

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS**  
**CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

**SEPARAÇÃO ADSORTIVA DE MISTURAS ETANOL-ÁGUA POR**  
**PROCESSO PSA**

ALEXANDRE MARQUES MOREIRA

**DISSERTAÇÃO DE MESTRADO**  
**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS**  
**CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

**SEPARAÇÃO ADSORTIVA DE MISTURAS ETANOL-ÁGUA POR**  
**PROCESSO PSA**

Alexandre Marques Moreira

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de São Carlos, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Química

Orientador: Prof. Dr. José Carlos Gubulin

Agência Financiadora: CAPES

São Carlos - SP

2005

**Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da  
Biblioteca Comunitária da UFSCar**

M838sa

Moreira, Alexandre Marques.

Separação adsorptiva de misturas etanol-água por  
processo PSA / Alexandre Marques Moreira. -- São Carlos :  
UFSCar, 2005.

101 p.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de São  
Carlos, 2005.

1. Adsorção. 2. PSA. 3. Etanol. 4. Zeólita 3A. I. Título.

CDD: 660.28423 (20<sup>a</sup>)

*“A vida é uma peça de teatro que não permite ensaios. Por isso cante, chore, dance, ria e viva intensamente antes que a cortina se feche e a peça termine sem aplausos”.*

*(Charlie Chaplin)*

*A Deus e a minha família, pais e irmãos, pelo apoio, atenção e carinho dedicados ao longo de uma vida.*

## AGRADECIMENTOS

Este trabalho foi realizado graças às contribuições de inúmeras pessoas, as quais dirijo meus sinceros agradecimentos, sendo aqui citadas aquelas mais influentes.

Ao professor José Carlos Gubulin, pela orientação não apenas no desenvolvimento do trabalho, mas também ao longo do mestrado; assim como pelos conselhos, pelo apoio, incentivo, motivação e conhecimentos adquiridos.

Ao professor Marcelo José do Carmo pela fundamental e substancial colaboração neste trabalho, por possibilitar a execução do mesmo e pelo conhecimento e experiência passados.

Aos docentes e funcionários do DEQ-UFSCar, em especial ao professor José Teixeira Freire, pelo apoio dado, pelo conhecimento adquirido e pela amizade conquistada, assim como à Alcione pela ajuda na confecção da dissertação.

À CAPES pela bolsa de mestrado fomentada.

Em especial, ao eletricitista da Universidade Federal do Ceará Francisco Jeremias, pelo fundamental auxílio prestado na construção e montagem da planta PSA.

Aos meus familiares e Juliana, pelo apoio, carinho, ajuda, compreensão e incentivo ao longo da realização deste trabalho.

Finalmente a todos que ajudaram de alguma forma para tornar real o trabalho que aqui é apresentado, em particular aos companheiros de pesquisa e laboratório, Hedley, Daniel e Éden.

## RESUMO

O etanol é uma das fontes combustíveis mais conhecidas e difundidas na atualidade, sendo então de grande importância o domínio de sua tecnologia para os países produtores. Além de ser um combustível, em geral, de custo inferior à maioria dos derivados petroquímicos, o etanol é proveniente de fontes totalmente renováveis, tornando o Brasil uma potência mundial na sua produção.

Desta forma o presente trabalho trata do estudo da aplicação do processo PSA (*Pressuring Swing Adsorption*) na purificação do etanol a partir de misturas etanol-água com composições simulando às encontradas no final do processo de destilação convencional. Para isso foi utilizado o adsorvente comercial zeólita 3A, promovendo a adsorção da água em um leito pressurizado.

O processo PSA empregado consistia basicamente de quatro etapas: A primeira se dava com a pressurização, a alta temperatura, do leito adsorvente com uma determinada mistura de etanol-água; a segunda consistia na permanência da mistura no leito durante um tempo pré-estabelecido; a terceira consistia na despressurização do leito até a pressão ambiente para a retirada do etanol, e a quarta se dava pela regeneração do adsorvente através de vácuo aplicado ao leito, para a retirada da água.

As variáveis de processo estudadas neste trabalho foram pressão de adsorção, concentração inicial de alimentação e tempo de adsorção, sendo avaliadas suas influências sobre as variáveis resposta enriquecimento da fase fluida, recuperação de etanol e produtividade do sistema, a partir de experimentos elaborados através de um planejamento fatorial. Estas influências foram descritas por modelos polinomiais, nos quais foram aplicados os testes de avaliação estatística F e  $R^2$ , a fim de analisar a qualidade dos ajustes obtidos, além de terem sido obtidos pontos experimentais extras utilizados para a validação dos modelos obtidos.

As influências das variáveis de processo sobre as variáveis resposta foram visualizadas através de superfícies resposta geradas a partir dos modelos polinomiais obtidos.

As variáveis resposta foram otimizadas individualmente a partir de programas de busca, os quais varriam as faixas de valores adotadas pelas variáveis de processo estudadas, sendo portanto encontrados os valores ótimos individuais de cada

variável resposta, assim como os valores das variáveis de processo necessários para a obtenção destes ótimos.

As variáveis resposta também foram otimizadas em conjunto, simultaneamente. Para isto também foram utilizados programas de busca, aplicando-se o método de otimização multiresposta, o qual possibilitava a obtenção de valores ótimos combinando-se as variáveis resposta em pares e todas simultaneamente. Estes valores ótimos foram obtidos, assim como os valores das variáveis de processo correspondentes a estas otimizações.

Os resultados obtidos para o enriquecimento da fase fluida mostraram um maior valor e uma menor variação deste com o aumento no tempo de adsorção; assim como a existência de variação significativa deste com a pressão de adsorção apenas para valores baixos de concentração inicial e tempo de adsorção. O enriquecimento teve também um aumento em seu valor, acompanhado de uma diminuição de variação com o aumento da concentração inicial de etanol.

A recuperação de etanol mostrou-se não ser influenciada pelo tempo de adsorção e pela pressão de adsorção, havendo um aumento desta variável resposta apenas com o aumento da concentração inicial de etanol.

Os comportamentos da produtividade se mostraram influenciáveis por todas as variáveis de processo. Houve aumento da produtividade com o aumento da concentração inicial de etanol e com o aumento da pressão de adsorção, havendo também diminuição da produtividade com o aumento do tempo de adsorção.

Os resultados obtidos nas otimizações simultâneas mostraram que a produtividade teve influencia predominante frente às outras variáveis em combinação com esta, assim como os valores da recuperação não foram influenciados pelas otimizações das outras variáveis. Foi constatado também que a otimização do enriquecimento comprometeu os resultados de produtividade, onde o contrário não foi verificado.

Como exemplo dos resultados gerados pelas otimizações, foram obtidos os seguintes valores para a otimização de todas as variáveis resposta em conjunto: 94,7% de enriquecimento, 82,5% de recuperação e  $5,14 \text{g} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$  de produtividade, com a combinação das variáveis de processo de 10 bar para a pressão de adsorção, 90% para a concentração inicial de etanol e 2,0 minutos para o tempo de adsorção.

## ABSTRACT

The ethanol is one of the most well-known and diffused fuels sources in nowadays, therefore the domain of its technology has a great importance to the producer countries. Beyond it is in general, lesser expensive than the major part of the petrochemical fuels, the ethanol has its origin in the renewable sources that becomes Brazil in a world power on its production.

From these facts the present work consists on the application of the PSA (*Pressuring Swing Adsorption*) process on the ethanol purification, from ethanol-water mixtures with compositions that simulate ethanol concentrations of the final steps of distillation process. To get this ethanol purification it was used the zeolite 3A as adsorbent, which adsorbed the water of the mixtures in a pressured bed.

The PSA process were composed by four steps: The first was the adsorption bed pressurization, at high temperature, with a given ethanol-water mixture; the second was the residence of the fed mixture for a given time in the bed to recover the ethanol; the third was the depressurisation of the bed to the ambient pressure, and the fourth was the regeneration of the adsorbent by vacuum, to recover the water adsorbed.

