-açúcar, economizando milhões de litros de água e reduzindo os custos com fertilizantes químicos. Além disso, o aproveitamento no campo permite a reciclagem dos nutrientes ao solo (AMORIM et al., 2011). Contudo, o transporte e a aplicação da vinhaça envolvem altos custos e requerem procedimentos cuidadosos para

evitar contaminação das águas subterrâneas e a saturação do solo com cátions (SILVA, 2014).

2.2.2 Substrato

Elevadas concentrações de substrato também podem promover a inibição da levedura. O emprego de altas concentrações de açúcar contribui para o aumento da pressão osmótica externa, levando à redução do crescimento e perda da viabilidade celular. O mosto, quando alimentado nas dornas a alta vazão pode gerar um meio estressante para a levedura, contribuindo para a produção de mais glicerol e resultando em menores rendimentos em etanol. Concentrações de substrato acima de 150 g.L^{-1} são capazes de produzir efeitos inibitórios sobre as leveduras (SONEGO, 2016). No entanto, com o emprego da fermentação em batelada alimentada é possível reduzir o estresse osmótico produzido pelo substrato, possibilitando, assim, contornar a inibição, uma vez que numa fermentação industrial sob tais condições a concentração máxima de açúcar na dorna normalmente não excede 70 g.L^{-1} (BASSO; BASSO; ROCHA, 2011).

2.2.3 pH

O pH é um fator importante na fermentação industrial pois atua no controle da contaminação bacteriana, além de influenciar o crescimento da levedura, a velocidade de fermentação e a formação de subprodutos (AMORIM; BASSO; ALVES, 1996). O valor de pH dos mostos industriais geralmente se encontra na faixa de 4,5 a 5,5 (SONEGO, 2016).

No processo de fermentação com reutilização da levedura, é realizado um tratamento com ácido sulfúrico em pH de 2,0 a 3,2 durante aproximadamente uma hora a fim de controlar a contaminação microbiana. Fermentações conduzidas em meios mais ácidos, embora sejam mais estressantes para a levedura, proporcionam maiores rendimentos em etanol, uma vez que é possível restringir o crescimento do fermento, além de controlar a contaminação bacteriana (LIMA; BASSO; AMORIM, 2001; ROMÃO, 2011).

2.2.4 Temperatura

A fermentação alcoólica é um processo exotérmico, sendo que a quantidade de calor liberada é de 697 kJ/kg de glicose consumida (SONEGO, 2016). À medida que se aumenta a temperatura do caldo, aumenta-se a velocidade de fermentação. Por outro lado, o aumento da temperatura do meio favorece a contaminação bacteriana e aumenta a sensibilidade da levedura à toxidez do etanol, além de promover maior perda de etanol por evaporação em dornas abertas. Dessa forma, é essencial o controle da temperatura no processo industrial, a fim de garantir a produtividade desejada e impedir a proliferação dos microrganismos contaminantes (LIMA; BASSO; AMORIM, 2001). Nas destilarias brasileiras, o resfriamento das dornas de fermentação é realizado em circuito fechado, por meio de um trocador de calor de placas localizado na parte externa do fermentador (SONEGO, 2016).

As fermentações industriais são conduzidas na faixa de temperatura de 33 a 35 °C (SILVA, 2014). No entanto, a utilização de temperaturas inferiores às utilizadas nos processos convencionais permite a obtenção de um vinho com alto teor alcoólico. A redução da temperatura do caldo fermentativo, embora possa diminuir a velocidade das reações bioquímicas envolvidas no processo, aumenta a resistência do microrganismo ao etanol, resultando em um vinho com maior teor alcoólico, e possibilitando, então, um menor consumo de vapor na destilação, com geração de um menor volume de vinhaça (VELOSO et al., 2019).

2.2.5 Contaminação bacteriana

Em função da dimensão do processo, a fermentação industrial não é conduzida em condições de completa assepsia. A contaminação bacteriana, principalmente por *Lactobacillus* e *Bacillus*, está sempre presente de forma que é impossível eliminá-la totalmente, sendo necessário apenas o seu controle em níveis adequados para não comprometer o rendimento do processo fermentativo (LIMA; BASSO; AMORIM, 2001). Em um processo fermentativo considerado sadio, nunca se trabalha com níveis de contaminação superiores a 10^5 UFC.mL⁻¹ (SILVA, 2014).

Durante a fermentação, as bactérias contaminantes podem competir com as leveduras pelo substrato, gerando subprodutos inibidores do crescimento da levedura e diminuindo o rendimento em etanol. As bactérias lácticas, que são as principais

contaminantes da fermentação, produzem ácidos láctico e acético, os quais tornam o meio estressante para as leveduras que passam a produzir menos etanol e mais biomassa (DARÉ, 2008). Além disso, esses microrganismos contaminantes promovem aumentos da acidez, da produção de biopolímeros (gomas), da floculação de leveduras e a formação de espuma (SONEGO, 2016).

A floculação do fermento usado nas indústrias produtoras de etanol é responsável pela sedimentação das leveduras nos fundos das dornas, o que dificulta a conversão do açúcar em etanol, uma vez que é essencial que as leveduras permaneçam suspensas a fim de facilitar o contato com o substrato para a posterior conversão em etanol. Este fenômeno pode causar ainda perda de fermento na centrífuga e o consequente gasto com substrato para a reposição celular, resultando num menor rendimento de substrato em etanol (SONEGO, 2016).

2.3 Modelos cinéticos para a fermentação alcoólica

Os modelos cinéticos de crescimento são equações matemáticas que descrevem o comportamento da velocidade específica de crescimento celular (μ). Eles consideram que variações na concentração de um substrato limitante, de um produto ou de células, influenciam μ e, portanto, os modelos ou equações são funções da concentração de substrato (C_S) (BADINO; CRUZ, 2012). O modelo cinético de crescimento mais simples e popular para descrever o crescimento microbiano é a equação de Monod, que considera a concentração de substrato como limitante para o crescimento (GUIDINI, 2013).

$$\mu = \mu_{m\acute{a}x} \cdot \frac{C_S}{K_S + C_S} \quad (2.1)$$

onde μ é a velocidade específica de crescimento celular, $\mu_{m\acute{a}x}$ é a velocidade específica máxima de crescimento, K_S é a constante de saturação de Monod e expressa a afinidade do microrganismo pelo substrato.

Entretanto, esta equação é válida somente para processos que não possuem interferências significativas de inibidores, sendo que para a fermentação alcoólica o modelo de Monod só pode ser utilizado para baixas concentrações de etanol e substrato no meio, pois para altas concentrações de etanol (C_P) ocorre inibição pelo produto (SILVA, 2014). Além da inibição pelo produto, a concentração de substrato pode promover um nível de estresse sobre os microrganismos, caracterizando a inibição pelo

substrato, fenômeno muito comum em fermentações. O comportamento cinético de alguns processos pode também ser explicado pela ocorrência de inibição mista envolvendo substrato/produto, substrato/células, produto/células ou até substrato/produto/células (SONEGO, 2016). Um exemplo característico de inibição mista é a fermentação alcoólica em batelada, na qual ocorrem inibições no início do processo pelas altas concentrações iniciais de açúcares redutores e na fase final pelo acúmulo de etanol (BADINO; CRUZ, 2012).

A cinética da fermentação alcoólica pode ser expressa pelo modelo de Andrews-Levenspiel (Eq. 2.2), conforme apresentado por Badino e Cruz (2012).

Modelo de Andrews (1968) /Levenspiel (1980):

$$\mu = \mu_{\max} \cdot \frac{C_S}{\left(K_S + C_S + \frac{C_S^2}{K_{IS}} \right)} \cdot \left(1 - \frac{C_E}{C_{E\max}} \right)^n \quad (2.2)$$

onde μ_{\max} é a velocidade específica máxima de crescimento celular (h^{-1}), K_S é a constante de saturação (g.L^{-1}), K_{IS} é a constante de inibição pelo substrato (g.L^{-1}), $C_{E\max}$ é a concentração máxima de etanol a partir da qual cessa o crescimento celular (g.L^{-1}) e n é uma constante adimensional.

2.4 Fermentação extrativa

A fermentação extrativa pode ser definida como um processo no qual um produto que exerce algum efeito inibidor sobre as células é continuamente removido do caldo fermentativo. Com a remoção do inibidor diretamente do meio é possível converter completamente o substrato em um menor tempo, o que possibilita ganhos em produtividade. A produção de butanol (fermentação ABE) e de etanol são exemplos de processos nos quais ocorre a inibição das células pelo próprio produto de interesse. Dentre as formas de remoção que podem ser empregadas na fermentação extrativa para a remoção do etanol, destaca-se a extração líquido-líquido, o uso de vácuo e o arraste gasoso (*stripping*) do etanol pelo CO_2 (TAYLOR et al., 1998).

No processo de *stripping* ocorre a transferência de massa de um composto volátil de uma fase líquida para uma fase gasosa injetada dentro de uma coluna separadora (SILVA, 2014). A eficiência de remoção por arraste gasoso depende da vazão do gás de

arraste utilizado e da temperatura da solução. O aumento da vazão diminui a espessura da película líquida ao redor da bolha, reduzindo a resistência à transferência de massa, o que permite uma maior remoção do composto volátil. Além disso, com o aumento da vazão de gás ocorre a geração de um maior número de bolhas, resultando em um aumento da área interfacial, promovendo uma maior transferência de massa do produto inibidor da fase líquida para a corrente gasosa (SILVA et al., 2015). O efeito da temperatura da solução no processo de *stripping* está relacionado ao aumento da pressão de vapor, o que favorece a vaporização dos compostos voláteis (SONEGO et al., 2014).

Diversos estudos abordaram o uso da operação de *stripping* para a remoção de um produto potencialmente inibitório ao longo de um processo fermentativo. Taylor et al. (1998) avaliaram o arraste gasoso de etanol em uma coluna empacotada utilizando ar como gás de arraste. A fermentação foi conduzida por 185 dias em um reator de 30,0 L operado de forma contínua, sendo que o caldo era bombeado para a coluna de *stripping* e após a retirada do etanol retornava para o fermentador. Os resultados mostraram que foi possível obter um elevado coeficiente de rendimento em etanol, próximo a 0,50 $\frac{g_{\text{etanol}}}{g_{\text{glicose}}}$. O efeito inibitório primário do etanol foi capaz de reduzir drasticamente o rendimento celular, enquanto a velocidade de consumo de glicose praticamente não foi alterada para concentrações de etanol de até 65 g/L.

Ezeji; Qureshi; Blaschek (2003) avaliaram a remoção de butanol por arraste gasoso na fermentação ABE (Acetona-Butanol-Etanol) em um reator de 2,0 L utilizando nitrogênio (N₂) como gás de arraste. Foi possível observar que a produção de ABE no processo integrado foi 33% superior quando comparada à do processo convencional. Além disso, o uso da técnica de *stripping* foi capaz de manter a concentração de ABE no caldo de cultivo abaixo dos níveis tóxicos, o que promoveu uma redução do tempo de fermentação de 60 para 39 h, resultando em um aumento significativo de produtividade.

Sonego et al. (2016) investigaram a produção de etanol por fermentação extrativa em batelada alimentada com *stripping* por CO₂ utilizando diferentes concentrações de substrato na alimentação, tempos de enchimento e tempos de início da operação de *stripping* de etanol. Os resultados mostraram que o uso de um tempo de enchimento de 5 h e o início da remoção de etanol após 3 h de fermentação foram capazes de minimizar os efeitos inibidores do substrato e do etanol sobre a levedura, o que permitiu a utilização de uma concentração de substrato na alimentação de 240 g.L⁻¹. O consumo total de açúcar ocorreu após 12 h de fermentação, resultando em uma concentração total de etanol 33% maior do que aquela obtida no processo convencional.

Rodrigues et al. (2018) avaliaram o desempenho da fermentação alcoólica extrativa utilizando o CO₂ como gás de arraste em reator coluna de bolhas de 2,0 L, operado de forma contínua e com reciclo celular. A estratégia utilizada possibilitou a alimentação do reator com mostos contendo altas concentrações de sacarose, bem como permitiu a obtenção de altas conversões do substrato e produtividades em etanol.

O presente trabalho propõe a avaliação da fermentação extrativa com *stripping* de etanol por CO₂ em diferentes modelos de reatores pneumáticos, bem como a inserção de eliminadores de névoa nesses biorreatores de forma a se promover uma retirada de etanol mais eficiente a partir do caldo de cultivo. Nas seções a seguir são apresentadas as descrições de reatores pneumáticos e de eliminadores de névoa.

2.5 Biorreatores pneumáticos

Os biorreatores pneumáticos constituem uma classe de reatores não-convencionais, nos quais a gaseificação e agitação do meio líquido são realizadas através da injeção de um gás, ar ou oxigênio no caso dos Bioprocessos aeróbios (BADINO et al., 2016). Esses biorreatores apresentam grande potencial de aplicação em processos bioquímicos devido ao seu baixo custo de construção e operação e baixo consumo de energia quando comparados aos biorreatores convencionais de tanque agitado (ABDULMOHSIN; ABID; AL-DAHMAN, 2011; CERRI et al., 2008).

Nos reatores convencionais, a agitação mecânica é promovida por meio de impelidores acoplados a um eixo movimentado por um motor. Entretanto, nos reatores pneumáticos, como a gaseificação e agitação são realizadas de maneira conjunta, há uma redução significativa no consumo de energia. Uma outra vantagem associada ao uso dos reatores pneumáticos está relacionada à ausência de impelidores, o que contribui para que o escoamento seja mais organizado em comparação aos reatores convencionais, e como resultado os campos de cisalhamento no interior desses equipamentos são distribuídos de maneira uniforme, afetando de forma menos acentuada as células mais sensíveis ao cisalhamento. Além disso, uma vez que não existem partes móveis no interior desses, a chance de contaminação do processo é menor em relação ao reator convencional, proporcionando menores gastos com limpeza e esterilização do equipamento (BADINO et al., 2016).

Os biorreatores pneumáticos têm sido utilizados em diversos processos, incluindo o cultivo de células animais, tratamento de efluentes, e em cultivos aeróbios, tais como a

produção de enzimas, antibióticos e outros produtos biotecnológicos (CHISTI, 1989). Outra aplicação envolve o uso de um gás inerte para a remoção de um composto que se encontra na fase líquida, como no caso da fermentação alcoólica extrativa, na qual parte do etanol presente no caldo de cultivo é extraída pelo borbulhamento do CO₂ como gás de arraste, resultando, dessa forma, em menores níveis de inibição do etanol sobre a levedura, e conseqüentemente, em maiores produtividades (BADINO et al., 2016).

2.5.1 Modelos de biorreatores pneumáticos

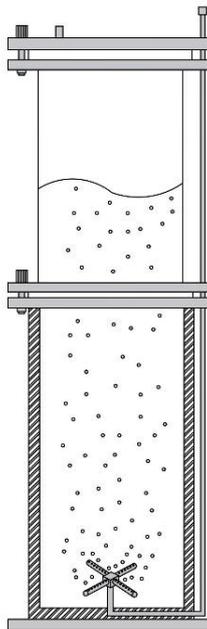
Os biorreatores pneumáticos são divididos em duas classes básicas, sendo que a primeira é composta apenas pelo biorreator tipo coluna de bolhas, e a segunda inclui diferentes modelos de reatores de circulação, os quais são conhecidos também como *airlift* (MENDES, 2016).

2.5.1.1 Biorreatores coluna de bolhas

Os biorreatores coluna de bolhas são amplamente utilizados em diversas aplicações industriais, incluindo processos químicos, bioquímicos, petroquímicos, ambientais e metalúrgicos (ABDULMOHSIN; ABID; AL-DAHMAN, 2011). A importância industrial desses reatores está relacionada principalmente à sua simplicidade de construção e operação (DOS SANTOS, 2005).

Conforme pode ser observado na Fig. 2.2, os reatores coluna de bolhas correspondem a uma dorna cilíndrica, na qual um certo gás ou uma mistura de gases são injetados através de um aspersor localizado na base do reator. Assim, a agitação e homogeneização do meio reacional são promovidas somente pelo borbulhamento do gás, que em função da sua menor densidade, sobe através da coluna e desloca o líquido, o que resulta em movimentos que irão promover a mistura gás-líquido (BADINO et al., 2016; BASHEER; SUBRAMANIAM, 2012).

Figura 2.2 - Reator pneumático coluna de bolhas.



Fonte: Acervo pessoal do autor.

Segundo Santos (2005), os reatores coluna de bolhas apresentam um escoamento ascendente na região central e descendente em locais próximos à parede. Além disso, é possível distinguir dois regimes de escoamento: o regime homogêneo e heterogêneo. O regime homogêneo é caracterizado por baixas velocidades superficiais do gás e bolhas com diâmetro uniforme. Com o aumento da velocidade do gás, ocorre a coalescência e posteriormente a quebra das bolhas, sendo possível obter uma diversidade de tamanhos, o que caracteriza o regime heterogêneo (KANTARCI; BORAK; ULGEN, 2005).

Diversos estudos têm sido conduzidos utilizando biorreatores coluna de bolhas para a produção de diferentes bioprodutos de interesse. Ghoddosi et al. (2019) avaliaram a produção de polihidroxibutirato (PHB) empregando alta densidade celular e uma mistura de glicose, acetato, etanol e metanol em biorreator colunas de bolhas operado com ar e gás natural. Rasoulnia; Mousavi (2016) investigaram a produção de ácidos orgânicos, incluindo ácidos oxálico, glucônico, cítrico e málico, a partir de *Aspergillus niger* sob diferentes condições operacionais e concentrações de sacarose em reator coluna de bolhas com volume útil de 1,0 L. Libardi et al. (2019) estudaram a produção de celulases por *Trichoderma harzianum* utilizando efluentes domésticos como meio de cultura alternativo em reatores coluna de bolhas, de leito empacotado e de tanque agitado, sendo que a máxima atividade da celulase e produtividade foram obtidas para o cultivo realizado em biorreator coluna de bolhas.

2.5.1.2 Biorreatores *airlift*

Os biorreatores pneumáticos *airlift* são caracterizados pela movimentação do fluido em um circuito definido por canais construídos especialmente para este propósito. Na verdade, todas as propriedades dos reatores *airlift* estão relacionadas e são uma consequência dessa circulação cíclica e das características do escoamento em cada uma das seções do reator (MERCHUK; SIEGEL, 1988).

Os reatores *airlift* possuem quatro regiões distintas de escoamento, denominadas: região de subida ou *riser*, região de descida ou *downcomer*, base (*bottom*) e topo do reator ou separador gás-líquido. O escoamento em reatores *airlift* inicia-se com a aspersão do gás na base do reator. Em seguida, devido à redução da densidade do meio pela presença de grande quantidade de gás, a dispersão gás-líquido exibe um movimento ascendente na região de subida. Uma vez atingido o separador gás-líquido que conecta as regiões *riser* e *downcomer*, parte do gás retido na fase líquida se desprende e a dispersão é conduzida à um escoamento descendente na região de descida. Após esse processo, a dispersão retorna à base do reator, e o circuito se reinicia (MENDES, 2016). As duas zonas de escoamento dos reatores de circulação apresentam pressões distintas, e, portanto, retenções gasosas diferentes. Esta diferença funciona como uma força motriz para a circulação do líquido (LUO; AL-DAHAN, 2010; MERCHUK; GLUZ, 2002). Assim, quanto maior for a diferença entre as retenções gasosas nas seções de subida e descida, maior será a velocidade de circulação do fluido (MENDES, 2016).

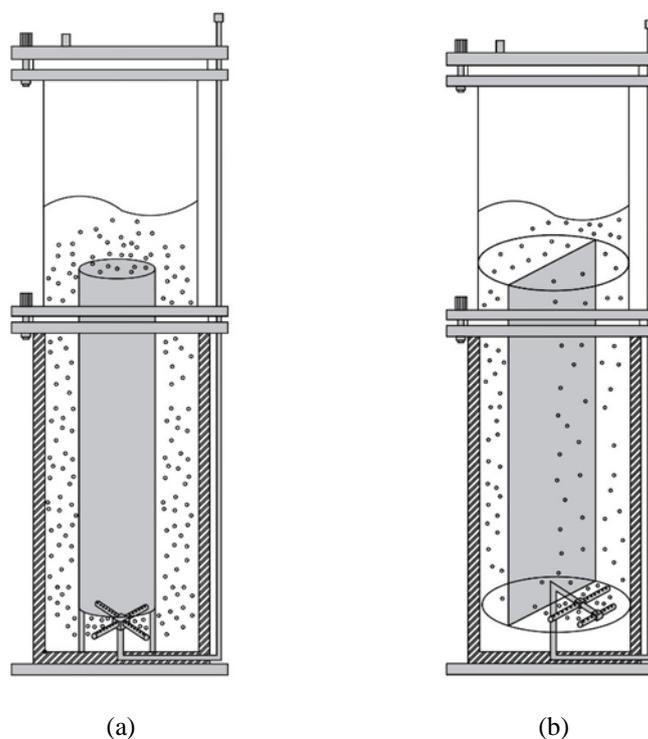
Do ponto de vista operacional, reatores *airlift* se diferenciam de reatores coluna de bolhas pela existência de regiões com padrões de escoamento distintos, os quais promovem a circulação do líquido em um circuito fechado (MENDES, 2016). Consequentemente, a velocidade do líquido é muito maior em reatores *airlift*, o que contribui para uma transferência de massa e calor mais eficaz e uma melhor mistura da fase líquida em comparação com os reatores coluna de bolha (KAWASE; MOO-YOUNG, 1990; MERCHUK; GLUZ, 2002; SIEGEL; ROBINSON, 1992).

Os biorreatores *airlift* podem ser classificados em duas categorias: reatores *airlift* de circulação interna e reatores *airlift* de circulação externa (CHISTI, 1989). Nos reatores *airlift* de circulação interna as regiões de subida e descida encontram-se no mesmo compartimento, sendo separadas por meio de um anteparo. Quando se utiliza um tubo ou cilindro como anteparo, o reator é denominado *airlift* de cilindros concêntricos (Fig. 2.3a). Por outro lado, quando uma placa é empregada para as separar as zonas regiões de

escoamento, o biorreator é chamado de *airlift split-cylinder* (Fig. 2.3b) (MENDES, 2016).

Os reatores *airlift* de circulação externa apresentam as regiões de subida e descida em compartimentos diferentes, os quais são conectados por seções horizontais tanto no topo como na base. Além disso, essa classe de biorreatores é caracterizada por altas velocidades do líquido na região de subida, o que resulta em uma menor retenção gasosa nesta zona e, conseqüentemente, em uma menor transferência de oxigênio em comparação com os *airlift* de circulação interna (BADINO et al., 2016).

Figura 2.3 - Exemplos de reatores pneumáticos de circulação: a) Reator airlift de circulação interna do tipo cilindros concêntricos, b) Reator airlift de circulação interna do tipo split-cylinder.



Fonte: Acervo pessoal do autor.

Os biorreatores *airlift* de circulação interna têm-se apresentado como uma excelente alternativa aos biorreatores convencionais de tanque agitado e aerado e coluna de bolhas, uma vez que são capazes de proporcionar elevada área interfacial e altos coeficientes de transferência de massa, além de apresentar baixo consumo energia (ESPERANÇA, 2018; FURIGO, 1986).

O uso de reatores *airlift* tem sido investigado em diferentes processos, incluindo cultivos aeróbios, tratamentos de efluentes e outras operações similares. A simplicidade de projeto e construção, padrões de escoamento bem definidos, a excelente capacidade

de mistura e a possibilidade de operação asséptica prolongada constituem importantes vantagens dos *airlift* para aplicação em processos fermentativos (CHISTI, 1989).

Cerri e Badino (2012) avaliaram a produção de ácido clavulânico por *Streptomyces clavuligerus* e verificaram que o reator *airlift* apresentou alta capacidade de transferência de oxigênio quando comparado ao reator convencional aerado e agitado. Os resultados mostraram ainda que altas velocidades de cisalhamento aumentaram a produção de ácido clavulânico em ambos os tipos de biorreatores. Para a mesma condição de transferência de oxigênio, a velocidade de cisalhamento média e conseqüentemente a produção de ácido clavulânico foi maior no biorreator *airlift* em comparação com o reator de tanque agitado.

Ramos (2014) desenvolveu o projeto, a montagem e a instrumentação de um reator *airlift* de tubos concêntricos para aplicação na separação de etanol a partir de uma solução alcoólica através do arraste com dióxido de carbono. Os resultados obtidos indicaram que o coeficiente volumétrico de transferência de massa está relacionado à concentração de etanol no meio, ao volume da solução presente na coluna, à velocidade superficial de gás e à temperatura, sendo esta última a variável de maior influência entre as consideradas.

2.5.1.3 Parâmetros de desempenho de reatores pneumáticos

A seguir serão apresentadas algumas variáveis relacionadas com o projeto e desempenho de reatores pneumáticos, relevantes para o presente estudo.

- Retenção gasosa (ε)

A retenção gasosa (ε) é um parâmetro essencial na caracterização da hidrodinâmica dos reatores pneumáticos e pode ser definida como a fração volumétrica de gás presente numa dispersão gás-líquido (MENDES, 2016). Para reatores com área de seção transversal constante a retenção gasosa pode ser determinada matematicamente pela Equação 2.3, onde h_D é a altura da dispersão gás-líquido e h_L é a altura de líquido com o sistema não gaseificado (CHISTI, 1989):

$$\varepsilon = \frac{h_D - h_L}{h_D} \quad (2.3)$$

A determinação desse parâmetro hidrodinâmico é importante para o projeto e operação de um reator multifásico, como é o caso do sistema em questão (CHISTI; MOO-YOUNG, 1988). Quando se conhece a máxima retenção gasosa numa determinada faixa de operação é possível determinar o volume total do reator.

- Diâmetro da bolha (d_B)

O diâmetro da bolha é um parâmetro importante para o entendimento dos fenômenos de transferência de massa, uma vez que juntamente com a retenção gasosa, determina a área interfacial disponível para a transferência de massa G-L. Em um sistema gás-líquido o mecanismo de formação da bolha está relacionado às condições operacionais (vazão de gás, temperatura e pressão), à geometria do aspersor, diâmetro do orifício de saída do gás e às propriedades físicas do fluido de trabalho, incluindo viscosidade, propriedades reológicas, tensão superficial e polaridade (MENDES, 2016).

Diversos trabalhos estudaram a influência do diâmetro das bolhas na transferência de massa da fase gasosa para a fase líquida. A maior parte dos estudos utilizou o método fotográfico para determinar experimentalmente o diâmetro das bolhas. Tung et al. (1998) estudou o comportamento hidrodinâmico do diâmetro da bolha em reator coluna de bolhas e em um reator *airlift* de escala piloto composto por quatro cilindros concêntricos e quatro aspersores numa mesma base. Os autores verificaram que a velocidade superficial do gás não apresentou um efeito significativo sobre o tamanho da bolha, mas sim sobre número de bolhas geradas. Além disso, o reator *airlift* proporcionou a obtenção de maiores coeficientes volumétricos de transferência de massa em comparação com o reator coluna de bolhas.

Mendes (2016) avaliou o diâmetro médio das bolhas de ar em água e soluções de glicerol em reatores coluna de bolhas e *airlift* nas escalas de 5,0 e 10,0 L. Os resultados mostraram que o diâmetro de bolha em água apresentou um comportamento crescente com a vazão específica de ar, enquanto para a soluções de glicerol foi observado o oposto. Com relação ao modelo de reator, os valores do diâmetro de bolha foram maiores em reatores *airlift*. Além disso, quando se considerou a escala, foi observado que para a água os valores do diâmetro de bolha foram maiores para o reator de 10,0 L em 73% dos tratamentos. Com glicerol, somente 44% dos dados apresentaram esse comportamento.

Feng et al. (2019) estudaram a hidrodinâmica das bolhas em um contactor G-L sob altas temperaturas e pressões utilizando diferentes gases e líquidos. Foi possível

observar que o aumento da velocidade superficial do gás promoveu um aumento do diâmetro médio da bolha em função da maior coalescência. As características das bolhas não foram influenciadas significativamente pelo tipo de gás, mas sim pela composição da fase líquida.

- Área interfacial de transferência de massa (a)

A eficiência da transferência de massa é geralmente determinada em reatores gás-líquido através do coeficiente volumétrico de transferência de massa ($k_L a$). No entanto, para um melhor entendimento dos fenômenos envolvidos no processo é muitas vezes necessário a separação dos termos que compõe o $k_L a$, no caso o coeficiente convectivo (k_L) e a área interfacial de transferência de massa (a).

Conforme descrito anteriormente, a área interfacial de transferência de massa (a) depende da retenção gasosa (ε) e do diâmetro da bolha (d_B), e pode ser descrita pela Equação 2.4 (CALDERBANK, 1958).

$$a = \frac{6 \cdot \varepsilon}{d_B \cdot (1 - \varepsilon)} \quad (2.4)$$

Através da determinação da área de interfacial de transferência de massa é possível identificar qual termo controla o processo de transferência de massa (k_L ou a), o que pode auxiliar no projeto do reator e na definição das condições operacionais.

2.6 Arraste mecânico

O arraste mecânico é um fenômeno característico de sistemas nos quais líquidos e gases encontram-se em movimento relativo, sendo comum em processos químicos que envolvem aeração, ebulição, evaporação e destilação (ZHANG; CHEN; ZHOU, 2012). Quando as bolhas de um gás injetado na base de uma coluna de líquido alcançam a superfície livre, o filme líquido existente ao redor dessas bolhas acaba se rompendo, resultando na formação de gotículas que podem ser arrastadas pela fase gasosa ascendente. Algumas dessas gotículas podem retornar à superfície líquida devido à ação da gravidade e outras acabam sendo carregadas pela corrente gasosa até a saída da coluna, o que pode em alguns casos comprometer a funcionalidade de equipamentos a jusante e

reduzir a eficiência de separação em evaporadores e em colunas de destilação ou absorção (BAGUL et al., 2013).

Diversos trabalhos reportados na literatura avaliaram o arraste mecânico em diferentes condições operacionais e observaram que a ocorrência desse fenômeno depende principalmente da vazão de gás e da altura entre a superfície do líquido e a saída do equipamento (GARNER; ELLIS; LACEY, 1954; GÜNTHER; WÄLCHLI; VON ROHR, 2003; NEWITT; DOMBROWSKI; KNELMAN, 1954; STERMAN, 1958). Segundo Bagul et al. (2002), o arraste das gotículas formadas na superfície do líquido depende também do tamanho e da velocidade dessas gotículas, da natureza das forças atuando nas gotículas que se movem em relação à fase gasosa e das propriedades da fase líquida, o que inclui tensão superficial, viscosidade e densidade.

Newitt, Dombrowski & Knelman (1954) conduziram estudos experimentais sobre o mecanismo de formação das gotículas utilizando água como fase líquida e ar como fase gasosa. O arraste mecânico foi determinado em diferentes alturas acima da superfície livre, sendo possível verificar a formação de duas classes distintas de gotículas: as *film drops* e as *jet drops*. As primeiras correspondem aos minúsculos fragmentos formados a partir da ruptura do filme líquido existente ao redor da parte da bolha projetada sobre a superfície. Já as *jet drops* são gotículas maiores lançadas por uma coluna de água microscópica (jato) que se eleva para fora do centro da cavidade deixada após a ruptura da bolha de ar na interface. Essa elevação da coluna de água ocorre porque a energia liberada após o colapso da bolha é convertida em energia cinética (GONÇALVES, 2014).

Garner, Ellis & Lacey (1954) determinaram a distribuição de tamanho das gotículas dentro de um aparato evaporador para diferentes velocidades da fase vapor. Além disso, esses autores mediram a quantidade de líquido arrastada para fora do equipamento e investigaram o efeito do tamanho da bolha na produção de vários tamanhos de gotículas. Os resultados mostraram que 95% das gotículas eram menores que 20 μm , sugerindo que houve maior formação de gotículas menores. No entanto, a massa de líquido arrastado aumentou com o aumento do diâmetro das gotículas, sendo que as gotículas com diâmetros maiores que 100 μm contribuíram de maneira mais significativa para o aumento da quantidade de líquido carregado para fora do equipamento. Foi observado ainda que as gotículas maiores estavam mais próximas à superfície de separação e, portanto, o arraste foi maior nessa região. Acima da superfície, próximo à saída do equipamento, o arraste mecânico foi menor uma vez que o tamanho médio das gotículas diminuiu.

Com relação ao efeito do tamanho da bolha na formação das gotículas, Garner, Ellis & Lacey (1954) observaram dois comportamentos distintos. Para bolhas com diâmetro de até 5 mm, houve um aumento do diâmetro médio das gotículas produzidas com o aumento do diâmetro da bolha. No entanto, para bolhas maiores que 5 mm, o diâmetro médio das gotículas diminuiu consideravelmente (abaixo de 25 μm), predominando então a formação das *film drops* através da fragmentação do filme líquido.

Sterman (1958) avaliou a remoção de gotículas de água (*jet drops* e *film drops*) por arraste mecânico a partir de uma coluna de líquido, utilizando uma pressão de 185 atm e diferentes vazões de gás, sendo que para cada condição operacional observou-se uma altura da interface de separação distinta. Os resultados mostraram que em baixas vazões de gás, as *jet drops* acabam retornando à coluna de líquido devido à ação da gravidade, enquanto as *film drops* são carregadas pela corrente gasosa até a saída do equipamento. Dessa forma, a quantidade de líquido removido é pequena, uma vez que nessa condição o arraste mecânico é composto majoritariamente por gotículas menores. O aumento da vazão de gás promoveu uma expansão da mistura gás-líquido e conseqüentemente, um aumento da altura da interface de separação, reduzindo o espaço de vapor no *headspace* da coluna. Nesse caso, as *jet drops* também são capazes de alcançar a saída da coluna e acabam sendo removidas do sistema, resultando em um aumento quantitativo do arraste mecânico. Em altas vazões de gás, a altura do espaço de vapor diminuiu significativamente e a interface de separação encontra-se muito próxima da saída da coluna, resultando em um aumento considerável do arraste mecânico, com as *film drops* e *jet drops* sendo carregadas para fora do equipamento pela corrente gasosa.

Günther, Wälchli & Von Rohr (2003) conduziram experimentos relacionados à produção de gotículas em um sistema composto por água e ar, utilizando bolhas simples e múltiplas com diâmetro médio de 3,0 mm, determinado experimentalmente pelo método fotográfico. Foi observado que o número de gotículas produzidas pela desintegração do filme líquido após o colapso da bolha é maior do que o número de gotículas geradas através do jato líquido formado pelo retorno das correntes de líquido à cavidade restante. Além disso, as *jet drops* produzidas a partir de bolhas simples foram maiores do que aquelas geradas a partir de bolhas múltiplas. Com o aumento da vazão de gás houve a formação de bolhas maiores devido à coalescência das bolhas originais, o que caracteriza o regime de bolhas múltiplas. Nesse caso, houve um aumento na produção das *film drops*, acompanhado de uma diminuição no número de *jet drops* geradas.

No processo de *stripping* de etanol por CO₂, objeto de estudo do presente trabalho, quando as bolhas de gás atingem a superfície de líquido, ocorre a formação de gotículas que são carregadas pela fase gasosa ascendente até a saída do reator, caracterizando a ocorrência do fenômeno de arraste mecânico. Nesse caso, a remoção da fase líquida através desse mecanismo resulta na diluição em etanol da corrente de saída, uma vez que as gotículas de líquido arrastadas apresentam a mesma composição da solução que lhe deu origem. Conforme relatado por Bagul et al. (2013), o arraste mecânico pode ser reduzido através do uso de equipamentos como eliminadores de névoa. No entanto, é importante compreender os fatores que controlam o fenômeno de arraste das gotículas a fim de se selecionar o dispositivo mais adequado. A seguir será descrito o princípio de funcionamento dos eliminadores de névoa.

2.7 Eliminadores de névoa

Os eliminadores de névoa são dispositivos projetados para promover a separação das gotículas arrastadas pela corrente gasosa em movimento. Eles possuem ampla aplicação em todos os tipos de processos nos quais existe contato entre uma fase líquida e uma fase gasosa, com a ocorrência, portanto, do fenômeno de arraste mecânico. Esses anteparos funcionam como um obstáculo para a fase líquida, mas não impedem o escoamento da fase gasosa, que ao passar ao redor dos fios da malha que compõem o eliminador de névoa, tem suas linhas de escoamento desviadas (EL-DESSOUKY et al., 2000).

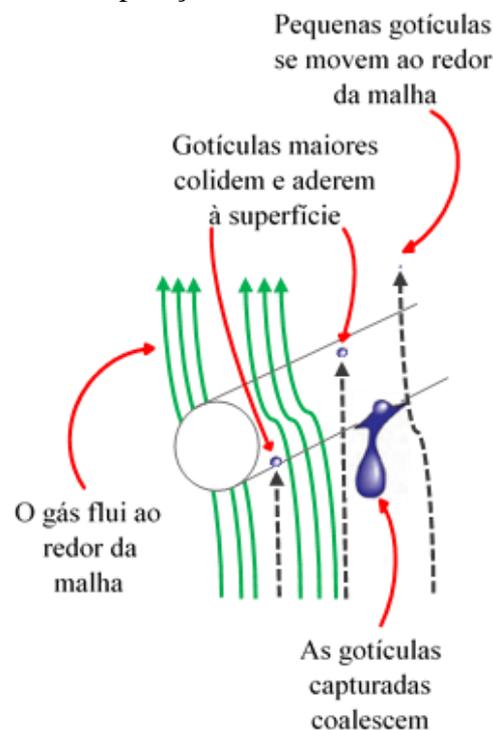
O controle do arraste mecânico através dos eliminadores de névoa pode ser realizado de forma eficiente em diversos processos químicos, tais como na recuperação de sacarose arrastada pela corrente de vapor na concentração do caldo de cana de açúcar, em plantas de dessalinização térmica para a remoção das gotículas antes da condensação do vapor e em usinas termoelétricas movidas a carvão para dessulfurização úmida dos gases de combustão (BRUNAZZI; PAGLIANTI, 1998; XU; YANG; ZHANG, 2017). Os eliminadores de névoa podem ser fabricados a partir de uma ampla variedade de materiais, incluindo aço inoxidável, níquel, alumínio, cobre, aço carbono, polietileno e fluoropolímero, o que acaba possibilitando a sua utilização em ambientes corrosivos (COKER, 2007).

O principal mecanismo de separação das gotículas que ocorre nos eliminadores de névoa é chamado de impacto inercial (Figura 2.4). A corrente de gás ascendente bem

como as gotículas mais leves são capazes de se mover livremente através da malha ou da aleta do dispositivo. Por outro lado, a inércia das gotículas maiores permite que elas permaneçam em sua trajetória de escoamento, e acabem atingindo a superfície do eliminador de névoa, onde são capturadas. Em seguida, ocorre o fenômeno de coalescência dessas gotículas, formando gotas maiores que, devido à ação da gravidade, são drenadas de volta para a solução (AL-DUGHAITHER; IBRAHIM; AL-MASRY, 2010). A tensão superficial é a força que mantém as gotículas aderidas aos fios da malha que compõem o eliminador de névoa. O desprendimento dessas gotículas ocorre quando elas se tornam grandes o suficiente de forma que a força da gravidade atuando seja capaz de superar tanto a força de tensão superficial quanto a força de arrasto (KAZI et al., 2020).

No projeto de um eliminador de névoa deve-se levar em consideração que características como alta eficiência de remoção, baixa perda de carga e vida útil longa do separador, podem ser alcançadas individualmente, mas não simultaneamente. Dessa forma, para se obter o melhor desempenho em uma determinada aplicação é geralmente necessário selecionar e projetar o eliminador de forma a se obter um equilíbrio entre essas características (WENTEN; CHANDRANEGARA, 2016).

Figura 2.4 - Mecanismo de separação nos eliminadores de névoa de malha



Fonte: Acervo pessoal do autor.

Dentre as classes existentes de eliminadores de névoa, destacam-se os eliminadores de malha (*wire mesh*) e o de aletas (*vane-pack*), sendo que a principal diferença entre eles é a faixa de diâmetro que cada um pode coletar de forma eficiente. O eliminador de aletas é projetado para coletar gotículas maiores que o eliminador de malhas. No entanto, é possível utilizar os dois tipos de separadores em série, empregando o de aletas para capturar as gotículas maiores e o de malha para coletar as menores (FONTE et al., 2009).

Os eliminadores de malha (Figura 2.5) consistem em uma manta porosa de fios entrelaçados utilizados para reter as gotículas de líquido carregadas pela corrente gasosa. Essa classe de eliminadores de névoa é capaz de promover de forma eficiente a separação de gotículas com diâmetros entre 3-10 μm . Além disso, são de fácil instalação e apresentam alta eficiência com baixa perda de carga. Já os eliminadores de aletas (*vane-pack*) (Figura 2.6) permitem a separação de gotículas com diâmetros na faixa de 10-40 μm e apresentam um bom desempenho em altas vazões de gás, condição na qual tem-se uma grande quantidade de líquido arrastada (WENTEN; CHANDRANEGARA, 2016).

Figura 2.5 - Eliminador de névoa de malha.

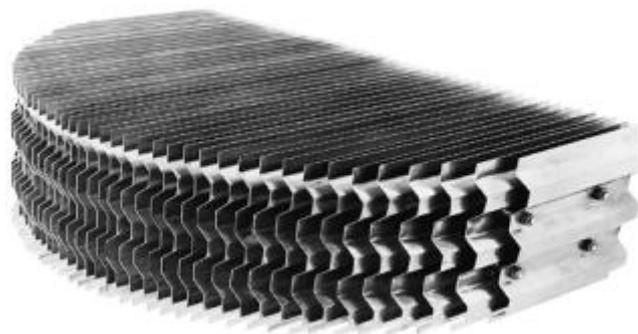


Fonte: Jaeger (2019).

Para um certo diâmetro de gotícula o desempenho de um eliminador de malha depende principalmente do material de construção do dispositivo, do diâmetro dos fios que compõem a malha, da espessura da manta porosa e da velocidade do gás. Quanto menor o tamanho do diâmetro do fio, maior é a eficiência de remoção das gotículas pequenas. Com relação à espessura do eliminador, quanto maior o número de camadas adicionais da malha de fios, maior será a chance das gotículas arrastadas se chocarem com os fios e ficarem aderidas à sua superfície, resultando em uma maior eficiência de

separação. O aumento da vazão de gás força a colisão das gotículas arrastadas com os fios da malha. Por outro lado, em baixas vazões de gás, as gotículas são mais propensas a desviar as suas linhas de escoamento, contornando os fios do eliminador de névoa juntamente com a corrente gasosa e reduzindo, portanto, a eficiência de separação (POPPELE, 1958).

Figura 2.6 - Eliminador de névoa de aletas.



Fonte: Amacs (2019).

Os eliminadores de aleta forçam o escoamento de gás a ser laminar entre as placas paralelas que se apresentam dispostas de forma que haja mudanças de direção do escoamento. As mudanças de direção combinadas com a inércia das gotículas de líquido arrastadas promovem a colisão dessas gotas na superfície das placas. Quando a quantidade de líquido é suficientemente grande ocorre a formação de um filme que acaba sendo drenado de volta para a solução pela ação da gravidade (NARIMANI; SHAHHOSEINI, 2011; WENTEN; CHANDRANEGARA, 2016).

No presente estudo, os eliminadores de névoa foram avaliados em relação à sua capacidade de reduzir o arraste mecânico, como também como dispositivos de contato, capazes de criar novas interfaces para o transporte de massa, possibilitando um arraste termodinâmico mais eficiente. Assim, o processo de remoção de etanol pode ser intensificado fora da coluna de líquido, através do contato da fase gasosa ascendente seja com o filme líquido retido na superfície do eliminador de névoa ou com as gotículas que são drenadas de volta para a solução.

2.8 Equilíbrio líquido-vapor

Segundo os critérios de equilíbrio de Gibbs, em um sistema multifásico e multicomponente em equilíbrio, a temperatura (T) e pressão (P) são uniformes em todo o sistema e o potencial químico (μ) de cada componente é igual em todas as fases (CALLEN, 1985; TESTER; MODELL, 1996). Para um sistema no qual uma fase líquida encontra-se em equilíbrio com uma fase vapor, esses critérios podem ser representados pelas seguintes equações:

$$T^L = T^V = T \quad (2.5)$$

$$P^L = P^V = P \quad (2.6)$$

$$\mu_i^L = \mu_i^V, i = 1, N \quad (2.7)$$

onde μ_i é o potencial químico, N é o número de componentes, “L” e “V” representam as fases líquida e vapor e o subscrito “i” representa o componente i.