The process variables studied in this work were adsorption pressure, adsorption time and initial concentration, being evaluated their influences on the response variables fluid phase enrichment, ethanol recover and process productivity, were studied, through a factorial planning. These influences were described by polynomial models, in which were applied the statistical tests F and  $R^2$ , to analyse the quality of the obtained adjustments. The obtained models were validated by extra experiments done out of the factorial planning.

The influences of the process variables over the response variables were analysed through response surfaces generated by the obtained polynomial models.

The response variables were individually optimized with the using of search programs, which sought the best results over the polynomial models and the process variable ranges. The individual optimum results of the response variables were found, at the same way, the values of the process variables that produced these results.



The response variables were also optimized together simultaneously. To obtain these optimizations search programs, with the same logic of the used in the individual optimization, were used with the multiresponse method, which made possible the obtainment of the optimum values of response variable arrangements in pairs and all of these together simultaneously. These optimum values to these arrangements were obtained, at the same way that the process variable values, which correspond to these optimizations.

The enrichment obtained results showed high values and low variations with the increase of the adsorption time. At the same way, the adsorption pressure influences the enrichment significantly only with low values of the initial concentration and adsorption time. The enrichment had also an increase of its value and a decrease of its variation, with the increase of the initial ethanol concentration.

The ethanol recover showed without significantly influence with the variations of the adsorption time and the adsorption pressure, however had an increase with the increase of the initial concentration.

The productivity profiles showed that they were influenced by the three process variables. The increase of the productivity was detected with the increase of the initial concentration and the increase of the adsorption pressure. The productivity decreased with the increase of the adsorption pressure.

The obtained results to the simultaneous optimizations showed that the productivity had a predominant influence over the other response variables optimized with these. At the same way, the recover values were not influenced by the optimization of the others response variables. Also it was seen that the enrichment optimization impaired the productivity results, in spite of the reverse fact had not been verified.

To illustrate the generated results of the optimizations, the next values were obtained to the optimization of the three response variables simultaneously: 94.7% to the fluid phase enrichment, 82.5% to the ethanol recover and  $5.14\text{g}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$  to the process productivity, with the values of the process variables of 10 bar to the adsorption pressure, 90% to the initial ethanol concentration and 2.0 minutes to the adsorption time.

## LISTA DE FIGURAS

1.1 Passos básicos no PSA	7
3.1 Relação entre o índice de refração e a concentração	27
3.2 Relação entre valores preditos e observados	28
3.3 Esquema da Planta PSA	33
4.1 Valores observados versus valores preditos do modelo ajustado para o enriquecimento	52
4.2 Distribuição dos resíduos do modelo ajustado para o enriquecimento	52
4.3 Valores observados versus valores preditos do modelo ajustado para a recuperação	57
4.4 Distribuição dos resíduos do modelo ajustado para a recuperação	57
4.5 Valores observados versus valores preditos do modelo ajustado para a produtividade	62
4.6 Distribuição dos resíduos do modelo ajustado para a produtividade	62
4.7 Valores aleatórios do enriquecimento frente ao modelo do enriquecimento	64
4.8 Valores aleatórios da recuperação frente ao modelo da recuperação	64
4.9 Valores aleatórios da produtividade frente ao modelo da produtividade	64
5.1 Enriquecimento x $P_{Ads}$ x $C_0$ ; $t_{Ads}$ : 2 minutos	73
5.2 Enriquecimento x $P_{Ads}$ x $C_0$ ; $t_{Ads}$ : 6 minutos	73
5.3 Enriquecimento x $P_{Ads}$ x $C_0$ ; $t_{Ads}$ : 10 minutos	73
5.4 Enriquecimento x $t_{Ads}$ x $C_0$ ; $P_{Ads}$ : 2 bar	74
5.5 Enriquecimento x $t_{Ads}$ x $C_0$ ; $P_{Ads}$ : 6 bar	74
5.6 Enriquecimento x $t_{Ads}$ x $C_0$ ; $P_{Ads}$ : 10 bar	74
5.7 Enriquecimento x $P_{Ads}$ x $t_{Ads}$ ; $C_0$ : 70 %	75
5.8 Enriquecimento x $P_{Ads}$ x $t_{Ads}$ ; $C_0$ : 80 %	75
5.9 Enriquecimento x $P_{Ads}$ x $t_{Ads}$ ; $C_0$ : 90 %	75
5.10 Recuperação x $P_{Ads}$ x $C_0$ ; $t_{Ads}$ : 2 minutos	79
5.11 Recuperação x $P_{Ads}$ x $C_0$ ; $t_{Ads}$ : 6 minutos	79
5.12 Recuperação x $P_{Ads}$ x $C_0$ ; $t_{Ads}$ : 10 minutos	79
5.13 Recuperação x $C_0$ x $t_{Ads}$ ; $P_{Ads}$ : 2 bar	80
5.14 Recuperação x $C_0$ x $t_{Ads}$ ; $P_{Ads}$ : 6 bar	80

5.15	Recuperação x $C_0$ x $t_{Ads}$ ; $P_{Ads}$ : 10 bar	80
5.16	Recuperação x $P_{Ads}$ x $t_{Ads}$ ; $C_0$ : 70 %	81
5.17	Recuperação x $P_{Ads}$ x $t_{Ads}$ ; $C_0$ : 80 %	81
5.18	Recuperação x $P_{Ads}$ x $t_{Ads}$ ; $C_0$ : 90 %	81
5.19	Produtividade x $P_{Ads}$ x $C_0$ ; $t_{Ads}$ : 2 minutos	85
5.20	Produtividade x $P_{Ads}$ x $C_0$ ; $t_{Ads}$ : 6 minutos	85
5.21	Produtividade x $P_{Ads}$ x $C_0$ ; $t_{Ads}$ : 10 minutos	85
5.22	Produtividade x $t_{Ads}$ x $C_0$ ; $P_{Ads}$ : 2 bar	86
5.23	Produtividade x $t_{Ads}$ x $C_0$ ; $P_{Ads}$ : 6 bar	86
5.24	Produtividade x $t_{Ads}$ x $C_0$ ; $P_{Ads}$ : 10 bar	86
5.25	Produtividade x $t_{Ads}$ x $P_{Ads}$ ; $C_0$ : 70 %	87
5.26	Produtividade x $t_{Ads}$ x $P_{Ads}$ ; $C_0$ : 80 %	87
5.27	Produtividade x $t_{Ads}$ x $P_{Ads}$ ; $C_0$ : 90 %	87

## LISTA DE TABELAS

1.1 Composição química da zeólita 3A	3
3.1 Distribuição granulométrica das partículas adsorventes	21
3.2 Massa média das partículas adsorventes	22
3.3 Densidade aparente das partículas	22
3.4 Densidade real das partículas	23
3.5 Parâmetros físicos da zeólita 3A	24
3.6 Valores de porosidade do leito	25
3.7 Caracterização física do leito	26
3.8 Faixa de valores assumidos pelas variáveis	38
3.9 Valores numéricos e codificados das variáveis de processo	39
3.10 Matriz do planejamento fatorial a três níveis	40
4.1 Resultados obtidos para o enriquecimento da fase fluida	48
4.2 Coeficientes estimados da equação 3.13 referentes ao enriquecimento.	49
4.3 Coeficientes significativos estimados da equação 3.13 referentes ao enriquecimento	50
4.4 Análise de variância da equação 4.1 referente ao enriquecimento	51
4.5 Resultados obtidos para a recuperação	53
4.6 Coeficientes estimados da equação 3.13 referentes à recuperação	54
4.7 Coeficientes significativos estimados da equação 3.13 referentes à recuperação	55
4.8 Análise de variância da equação 4.2 referente à recuperação	56
4.9 Resultados obtidos para a produtividade	58
4.10 Coeficientes estimados da equação 3.13 referentes à produtividade	59
4.11 Coeficientes significativos estimados da equação 3.13 referentes à produtividade	60
4.12 Análise de variância da equação 4.3 referente a produtividade	61
4.13 Resultados aleatórios para as variáveis resposta	63
4.14 Valores das variáveis de processo na otimização individual das variáveis resposta	65
4.15 Valores das variáveis resposta otimizadas individualmente	66
4.16 Valores das variáveis de processo na otimização das variáveis resposta em pares	68

4.17	Valores das variáveis resposta otimizadas em pares	69
4.18	Valores das variáveis de processo na otimização das três variáveis resposta	69
4.19	Valores das três variáveis resposta otimizadas	70
A1	Valores experimentais das massas de alimentação e de fluido enriquecido do sistema	101

## NOMENCLATURA

- C – Concentração mássica em etanol na fase fluida na curva de calibração, ( $\% \text{ g.g}^{-1}$ );
- $C_d$  – Concentração mássica em etanol das amostras diluídas dos experimentos, ( $\% \text{ g.g}^{-1}$ );
- $C_f$  – Concentração mássica em etanol das amostras obtidas nos experimentos, ( $\% \text{ g.g}^{-1}$ );
- $C_0$  – Concentração mássica em etanol na alimentação do leito adsorvente, ( $\% \text{ g.g}^{-1}$ );
- $d_k$  – Valor da desejabilidade individual da variável resposta genérica “k”;
- $d_R$  – Valor da desejabilidade individual da variável resposta recuperação;
- $d_P$  – Valor da desejabilidade individual da variável resposta produtividade;
- $d_{Mp}$  – Diâmetro médio da partícula adsorvente, (mm);
- $d_E$  – Valor da desejabilidade individual da variável resposta enriquecimento;
- D – Valor da desejabilidade global de um sistema de variáveis resposta, em particular;
- $D_{EP}$  – Valor da desejabilidade global para o enriquecimento e a produtividade;
- $D_{ER}$  – Valor da desejabilidade global para o enriquecimento e a recuperação;
- $D_{ERP}$  – Valor da desejabilidade global para o enriquecimento, a recuperação e a produtividade;
- $D_{RP}$  – Valor da desejabilidade global para a recuperação e a produtividade;
- E – Enriquecimento da fase fluida, ( $\% \text{ g.g}^{-1}$ );
- F – Valor do teste estatístico F;
- $F_c$  – Valor calculado do teste estatístico F;
- $F_t$  – Valor tabelado do teste estatístico F;
- $H_L$  – Altura do leito adsorvente, (cm);
- IR – Índice de Refração;
- $M_{Ads}$  – Massa de adsorvente no leito adsorvente, (g);
- $M_d$  – Massa das amostras diluídas obtidas nos experimentos, (g);
- $M_f$  – Massa das amostras obtidas nos experimentos, (g);
- $M_{Mp}$  – Massa média da partícula adsorvente, (g);
- $M_0$  – Massa de fluido na alimentação do leito adsorvente, (g);
- $M_1^0$  – Massa de água equivalente ao volume do picnômetro vazio, (g);
- $M_S$  – Massa de adsorvente ativado posta no picnômetro, (g);
- $M_1^f$  – Massa de água posta no picnômetro após a massa de adsorvente, (g);

$P$  – Produtividade do processo, ( $\text{g} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ );  
 $R$  – Recuperação de etanol, ( $\% \text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$ );  
 $R^2$  – Valor do coeficiente de correlação múltipla ao quadrado;  
 $s$  – Parâmetro assumido pelo experimentado, na equação 3.22;  
 $SQE$  – Soma dos quadrados dos desvios;  
 $SQR$  – Soma dos quadrados devido à regressão;  
 $SQT$  – Soma dos quadrados total;  
 $t$  – Estatística t de Student;  
 $t$  - Parâmetro assumido pelo experimentado, na equação 3.22;  
 $t_{\text{Ads}}$  – Tempo de permanência do fluido no leito adsorvente, (min);  
 $V_L$  – Volume do leito adsorvente, ( $\text{cm}^3$ );  
 $x_i$  – valor da variável de processo genérica i na forma codificada;  
 $x_i, x_j, x_l$  – valor das variáveis de processo genéricas codificadas “i”, “j” e “l”;  
 $X_i$  – valor original assumido no experimento da variável de processo genérica i (não codificado);  
 $X_i(0), X_i(1)$  – valores médio e máximo originais da variável de processo genérica i correspondendo aos valores codificados 0 e 1, respectivamente;  
 $Y_k$  – valor predito pela equação 3.13, da variável resposta genérica “k”;  
 $Y_k^{\text{Des}}$  – Valor desejado da variável resposta genérica “k”;  
 $Y_k^{\text{Exp}}$  – Valor experimental da variável genérica “k”;  
 $Y_k^{\text{Max}}$  – Valor máximo aceitável que a variável resposta genérica “k” pode aceitar;  
 $Y_k^{\text{Med}}$  – Valor médio da variável genérica “k”;  
 $Y_k^{\text{Min}}$  – Valor mínimo aceitável que a variável resposta genérica “k” pode aceitar;  
 $Y_E^{\text{Mod}}$  – Valor predito pelo modelo ajustado, para o enriquecimento, ( $\% \text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$ );  
 $Y_k^{\text{Mod}}$  – Valor predito pelo modelo ajustado, para o i-ésimo ponto experimental;  
 $Y_P^{\text{Mod}}$  – Valor predito pelo modelo ajustado, para a produtividade, ( $\text{g} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ );  
 $Y_R^{\text{Mod}}$  – Valor predito pelo modelo ajustado, para a recuperação, ( $\% \text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$ );

### **Letras Gregas**

$\beta_0$  - valor do parâmetro constante

$\beta_i$  - valor dos coeficientes lineares

$\beta_{ii}$  - valor dos coeficientes binários puros

$\beta_{ij}$  - valor dos coeficientes binários de interação

$\beta_{ijj}$  - valor dos coeficientes ternários de interação

$\beta_{ijjj}$  - valor do coeficiente quádruplos de interação

$\epsilon_k$  - valor do erro aleatório do modelo da variável resposta “k”;

$\epsilon_L$  - Porosidade do leito adsorvente;

$\epsilon_P$  - Porosidade do adsorvente;

$\rho_a$  - Densidade da água na temperatura ambiente, ( $\text{g.cm}^{-3}$ );

$\rho_{Ap}$  - Densidade aparente do adsorvente, ( $\text{g.cm}^{-3}$ );

$\rho_L$  - Densidade de empacotamento do leito adsorvente, ( $\text{g.cm}^{-3}$ );

$\rho_R$  - Densidade real do adsorvente, ( $\text{g.cm}^{-3}$ );

$\phi_L$  - Diâmetro interno do leito adsorvente, (cm);



## SUMÁRIO

CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO	1
1.1 Adsorção	1
1.2 Zeólita 3A	2
1.3 Processos Cíclicos de Adsorção	3
1.3.1 Regeneração por Temperatura	4
1.3.2 Regeneração por Pressão	4
1.3.3 Regeneração por Arraste com Purga de Gás	5
1.3.4 Regeneração por Deslocamento Químico	5
1.4 Processo PSA de Adsorção	6
1.5 Motivação à Pesquisa e Objetivos	9
CAPÍTULO 2 – REVISÃO DA LITERATURA	12
2.1 Adsorventes Hidrofílicos na Separação Etanol-Água	12
2.2 Adsorventes Hidrofóbicos na Separação Etanol-Água	15
2.3 Processo PSA na Separação Etanol-Água	18
CAPÍTULO 3 – MATERIAIS E MÉTODOS	20
3.1 Caracterização Física do Adsorvente	20
3.1.1 Determinação do Diâmetro Médio das Partículas	20
3.1.2 Determinação da Massa Média das Partículas	21
3.1.3 Cálculo da Densidade Aparente	22
3.1.4 Cálculo da Densidade Real	22
3.1.5 Cálculo da porosidade das partículas	23
3.2 Caracterização Física do Leito Adsorvente	24
3.2.1 Determinação da Porosidade do Leito	24
3.2.2 Determinação da Densidade de Empacotamento do Leito	25
3.3 Preparação e Dosagem da Fase Fluida	26
3.3.1 Método da Refratometria	26
3.4 Montagem e Operação da Planta PSA	29