Dessa forma, quando duas fases estão em equilíbrio não há transferências de massa e energia entre elas, sendo importante ressaltar que o potencial químico do componente i em cada fase está relacionado a troca de massa, uma vez que a força motriz para a transferência do componente i de uma fase para a outra é a diferença entre μ_i em cada fase.

Para descrever o problema no equilíbrio é necessário então relacionar μ_i com T, P e a composição das fases do sistema (x_i e y_i), onde x_i é a fração molar do componente i na fase líquida e y_i é a fração molar do componente i na fase gasosa. Entretanto, em cálculos envolvendo equilíbrio, normalmente utiliza-se outra grandeza, denominada fugacidade (f_i), ao invés de utilizar o potencial químico (TESTER; MODELL, 1996). Nesse caso, por analogia com a Equação 2.7, pode-se definir a seguinte expressão:

$$f_i^L = f_i^V, i = 1, N \quad (2.8)$$

A fugacidade pode ser relacionada com T, P e a composição das fases através da utilização de outra propriedade, chamada de coeficiente de fugacidade (ϕ), o qual pode ser definida pela seguinte equação:

$$\varphi_i^\alpha = \frac{f_i^\alpha}{y_i^\alpha \cdot P} \quad (2.9)$$

onde i representa o componente, α pode representar a fase líquida ou a fase vapor, sendo que y_i pode ser substituído por x_i quando se tratar da fase líquida.

Para um gás ideal, ou uma mistura de gases ideais, $\varphi = 1$. Já para gases reais, o coeficiente de fugacidade deve ser calculado através de alguma Equação de Estado (PVT).

Substituindo a Equação 2.9 na Equação 2.8, tem-se:

$$\varphi_i^L \cdot x_i = \varphi_i^v \cdot y_i \quad (2.10)$$

Assim, o cálculo do equilíbrio depende da resolução da Equação 2.10, sendo essa abordagem conhecida como método φ - φ (“ f_i - f_i ”). No entanto, para o cálculo de φ_i^L é necessário encontrar uma Equação PVT que represente bem a mistura desde a pressão zero até a fase líquida, ou seja, deve ser integrada desde um estado de gás ideal, passando pelo vapor saturado, transição de fases até líquido saturado à temperatura do sistema. No entanto, poucas equações são precisas em toda esta faixa.

Outra abordagem, mais comum, para se obter φ_i^L depende da definição de outra grandeza: coeficiente de atividade (γ), dado pela Equação 2.11.

$$\gamma_i = \frac{f_i^L}{x_i \cdot f_i^o} \quad (2.11)$$

onde f_i^o é a fugacidade de referência.

O estado de referência é definido por: $T^o = T$ do sistema; $P^o = P$ do sistema, ou $P^o = P$ fixa (normalmente 0 ou 1 atm) ou $P^o = P^{\text{sat}}$ (pressão de saturação de i puro à T do sistema); $x_i = 1$ (componente i puro) ou $x_i \rightarrow 0$ (componente i à diluição infinita). Se todos os componentes forem condensáveis, ou seja, existirem em estado condensado (líquido, no caso) nas proximidades do estado de referência, a referência será a solução ideal de Lewis-Randall e f_i^o é igual a fugacidade de i puro (convenção simétrica). Entretanto, se algum dos componentes for incondensável (T de saturação muito menor que T do sistema), então a referência será a solução ideal de Henry e f_i^o é igual à constante de Henry do componente incondensável à diluição infinita no outro componente.

Se a referência for a solução de Lewis-Randall, T e P do sistema, a fugacidade de referência pode ser calculada a partir da Equação 2.12, baseada na pressão de saturação para o componente i puro.

$$f_i^0 = P_i^{sat} \cdot \phi_i^{sat} \cdot (FC) \quad (2.12)$$

onde ϕ_i^{sat} é o coeficiente de fugacidade do componente i no estado de vapor saturado.

O fator de correção de Poynting (FC) é empregado para correção do efeito da pressão na fugacidade, sendo considerado igual a 1 para pressões baixas e moderadas.

Dessa forma, o equilíbrio pode ser calculado através da Equação 2.13. Nesse caso, γ_i depende de T, P e x_i , sendo que o efeito de P pode ser desprezado quando se trata de um líquido incompressível e utiliza-se baixas pressão de trabalho:

$$y_i \cdot \phi_i^v \cdot P = x_i \cdot \gamma_i \cdot \phi_i^{sat} \cdot P_i^{sat} \quad (2.13)$$

Quando a referência é a solução de Henry, a fugacidade de referência pode ser determinada pela Equação 2.14, sendo que o equilíbrio pode ser descrito pela Equação 2.15:

$$f_i^0 = H_i \quad (2.14)$$

$$y_i \cdot \phi_i^v \cdot P = x_i \cdot H_i \cdot \gamma_i^* \cdot (FC) \quad (2.15)$$

onde γ_i^* é o coeficiente de atividade do componente i à diluição infinita, o qual é normalmente considerado igual a 1.

Para a referência da solução de Lewis-Randall, supondo que a fase vapor é ideal ($\phi_i^v = 1$) e que o componente i puro no estado de vapor saturado se comporta como gás ideal ($\phi_i^{sat} = 1$), a Equação 2.13 pode ser simplificada para Equação 2.16, conhecida como Lei de Raoult modificada (SMITH; VAN NESS; ABBOTT, 2007).

$$y_i \cdot P = x_i \cdot \gamma_i \cdot P_i^{sat} \quad (2.16)$$

Para a referência da solução de Henry, utilizada para componentes incondensáveis, considerando que a fase vapor é ideal ($\phi_i^v = 1$), que o componente i

apresenta baixa solubilidade ($\gamma_i^* = 1$) e, desprezando o efeito da pressão (pressões baixas, $FC = 1$), a Equação 2.15 pode ser simplificada para a Equação 2.17, descrita a seguir:

$$y_i \cdot P = x_i \cdot H_i \quad (2.17)$$

Conforme descrito anteriormente, a influência de P sobre γ_i não é significativa, já que a compressibilidade da fase líquida pode ser desprezada e, conseqüentemente, o coeficiente de atividade é função apenas da temperatura do sistema e da composição da fase líquida.

Conforme descrito por Smith; Van Ness; Abbott, (2007), o coeficiente de atividade é função do excesso da energia livre de Gibbs (G_E), o qual corresponde a diferença entre a energia livre de Gibbs da mistura e energia livre de Gibbs que a mistura teria se fosse ideal. Dessa forma, γ_i pode ser obtido a partir de modelos para o excesso de energia livre de Gibbs da fase líquida da mistura, $G_E(T, x_i)$. Os modelos de Margules, Van Laar, Wilson, NRTL e UNIQUAC se baseiam nessa abordagem e são compostos por parâmetros binários obtidos a partir de dados experimentais. Existem ainda modelos que se baseiam em contribuições de grupo, que tem como principal exemplo o modelo UNIFAC. Nesse caso, a molécula de cada componente é construída a partir de grupos funcionais tabelados, os quais possuem parâmetros característicos, sendo que uma regra combinatória permite obter os parâmetros binários dos coeficientes de atividade de cada par de componentes.

Capítulo 3 : Estudo da hidrodinâmica e da transferência de massa envolvidas no processo de *stripping* de etanol por CO₂ em diferentes modelos de reatores pneumáticos

3.1 Introdução

O processo de remoção de etanol por *stripping* com CO₂ foi avaliado em diversos trabalhos utilizando uma solução hidroalcoólica como fase líquida, bem como diferentes condições de temperatura, concentração inicial de etanol na solução e vazão específica de gás, sendo que o coluna de bolhas foi o modelo de biorreator pneumático predominantemente empregado para a condução dos ensaios. Entretanto, os reatores *airlift* tem se apresentado como uma alternativa interessante aos reatores coluna de bolhas, o que está relacionado à sua elevada capacidade de mistura e de transferência de oxigênio (expressa pelo coeficiente volumétrico de transferência de oxigênio – k_{La}) (CHISTI, 1989; ESPERANÇA, 2018). Esses biorreatores proporcionam um escoamento cíclico do fluido, o que promove mudanças significativas na hidrodinâmica e na transferência de massa. Dessa forma, os reatores *airlift* apresentam potencial de aplicação no *stripping* de etanol com CO₂, já que são capazes de promover uma transferência de massa eficiente, o que pode contribuir para um melhor desempenho do processo.

Embora a literatura apresente muitos estudos relacionados ao desempenho de reatores pneumáticos em sistemas que envolvem a transferência de oxigênio, não existem trabalhos que abordam a hidrodinâmica e a transferência de massa envolvidas no processo de remoção de etanol por *stripping* com CO₂ em diferentes modelos e escalas de reatores pneumáticos. Uma melhor compreensão de tais aspectos é essencial para selecionar o modelo de reator mais adequado e, posteriormente, implementar o design, operação, otimização e aumento de escala do processo. Dessa forma, no presente capítulo são avaliadas as características hidrodinâmicas e de transferência de massa do processo de remoção de etanol por *stripping* com CO₂ em reatores coluna de bolhas e *airlift*, operados nas escalas de 2,0; 5,0 e 10,0 L.

3.2 Estado da arte

A fim de estudar os sistemas que promovem o arraste gasoso, na qual a transferência de massa ocorre da fase líquida para a fase gasosa, os trabalhos reportados

na literatura abordaram parâmetros como a constante de velocidade de remoção de etanol, o fator de arraste de etanol e o fator de concentração para avaliar a capacidade de remoção de etanol em diferentes condições operacionais, utilizando soluções hidroalcoólicas.

Furigo (1986) estudou a influência de variáveis hidrodinâmicas e físicas na transferência de massa no processo de remoção de etanol por *stripping* a partir de uma solução alcoólica em reator *airlift* de 20,0 L, utilizando ar como gás de arraste. Os resultados mostraram que o coeficiente volumétrico de transferência de massa para o etanol depende basicamente da vazão de ar borbulhada no reator *airlift*, sendo os efeitos da retenção gasosa desprezíveis. No entanto, o etanol foi removido de forma mais eficiente quando se utilizou baixas vazões do gás, o que se deve ao tempo de contato entre as fases. Além disso, o autor ressaltou que a concentração de etanol na fase líquida é uma variável importante no processo, pois define a concentração de equilíbrio na fase vapor e, portanto, controla a força motriz para a transferência de massa.

Sonego et al. (2014) investigaram a remoção de etanol por arraste gasoso com CO₂ em um reator coluna de bolhas de 5,0 L de volume útil utilizando uma solução hidroalcoólica 10 % (v.v⁻¹) como fase líquida, em diferentes condições de temperatura da solução e vazão específica de gás. O processo foi descrito através de um modelo de primeira ordem que leva em consideração a variação da concentração de etanol com o tempo, sendo que o ajuste modelo aos dados experimentais permitiu a obtenção das constantes de remoção de etanol (k_E) e de água (k_W). Foi possível observar que o aumento da temperatura da solução promoveu um aumento de k_E e k_W , uma vez que a pressão de vapor depende da temperatura. A vazão específica de CO₂ também apresentou um efeito positivo sobre k_E e k_W , o que está relacionado à diminuição da resistência à transferência de massa e ao aumento da área interfacial.

Silva et al. (2015) avaliaram a influência da temperatura inicial da solução (T_{sol0}), da vazão específica de gás (ϕ_{CO_2}) e da razão entre a altura e o diâmetro do reator (h/D) no desempenho do processo de *stripping* de etanol utilizando CO₂ como gás de arraste. Os resultados mostraram que o fator de arraste de etanol (F_{AE}) foi afetado positivamente pelas variáveis $T_{sol,0}$ e ϕ_{CO_2} e negativamente pela razão h/D . A temperatura inicial da solução e a vazão específica de CO₂ não apresentaram efeitos sobre o fator de concentração na escala de bancada. Por outro lado, nos ensaios realizados em escala piloto, aumentos de $T_{sol,0}$ e ϕ_{CO_2} promoveram aumentos significativos da remoção de água, o que resultou em uma corrente de saída mais diluída em etanol, reduzindo, portanto, o fator de concentração (F_C). Além disso, os valores de F_C foram superiores na escala piloto em

comparação com a escala de bancada, indicando que houve maior remoção de água nos ensaios conduzidos na escala de bancada.

Rodrigues et al. (2018) propuseram um modelo para descrever o comportamento do processo de remoção de etanol por *stripping* com CO₂, o qual leva em consideração as variações das concentrações de etanol e água, bem como do volume de solução ao longo do tempo. O ajuste do modelo aos dados experimentais possibilitou a determinação das constantes de remoção de etanol (k_E) e de água (k_W). Os autores utilizaram um planejamento experimental a fim de determinar os efeitos da vazão específica de gás (ϕ_{CO_2}), da temperatura (T_{sol}) e concentração inicial da solução hidroalcoólica (C_{E0}) nos parâmetros k_E e k_W , utilizando um reator coluna de bolhas de 2,0 L de volume útil. O modelo proposto foi capaz de descrever de forma satisfatória o comportamento do processo, sendo que os parâmetros ϕ_{CO_2} e T_{sol} apresentaram efeitos positivos, enquanto C_{E0} não influenciou os parâmetros k_E e k_W na faixa experimental avaliada.

Com relação aos reatores pneumáticos, conforme descrito anteriormente, a maioria dos estudos em termos de hidrodinâmica e transferência de massa foram conduzidos em sistemas aeróbios, em que o transporte de massa ocorre da fase gasosa para a fase líquida.

Moraveji, Sajjadi & Davarnejad (2011) avaliaram as influências de diferentes álcoois (metanol, etanol, propanol e butanol) e suas concentrações na retenção gasosa, velocidade de circulação do líquido, tempo de mistura e no coeficiente volumétrico de transferência de oxigênio num reator pneumático *airlift split-cylinder* operado com ar. Os resultados experimentais mostraram que os álcoois reduziram o tamanho médio das bolhas, o que resultou no aumento da retenção gasosa, da área interfacial e do coeficiente de transferência de massa gás-líquido. Além disso, esses compostos reduziram a velocidade de circulação do líquido através da redução da tensão superficial.

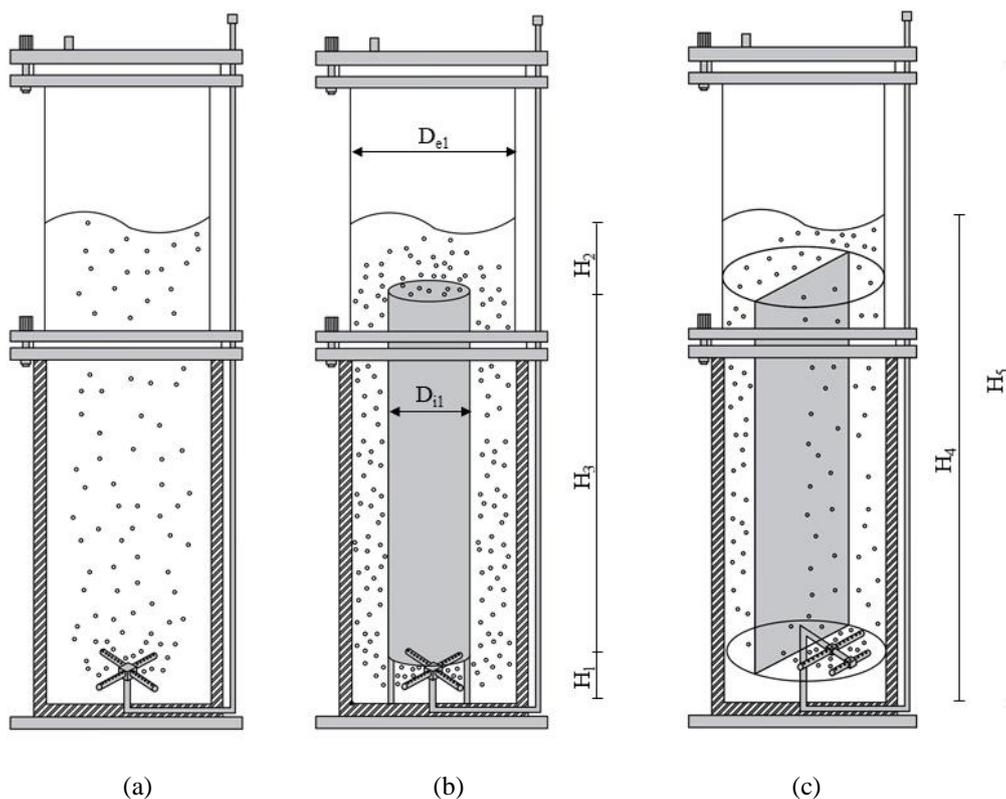
Mendes & Badino (2014) investigaram o efeito da velocidade superficial do gás, de propriedades físicas, da escala (5,0 e 10,0 L) e dos modelos de biorreatores pneumáticos (coluna de bolhas, *airlift* de cilindros concêntricos e *airlift split-cylinder*) na retenção gasosa global (ϵ_G) e no coeficiente volumétrico de transferência de oxigênio (k_{LA}), utilizando água e ar como fases líquida e gasosa, respectivamente. Foi observado que ambos os parâmetros de transferência de oxigênio (ϵ_G e k_{LA}) foram maiores nos reatores *airlift*, particularmente nos *airlift* de cilindros concêntricos e que os reatores de 10,0 L apresentaram os maiores valores em todos os casos.

3.3 Materiais e Métodos

3.3.1 Reatores

Os experimentos foram conduzidos utilizando biorreatores pneumáticos de 2,0 L do tipo coluna de bolhas (CB), *airlift* de cilindros concêntricos (ACC) e *airlift split-cylinder* (ASC) (Fig. 3.1), bem como biorreatores coluna de bolhas com volumes úteis de 2,0, 5,0 e 10,0 L. As características geométricas dos reatores empregados no presente estudo encontram-se apresentadas na Tabela 3.1.

Figura 3.1 - Esquema dos modelos de biorreatores pneumáticos: (a) coluna de bolhas (CB); (b) *airlift* de cilindros concêntricos (ACC); (c) *airlift split-cylinder* (ASC).



Fonte: Acervo pessoal do autor.

Os reatores pneumáticos utilizados no presente estudo são constituídos por um cilindro externo confeccionado de vidro borossilicato transparente, acoplado a uma base encamisada e a uma tampa superior de aço inoxidável 316L. O reator ACC apresenta um cilindro interno (espessura de 1 mm), enquanto o reator ASC possui uma placa interna (espessura de 1 mm), ambos foram fabricados em aço inoxidável 316L. Os reatores CB e

ACC foram operados utilizando um aspersor tipo cruzeta, e o reator ASC apresentou um aspersor tipo espinha-de-peixe, ambos com diâmetro do orifício (d_o) de 0,5 mm e confeccionados de aço inoxidável 316L.

Tabela 3.1 - Dimensões dos reatores pneumáticos utilizados nos experimentos.

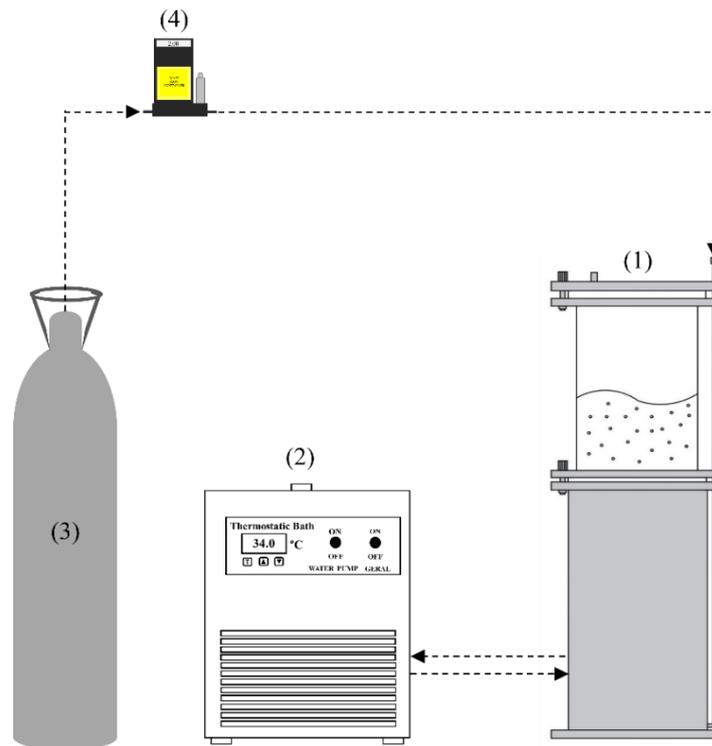
Dimensões	Coluna de Bolhas			Airlift	
				Cilindros Concêntricos	<i>Split-cylinder</i>
	2,0 L	5,0 L	10,0 L	2,0 L	2,0 L
H_1 (mm)	31,6	40	50	31	31
H_2 (mm)	-	-	-	258	258
H_3 (mm)	-	-	-	31	30
H_4 (mm)	338	405	525	344	339
H_5 (mm)	562	668	765	450	450
D_{e1} (mm)	97,4	125	160	97,4	97,5
D_{i1} (mm)	-	-	-	61	-
d_o (mm)	0,50	0,75	0,45	0,50	0,50
$A_D.A_S^{-1}$	-	-	-	1,48	1,64

$A_D.A_S^{-1}$: relação entre as áreas de seção transversal das regiões de descida (*downcomer*) e de subida (*riser*).

3.3.2 Procedimento Experimental

Os experimentos para estudo do arraste de etanol e água por CO_2 foram conduzidos utilizando-se uma solução alcoólica com concentração 80 g.L^{-1} (10% v.v⁻¹) nas diferentes configurações de reatores pneumáticos. A fase gasosa utilizada foi o dióxido de carbono (CO_2) armazenado em cilindro comercial (pureza de 99,8%), sendo a vazão controlada por um fluxômetro de massa da marca AALBORG, modelo GFC 37. A temperatura foi fixada em $34 \text{ }^\circ\text{C}$ e controlada por um banho termostático. O monitoramento da mesma foi através de termômetro digital imerso na solução alcoólica. Os ensaios tiveram duração de 6 h, sendo que a cada 1 h o volume da fase líquida foi medido e amostras de 2 mL foram retiradas para a determinação da concentração de etanol no líquido (C_E) por espectroscopia de infravermelho médio com transformada de Fourier (FT-MIR). O aparato experimental utilizado na realização dos experimentos encontra-se ilustrado na Figura 3.2.

Figura 3.2 - Aparato Experimental: (1) Biorreator, (2) Banho termostático, (3) Cilindro de CO₂ e (4) Fluxômetro de massa.



Fonte: Acervo pessoal do autor.

3.3.3 Vazão específica de gás (ϕ)

A vazão específica de gás (ϕ) corresponde à relação entre a vazão volumétrica de CO₂ (Q_G) e o volume de líquido não gaseificado (V_L), conforme apresentado na Equação 3.1. No presente trabalho, a unidade utilizada para esta variável foi “vvm” (volume de gás/volume de líquido/min)

$$\phi = \frac{Q_G}{V_L} \quad (3.1)$$

3.3.4 Modelagem do processo

A remoção de etanol e água por arraste gasoso foi descrita pelo modelo proposto por Rodrigues et al. (2018).

$$\frac{dC_E}{dt} = -\left(k_E + \frac{1}{V} \cdot \frac{dV}{dt}\right) \cdot C_E \quad (3.2)$$

$$\frac{dC_W}{dt} = -\left(k_W + \frac{1}{V} \cdot \frac{dV}{dt}\right) \cdot C_W \quad (3.3)$$

$$\frac{dV}{dt} = -\frac{V}{\rho_S} \cdot (k_E \cdot C_E + k_W \cdot C_W) \quad (3.4)$$

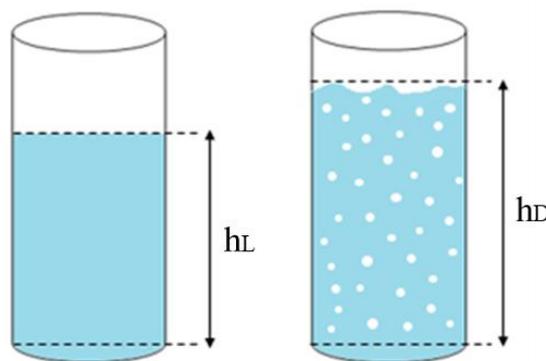
onde, C_E e C_W são as concentrações de etanol e água na fase líquida (g.L^{-1}), k_E e k_W são as constantes de velocidade de remoção de etanol e água (s^{-1}), V é o volume da fase líquida (L) e ρ_S é a densidade da solução (g.L^{-1}).

As equações diferenciais ordinárias que compõem o modelo (Equações 3.2-3.4) foram resolvidas utilizando o método Runge-Kutta de 4ª ordem, implementado em planilha do Excel (Microsoft Office 2019). O método de resolução não linear GRG (*Generalized Reduced Gradient*) foi empregado para estimar os valores de k_E e k_W . O critério utilizado para obter o melhor ajuste foi a minimização da soma quadrados dos resíduos entre os dados calculados e experimentais.

3.3.5 Retenção gasosa global (ϵ_G)

A retenção gasosa global (ϵ_G) foi determinada pelo método de expansão de volume, no qual foram realizadas medidas visuais da altura de líquido não gaseificado (h_L) e da altura da dispersão gás-líquido (h_D) com o sistema gaseificado (CHISTI, 1989), conforme ilustrado na Figura 3.3.

Figura 3.3 - Esquema para a determinação da Retenção gasosa global (ϵ_G).



Fonte: Acervo pessoal do autor.

Para os reatores que apresentam área de seção transversal constante, a retenção gasosa pode ser descrita matematicamente pela Equação 3.5:

$$\varepsilon_G = \frac{h_D - h_L}{h_D} \quad (3.5)$$

3.3.6 Diâmetro médio de bolha (d_B)

A determinação do diâmetro médio da bolha foi realizada através do método fotográfico descrito previamente por Ruen-Ngam et al. (2008) e Moraveji; Sajjadi; Davarnejad, (2011). As imagens foram obtidas utilizando uma câmera digital (Nikon® D5200), posicionada na região superior acima do *riser*, e foram processadas utilizando o software ImageJ®. Foram selecionadas manualmente e de forma aleatória 100 bolhas para cada condição de vazão específica de gás. Considerando o formato elipsoidal das bolhas, foi possível determinar os diâmetros máximo (d_{1i}) e mínimo (d_{2i}) de cada bolha e utilizando a Equação 3.6, calculou-se o diâmetro equivalente (d_{eqi}), o qual consiste no diâmetro equivalente ao de uma esfera com mesmo volume da elipse.

$$d_{eqi} = (d_{1i}^2 \cdot d_{2i})^{1/3} \quad (3.6)$$

O diâmetro médio das bolhas (d_B) foi determinado a partir da Equação 3.7 (Diâmetro médio de Sauter).

$$d_B = \frac{\sum_{i=1}^n d_{eqi}^3}{\sum_{i=1}^n d_{eqi}^2} \quad (3.7)$$

onde d_{eqi} é o diâmetro equivalente de cada bolha e i é o número de bolhas (de 1 a n).

3.3.7 Fator de concentração (F_{CE})

O fator de concentração em etanol (F_{CE}) representa quanto o vapor que deixa o reator encontra-se mais concentrado em etanol em relação à solução inicial. F_{CE} foi obtido

através da Equação 3.8.

$$F_{CE} = \frac{\left(\frac{C_{E0} \cdot V_0 - C_{EF} \cdot V_F}{V_0 - V_F} \right)}{C_{E0}} \quad (3.8)$$

onde C_{E0} e C_{EF} são as concentrações inicial e final de etanol (g.L^{-1}) na solução, respectivamente, e V_0 e V_F são os volumes inicial e final da solução (L).

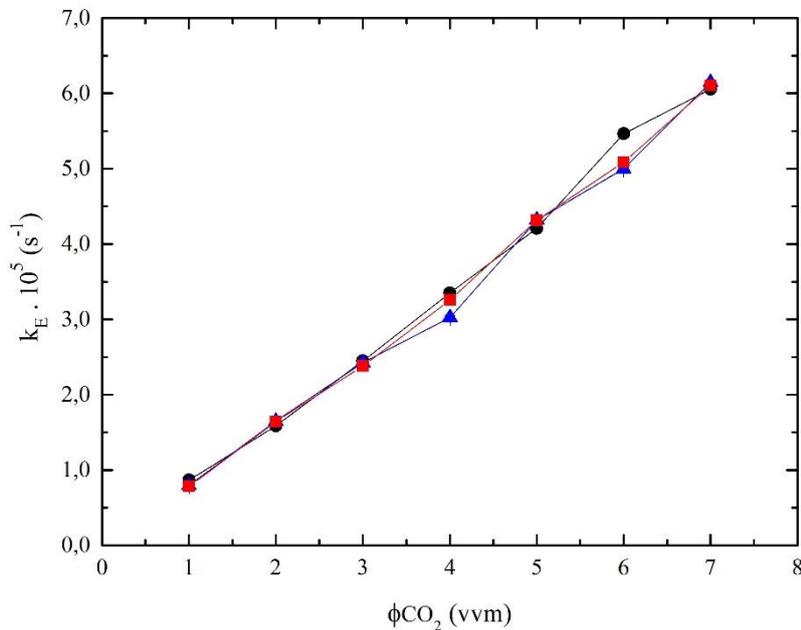
3.4 Resultados e Discussão

3.4.1 Constante de remoção de etanol (k_E)

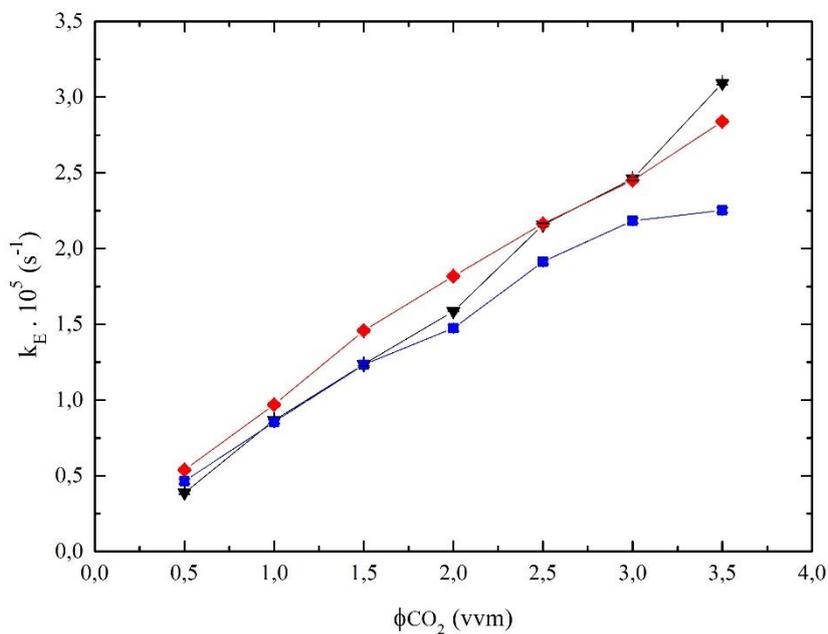
A Figura 3.4a apresenta o perfil da constante de remoção de etanol (k_E) em função da vazão específica de gás (ϕ_{CO_2}) para os três modelos de reatores pneumáticos. Os resultados indicam que k_E aumenta com ϕ_{CO_2} na faixa experimental estudada. Com o aumento de ϕ_{CO_2} , a resistência à transferência de massa diminui, aumentando a velocidade de transferência de massa. Além disso, o aumento da vazão específica de gás resulta no aumento da área interfacial de transferência de massa, uma vez que um maior número de bolhas de gás são formadas. Sonogo et al. (2014) e Rodrigues et al. (2018) reportaram comportamentos semelhantes utilizando uma solução hidroalcoólica em reatores coluna de bolhas com volumes úteis de 5,0 e 2,0 L, respectivamente.

Figura 3.4 - (a) Constante de remoção de etanol (k_E) em função da vazão específica de CO_2 (ϕ_{CO_2}) para os três modelos de reatores pneumáticos: (●) CB (2,0 L), (▲) ACC (2,0 L), e (■) ASC (2,0 L). (b) Constante de remoção de etanol (k_E) em função de ϕ_{CO_2} para as três escalas de reatores CB: (▼) CB (2,0 L), (◆) CB (5,0 L), e (■) CB (10,0 L).

(a)



(b)



Os valores de k_E foram muito similares para as três classes de reatores pneumáticos, indicando que o desempenho do reator ACC em termos de transferência de massa no processo de remoção de etanol por *stripping* com CO_2 não foi superior em comparação com os modelos CB e ASC. Mendes e Badino (2014) observaram maiores valores do coeficiente volumétrico de transferência de oxigênio (k_{LA}) para os reatores

ACC nas escalas de 5,0 e 10,0 L, utilizando fluidos Newtonianos. Esses resultados estão relacionados aos maiores valores de retenção gasosa global obtidos nos biorreatores ACC, quando comparados aos reatores CB e ASC.

Os três tipos de biorreatores pneumáticos exibiram um desempenho semelhante em termos de remoção de etanol. No entanto, o reator CB apresenta uma configuração interna mais simples, comparado aos modelos ACC e ASC, o que possibilita a realização de estudos relacionados à fermentação extrativa conduzida em batelada alimentada. Dessa forma, o modelo coluna de bolhas foi selecionado para a condução de ensaios de *stripping* de etanol por CO₂ em três escalas diferentes. Conforme apresentado na Figura 3.4b, os valores de k_E foram muito similares para as três escalas de reatores CB, especialmente para os biorreatores de 2,0 e 5,0 L. Os valores de k_E aumentaram quase linearmente com o aumento de ϕ_{CO_2} para as três escalas estudadas, exceto para o reator de 10,0 L, o qual exibiu um comportamento distinto para uma vazão específica de gás maior que 2,5 vvm. Mendes e Badino (2014) reportaram maiores valores de k_{La} para a escala de 10,0 L, em comparação com a escala de 5,0 L, para os três modelos de reatores pneumáticos operados com fluidos Newtonianos. Cerri et al. (2010) avaliaram a transferência de oxigênio em três escalas de reatores *airlift* de cilindros concêntricos (2,0, 5,0 e 10,0 L) e verificaram que as curvas do coeficiente volumétrico de transferência de oxigênio (k_{La}) foram praticamente coincidentes, independente da escala do biorreator, o que pode ser explicado pela semelhança geométrica dos reatores. Na máxima vazão específica de gás utilizada (7,0 vvm) nos três modelos de reatores pneumáticos, em média, 73% do etanol foi removido por arraste gasoso. Para as três escalas de reatores coluna de bolhas investigadas, para ϕ_{CO_2} de 3,5 vvm, 49, 46 e 38% do etanol foi removido nas escalas de 2,0, 5,0 e 10,0 L, respectivamente.

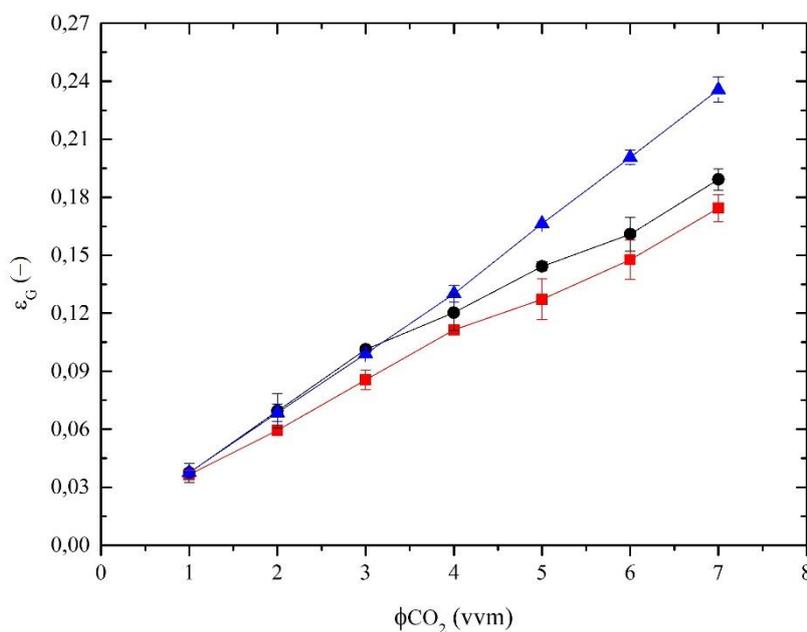
3.4.2 Retenção gasosa global (ϵ_G)

Os resultados para a retenção gasosa global (ϵ_G) em função da vazão específica de CO₂ encontram-se apresentados na Figura 3.5a para os três modelos de reatores pneumáticos. É possível observar que ϵ_G aumenta com o aumento de ϕ_{CO_2} , na faixa experimental estudada. Os valores de ϵ_G foram maiores para o modelo ACC em comparação com os reatores CB e ASC na faixa de ϕ_{CO_2} de 4,0 a 7,0 vvm. Esse comportamento é devido ao fato de que o aumento de ϕ_{CO_2} acima de 4,0 vvm levou a um aumento da recirculação do gás na região de descida do reator ACC, resultando em um

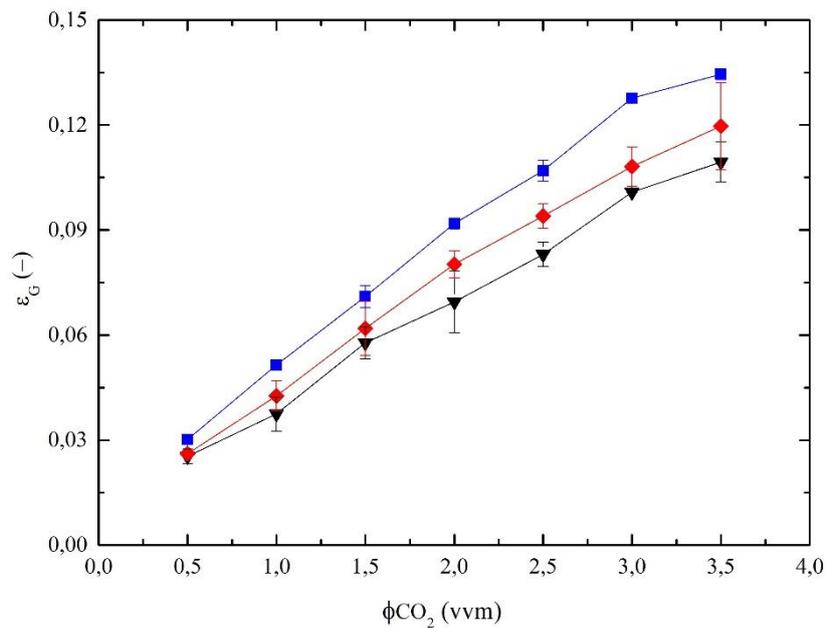
maior tempo de residência das bolhas nesse modelo de biorreator. No entanto, o aumento de ϕ_{CO_2} não resultou em um aumento da retenção gasosa global no reator ASC, em comparação com o reator CB. Mendes e Badino (2014) determinaram a retenção gasosa no *riser* (ϵ_R) e *downcomer* (ϵ_D) de reatores *airlift* operados com fluidos Newtonianos e ar, e observaram que os valores de ϵ_R para o modelo ASC foram, em média, 6,5% maiores em relação aos valores verificados na configuração ACC. Por outro lado, os valores de ϵ_D para o modelo ACC foram, em média, 40% maiores quando comparados aos valores obtidos no reator ASC. Dessa forma, a geometria ACC promoveu um aumento da recirculação das bolhas de gás na região de descida, o que resultou em altos valores de retenção global nos reatores ACC, apesar dos valores ligeiramente baixos de ϵ_R verificados nesse modelo. Cerri et al. (2010) também reportou maiores valores de ϵ_G para o reator ACC, em comparação com o modelo ASC, ambos com volume útil de 2,0 L, operados com água e ar como fases líquida e gasosa, respectivamente.

Figura 3.5 - (a) Retenção gasosa global (ϵ_G) em função da vazão específica de CO_2 (ϕ_{CO_2}): (●) CB (2,0 L), (▲) ACC (2,0 L), e (■) ASC (2,0 L). (b) Retenção gasosa global (ϵ_G) em função da vazão específica de CO_2 (ϕ_{CO_2}) para as três escalas de CB: (▼) CB (2,0 L), (◆) CB (5,0 L), e (■) CB (10,0 L).

(a)



(b)



Embora os valores de ϵ_G tenham sido maiores para o reator ACC na faixa de 4,0 a 7,0 vvm, não foi possível obter um aumento no k_E , conforme descrito anteriormente. As bolhas de gás que recircularam pela da região de descida do reator ACC provavelmente já encontravam-se saturadas em etanol. Portanto, o aumento do tempo de residência das bolhas, e consequentemente o aumento da área interfacial de transferência de massa não promoveu uma maior remoção de etanol por arraste gasoso.

A Figura 3.5b apresenta os valores de retenção gasosa global (ϵ_G) obtidos nas três escalas de reatores coluna de bolhas em função da vazão específica de CO_2 (ϕ_{CO_2}). É possível observar que os valores de ϵ_G foram maiores para o reator de 10,0 L, em comparação com os reatores de 2,0 e 5,0 L na faixa experimental investigada. Assim, o aumento da escala resultou em um aumento do tempo de residência das bolhas em reatores coluna de bolhas utilizando uma solução hidroalcoólica e CO_2 como fase gasosa. Cerri et al. (2010) avaliaram o comportamento da retenção gasosa em três escalas (2,0, 5,0 e 10,0 L) de reatores *airlift* de cilindros concêntricos operados com água e ar, e observaram que os valores de ϵ_G foram muito semelhantes para as três escalas. Por outro lado, Mendes e Badino (2014) reportaram que para as três configurações de reatores pneumáticos (CB, ACC e ASC), os maiores valores de ϵ_G foram obtidos na escala de 10,0 L, em comparação com o reator de 5,0 L, sendo que o efeito do volume do reator foi menos significativo no modelo coluna de bolhas. Embora o reator de 10,0 L tenha proporcionado os maiores valores de ϵ_G , não houve um aumento da constante de remoção

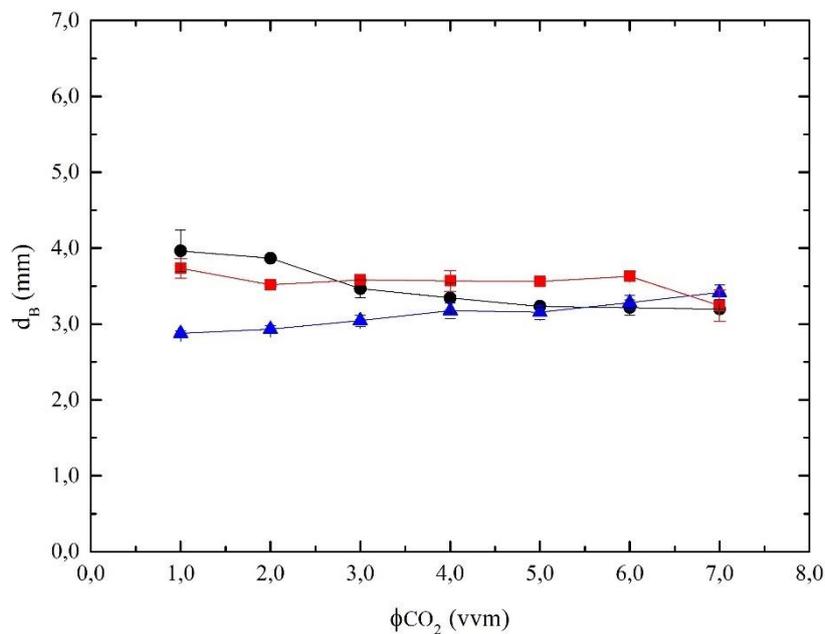
de etanol (k_E) nessa escala. Dessa forma, a retenção gasosa não apresentou um efeito positivo na remoção de etanol por *stripping* com CO_2 .