3.4.1	Sistema de Alimentação	29
3.4.2	Corpo Central	30
3.4.3	Sistema de Coleta	31
3.4.4	Planta PSA, Teses Preliminares e Procedimento Experimental	32
3.4.4.1	Esquematização da Planta PSA	33
3.4.4.2	Testes Preliminares de Operação	34
3.4.4.3	Procedimento Experimental	34
3.5	Planejamento dos Experimentos PSA	37
3.5.1	Planejamento Fatorial a Três Níveis	39
3.5.2	Testes de Avaliação Estatística	41
3.6	Otimização das Variáveis	43
3.6.1	Otimização Individual das Variáveis Resposta	44
3.6.2	Otimização Simultânea das Variáveis Resposta	44
3.6.2.1	Método de Otimização MultiResposta	44
CAPÍTULO 4 – APRESENTAÇÃO DOS RESULTADOS		47
4.1	Enriquecimento da Fase Fluida	47
4.1.1	Resultados Obtidos	47
4.1.2	Ajuste do Modelo de Enriquecimento da Fase Fluida	48
4.2	Recuperação do Etanol	52
4.2.1	Resultados Obtidos	53
4.2.2	Ajuste do Modelo de Recuperação de Etanol	54
4.3	Produtividade do Processo	57
4.3.1	Resultados Obtidos	58
4.3.2	Ajuste do Modelo de Produtividade do Processo	59
4.4	Adequabilidade dos Modelos	62
4.5	Otimização das Variáveis Resposta	65
4.5.1	Otimização Individual das Variáveis Resposta	65
4.5.2	Otimização Simultânea das Variáveis Resposta	66
4.5.2.1	Otimização Simultânea das Variáveis Resposta em Pares	67
4.5.2.2	Otimização Simultânea das Três Variáveis Resposta	69
CAPÍTULO 5 – ANÁLISE E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS		71

1.3	Análise e Discussão dos Resultados para a Variável Resposta	
	Enriquecimento	71
1.4	Superfícies Resposta para o Enriquecimento	72
1.5	Análise das Superfícies Resposta do Enriquecimento	76
	5.1.2.1 Influência do Tempo de Adsorção sobre o Enriquecimento	76
	5.1.2.2 Influência da Pressão de Adsorção sobre o Enriquecimento	76
	5.1.2.3 Influência da Concentração Inicial sobre o Enriquecimento	77
1.6	Análise e Discussão dos Resultados para a Variável Resposta	
	Recuperação	77
	5.2.1 Superfícies Resposta para a Recuperação	78
	5.2.2 Análise das Superfícies Resposta da Recuperação	82
	5.2.2.1 Influência do Tempo de Adsorção sobre a Recuperação	82
	5.2.2.2 Influência da Pressão de Adsorção sobre a Recuperação	82
	5.2.2.3 Influência da Concentração Inicial sobre a Recuperação	83
1.7	Análise e Discussão dos Resultados para a Variável Resposta	
	Produtividade	83
	5.3.1 Superfícies Resposta para a Produtividade	84
	5.3.2 Análise das Superfícies Resposta da Produtividade	88
	5.3.2.1 Influência do Tempo de Adsorção sobre a Produtividade	88
	5.3.2.2 Influência da Pressão de Adsorção sobre a Produtividade	88
	5.3.2.3 Influência da Concentração Inicial sobre a Produtividade	89
1.8	Otimização das Variáveis Resposta	89
	<b>CAPÍTULO 6 – CONCLUSÕES E SUGESTÕES</b>	<b>91</b>
	6.1 Conclusões	91
	6.2 Sugestões para Futuros Trabalhos	92
	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b>	<b>94</b>
	<b>APÊNDICES</b>	<b>96</b>

# CAPÍTULO 1

## INTRODUÇÃO

Neste capítulo serão apresentados os conceitos básicos sobre o fenômeno da adsorção, bem como as características do adsorvente empregado neste trabalho, zeólita 3A. Serão enfocados os princípios e os empregos dos processos cíclicos de adsorção, dando ênfase especial ao processo PSA (*Pressure Swing Adsorption*), de uma forma mais geral. Por fim, será justificada a realização deste trabalho através de uma motivação à pesquisa e a apresentação dos objetivos a que o trabalho se propõe.

### 1.1 Adsorção

A adsorção tem se mostrado uma alternativa geralmente empregada na separação de componentes químicos de uma mistura fluida, quando os métodos clássicos apresentam-se inadequados ou inviáveis economicamente. Este fenômeno caracteriza-se pela existência de uma fase sólida, denominada adsorvente e de uma fase fluida, denominada adsorvivo. Não existe qualquer miscibilidade entre estas fases, apesar de existir na interface das mesmas uma região de atração entre o adsorvente e algumas espécies químicas existentes na fase fluida, denominadas adsorbato, existindo assim uma força motriz de deslocamento destas espécies químicas do seio da fase fluida em direção a interface, na qual são alocadas espontaneamente.

A adsorção verifica-se ser, na maioria dos casos, um processo exotérmico, desenvolvendo-se até o equilíbrio dinâmico ser atingido, obtendo-se a saturação da interface sólido-fluido e a uniformidade da concentração na fase fluida. Entre outros fatores, melhor será a adsorção, quanto maior for a afinidade entre o adsorvente e o adsorbato.

A regeneração da fase sólida implica na alteração do estado de equilíbrio obtido na etapa de adsorção, esta nova etapa é denominada de dessorção, a qual se dará através de uma ação externa ao sistema, podendo ser de natureza mecânica, térmica ou química, o que na maior parte dos casos caracteriza os processos de adsorção.

No que concerne a interação entre as fases sólida e fluida, a adsorção é comumente classificada em fisissorção e quimissorção. A primeira consiste na adsorção física, ocorrendo unicamente devido a forças de natureza física entre adsorvente e adsorbato, usualmente denominadas de “forças de van der Waals”, por serem de intensidade fraca ou moderada, caracterizando o fenômeno geralmente como reversível. A segunda consiste na adsorção química, ocorrendo através de forças bem maiores que as da fisissorção, havendo liberação de calor com valores semelhantes aos existentes em reações químicas, normalmente necessitando de uma certa energia de ativação e sendo freqüentemente um processo irreversível. A adsorção física é essencialmente empregada nos processos de separação de componentes de misturas, enquanto que a adsorção química possui uma importância primordial no estudo de catálise heterogênea.

## 1.2 Zeólita 3A

Como citadas por RUTHVEN [21], as zeólitas são alumino-silicatos cristalinos porosos, cuja estrutura consiste na união de tetraedros de  $\text{SiO}_4$  e  $\text{AlO}_4$ , dispostos juntos em vários arranjos através de átomos de oxigênio compartilhados, formando um esqueleto cristalino aberto, contendo poros internos com dimensões moleculares bem definidas, os quais retêm moléculas que possam penetrá-los.

A partir do momento em que a estrutura microporosa é determinada através do esqueleto cristalino, esta é precisamente uniforme sem nenhuma distribuição de poros ao longo do mesmo. Esta é a principal característica que distingue as zeólitas dos demais adsorventes microporosos.

A razão Si / Al nas zeólitas é bastante variada, apesar de não haver nenhum limites superior ou inferior, fato este que pode ser verificado através da preparação de sílicas com estruturas análogas as das zeólitas. As propriedades adsorptivas apresentam uma transição sistemática a partir de peneiras ricas em alumínio, as quais possuem grande afinidade por água e outras moléculas polares, até as sílicas microporosas que são hidrofóbicas, adsorvendo preferencialmente moléculas apolares.

A estrutura da zeólita, citada por CARMO [4], é composta basicamente por dois tipos de poliedros, sendo um deles arranjado em cubos simples  $\text{C}_4\text{-C}_4$ , formados pela união de dois anéis de quatro tetraedros, e o outro estruturado em um

octaedro truncado, formado pela combinação de 24 tetraedros, mais conhecido como cavidade  $\beta$ , ou sodalita. Esta estrutura da zeólita A é gerada através do arranjo de quatro cavidades sodalita e por quatro de suas faces quadradas, com anéis duplos de quatro tetraedros. Este arranjo produz um poliedro que envolve uma grande cavidade interna de diâmetro aproximadamente igual a 11,4 Å e conhecida como super cavidade  $\alpha$ , a qual se tem acesso por meio de uma abertura de oito átomos de oxigênio de diâmetro igual a 3 Å, caracterizando assim a zeólita 3A. CARMO [4] caracterizou quimicamente a zeólita empregada em seu trabalho, a qual também foi utilizada para a execução deste. Esta caracterização está apresentada na Tabela 1.1.