3.4.3 Diâmetro médio das bolhas (d_B)

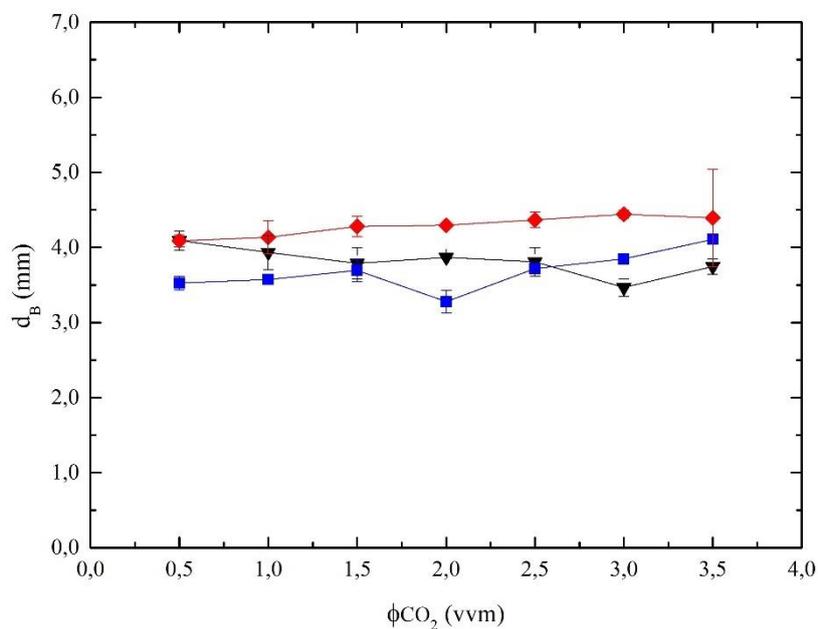
A Figura 3.6 apresenta o diâmetro médio das bolhas (d_B) em função da velocidade específica de CO_2 (ϕ_{CO_2}) para os reatores pneumáticos com operados com uma solução hidroalcoólica com concentração 80 g.L^{-1} (10% v.v⁻¹). Os valores de d_B apresentaram uma ligeira variação com ϕ_{CO_2} entre 2,9 e 4,0 mm, e foram muito semelhantes para as três classes de biorreatores estudadas (Fig. 3.6a). Para o reator ACC, d_B aumentou ligeiramente com ϕ_{CO_2} , enquanto para o reator CB foi observado comportamento oposto. Cerri et al. (2010) reportaram um novo método para previsão do diâmetro médio das bolhas em reatores pneumáticos operados com água e ar, e verificaram que os valores de d_B para o reator CB foram ligeiramente maiores em comparação com aqueles observados para os modelos ACC e ASC. De acordo com esses autores, o fenômeno de coalescência das bolhas é mais significativo em reatores coluna de bolhas, uma vez que não ocorre a recirculação da fase líquida, o que resulta em bolhas maiores. No entanto, no presente trabalho, o uso de uma solução alcoólica como fase líquida evitou a coalescência das bolhas (ŠIJAČKI et al., 2013), e por isso não houve diferenças expressivas entre os valores de d_B obtidos para os três modelos de reatores pneumáticos investigados.

Figura 3.6 - (a) Diâmetro médio das bolhas (d_B) em função da vazão específica de CO_2 (ϕ_{CO_2}): (●) CB (2,0 L), (▲) ACC (2,0 L), e (■) ASC (2,0 L). (b) Diâmetro médio das bolhas (d_B) em função da ϕ_{CO_2} para as três escalas de CB: (▼) CB (2,0 L), (◆) CB (5,0 L), e (■) CB (10,0 L).

(a)



(b)

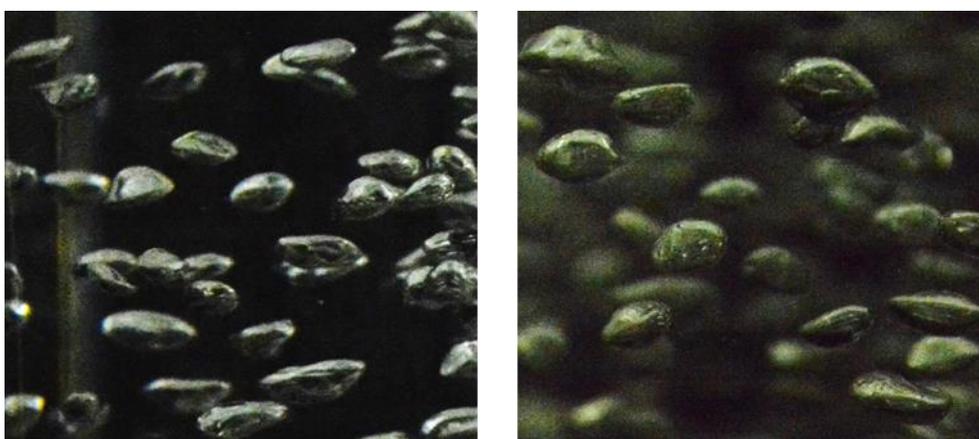


Os valores de d_B para as três escalas de biorreatores coluna de bolhas (Figura 3.6b) apresentaram uma pequena variação, na faixa de 3,2 a 4,5 mm, com o aumento da vazão específica de gás. Os valores de d_B foram ligeiramente maiores para a escala de 5,0 L, comparados aos valores obtidos nas escalas de 2,0 e 10,0 L, o que pode ser explicado pelo

maior diâmetro dos orifícios do aspersor utilizado no reator de 5,0 L. Jamialahmadi et al. (2001) avaliaram o diâmetro das bolhas em uma larga faixa de vazão de gás em reatores coluna de bolhas, utilizando água e ar como fases líquida e gasosa, respectivamente. Os resultados mostraram que o tamanho da bolha aumentou com o aumento do diâmetro dos orifícios do aspersor de 0,5 a 3,0 mm. Por outro lado, o diâmetro das bolhas permaneceu praticamente constante com o aumento da altura de líquido de 0,60 a 2,1 m. Assim, o diâmetro das bolhas parece ser fortemente dependente do diâmetro dos orifícios do aspersor, embora seja independente da altura de líquido no reator. Cerri et al. (2010) reportaram maiores valores de d_B para o reator ACC de 5,0 L, em comparação com as escalas de 2,0 e 10,0 L, utilizando água e ar como fases líquida e gasosa, respectivamente. Os valores de d_B determinados no presente estudo foram menores do que aqueles obtidos por esses autores. Esse comportamento está relacionado a utilização de uma solução hidroalcoólica como fase líquida, uma vez que o etanol promove uma diminuição da tensão superficial, resultando na formação de bolhas menores. Wilkinson; Haringa; Van Dierendonck (1994) observaram que o diâmetro das bolhas aumenta com o aumento da tensão superficial, ao passo que diminui com o aumento da densidade do líquido.

As Figuras 3.7a e b apresentam imagens das bolhas de CO_2 em solução alcoólica nas escalas de 5,0 e 10,0 L utilizando uma vazão de gás de 0,5 vvm. É possível observar que para essa condição operacional as bolhas exibiram um formato predominante elipsoidal. Mendes (2016) observou que bolhas de ar em água apresentam um formato distorcido, enquanto as bolhas de ar em solução de glicerol exibiram formato elipsoidal, com algumas tendendo a um formato esférico.

Figura 3.7 - Imagens de bolhas de CO_2 em solução alcoólica com concentração 80 g.L^{-1} ($10\% \text{ v.v}^{-1}$) nos reatores coluna de bolhas de 5,0 L (a) e (b) 10,0 L, operados a 0,5 vvm.

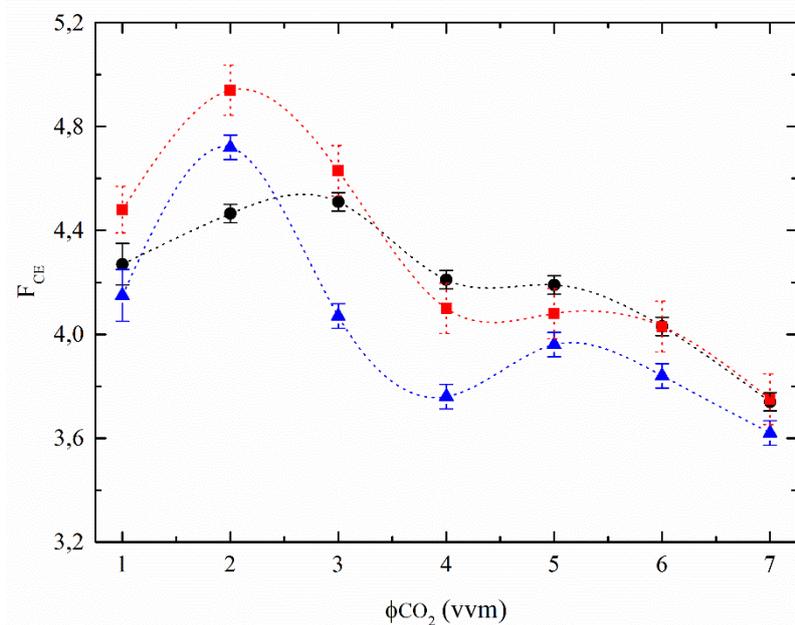


3.4.4 Enriquecimento em etanol

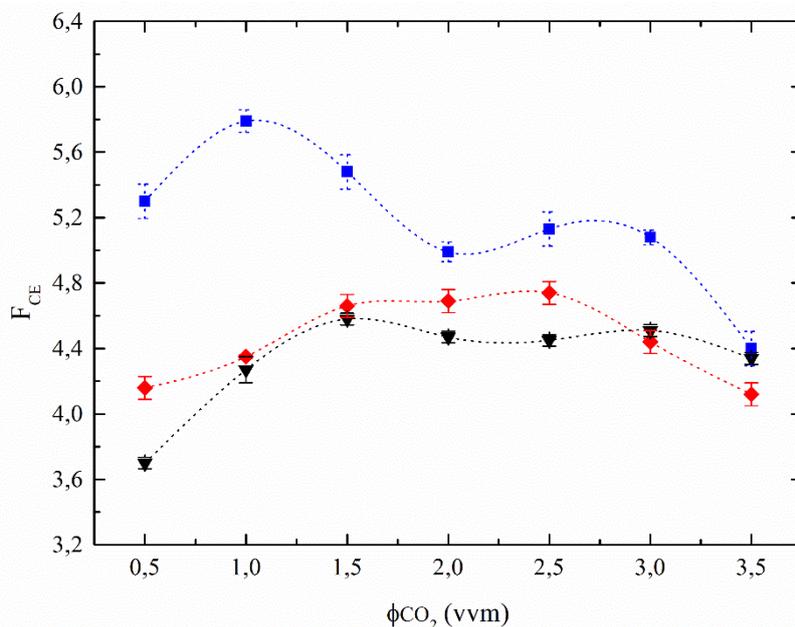
A remoção de etanol por arraste gasoso com CO_2 também foi avaliada em termos do fator de concentração em etanol (F_{CE}), o qual é uma medida da capacidade do reator de remover etanol, em comparação com a quantidade de água removida. Os resultados mostraram que os perfis de F_{CE} em função da vazão específica de CO_2 (ϕ_{CO_2}) foram muito similares para as três classes de biorreatores pneumáticos (Figura 3.8a), com os maiores valores de F_{CE} obtidos para baixas vazões específicas de gás. Os reatores CB e ASC proporcionaram, em média, os maiores valores de F_{CE} , quando comparados àqueles obtidos no modelo ACC. Como as três configurações de reatores pneumáticos promoveram a remoção de quantidades semelhantes de etanol, então o modelo ACC promoveu maior remoção de água por arraste gasoso, em comparação com os reatores CB e ASC. Esse comportamento pode ser devido aos maiores valores de ε_G observados para essa geometria, o que permitiu um maior enriquecimento de água na fase gasosa. Quanto maior o teor de água na corrente de gás que sai do reator, maior será a quantidade de energia necessária para a recuperação do etanol. Dessa forma, os reatores CB e ASC apresentaram melhor desempenho no processo de *stripping* de etanol por CO_2 , uma vez que uma menor quantidade de água foi removida juntamente com o etanol nessas configurações.

Figura 3.8 - (a) Fator de concentração em etanol (F_{CE}) em função da vazão específica de CO_2 (ϕ_{CO_2}): (●) CB (2,0 L), (▲) ACC (2,0 L), e (■) ASC (2,0 L). (B) Fator de concentração em etanol (F_{CE}) em função de ϕ_{CO_2} para as três escalas de CB: (▼) CB (2,0 L), (◆) CB (5,0 L), e (■) CB (10,0 L).

(a)



(b)



A Figura 3.8b apresenta os valores do fator de concentração em etanol (F_{CE}) obtidos para as três escalas de reatores coluna de bolhas em função de ϕ_{CO_2} . A escala de 10,0 L proporcionou os maiores valores de F_{CE} , especialmente em baixas vazões específicas de gás, sendo que para esse reator os valores de F_{CE} foram, em média, 21 e

16% maiores, em comparação com os obtidos nas escalas de 2,0 e 5,0 L, respectivamente. Assim, o aumento de escala permitiu um aumento do fator de concentração em etanol, resultando em uma maior seletividade do etanol em relação à água para o modelo coluna de bolhas. Os valores de k_E foram muito próximos para as três escalas de CB na faixa experimental investigada. Dessa forma, os maiores valores de F_{CE} verificados no reator de 10,0 L indicaram que essa escala promoveu a remoção de uma menor quantidade de água, comparada às escalas de 2,0 e 5,0 L. Silva et al. (2015) reportaram que um aumento de ϕ_{CO_2} proporcionou uma maior remoção de água, resultando em uma corrente de saída mais diluída. Esses autores observaram maiores valores do fator de concentração em etanol para o reator em escala piloto contendo vinho de levedurado em comparação com o reator em escala de bancada contendo uma solução hidroalcoólica. Esse comportamento foi relacionado à menor razão entre a altura e o diâmetro verificada para o reator de escala piloto em comparação com o reator de escala de bancada. No presente trabalho, a escala de 10,0 L apresentou o menor valor da razão entre a altura e o diâmetro quando comparada às escalas de 2,0 e 5,0 L. Outro aspecto que deve ser ressaltado é que na escala de 10,0 L a altura do *headspace* é menor em relação à altura total do reator, em comparação com as escalas menores. Dessa forma, pode-se considerar que tenha ocorrido algum fenômeno no *headspace* dos reatores de 2,0 e 5,0 L que promoveu maior remoção de água, resultando em menores valores do fator de concentração em etanol.

Conforme descrito anteriormente, em processos nos quais líquidos e gases encontram-se em movimento relativo, o rompimento das bolhas de gás na interface gás-líquido resulta na formação de gotículas (ZHANG; CHEN; ZHOU, 2012). Essas gotículas podem ser carregadas pela corrente gasosa até a saída do reator, o que caracteriza o fenômeno de arraste mecânico. Parte dessas gotículas pode ainda se chocar com a superfície interna da coluna, formando uma fina camada de líquido, que devido à ação da gravidade pode ser drenada de volta para a fase líquida. Esse arraste das gotículas depende principalmente da vazão de gás e desempenha um papel importante na transferência de massa entre as fases (ZHANG; CHEN; ZHOU, 2012).

A remoção de etanol e água no processo de *stripping* com CO_2 ocorre devido à vaporização desses compostos voláteis (arraste termodinâmico) e ao arraste mecânico das gotículas formadas na interface gás-líquido. As gotículas arrastadas possuem a mesma composição da solução hidroalcoólica, enquanto a corrente gasosa contendo os compostos vaporizados apresenta uma composição mais rica em etanol quando comparada àquela verificada na solução presente no reator. Dessa forma, com o aumento

da vazão específica de gás, houve um aumento da quantidade de gotículas removidas por arraste mecânico, resultando em menores valores de F_{CE} , e conseqüentemente, em uma corrente de saída mais diluída em etanol. Na Figura 3.8a é possível observar que com aumento de ϕ_{CO_2} de 1,0 para 2,0 vvm houve um aumento de F_{CE} , o que está relacionado ao fato de que quanto menor é a vazão específica de gás, maior é o tempo de residência das bolhas e, portanto, maior será o enriquecimento da fase gasosa em água. O mesmo comportamento pode ser verificado na Figura 3.8b, com aumento de ϕ_{CO_2} de 0,5 para 1,5 vvm. No entanto, para vazões iguais ou acima de 2,0 vvm, mais significativa é a ocorrência do fenômeno de arraste mecânico e, portanto, menor é o fator de concentração em etanol. Assim, é importante garantir a operação do reator em vazões específicas de gás adequadas, a fim de promover maior remoção de etanol por vaporização e reduzir o arraste mecânico das gotículas pela corrente gasosa, o que também pode ser alcançado através do uso de eliminadores de névoa.

3.4.5 Correlação para a constante de remoção de etanol

Os efeitos do diâmetro interno da coluna (D_{e1}), da velocidade superficial do gás (U_G), do diâmetro dos orifícios do aspersor (d_o), da altura de líquido no reator (H_4), da difusividade do etanol na água (D_L) e da retenção gasosa global (ϵ_G) na constante de remoção de etanol (k_E), foram avaliados para as três escalas de reatores coluna de bolhas (2,0, 5,0 e 10,0 L). A fim de se prever o comportamento k_E foi proposta uma correlação matemática baseada em números adimensionais, sendo então ajustada aos dados experimentais do presente trabalho. A correlação foi determinada por análise dimensional e relaciona o número de Sherwood modificado (Sh), o qual incorpora o parâmetro desejado (k_E), ao número de Froude (Fr), à razão H/d_o , e à retenção gasosa global (ϵ_G).

$$Sh = \alpha \cdot Fr^\beta \cdot (H / d_o)^\gamma \cdot \epsilon_G^\theta \quad (3.9)$$

O ajuste do modelo (Eq. 3.9) aos dados experimentais foi realizado através da análise de regressão não linear utilizando-se o *software* Origin 8.0, sendo a qualidade do ajuste verificada através do coeficiente de determinação (R^2). As Equações 3.10 e 3.11 apresentam a correlação ajustada nas formas expandidas e condensadas, respectivamente, para as três escalas de biorreatores CB.

$$\left(\frac{k_E \cdot D^2}{D_L}\right) = 8,20 \times 10^2 \cdot \left(\frac{U_G}{\sqrt{g \cdot D}}\right)^{1,91} \cdot \left(\frac{H}{d_o}\right)^{0,52} \cdot \varepsilon_G^{-1,38} \quad (3.10)$$

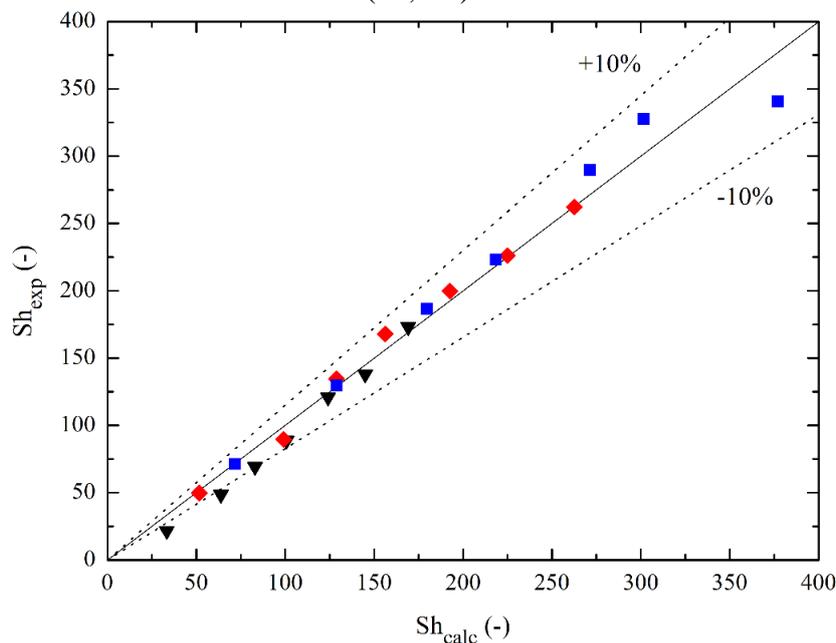
$$Sh = 8,20 \times 10^2 \cdot Fr^{1,91} \cdot (H / d_o)^{0,52} \cdot \varepsilon_G^{-1,38} \quad R^2 = 0,97 \quad (3.11)$$

O modelo proposto baseado em números adimensionais proporcionou um bom ajuste aos dados experimentais, com R^2 de 0,97. É possível observar que a transferência de massa, representada pelo número de Sherwood (Sh), foi mais influenciada pela velocidade superficial do gás do que pela razão H/d_o . No entanto, o efeito da altura de líquido (H) sobre o k_E é importante para o aumento de escala desse tipo de reator, uma vez que o aumento do tamanho do reator resulta em um maior número de Sherwood (Sh), e conseqüentemente, em um maior valor de k_E .

Além disso, de acordo com a Equação 3.11, a retenção gasosa global (ε_G) apresentou um efeito negativo sobre o número de Sherwood. Por outro lado, Mendes e Badino (2014) reportaram um efeito positivo de ε_G sobre o coeficiente volumétrico de transferência de oxigênio (k_{LA}) para duas escalas (5,0 e 10,0 L) de reatores pneumáticos contendo fluidos Newtonianos viscosos. Cerri e Badino (2010) observaram um comportamento semelhante em biorreatores *airlift* de cilindros concêntricos com volumes úteis de 2,0, 5,0 e 10,0 L. Dessa forma, quando o transporte de massa ocorre da fase líquida para a fase gasosa, ε_G apresenta um efeito distinto sobre Sh.

A Figura 3.8 apresenta a comparação entre os valores do número de Sherwood obtidos experimentalmente (Sh_{exp}) e os valores previstos pela Equação 3.11 (Sh_{calc}) para as três escalas de reatores CB. Os resultados mostraram que os desvios foram menores que 10%, indicando uma boa concordância entre os dados experimentais e os dados calculados. Assim, caso o k_E seja escolhido como critério de aumento de escala para o processo de *stripping* de etanol por CO_2 , a correlação descrita pela Equação 3.10 pode ser útil para a definição das condições operacionais em uma escala maior.

Figura 3.9 - Comparação entre número de Sherwood experimental (Sh_{exp}) e calculado (Sh_{calc}) para as três escalas de reatores CB: (▼) CB (2,0 L), (◆) CB (5,0 L), e (■) CB (10,0 L).



3.5 Conclusões

O principal objetivo desse capítulo foi investigar a hidrodinâmica e transferência de massa no processo de *stripping* de etanol por CO_2 em biorreatores pneumáticos. Os resultados mostraram que o aumento da retenção gasosa global não promoveu uma maior remoção de etanol nos três modelos de reatores pneumáticos e nas três escalas de reatores coluna de bolhas (CB).

Não houve diferenças significativas no diâmetro médio das bolhas (d_B) com o aumento da vazão específica de gás (ϕ_{CO_2}). O mesmo comportamento foi observado entre as três configurações de reatores pneumáticos e para as três escalas de reatores coluna de bolhas estudadas. Dessa forma, pode-se considerar que o diâmetro médio das bolhas foi praticamente constante nos três modelos e nos três volumes de biorreatores pneumáticos, além de não variar de forma significativa na faixa de vazão de gás investigada.

Os valores da constante de remoção de etanol (k_E) foram muito semelhantes nos reatores CB e *airlift*, bem como nos reatores coluna de bolhas com volumes úteis de 2,0, 5,0 e 10,0 L. A fim de prever o k_E em diferentes escalas e condições operacionais, foi proposta uma correlação que relaciona o adimensional Sherwood modificado (Sh) com os adimensionais número de Froude (Fr), retenção gasosa (ε_G) e razão (H/d_o). Essa correlação apresentou excelente ajuste aos dados experimentais e pode servir como base

para futuros estudos de projeto e ampliação de escala do processo de remoção de etanol por *stripping* com CO₂ em reatores coluna de bolhas.

Os perfis de F_{CE} em função da vazão específica de CO₂ (ϕ_{CO_2}) foram muito similares para os três modelos de biorreatores pneumáticos, com os maiores valores de F_{CE} obtidos nos reatores coluna de bolhas (CB) e *airlift split-cylinder* (ASC) para baixas vazões específicas de CO₂. Com relação à escala, os maiores valores de F_{CE} foram encontrados no reator de 10,0 L. Dessa forma, o aumento da escala do biorreator permitiu o aumento de F_{CE}, resultando em um maior enriquecimento em etanol da corrente de gás que sai do reator, o que é vantajoso para o aumento de escala do processo de remoção de etanol por *stripping* com CO₂.

Capítulo 4 : Estudo do desempenho de eliminadores de névoa na fermentação alcoólica extrativa

4.1 Introdução

Os eliminadores de névoa são dispositivos projetados para reduzir a ocorrência do fenômeno de arraste mecânico em processos químicos nos quais líquidos e gases encontram-se em movimento relativo. Esses anteparos funcionam como um obstáculo para as gotículas líquidas, mas não impedem o escoamento da fase gasosa que, ao passar ao redor dos fios da malha do eliminador de névoa, tem suas linhas de escoamento desviadas.

A ocorrência do arraste mecânico no processo de *stripping* de etanol por CO₂ pode resultar na diluição da corrente de saída, uma vez que as gotículas retiradas do reator apresentam a mesma composição do caldo fermentativo rico em água. Por outro lado, quando o etanol é vaporizado através do borbulhamento da fase gasosa, o que caracteriza o arraste termodinâmico, a corrente de saída se encontra mais concentrada em etanol quando comparada à solução presente no reator. Quanto maior é a concentração de etanol na fase gasosa, maior será a facilidade na etapa de recuperação e concentração do produto removido até as especificações necessárias. Dessa forma, para uma maior eficiência e melhor desempenho do processo de remoção de etanol por arraste gasoso é necessário controlar a ocorrência do arraste mecânico das gotículas e incrementar o arraste termodinâmico.

Diante do que foi exposto, o presente capítulo teve como objetivo avaliar o potencial de aplicação de eliminadores de névoa no processo de remoção de etanol por *stripping* com CO₂, não apenas com o intuito de reduzir a ocorrência do arraste mecânico, mas também a fim de criar novas interfaces para o transporte de massa, promovendo um arraste termodinâmico mais eficiente, de forma que se possa obter correntes gasosas de saída mais concentradas em etanol.

4.2 Estado da arte

Estudos anteriores investigaram o potencial de aplicação dos eliminadores de névoa no controle do arraste mecânico, utilizando diversas condições operacionais e parâmetros de projeto. El-Dessouky et al. (2000) avaliaram experimentalmente o

desempenho de eliminadores de névoa tipo *wire mesh* em termos da eficiência de separação das gotículas e da perda de carga. Os resultados indicaram que a eficiência de separação aumenta com o diâmetro das gotículas capturadas e com a velocidade superficial do gás, mas diminui com o diâmetro do fio que compõe a malha. A perda de carga para o eliminador ainda seco é relativamente baixa e depende apenas da velocidade superficial do gás. No entanto, com o aumento da carga de líquido retido na malha do eliminador, a perda de carga aumenta significativamente, mesmo quando ocorre apenas um ligeiro aumento da velocidade superficial do gás.

Xu; Yang & Zhang (2017) propuseram um novo modelo de eliminador de aletas contendo uma camada de espuma de carboneto de silício com o objetivo de evitar que as gotículas de líquido aderidas à superfície do separador fossem arrastadas novamente. Além disso, os autores estudaram os efeitos dos parâmetros geométricos da camada de espuma (espessura, porosidade, número de poros por polegada linear) na eficiência de separação das gotículas. Os resultados mostraram que o uso da camada de espuma no eliminador de aletas evitou a ocorrência do fenômeno de re-arraste das gotículas. Além disso, houve um aumento da eficiência de separação com o aumento tanto da espessura da camada de espuma como da porosidade.

Kazi et al. (2020) avaliaram a eficiência de um eliminador tipo *wire mesh* com espessura de 100 mm, diâmetro do fio variando de 0,15 a 0,5 mm, em uma faixa de pressão de 20 a 140 bar com gotículas de diferentes tamanhos. Os autores observaram que a eficiência do eliminador é proporcional ao diâmetro da gotícula em qualquer pressão. Quanto maior o tamanho da gotícula, maior é sua massa e, portanto, maior é a sua inércia. Consequentemente, maior é chance de a gotícula colidir com os fios da malha, o que resulta no aumento da eficiência de separação. Para um diâmetro da gotícula fixo e à uma dada pressão de operação, a eficiência de separação do eliminador de névoa aumenta com a diminuição do diâmetro do fio que compõe a malha. Quanto menor o diâmetro do fio, maior é a área superficial disponível para a captura da gotícula. No entanto, fios de diâmetros muito pequenos podem não ter resistência suficiente para serem utilizados com sistemas que operam com altas vazões de gás.

Contudo, não existem trabalhos disponíveis na literatura que investigaram a utilização dos eliminadores de névoa como dispositivos de contato, capazes de criar novas interfaces para o transporte de massa entre uma fase líquida e uma fase gasosa que se encontram em movimento relativo, como no processo de *stripping* de etanol por CO₂. Assim, a remoção de etanol pode ocorrer fora da coluna de líquido através do contato da

fase gasosa ascendente seja com o filme líquido retido na superfície do eliminador de névoa ou com as gotículas que são drenadas de volta para a solução, o que pode resultar em um arraste termodinâmico mais eficiente, contribuindo para uma maior retirada de etanol do meio sem necessariamente empregar maiores vazões específicas de gás.

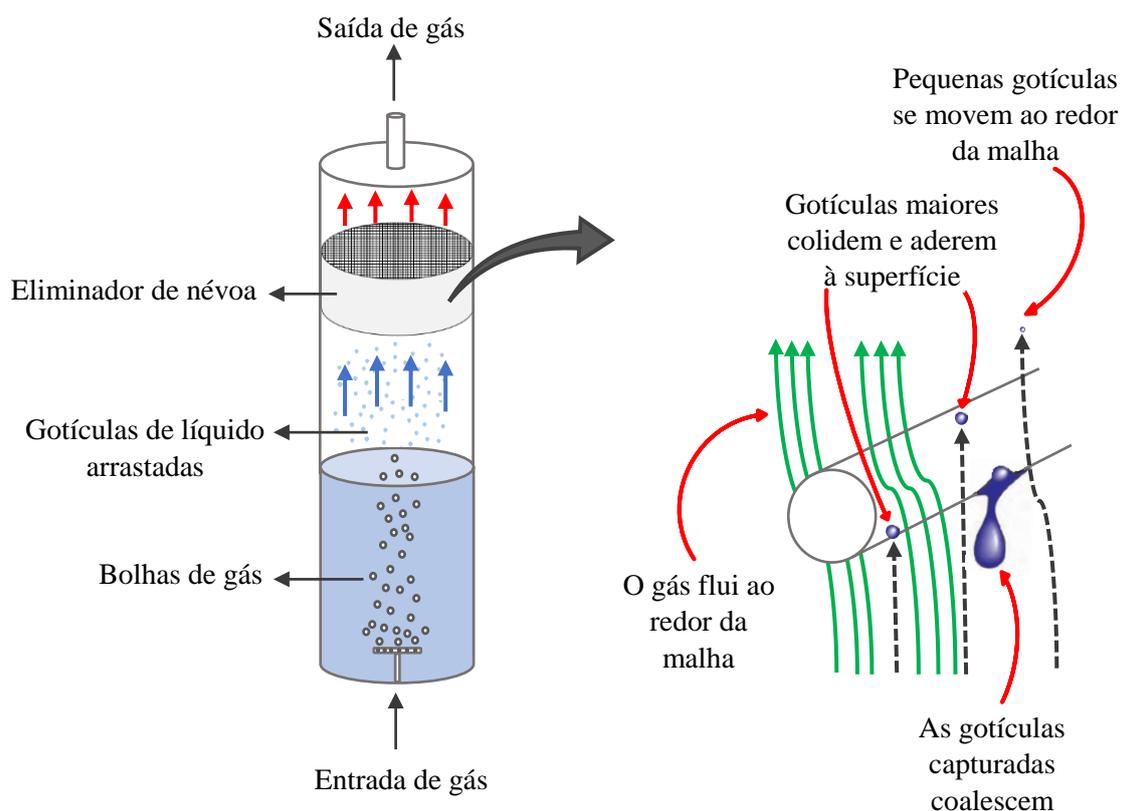
4.3 Materiais e métodos

4.3.1 Aparato e procedimento experimental

Os experimentos para estudo do arraste de etanol e água por CO₂ foram conduzidos utilizando-se uma solução hidroalcoólica com concentração 80 g.L⁻¹ (10% v.v⁻¹) em reator pneumático coluna de bolhas encamisado. A fase gasosa utilizada foi o dióxido de carbono (CO₂) armazenado em cilindro comercial, sendo a vazão controlada por um fluxômetro de massa da marca AALBORG modelo GFC 37. A temperatura foi fixada em 34 °C e controlada por um banho termostático. O monitoramento da mesma foi feito através de termômetro digital imerso na solução alcoólica. Os ensaios tiveram duração de 6 h, sendo que a cada 1 h o volume da fase líquida foi medido e amostras de 2 mL foram retiradas para a determinação da concentração de etanol no líquido (C_E) por espectroscopia de infravermelho médio com transformada de Fourier (FT-MIR).

Os eliminadores de névoa avaliados no presente estudo foram fabricados a partir de aço inoxidável, esferas de vidro e de ácido polilático (PLA), sendo o último classificado como um polímero constituído por moléculas de ácido láctico. O eliminador de aço inoxidável consiste em um conjunto de fios tricotados que são encaixados em um eixo central com grades sobre as quais a malha se apoia. Esse anteparo pertence à classe dos eliminadores de névoa de malha e foi utilizado com uma espessura de 70 mm. O eliminador de névoa composto por esferas de vidro apresentou uma espessura de 100 mm e foi montado a partir de um suporte sobre o qual foram colocadas esferas de vidro com diâmetros variando entre 3,68 e 4,38 mm. Os eliminadores de PLA foram obtidos através de uma impressora 3D, sendo produzidos em dois diâmetros diferentes (97 e 160 mm), uma vez que foram instalados em reatores de 2,0 e 10,0 L de volume útil. Além disso, apresentaram uma espessura de 20 mm, com abertura da malha de 2,0 mm. Os eliminadores de névoa foram inseridos no topo do reator e posicionados a uma distância de 140 mm da superfície do líquido quando um volume de solução de 10,0 L foi utilizado. A Figura 4.1 ilustra o princípio de funcionamento dos eliminadores de névoa.

Figura 4.1 - Princípio de funcionamento dos eliminadores de névoa.



Fonte: acervo do próprio autor.

Inicialmente foram conduzidos ensaios de arraste gasoso com CO_2 em solução hidroalcoólica em reator coluna de bolhas com volume útil de 10,0 L utilizando os eliminadores de névoa de aço inoxidável, de esferas de vidro e de PLA empregando vazões específicas de gás de 1,0 e 2,0 vvm. A seguir, a fim de avaliar o efeito da velocidade superficial do gás, foi conduzido um experimento de arraste gasoso em reator coluna de bolhas com volume útil de 2,0 L, empregando o eliminador de névoas de PLA com 20 mm de espessura e uma vazão específica de CO_2 de 2,0 vvm, sendo que o resultado foi comparado com o obtido no ensaio realizado na escala de 10,0 L nas mesmas condições operacionais, usando o mesmo modelo de eliminador de névoas.

Além disso, foram realizados ensaios de arraste gasoso em reator coluna de bolhas de 10,0 L com diferentes volumes solução (5,0, 7,5 e 10,0 L) utilizando o eliminador de névoas de aço inoxidável, mantendo-se fixa a velocidade superficial do gás (U_G) em $0,02487 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$. Para que U_G fosse a mesma nas três condições avaliadas, foi necessário utilizar vazões específicas de gás de 6,0; 4,0 e 3,0 vvm para os volumes de solução de 5,0; 7,5 e 10,0 L, respectivamente. Por fim, foram conduzidos experimentos de *stripping* em solução hidroalcoólica empregando o reator coluna de bolhas com volume de solução

de 10,0 L e diferentes vazões específicas de CO₂ (2,0; 3,0 e 3,5 vvm), sendo que no topo do reator foi inserido o eliminador de névoa de aço inoxidável.

4.3.2 Molhabilidade dos eliminadores de névoa

Conforme descrito anteriormente, os eliminadores de névoa utilizados no presente estudo foram fabricados a partir de ácido poliláctico (PLA) e aço inoxidável. Esses materiais foram avaliados quanto à sua molhabilidade por uma solução hidroalcoólica com concentração 80 g.L⁻¹ (10% v.v⁻¹), sendo que esta capacidade do material pode ser expressa quantitativamente pela magnitude do ângulo de contato, o qual foi determinado através do método da gota séssil.

Primeiramente, através do uso de uma microseringa, foi depositada uma gota de solução alcoólica sobre a superfície do material sólido a ser avaliado e em seguida o ângulo de contato foi medido com o auxílio de um goniômetro CAM 101 (KSV Instruments LTD, Finland), acoplado à uma câmera de vídeo e um software de análise da forma da gota. Este procedimento foi realizado em triplicata para cada material, sendo o valor do ângulo de contato calculado pela média das três medidas efetuadas.

4.3.3 Parâmetros de desempenho

No presente capítulo, a remoção de etanol por arraste gasoso com CO₂ a partir de uma solução alcoólica foi avaliada utilizando-se os parâmetros fator de arraste de etanol (F_{AE}), fator de arraste de água (F_{AW}), além dos parâmetros fator de concentração (F_{CE}) em k_E e k_W já descritos anteriormente no Capítulo 3.

O fator de arraste de etanol (F_{AE}), definido como a percentagem de etanol arrastada durante o experimento de arraste gasoso em relação à condição inicial, foi calculado pela Equação 4.1.

$$F_{AE} = \frac{C_{E0} \cdot V_0 - C_{EF} \cdot V_F}{C_{E0} \cdot V_0} \cdot 100 \quad (4.1)$$

onde C_{E0} e C_{EF} são as concentrações inicial e final de etanol (g.L⁻¹) na solução, respectivamente, e V₀ e V_F são os volumes inicial e final da solução (L).

O fator de arraste de água (F_{AW}) corresponde à percentagem de água arrastada durante os ensaios em relação à condição inicial, sendo determinado de acordo com a

Equação 4.2.

$$F_{AW} = \frac{C_{W0} \cdot V_0 - C_{Wf} \cdot V_f}{C_w \cdot V_0} \cdot 100 \quad (4.2)$$

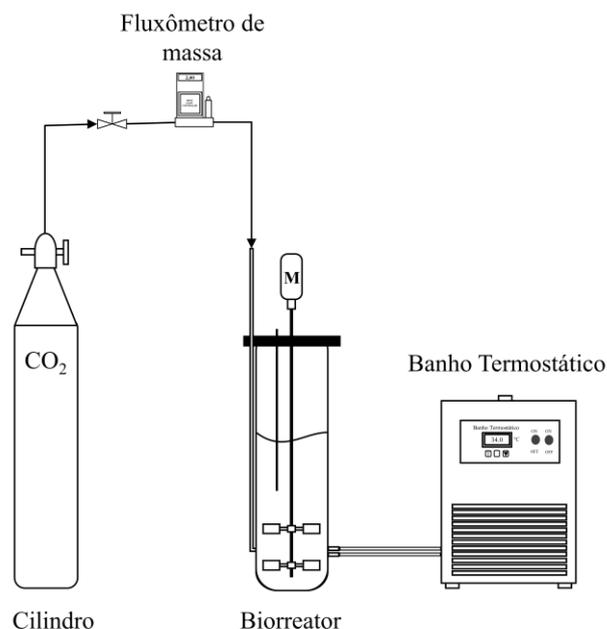
onde C_{W0} e C_{Wf} são as concentrações inicial e final de água (g.L^{-1}) na solução, respectivamente.

4.3.5 Fermentações alcoólicas convencional e extrativa

4.3.5.1 Equipamento

Fermentações convencional e extrativa, com e sem o eliminador de névoa, foram conduzidas em batelada utilizando o biorreator pneumático coluna de bolhas com volume útil de 2,0 L descrito no Capítulo 3. Foi adaptado um sistema de agitação mecânica no reator para garantir a mistura adequada do meio durante o processo fermentativo antes do início do *stripping* com CO_2 , conforme aparato experimental ilustrado na Figura 4.2.

Figura 4.2 - Desenho ilustrativo do aparato experimental utilizado nas fermentações alcoólicas.



Fonte: acervo do próprio autor.

4.3.5.2 *Microrganismo*

O microrganismo empregado nas fermentações alcoólicas foi a levedura industrial *Saccharomyces cerevisiae* Y-904 na forma liofilizada, cedida pela empresa AB Brasil Indústria e Comércio de Alimentos.

4.3.5.3 *Meio de cultura*

O meio de cultura utilizado nas fermentações teve composição semelhante ao mosto de cana-de-açúcar empregado nas destilarias brasileiras, sendo constituído por uma fonte de carbono e de nitrogênio, além de outros compostos necessários para atender os requisitos nutricionais da levedura. A composição do meio de cultura utilizado nas fermentações está apresentada na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 - Composição do meio de cultura empregado nas fermentações.

Componentes	Concentração (g.L ⁻¹)
Sacarose	200,0
Extrato de levedura	6,8
Ureia	5,32
KH ₂ PO ₄	5,6
MgSO ₄	1,4

4.3.5.4 *Procedimento experimental empregados nas fermentações convencional e extrativas*

As fermentações alcoólicas convencional e extrativas foram conduzidas em batelada, sendo a levedura inoculada na forma seca na concentração inicial de 15 g.L⁻¹. No início dos cultivos e após o início do *stripping* nas fermentações extrativas foi feito o uso de antiespumante (Qualifoam, diluído 1:10) a fim de evitar a formação excessiva de espuma. Foi adotado um tempo de aclimação da levedura de 20 min, antes de ser retirada a primeira amostra. A frequência de agitação foi mantida em 250 rpm, sendo que na fermentação extrativa a agitação mecânica foi utilizada apenas antes do início do arraste por CO₂. Foram retiradas amostras de 5,0 mL a cada 1 h para acompanhar a evolução do processo fermentativo. A temperatura das fermentações foi mantida em 34

°C através do uso de um banho termostático conectado à camisa do reator, e o monitoramento da mesma foi realizado por meio um termômetro digital imerso no caldo de cultivo. O pH inicial do meio foi ajustado em 4,6 através da adição de uma solução de HCl (1,0 M).

Nas fermentações extrativas, a vazão específica de CO₂ utilizada foi de 2,0 vvm e o processo de arraste gasoso foi iniciado após 3 h de experimento. O eliminador de névoa empregado foi o fabricado a partir de PLA, com espessura de 20 mm, inserido no topo do reator. As fermentações convencional e extrativas foram realizadas em duplicata.

4.3.5.5 Metodologias Analíticas

A concentração de células viáveis (C_x) foi determinada pelo produto entre a concentração total de células e a porcentagem de células viáveis. A concentração total de células foi estimada pelo método da massa seca. As amostras retiradas do caldo fermentativo foram centrifugadas a 10.000 rpm e 4° C por 10 minutos. O corpo de fundo foi lavado com água destilada e colocado em estufa a 80 °C por 24 h para secagem. A porcentagem de células viáveis foi obtida pelo método de coloração com azul de metileno (LEE; ROBINSON; WANG, 1981). Uma alíquota foi retirada do caldo de cultivo e diluída com 1 mL de solução de EDTA (ácido etilenodiamino tetra-acético, 0,1 mol.L⁻¹). A suspensão foi então agitada por 1 min e deixada em repouso por 1 min. A seguir, realizou-se uma segunda diluição através da adição de 1 mL de solução azul de metileno (0,02% m.v⁻¹) e citrato de sódio (2% m.v⁻¹), sendo a suspensão formada novamente agitada por 1 min e deixada em repouso por 5 min. Por fim, a suspensão obtida foi colocada em câmara de Neubauer (Bright Line, Boeco Germany) e através de um microscópio óptico (BX 50F-3, Olympus) foi realizada a contagem das células viáveis (não coradas) e não viáveis (coradas), sendo a porcentagem de células viáveis determinada a partir da Equação 4.3 que segue.

$$CV = \frac{\text{n}^\circ \text{ de células vivas}}{\text{n}^\circ \text{ total de células}} \cdot 100 \quad (4.3)$$

As concentrações de sacarose, glicose, frutose e etanol no sobrenadante foram determinadas por HPLC (Water, USA) equipado com detector de índice de refração e coluna Sugar-Pak I (300x6,5 mm, Waters) operada a 80 °C. O eluente utilizado foi água

ultrapura à vazão 0,5 mL.min⁻¹. Os padrões utilizados foram soluções de sacarose, glicose, frutose, etanol e glicerol com concentrações entre 0,1 e 8,0 g.L⁻¹.

4.3.5.6 Fermentação convencional

Foi conduzida uma fermentação convencional (sem remoção de etanol por arraste gasoso com CO₂) em batelada para fins de comparação com as fermentações extrativas conduzidas sem e com eliminador de névoa instalado no topo (*headspace*) do reator. A partir dos dados experimentais foi ajustado o modelo cinético e estimados os parâmetros.

Modelagem matemática da fermentação convencional

Na modelagem da fermentação convencional foi assumido que a geração do produto é associada ao crescimento celular. A modelagem foi realizada de acordo com as equações de balanço de massa para as células viáveis (X), substrato (S) e etanol (E), as quais resultam em um sistema de equações diferenciais ordinárias.

$$\frac{dC_X}{dt} = \mu \cdot C_X \quad (4.4)$$

$$\frac{dC_S}{dt} = -\frac{1}{Y_{X/S}} \cdot \mu \cdot C_X \quad (4.5)$$

$$\frac{dC_E}{dt} = \frac{Y_{E/S}}{Y_{X/S}} \cdot \mu \cdot C_X \quad (4.6)$$

onde C_X é a concentração celular (g.L⁻¹), C_S é concentração de substrato limitante (g.L⁻¹), Y_{X/S} é o coeficiente de rendimento de substrato a células (g_X.g_S⁻¹), Y_{E/S} é o coeficiente de rendimento de substrato a etanol (g_E.g_S⁻¹), μ é a velocidade específica de crescimento celular (h⁻¹) e C_E é a concentração de etanol (g.L⁻¹).

O modelo cinético híbrido de Andrews-Levenspiel (ANDREWS, 1968; LEVENSPIEL, 1980) foi selecionado para representar o crescimento celular, uma vez que o mesmo considera as inibições pelo substrato e produto.

$$\mu = \mu_{\max} \cdot \frac{C_S}{\left(K_S + C_S + \frac{C_S^2}{K_{IS}} \right)} \cdot \left(1 - \frac{C_E}{C_{E\max}} \right)^n \quad (4.7)$$

onde μ_{\max} é a velocidade específica máxima de crescimento celular (h^{-1}), K_S é a constante de saturação (g.L^{-1}), K_{IS} é a constante de inibição pelo substrato (g.L^{-1}), $C_{E\max}$ é a concentração máxima de etanol a partir da qual cessa o crescimento celular (g.L^{-1}) e n é a constante adimensional.

Os coeficientes de rendimento de substrato a células e a produto (etanol), $Y_{X/S}$ e $Y_{E/S}$, foram determinados pelas Equações 4.8 e 4.9, utilizando os dados experimentais de C_X , C_S e C_E .

$$Y_{X/S} = \frac{C_{XF} \cdot V_F - C_{X0} \cdot V_0}{C_{S0} \cdot V_0 - C_{SF} \cdot V_F} \quad (4.8)$$

$$Y_{E/S} = \frac{C_{EF} \cdot V_F - C_{E0} \cdot V_0}{C_{S0} \cdot V_0 - C_{SF} \cdot V_F} \quad (4.9)$$

onde os subscritos “0” e “F” se referem aos tempo inicial e final, respectivamente.

Ajuste do modelo cinético

Os parâmetros cinéticos (μ_{\max} , K_S , K_{IS} , $C_{E\max}$ e n) foram estimados através do método de regressão não-linear de Nelder e Mead (NELDER e MEAD, 1965) e do algoritmo de Runge-Kutta para obter a solução numérica das equações diferenciais que representam o modelo, usando o software Scilab 6.0.2. O critério utilizado para obter o melhor ajuste entre os dados calculados e experimentais foi a minimização da soma dos quadrados dos resíduos.

4.3.5.7 Fermentação extrativa

Foram realizadas duas fermentações extrativas utilizando o reator coluna de bolhas de 2,0 L de volume útil, sendo a primeira conduzida sem o eliminador de névoa e a segunda realizada com o eliminador de névoa de PLA de espessura de 20 mm.

Modelagem matemática da fermentação extrativa em batelada com arraste por CO₂

Na modelagem matemática da fermentação extrativa foi realizado o balanço de massa para as células viáveis (X), substrato (S) e etanol (E). Entretanto, nesse caso foram consideradas as remoções de etanol (E) e de água (W) e as variações do volume de caldo (V) em função do arraste por CO₂. O processo de remoção do etanol e água do caldo fermentativo foi representado através do modelo proposto por Rodrigues et al. (2018) (Equações 3.2-3.4) descrito no Capítulo 3. A seguir, encontram-se as equações utilizadas para descrever o comportamento da fermentação extrativa:

$$\frac{dC_X}{dt} = \mu \cdot C_X - C_X \cdot \frac{1}{V} \cdot \frac{dV}{dt} \quad (4.10)$$

$$\frac{dC_S}{dt} = -\frac{1}{Y_{X/S}} \cdot \mu \cdot C_X - C_S \cdot \frac{1}{V} \cdot \frac{dV}{dt} \quad (4.11)$$

$$\frac{dC_E}{dt} = \frac{Y_{E/S}}{Y_{X/S}} \cdot \mu \cdot C_X - C_E \cdot \frac{1}{V} \cdot \frac{dV}{dt} - k_E \cdot C_E \quad (4.12)$$

$$\frac{dV}{dt} = -\frac{(k_E \cdot C_E + k_W \cdot (\rho_S - C_E)) \cdot V}{\rho_S} \quad (4.13)$$

onde V é o volume de caldo (L), k_E é a constante de velocidade de remoção de etanol (h⁻¹), k_W é a constante de velocidade de remoção de água (h⁻¹) e ρ_S é a massa específica da solução (g.L⁻¹).

O sistema de equações diferenciais (4.10-4.13) foram resolvidas através da aplicação do algoritmo de Runge-Kutta, utilizando o software Scilab 6.0.2. Através dos parâmetros cinéticos estimados para a fermentação convencional e dos parâmetros k_E e k_W determinados nos ensaios de stripping com solução hidroalcoólica, foi possível simular o comportamento da fermentação extrativa e, posteriormente, comparar com os dados experimentais de C_S, C_X e C_E obtidos ao longo do tempo.

4.4 Resultados e discussão

4.4.1 O efeito da tampa do reator na remoção de etanol por *stripping* com CO₂

Anteriormente ao estudo do eliminador de névoa foram conduzidos ensaios de *stripping* em reator pneumático coluna de bolhas com volume útil de 2,0 L a fim de avaliar o efeito da tampa do reator sobre o arraste termodinâmico e o arraste mecânico das gotículas lançadas pela corrente gasosa a partir da superfície do líquido. A Tabela 4.2 apresenta os parâmetros k_E , k_W , F_{AE} , F_{AW} e F_{CE} obtidos nos experimentos realizados sem e com a presença da tampa do reator.

Tabela 4.2 - Parâmetros de desempenho obtidos nos ensaios de *stripping* de etanol com CO₂ conduzidos sem e com a tampa do reator em um volume de 2,0 L, utilizando uma vazão específica de gás de 2,0 vvm.

Parâmetros de desempenho	Condição experimental	
	Sem a tampa	Com a tampa
k_E (h ⁻¹)	0,0660 ± 4,54.10 ⁻⁴	0,0572 ± 1,00.10 ⁻⁴
k_W (h ⁻¹)	0,00955 ± 1,76.10 ⁻⁴	0,00776 ± 2,30.10 ⁻⁴
F_{AE} (%)	32,70 ± 0,25	29,28 ± 0,36
F_{AW} (%)	5,57 ± 0,09	4,56 ± 0,04
F_{CE} (-)	4,18 ± 0,04	4,47 ± 0,01

Através da análise da Tabela 4.2 foi possível verificar que os valores de k_E e F_{AE} obtidos no experimento realizado sem a tampa foram 15,4 e 11,7% maiores, respectivamente, em comparação com aqueles obtidos no ensaio conduzido com a presença da tampa, o que se deve à maior vaporização do etanol que ocorre no primeiro caso. Por outro lado, embora o etanol apresente maior volatilidade que a água, houve um aumento de 23,1 e 22,1% nos valores de k_W e F_{AW} , respectivamente. Isso significa que na ausência da tampa uma maior quantidade de água foi removida do reator em relação ao etanol, indicando que a ocorrência do fenômeno de arraste mecânico foi mais significativa nesse caso. Conforme descrito anteriormente, no processo de remoção por arraste mecânico as gotículas que deixam o sistema apresentam a mesma composição da solução presente inicialmente no reator, e, portanto, são mais ricas em água do que em etanol.

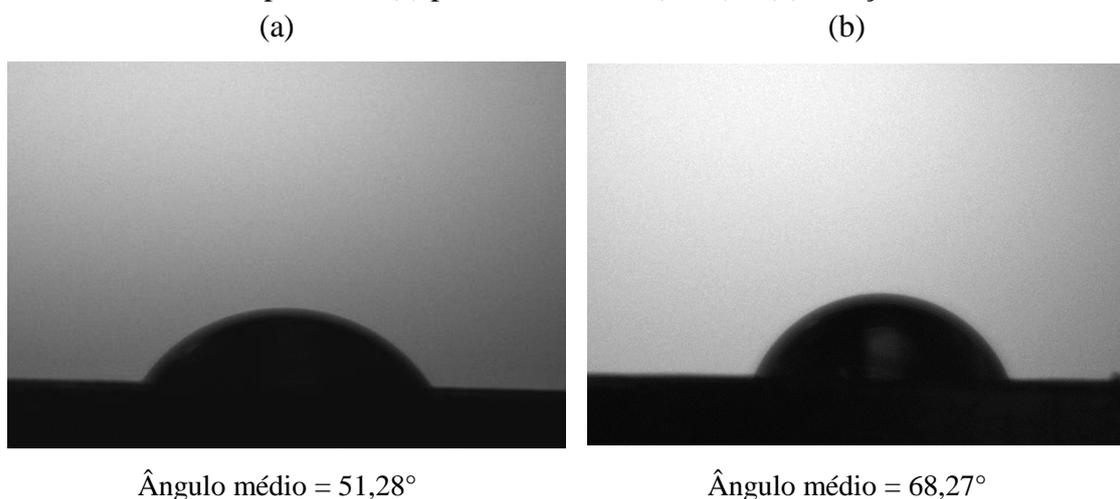
Com relação ao fator de concentração em etanol (F_{CE}), observou-se que o mesmo

foi maior no experimento realizado no reator com tampa, o que pode estar associado tanto à menor remoção de água observada nessa condição devido ao menor arraste mecânico, quanto à maior eficiência do arraste termodinâmico, uma vez que ao reter as gotículas carregadas pela fase gasosa, a tampa pode ter criado novas interfaces para a transferência de massa. Dessa forma, nos ensaios de *stripping* de etanol a tampa do reator funciona como um obstáculo para a remoção das gotículas arrastadas pela corrente de gás, minimizando o arraste mecânico, bem como constitui um segundo estágio de equilíbrio para o enriquecimento da fase gasosa em etanol. Portanto, frente a esses resultados concluiu-se que a inserção do eliminador de névoa no topo do reator possibilitaria ampliar o efeito da presença da tampa, minimizando o arraste mecânico, além de promover um aumento da área interfacial de transferência de massa, o que poderia favorecer o arraste termodinâmico.

4.4.2 Molhabilidade dos eliminadores de névoa

A Figura 4.3 ilustra a determinação do ângulo de contato e o valor médio obtido para os materiais PLA e aço inoxidável.

Figura 4.3 - Ângulo de contato entre uma solução alcoólica 10 % (v/v) e a superfície sólida de uma placa de: (a) poliláctico (PLA) e (b) de aço inoxidável.



Observando-se a Figura 4.3, verifica-se que o PLA teve maior afinidade com a solução alcoólica em comparação ao aço inoxidável, uma vez que a fase líquida apresentou maior espalhamento nesse material. Esse resultado pode ser comprovado quantitativamente através dos valores dos ângulos de contato obtidos para cada material.

Dessa forma, o menor ângulo de contato observado para o PLA (51,28°) indica que a solução hidroalcoólica apresentou maior molhabilidade nesse material em relação ao aço inoxidável, sugerindo que os eliminadores de névoa fabricados a partir de ácido poliláctico provavelmente irão reter as gotículas de líquido arrastadas pela corrente gasosa em movimento de forma mais eficiente, possibilitando um incremento maior no arraste termodinâmico. Por outro lado, quanto menor a molhabilidade do material, mais facilmente as gotículas de solução alcoólica se desprendem do eliminador de névoa e são drenadas de volta para a solução.

4.4.3 Avaliação do desempenho de eliminadores de névoa no *stripping* de etanol por CO₂

A fim de investigar o desempenho de eliminadores de névoa no processo de remoção de etanol por *stripping* com CO₂ foram realizados experimentos empregando eliminadores de PLA, aço inoxidável e composto por esferas de vidro, utilizando vazões específicas de CO₂ (ϕ_{CO_2}) de 1,0 vvm e 2,0 vvm em reator coluna de bolhas com volume útil de 10,0 L. Os eliminadores de névoa foram avaliados quanto aos parâmetros desempenho k_E , k_W , F_{AE} , F_{AW} , e F_{CE} , descritos anteriormente.

A partir dos dados da Tabela 4.3 verifica-se que na vazão específica de gás de 1,0 vvm os valores de k_E e F_{AE} obtidos no ensaio realizado com o eliminador de névoa de aço inoxidável (EXP2) foram 12,3 e 10,8% maiores, respectivamente, em comparação com os dados observados no experimento conduzido sem o eliminador de névoa (EXP1). A comparação das médias usando o teste de Tukey indicou que os valores de k_E e F_{AE} obtidos para os experimentos EXP1 e EXP3 (eliminador de névoa de PLA) foram estatisticamente iguais, a um nível de confiança de 90%, sendo que o mesmo comportamento foi observado nos ensaios EXP2 e EXP3. Em relação à remoção de água e ao fator de concentração em etanol, a comparação das médias mostrou que os parâmetros k_W , F_{AW} e F_{CE} foram estatisticamente iguais para os ensaios EXP1, EXP2 e EXP3. Dessa forma, operando com ϕ_{CO_2} de 1,0 vvm foi possível obter um incremento na remoção de etanol, embora não tenha sido verificado um aumento de F_{CE} , uma vez que a vazão específica empregada não foi alta o suficiente para que o arraste mecânico fosse significativo e, portanto, o efeito do eliminador de névoa nesse aspecto não foi relevante.

Tabela 4.3 - Parâmetros de desempenho obtidos para os eliminadores de névoa de aço inoxidável e PLA de diferentes espessuras, em ensaios de stripping de etanol por CO₂ conduzidos em reator coluna de bolhas de 10,0 L, utilizando vazões específicas de 1,0 e 2,0 vvm.

Experimento	Material	ϕ_{CO_2} (vvm)	Espessura (mm)	k_E (h ⁻¹)	k_W (h ⁻¹)	F _{AE} (%)	F _{AW} (%)	F _{CE}
EXP1	-	1,0	Sem eliminador	$0,0305 \pm 3,50 \cdot 10^{-4}$	$0,00307 \pm 6,50 \cdot 10^{-5}$	$16,68 \pm 0,22$	$1,88 \pm 0,04$	$6,09 \pm 0,29$
EXP2	Aço Inox	1,0	70	$0,0342 \pm 8,00 \cdot 10^{-4}$	$0,00326 \pm 8,00 \cdot 10^{-5}$	$18,48 \pm 0,48$	$1,92 \pm 0,06$	$5,60 \pm 0,18$
EXP3	PLA	1,0	20	$0,0322 \pm 5,75 \cdot 10^{-4}$	$0,00358 \pm 7,25 \cdot 10^{-5}$	$17,99 \pm 0,47$	$2,05 \pm 0,05$	$5,32 \pm 0,10$
EXP4	-	2,0	Sem eliminador	$0,0550 \pm 9,50 \cdot 10^{-4}$	$0,00584 \pm 1,40 \cdot 10^{-4}$	$28,30 \pm 0,51$	$3,47 \pm 0,14$	$4,99 \pm 0,04$
EXP5	Aço Inox	2,0	70	$0,0592 \pm 8,37 \cdot 10^{-6}$	$0,00621 \pm 1,20 \cdot 10^{-4}$	$30,61 \pm 0,58$	$3,63 \pm 0,02$	$5,20 \pm 0,06$
EXP6	Esferas de vidro	2,0	100	$0,0605 \pm 1,50 \cdot 10^{-3}$	$0,00606 \pm 4,00 \cdot 10^{-4}$	$30,93 \pm 0,60$	$3,65 \pm 0,13$	$5,22 \pm 0,04$
EXP7	PLA	2,0	20	$0,0608 \pm 5,00 \cdot 10^{-4}$	$0,00646 \pm 2,45 \cdot 10^{-4}$	$30,46 \pm 0,01$	$3,80 \pm 0,04$	$5,06 \pm 0,02$

Com ϕ_{CO_2} de 2,0 vvm, os resultados mostraram que o uso dos eliminadores de névoa, seja o de aço inox, de esferas de vidro ou o de PLA, promoveram maiores remoções de etanol da solução hidroalcoólica, sendo observados valores de k_E e F_{AE} , em média, 9 e 8% superiores, respectivamente, em comparação aos valores obtidos no experimento realizado sem eliminador de névoa (EXP4). Com relação à remoção de água, comparando-se as médias através do teste de Tukey a um nível de confiança de 90%, verificou-se que os valores de k_W e F_{AW} foram estatisticamente iguais nos ensaios EXP4, EXP5, EXP6 e EXP7, o que sugere que à vazão específica de 2,0 vvm não houve uma redução da remoção de água do reator com o uso dos eliminadores de névoa. Nos experimentos conduzidos com os eliminadores de névoa de aço inoxidável e de esferas de vidro foi possível observar, em média, um aumento de 4,4% no valor F_{CE} , em comparação ao obtido no ensaio EXP4 (sem eliminador). Por outro lado, a comparação das médias pelo teste de Tukey indicou que os valores de F_{CE} para os experimentos EXP4 e EXP7 foram estatisticamente iguais.

Os resultados observados com os eliminadores de névoa confeccionados com diferentes materiais revelaram que os valores de k_E e F_{AE} foram estatisticamente iguais para os experimentos EXP5, EXP6 e EXP7, a um nível de confiança de 90%. Em relação ao parâmetro F_{CE} , o teste de Tukey indicou que os valores verificados nos ensaios realizados com os eliminadores de aço inox e de esferas de vidro foram maiores do que aqueles obtidos para o experimento conduzido com o anteparo de PLA. É importante ressaltar que nos ensaios EXP5, EXP6 e EXP7, os eliminadores de névoa utilizados, além de serem confeccionados a partir de materiais diferentes, também apresentavam espessuras diferentes, sendo este efeito aparentemente irrelevante em termos de remoção de etanol na condição de vazão específica estudada. El-Dessouky et al. (1999) avaliaram a eficiência de separação variando a espessura do eliminador de névoa de 100 a 200 mm, em diferentes velocidades superficiais do gás. Os resultados mostraram que o aumento da espessura não apresentou efeito sobre a eficiência de separação do dispositivo em questão. Segundo esses autores, foi possível observar que uma fina camada de líquido se acumulava na superfície inferior dos fios da malha que compõe o eliminador, atuando como um meio extra para a coleta de gotículas. No entanto, essa camada não penetrava através da malha bem como não era afetada pela espessura do eliminador de névoa, o que explica a não dependência da eficiência de separação em relação à espessura do anteparo.

Dessa forma, o uso de eliminadores de névoa permitiu um incremento na remoção de etanol a partir de uma solução alcoólica por stripping com CO_2 , sendo este efeito mais

pronunciado com o aumento da vazão específica de gás. Além disso, os eliminadores de névoa de aço inox, de esferas de vidro e de PLA promoveram a remoção de quantidades semelhantes de etanol. Portanto, a diferença entre a molhabilidade do aço inoxidável e do PLA não foi capaz de influenciar de maneira significativa os resultados obtidos nos ensaios de stripping nessas condições de vazões específicas estudadas e para essa geometria do eliminador de PLA, o qual apresenta menor área superficial em comparação com o eliminador de névoa de aço inox.

Os dados obtidos a partir do monitoramento da fase líquida sugerem que os eliminadores de névoa foram capazes de reduzir o arraste mecânico bem como de criar novas interfaces para a transferência de massa. Por outro lado, é importante ressaltar que também pode ocorrer a condensação dos vapores de etanol e água na superfície do eliminador de névoa, uma vez que esse dispositivo foi inserido em uma região do reator (*headspace*) na qual a temperatura não é controlada, além de ser menor do que a temperatura da solução, sendo que esse fenômeno também pode ser visualizado na parede e na tampa do reator. Essa fase líquida condensada se encontra mais rica em etanol em comparação com a solução inicialmente presente no reator e em contato com a corrente gasosa ascendente pode ser vaporizada. Dessa forma, deve haver outros estágios intermediários de equilíbrio, seja na tampa ou na parede do reator e até no próprio eliminador de névoa, com os quais os vapores de água e etanol presentes na saída do reator podem estar em equilíbrio termodinâmico. Outro aspecto que deve ser considerado é que ao impedir a retirada das gotículas formadas na superfície do líquido e carregadas pela fase gasosa, o eliminador de névoa acaba reduzindo a remoção de água do sistema. Ao serem drenadas de volta para a coluna de líquido, as gotículas coletadas pelo anteparo acabam diluindo a solução, o que pode resultar no aumento de k_E e conseqüentemente de F_{CE} . Isso sugere que os eliminadores de névoa podem aumentar a constante de remoção de etanol, sem necessariamente promover um aumento da quantidade de etanol removida.

4.4.4 Efeito da velocidade superficial do gás e do volume do reator no desempenho de eliminadores de névoa

A Tabela 4.4 apresenta os dados obtidos nos ensaios de *stripping* de etanol com CO₂ conduzidos em reator coluna de bolhas de 2,0 e 10,0 L utilizando eliminadores de névoa de PLA com espessura de 20 mm e vazão específica de gás de 2,0 vvm. O eliminador de PLA foi escolhido para avaliar o efeito da velocidade superficial e do volume do reator no desempenho do processo porque encontrava-se disponível nas escalas de 2,0 e 10,0 L. Os resultados mostraram que nos dois reatores estudados houve uma maior remoção de etanol da solução hidroalcoólica com o uso dos eliminadores de névoa de PLA. A inserção do anteparo no topo dos reatores possibilitou valores de k_E , em média, 10% maiores, em comparação com os resultados obtidos nos experimentos realizados sem a presença do eliminador de névoa. Com relação ao fator de concentração em etanol, a comparação das médias usando o teste de Tukey a um nível de confiança de 90% indicou que o uso do eliminador de névoa de PLA não promoveu um aumento de F_{CE} nos dois reatores estudados.

Tabela 4.4 - Desempenho do eliminador de névoa de PLA com 20 mm de espessura no *stripping* de etanol por CO₂ utilizando diferentes velocidades superficiais de gás e uma vazão específica de 2,0 vvm em reator coluna de bolhas de 2,0 e 10,0 L.

Condição	V (L)	U_G (m.s ⁻¹)	k_E (h ⁻¹)	F_{CE} (-)
Sem eliminador de névoa	2,0	0,00896	$0,0572 \pm 1,40.10^{-4}$	$4,45 \pm 0,01$
Com eliminador de névoa	2,0	0,00896	$0,0631 \pm 3,18.10^{-4}$	$4,46 \pm 0,03$
Sem eliminador de névoa	10,0	0,01658	$0,0550 \pm 5,05.10^{-4}$	$4,99 \pm 0,04$
Com eliminador de névoa	10,0	0,01658	$0,0608 \pm 7,57.10^{-4}$	$5,06 \pm 0,04$

A variação da escala de 2,0 para 10,0 L implicou em um aumento da velocidade superficial do gás (U_G), mantendo-se fixa a vazão específica de gás em 2,0 vvm. No entanto, o aumento de U_G não proporcionou um melhor desempenho do eliminador de névoa de PLA. Segundo El-Dessouky et al. (1999), quanto maior a velocidade superficial

do gás, maior a retenção de líquido uma vez que maior é a inércia das gotículas, e, conseqüentemente, maior é a eficiência do processo. Contudo, a faixa de velocidade superficial do gás empregada por esses autores para avaliar a eficiência de separação do eliminador de névoa foi muito maior do que a utilizada no presente trabalho (1,0 – 6,0 m.s⁻¹). Em baixas velocidades superficiais do gás as *film drops*, podem contornar os fios da malha que compõem o eliminador de névoa e serem transportadas juntamente com a corrente de gás até a saída do reator, resultando numa menor eficiência de separação das gotículas (AL-DUGHATHER; IBRAHIM; AL-MASRY, 2010). Dessa forma, quanto menor a velocidade superficial do gás, menor é a capacidade do eliminador de névoa de reduzir o arraste mecânico e incrementar o arraste termodinâmico, uma vez que menor é a eficiência de retenção das gotículas nos fios da malha que compõem o dispositivo.

Nas seções a seguir serão descritos os ensaios de *stripping* de etanol por CO₂ realizados com o intuito de compreender melhor o efeito da velocidade superficial (U_G) e da vazão específica de gás (ϕ_{CO_2}) no desempenho na remoção de etanol, utilizando, nesse caso, o eliminador de névoa de aço inoxidável com 70 mm de espessura. Além de U_G e ϕ_{CO_2} , variou-se a altura da coluna de líquido de forma que os volumes finais de solução hidroalcoólica fossem 5,0, 7,5 e 10,0 L. Esses ensaios foram conduzidos com o eliminador de névoa de aço inoxidável uma vez que esse modelo apresenta maior área superficial em função do menor diâmetro dos fios que compõem a malha, em comparação com o anteparo fabricado a partir de poliácido láctico. Segundo El-Dessouky et al. (1999), a eficiência de separação das gotículas aumenta com área superficial do eliminador de névoa.

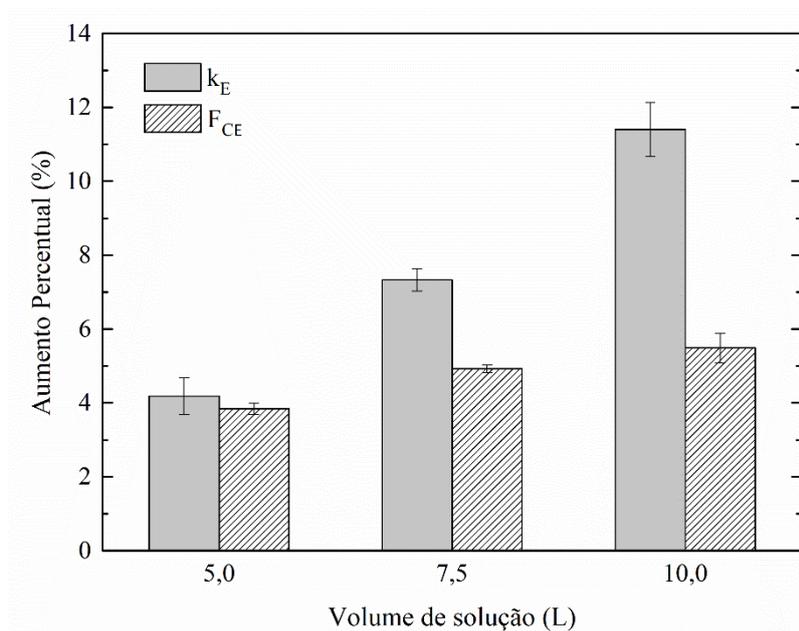
4.4.5 Eficiência do eliminador de névoa em diferentes volumes de solução

A eficiência do eliminador de névoa de aço inoxidável foi estudada em diferentes vazões específicas de gás e volumes de solução (diferentes distâncias entre a superfície do líquido e o eliminador de névoa), mantendo-se fixa a velocidade superficial do gás (U_G) em 0,02487 m.s⁻¹. Foram realizados ensaios de *stripping* com eliminador de névoa no topo do reator e os resultados foram avaliados em termos da constante de remoção de etanol (k_E) e do fator de concentração de etanol (F_{CE}). Os valores foram comparados com os obtidos nos experimentos realizados sem o eliminador de névoa, sendo então determinado o aumento percentual dos parâmetros em questão para cada condição investigada.

A Figura 4.4 apresenta os valores do aumento percentual de k_E e F_{CE} obtidos para os três volumes de solução, para uma mesma velocidade superficial do gás. Como a área de seção transversal é a mesma para os três casos, uma vez que se utilizou o mesmo reator, variou-se a vazão específica de gás de forma que todos os ensaios fossem conduzidos com U_G constante. Os resultados indicaram que o efeito do eliminador de névoa foi mais significativo para um volume de 10,0 L em comparação com o menor volume avaliado. Esse comportamento pode estar relacionado ao fato de que quanto mais próximo o eliminador de névoa se encontra do nível do

líquido, maior a probabilidade das gotículas de solução que explodem na superfície atingirem o anteparo, permitindo que o mesmo incremente o arraste termodinâmico e minimize o arraste mecânico, o que resulta em maiores valores de k_E e F_{CE} em comparação com os ensaios realizados sem o eliminador de névoa.

Figura 4.4 - Aumento percentual da constante de remoção de etanol (k_E) e do fator de concentração em etanol (F_{CE}) em função do volume de solução em ensaios conduzidos utilizando o eliminador de névoa de aço inoxidável e mantendo-se a velocidade superficial do gás constante.



Sterman (1958) observou que quanto menor a distância entre a interface de separação e a saída da coluna de líquido, maior é a remoção das gotículas por arraste mecânico, uma vez que nessa condição as *jet drops* são capazes de alcançar a saída do equipamento. Dessa forma, o aumento da altura do líquido permite que tanto as *film drops* como as *jet drops* acabem colidindo com a malha de fios do eliminador de névoa inserido

no topo do reator, e, portanto, a eficiência do dispositivo aumenta com o aumento do volume de solução. Para baixos volumes de solução, as *jet drops*, as quais apresentam diâmetros maiores, acabam retornando à solução pela ação da força da gravidade, tornando o efeito do eliminador de névoa menos pronunciado.

É importante ressaltar que a ocorrência do fenômeno de arraste mecânico está principalmente relacionada à vazão específica de gás. Conforme descrito anteriormente, os experimentos foram executados com diferentes vazões específicas de gás a fim de que U_G fosse a mesma em todas as condições. Para um volume de solução de 5,0 L, a vazão específica de CO_2 foi de 6 vvm, enquanto para 7,5 L foi utilizada uma vazão de 4 vvm e para o volume de 10,0 L empregou-se uma ϕ_{CO_2} de 3 vvm. Dessa forma, tem-se que para o menor volume de solução avaliado, maior foi a quantidade de gotículas formadas na superfície do líquido devido ao colapso das bolhas, uma vez que maior foi a vazão específica de gás empregada. No entanto, as gotículas maiores não são capazes de alcançar a malha do eliminador de névoa e acabam sendo drenadas de volta à solução devido à gravidade. As gotículas menores são carregadas pela fase gasosa até o eliminador de névoa e podem eventualmente também se chocar contra a parede do reator durante esse percurso. Além disso, quanto maior a vazão específica de gás, maior é a inércia das gotículas transportadas pela corrente gasosa, conseqüentemente, maior será a probabilidade delas se chocarem com os fios do eliminador de névoa. Nesse caso a eficiência do eliminador de névoa depende tanto da distância entre a superfície do líquido e o anteparo, como da vazão específica de gás.

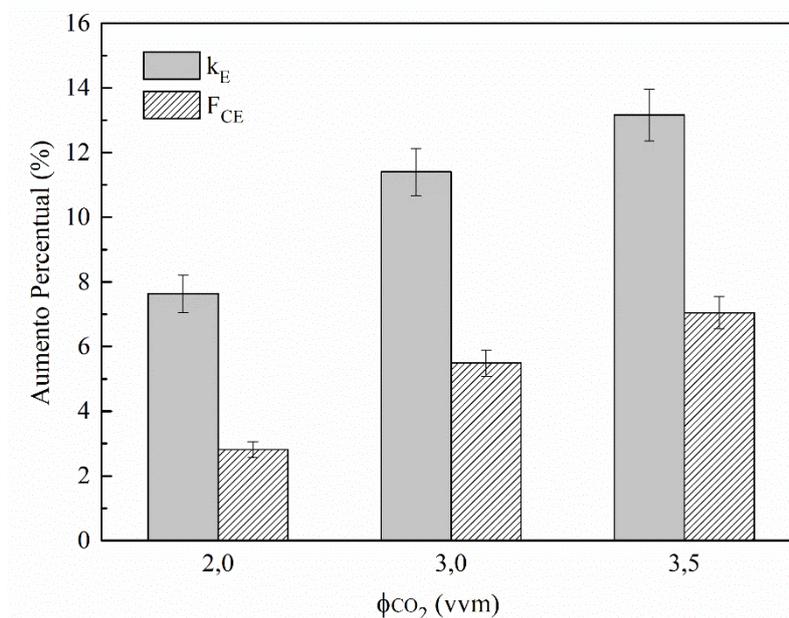
Para um volume de solução maior (10,0 L), a inserção do eliminador de névoa impediu a remoção das *jet drops* do reator, e conseqüentemente reduziu a diluição da corrente de saída. Por outro lado, nessa condição operacional a vazão específica utilizada foi menor em comparação com aquelas empregadas para os outros volumes de solução, o que promoveu uma redução da inércia das *film drops* carregadas pela fase gasosa ascendente, resultando em uma menor eficiência de captura dessas gotículas menores. Conforme descrito anteriormente, quando houver maior retirada das *jet drops* do sistema, mais significativo será o arraste mecânico em termos quantitativos, uma vez que essas gotículas possuem diâmetro maior em comparação com as *film drops*.

4.4.6 Eficiência do eliminador de névoa em diferentes vazões específicas de gás

O eliminador de névoa também foi avaliado em ensaios de *stripping* de etanol

com CO₂ nos quais manteve-se o volume de solução constante e variou-se a velocidade superficial, bem como a vazão específica do gás. Os resultados foram avaliados em termos de k_E e F_{CE} , sendo então comparados com os valores obtidos nos ensaios realizados nas mesmas condições sem o eliminador de névoa. A Figura 4.5 apresenta o aumento percentual dos parâmetros k_E e F_{CE} com o uso do eliminador de névoa de aço inoxidável com espessura de 70 mm e volume de solução de 10,0 L. Os resultados apresentados na mostram que o aumento da vazão específica de gás (ϕ_{CO_2}), assim como de U_G , proporcionou um melhor desempenho do eliminador de névoa. Com o aumento da vazão, maior é a quantidade de gotículas formadas quando as bolhas de gás alcançam a superfície do líquido, e, portanto, maior é a quantidade de gotículas carregadas pela fase gasosa ascendente até o eliminador de névoa. Além disso, quanto maior é a vazão de gás, maior é a inércia das gotículas carregadas pela fase gasosa, e, portanto, maior é a probabilidade de elas serem coletadas pelo eliminador de névoa.

Figura 4.5 - Aumento percentual da constante de remoção de etanol (k_E) e do fator de concentração em etanol (F_{CE}) em função da vazão específica de CO₂ (ϕ_{CO_2}) em ensaios conduzidos em um volume de solução de 10,0 L, utilizando o eliminador de névoa de aço inoxidável.



Conforme descrito anteriormente, a eficiência do eliminador de névoa no processo de remoção de etanol por *stripping* a partir de uma solução hidroalcoólica depende principalmente da vazão específica de gás empregada. Sonogo et al (2014) reportaram que o uso de uma vazão específica de CO₂ de 2,0 vvm na fermentação alcoólica extrativa

foi capaz de reduzir a inibição da levedura pelo etanol, o que permitiu a obtenção de uma produtividade volumétrica em etanol 25% maior em comparação com aquela obtida no processo convencional. Dessa forma, não se justifica o uso de uma vazão específica maior que 2,0 vvm, embora o efeito do eliminador de névoa tenha sido mais pronunciado para uma vazão específica de 3,5 vvm, utilizando um volume de 10,0 L.

Para avaliar o uso do eliminador de névoa na fermentação extrativa foram conduzidas inicialmente fermentações alcoólicas em reator pneumático coluna de bolhas com volume útil de 2,0 L, utilizando o eliminador de névoa de PLA, disponível para essa escala de biorreator, e uma vazão específica de 2,0 vvm. A seguir serão descritos os resultados obtidos para as fermentações convencional e extrativas, sem e com o eliminador de névoa, obtidos a partir do monitoramento da fase líquida ao longo do tempo.

4.4.7 Fermentação alcoólica convencional em batelada – Ajuste do modelo cinético e estimativa dos parâmetros

Os coeficientes de rendimento celular e de etanol, $Y_{VX/S}$ e $Y_{E/S}$, foram determinados a partir das Equações 4.8 e 4.9, utilizando os dados experimentais de concentração de células viáveis (C_X), concentração de substrato (C_S) e concentração de etanol (C_E) obtidos na fermentação convencional em batelada. Os outros parâmetros cinéticos do modelo (μ_{max} , K_S , K_{IS} , $C_{E_{max}}$ e n) foram estimados através do método Runge-Kutta para solução numérica do conjunto de equações diferenciais e do algoritmo de Nelder Mead para a otimização.

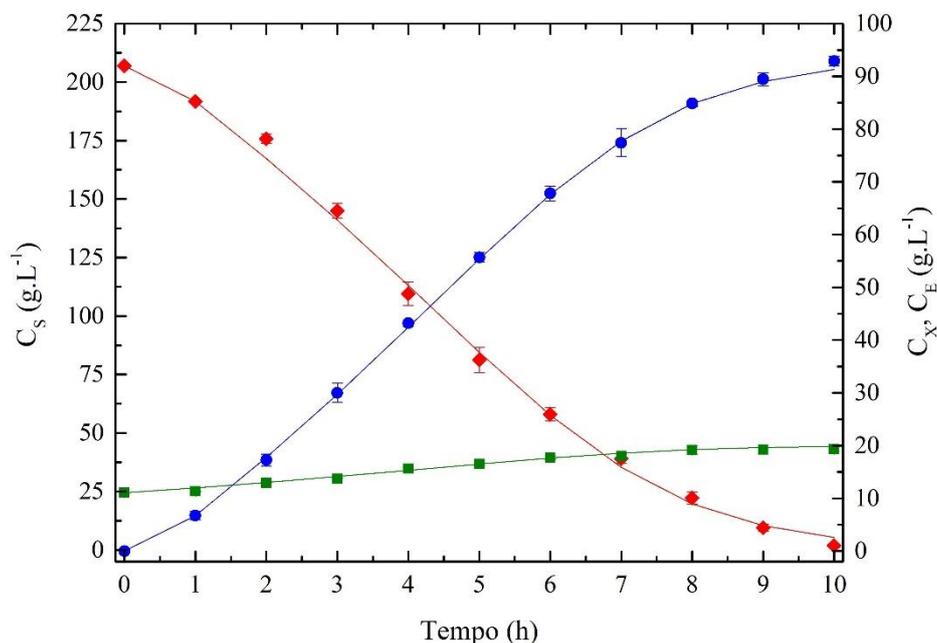
A Tabela 4.5 apresenta os valores estimados para os parâmetros para a fermentação convencional em batelada. Esses valores encontram-se muito próximos aos reportados na literatura para fermentações conduzidas utilizando a mesma levedura e condições experimentais semelhantes às do presente estudo (VELOSO et al., 2019).

Tabela 4.5 - Valores estimados dos parâmetros cinéticos da fermentação convencional em batelada.

Parâmetro	Valor
$Y_{X/S}$ ($\text{g}_X \cdot \text{g}_S^{-1}$)	0,0421
$Y_{E/S}$ ($\text{g}_E \cdot \text{g}_S^{-1}$)	0,454
μ_{\max} (h^{-1})	0,229
K_S ($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	72,72
K_{IS} ($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	140,47
$C_{E\max}$ ($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	103,55
n	0,339

A Figura 4.6 apresenta a comparação entre os valores calculados e os dados experimentais para as concentrações de células viáveis (C_X), substrato (C_S) e etanol (C_E) ao longo do tempo de fermentação. Foi possível observar que o modelo cinético apresentou um bom ajuste aos dados experimentais e o modelo híbrido de Andrews-Levenspiel foi, portanto, adequado para descrever a cinética da fermentação convencional. Verificou-se ainda que o substrato foi totalmente consumido após 10 h de cultivo, sendo que a concentração final de etanol obtida no caldo fermentativo foi de 92,9 $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, o que resultou em uma produtividade volumétrica em etanol de 9,29 $\text{g} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$. Esses resultados foram muito semelhantes aos observados por Veloso et al. (2019), os quais reportaram o consumo completo de 207 $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ de substrato em 10 h e a produção de 92,2 $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ em uma fermentação convencional conduzida em batelada alimentada, utilizando a levedura *S. cerevisiae* Y904.

Figura 4.6 - Gráfico comparativo entre os valores simulados (—) e experimentais de C_X (■), C_S (◆) e C_E (●) para a fermentação convencional em batelada.



4.4.8 Fermentação extrativa em batelada

Foram realizadas duas fermentações extrativas em batelada em reator coluna de bolhas com volume útil de 2,0 L utilizando uma vazão específica de CO_2 de 2,0 vvm sem o eliminador de névoa (FE1) e com a inserção do eliminador de névoa de PLA (espessura 20 mm) no topo (*headspace*) do biorreator (FE2). Na Tabela 4.6 são apresentados os principais resultados dessas fermentações extrativas (FE1 e FE2) e da fermentação convencional (FC).

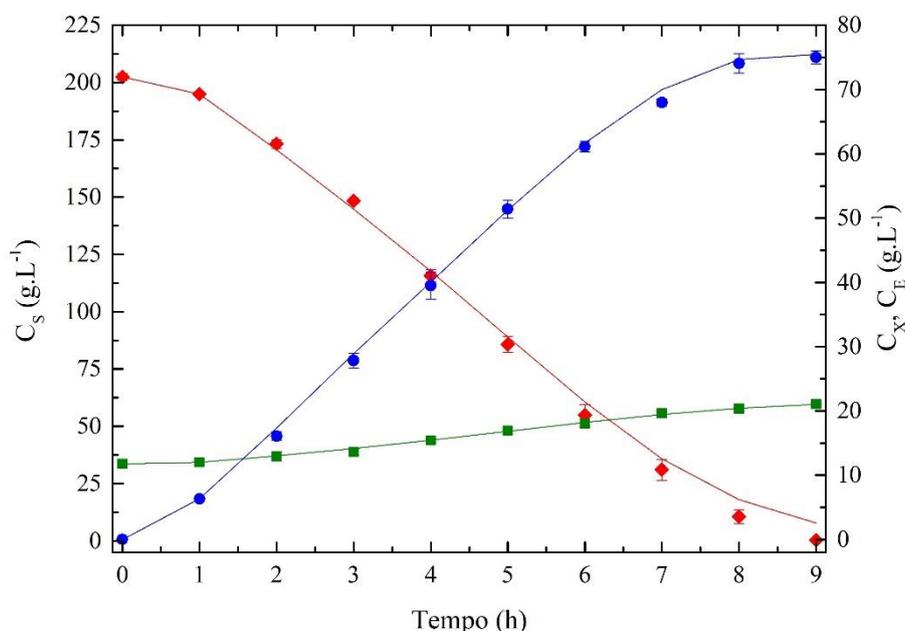
Tabela 4.6 - Principais resultados das fermentações extrativas em batelada realizadas sem o eliminador de névoa (FE1) e com o eliminador de névoa de PLA (FE2) e da fermentação convencional (FC).

Variáveis	FC	FE1	FE2
C_{S0}^a (g.L ⁻¹)	206,9	202,5	201,9
C_{Em}^b (g.L ⁻¹)	92,9	75,0	73,9
C_{ET}^c (g.L ⁻¹)	92,9	91,8	91,4
P_E^d (g.L ⁻¹ .h ⁻¹)	9,3	10,2	10,2

^a C_{S0} : concentração inicial de substrato no caldo de cultivo, ^b C_{Em} : concentração máxima de etanol no caldo de fermentação, ^c C_{ET} : concentração total de etanol produzido (estimada), ^d P_E : produtividade volumétrica em etanol.

Os valores experimentais e simulados das concentrações de células viáveis (C_X), de substrato (C_S) e etanol (C_E) das fermentações FE1 e FE2 são apresentados nas Figuras 4.7 e 4.8, respectivamente. O consumo total de substrato ocorreu em 9 h tanto em FE1 como em FE2, indicando que a velocidade de consumo de açúcar foi muito semelhante nas duas condições estudadas, o que resultou em produtividades em etanol praticamente idênticas ($P_E = 10,2 \text{ g.L.h}^{-1}$). Foi possível observar que a partir da 3ª hora de fermentação, a concentração de etanol no caldo fermentativo para FE2 foi ligeiramente menor em comparação com os valores verificados em FE1, o que sugere que o eliminador de névoa pode ter promovido uma maior remoção de etanol. No entanto, esse incremento na retirada do produto inibidor não foi suficiente para que houvesse uma maior produtividade. Pode-se ainda considerar que o eliminador de névoa tenha proporcionado menor remoção de água do reator, uma vez que esses dispositivos são capazes de reduzir a ocorrência do arraste mecânico, o que pode ter resultado em um caldo fermentativo mais diluído em etanol.