TABELA 1.1 – Composição química da zeólita 3A

Compostos Químicos	Composição Percentual (%g.g <sup>-1</sup> )
SiO <sub>2</sub>	32,40
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	30,70
K <sub>2</sub> O	8,90
Na <sub>2</sub> O	5,60
MgO	2,30
CaO	0,71

FONTE: CARMO [4 ]

A peneira 3A é largamente empregada na secagem de hidrocarbonetos, tais como olefinas, e na desidratação de compostos orgânicos, como o etanol. Este fato ocorre devido ao pequeno tamanho de poro, o qual impede a penetração de moléculas maiores, servindo inclusive na prevenção de possíveis reações.

### 1.3 Processos Cíclicos de Adsorção

Os processos cíclicos de adsorção, que utilizam leitos fixos preenchidos com adsorventes peletizados, são convenientemente classificados em quatro tipos: regeneração por temperatura ou *Thermal Swing Adsorption* (TSA), regeneração por pressão ou *Pressure Swing Adsorption* (PSA), regeneração por arraste com purga de gás ou *Purge Gas Stripping* e regeneração por deslocamento químico ou *Displacement Desorption*.

Estes tipos de processos cíclicos diferem principalmente, no modo de regeneração do adsorvente, que é a etapa mais ineficiente de todo o processo. Estes processos são descritos a seguir através de RUTHVEN [21].

### **1.3.1 Regeneração por Temperatura**

Neste processo, também denominado *Thermal Swing Adsorption* (TSA), o ciclo opera entre duas temperaturas diferentes. A etapa de adsorção que opera em baixas temperaturas e a etapa de dessorção que opera em altas temperaturas, ou seja, o ciclo opera entre duas isotermas diferentes. A quantidade acumulada no leito, em cada ciclo, é calculada pela diferença entre a quantidade adsorvida, na temperatura mais baixa, e a quantidade dessorvida, na temperatura mais alta. O calor transferido ao leito, na etapa de dessorção, pode ser feito direta ou indiretamente. No caso da transferência direta de calor, fluidos quentes em contato direto com as partículas sólidas, passam através do leito adsorvente e o adsorbato é simultaneamente eliminado. No caso da transferência indireta de calor, o fluido de aquecimento não está em contato direto com o sólido, sendo o aquecimento das partículas feito indiretamente através de serpentinas térmicas ou resistências elétricas.

Este processo de adsorção é ideal para espécies fortemente adsorvidas, sendo o dessorbato recuperado em alta concentração, podendo ser utilizado para gases e líquidos. Este método, porém, possui algumas desvantagens, tais como envelhecimento precoce do adsorvente e ineficiência energética, além de não ser adequado para ciclos rápidos, pois neste caso o adsorvente não estará sendo utilizado com sua máxima capacidade, e em sistemas líquidos o alto calor latente do líquido intersticial deve ser acrescentado.

### **1.3.2 Regeneração por Pressão**

O processo denominado *Pressuring Swing Adsorption* (PSA) é largamente usado em processos de separação de gases. Encontra-se em uma grande gama de operações industriais, tais como recuperação e purificação de hidrogênio,

separação de oxigênio do ar, separação de isoparafinas e uma grande variedade de operações de secagem.

Este processo opera entre duas pressões diferentes, a pressão de adsorção e de dessorção, sendo sempre a pressão de adsorção maior do que a pressão de dessorção. A quantidade acumulada no leito, em cada ciclo, é calculada pela diferença entre a quantidade adsorvida, na pressão mais alta, e a quantidade dessorvida, na pressão mais baixa. A grande vantagem deste tipo de processo em relação ao TSA é a não utilização de etapas de aquecimento e resfriamento, podendo-se operar com ciclos mais rápidos, reduzindo-se o tamanho do leito adsorvente, além de ser bom para espécies fracamente adsorvidas requeridas em alta pureza. As principais desvantagens deste processo estão na necessidade da utilização de pressões muito baixas na etapa de dessorção, na energia mecânica utilizada no processo, a qual é geralmente mais cara que a energia térmica, e no dessorbato recuperado para espécies fortemente adsorvidas, o mesmo pode ter uma baixa pureza. Este processo está descrito com mais detalhes no item 1.4.

### **1.3.3 Regeneração por Arraste com Purga de Gás**

Neste ciclo, utiliza-se um gás de arraste inerte na etapa de dessorção, com a finalidade de purgar o leito, eliminando-se o adsorbato que é carregado juntamente com este gás, mantendo-se a temperatura e a pressão constantes. É um método aplicável somente para espécies muito fracamente adsorvidas e normalmente requer um grande volume de gás para deslocá-las. Além disso, o dessorbato está normalmente presente apenas em baixas concentrações na purga com gás, com isso o método não seria normalmente utilizado quando o dessorbato deve ser recuperado.

### **1.3.4 Regeneração por Deslocamento Químico**

Neste processo, purga-se a coluna com uma espécie competitiva à espécie adsorvida, deslocando-a e sendo, em seu lugar, preferencialmente adsorvida, mantendo-se a temperatura e a pressão constantes. Este processo é bom para espécies fortemente adsorvidas, evitando-se o risco de craqueamento durante a regeneração e o



envelhecimento térmico do adsorvente. A principal desvantagem é a necessidade de separação e recuperação dos produtos, sendo a escolha do dessorvente o ponto crucial de todo o processo. Este método pode ser aplicado tanto para sistemas gasosos como para líquidos.

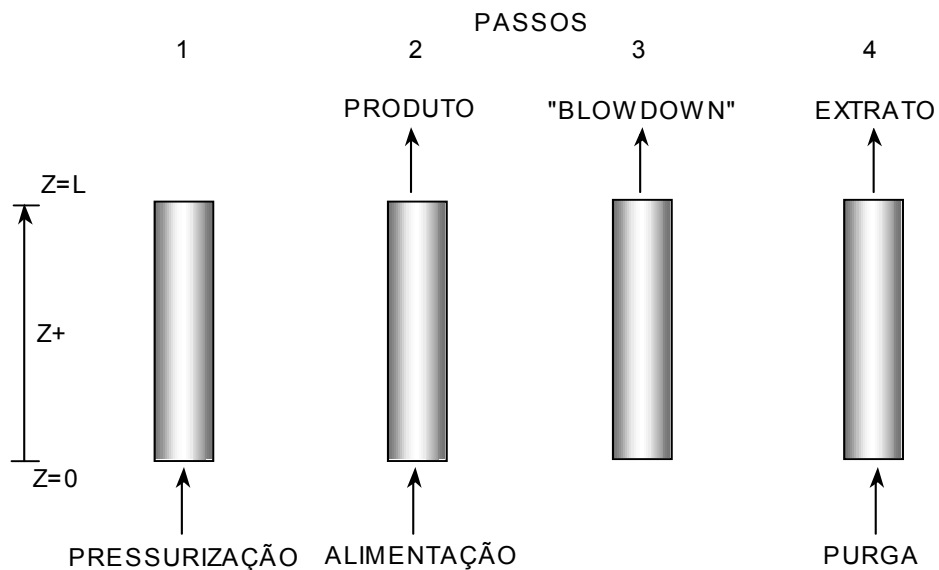
#### **1.4 Processo PSA de Adsorção**

O processo PSA de adsorção foi desenvolvido a partir do ano de 1960, como uma alternativa aos processos de adsorção do tipo TSA. Geralmente, neste processo, a mistura gasosa é separada em duas correntes principais, sendo que a corrente que contém o componente mais fortemente adsorvido é chamada de purga, enquanto que a outra corrente é chamada de produto, a qual contém o componente menos adsorvido. A separação dos componentes da mistura é favorecida quando a composição ou a porção de gás adsorvido pelo sólido varia com a pressão.