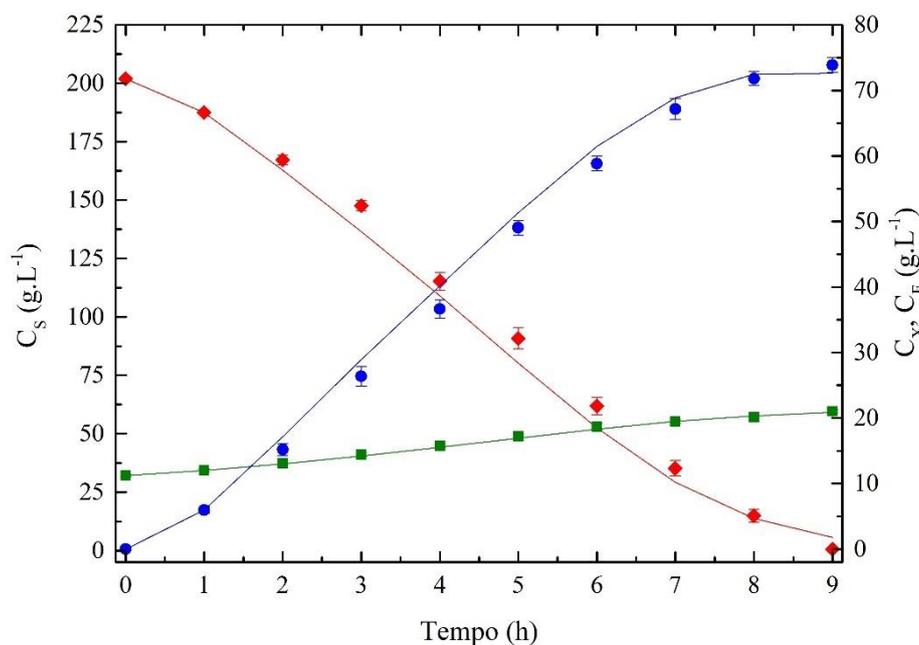
Figura 4.7 - Gráfico comparativo entre os valores simulados (—) e experimentais de C_X (■), C_S (◆) e C_E (●) para a fermentação extrativa conduzida sem o eliminador de névoa (FE1) em reator coluna de bolhas de 2,0 L de volume útil, utilizando uma vazão específica de CO_2 de 2,0 vvm.



A produtividade de etanol verificada na fermentação convencional (FC) foi de $9,3 \text{ g.L}^{-1}.\text{h}^{-1}$, enquanto na fermentação extrativa (FE1) esse valor foi de $10,2 \text{ g.L.h}^{-1}$, indicando que a remoção de etanol por arraste gasoso com CO_2 reduziu a inibição da

levedura, o que resultou em uma produtividade 9,7% superior em comparação com o processo convencional. Para uma concentração de substrato de 180 g.L^{-1} , Sonego et al. (2014) reportaram um aumento de 25% na produtividade de etanol na fermentação extrativa em batelada em comparação com a fermentação convencional. Esse comportamento pode estar relacionado ao fato de que esses autores utilizaram uma linhagem comercial de levedura mais sensível à inibição pelo etanol, quando comparada à linhagem industrial empregada no presente estudo (*S. cerevisiae* Y904), e por isso o efeito do *stripping* foi mais significativo e evidente nesse caso.

Figura 4.8 - Gráfico comparativo entre os valores simulados (—) e experimentais de C_X (■), C_S (◆) e C_E (●) para a fermentação extrativa conduzida com o eliminador de névoa de PLA (FE2) em reator coluna de bolhas com volume útil de 2,0 L, utilizando uma vazão específica de CO_2 de 2,0 vvm.



A partir dos dados de concentração máxima de etanol no caldo fermentativo (C_{Em}) e de concentração total de etanol produzido (C_{ET}), verifica-se que houve remoção de 16,8 g de etanol através do arraste gasoso com CO_2 em FE1, enquanto em FE2 esse valor foi de 17,5 g. Dessa forma, como a linhagem da levedura utilizada no presente trabalho é menos suscetível ao efeito inibitório do etanol, o ligeiro incremento na retirada de etanol observado na fermentação extrativa com o eliminador de névoa não foi suficiente para promover o consumo de substrato em um menor tempo e, conseqüentemente, obter uma maior produtividade em etanol.

4.5 Conclusões

No presente capítulo foi investigado o potencial de aplicação dos eliminadores de névoa no processo de *stripping* de etanol por CO₂ em reatores pneumáticos coluna de bolhas. Os experimentos realizados com solução hidroalcoólica mostraram que os eliminadores de névoa foram capazes de promover um arraste termodinâmico mais eficiente, o que resultou na obtenção de maiores valores da constante de remoção de etanol (k_E) e do fator de arraste de etanol (F_{AE}) em comparação com os ensaios realizados sem o eliminador de névoa.

Os três eliminadores de névoa avaliados no presente estudo apresentaram desempenhos semelhantes em relação aos parâmetros k_E e F_{AE} para uma vazão específica de gás de 2,0 vvm, embora os eliminadores de névoa de aço inoxidável e de esferas de vidro tenham permitido a obtenção de maiores valores do fator de concentração em etanol (F_{CE}), o que sugere que esses dispositivos promoveram um maior enriquecimento em etanol da fase gasosa na saída do biorreator em comparação com a fase líquida. Esse comportamento pode estar relacionado a maior espessura e área superficial disponíveis nesses modelos de eliminadores para a captura das gotículas carregadas pela fase gasosa.

O efeito do eliminador de névoa de aço inoxidável foi mais significativo para um maior volume de solução hidroalcoólica, o que sugere que quanto mais próxima se encontra a superfície do líquido em relação ao dispositivo de separação, maior é a capacidade do mesmo de reter as gotículas carregadas pela corrente gasosa. No entanto, o desempenho do eliminador de névoa depende principalmente da vazão específica de gás empregada, uma vez que maior será a inércia das gotículas formadas na superfície do líquido e transportadas pela fase gasosa ascendente e, portanto, maior é a possibilidade delas se chocarem contra os fios da malha do eliminador de névoa e serem capturadas.

Os resultados observados nas fermentações alcoólicas extrativas utilizando o biorreator coluna de bolhas com volume útil de 2,0 L indicaram que o uso do eliminador de névoa de PLA não possibilitou uma maior velocidade no consumo de substrato e, conseqüentemente, a obtenção de uma maior produtividade de etanol em comparação com a fermentação extrativa realizada sem o eliminador de névoa. Esse comportamento pode estar relacionado ao fato de que o incremento na remoção de etanol observado através da inserção desse dispositivo no topo do reator, não foi suficiente para promover um aumento de produtividade em etanol. Além disso, a linhagem de levedura utilizada no presente trabalho é menos sensível ao etanol, sendo que o efeito do *stripping* foi menos

significativo e evidente quando comparado a outros estudos reportados na literatura conduzidos com uma linhagem de levedura mais suscetível ao efeito inibidor de etanol. Dessa forma, não foi possível constatar o efeito do eliminador de névoa na fermentação extrativa através do monitoramento da fase líquida, o que sugere que é necessário avaliar a composição da fase gasosa na saída do reator a fim de verificar se esse dispositivo é capaz, de fato, de promover um enriquecimento em etanol da corrente gasosa, embora não apresente um efeito positivo na produtividade do processo.

Capítulo 5 : Avaliação da composição do gás no processo de *stripping* de etanol por CO₂ utilizando espectroscopia de infravermelho médio por transformada de Fourier

5.1 Introdução

No processo de *stripping* de etanol por CO₂ é necessário considerar dois aspectos, os quais envolvem a cinética da transferência de massa em um sistema gás-líquido e o equilíbrio termodinâmico do etanol e da água na fase gasosa. A termodinâmica determina a quantidade máxima de etanol que pode ser removida por arraste gasoso (arraste termodinâmico), enquanto a cinética está relacionada com a velocidade na qual o equilíbrio pode ser atingido.

No capítulo 3, o arraste gasoso do etanol foi avaliado em termos de transferência de massa, levando em consideração os dados obtidos através do monitoramento da fase líquida. Foi investigado o uso de reatores *airlift*, uma vez que a literatura reporta que essa configuração apresenta um melhor desempenho em relação a transferência de massa em sistemas aeróbios. No entanto, conforme discutido anteriormente, os reatores *airlift*, especialmente o modelo de cilindros concêntricos, embora tenha proporcionado a obtenção de maiores retenções gasosas, não promoveu uma maior remoção de etanol da fase líquida em comparação com o modelo coluna de bolhas na faixa experimental estudada.

No capítulo 4, os eliminadores de névoa foram investigados quanto à sua capacidade de promover um arraste termodinâmico mais eficiente, bem como de reduzir a ocorrência do arraste mecânico, proporcionando uma corrente de saída mais rica em etanol e menos concentrada em água. A eficiência desses dispositivos foi avaliada em solução hidroalcoólica através dos parâmetros k_E e F_{CE} , determinados a partir de dados experimentais obtidos pelo monitoramento da fase líquida. Os resultados mostraram que esses anteparos promoveram um aumento tanto de k_E como de F_{CE} , o que sugeriu que os eliminadores de névoa permitem maior retirada de etanol do meio em relação a quantidade de água removida.

Entretanto, a partir do monitoramento da fase líquida ao longo da fermentação alcoólica extrativa, verificou-se que a utilização do eliminador de névoa não possibilitou uma maior velocidade de consumo de açúcar em comparação com a fermentação extrativa conduzida sem a inserção do dispositivo no topo do reator, o que resultou em produtividades em etanol muito próximas nas duas condições estudadas. Assim, os

aumentos de k_E e F_{CE} observados nos ensaios realizados com o eliminador de névoa em solução hidroalcoólica não foram suficientes para que o consumo de substrato ocorresse em um menor tempo e, conseqüentemente, houvesse um aumento de produtividade na fermentação extrativa, uma vez que o uso da operação de *stripping* por si só, sem a inserção de eliminadores de névoa no reator, já representa uma melhoria significativa no processo de produção de etanol.

Conforme descrito anteriormente, diversos trabalhos investigaram o uso da operação de *stripping* na remoção de um composto inibidor, sendo a eficiência do processo avaliada através do monitoramento da fase líquida. No entanto, não existem estudos disponíveis na literatura que avaliaram o processo em questão a partir do monitoramento da fase gasosa que deixa a coluna de separação. A determinação da composição da corrente gasosa e o estudo do equilíbrio termodinâmico envolvido no sistema são essenciais para verificar se o processo é passível de melhoria, uma vez que a força motriz para a transferência de massa depende da concentração de equilíbrio, bem como para avaliar se a utilização dos eliminadores de névoa de fato promove um enriquecimento da fase gasosa em etanol, embora não tenha sido possível observar um efeito do dispositivo na produtividade do processo fermentativo.

Diante do que foi exposto, no presente capítulo foi avaliada a composição da fase gasosa no processo de *stripping* de etanol por CO_2 em diferentes condições operacionais a fim de compreender melhor a cinética de transferência de massa tanto na coluna de líquido como no *headspace* do reator, bem como entender o comportamento do sistema em relação ao equilíbrio termodinâmico. Primeiramente, investigou-se os efeitos da vazão específica de alimentação de gás e do volume de solução e, conseqüentemente, da altura do *headspace* na composição da corrente de saída do reator. Os resultados foram então comparados com a composição de equilíbrio, calculada a partir dos dados obtidos pelo monitoramento da fase líquida. A seguir, com base no comportamento observado nessa etapa inicial, foi selecionada uma condição operacional em termos de vazão específica de gás e volume de solução para a condução de ensaios de *stripping* em solução hidroalcoólica com os eliminadores de névoa, sendo então determinada a composição da corrente gasosa e os resultados comparados com os experimentos realizados sem a presença do dispositivo. Por fim, o desempenho do eliminador de névoa foi avaliado numa fermentação alcoólica extrativa através do monitoramento tanto da fase líquida como da fase gasosa.

5.2 Estado da arte

O desempenho do processo de *stripping* para a remoção de um composto inibidor é normalmente avaliado através do monitoramento da fase líquida ao longo do tempo, o que permite a determinação de parâmetros referentes à transferência de massa da fase líquida para a fase gasosa. Ezeji et al. (2005) estudaram o processo de remoção de butanol por *stripping* com nitrogênio em tanque agitado sob diferentes vazões volumétricas de alimentação de gás, a fim de investigar o efeito do diâmetro da bolha na eficiência de transferência de massa. Os resultados mostraram que as bolhas de gás na faixa de diâmetro estudada saturavam rapidamente em butanol durante o tempo de contato no biorreator. Os autores testaram matematicamente essa hipótese e verificaram que as bolhas com diâmetro de 5,0 mm levavam cerca de 0,14 s para se tornarem 95% saturadas em butanol, indicando que o uso de bolhas menores não permitiria a obtenção de maiores coeficientes de transferência de massa.

Calverley et al. (2020) avaliaram o uso de microbolhas para a remoção de etanol de soluções alcoólicas diluídas em um reator mantido a 60 °C, utilizando diferentes alturas da coluna de líquido e temperaturas de entrada do gás. Para cada ensaio foram determinadas as concentrações de etanol na fase líquida e no condensado, sendo também calculadas as concentrações de etanol no equilíbrio. A partir dos resultados verificou-se que o aumento da temperatura do gás de arraste bem como a redução da altura inicial do líquido na coluna de separação promoveram um aumento da velocidade de remoção de etanol. Além disso, para a maior altura da coluna de líquido investigada (50 mm), foi possível observar que o vapor não se encontrava saturado em etanol, especialmente quando a temperatura de entrada do gás de arraste foi de 150 °C. Nesse caso, não houve monitoramento do vapor de saída da coluna de *stripping*, sendo as concentrações de etanol na fase vapor determinadas a partir da concentração de etanol obtida no condensado recuperado em intervalos de 5 minutos.

Embora a literatura não reporte trabalhos que realizaram o monitoramento da corrente gasosa no processo de remoção de etanol por arraste gasoso com CO₂, existem estudos que abordaram o uso de diferentes sistemas de monitoramento para determinação da composição da fase gasosa na saída do equipamento. CRIPPS et al. (2009) avaliaram o processo de produção de etanol lignocelulósico a partir de uma cepa de *Geobacillus thermoglucosidasius* modificada geneticamente, utilizando um espectrômetro de massa a fim de determinar o teor de etanol na corrente gasosa de exaustão. Os cultivos foram

realizados em reator convencional tipo tanque agitado e aerado, operado com uma frequência de agitação de 300 rpm e uma vazão específica de aeração de 0,2 vvm. A cepa modificada foi capaz de produzir etanol de forma eficiente e rápida quando uma temperatura de 60 °C foi utilizada, sendo possível obter um rendimento de 90% em relação ao teórico.

Abdulrazzaq et al. (2016) investigaram o processo de separação de misturas azeotrópicas de etanol e água a partir do uso de microbolhas de ar, sendo a concentração de etanol no vapor determinada utilizando um sensor de vapor de etanol (MQ-3), o qual foi calibrado através de correntes de vapor de etanol geradas a partir de soluções com concentrações conhecidas. Foi observado que quanto maior a temperatura das microbolhas de ar e menor a altura da coluna de líquido, maior foi a eficiência de separação do etanol a partir de uma solução hidroalcoólica.

5.3 Materiais e métodos

5.3.1 Monitoramento da fase gasosa nos ensaios de *stripping*

O monitoramento da fase gasosa no processo de *stripping* por CO₂ foi realizado através da técnica de espectroscopia de infravermelho médio (MIR) com a calibração multivariada pelo método de regressão de mínimos quadrados parciais (PLS). Para a obtenção de um modelo PLS capaz de quantificar o etanol na presença de interferentes, no caso água e CO₂, foi empregado um conjunto de calibração composto por correntes gasosas com diferentes frações molares. Essas correntes foram obtidas através da passagem do gás de arraste, CO₂, à pressão de 93,219 kPa, por saturadores encamisados contendo soluções de etanol anidro ou água destilada em diferentes temperaturas. A fase gasosa proveniente dos saturadores foi conduzida através de uma tubulação de aço inoxidável, aquecida à 80 °C, até a câmara de amostragem gasosa, a qual se encontrava à 110 °C, onde os espectros foram obtidos. Além das amostras provenientes da mistura das correntes gasosas de saída dos saturadores de etanol e água, foram utilizadas na calibração amostras contendo frações molares de etanol obtidas a partir da passagem da corrente de CO₂ através de um único saturador contendo soluções hidroalcoólicas de composições conhecidas.

Os espectros amostrais foram adquiridos utilizando uma célula gasosa conectada a um espectrômetro infravermelho médio com transformada de Fourier (FT-MIR) através

de um cabo de fibra óptica (ReactIR 45m, Mettler-Toledo AutoChem, Inc.). O sistema foi equipado com um detector de mercúrio-cádmio-telureto (MCT), resfriado com nitrogênio líquido e um sistema de purga que injetava nitrogênio gasoso como gás de purga para remover etanol, água e CO₂ do compartimento óptico. No início dos ensaios de calibração, os espectros foram coletados na faixa de 3335 a 15411 nm, na resolução de 4,2 nm com 256 varreduras por amostra, a 110 °C (temperatura da célula de amostragem), sem pré-tratamento ou manipulação manual das amostras. Antes de iniciar a amostragem das correntes gasosas, foi coletado um espectro de nitrogênio para ser utilizado como sinais de fundo (*background*).

As frações molares de etanol e água foram obtidas a partir da aplicação de premissas termodinâmicas e balanços de massas para o etanol, água e CO₂, utilizando como volumes de controle as saídas dos saturadores e o ponto de mistura das correntes gasosas. Admitiu-se que o CO₂ se comportava como gás ideal e sua solubilidade foi desprezada tanto em água, como em etanol. As frações molares de etanol e água nas correntes de saída do saturador contendo soluções hidroalcoólicas com concentrações conhecidas (de 10 a 100 g.L⁻¹) foram calculadas assumindo a condição de equilíbrio termodinâmico, utilizando a Lei de Raoul Modificada combinada com a Equação de Antoine. Nesse caso também foi negligenciada a solubilidade do CO₂ na solução hidroalcoólica no saturador e admitido que a fase gasosa se comporta como gás ideal, uma vez que a pressão do sistema era menor que 1 atm.

5.3.2 Análise e processamento dos dados obtidos por espectroscopia FT-MIR

A partir da aspersão de CO₂ nos saturadores contendo etanol anidro, água destilada e soluções hidroalcoólicas, espectros da fase gasosa obtidos por FT-MIR foram relacionados com as frações molares de etanol (y_E) e água (y_W), obtendo-se modelos de calibração compreendendo um range 0 até 0,04 para y_E e 0 até 0,10 para y_W . O erro quadrado médio de validação cruzada (RMSECV) dos modelos, calculado pela Equação (5.1), foi um parâmetro utilizado para avaliar estatisticamente os valores preditos e escolher o melhor modelo de calibração, sendo determinado através do procedimento *leave one out cross validation* (LOOCV). Nesse método, obtém-se diferentes curvas de calibração, excetuando-se sempre uma das amostras. A seguir, cada calibração é validada utilizando a amostra inicialmente excluída do conjunto de dados, sendo então calculado o erro entre o valor de referência dessa amostra e o valor predito pelo modelo. Dessa

forma, o software utilizado para aquisição e processamento dos dados (IC IR v. 4.3.35 SP1/Mettler-Toledo AutoChem, Inc.) calculou a somatória desses erros para cada uma das calibrações validadas excetuando-se uma das amostras e, por fim, determinou o valor de RMSECV. Os modelos apresentaram baixos valores RMSECV para água (0,00299) e etanol (0,00068). Conforme reportado na literatura (VELOSO et al., 2020; RODRIGUES et al., 2018), baixos valores de RMSECV indicam que os modelos apresentaram excelente ajuste.

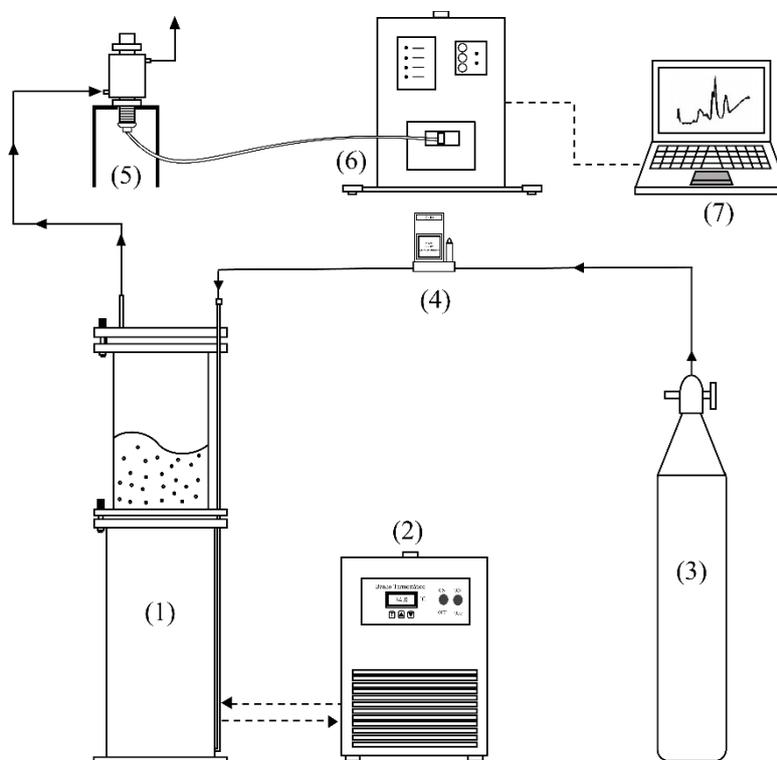
$$RMSECV = \sqrt{\frac{1}{n_{cal}} \sum_{k=1}^{n_{cal}} (c_k - \hat{c}_k)^2} \quad (5.1)$$

onde n_{cal} é o número de amostras utilizadas na calibração e c_k e \hat{c}_k são as concentrações de referência e preditas da amostra k , respectivamente.

5.3.3 Aparato e Procedimento experimental

No presente capítulo, os ensaios de *stripping* de etanol com CO₂ em solução hidroalcoólica e as fermentações extrativas foram conduzidos com monitoramento da fase gasosa por espectroscopia de infravermelho médio por transformada de Fourier (FT-MIR). A corrente gasosa de saída do reator foi conduzida através de uma tubulação de aço inoxidável aquecida a 80 °C até a célula de gás do FT-MIR, sendo então possível obter os espectros da água e etanol para cada condição operacional estudada. A Figura 5.1 ilustra o aparato experimental utilizado nos experimentos e determinação da composição da fase gasosa. O procedimento experimental utilizado nos experimentos de arraste gasoso foi o mesmo descrito na seção 3.3.2 do Capítulo 3.

Figura 5.1 - Aparato experimental utilizado nos ensaios de *stripping* de etanol com CO₂ com monitoramento da fase gasosa: (1) Biorreator, (2) Banho termostático, (3) Cilindro de CO₂, (4) Fluxômetro de massa, (5) Célula de gás, (6) Espectrômetro, e (7) Computador para aquisição de dados.



Fonte: Acervo pessoal do autor.

As características geométricas dos reatores empregados nesta etapa do trabalho encontram-se apresentadas na Tabela 5.1. Conforme pode ser verificado, foram conduzidos ensaios em reatores pneumáticos com volume útil de 10,0 L, utilizando os modelos coluna de bolhas (CB), *airlift* de cilindros concêntricos (ACC) e *airlift split-cylinder* (ASC). O esquema das três configurações de reatores investigadas nessa etapa do trabalho é idêntico ao dos reatores pneumáticos utilizados na primeira etapa, conforme descrito na Figura 3.1 do Capítulo 3. O reator ACC apresenta um cilindro interno, enquanto o reator ASC possui uma placa interna, ambos fabricados em aço inoxidável 316L. Os reatores CB e ACC foram operados utilizando um aspersor tipo cruzeta e no reator ASC utilizou-se um aspersor tipo espinha-de-peixe, ambos confeccionados em aço inoxidável 316L e com diâmetro do orifício (d_o) de 0,45 mm. Além dos ensaios conduzidos nas três configurações de reatores pneumáticos, também foram realizados experimentos no modelo coluna de bolhas, utilizando o reator com volume útil de 10,0 L, variando o volume de solução em 2,5, 5,0, 7,5 e 10,0 L, a fim de verificar o efeito do *headspace* no processo de *stripping*. A altura de líquido utilizada em cada um desses

volumes de solução estudados encontra-se descrita na Tabela 5.1.

Tabela 5.1 - Dimensões dos reatores pneumáticos utilizados nos experimentos.

Dimensões	Coluna de Bolhas				Airlift	
					Cilindros Concêntricos	<i>Split-cylinder</i>
	2,5 L	5,0 L	7,5 L	10,0L	10,0 L	10,0 L
H ₁ (mm)	-	-	-	-	50	50
H ₂ (mm)*	-	-	-	-	55	50
H ₃ (mm)	-	-	-	-	400	400
H ₄ (mm)*	125	249	373	525	530	527
H ₅ (mm)	765	765	765	765	765	765
D _{e1} (mm)	160	160	160	160	160	160
D _{i1} (mm)	-	-	-	-	102	-
d _o (mm)	0,45	0,45	0,45	0,45	0,45	0,45
A _D .A _S ⁻¹	-	-	-	-	1,54	1,42

*Nível de líquido sem aeração.

5.3.4 Modelagem do processo de *stripping* de etanol

O processo de remoção de etanol e água por arraste gasoso com CO₂ foi descrito pelas Equações 3.2-3.4, conforme apresentado na seção 3.3.4 do Capítulo 3. A partir dos dados experimentais de C_E, C_W e V foi possível a determinar os parâmetros constante de remoção de etanol (k_E) e constante de remoção de água (k_W) para cada condição operacional avaliada no presente capítulo.

5.3.5 Parâmetros de desempenho do processo de *stripping* de etanol

O processo de remoção de etanol por arraste gasoso com CO₂ a partir de uma solução alcoólica foi avaliado com base nos parâmetros fator de arraste de etanol (F_{AE}), fator de arraste de água (F_{AW}), fator de concentração em etanol (F_{CE}), eficiência de remoção de etanol (E_{RE}) e eficiência de remoção de água (E_{RW}), além dos parâmetros k_E e k_W descritos anteriormente.

A eficiência de remoção de etanol (E_{RE}), descrita pela Equação 5.2, corresponde à relação entre a fração de etanol que foi removida e a fração de etanol que poderia ser removida caso o sistema estivesse na condição de equilíbrio termodinâmico.

$$E_{RE} (\%) = \frac{y_E}{y_{E_eq}} \cdot 100 \quad (5.2)$$

onde y_E é a fração molar de etanol na fase gasosa que deixa o reator e y_{E_eq} é a fração molar de etanol na fase gasosa em equilíbrio com a fase líquida.

A eficiência de remoção de água (E_{RW}) por arraste gasoso foi determinada considerando o mesmo princípio descrito para a remoção de etanol:

$$E_{RW} (\%) = \frac{y_W}{y_{W_eq}} \cdot 100 \quad (5.3)$$

Os parâmetros F_{AE} e F_{AW} foram determinados a partir das Equações 4.1 e 4.2, descritas no Capítulo 4, enquanto o parâmetro F_{CE} foi calculado utilizando a Equação 3.8, apresentada no Capítulo 3.

5.3.6 Equilíbrio líquido-vapor para o sistema bifásico etanol-água-CO₂

A análise termodinâmica do processo de remoção de etanol por *stripping* com CO₂ é necessária, pois a concentração de equilíbrio é parte da força motriz para a transferência de massa, o que permite determinar a máxima quantidade de etanol que pode ser removida por arraste gasoso. A seguir será descrito o procedimento utilizado para o cálculo da composição da corrente gasosa em equilíbrio com a fase líquida presente no reator. Esses dados foram comparados então com as frações molares de etanol e água determinadas a partir do monitoramento da fase gasosa por FT-MIR.

O equilíbrio líquido-vapor para o sistema etanol-água-CO₂ pode ser descrito pelas Equações 5.4 e 5.5, utilizando a Lei de Raoult Modificada (Equação 2.16, Capítulo 2) e desprezando a solubilidade do CO₂.

$$y_E \cdot P = \gamma_E \cdot x_E \cdot P_E^{sat} \quad (5.4)$$

$$y_W \cdot P = \gamma_W \cdot x_W \cdot P_W^{sat} \quad (5.5)$$

onde P é a pressão do sistema, y_E e y_W correspondem às frações molares de etanol e água

na fase vapor na condição de equilíbrio, respectivamente, γ_E e γ_W são os coeficientes de atividade do etanol e água, x_E e x_W são as frações molares de etanol e água na fase líquida, e P_E^{sat} e P_W^{sat} são as pressões de vapor do etanol e da água na temperatura do sistema.

Os coeficientes de atividade para o etanol e para a água foram calculados usando o modelo de UNIQUAC ($r_1=2.1055$; $q_1=1.9720$; $r_2=0.9200$; $q_2=1.4000$; $a_{12}=2.0046$; $a_{21}=-2.4936$; $b_{12}=-728.9705$ K; $b_{21}=756.9477$ K) (PERRY et al., 1997).

As pressões de vapor do etanol e da água foram calculadas pela Equação de Antoine:

$$\log P_i^{sat} = A_i - \frac{B_i}{T + C_i} \quad (5.6)$$

onde A_i , B_i e C_i são as constantes da Equação de Antoine e T é a temperatura ($^{\circ}\text{C}$). Na faixa de temperatura avaliada no presente estudo, tem-se os seguintes valores para as constantes de Antoine (PERRY et al., 1997):

Etanol: $A_i=8,11220$, $B_i=1592,864$ $^{\circ}\text{C}$ e $C_i=226,184$ $^{\circ}\text{C}$

Água: $A_i=8,07131$, $B_i=1730,630$ $^{\circ}\text{C}$ e $C_i=233,426$ $^{\circ}\text{C}$

Para descrever o equilíbrio termodinâmico do sistema etanol-água- CO_2 utilizou-se também as Equações 5.7 e 5.8, que representam as somas das frações molares dos componentes nas fases líquida e gasosa, respectivamente. Nesse caso foi desprezada a solubilidade do CO_2 na fase líquida.

$$x_E + x_W = 1 \quad (5.7)$$

$$y_E + y_W + y_C = 1 \quad (5.8)$$

A composição do etanol na fase líquida (x_E) foi calculada com base em uma correlação experimental obtida para soluções alcoólicas com concentrações de etanol na faixa de 0 a 88,6 g.L⁻¹ para uma temperatura de 34 $^{\circ}\text{C}$.

$$x_E = \frac{C_E}{2418,5} \quad R^2 = 0,99 \quad (5.9)$$

onde C_E é a concentração de etanol (g.L⁻¹) e x_E é a fração molar de etanol na solução alcoólica.

A partir dos valores de x_E obtidos pela Equação 5.9 e da Equação 5.7 foi possível determinar os valores de x_W . Dessa forma, o sistema composto pelas Equações 5.4, 5.5 e 5.8 apresenta três variáveis desconhecidas (y_E , y_W e y_C) e, portanto, pode ser resolvido.

5.3.7 Cálculo da composição da corrente de saída do reator

As frações molares de etanol (y_{E_M}) e água (y_{W_M}) na corrente de saída do reator também foram estimadas através das Equações 5.10 e 5.11:

$$y_{E_M} = \frac{\dot{n}_E}{\dot{n}_E + \dot{n}_W + \dot{n}_C} \quad (5.10)$$

$$y_{W_M} = \frac{\dot{n}_W}{\dot{n}_E + \dot{n}_W + \dot{n}_C} \quad (5.11)$$

onde \dot{n}_E , \dot{n}_W e \dot{n}_C correspondem às vazões molares de etanol, água e CO_2 ($\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}$), respectivamente, na saída do reator.

Os valores de \dot{n}_E e \dot{n}_W foram determinados utilizando-se as Equações 5.12 e 5.13 obtidas a partir dos balanços de massa para o etanol e para a água na fase gasosa, respectivamente. O valor de \dot{n}_C foi determinado através da Equação 5.14, obtida a partir do balanço de massa para o CO_2 na fase gasosa, assumindo gás ideal e desprezando a solubilidade do CO_2 na solução hidroalcoólica do biorreator.

$$\dot{n}_E = \frac{1}{MM_E} \cdot k_E \cdot C_E \cdot V_S \quad (5.12)$$

$$\dot{n}_W = \frac{1}{MM_W} \cdot k_W \cdot C_W \cdot V_S \quad (5.13)$$

$$\dot{n}_C = \frac{P \cdot Q_C}{R \cdot T} \quad (5.14)$$

onde MM_E e MM_W são as massas molares de etanol e água ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$), k_E e k_W são os coeficientes volumétricos de remoção de etanol e água por *stripping* (s^{-1}), C_E e C_W são as concentrações de etanol e água na solução alcoólica ($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$), V_S é o volume da solução alcoólica (L), P é a pressão absoluta (0,934 atm), Q_C é a vazão volumétrica de CO_2 ($\text{L}\cdot\text{s}^{-1}$), T é a temperatura absoluta (K) e R é a constante dos gases ($0,082 \text{ L}\cdot\text{atm}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$).

Os dados de y_E determinados experimentalmente por FT-MIR, e os valores de

y_{E_M} estimados a partir de k_E , foram comparados através do cálculo do erro percentual médio (EPM), descrito pela Equação 5.15:

$$EPM = \frac{1}{n} \sum_{i=0}^n \left(\frac{y_E - y_{E_M}}{y_E} \right) \cdot 100\% \quad (5.15)$$

onde y_E é fração molar de etanol determinada pelo monitoramento da fase gasosa, y_{E_M} é a fração molar de etanol estimada através da Equação 5.10 e n é o número de amostras coletadas ao longo dos ensaios de *stripping*, que nesse caso é 7.

O Erro Percentual Médio foi determinado de forma análoga para a água.

5.3.8 Estimativa das constantes de remoção de etanol (k_E) e de água (k_W) a partir da composição de saída do reator

A vazão molar total de saída do reator \dot{n}_T foi determinada pela Equação 5.16:

$$\dot{n}_T = \dot{n}_E + \dot{n}_W + \dot{n}_C \quad (5.16)$$

onde \dot{n}_E , \dot{n}_W e \dot{n}_C correspondem às vazões molares de etanol, água e CO_2 ($\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}$), respectivamente, na saída do reator.

A fração molar de CO_2 (y_C) na corrente de saída do biorreator é dada por:

$$y_C = \frac{\dot{n}_C}{\dot{n}_T} \quad (5.17)$$

A partir da soma das frações molares dos componentes na fase gasosa, tem-se:

$$y_C = 1 - y_E - y_W \quad (5.18)$$

Substituindo a Equação 5.18 na Equação 5.17, tem-se que:

$$\dot{n}_T = \frac{\dot{n}_C}{1 - y_E - y_W}$$

As frações molares de etanol (y_E) e de água (y_W) foram obtidas experimentalmente a partir do monitoramento da corrente gasosa de saída do reator e \dot{n}_C foi determinada a partir da Equação 5.14.

Dessa forma, as vazões molares experimentais de etanol (\dot{n}_E) e água (\dot{n}_W) podem ser determinadas utilizando o valor de \dot{n}_T e as Equações 5.10 e 5.11.

$$\dot{n}_E = y_E \cdot \dot{n}_T \quad (5.19)$$

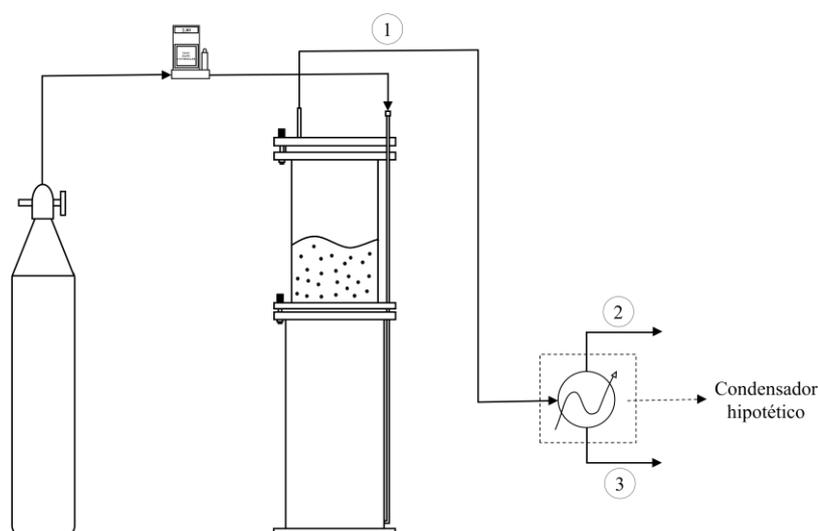
$$\dot{n}_W = y_W \cdot \dot{n}_T \quad (5.20)$$

A partir dos dados de C_E , C_W e V_S obtidos ao longo das fermentações extrativas e dos valores de \dot{n}_E e \dot{n}_W determinados a partir dos dados experimentais de y_E e y_W , foi possível então estimar os valores de k_E e k_W através de uma regressão linear simples, utilizando como base as Equações 5.12 e 5.13, respectivamente.

5.3.9 Enriquecimento de etanol no condensado

A fim de compreender melhor o efeito da composição da corrente gasosa em termos de etanol e água na eficiência de separação do processo de *stripping* de etanol por CO_2 , foi assumido a existência de um condensador hipotético na saída do reator, considerando a condensação de todo etanol e água removidos por arraste gasoso na forma de vapor. A Figura 5.2 apresenta um esquema das correntes envolvidas na condensação dos vapores na saída do biorreator.

Figura 5.2 - Correntes envolvidas no processo de condensação hipotética da corrente de vapor que sai do biorreator no processo de *stripping* de etanol por CO_2 .



Fonte: Acervo pessoal do autor.

A corrente \dot{n}_1 corresponde à corrente de saída do reator, sendo composta por CO₂ e vapores de etanol e água. A corrente \dot{n}_2 é composta apenas pelo gás não condensável CO₂, enquanto \dot{n}_3 é composta por etanol e água na fase líquida. A Equação 5.21 foi obtida a partir do balanço de massa global no condensador hipotético. As Equações 5.22-5.24 foram obtidas a partir dos balanços de massa para cada um dos componentes presentes no sistema, no caso, etanol (E), água (W) e CO₂ (C). A fração molar de CO₂ na corrente 2 é igual a 1, pois considerou-se que todo etanol e água são condensados no condensador hipotético.

$$\dot{n}_1 = \dot{n}_2 + \dot{n}_3 \quad (5.21)$$

$$y_{E1} \cdot \dot{n}_1 = x_{E3} \cdot \dot{n}_3 \quad (5.22)$$

$$y_{W1} \cdot \dot{n}_1 = x_{W3} \cdot \dot{n}_3 \quad (5.23)$$

$$y_{C1} \cdot \dot{n}_1 = y_{C2} \cdot \dot{n}_2 \quad (5.24)$$

As frações molares de etanol (y_{E1}), água (y_{W1}) e CO₂ (y_{C1}) na corrente 1 foram obtidas através do monitoramento da corrente gasosa por FT-MIR. A corrente \dot{n}_1 pode ser calculada a partir da seguinte equação:

$$\dot{n}_C = y_{E1} \cdot \dot{n}_1$$

onde valor de \dot{n}_C foi calculado através da Equação 5.14, obtida a partir do balanço de massa para o CO₂ reator, assumindo gás ideal e desprezando-se a solubilidade do CO₂ na solução hidroalcoólica do biorreator.

Dessa forma, o sistema composto pelas Equações 5.21-5.24 possui quatro variáveis desconhecidas (\dot{n}_2 , \dot{n}_3 , x_{E3} e x_{W3}) e, portanto, pode ser resolvido.

O enriquecimento do etanol no condensado foi definido como sendo a relação entre a fração molar de etanol no condensado ($x_{E_cond} = x_{E3}$) e a fração molar de etanol na solução hidroalcoólica (x_E), determinada a partir da Equação 5.9:

$$\text{Enr} = \frac{x_{E_cond}}{x_E} \quad (5.25)$$

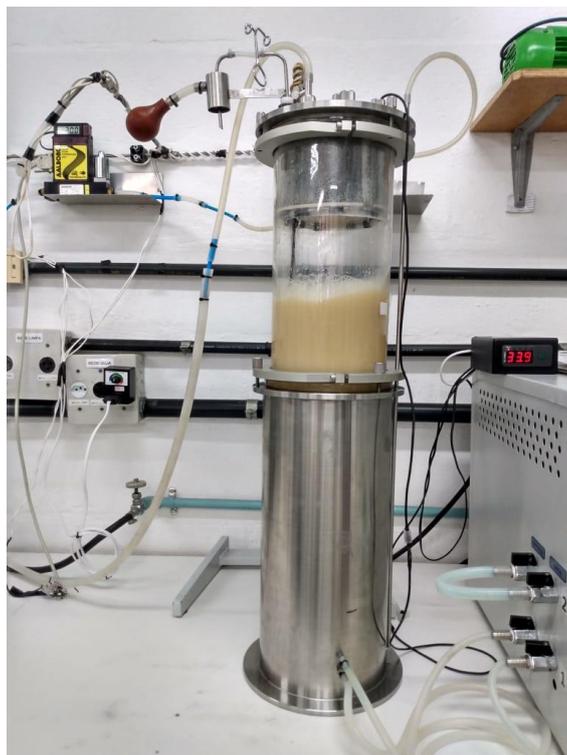
Dessa forma, o parâmetro enriquecimento do etanol no condensado é análogo ao fator de concentração em etanol (F_{CE}), definido no capítulo 3. No entanto, nesse caso foi definido em termos molares.

5.3.10 Fermentações alcoólicas convencional e extrativas

5.3.10.1 Equipamento

As fermentações convencional e extrativas, com e sem o eliminador de névoa, foram conduzidas em batelada utilizando o biorreator pneumático coluna de bolhas com 10,0 L de volume útil, descrito no Capítulo 3. Foi adaptado um sistema de agitação mecânica no reator para garantir a mistura adequada do meio durante o processo fermentativo antes do início do *stripping* com CO_2 . Na Figura 5.3 é apresentada uma imagem da bancada de trabalho utilizada nas fermentações conduzidas com reator de 10,0 L.

Figura 5.3 - Imagem da bancada de trabalho empregada nos experimentos de fermentação em batelada conduzidas no reator coluna de bolhas com volume útil de 10,0 L.



Fonte: Acervo do próprio autor.

5.3.10.2 *Microrganismo e meio de cultura*

Para realização desta etapa da tese foi utilizado o microrganismo descrito no item 4.3.5.2. O meio de cultura empregado apresentou os mesmos constituintes descritos anteriormente (item 4.3.5.3).

5.3.10.3 *Determinações Analíticas*

As concentrações de células viáveis, sacarose, glicose, frutose e etanol foram determinadas conforme descrito no item 4.3.5.5.

5.3.10.4 *Fermentação convencional*

Foi realizada uma fermentação convencional (sem arraste do etanol por CO₂) em batelada em reator coluna de bolhas para fins de comparação com as fermentações extrativas. O procedimento experimental utilizado foi o mesmo descrito no item 4.3.5.4.

A partir dos dados experimentais de C_X , C_S e C_E foram determinados os coeficientes de rendimento $Y_{X/S}$ e $Y_{E/S}$, utilizando as Equações 4.8 e 4.9, respectivamente. A seguir, através do método de regressão não-linear de Nelder e Mead (NELDER e MEAD, 1965) e do algoritmo de Runge-Kutta para obter a solução numérica das equações diferenciais que representam o modelo (Equações 4.4-4.6), foram estimados os parâmetros cinéticos (μ_{\max} , K_S , K_{IS} , $C_{E\max}$ e n) do modelo de Andrews-Levenspiel, utilizando o software Scilab 6.0.2

5.3.10.5 *Fermentações extrativas*

Foram conduzidas três fermentações extrativas em reator coluna de bolhas com volume útil de 10,0 L, das quais duas foram realizadas sem o eliminador de névoa, utilizando 2,5 e 10,0 L de volume de trabalho a fim de avaliar o efeito do *headspace* no desempenho do processo. Além disso, foi realizada uma fermentação extrativa empregando um volume de meio de cultivo de 10,0 L e utilizando o eliminador de névoa composto por esferas de vidro no topo do reator. Esses ensaios foram realizados em duplicata, sendo que o arraste gasoso com CO₂ foi iniciado após 3 h de fermentação. A vazão específica de alimentação de gás empregada nas três fermentações foi de 2,0 vvm.

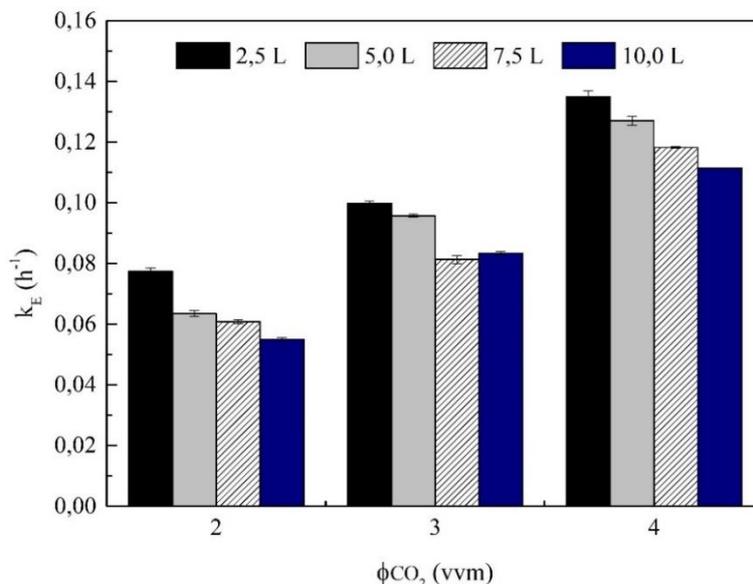
Ao longo das fermentações extrativas foram realizados os monitoramentos das fases líquida, para a obtenção dos dados de C_X , C_S e C_E , e gasosa na saída do biorreator, utilizando o FT-MIR, conforme apresentado no item 5.3.1. As fermentações extrativas foram modeladas utilizando as Equações 4.10-4.13, as quais foram resolvidas utilizando o software Scilab 6.0.2, através da aplicação do algoritmo de Runge-Kutta, dos parâmetros cinéticos estimados para a fermentação convencional e dos parâmetros k_E e k_W , determinados através da resolução das Equações 3.2-3.4 e dos dados experimentais de C_E , C_W e V_S obtidos nos ensaios de *stripping* com solução hidroalcoólica.

5.4 Resultados e discussão

5.4.1 Avaliação da constante de remoção de etanol em diferentes volumes de solução e vazões específicas de gás

Nesta etapa do trabalho foi investigado o efeito do *headspace* no processo de remoção de etanol por *stripping* com CO_2 , utilizando em um mesmo reator diferentes volumes de solução hidroalcoólica (2,5; 5,0; 7,5 e 10,0 L) e vazões específicas de alimentação de gás (2,0; 3,0 e 4,0 vvm). A altura do *headspace* variou para cada condição estudada, com valores de 640, 516, 392 e 240 mm, referentes aos volumes de 2,5; 5,0; 7,5 e 10,0 L, respectivamente, sendo que a área da seção transversal foi a mesma em todos os ensaios. A Figura 5.4 apresenta os resultados da constante de remoção de etanol (k_E) em função da vazão específica de alimentação de gás (ϕ_{CO_2}) para os quatro volumes de solução avaliados.

Figura 5.4 - Constante de remoção de etanol (k_E) em função da vazão específica de alimentação de CO_2 (ϕ_{CO_2}) para os diferentes volumes de solução estudados.



Foi possível observar que para a faixa de vazão específica estudada, quanto menor o volume de solução utilizado e, conseqüentemente, maior a altura do *headspace*, maior foi o valor de k_E obtido. Para ϕ_{CO_2} de 2,0 vvm, o valor de k_E verificado no ensaio conduzido com volume de 2,5 L foi cerca de 40% maior do que aquele obtido para um volume de solução de 10,0 L. Esse comportamento pode estar relacionado à maior área de parede molhada existente para o menor volume de solução empregado. Com a passagem de gás através da coluna de líquido, ocorre o lançamento de gotículas a partir da superfície. As gotículas maiores (*jet drops*) acabam retornando à solução devido à ação da gravidade, enquanto as gotículas menores (*film drops*) são carregadas pela corrente gasosa e podem acabar se chocando contra a parede interna do reator, formando um filme líquido descendente. Nos ensaios conduzidos com volume de 2,5 L de solução, a altura dessa parede molhada é maior quando comparada àquelas verificadas nos ensaios realizados com 5,0; 7,5 e 10,0 L. Conseqüentemente, maior é a área específica disponível para o transporte de massa entre a película líquida descendente e a fase gasosa ascendente, o que pode ter contribuído para o aumento de k_E .

O princípio do filme líquido descendente, também conhecido como coluna de parede molhada, é utilizado em diversas aplicações que envolvem a transferência de massa entre fluidos, incluindo torres de resfriamento, condensadores, evaporadores e máquinas de refrigeração por absorção (BATTISTI; MACHADO; MARANGONI, 2020; NIELSEN et al., 1998). Trata-se de um sistema de concepção simples, no qual o filme

líquido descendente assume uma área interfacial fixa e conhecida (NIELSEN et al., 1998). Geralmente, os filmes líquidos descendentes apresentam uma espessura variando de 0,5-1,0 mm e escoam ao longo de uma superfície vertical ou inclinada. Esse tipo de escoamento gravitacional proporciona uma grande área interfacial e torna a coluna de parede molhada um dispositivo promissor a ser empregado em processos nos quais ocorre o contato gás-líquido (BATTISTI; MACHADO; MARANGONI, 2020).

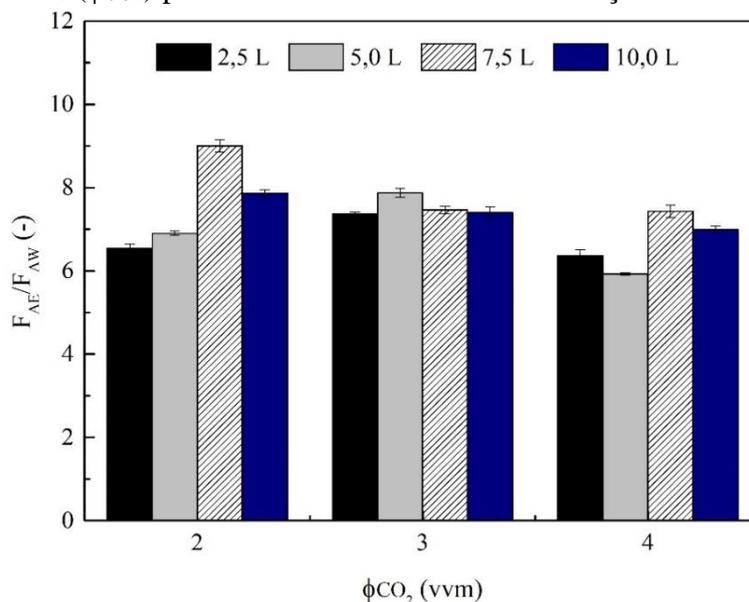
Outro aspecto que deve ser ressaltado é que nem todo o reator encontra-se envolvido pela camisa e, portanto, existe uma região onde a temperatura não pode ser controlada e mantida em 34 °C, o que pode promover a condensação do vapor de etanol e água quando em contato com a parede do reator, a qual encontra-se em uma temperatura menor (temperatura ambiente). Dessa forma, quanto maior é a altura do *headspace*, maior é a possibilidade de que parte da corrente de vapor ascendente, ao colidir com uma superfície mais fria, acabe condensando e formando um filme líquido mais rico em etanol em comparação com a solução inicialmente presente no reator. A condensação dos vapores na parede do reator acaba promovendo a formação de um estágio intermediário de equilíbrio, uma vez que pode ocorrer a vaporização dos componentes dessa película líquida descendente em contato com a corrente gasosa ascendente.

Calverley et al. (2020) avaliaram o processo de *stripping* de etanol com microbolhas, variando a altura da coluna de líquido e a temperatura de entrada do gás. Foi observado que a velocidade de redução da concentração de etanol na fase líquida foi inversamente proporcional à altura inicial de líquido. No entanto, a concentração de etanol no condensado foi maior para os ensaios conduzidos com maiores alturas da coluna de líquido. Segundo os autores, esse resultado pode estar relacionado ao fato de que baixas alturas da coluna de líquido aumentam o *headspace*, bem como o tempo de residência do vapor na unidade de separação, aumentando a condensação nas paredes do reator, o que pode reduzir a concentração de etanol no condensado. É importante ressaltar nesse caso que as alturas de líquido avaliadas pelos autores (5, 10, 25 e 50 mm) foram muito menores do que as investigadas no presente estudo. Para as alturas de líquido de 5 e 10 mm, todo o etanol foi removido por arraste gasoso dentro de 20 a 30 min de operação, enquanto para as alturas de 25 e 50 mm, após 30 min a remoção de etanol ainda não havia se completado.

Os ensaios de *stripping* de etanol com CO₂ em diferentes volumes de solução também foram avaliados em termos da seletividade, definida aqui como sendo a relação entre os fatores de arraste de etanol e de água (F_{AE}/F_{AW}) e que representa a capacidade do

processo de remover mais etanol em comparação com a quantidade de água removida em cada uma das condições operacionais investigadas.

Figura 5.5 - Seletividade (F_{AE}/F_{AW}) em função da vazão específica de alimentação de CO_2 (ϕ_{CO_2}) para os diferentes volumes de solução estudados.



A partir da análise da Figura 5.5, verificou-se que, em média, os maiores valores de seletividade foram encontrados para uma vazão de 3,0 vvm, enquanto as menores seletividades foram observadas para uma vazão de 4,0 vvm. Foi possível observar ainda que os resultados apresentaram comportamento semelhante para as vazões de 2 e 4 vvm, uma vez que nessas condições os maiores valores da seletividade foram obtidos nos ensaios realizados com os maiores volumes de solução (7,5 e 10,0 L), embora os maiores valores de k_E tenham sido observados para um volume de 2,5 L. Isso sugere que para o menor volume de solução avaliado a proporção entre a quantidade de etanol e a quantidade de água removida foi menor em comparação com os volumes de solução de 7,5 e 10,0 L. Dessa forma, a maior altura do *headspace* pode ter favorecido tanto a remoção de etanol quanto a remoção de água. De maneira geral, na faixa de vazão estudada, os maiores valores de seletividade foram encontrados nos ensaios conduzidos com 7,5 L de solução, enquanto os menores foram obtidos para um volume de solução de 2,5 L.

Os efeitos da velocidade superficial do gás (U_G), da altura de líquido no reator ($H_{líquido}$), da altura do *headspace* ($H_{headspace}$) e da difusividade do etanol na água (D_L), na constante de remoção de etanol (k_E) foram avaliados em reator coluna de bolhas,

utilizando volumes de solução variando de 2,5 a 10,0 L. A fim de se prever o comportamento k_E foi proposta uma correlação matemática baseada em números adimensionais, sendo então ajustada aos dados experimentais do presente trabalho. A correlação foi determinada por análise dimensional e relaciona o número de Sherwood modificado (Sh), o qual incorpora o parâmetro desejado (k_E), ao número de Froude (Fr) e à razão $H_{headspace}/H_{líquido}$.

$$Sh = \alpha \cdot Fr^\beta \cdot \left(\frac{H_{headspace}}{H_{líquido}} \right)^\gamma \quad (5.26)$$

O ajuste do modelo (Eq. 5.26) aos dados experimentais foi realizado através da análise de regressão não linear utilizando-se o *software* Origin 9.0, sendo a qualidade do ajuste verificada através do coeficiente de determinação (R^2). As Equações 5.27 e 5.28 apresentam a correlação ajustada nas formas expandida e condensada, respectivamente, para reator coluna de bolhas com volumes de solução de 2,5 a 10,0 L.

$$\left(\frac{k_E \cdot D^2}{D_L} \right) = 13076,21 \cdot \left(\frac{U_G}{\sqrt{g \cdot D}} \right)^{0,83} \cdot \left(\frac{H_{headspace}}{H_{líquido}} \right)^{0,58} \quad (5.27)$$

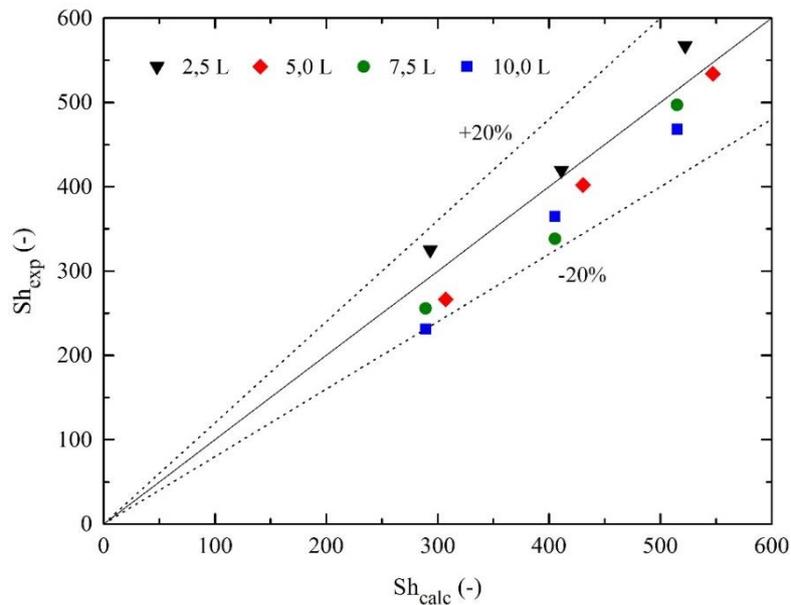
$$Sh = 13076,21 \cdot Fr^{0,83} \cdot \left(\frac{H_{headspace}}{H_{líquido}} \right)^{0,58} \quad R^2 = 0,86 \quad (5.28)$$

O modelo proposto baseado em números adimensionais proporcionou um bom ajuste aos dados experimentais ($R^2 = 0,86$). Esse resultado sugere que a transferência de massa, representada pelo número de Sherwood (Sh), foi mais influenciada pela velocidade superficial do gás do que pela razão $H_{headspace}/H_{líquido}$. Verificou-se ainda que a altura do *headspace* apresenta um efeito positivo sobre k_E , indicando que ocorre algum fenômeno nessa região do reator que resulta em uma maior transferência de massa de etanol da fase líquida para a fase gasosa.

A Figura 5.6 apresenta a comparação entre os valores do número de Sherwood determinados através de dados experimentais (Sh_{exp}) e os valores previstos pela correlação dada pela Equação 5.28 (Sh_{calc}) para os quatro volumes de solução. Os resultados mostraram que os desvios foram menores que 20%, indicando uma boa concordância entre os dados experimentais e os dados calculados. Assim, a relação entre a altura do *headspace* e altura do líquido deve ser definida de forma a se obter um maior

valor de k_E . No entanto, deve-se considerar que, conforme descrito anteriormente, a menor seletividade foi obtida para o menor volume de solução estudado, o qual apresenta o maior valor da razão $H_{headspace}/H_{líquido}$.

Figura 5.6 - Comparação entre número de Sherwood experimental (Sh_{exp}) e calculado (Sh_{calc}) para os quatro volumes de solução avaliados em reator coluna de bolhas.

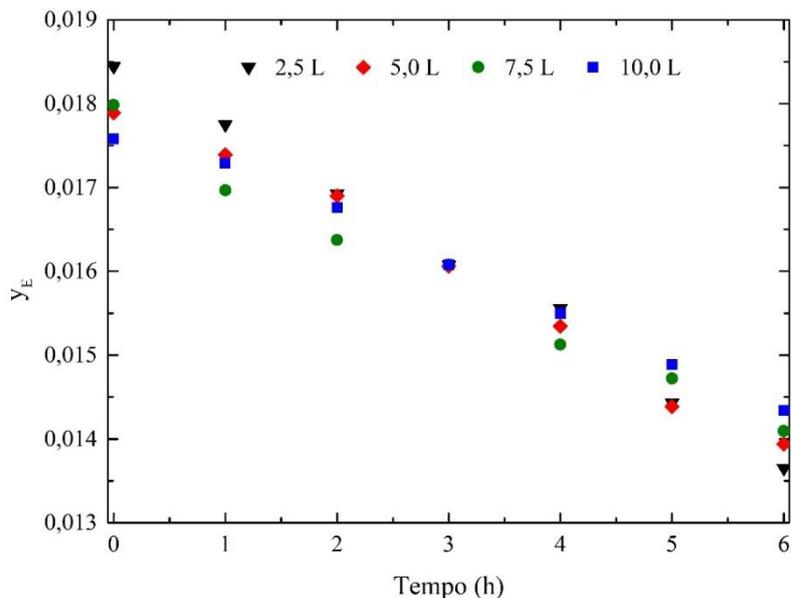


5.4.2 Composição da fase gasosa em diferentes condições operacionais

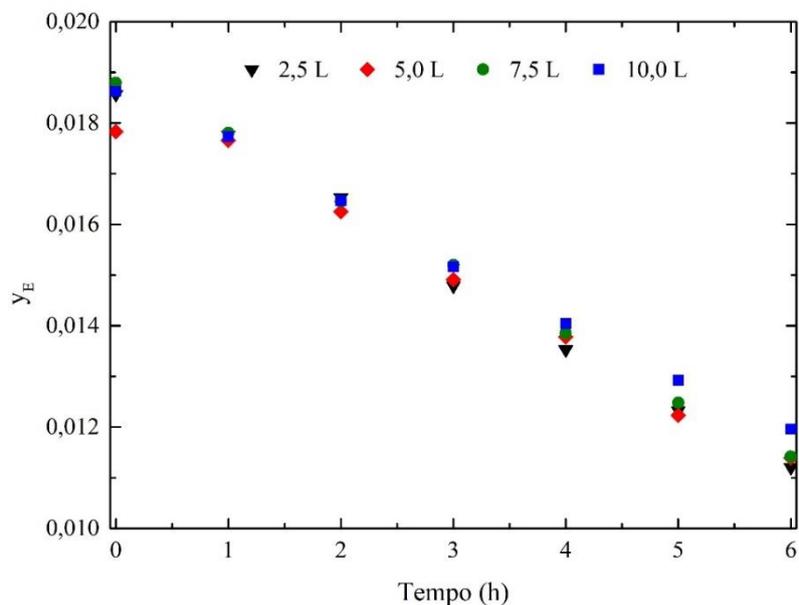
Nessa seção serão apresentados os resultados obtidos a partir do monitoramento da fase gasosa por espectroscopia de infravermelho médio com transformada de Fourier (FT-MIR) em diferentes volumes de solução e vazões específicas de alimentação de CO_2 . A Figura 5.7 apresenta os dados de fração molar de etanol na fase gasosa em função do tempo para as vazões específicas de CO_2 de 2,0 e 4,0 vvm.

Figura 5.7 - Frações molares de etanol na fase gasosa (y_E) ao longo do tempo para as vazões específicas de (a) 2,0 vvm e (b) 4,0 vvm nos ensaios de *stripping* de etanol por CO_2 , utilizando (\blacktriangledown) 2,5 L, (\blacklozenge) 5,0 L, (\bullet) 7,5 L e (\blacksquare) 10,0 L de solução hidroalcoólica.

(a)



(b)



A partir da análise da Figura 5.7, verifica-se que as frações molares de etanol (y_E) diminuíram com o tempo, além de terem sido muito semelhantes nos quatro volumes de solução avaliados, especialmente para a vazão específica de 4,0 vvm. Para a vazão de 2,0 vvm foi possível distinguir os valores de y_E para 2,5 e 10,0 L nos tempos iniciais e finais dos experimentos, sendo que para $t = 0$ h os valores de y_E foram 0,01845 e 0,01758,

enquanto para $t = 6$ h, as frações molares de etanol na fase gasosa foram 0,01365 e 0,01434, para os volumes de 2,5 e 10,0 L, respectivamente. Dessa forma, no ensaio conduzido com 2,5 L de solução houve uma maior redução de y_E com o tempo. De fato, quanto maior é a remoção de etanol, menor é a fração molar de etanol na fase gasosa, uma vez que menor é a concentração de etanol na fase líquida. Isso significa que ao longo dos ensaios de *stripping* não ocorre um enriquecimento em etanol da fase gasosa. Entretanto, caso os vapores de etanol e água removidos do reator forem condensados será possível observar que houve enriquecimento em etanol dessa porção líquida removida em relação à fase líquida inicialmente presente no reator. Conforme reportado por Calverley et al. (2020), quanto maior é altura do *headspace*, maior é a chance de ocorrer a condensação dos vapores de etanol e água na parede do reator, o que resulta em menores valores de y_E e y_W na corrente gasosa de saída do reator. Nesse caso, a diminuição de y_E no ensaio realizado com 2,5 L pode ser resultado também da ocorrência do fenômeno de condensação na parede do reator.

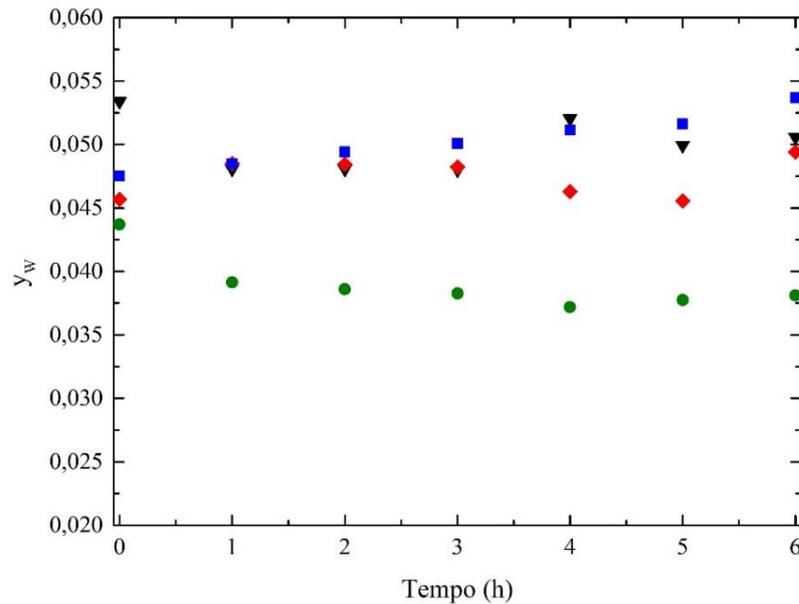
Os resultados observados para 2,0 vvm estão de acordo com o observado através da constante de remoção de etanol (k_E), a qual foi maior para um volume de solução de 2,5 L, indicando que houve maior arraste gasoso de etanol para uma maior altura do *headspace*. No entanto, a 4,0 vvm os valores de y_E foram estatisticamente iguais para os quatro volumes de solução estudados, embora o valor de k_E para 2,5 L tenha sido 21% maior em comparação com o aquele determinado no ensaio realizado com 10,0 L.

A Figura 5.8 apresenta a fração molar de água (y_W) na corrente gasosa de saída do reator para os diferentes volumes de solução estudados nos ensaios conduzidos com vazões específicas de 2,0 e 4,0 vvm. Os resultados mostraram que os experimentos apresentaram um comportamento distinto nas duas vazões investigadas, sendo que a 2,0 vvm o ensaio realizado com 7,5 L apresentou os menores valores de y_W , enquanto para os outros volumes de solução os valores de y_W foram muito semelhantes entre si ao longo do tempo. Esses resultados estão de acordo com o verificado através do monitoramento da fase líquida, uma vez que conforme apresentado na Figura 5.2, à vazão de 2,0 vvm foi observado o maior valor de seletividade (F_{AE}/F_{AW}) para 7,5 L, indicando que nessa condição houve menor remoção de água. À vazão de 4,0 vvm, os menores valores de y_W foram encontrados para o volume de solução de 5,0 L, sendo que nos ensaios conduzidos com 2,5; 7,5 e 10,0 L as frações molares de água foram muito similares. No entanto, nessa condição de vazão (4,0 vvm) o experimento realizado com 5,0 L de solução apresentou o menor valor de seletividade em comparação com os outros volumes. Outro

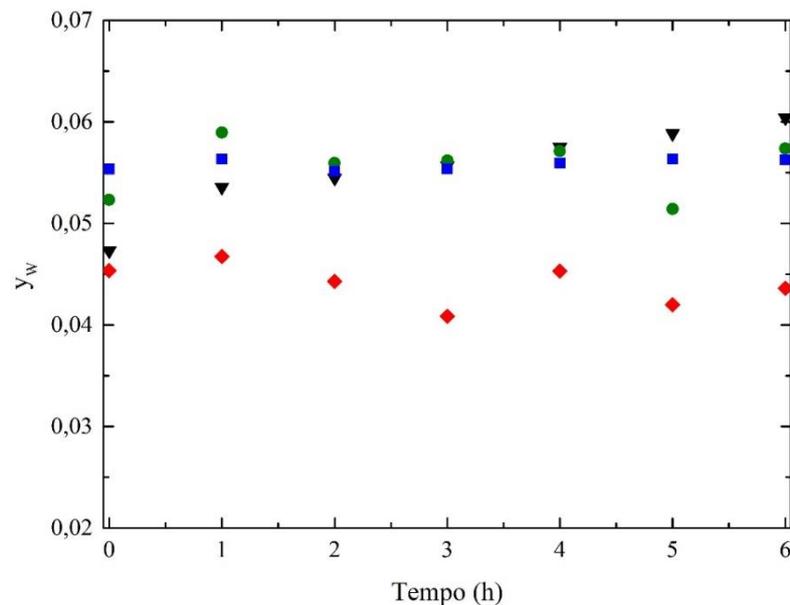
aspecto que deve ser ressaltado é que na maior vazão específica de gás, os valores de y_w foram maiores, o que está relacionado ao fato de que quanto maior é a vazão, maior é a remoção de etanol e água por arraste mecânico.

Figura 5.8 - Frações molares de água na fase gasosa (y_w), ao longo do tempo para as vazões específicas de (a) 2,0 vvm e (b) 4,0 vvm nos ensaios de *stripping* de etanol por CO_2 , utilizando (\blacktriangledown) 2,5 L, (\blacklozenge) 5,0 L, (\bullet) 7,5 L e (\blacksquare) 10,0 L de solução hidroalcoólica.

(a)



(b)



A fim de compreender melhor o efeito da composição da corrente gasosa em termos de etanol e água na eficiência de separação do processo de *stripping* de etanol por

CO₂, foi assumido a existência de um estágio de equilíbrio representado por um “condensador hipotético” na saída do reator, o qual foi capaz de promover a condensação de todo etanol e água removidos do reator na forma de vapor. Através da resolução do sistema composto pelas Equações 5.21-5.24, foi possível determinar as frações molares de etanol (x_{E3}) e água (x_{W3}) no condensado. As vazões molares de etanol e água na saída do reator foram calculadas a partir dos valores de y_E , y_W e y_C obtidos pelo monitoramento da fase gasosa por FT-MIR, utilizando as Equações 5.19 e 5.20. Por fim, através da Equação 5.25 foi determinado o enriquecimento de etanol no condensado (Enr) em relação à concentração no reator.

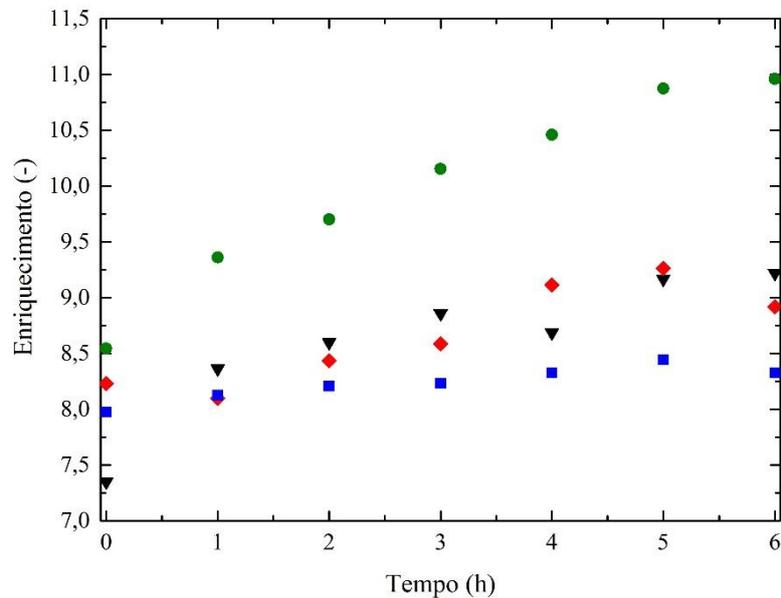
De acordo com os resultados apresentados na Figura 5.9a, à vazão específica de alimentação de gás de 2,0 vvm houve um maior enriquecimento de etanol no condensado ao longo do tempo no ensaio conduzido com volume de solução de 7,5 L. Esse comportamento pode estar relacionado ao fato de que nessa condição de vazão os menores valores de y_W foram obtidos para esse volume de solução (Figura 5.8a), embora os valores de y_E tenham sido muito semelhantes para todos os volumes estudados. À vazão de 4,0 vvm, os maiores valores de enriquecimento em etanol no condensado ($Enr = x_{E_cond}/x_{E0}$) foram obtidos para 5,0 L de solução, o que se deve também aos menores valores de y_W verificados nessa condição (Figura 5.7b). Dessa forma, apesar das frações molares de etanol na corrente gasosa na saída do reator terem sido muito próximas em todos os volumes investigados, especialmente para a vazão específica de 4,0 vvm, a menor fração molar de água na corrente de saída determinou o enriquecimento em etanol no condensado em relação à concentração presente na solução hidroalcoólica no reator. Em geral, os valores do enriquecimento foram em média maiores para a vazão específica de alimentação de gás de 4,0 vvm, em comparação com vazão de 2,0 vvm, exceto para o volume de solução de 7,5 L, o qual proporcionou o maior enriquecimento dentre todos os ensaios.

Furigo (1986) avaliou experimentalmente a relação entre as concentrações de etanol no condensado e no reator *airlift* ao longo de ensaios de *stripping* conduzidos com diferentes vazões volumétricas de gás. Foi observado que o enriquecimento na concentração alcoólica foi proporcional à vazão de gás, sendo que houve uma vazão ótima, acima da qual não foi possível verificar mais o enriquecimento em etanol no condensado. Verificou-se ainda que houve uma relação linear entre as concentrações de etanol no condensado e no *airlift*, indicando que a proporção do enriquecimento independe da concentração de etanol no reator, mas depende apenas da vazão volumétrica

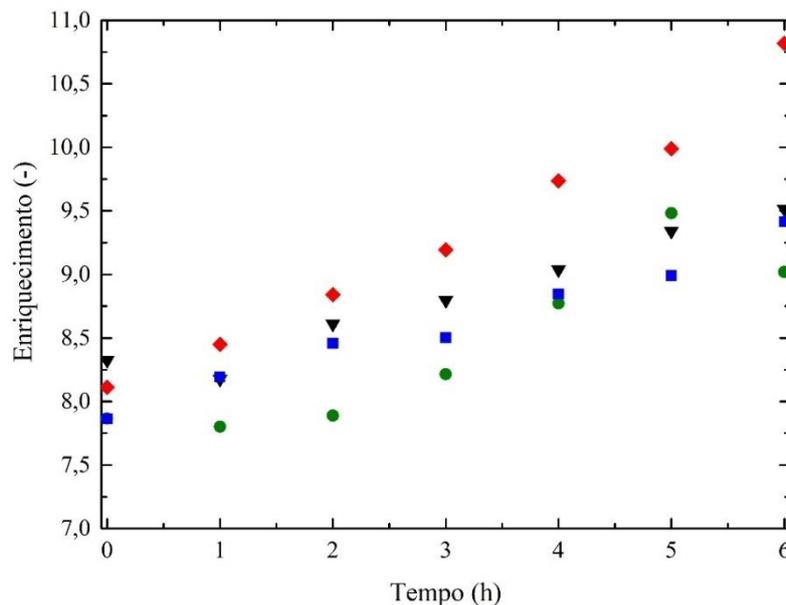
de alimentação de gás utilizada no experimento.

Figura 5.9 - Enriquecimento de etanol no condensado calculado para as vazões específicas de (a) 2,0 vvm e (b) 4,0 vvm nos ensaios de *stripping* de etanol por CO₂, utilizando (▼) 2,5 L, (♦) 5,0 L, (●) 7,5 L e (■) 10,0 L de solução hidroalcoólica.

(a)



(b)



5.4.3 Composição da fase gasosa em relação à composição de equilíbrio

A composição da fase gasosa na saída do equipamento, determinada por FT-MIR, foi comparada com a composição da fase gasosa em equilíbrio com a solução alcoólica presente no reator, a qual foi calculada a partir dos valores de concentração de etanol na

fase líquida ao longo do tempo e através da solução do sistema composto pelas Equações 5.4, 5.5 e 5.8. A fim de proporcionar melhor visualização do comportamento dos dados de y_E e y_W em relação à composição de equilíbrio para os dois volumes de solução em questão (2,5 e 10,0 L), foram determinadas as eficiências de remoção de etanol e água, utilizando as Equações 5.2 e 5.3, respectivamente.

A Tabela 5.2 apresenta a variação da fração molar de etanol na fase líquida (x_E) e das eficiências de remoção de etanol (E_{RE}) e de água (E_{RW}) em função do tempo para 2,5 e 10,0 L de solução à vazão de 2,0 vvm. Os resultados indicaram que os valores de y_E se aproximaram de $y_{E_{eq}}$ ao longo do tempo. Para um volume de solução de 2,5 L, y_E se encontra mais próximo de $y_{E_{eq}}$, em comparação com o volume de 10,0 L, o que resultou em maiores valores de E_{RE} para o menor volume estudado. A mesma tendência foi verificada em relação à eficiência de remoção de água (E_{RW}), a qual foi menor para o maior volume de solução. Calverley et al. (2020) reportaram um comportamento semelhante em ensaios de *stripping* de etanol com microbolhas, nos quais foi possível observar que no experimento conduzido com a maior altura de líquido avaliada (50 mm), o gás claramente não se encontrava saturado em etanol, sendo que para as outras alturas investigadas os autores não foram capazes de afirmar se o gás já havia atingido a condição de equilíbrio termodinâmico, dado as medidas e suposições feitas para estimar a composição do vapor de saída da coluna de *stripping*. Ezeji et al. (2005) estimaram o tempo necessário para a saturação das bolhas no processo *stripping* de butanol a partir de uma solução contendo acetona, butanol e etanol (ABE), utilizando nitrogênio como gás de arraste. Os resultados mostraram que foi necessário apenas um tempo 0,14 s para que as bolhas maiores (raio = 2,5 mm) se tornassem saturadas em butanol, indicando que as bolhas formadas no biorreator possuem tempo suficiente para atingir a condição de equilíbrio termodinâmico.

Os maiores valores de eficiência de remoção de etanol verificados para 2,5 L de solução podem ser devido ao maior valor de k_E obtido para essa condição. No geral, E_{RE} e E_{RW} diminuíram ligeiramente com aumento da fração molar de etanol na fase líquida (x_E), além de terem sido muito próximas de 100%, o que sugere a fase gasosa na saída do reator se encontrava muito próxima da saturação em etanol. No entanto os valores de E_{RE} foram maiores que os de E_{RW} , indicando que o etanol foi removido de forma mais eficiente que a água durante o processo de *stripping* com CO_2 , o que pode estar relacionado à maior volatilidade deste componente.

Furigo (1986) determinou a eficiência de remoção de etanol em um reator *airlift*

de 20,0 L para diferentes concentrações de etanol e vazões volumétricas de gás. Foi observado que para concentrações constantes a eficiência de transferência de álcool é tanto maior quanto menor a vazão volumétrica de gás. Para vazões constantes, em baixas concentrações, como é o caso do presente estudo, a eficiência não variou de forma significativa com a concentração de etanol, enquanto para altas concentrações a eficiência de remoção de etanol foi proporcional à concentração. Embora para vazões mais altas tenha ocorrido maior retirada de etanol, para baixas vazões volumétricas essa remoção se deu com maior eficiência, sendo possível obter concentrações mais próximas ao equilíbrio.

Tabela 5.2 - Eficiência de remoção de etanol (E_{RE}) e eficiência de remoção de água (E_{RW}) para os volumes de solução de 2,5 e 10,0 L, utilizando uma vazão específica de CO_2 de 2,0 vvm.

V (L)		2,5 L		10,0 L		
t (h)	x_E	E_{RE}	E_{RW}	x_E	E_{RE}	E_{RW}
0	0,03437	95,60	98,48	0,03387	91,93	87,62
1	0,03225	97,51	88,98	0,03236	94,21	89,24
2	0,03028	97,77	88,36	0,03085	94,79	90,88
3	0,02832	98,19	88,07	0,02953	95,12	91,97
4	0,02649	99,52	94,28	0,02794	94,86	92,74
5	0,02446	100,13	91,29	0,02651	96,29	94,55
6	0,02290	100,38	92,38	0,02532	96,54	98,25

A Tabela 5.3 apresenta as frações molares de etanol (y_E) e água (y_W), determinadas a partir do FT-MIR, e as frações molares de etanol (y_{E_eq}) e água (y_{W_eq}) no equilíbrio nos ensaios conduzidos com 2,5 e 10,0 L, utilizando uma vazão específica de gás de 4,0 vvm. Foi possível observar que nessa condição de vazão os valores de y_E foram ligeiramente maiores que os valores de y_{E_eq} para os dois volumes investigados, exceto para o tempo de 0 h. Esse comportamento pode estar relacionado ao fato de que com o aumento da vazão ocorre maior arraste mecânico das gotículas lançadas na superfície do líquido. Ao sair do reator essa parcela de líquido é conduzida através de uma tubulação aquecida e acaba vaporizando antes de passar pela célula de gás do FT-MIR. Dessa forma, a fração molar de etanol na fase gasosa na saída do reator determinada experimentalmente corresponde à soma do etanol vaporizado e do etanol removido por arraste mecânico, o

que acaba resultando em valores de y_E maiores do que a fração molar de etanol no equilíbrio.

Tabela 5.3 - Frações molares de etanol (y_E) e água (y_W) na corrente gasosa de saída do reator determinadas pelo FT-MIR, e frações molares de etanol (y_{E_eq}) e água (y_{W_eq}) no equilíbrio, para os volumes de solução de 2,5 e 10,0 L, utilizando uma vazão específica de CO_2 de 4,0 vvm.

V (L)	2,5				10,0			
t (h)	y_E	y_{E_eq}	y_W	y_{W_eq}	y_E	y_{E_eq}	y_W	y_{W_eq}
0	0,01857	0,01916	0,04731	0,05455	0,01863	0,01901	0,05103	0,05394
1	0,01777	0,01753	0,05357	0,05471	0,01773	0,01772	0,05193	0,05438
2	0,01653	0,01582	0,05447	0,05488	0,01647	0,01629	0,05273	0,05452
3	0,01479	0,01418	0,05567	0,05504	0,01517	0,01507	0,05461	0,05495
4	0,01353	0,01270	0,05753	0,05518	0,01404	0,01378	0,05467	0,05507
5	0,01233	0,01132	0,05886	0,05530	0,01293	0,01253	0,05630	0,05519
6	0,01121	0,01015	0,06043	0,05541	0,01196	0,01135	0,05635	0,05530

Com relação às frações molares de água no gás, verificou-se que os valores de y_W e y_{W_eq} foram muitos próximos nessa condição de vazão específica, especialmente para o volume de 2,5 L de solução. Nesse caso também foi possível observar que no tempo de 0 h, a composição em termos de água estava mais distante da saturação. Dessa forma, o aumento da vazão de 2,0 para 4,0 vvm resultou em concentrações de etanol e água na corrente gasosa mais próximas da condição de equilíbrio termodinâmico, o que pode ser devido a maior ocorrência do fenômeno de arraste mecânico. Esses resultados sugerem ainda que as bolhas de gás são facilmente saturadas, principalmente em etanol, mesmo em altas vazões de gás.

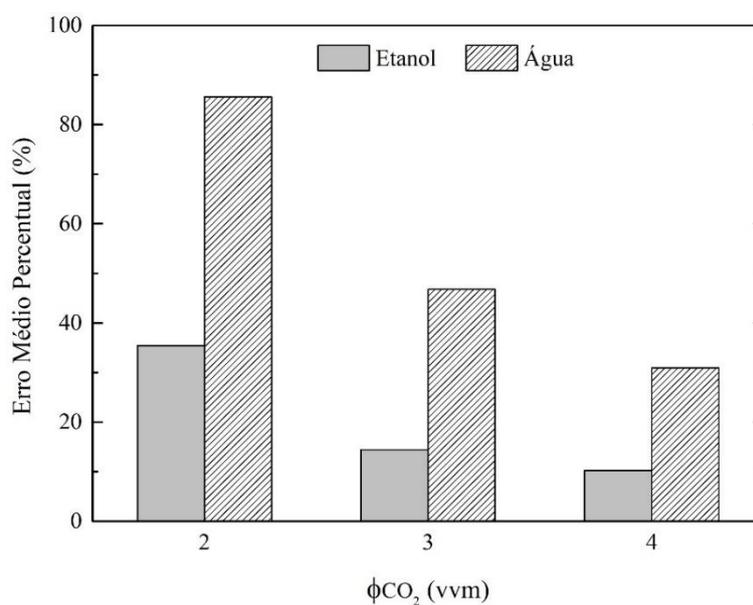
5.4.4 Estudo da capacidade do modelo de prever a composição da fase gasosa

A partir dos valores de concentração de etanol (C_E) e volume da solução e dos parâmetros k_E e k_W , obtidos pelo ajuste do modelo aos valores experimentais de C_E , C_W e V ao longo do tempo, foi possível estimar a composição da fase gasosa que sai do reator para cada condição operacional, utilizando as Equações 5.9 e 5.10. Os valores de y_{E_M} e y_{W_M} calculados foram comparados com os valores medidos experimentalmente (FT-MIR), sendo então determinado o erro percentual médio para cada condição operacional,

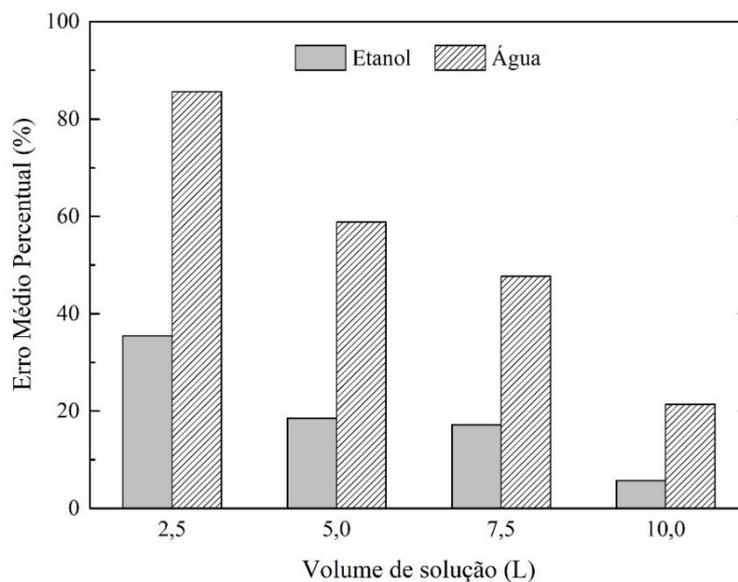
conforme descrito na Equação 5.15. A Figura 5.10 apresenta os valores do erro percentual médio (EPM), em módulo, referentes ao etanol e à água, obtidos para um volume de solução de 2,5 L em três vazões específicas diferentes de alimentação de CO₂ (2,0, 3,0 e 4,0 vvm), bem como os valores de EPM determinados para os quatro volumes de solução investigados (2,5; 5,0; 7,5 e 10,0 L) na vazão específica de CO₂ de 2,0 vvm.

Figura 5.10 - Erro percentual médio referente às frações molares de etanol e água estimadas pelo balanço de massa, em comparação com a composição da fase da gasosa obtida experimentalmente: (a) para um volume de solução de 2,5 L em diferentes vazões específicas de CO₂, (b) para ϕ_{CO_2} de 2,0 vvm em diferentes volumes de solução.