A separação da mistura gasosa no PSA é geralmente realizada tanto pela adsorção seletiva (separação de equilíbrio), como pela diferença nas taxas de difusão dos componentes através das partículas adsorventes (separação cinética), e também pelo efeito de peneira molecular, onde um ou mais componentes da mistura são excluídos, devido à estrutura peculiar do adsorvente empregado.

O processo PSA é relativamente simples de operar, quando os tempos de ciclo, as vazões de alimentação, as composições da fase fluida e as faixas de pressão são fixados e quando o adsorvente opera com sua máxima capacidade. A performance do processo, entretanto, pode ser prejudicada quando a capacidade do adsorvente diminui na própria operação ou quando as condições ambientes variam significativamente. Em tais casos, deve-se empregar instrumentos sofisticados de controle da composição da fase fluida, para sincronizar os passos de cada ciclo, mantendo-se a pureza do produto.

O mais importante parâmetro operacional em um processo PSA é a pressão. Um típico processo cíclico PSA é mostrado na Figura 1.1, sendo dividido em quatro passos básicos: a pressurização, quando o leito é inicialmente alimentado; a liberação do produto, quando o leito pressurizado e ainda sendo alimentado libera o produto desejado; a depressurização (blowdown), quando o leito é levado a pressão ambiente, e a purga, quando o leito é então regenerado para um novo ciclo.



FONTE: CARMO [4]

FIGURA 1.1 - Passos básicos no PSA

Segundo KENNEY & KIRKBY, citado por CARMO [4], na pressurização o gás de alimentação é comprimido dentro do leito fixo adsorvedor e os componentes adsorvidos são retidos pelo sólido, formando um gás livre de adsorbato, que se acumula no final do leito momentaneamente fechado. Na etapa de liberação do produto, o leito é aberto liberando-se o gás rico no componente não adsorvido, mantendo-se uma alimentação contínua. Nesta etapa três regiões distintas são formadas no leito: próximo à entrada do leito, a composição do gás é igual à composição da alimentação, pois o adsorvente, nesta região, está saturado de adsorbato; próximo à saída do leito existe gás livre de adsorbato, sendo, portanto, uma região em que a composição do gás é igual à composição do produto; uma terceira região aparece entre estas duas comentadas, chamada de zona de transferência de massa ou frente de adsorção, onde naturalmente ocorre a adsorção e a composição da fase gasosa muda rapidamente com a posição axial.

Segundo RUTHVEN [21], purgas com fluxo reverso garantem que os componentes mais fortemente adsorvidos sejam retirados através da entrada do leito e não contaminem o produto refinado no próximo ciclo. É essencial que uma purga suficiente seja utilizada para que preencha completamente os espaços vazios dentro do leito, bem como desorver qualquer componente fortemente adsorvido da região de

saída do leito. A pureza do produto aumenta com o aumento do volume de purga, porém após certo ponto o ganho se torna inviável. Na prática o volume de purga, medido a baixa pressão, estaria geralmente entre uma e duas vezes o volume da corrente de alimentação, medido a pressão elevada.

Recentes processos que utilizam PSA são desenvolvidos para produzir múltiplos produtos gasosos de elevada pureza e recuperação, a partir da alimentação gasosa binária ou multicomponente. Este processo também é designado para alterar a composição da mistura gasosa de entrada. Os adsorventes comerciais usados neste processo são geralmente os carvões ativos, as zeólitas, as sílicas e aluminas-gel, dentre outros. Muitos destes adsorventes são energeticamente heterogêneos, isto faz priorizar o projeto destes processos, bem como a performance dos processos experimentais de dados.

A difusão do processo PSA tem aumentado devido à introdução de um largo espectro de adsorventes comerciais com diferentes estruturas de poros, polaridades de superfícies e características adsorptivas, tais como capacidade, cinética, seletividade, calores de adsorção, dentre outras. Até 1990 como indica SIRCAR [22], os países que mais amplamente publicaram sobre este processo são os Estados Unidos, o Japão e a Alemanha; assim como são os que detêm o maior número de patentes, juntamente com o Reino Unido.

Esquemas complexos do PSA estão sendo projetados para produzir múltiplos compostos gasosos com alta pureza e recuperação, assim como para produzir misturas gasosas contendo componentes não presentes na mistura inicial, e ajustar a composição da mistura gasosa de entrada para um valor desejado por remoção parcial de alguns de seus componentes.

Numerosas aplicações comerciais desta tecnologia têm sido sucessivamente empregadas pelo mundo, dentre elas podemos citar a secagem de gases; o fracionamento do ar; a separação do dióxido de carbono do metano; a produção de hidrogênio, óxidos de carbono e amônia sintética; a purificação de hidrogênio; a separação de n-parafinas a partir de olefinas; a recuperação de vapores de solventes e a separações de isótopos gasosos no reprocessamento da indústria nuclear.

Apesar do crescimento nas aplicações práticas desta tecnologia, para o projeto e a otimização de um sistema PSA, ainda é necessário um grande esforço

experimental. O projeto de um sistema PSA prático que possa garantir as especificações comerciais sem o uso do suporte de dados a partir de um processo de escala piloto ou de bancada ainda não é possível devido a muito destes processos serem bastante complexos, envolvendo um número de etapas seqüenciais de ciclos, as quais interagem de uma forma não estacionária.

Desta forma modelos matemáticos rigorosos formulados para descrever cada etapa do processo são geralmente caros e consomem grande tempo para resolução de cada etapa com a acuidade e a confiabilidade necessária para o projeto industrial. Sendo de grande necessidade também um entendimento fundamental das interações termodinâmicas e cinéticas multicomponentes gás-sólido que governam a performance do processo PSA, o qual é muito limitado devido a sua complexidade, na qual a descrição detalhada destas interações deve estar disponível, antes do modelo do processo ser resolvido.

Desta forma uma prática comum é o desenvolvimento de modelos simplificados e específicos para os processos PSA de interesse, e o uso de descrições simples das interações gás-sólido para o sistema em questão, com o objetivo de avaliar aproximadamente os efeitos das variáveis de projeto na performance do processo e finalmente obter um projeto otimizado consistente. Estes modelos têm frequentemente demonstrado ser bastante utilizáveis para o processo de otimização e na formulação de novas idéias.

### **1.5 Motivação à Pesquisa e Objetivos**

A produção de etanol anidro é atualmente uma reserva energética estratégica para o país, tanto na utilização como aditivo da gasolina como no próprio uso como combustível alternativo ao petróleo, por poder ser obtido a partir de fontes naturais renováveis, as quais existem em abundância no território nacional.

Os processos convencionais de recuperação do etanol, acima de sua composição azeotrópica são efetuados normalmente por destilação azeotrópica ou extrativa, porém o elevado custo energético de tais processos estimula o estudo de métodos de separação mais eficazes e mais econômicos. Processos não convencionais,

tais como extração líquido-líquido, adsorção seletiva e utilização de membranas, apresentam-se como alternativas viáveis na separação da mistura etanol-água.

Como visto na literatura, a adsorção seletiva utilizando-se zeólita 3A, tem se confirmado bastante promissora, devido a sua grande seletividade e capacidade, bem como seu caráter hidrofílico, atraindo preferencialmente as moléculas polares, tais como a água. Em relação ao processo de adsorção, há um recente interesse na utilização de processos que envolvam a adsorção cíclica com dois níveis de pressão, denominados de PSA. Desta forma, existe a necessidade de estudos de processos de adsorção para o sistema etanol-água que minimizem os custos de sua produção, pois qualquer redução de energia gasta no processo global de obtenção de tal produto, representaria uma grande economia de divisas. A utilização do processo PSA para tal fim, a qual é promissora do ponto de vista energético frente a outros sistemas, parece ser uma alternativa bastante viável. Raciocinando desta maneira, estes estudos possuem uma aplicação prática imediata em usinas de produção de álcool, sendo os mesmos de natureza emergencial e pouco explorados.