(a)



(b)



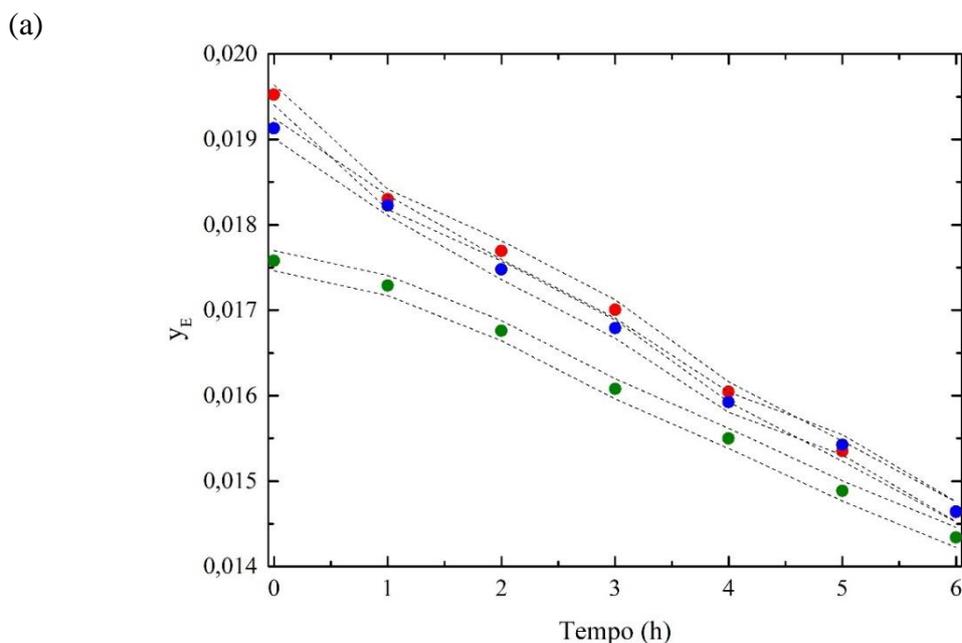
Conforme descrito anteriormente, os valores do erro percentual médio (EPM) foram apresentados em módulo, o que significa que as frações molares de etanol (y_{E_M}) e água (y_{W_M}) estimadas a partir dos valores de k_E e k_W foram maiores do que as frações determinadas experimentalmente por FT-MIR, sendo que para um volume de solução fixo essa diferença diminuiu com o aumento da vazão (Figura 5.10 a). Dessa forma, para um volume de 2,5 L de solução e uma vazão de 2,0 vvm, os valores de k_E e k_W podem ter sido superestimados, o que gerou maiores erros percentuais em relação aos dados medidos experimentalmente. Os valores de EPM foram maiores para água nos dois cenários avaliados, ou seja, quando o volume de solução foi constante, variando-se a vazão específica de gás e quando fixou-se a vazão e variou-se o volume estudado. Esse comportamento pode estar associado ao fato de que existe um erro relativo maior associado à determinação de k_W , uma vez que se trata de um parâmetro com um valor muito pequeno, o que resultou em maiores erros nos valores de y_{W_M} estimados. À vazão de 2,0 vvm (Figura 5.10b), o EPM diminuiu com o aumento do volume de solução, sugerindo que o aumento da altura do *headspace* promove um aumento de k_E e k_W e, conseqüentemente, maior é a diferença entre os valores de y_E e y_W medidos experimentalmente (monitoramento da fase gasosa) e os dados calculados através dos parâmetros obtidos pelo ajuste do modelo aos dados experimentais (monitoramento da fase líquida).

5.4.5 Monitoramento da fase gasosa nos ensaios conduzidos com os eliminadores de névoa

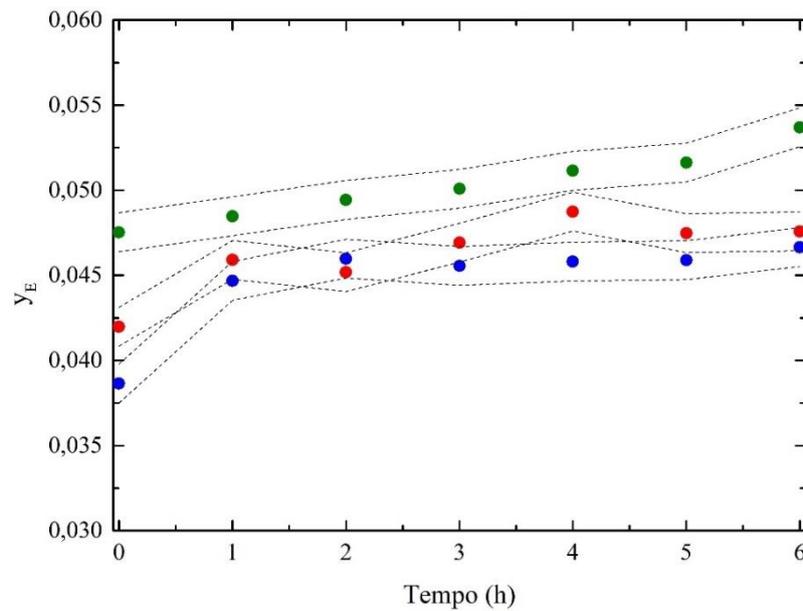
Conforme descrito no Capítulo 4, a partir do monitoramento da fase líquida ao longo das fermentações extrativas foi possível verificar que não houve um aumento da produtividade em etanol no cultivo conduzido com o eliminador de névoa em comparação com a fermentação extrativa realizada sem a inserção do dispositivo no topo do reator. Dessa forma, a fim de compreender melhor o efeito do eliminador de névoa no processo de remoção de etanol por *stripping* com CO_2 , foram conduzidos ensaios nos quais a corrente gasosa que deixa o reator foi monitorada por espectroscopia do infravermelho médio com transformada de Fourier (FT-MIR), a fim de determinar a sua composição em termos de etanol e água. Esses resultados encontram-se apresentados na Figura 5.11, e foram comparados com os dados obtidos nos experimentos conduzidos sem o eliminador de névoa.

Os ensaios realizados com os eliminadores de névoa, tanto o de aço inoxidável como o de esferas de vidro, permitiram a obtenção de maiores valores de y_E em comparação ao ensaio conduzido sem o dispositivo (Figura 5.11a). Através da análise da Figura 5.11b, verificou-se que os valores de y_W no experimento realizado sem o eliminador de névoa foram maiores quando comparados com aqueles obtidos nos ensaios conduzidos com os eliminadores de névoa, indicando que esses dispositivos são capazes de reduzir o arraste mecânico e, conseqüentemente, a remoção de água do reator, resultando em uma corrente mais concentrada em etanol. A partir dos valores do RMSECV (Equação 5.26), representados pelas linhas pontilhadas, que correspondem ao erro associado aos valores experimentais determinados pelo FTIR, verificou-se que não houve diferença significativa entre os valores de y_E e y_W observados para ambos os eliminadores de névoa, o que sugere que esses anteparos apresentaram desempenhos muito semelhantes em termos de incremento de y_E e redução de y_W em relação ao ensaio realizado sem a inserção do eliminador de névoa no topo do reator.

Figura 5.11 - Frações molares de (a) etanol (y_E) e (b) água (y_W) obtidas a partir do monitoramento da fase gasosa por FT-MIR nos ensaios de *stripping* de etanol por CO_2 conduzidos sem o eliminador de névoa (●), com o eliminador de névoa de aço inoxidável (●) e com o eliminador de névoa composto por esferas de vidro (●), utilizando o reator de 10,0 L e uma vazão específica de gás de 2,0 vvm. As linhas pontilhadas representam o RMSECV (raiz quadrada do erro médio de validação cruzada).

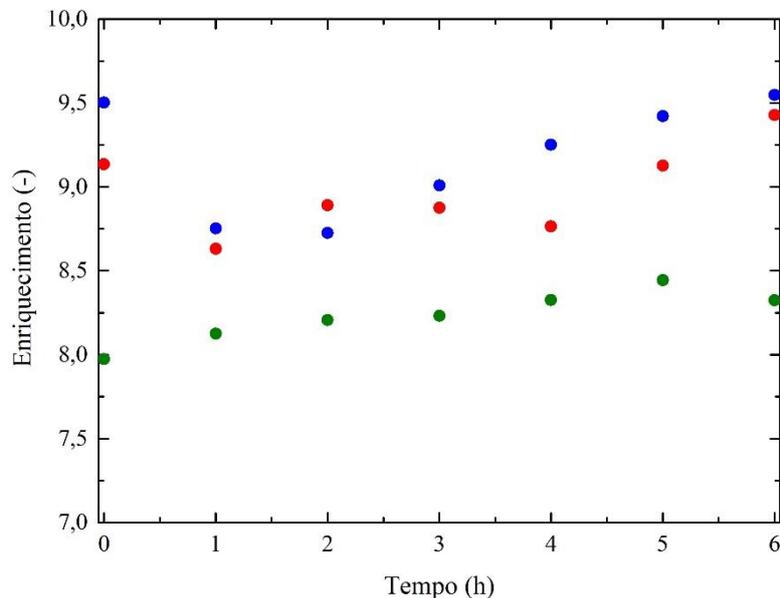


(b)



Nesse caso também assumiu-se a existência de um condensador hipotético na saída do reator a fim de determinar a fração molar de etanol no condensado, o que permite o cálculo do enriquecimento (Equação 5.25), em relação à concentração de etanol presente no reator. A Figura 5.12 apresenta os valores do enriquecimento de etanol no condensado ao longo do tempo para os ensaios conduzidos com os eliminadores de névoa bem como no ensaio realizado sem a presença do anteparo. Os resultados mostraram que houve um maior enriquecimento de etanol nos ensaios realizados com os eliminadores de névoa em comparação com o experimento realizado sem o eliminador de névoa, indicando que esses dispositivos proporcionaram maiores valores de x_E e menores valores de x_W no condensado. Além disso, foi possível observar que os eliminadores de aço inoxidável e composto por esferas de vidro apresentaram desempenhos semelhantes em termos de enriquecimento de etanol no condensado.

Figura 5.12 - Enriquecimento de etanol no condensado em relação à concentração presente no reator nos ensaios de *stripping* de etanol por CO₂ conduzidos sem o eliminador de névoa (●), com o eliminador de névoa de aço inoxidável (●) e com o eliminador de névoa composto por esferas de vidro (●), utilizando o reator de 10,0 L e uma vazão específica de gás de 2,0 vvm.



5.4.6 Monitoramento da fase gasosa nos ensaios de *stripping* realizados em diferentes modelos de reatores pneumáticos

No capítulo 3 foram conduzidos ensaios de *stripping* de etanol em reator com volume útil de 2,0 L, operado nas seguintes configurações: coluna de bolhas (CB), *airlift* de cilindros concêntricos (ACC) e *airlift split-cylinder* (ASC). Os resultados mostraram que o modelo ACC promoveu maior remoção de água, uma vez que foram obtidos menores valores do parâmetro fator de concentração em etanol (F_{CE}) em comparação com as outras duas configurações.

Conforme descrito anteriormente, essa tendência pode estar relacionada à maior retenção gasosa verificada nesse modelo, o que favoreceu a retirada de água, uma vez que não foi observada maior remoção de etanol. Nesse sentido, foram conduzidos ensaios de *stripping* de etanol por CO₂ nos modelos CB, ACC e ASC, utilizando um volume de solução de 10,0 L e vazões específicas de gás de 2,0 e 4,0 vvm, sendo a corrente gasosa na saída do reator monitorada por FT-MIR a fim de avaliar como de fato as frações molares de etanol e água variam nas três configurações em questão.

A Figura 5.13 apresenta as frações molares de etanol (y_E) e de água (y_W) observadas nos três modelos de reatores pneumáticos (CB, ACC e ASC) para a vazão

específica de CO₂ de 2,0 vvm. Os resultados mostraram que os valores de y_E foram maiores nos reatores *airlift* em comparação com o modelo CB, sendo que os reatores ACC e ASC apresentaram um comportamento muito semelhante ao longo do tempo. Por outro lado, os valores de y_W foram maiores para a configuração CB, indicando que nessa classe de biorreatores a corrente gasosa na saída do reator se encontrava menos rica em etanol e mais concentrada em água em relação ao observado nos reatores *airlift*. Outro aspecto que deve ser ressaltado é que para essa condição de vazão, o modelo ACC proporcionou valores de y_W ligeiramente menores, quando comparado ao reator ASC.

Quando se compara esses dados com a composição de equilíbrio determinada para cada modelo investigado, foi possível verificar que os valores de y_E para o modelo ASC estavam mais próximos da condição de equilíbrio em comparação com aqueles observados nas configurações CB e ACC. Em nenhum dos experimentos a corrente gasosa se encontrava saturada em água, sendo que para o modelo CB os valores de y_W estavam mais próximos da composição de equilíbrio em termos de água.

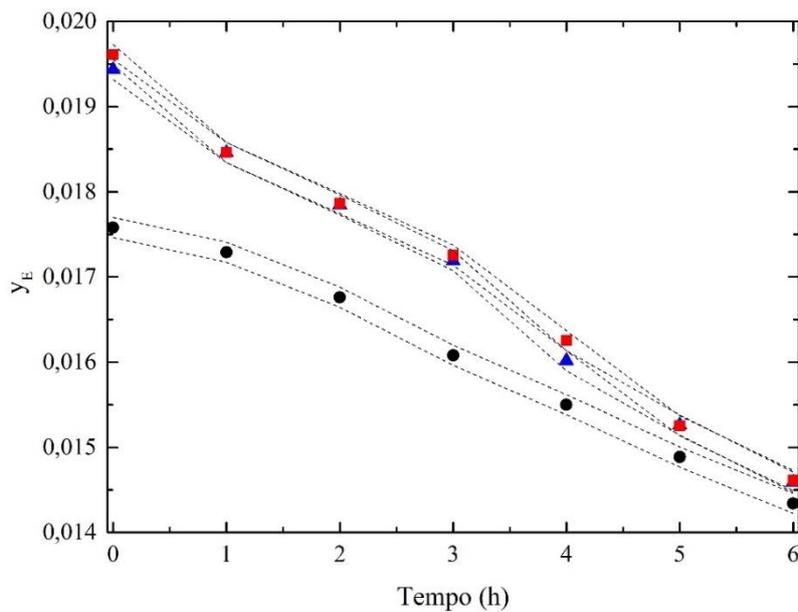
As frações molares de etanol (y_E) e água (y_W) determinadas para uma vazão específica de CO₂ de 4,0 vvm nos três modelos de reatores pneumáticos encontram-se apresentadas na Figura 5.14. Foi possível observar que os valores de y_E foram muitos próximos para as três configurações estudadas, sendo possível verificar um comportamento distinto para o modelo CB a partir de 4 h de ensaio. Para essa condição de vazão, os valores de y_W também foram maiores no reator coluna de bolhas ao longo do tempo, assim como foi observado para 2,0 vvm. Entretanto, com o aumento da vazão específica, houve um ligeiro aumento de y_W , o que pode estar relacionado ao fato do arraste mecânico das gotículas geradas na superfície do líquido ser mais significativo em maiores vazões de gás. Além disso, o aumento da vazão também favoreceu o aumento de y_E no reator coluna de bolhas em comparação com os reatores *airlift*.

Embora tenha sido possível verificar visualmente que o aumento da vazão de 2,0 para 4,0 vvm tenha proporcionado uma maior recirculação da fase gasosa na seção de descida do reator ACC, resultando em uma maior retenção gasosa global, não foram observados maiores valores de y_W nessa configuração. De fato, conforme descrito no Capítulo 3, para a escala de 2,0 L a retenção gasosa global foi maior no modelo ACC em vazões específicas de gás maiores que 4,0 vvm. Nessas condições, maior é a recirculação das bolhas de gás no reator e, portanto, maior é a possibilidade de enriquecimento da fase gasosa em água. Dessa forma, para a escala de 10,0 L seria possível observar um comportamento distinto em relação aos valores de y_W no modelo ACC em comparação

com as configurações CB e ASC apenas para vazões maiores que 4,0 vvm, ou seja, na faixa de vazão na qual existe diferença significativa nos valores de retenção gasosa global.

Figura 5.13 - Frações molares de (a) etanol (y_E) e (b) água (y_W) na corrente de saída do reator nos ensaios de *stripping* de etanol com CO_2 em solução de 10 L a 2,0 vvm conduzidos nos três modelos de reatores pneumáticos: (●) CB, (▲) ACC, e (■) ASC. As linhas pontilhadas representam o RMSECV (raiz quadrada do erro médio de validação cruzada).

(a)



(b)

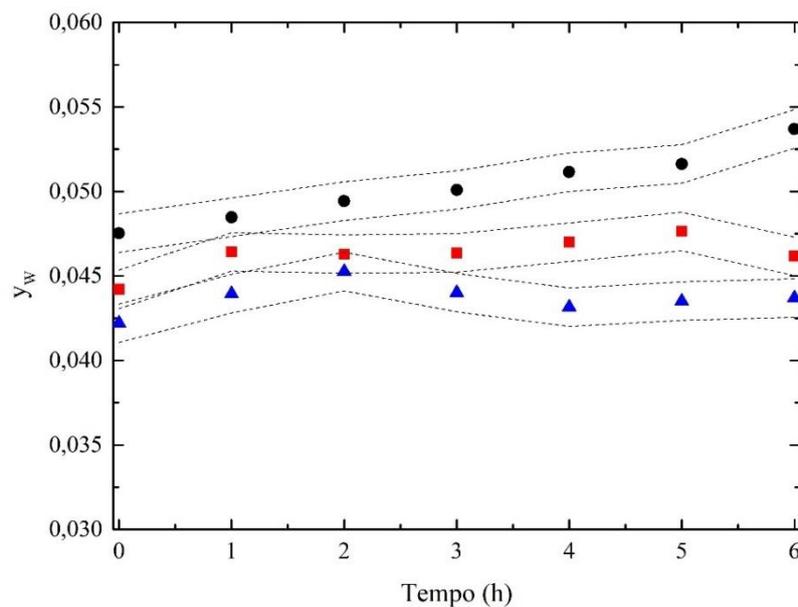
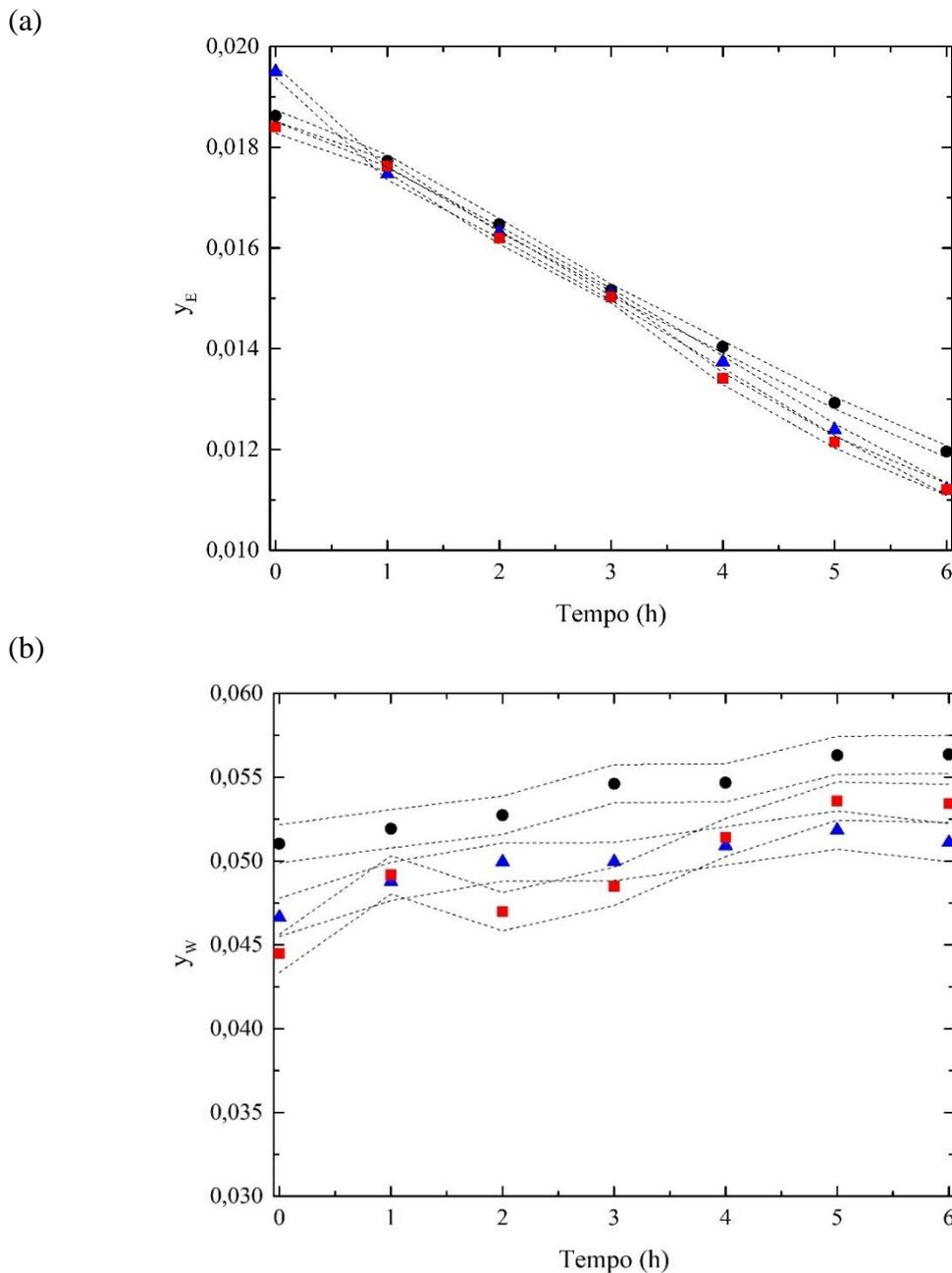


Figura 5.14 - Frações molares de (a) etanol (y_E) e (b) água (y_W) na corrente de saída do reator nos ensaios de *stripping* de etanol com CO_2 em solução de 10 L a 4,0 vvm conduzidos nos três modelos de reatores pneumáticos: (●) CB, (▲) ACC, e (■) ASC. As linhas pontilhadas representam o RMSECV (raiz quadrada do erro médio de validação cruzada).



Quando se compara os dados descritos na Figura 5.14 com a composição de equilíbrio calculada para cada configuração, verificou-se que para 4,0 vvm os valores de y_E foram maiores do que as frações molares de etanol no equilíbrio para os modelos CB e ACC, enquanto que para a configuração ASC o gás não se encontrava saturado em etanol, embora estivesse muito próximo da condição de equilíbrio termodinâmico. Com

relação à remoção de água, os resultados indicaram que a corrente gasosa não se encontrava saturada em água para as três classes de reatores estudadas, mas estava mais próximo da condição de equilíbrio em comparação com o observado na vazão de 2,0 vvm, especialmente para o modelo CB, que apresentou maiores valores de y_w , quando comparado aos reatores ACC e ASC.

5.4.7 Fermentação alcoólica convencional em batelada – Ajuste do modelo cinético e estimativa dos parâmetros

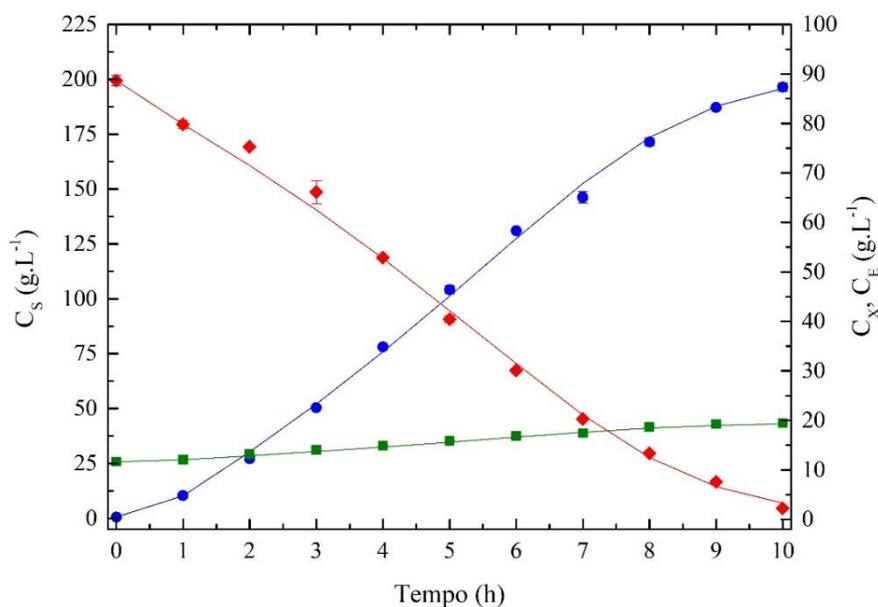
Foi necessário realizar uma nova fermentação convencional por se tratar de um novo lote da levedura industrial *Saccharomyces cerevisiae* Y-904, o que pode modificar os parâmetros cinéticos determinados anteriormente em reator coluna de bolhas com volume útil de 2,0 L. Os coeficientes de rendimento celular e de etanol, $Y_{X/S}$ e $Y_{E/S}$, foram determinados a partir das Equações 4.8 e 4.9, utilizando os dados experimentais de concentração de células viáveis (C_X), concentração de substrato (C_S) e concentração de etanol (C_E) obtidos na fermentação convencional em batelada realizada no reator coluna de bolhas com volume útil de 10,0 L. Os outros parâmetros cinéticos do modelo (μ_{\max} , K_S , K_{IS} , $C_{E\max}$ e n) foram estimados através do método Runge-Kutta para solução numérica do conjunto de equações diferenciais e do algoritmo de Nelder Mead para a otimização.

A Tabela 5.4 apresenta os valores estimados dos parâmetros para a fermentação convencional em batelada. Pode-se observar que esses valores foram ligeiramente menores em comparação os parâmetros obtidos na fermentação convencional realizada no reator de 2,0 L, descrita no capítulo 4.

A Figura 5.15 apresenta a comparação entre os valores calculados e experimentais de concentrações de células viáveis (C_X), substrato (C_S) e etanol (C_E) ao longo do tempo da fermentação convencional. O modelo cinético apresentou um bom ajuste aos dados experimentais e, portanto, o modelo híbrido de Andrews-Levenspiel foi adequado para descrever a cinética da fermentação convencional. Foi possível observar que o substrato foi praticamente consumido após 10 h de cultivo, sendo que a concentração final de etanol obtida no caldo fermentativo foi de $87,3 \text{ g.L}^{-1}$, o que resultou em uma produtividade volumétrica de etanol de $8,8 \text{ g.L}^{-1}.\text{h}^{-1}$. Esse resultado foi ligeiramente menor quando comparado à produtividade obtida na fermentação convencional descrita no capítulo 4.

Tabela 5.4 - Valores estimados dos parâmetros cinéticos da fermentação convencional em batelada.

Parâmetro	Valor
$Y_{X/S}$ ($\text{g}_X \cdot \text{g}_S^{-1}$)	0,0420
$Y_{E/S}$ ($\text{g}_E \cdot \text{g}_S^{-1}$)	0,458
μ_{\max} (h^{-1})	0,192
K_S ($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	71,23
K_{IS} ($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	108,06
$C_{E\max}$ ($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	98,51
n (-)	0,185

Figura 5.15 - Gráfico comparativo entre os valores simulados (–) e experimentais de C_X (■), C_S (◆) e C_E (●) para a fermentação convencional em batelada realizada em reator coluna de bolhas, com volume útil de 10,0 L.

5.4.8 Fermentação extrativa em batelada

Foram realizadas três fermentações extrativas (FE1, FE2 e FE3) em batelada em reator coluna de bolhas com volume útil de 10,0 L utilizando uma vazão específica de CO_2 de 2,0 vvm. FE1 foi a fermentação extrativa conduzida com volume de meio de cultivo de 10,0 L sem o eliminador de névoa, enquanto FE2 corresponde à fermentação extrativa realizada com o eliminador de névoa de esferas de vidro nas mesmas condições

de FE1. O eliminador de névoas escolhido foi o modelo composto por esferas de vidro, uma vez que ele proporcionou uma corrente gasosa de saída menos concentrada em água, conforme descrito anteriormente. Além disso, foi realizada uma fermentação extrativa utilizando um volume de meio de cultivo de 2,5 L sem o eliminador de névoa (FE3), a fim de avaliar o efeito da altura do *headspace* no desempenho do processo, tanto em relação à fase líquida como em relação à fase gasosa que sai do reator. Na Tabela 5.6 encontram-se os principais resultados dessas fermentações extrativas (FE1, FE2 e FE3) e da fermentação convencional (FC).

Tabela 5.5 - Principais resultados das fermentações convencional (FC) extrativas em batelada realizadas sem eliminador de névoa em reator de 10,0 L de meio de cultivo (FE1), com o eliminador de névoa de esferas de vidro e 10,0 L de meio de cultivo (FE2) e conduzida com 2,5 L de meio de cultivo sem o eliminador de névoa (FE3).

Variáveis	FC	FE1	FE2	FE3
C_{S0}^a (g.L ⁻¹)	199,5	197,9	199,6	200,3
C_{Em}^b (g.L ⁻¹)	88,2	76,8	77,6	74,0
C_{ET}^c (g.L ⁻¹)	88,2	89,0	89,7	89,9
P_E^d (g.L ⁻¹ .h ⁻¹)	8,8	9,9	10,0	10,0

^a C_{S0} : concentração inicial de substrato no caldo de cultivo, ^b C_{Em} : concentração máxima de etanol no caldo de fermentação, ^c C_{ET} : concentração total de etanol produzido estimado e ^d P_E : produtividade volumétrica em etanol.

Os valores experimentais e simulados das concentrações de células viáveis (C_X), de substrato (C_S) e etanol (C_E) nas fermentações FE1 e FE2 encontram-se apresentados nas Figuras 5.16 e 5.17, respectivamente. O consumo total de substrato ocorreu em 9 h tanto na FE1 como na FE2, indicando que a velocidade de consumo de açúcar foi semelhante nas duas condições estudadas, o que resultou em produtividades em etanol muito próximas. Dessa forma, através do monitoramento da fase líquida foi possível observar que o uso do eliminador de névoa não possibilitou uma maior remoção de etanol e, conseqüentemente, uma maior velocidade de consumo de substrato, o que resultou numa produtividade muito similar àquela obtida no cultivo realizado sem o eliminador de névoa. A produtividade em etanol verificada na fermentação convencional (FC) foi de 8,8 g.L⁻¹.h⁻¹, enquanto que na FE1 esse valor foi de 9,9 g.L.h⁻¹, indicando que a remoção de etanol por arraste gasoso com CO₂ reduziu a inibição da levedura, resultando numa produtividade 12,5% superior em comparação com o processo convencional.

Figura 5.16 - Gráfico comparativo entre os valores simulados (—) e experimentais de C_X (■), C_S (◆) e C_E (●) na fermentação extrativa conduzida sem eliminador de névoa (FE1) em reator coluna de bolhas com 10,0 L de meio de cultivo, utilizando vazão específica de CO_2 de 2,0 vvm e valores de k_E e k_W determinados a partir do monitoramento da fase líquida.

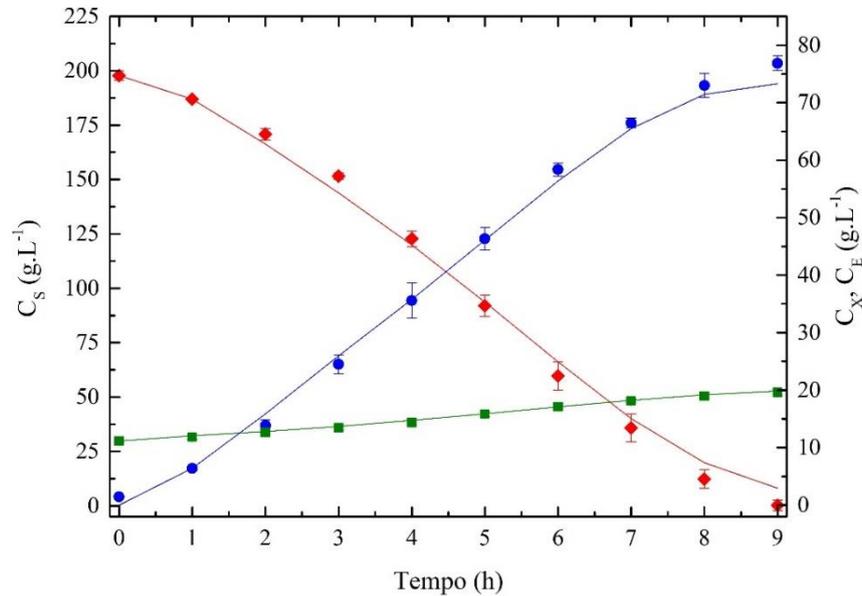
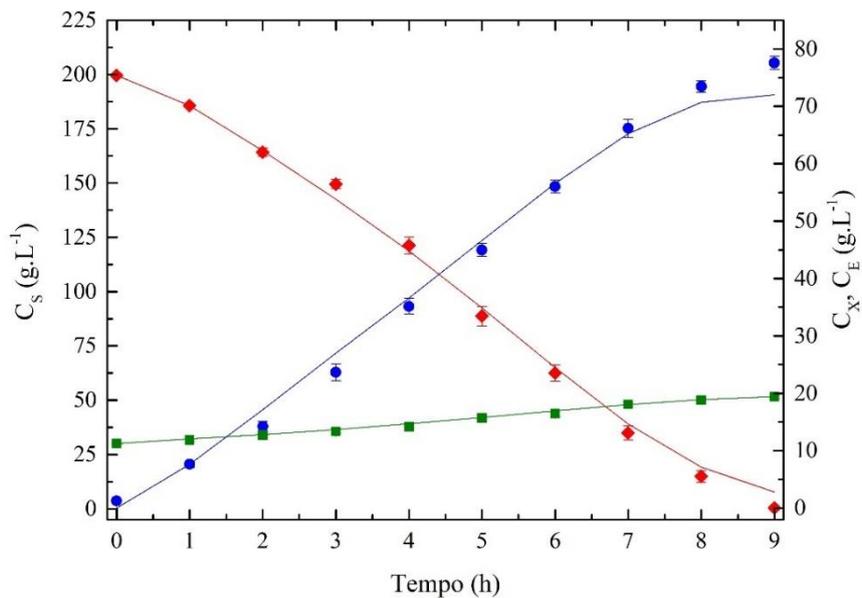


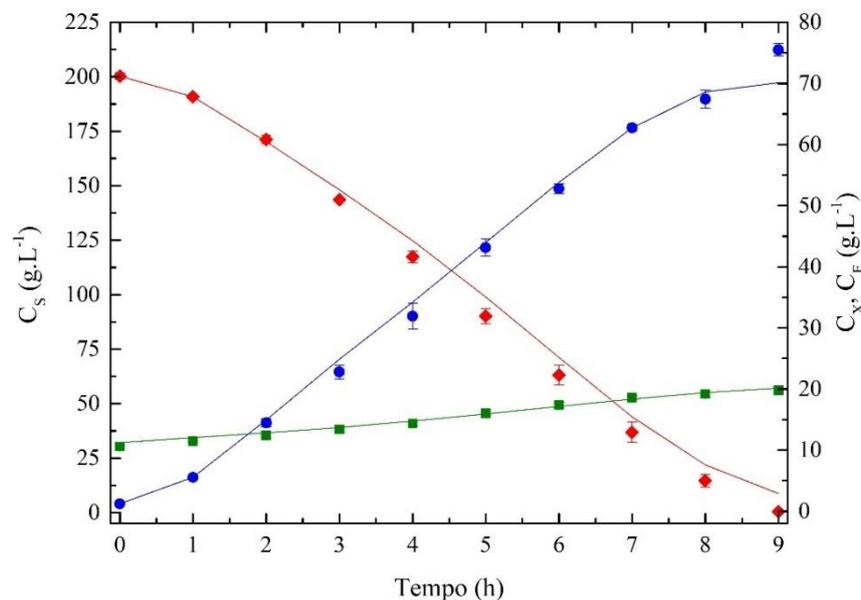
Figura 5.17 - Gráfico comparativo entre os valores simulados (—) e experimentais de C_X (■), C_S (◆) e C_E (●) na fermentação extrativa conduzida com eliminador de névoa de esferas de vidro (FE2) em reator coluna de bolhas de 10,0 L de meio de cultivo, utilizando uma vazão específica de CO_2 de 2,0 vvm e valores de k_E e k_W determinados a partir do monitoramento da fase líquida.



Conforme descrito no item 5.4.1, para uma vazão específica de CO_2 2 vvm, a

constante de remoção de etanol (k_E) obtida para um volume de solução de 2,5 L foi 40% maior em comparação com o valor observado para o volume de solução de 10,0 L. Esses resultados sugerem que quanto maior é altura do *headspace*, maior será a remoção de etanol a partir da fase líquida, o que pode contribuir para um menor efeito do produto inibidor sobre a levedura, resultando em maior velocidade de consumo de substrato. Dessa forma, foram conduzidas fermentações extrativas utilizando 2,5 e 10,0 L de meio de cultivo no reator coluna de bolhas de 10,0 L. A Figura 5.18 apresenta os valores experimentais e simulados das concentrações de células viáveis (C_X), de substrato (C_S) e de etanol (C_E) para a fermentação extrativa conduzida com 2,5 L de meio de cultivo sem o eliminador de névoa (FE3). Nesse caso, o substrato também foi consumido após 9 h de fermentação, sendo que a máxima concentração de etanol no caldo fermentativo foi de $74,0 \text{ g.L}^{-1}$.

Figura 5.18 - Gráfico comparativo entre os valores simulados (—) e experimentais de C_X (■), C_S (◆) e C_E (●) para a fermentação extrativa conduzida sem o eliminador de névoa em reator coluna de bolhas com volume útil de 10,0 L, utilizando 2,5 L de meio de cultivo (FE3) e uma vazão específica de CO_2 de 2,0 vvm e os valores de k_E e k_W determinados a partir do monitoramento da fase líquida.



Quando se compara os dados experimentais de FE1 e FE3, observa-se que após o início do *stripping* os valores de C_E na FE1 foram maiores em comparação com os da FE3. A partir dos dados de concentração máxima de etanol no caldo fermentativo (C_{Em}) e concentração total de etanol produzido (C_{ET}), verifica-se houve remoção de 12,1 g de etanol através do arraste gasoso com CO_2 tanto na FE1 quanto na FE2, enquanto que na

FE3 verificou-se a remoção de 15,9 g de etanol ao longo do *stripping*. Dessa forma, o aumento da altura do *headspace* contribuiu para uma maior remoção de etanol do meio, no entanto, não suficiente para promover um aumento da velocidade de consumo de substrato e, conseqüentemente, da produtividade em etanol. Conforme descrito no Capítulo 4, esse comportamento pode estar relacionado ao fato da linhagem industrial de levedura utilizada no presente estudo ser menos sensível ao efeito inibidor do etanol.

5.4.9 Monitoramento da fase gasosa nas fermentações alcoólicas extrativas

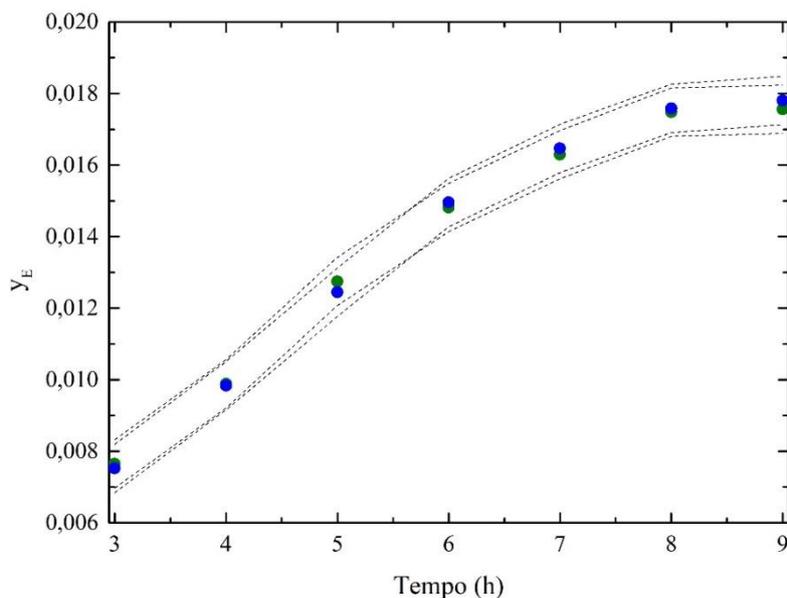
Ao longo das fermentações extrativas a corrente gasosa de saída do reator foi monitorada por FT-MIR, sendo que os valores de y_E e y_W nos ensaios realizados sem e com eliminador de névoa encontram-se apresentados na Figura 5.19. As frações molares de etanol foram muito próximas nas duas condições estudadas, indicando que o uso do eliminador de névoa na fermentação extrativa não promoveu um enriquecimento da corrente gasosa em etanol. Dessa forma, não foi possível constatar na fermentação extrativa o mesmo comportamento observado nos ensaios de *stripping* conduzidos com solução hidroalcoólica, nos quais os valores de y_E obtidos com o uso do eliminador de névoa foram maiores quando comparados aos valores verificados no experimento realizado sem eliminador. Por outro lado, as frações molares de água no ensaio conduzido com o eliminador de névoa foram menores que frações observadas no experimento realizado sem a presença do anteparo no *headspace* do reator, o que sugere que o dispositivo em questão foi capaz de reduzir a parcela do arraste mecânico no arraste gasoso, resultando em uma corrente de saída menos concentrada em água. Conseqüentemente, menor serão os custos envolvidos nas etapas de recuperação e concentração de etanol removido por arraste gasoso, uma vez que uma menor quantidade de água deverá ser removida da corrente gasosa.

No geral, os valores de y_W verificados nas fermentações extrativas foram superiores aos valores observados nos ensaios de *stripping* com solução hidroalcoólica, o que pode ser devido ao maior teor de água existente no caldo de cultivo nas fermentações em comparação com os experimentos de arraste gasoso, nos quais a concentração inicial de etanol era de 80 g.L⁻¹. Além disso, o arraste mecânico pode ter sido mais significativo nas fermentações extrativas, o que pode estar relacionado a formação de espuma durante o cultivo devido à menor tensão superficial do meio e à injeção de gás na base do reator. Outro aspecto que deve ser ressaltado é que houve uma

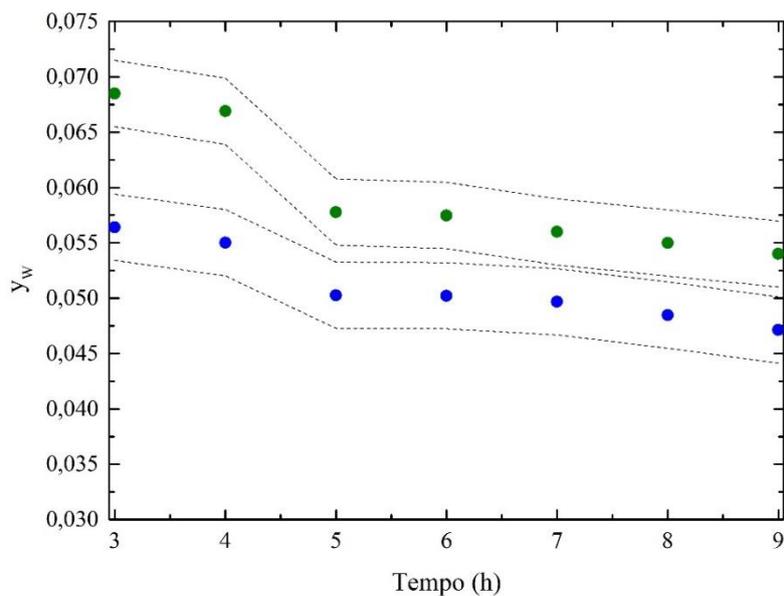
diminuição de y_w com o tempo, especialmente após 4 h de experimento, o que se deve ao aumento da concentração de etanol na fase líquida, sendo que essa queda foi mais significativa na fermentação realizada sem eliminador de névoa.

Figura 5.19 - Frações molares de (a) etanol (y_E) e (b) água (y_w) determinadas ao longo das fermentações extrativas em reator de 10,0 L com vazão específica de CO_2 de 2,0 vvm conduzidas sem eliminador de névoa (●) e com eliminador de névoa composto por esferas de vidro (●). As linhas pontilhadas representam o RMSECV (raiz quadrada do erro médio de validação cruzada).

(a)



(b)



Os valores de y_E e y_w obtidos a por FT-MIR nas fermentações extrativas também

foram comparados com as frações molares de etanol ($y_{E,eq}$) e água ($y_{W,eq}$) calculadas na condição de equilíbrio termodinâmico, utilizando as concentrações de etanol obtidas a partir da fase líquida. Os resultados apresentados na Tabela 5.7 mostram que nas duas condições estudadas, os valores de y_E foram superiores aos valores de $y_{E,eq}$, diferentemente do que foi observado nos ensaios de *stripping* realizados com solução hidroalcoólica à vazão específica de 2,0 vvm. Assim, a fase gasosa não se encontrava em equilíbrio com a fase líquida presente no reator, indicando que existem outros estágios intermediários de equilíbrio que promoveram o enriquecimento da fase gasosa em etanol.