Para o desenvolvimento desta pesquisa, alguns objetivos centrais foram seguidos, procurando-se desenvolver algumas etapas lógicas que envolvem um processo de adsorção, como método de separação física dos componentes de uma mistura. Estes objetivos estão enumerados a seguir:

- I. Fazer um estudo do adsorvente hidrofílico zeólita 3A, caracterizando-a fisicamente através da determinação do diâmetro médio das partículas, da massa média das partículas, da densidade real, da densidade aparente e da porosidade;
- II. Caracterizar o leito adsorvente, através da determinação da sua porosidade e densidade de empacotamento;
- III. Utilizar o método do Índice de Refração para a análise da fase fluida, construindo-se uma curva de calibração, base para os experimentos realizados;
- IV. Realizar a separação etanol-água sobre zeólita 3A, através do processo PSA para a recuperação do etanol concentrado, a partir de soluções aquosas de etanol com concentrações bem definidas entre 70 e 90%;
- V. Utilizar a técnica do planejamento fatorial dos experimentos, interpretando os resultados segundo superfícies resposta e equações polinomiais de ajuste;

VI . Estudar a influência das variáveis de processo Pressões de Adsorção, Tempo de Residência e Concentração de Alimentação, nas variáveis resposta Enriquecimento, Porcentagem de Recuperação e Produtividade;

VII . Determinação de modelos empíricos que representem o processo, bem como a realização de testes de avaliação estatística para as adequações destes, e

VIII . Determinação das combinações das variáveis de processo para obtenção das condições ótimas das variáveis resposta individualmente, assim como para a otimização simultânea das variáveis resposta em conjunto, utilizando-se a técnica de otimização multiresposta.

A fim de se obter um embasamento teórico para a realização deste trabalho, apresenta-se a seguir uma revisão da literatura enfocando três pontos: a separação etanol-água com a utilização de adsorventes hidrofílicos e hidrofóbicos e os processos PSA empregados nesta separação.

## CAPÍTULO 2

### REVISÃO DA LITERATURA

Neste capítulo é exposto o progresso realizado sobre a separação etanol-água com a utilização de processos adsorptivos, a partir dos principais trabalhos realizados neste contexto, sendo enfocados seus fundamentos e resultados. Em seqüência, a revisão da literatura foi dividida em três frentes diferentes. Em uma primeira frente foram mostrados os trabalhos relacionados à captação da água a partir da utilização de adsorventes hidrofílicos, que atuavam por efeito de peneira molecular, tendo como objetivo a purificação do álcool, já com elevadas concentrações. Em uma segunda frente foram analisados os trabalhos que utilizaram adsorventes hidrofóbicos com o objetivo de reter o álcool, em soluções de baixa concentração, para em seguida o dessorver, obtendo-o assim com elevada pureza. Por fim, em uma terceira frente comentou-se a respeito dos trabalhos publicados que fizeram uso do processo de adsorção PSA como meio de separação da mistura álcool-água.

#### **2.1 Adsorventes Hidrofílicos na Separação Etanol-Água**

A partir da década de 70, houve um aumento sensível no número de trabalhos que tratavam da questão da separação etanol-água produzido via fermentativa. Um dos primeiros trabalhos a se destacar nesta linha de pesquisa refere-se ao estudo de um ciclo TSA de adsorção da água frente ao etanol em fase vapor, utilizando-se peneiras moleculares, realizado por GARG & AUSIKAITIS [12], em que otimizaram o custo do ciclo. Onde pelo acompanhamento da onda térmica gerada pelo processo exotérmico de adsorção na primeira etapa, esta energia armazenada na coluna foi então utilizada na etapa posterior de regeneração do adsorvente, fazendo com que esta última requeresse assim menor energia, sendo constatado um melhoramento de 70% no uso do gás de regeneração nos tempos de “breakthrough” (ruptura) da água para os ciclos subseqüentes. Por fim fizeram uma comparação entre este processo e o processo convencional de destilação, onde concluíram que a adsorção requer menor gasto

energético e menor investimento de capital, existindo ainda vantagens adicionais como maior facilidade operacional, flexibilidade da planta e a não utilização de materiais tóxicos, como o benzeno.

Em um segundo trabalho, BURFIELD et al. [3] estudaram a remoção de água de uma corrente gasosa de etanol que passava por uma coluna recheada de partículas de zeólita 3A. A concentração do efluente era monitorada por um higrômetro e as curvas de “breakthrough” obtidas apontaram para um desempenho razoável da coluna. Etanol a 95% foi concentrado a 99,7% (em volume) com a ruptura ocorrendo no momento em que a adsorção de água por parte da zeólita excedia em 10% o seu peso.

Estudando o sistema etanol-água em fase líquida, TEO & RUTHVEN [25] realizaram ensaios termodinâmicos estáticos e estudos cinéticos em batelada para uma coluna adsorvedora. Foi obtida uma isoterma de adsorção do tipo retangular, bem como curvas de taxa de captação e “breakthrough”. Com estes dados experimentais foi possível ajustar a cinética do fenômeno a um modelo matemático, o qual apresentou uma difusão intraparticular como resistência à transferência de massa predominante, com alguma contribuição da resistência de filme de fluido externo. Os autores se detiveram na região de alta concentração alcoólica (1,3% a 7,3% em peso de água), trabalhando a temperatura ambiente. Analisaram, ainda, a influência do tamanho da partícula adsorvente e da velocidade relativa sólido-fluido sobre a taxa de adsorção.

Um outro estudo experimental foi publicado por CARTÓN et al. [6], onde analisaram as curvas de “breakthrough” para a adsorção, em fase vapor, da água em uma mistura azeotrópica, que passava numa coluna recheada de partículas zeolíticas do tipo 3A, sob condições controladas de temperatura. Um modelo matemático baseado em termos de uma força motriz e equilíbrio linear ajustou os dados experimentais. A performance da coluna foi testada para a fase líquida e concluiu-se que a capacidade de tratamento (volume de etanol anidro obtido por unidade de massa de adsorvente) foi bem inferior em relação àquela em fase vapor, especialmente a altas vazões. Também foi constatado que as curvas “breakthrough” foram mais favoráveis para a obtenção do etanol anidro na fase vapor, devido ao aumento gradual da composição na saída da coluna, quando operado em fase líquida, em contraste com o abrupto aumento da composição que ocorreu na fase vapor. Outro fator importante levantado foi que houve



retenção de fluido na peneira molecular, acarretando no crescimento do tempo de operação e no consumo de energia, em fase líquida.

Posteriormente, BEN-SHEBIL [2] estudou os perfis de temperatura num processo de adsorção etanol-água, em fase líquida com leito fixo a uma temperatura inicial de 24°C, utilizando-se zeólita 3A como adsorvente. Concluiu que devido ao caráter exotérmico da adsorção, o processo produz uma onda térmica que sai do leito no mesmo instante em que o “breakthrough” da curva da água começa a ocorrer. Este aumento de temperatura no final do leito foi diretamente proporcional à concentração de água da alimentação. Além deste estudo, foram feitos experimentos separados em banho finito de líquido, obtendo-se os dados termodinâmicos fundamentais, construindo a partir daí as isotermas de adsorção para o sistema etanol-água sobre zeólita 3A, em fase líquida.

A recuperação do etanol por adsorção, a partir de vapores aquosos com concentração em torno da azeotrópica, também foi estudada por SOWERBY & CRITTENDEN [23], utilizando leitos recheados com vários tipos de peneiras moleculares do tipo A. Encontraram que para mesmas condições de adsorção e dessorção, a zeólita 4A é superior à 3A, por obter maiores capacidades, menores zonas de transferência de massa e maiores taxas de adsorção. Concentrações muito baixas de água (< 0,05 % em peso de água) foram encontradas, devido a temperatura inicial e concentração na alimentação do leito não serem tão grandes. As zeólitas 5A e 10A não foram adequadas para esta separação devido ao aumento de temperatura causar a adsorção da água e do etanol, que reagem entre si provocando a formação de produtos indesejáveis.