Tabela 5.6 - Frações molares de etanol (y_E) e água (y_W) na saída do reator e frações molares de etanol ($y_{E,eq}$) e água ($y_{W,eq}$) no equilíbrio durante as fermentações extrativas conduzidas com e sem o eliminador de névoa (esferas de vidro) em reator coluna de bolhas com 10,0 L de meio de cultivo operado a 2,0 vvm.

t (h)	Sem o eliminador de névoa				Com o eliminador de névoa			
	y_E	$y_{E,eq}$	y_W	$y_{W,eq}$	y_E	$y_{E,eq}$	y_W	$y_{W,eq}$
3	0,00765	0,00627	0,06850	0,05576	0,00752	0,00607	0,05641	0,05578
4	0,00989	0,00899	0,06690	0,05552	0,00984	0,00888	0,05502	0,05553
5	0,01275	0,01154	0,05780	0,05528	0,01245	0,01121	0,05027	0,05531
6	0,01482	0,01431	0,05748	0,05502	0,01496	0,01378	0,05023	0,05507
7	0,01629	0,01613	0,05500	0,05485	0,01647	0,01606	0,04968	0,05486
8	0,01748	0,01712	0,05400	0,05475	0,01759	0,01766	0,04848	0,05470
9	0,01756	0,01838	0,05300	0,05463	0,01781	0,01854	0,04713	0,05461

Com relação à remoção de água, observou-se um comportamento distinto nos dois casos investigados, uma vez que no ensaio conduzido sem o eliminador de névoa os valores de y_W foram maiores do que os de $y_{W,eq}$, sendo que essa diferença foi diminuindo ao longo do tempo. No experimento realizado com o eliminador de névoa, os valores de y_W foram menores do que os de $y_{W,eq}$, exceto para o tempo de 3 h, o que pode ser devido à maior formação de espuma observada no início do *stripping*. Nos ensaios de arraste gasoso realizados com solução hidroalcoólica os valores de y_W foram menores que os dados calculados de $y_{W,eq}$ nas duas condições estudadas (10,0 L de solução - com e sem o eliminador de névoa), utilizando uma vazão específica de alimentação de gás de 2,0 vvm.

A Tabela 5.7 apresenta os valores de y_E e y_W obtidos a partir do monitoramento da fase gasosa na fermentação extrativa conduzida com 2,5 L de meio de cultivo e os

dados de y_{E_eq} e y_{W_eq} determinados a partir do monitoramento da fase líquida. Os resultados indicam que os valores de y_E foram maiores que os valores de y_{E_eq} ao longo do tempo, exceto para os dados obtidos no tempo de 9 h de fermentação, sendo o mesmo comportamento observado para a água. Dessa forma, assim como na fermentação extrativa realizada com 10,0 L de meio de cultivo (FE1), a fase gasosa não se encontrava em equilíbrio com a fase líquida presente no reator, sugerindo que existem outros estágios intermediários de equilíbrio que promoveram o enriquecimento da fase gasosa em etanol e água. Conforme descrito no item 5.4.8, a massa de etanol removida foi maior na fermentação FE3. No entanto, as frações molares de etanol na corrente de saída foram muito semelhantes às aquelas observadas para FE1 e FE2. Esse comportamento pode estar relacionado à ocorrência de condensação da fase vapor no *headspace* do reator, cuja altura é muito maior quando se emprega 2,5 L de volume em comparação com 10,0 L. Esses resultados estão de acordo com o observado nos ensaios de *stripping* conduzidos com solução hidroalcoólica, nos quais observou-se maiores valores de k_E para um volume de solução de 2,5 L em comparação com o volume de 10,0 L, embora as frações molares tenham sido similares ao longo do tempo.

Tabela 5.7 - Frações molares de etanol (y_E) e água (y_W) na saída do reator e frações molares de etanol (y_{E_eq}) e água (y_{W_eq}) no equilíbrio durante a fermentação extrativa conduzidas em reator coluna de bolhas com volume útil de 10,0 L, utilizando 2,5 L de meio de cultivo e uma vazão específica de CO_2 de 2,0 vvm.

t (h)	y_E	y_{E_eq}	y_W	y_{W_eq}
3	0,00717	0,00585	0,06755	0,05580
4	0,00983	0,00809	0,06659	0,05560
5	0,01239	0,01079	0,06076	0,05535
6	0,01484	0,01304	0,05990	0,05514
7	0,01643	0,01529	0,05962	0,05493
8	0,01773	0,01633	0,05962	0,05483
9	0,01794	0,01809	0,05464	0,05466

Conforme descrito no item 5.3.5, a partir dos dados experimentais de C_E , y_E e y_W foi possível estimar as constantes de remoção de etanol (k_E) e água (k_W) para cada uma das fermentações extrativas avaliadas no presente capítulo (FE1, FE2 e FE3). A Tabela 5.8 apresenta a comparação entre os valores de k_E e k_W determinados a partir do

monitoramento da fase líquida nos ensaios de *stripping* de etanol por CO₂ com solução hidroalcoólica e os valores estimados através do monitoramento da fase gasosa nas fermentações extrativas (FE1, FE2 e FE3).

Tabela 5.8 - Valores da constante de remoção de etanol (k_E) e da constante de remoção de água (k_W) obtidos a partir do monitoramento da fase líquida nos ensaios de *stripping* e através do monitoramento da fase gasosa durante as fermentações extrativas.

Condição Operacional	Monitoramento da fase líquida		Monitoramento da fase gasosa	
	k_E (h ⁻¹)	k_W (h ⁻¹)	k_E (h ⁻¹)	k_W (h ⁻¹)
10,0 L sem eliminador de névoas (FE1)	0,0550	0,00598	0,0454	0,0114
10,0 L com eliminador de névoas (FE2)	0,0618	0,00664	0,0494	0,00710
2,5 L sem eliminador de névoas (FE3)	0,0774	0,00962	0,0569	0,00930

Foi possível observar que os valores de k_E estimados nas fermentações extrativas foram menores quando comparados aos valores determinados nos ensaios de *stripping* de etanol por CO₂, o que sugere que durante os cultivos a transferência de massa da fase líquida para a fase gasosa foi menor, o que resultou em uma menor remoção de etanol. Por outro lado, os valores de k_W estimados nas fermentações extrativas foram maiores do que aqueles obtidos nos experimentos de arraste gasoso, uma vez que o teor de água na fase líquida é superior, e, portanto, maior será a remoção de água por arraste gasoso. Esse comportamento encontra-se de acordo com os resultados obtidos em termos de y_w , cujos valores foram maiores nas fermentações extrativas do que nos ensaios de *stripping* conduzidos com solução hidroalcoólica.

A partir dos resultados obtidos pelo monitoramento da fase gasosa, verifica-se que os maiores valores de k_E foram encontrados para FE3. De fato, os dados de concentração de etanol observados através do monitoramento da fase líquida (Tabela 5.5) mostraram que uma maior quantidade de etanol foi removida na fermentação conduzida com 2,5 L de meio de cultivo em comparação com as fermentações conduzidas com volume de 10,0 L. No entanto, quando se calcula a relação entre k_E e k_W , que pode ser entendida como a seletividade do processo, nota-se que a fermentação realizada com o eliminador de névoa

(FE2) proporcionou o maior remoção de etanol em relação à água removida, seguida pela FE3, sendo o menor valor de seletividade observado na fermentação FE1.

As constantes de remoção de etanol (k_E) e água (k_W) estimadas através do monitoramento da fase gasosa foram utilizadas em conjunto com os valores dos parâmetros cinéticos para avaliar o efeito da remoção de etanol sobre a dinâmica das fermentações alcoólicas FE1, FE2 e FE2, sendo os resultados apresentados nas Figuras 5.20, 5.21 e 5.22, respectivamente. Foi possível observar que nas três fermentações extrativas houve um melhor ajuste dos dados simulados de C_E aos dados experimentais, quando comparado ao ajuste obtido quando se utilizou os dados de k_E e k_W determinados através do monitoramento da fase líquida nos ensaios de *stripping* de etanol com CO_2 (Figuras 5.16-5.18). Esse comportamento sugere que os dados de k_E e k_W calculados através de y_E e y_W descrevem melhor o comportamento da fermentação extrativa em termos da concentração de etanol no caldo fermentativo, especialmente nas horas finais de cultivo.

Figura 5.20 - Gráfico comparativo entre os valores simulados (—) e experimentais de C_X (■), C_S (◆) e C_E (●) na fermentação extrativa conduzida sem eliminador de névoa (FE1) em reator coluna de bolhas com volume de meio de cultivo de 10,0 L à vazão específica de CO_2 de 2,0 vvm e os valores de k_E e k_W determinados a partir do monitoramento da fase gasosa.

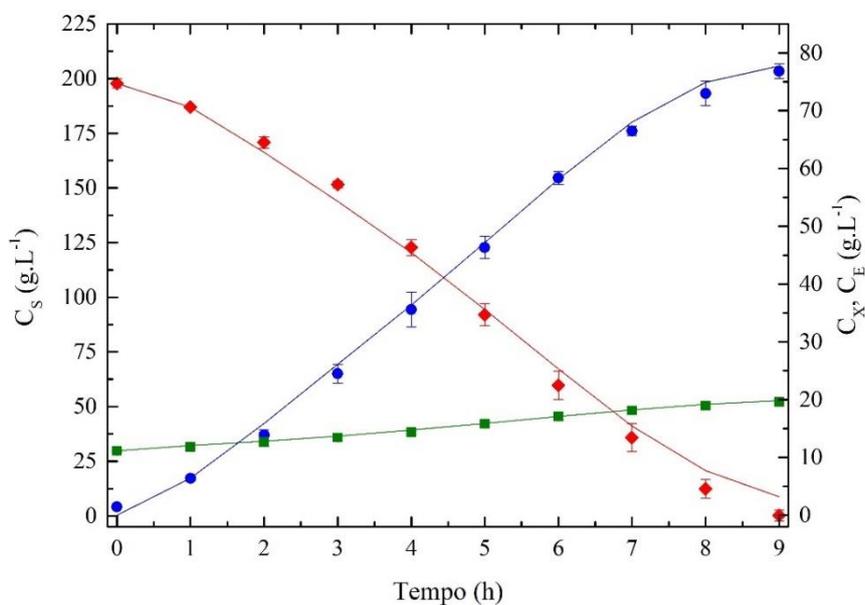


Figura 5.21 - Gráfico comparativo entre os valores simulados (—) e experimentais de C_X (■), C_S (◆) e C_E (●) na fermentação extrativa conduzida com o eliminador de névoa de esferas de vidro (FE2) em reator coluna de bolhas com volume de meio de cultivo de 10,0 L, utilizando uma vazão específica de CO_2 de 2,0 vvm e os valores de k_E e k_W determinados a partir do monitoramento da fase gasosa.

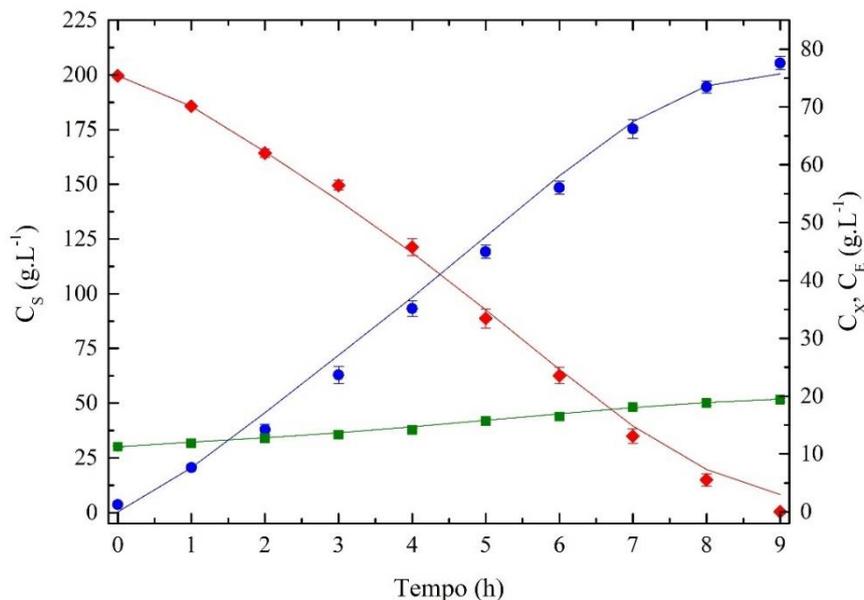
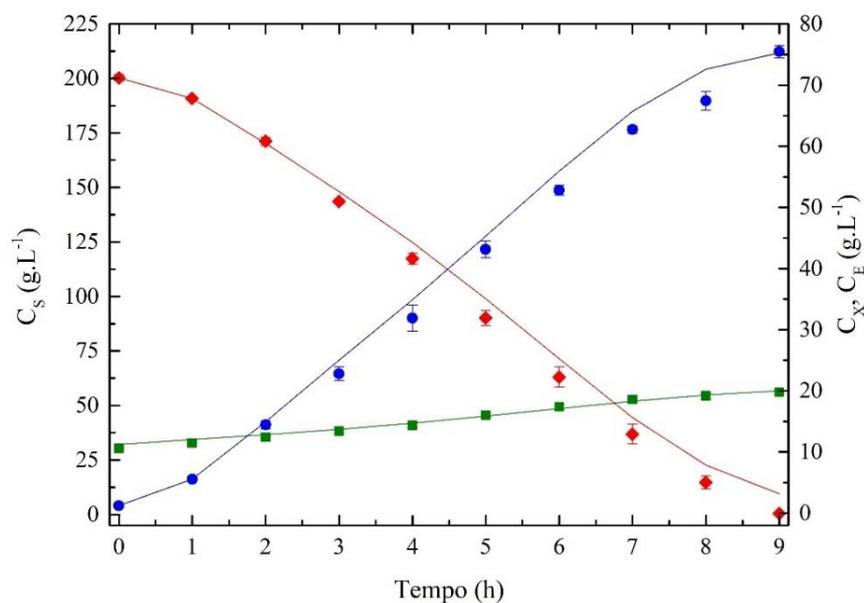


Figura 5.22 - Gráfico comparativo entre os valores simulados (—) e experimentais de C_X (■), C_S (◆) e C_E (●) na fermentação extrativa conduzida sem o eliminador de névoa em reator coluna de bolhas com volume útil de 10,0 L, utilizando 2,5 L de meio de cultivo (FE3) e uma vazão específica de CO_2 de 2,0 vvm e os valores de k_E e k_W determinados a partir do monitoramento da fase gasosa.



A Tabela 5.9 apresenta os parâmetros k_E e k_W estimados a partir dos dados de y_E e y_W obtidos através do monitoramento da fase gasosa nos ensaios de stripping de etanol por CO_2 conduzidos em solução hidroalcoólica, utilizando o procedimento descrito no item 5.3.5. Nesse caso, os valores de k_E e k_W determinados pelo monitoramento da fase líquida e da fase gasosa foram comparados utilizando como referência somente os ensaios de arraste gasoso em solução alcoólica.

Tabela 5.9 - Valores da constante de remoção de etanol (k_E) e da constante de remoção de água (k_W) obtidos a partir do monitoramento da fase líquida e da fase gasosa nos ensaios de stripping de etanol conduzidos em solução hidroalcoólica.

Condição Operacional	Monitoramento da fase líquida		Monitoramento da fase gasosa	
	k_E (h^{-1})	k_W (h^{-1})	k_E (h^{-1})	k_W (h^{-1})
10,0 L sem eliminador de névoas	0,0550	0,00598	0,0318	0,01550
10,0 L com eliminador de névoas	0,0618	0,00664	0,0411	0,00716
2,5 L sem eliminador de névoas	0,0774	0,00962	0,0348	0,00956

A partir da análise da Tabela 5.9 foi possível observar que os valores de k_E estimados pelo monitoramento da fase gasosa foram menores em comparação com os valores determinados a partir do monitoramento da fase líquida nas três condições avaliadas, sendo que o maior valor da constante de remoção de etanol foi obtido no ensaio de *stripping* realizado com o eliminador de névoas composto de esferas de vidro, utilizando um volume de solução hidroalcoólica de 10,0 L. Por outro lado, os valores de k_W obtidos através do monitoramento da fase gasosa foram maiores do que os valores determinados pelo monitoramento da fase líquida, sendo que o menor valor de k_W foi obtido para o experimento realizado com o eliminador de névoas. Dessa forma, o comportamento observado nos ensaios de *stripping* com solução hidroalcoólica foi muito semelhante ao verificado quando se avaliou os valores de k_E e k_W estimados pelo monitoramento da fase gasosa nas fermentações extrativas, conforme descrito na Tabela 5.8. Portanto, o monitoramento da fase gasosa na saída do sistema indicou que parte do etanol removido por arraste gasoso acaba condensando na parede do reator, especialmente

no ensaio realizado com um menor volume de solução, no qual tem-se uma maior altura do *headspace*. Além disso, através do monitoramento da fase gasosa foi possível verificar que ocorre uma maior remoção de água do que aquela sugerida pelo monitoramento da fase líquida. No entanto, é importante considerar que as frações molares de etanol e água determinadas experimentalmente são resultado tanto do arraste termodinâmico como do arraste mecânico.

5.5 Conclusões

Os ensaios de *stripping* de etanol em solução hidroalcoólica utilizando diferentes volumes de solução revelaram que para a faixa de vazão específica de alimentação de CO₂ (ϕ_{CO_2}) estudada, o aumento da altura do *headspace* possibilitou a obtenção de maiores valores da constante de remoção de etanol (k_E), sendo possível ajustar uma correlação baseada em números adimensionais que relaciona k_E com a velocidade superficial do gás e com a razão entre a altura do *headspace* e a altura do líquido.

Através da determinação da composição da corrente gasosa gerada no processo de *stripping*, verificou-se que o gás se encontrava muito próximo da condição de equilíbrio termodinâmico, especialmente em termos de etanol. Na maior vazão específica de alimentação de CO₂ investigada, as frações molares de etanol foram maiores do que as frações molares de equilíbrio, indicando a ocorrência de arraste mecânico.

Através do monitoramento da fase líquida ao longo das fermentações extrativas, verificou-se que houve um aumento da produtividade em etanol, mas não pelo efeito do eliminador de névoa. Esse comportamento pode estar relacionado ao fato da linhagem de levedura industrial utilizada no presente estudo ser menos suscetível à inibição pelo etanol, bem como ao fato do próprio *stripping* ser uma técnica eficiente e, portanto, o efeito incremental do eliminador de névoa na fase líquida acaba sendo menos pronunciado.

O monitoramento da fase gasosa nas fermentações alcoólicas extrativas mostrou que o uso do eliminador de névoa composto por esferas de vidro foi capaz de reduzir o arraste mecânico, o que resultou em menores frações molares de água na saída do reator em comparação com a fermentação extrativa realizada sem o dispositivo. Dessa forma, os eliminadores de névoa atuam no aumento da seletividade do processo de separação, o que pode ser vantajoso na etapa de recuperação do etanol, podendo reduzir os custos globais do processo produção de etanol por fermentação extrativa com arraste gasoso por CO₂.

As constantes de remoção de etanol e de água estimadas a partir do monitoramento da corrente gasosa revelaram que houve maior remoção de etanol na fermentação extrativa conduzida com 2,5 L de meio de cultivo. No entanto, foi possível observar que a seletividade foi maior na fermentação extrativa realizada com o eliminador de névoa, uma vez que a corrente gasosa de saída do reator encontrava-se menos concentrada em água.

Capítulo 6 : Considerações finais e sugestões para trabalhos futuros

A partir dos resultados obtidos no presente trabalho, pode-se concluir que:

- A análise da transferência de massa e da hidrodinâmica envolvidas no processo de remoção de etanol por *stripping* com CO₂ revelou que o aumento da retenção gasosa não promoveu uma maior remoção de etanol nos três modelos de reatores pneumáticos e nas três escalas de reatores coluna de bolhas (CB).
- Os valores da constante de remoção de etanol (k_E) foram muito semelhantes nos reatores CB e *airlift*, bem como nos reatores coluna de bolhas com volumes úteis de 2,0; 5,0 e 10,0 L. A fim de prever o k_E em diferentes escalas e condições operacionais, foi proposta uma correlação que relaciona o adimensional Sherwood modificado (Sh) com os adimensionais número de Froude (Fr), retenção gasosa (ε) e razão (H/d_o). Essa correlação apresentou excelente ajuste aos dados experimentais e pode servir como base para futuros estudos de projeto e ampliação de escala do processo de remoção de etanol por *stripping* com CO₂ em reatores coluna de bolhas.
- O fator de concentração em etanol (F_{CE}), o qual representa quanto o vapor que deixa o reator encontra-se mais concentrado em etanol em relação à solução inicial, foi maior para baixas vazões específicas de CO₂ e menor no modelo *airlift* de cilindros concêntricos. Com relação à escala, os maiores valores de F_{CE} foram encontrados no reator de 10,0 L. Dessa forma, o aumento da escala do biorreator permitiu o aumento de F_{CE} , o que é vantajoso para o aumento de escala do processo de remoção de etanol por *stripping* com CO₂.
- Os experimentos de arraste gasoso realizados em solução hidroalcoólica mostraram que os eliminadores de névoa foram capazes de promover um arraste termodinâmico mais eficiente, o que resultou na obtenção de maiores valores da constante de remoção de etanol (k_E) e do fator de arraste de etanol (F_{AE}) em comparação com os ensaios realizados sem o eliminador de névoa.
- O efeito do eliminador de névoa de aço inoxidável foi mais significativo para um maior volume de solução hidroalcoólica, uma vez que nessa condição maior é a capacidade do dispositivo de reter as gotículas carregadas pela corrente gasosa. No entanto, o desempenho do eliminador de névoa depende principalmente da vazão específica de gás empregada, uma vez que maior será a inércia das gotículas transportadas pela fase

gasosa ascendente e, portanto, maior é a possibilidade delas se chocarem com o anteparo e serem capturadas.

- A composição da corrente gasosa nos ensaios de *stripping* de etanol com CO₂ em solução hidroalcoólica foi avaliada por espectroscopia do infravermelho médio por transformada de Fourier (FT-MIR), sendo possível verificar que o gás se encontrava muito próximo da condição de equilíbrio termodinâmico, especialmente em termos de etanol. Para a maior vazão específica de alimentação de CO₂ investigada (4 vvm), as frações molares de etanol foram superiores às frações molares de equilíbrio, indicando a ocorrência do fenômeno de arraste mecânico.
- Através do monitoramento da fase líquida ao longo das fermentações extrativas, verificou-se que houve um aumento de produtividade em etanol, embora não tenha sido resultado do efeito do eliminador de névoas, e sim do uso da técnica de arraste gasoso. Esse resultado pode estar relacionado ao fato da linhagem industrial de levedura utilizada no presente estudo ser menos suscetível à inibição pelo etanol, bem como ao fato do próprio *stripping* ser uma técnica já bastante eficiente e, portanto, o efeito positivo do eliminador de névoa no incremento da remoção de etanol, acaba sendo menos pronunciado na fase líquida.
- O monitoramento da fase gasosa nas fermentações alcoólicas extrativas mostrou que o uso do eliminador de névoa composto por esferas de vidro foi capaz de reduzir o arraste mecânico, o que resultou em menores frações molares de água na saída do reator em comparação com a fermentação extrativa realizada sem o dispositivo. Dessa forma, os eliminadores de névoa atuam no aumento da seletividade do processo de separação, o que pode reduzir os custos envolvidos nas etapas de recuperação e concentração do etanol removido por arraste gasoso, uma vez que uma menor quantidade de água deverá ser removida da corrente gasosa.

Sugestões para trabalhos futuros:

- Avaliar a composição da fase gasosa no processo de *stripping* de etanol com CO₂ em diferentes volumes de solução com controle de temperatura no *headspace* para investigar o efeito da condensação.
- Avaliar o desempenho do processo de remoção de etanol por arraste gasoso em reatores que apresentem maior altura do *headspace*, bem como investigar o uso de recheios nessa área do reator a fim de promover maior remoção de etanol.
- Modelar o processo de remoção de etanol por arraste gasoso com CO₂ levando em consideração a altura do líquido, a altura do *headspace* e a condensação dos vapores de etanol e água na parede do reator.
- Investigar o efeito da tensão superficial e da área superficial no desempenho dos eliminadores de névoa.
- Analisar outros modelos de eliminadores de névoa com maior área superficial disponível para coletar as gotículas carregadas pela fase gasosa ascendente.
- Avaliar a fermentação extrativa utilizando o eliminador de névoa e um sistema de recuperação de etanol (absorção ou adsorção) e comparar com o processo conduzido sem o eliminador de névoa.
- Conduzir um estudo da fermentação extrativa com monitoramento da fase gasosa e recirculação do CO₂, utilizando o eliminador de névoa e uma etapa de recuperação do etanol.

Referências Bibliográficas

- ABDULMOHSIN, R.; ABID, B. A.; AL-DAHMAN, M. H. Heat transfer study in a pilot-plant scale bubble column. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 89, p. 78–84, 2011.
- ABDULRAZZAQ, N. et al. Separation of Azeotropic Mixtures Using Air Microbubbles Generated by Fluidic Oscillation. **AIChE Journal**, v. 62, n. 4, p. 1192–1199, 2016.
- AIBA, S.; SHODA, M.; NAGATANI, M. Kinetics of product inhibition in alcohol fermentation. **Biotechnology and Bioengineering**, v. 10, n. 6, p. 845–864, 1968.
- AL-DUGHAIHER, A. A.; IBRAHIM, A. A.; AL-MASRY, W. A. Investigating pressure drop across wire mesh mist eliminators in bubble column. **Journal of Saudi Chemical Society**, v. 15, n. 1, p. 1–9, 2011.
- AL-DUGHAIHER, A. S.; IBRAHIM, A. A.; AL-MASRY, W. A. Investigating droplet separation efficiency in wire-mesh mist eliminators in bubble column. **Journal of Saudi Chemical Society**, v. 14, n. 4, p. 331–339, 2010.
- AMACS. **Mist Eliminators**. Disponível em: <<https://www.amacs.com/>>.
- AMORIM, H. V. **Fermentação alcoólica: ciência e tecnologia**. Piracicaba: Fermentec, 2005.
- AMORIM, H. V. et al. Scientific challenges of bioethanol production in Brazil. **Appl Microbiol Biotechnol**, p. 1–9, 2011.
- AMORIM, H. V.; BASSO, L. C.; ALVES, D. M. G. **Processo de produção de álcool: controle e monitoramento**. 2ª ed. Piracicaba: Fermentec; FEALQ; ESALQ-USP, 1996.
- BADINO, A. C. et al. Biorreatores Pneumáticos: Simples e Eficientes. **Revista Brasileira de Engenharia Química**, p. 24–33, 2016.
- BADINO, A. C.; CRUZ, A. J. G. **Reatores Químicos e Bioquímicos**. São Carlos: Coleção UAB UFSCar, 2012.
- BAGUL, R. K. et al. Entrainment phenomenon in gas-liquid two-phase flow: A review. **Sadhana - Academy Proceedings in Engineering Sciences**, v. 38, n. 6, p. 1173–1217, 2013.
- BASHEER, A. A.; SUBRAMANIAM, P. Hydrodynamics, mixing and selectivity in a

partitioned bubble column. **Chemical Engineering Journal**, v. 187, p. 261–274, 2012.

BASSO, L. C.; BASSO, T. O.; ROCHA, S. N. Ethanol Production in Brazil: The Industrial Process and Its Impact on Yeast Fermentation. In: BERNARDES, M. A. DOS S. (Ed.). . **Biofuel Production – Recent Developments and Prospects**. London: InTech, 2011. p. 596.

BATTISTI, R.; MACHADO, R. A. F.; MARANGONI, C. A background review on falling film distillation in wetted-wall columns: From fundamentals towards intensified technologies. **Chemical Engineering and Processing - Process Intensification**, v. 150, n. January, 2020.

BP. **Statistical Review of World Energy**. [s.l: s.n.]. Disponível em: <<https://www.bp.com/content/dam/bp/business-sites/en/global/corporate/pdfs/energy-economics/statistical-review/bp-stats-review-2020-full-report.pdf>>.

BRUNAZZI, E.; PAGLIANTI, A. Design of Wire Mesh Mist Eliminators. **AIChE Journal**, v. 44, n. 3, p. 505–512, 1998.

CALDERBANK, P. H. Physical rate process in industrial fermentation. Part I: The interfacial gas-liquid contacting with mechanical agitation. **Chem Eng Res Des**, v. 36, n. 443–463, 1958.

CALLEN, H. B. **Thermodynamics and an Introduction to Thermostatistics**. 2 nd ed. [s.l.] John Wiley, 1985.

CALVERLEY, J. et al. Hot Microbubble Air Stripping of Dilute Ethanol-Water Mixtures. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 59, n. 43, p. 19392–19405, 2020.

CERRI, M. O. et al. Average shear rate for non-Newtonian fluids in a concentric-tube airlift bioreactor. **Biochemical Engineering Journal**, v. 39, n. 1, p. 51–57, 2008.

CERRI, M. O. et al. Prediction of mean bubble size in pneumatic reactors. **Biochemical Engineering Journal**, v. 53, n. 1, p. 12–17, 2010.

CERRI, M. O.; BADINO, A. C. Shear conditions in clavulanic acid production by *Streptomyces clavuligerus* in stirred tank and airlift bioreactors. **Bioprocess and Biosystems Engineering**, v. 35, n. 6, p. 977–984, 2012.

CHISTI, Y. **Airlift Bioreactors**. London: Elsevier Applied Science, 1989.

CHISTI, Y.; MOO-YOUNG, M. Gas hold up in pneumatic bioreactors. **Chemical**

Engineering Journal, v. 38, p. 149–152, 1988.

CINELLI, B. A.; FREIRE, D. M. G.; KRONEMBERGER, F. A. Membrane distillation and pervaporation for ethanol removal: are we comparing in the right way? **Separation Science and Technology (Philadelphia)**, v. 54, n. 1, p. 110–127, 2019.

COKER, A. K. Mechanical Separations. In: **Ludwig's Applied Process Design for Chemical and Petrochemical Plants**. 4. ed. [s.l.] Gulf Professional Publishing, 2007. p. 1024.

CONAB, C. N. DE A. **Acompanhamento da Safra Brasileira de Cana-de-açúcar**. [s.l.: s.n.].

CRIPPS, R. E. et al. Metabolic engineering of *Geobacillus thermoglucosidasius* for high yield ethanol production. **Metabolic Engineering**, v. 11, n. 6, p. 398–408, 2009.

DARÉ, R. M. **Avaliação de coeficientes de rendimento e modelagem do processo fermentativo de produção de etanol**. [s.l.] Universidade Federal de São Carlos, 2008.

DE OLIVEIRA, R. A. et al. Energy supply design for the integrated production of 1G + 2G ethanol from sugarcane. **Renewable Energy Focus**, v. 35, n. December, p. 171–177, 2020.

DOS SANTOS, C. M. **Simulação Tridimensional com Sistema Gás-Líquido em Colunas de Bolhas Simulação**. [s.l.] Universidade Estadual de Campinas, 2005.

EBADIAN, M. et al. Biofuels policies that have encouraged their production and use: An international perspective. **Energy Policy**, v. 147, n. July 2019, p. 111906, 2020.

EL-DESSOUKY, H. T. et al. Performance of wire mesh mist eliminator. **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**, v. 39, n. 2, p. 129–139, 2000.

ESPERANÇA, M. N. **Contribuição ao Estudo do Desempenho de Biorreatores Airlift de Circulação Interna: Análise das Condições Operacionais e da Geometria do Equipamento**. [s.l.] Universidade Federal de São Carlos, 2018.

EZEJI, T. C. et al. Improving performance of a gas stripping-based recovery system to remove butanol from *Clostridium beijerinckii* fermentation. **Bioprocess and Biosystems Engineering**, v. 27, n. 3, p. 207–214, 2005.

EZEJI, T. C.; QURESHI, N.; BLASCHEK, H. P. Production of acetone, butanol and ethanol by *Clostridium beijerinckii* BA101 and in situ recovery by gas stripping. **World**

Journal of Microbiology and Biotechnology, v. 19, n. 6, p. 595–603, 2003.

FENG, D. et al. Bubble characterization and gas–liquid interfacial area in two phase gas–liquid system in bubble column at low Reynolds number and high temperature and pressure. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 144, p. 95–106, 2019.

FONTE, C. B. et al. **Numerical Simulation of Demister Equipment for Application in Gravitational Separators**. Proceedings of 20th International Congress of Mechanical Engineering. **Anais...** Gramado: 2009

FURIGO, A. **Características hidrodinâmicas e de transferência de massa em contadores “air-lift”**. [s.l.] Universidade Estadual de Campinas, 1986.

GARNER, F. H.; ELLIS, S. R. M.; LACEY, J. A. The size distribution and entrainment of droplets. **Transactions of the Institution of Chemical Engineers**, v. 32, p. 222, 1954.

GHODDOSI, F. et al. Effect of carbon sources for PHB production in bubble column bioreactor: Emphasis on improvement of methane uptake. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 7, n. 2, 2019.

GODOY, A. et al. Continuous and batch fermentation processes: Advantages and disadvantages of these processes in the Brazilian ethanol production. **International Sugar Journal**, v. 110, n. 1311, p. 175–181, 2008.

GONÇALVES, I. Â. **Parametrizações Dos Efeitos Da Quebra De Ondas Oceânicas E Gotículas Na Modelagem Numérica Dos Processos De Troca De Co₂, Momentum E Calor Na Interface Oceano-Atmosfera**. [s.l.] Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais - INPE, 2014.

GUIDINI, C. Z. **Fermentação Alcoólica em Batelada Alimentada Empregando Saccharomyces cerevisiae de Características Floculantes Fermentação Alcoólica em Batelada Alimentada Empregando Saccharomyces cerevisiae de Características Floculantes**. [s.l.] Universidade Federal de Uberlândia, 2013.

GÜNTHER, A.; WÄLCHLI, S.; VON ROHR, P. R. Droplet production from disintegrating bubbles at water surfaces. Single vs. multiple bubbles. **International Journal of Multiphase Flow**, v. 29, n. 5, p. 795–811, 2003.

INTERNATIONAL AGENCY ENERGY. **Word Energy Balances 2020**. Disponível em: <<https://www.iea.org/data-and-statistics>>. Acesso em: 18 mar. 2021.

JAEGER. **Mist Eliminators**. Disponível em: <<http://www.jaeger.com/>>. Acesso em: 19 maio. 2019.

JAMIALAHMADI, M. et al. Study of bubble formation under constant flow conditions. **Transactions of the Institution of Chemical Engineers**, v. 79, 2001.

KANTARCI, N.; BORAK, F.; ULGEN, K. O. Bubble column reactors. **Process Biochemistry**, v. 40, n. 7, p. 2263–2283, 2005.

KAWASE, Y.; MOO-YOUNG, M. Mathematical models for design of bioreactors: Applications of Kolmogoroff's theory of isotropic turbulence. **The Chemical Engineering Journal**, v. 43, n. 1, 1990.

KAZI, S. et al. Application of various correlations for design of demisters to study the effect of geometrical parameters on its performance. **Materials Today: Proceedings**, v. 38, p. 3035–3040, 2020.

LEE, S. S.; ROBINSON, F. M.; WANG, H. Y. Rapid determination of yeast viability. **Biotechnology and Bioengineering Symposium**, v. 11, p. 641–649, 1981.

LIBARDI, N. et al. Simultaneous cellulase production using domestic wastewater and bioprocess effluent treatment – A biorefinery approach. **Bioresource Technology**, v. 276, p. 42–50, 2019.

LIMA, U. DE A.; BASSO, L. C.; AMORIM, H. V. Produção de Etanol. In: **Biotecnologia Industrial: Processos Fermentativos e Enzimáticos**. 1ª ed. São Paulo: Edgard Blucher, 2001. p. 1–43.

LOPES, M. L. et al. Ethanol production in Brazil: a bridge between science and industry. **Brazilian Journal of Microbiology**, v. 47, p. 64–76, 2016.

LUO, H. P.; AL-DAHMAN, M. H. Local gas holdup in a draft tube airlift bioreactor. **Chemical Engineering Science**, v. 65, n. 15, p. 4503–4510, 2010.

MAIORELLA, B.; BLANCH, H. W.; WILKE, C. R. By-product inhibition effects on ethanolic fermentation by *Saccharomyces cerevisiae*. **Biotechnology and Bioengineering**, v. 25, n. 1, p. 103–121, 1983.

MENDES, C. E. **Avaliação das condições hidrodinâmicas, de transferência de oxigênio e de cisalhamento em diferentes modelos e escalas de reatores pneumáticos**. [s.l.] Universidade Federal de São Carlos, 2016.

MENDES, C. E.; BADINO, A. C. Oxygen transfer in different pneumatic bioreactors containing viscous Newtonian fluids. **Chemical Engineering Research and Design**, n. September, p. 1–10, 2014.

MERCHUK, J. C.; GLUZ, M. Bioreactors, air-lift reactors. In: **Encyclopedia of Bioprocess Technology**. [s.l.] JOHN WILEY AND SONS, 2002. p. 320–394.

MERCHUK, J. C.; SIEGEL, M. H. Air-lift reactors in chemical and biological technology. **Journal of Chemical Technology & Biotechnology**, v. 41, n. 2, p. 105–120, 1988.

MOHANA, S.; ACHARYA, B. K.; MADAMWAR, D. Distillery spent wash: Treatment technologies and potential applications. **Journal of Hazardous Materials**, v. 163, n. 1, p. 12–25, 2009.

MORAVEJI, M. K.; SAJJADI, B.; DAVARNEJAD, R. Gas-Liquid Hydrodynamics and Mass Transfer in Aqueous Alcohol Solutions in a Split-Cylinder Airlift Reactor. **Chemical Engineering Technology**, v. 34, n. 3, p. 465–474, 2011.

NARIMANI, E.; SHAHHOSEINI, S. Optimization of vane mist eliminators. **Applied Thermal Engineering**, v. 31, n. 2–3, p. 188–193, 2011.

NEWITT, D. M.; DOMBROWSKI, N.; KNELMAN, F. H. Liquid entrainment 1. The mechanism of drop formation from gas or vapour bubbles. **Transactions of the Institution of Chemical Engineers**, v. 32, p. 244–261, 1954.

NIELSEN, C. H. E. et al. Mass transfer in wetted-wall columns: Correlations at high Reynolds numbers. **Chemical Engineering Science**, v. 53, n. 3, p. 495–503, 1998.

PIPER, P. W. The heat shock and ethanol stress responses of yeast exhibit extensive similarity and functional overlap. **FEMS Microbiology Letters**, v. 134, n. 2–3, p. 121–127, 1995.

POPPELE, E. W. **Correlation of maximum air velocity with liquid entrainment loading for wire mesh mist eliminators**. [s.l.] Newark College of Engineering, 1958.

RAMOS, V. S. **Projeto, Montagem e Instrumentação de um Reator “Airlift” para “Stripping” de Etanol**. [s.l.] Universidade Estadual de Campinas, 2014.

RASOULNIA, P.; MOUSAVI, S. M. Maximization of organic acids production by *Aspergillus niger* in a bubble column bioreactor for V and Ni recovery enhancement from

power plant residual ash in spent-medium bioleaching experiments. **Bioresource Technology**, v. 216, p. 729–736, 2016.

RODRIGUES, K. C. S. et al. Modeling and simulation of continuous extractive fermentation with CO₂ stripping for bioethanol production. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 132, p. 77–88, 2018.

ROMÃO, B. B. **Produção De Etanol Por Hidrólise Ácida De Melaço De Soja**. [s.l.] Universidade Federal de Uberlândia, 2011.

RUEN-NGAM, D. et al. Influence of salinity on bubble size distribution and gas-liquid mass transfer in airlift contactors. **Chemical Engineering Journal**, v. 141, n. 1–3, p. 222–232, 2008.

RUIZ, L. Economia de milhões de reais - Cana online: a vez da vinhaça. **Paiva e Baldin**, p. 71–77, set. 2015.

SANTOS, C. M. DOS. **Simulação Tridimensional com Sistema Gás-Líquido em Colunas de Bolhas**. [s.l.] Universidade Estadual de Campinas, 2005.

SANTOS, F.; BORÉM, A.; CALDAS, C. **Cana-de-açúcar: bioenergia, açúcar e etanol: tecnologias e perspectivas**. 2. ed. Viçosa: UFV, 2012.

SIEGEL, M. H.; ROBINSON, C. W. Application of airlift gas-liquid-solid reactors in biotechnology. **Chemical Engineering Science**, v. 47, n. 13–14, p. 3215–3229, 1992.

ŠIJAČKI, I. M. et al. Sparger Type Influence on the Volumetric Mass Transfer Coefficient in the Draft Tube Airlift Reactor with Diluted Alcohol Solutions. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 52, p. 6812–6821, 2013.

SILVA, C. R. **Remoção de Etanol por Stripping empregando dióxido de carbono**. [s.l.] Universidade Federal de São Carlos, 2014.

SILVA, C. R. et al. Stripping of ethanol with CO₂ in bubble columns: Effects of operating conditions and modeling. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 102, p. 150–160, 2015.

SMITH, J. M.; VAN NESS, H. C.; ABBOTT, M. M. **Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics**. 7th editio ed. New York: McGraw-Hill, 2005.

SONEGO, J. L. S. et al. Extractive batch fermentation with CO₂ stripping for ethanol production in a bubble column bioreactor: Experimental and modeling. **Energy and**

Fuels, v. 28, n. 12, p. 7552–7559, 2014.

SONEGO, J. L. S. et al. Extractive Fed-Batch Ethanol Fermentation with CO₂ Stripping in a Bubble Column Bioreactor: Experiment and Modeling. **Energy and Fuels**, v. 30, n. 1, p. 748–757, 2016.

SONEGO, J. L. S. **Estudo da produção de etanol de sacarose por fermentação extrativa utilizando arraste com dióxido de carbono**. [s.l.] Universidade Federal de São Carlos, 2016.

STERMAN, L. S. On the theory of steam separation. **Soviet Physics -Technical Physics**, v. 28, n. 7, p. 1562, 1958.

SUN, W. et al. Study of in situ ethanol recovery via vapor permeation from fermentation. **Journal of Membrane Science**, v. 530, n. July 2016, p. 192–200, 2017.

TAYLOR, F. et al. Continuous fermentation and stripping of ethanol. **Biotechnology Progress**, v. 11, p. 693–698, 1995.

TAYLOR, F. et al. Kinetics of continuous fermentation and stripping of ethanol. **Biotechnology Letters**, v. 20, n. 1, p. 67–72, 1998.

TEIXEIRA, M. C. et al. Genome-wide identification of *Saccharomyces cerevisiae* genes required for maximal tolerance to ethanol. **Applied and Environmental Microbiology**, v. 75, n. 18, p. 5761–5772, 2009.

TESTER, J. W.; MODELL, M. **Thermodynamics and Its Applications**. 3rd ed. New Jersey: Prentice Hall, 1996.

TUNG, H. L. et al. Bubble characteristics and mass transfer in an airlift reactor with multiple net draft tubes. **Bioprocess Engineering**, v. 18, n. 5, p. 323–328, 1998.

VELOSO, I. I. K. et al. Fed-batch ethanol fermentation at low temperature as a way to obtain highly concentrated alcoholic wines: Modeling and optimization. **Biochemical Engineering Journal**, v. 141, n. August 2018, p. 60–70, 2019.

WENTEN, I. G.; CHANDRANEGARA, A. S. Improving Mist Eliminator Performance in Gas-Liquid Separators. 2016.

WHEALS, A. E. et al. Fuel ethanol after 25 years. **Trends in Biotechnology**, v. 17, n. 12, p. 482–487, 1999.

WILKINSON, P. M.; HARINGA, H.; VAN DIERENDONCK, L. L. Mass transfer and

bubble size in a bubble column under pressure. **Chemical Engineering Science**, v. 49, n. 9, p. 1417–1427, 1994.

XU, Y.; YANG, Z.; ZHANG, J. Study on performance of wave-plate mist eliminator with porous foam layer as enhanced structure. Part II: Experiments. **Chemical Engineering Science**, v. 171, p. 662–671, 2017.

ZHANG, J.; CHEN, J. J. J.; ZHOU, N. Characteristics of jet droplet produced by bubble bursting on the free liquid surface. **Chemical Engineering Science**, v. 68, n. 1, p. 151–156, 2012.