HASSABALLAH & HILLS [14] analisaram a influência das variáveis tamanho de partícula, concentração de alimentação e vazões no processo de adsorção de água de uma mistura etanol-água em fase vapor, sobre adsorventes amiláceos. Os experimentos foram desenvolvidos em escala laboratorial, utilizando uma coluna de leito fixo preenchida com 3,3 kg de amido de milho. Foram investigadas também, as condições de regeneração do leito sobre a qualidade do produto final e os tempos de “breakthrough”. Concluíram que uma concentração de 85% em peso de etanol na alimentação produzia um melhor produto, sendo a concentração final obtida em torno de 99,8% em peso de etanol.

AZEVEDO [1] levantou dados termodinâmicos e cinéticos fundamentais para a adsorção etanol-água, em fase líquida, sobre zeólita 3A comercial. Estudou as isotermas de adsorção através do método estático, observando a influência da temperatura sobre a capacidade de adsorção. Estudou ainda, a cinética do processo através do clássico experimento do banho finito de líquido, determinando as taxas de adsorção para as várias temperaturas, diâmetros médios de partículas e velocidades intersticiais. Concluiu que a capacidade de adsorção decresce com o aumento de temperatura e que as variáveis do processo afetam, de forma significativa, as taxas de adsorção. Este trabalho também trouxe alguns dados relativos às propriedades físicas e químicas de uma zeólita 3A comercial.

Recentemente CARMO et al. [5] publicaram um trabalho baseado em estudos fundamentais cinéticos e termodinâmicos da adsorção da água, a partir de soluções com altos teores alcoólicos, sobre matéria prima amilácea, em diversas temperaturas. Os álcoois utilizados foram metanol, etanol, propanol e butanol. Os autores concluíram que o aumento da temperatura favoreceu a adsorção da água em presença dos álcoois com maiores cadeias carbônicas, tanto em termos de capacidade adsorptiva, como em termos de difusividade. Este fato foi justificado pela diminuição da competitividade adsorptiva entre as moléculas de água e de álcool, com o aumento da cadeia carbônica alcoólica, diminuindo assim a polaridade dos álcoois, o que favorecia a adsorção das moléculas de água pelo amido com o aumento da temperatura, uma vez que o mesmo tinha a constituição predominantemente hidrofílica.

## **2.2 Adsorventes Hidrofóbicos na Separação Etanol-Água**

Ao longo das suas pesquisas, a questão da desidratação do etanol por adsorção desviou seu foco no que diz respeito aos adsorventes utilizados. Passou a ser enfocado a adsorção preferencial do álcool com a utilização de adsorventes hidrofóbicos.

Desta forma, MILESTONE & BIBBY [17] utilizaram silicato para adsorver etanol de uma mistura água-álcool com concentração 2% (peso/volume) de etanol, conseguindo concentrar a solução até 35% (peso/volume) de etanol, conseqüência de uma grande adsorção também da água. Concluíram que o silicato

possui potencial para adsorver o etanol do mosto fermentado até uma concentração ideal para se processar a destilação.

A adsorção seletiva do etanol, frente à água em fase líquida, foi estudada por PITT et al. [20] que realizaram estudos cinéticos e termodinâmicos sobre uma resina de poliestireno e uma peneira molecular hidrofóbica. Foram utilizadas soluções preparadas de etanol e água simulando a composição dos caldos de fermentação. As isotermas de adsorção foram obtidas pelo método estático, sendo que as curvas “breakthrough”, obtidas a partir de colunas recheadas com os adsorventes citados, foram a abordagem do estudo cinético do fenômeno, sendo realizadas a 21°C com a etapa de dessorção a 80°C utilizando nitrogênio. Os resultados obtidos foram bastante positivos e apontaram para um consumo energético de 16% do valor energético do etanol obtido, onde se obteve uma mistura de composição final com 60% em peso de etanol, a partir de uma solução com 10%, sendo sugerido que um segundo ciclo produzisse a concentração de produto desejada de 99%, a partir do primeiro.

MALIK et al. [16] seguiram um procedimento semelhante na investigação da adsorção seletiva do etanol frente à água em fase líquida, sobre resinas e carvão ativado. Utilizaram o método estático para a obtenção dos dados termodinâmicos e um processo TSA em dois estágios, recuperando o etanol por eluição com ar a 80°C, foi possível concentrá-lo de 10 a 98% no condensado, confirmando desta forma a expectativa do trabalho anterior.

Outro adsorvente bastante estudado e desenvolvido é a silicalita, que devido ao seu caráter hidrofóbico, se adequa à separação pela sua afinidade pelo álcool frente à água. Desta forma SOWERBY & CRITTENDEN [24] constataram que a silicalita promove uma separação seletiva de álcoois a partir de correntes de vapores aquosos em leito fixo em temperaturas acima de 110°C. Verificaram a presença do fenômeno “roll-up” para a água e os álcoois estudados. Porém constataram que quantidades significantes de água eram adsorvidas, sendo explicada pela superfície oxidada de grafite usada como lubrificante no processo de prensagem da silicalita. Contudo, bons enriquecimentos foram possíveis nos ciclos TSA realizados, os quais tiveram um crescimento com o aumento da cadeia dos álcoois, e com a linearidade destes, frente às cadeias ramificadas.

FARHADPOUR & BONO [9] estudaram a adsorção de etanol e água em pellets bi-dispersados, formados pela compactação da peneira molecular hidrofóbica silicalita. Foi visto que a difusividade intracristalina da água é maior que a do álcool a baixas coberturas, porém é drasticamente reduzida com a aproximação da saturação. Foram realizadas análises sensíveis baseadas em modelos teóricos detalhados que produziram constantes de tempo características de 3,3 s para a transferência de massa, para a camada de fluido externo; 83,9 s para a difusão através dos macroporos, e 0,03 s para a difusão nos microporos, indicando desta forma o transporte intraparticular como o controlador da difusão.

Logo após, FARHADPOUR & BONO [10] realizaram um estudo com a mesma silicalita bi-dispersada com o objetivo de análises teóricas da dinâmica de colunas de adsorção, as quais foram bem descritas por modelos que consideravam a dispersão axial, a transferência de massa no fluido externo e a difusão intraparticular. Estes modelos foram verificados em colunas de adsorção em pequena escala com efeitos de entrada e saída, os quais são freqüentemente ignorados, porém neste trabalho se mostraram significantes em colunas pequenas.

NAONO et al. [19] estudaram a separação da mistura água-etanol a partir da dessorção seletiva da água sobre microporos de carvão ativado. O adsorvente era posto em contato com vapores da mistura etanol água na razão de 1/3, até o equilíbrio. As isotermas de dessorção de cada componente foram determinadas simultaneamente a 25°C pela combinação dos métodos gravimétrico e volumétrico. Com isso encontraram uma energia de adsorção para água entre 17 e 32 KJ.mol<sup>-1</sup>, e para o etanol uma energia de adsorção entre 43 e 52 KJ.mol<sup>-1</sup>. Foi constatada uma maior dessorção da água que do álcool, sendo este fato atribuído a fraca interação da água com a superfície hidrofóbica do carvão, onde se concluiu que existe a possibilidade da separação de alta eficiência do etanol com baixo custo energético, a partir de soluções aquosas diluídas, utilizando-se carvão ativado hidrofóbico com alta área superficial.

Recentemente NAKAI [18] desenvolveu um aparato de adsorção automático para misturas binárias, no qual construiu isotermas individuais, a partir de misturas de vapores de água e etanol, utilizando fibra de carvão ativo como adsorvente. Esta técnica consiste na combinação dos métodos gravimétrico e volumétrico. Os dados obtidos indicaram que as moléculas de etanol são preferencialmente adsorvidas pelos

microporos da fibra de carvão ativado, sugerindo assim a possibilidade de um ganho energético no processo de separação do etanol a partir de misturas de vapores com água.

### 2.3 Processo PSA na Separação Etanol-Água

Poucos estudos relacionados ao presente trabalho foram encontrados, dentre os quais, podemos citar como exemplo o trabalho desenvolvido por CARMO [4], no qual estudou-se a separação de uma mistura binária etanol-água via adsorção através de um processo PSA, em que foi utilizada uma mistura azeotrópica em fase vapor sobre zeólita 3A. Foram obtidas informações sobre a influência de variáveis do processo nas respostas de interesse; onde foram utilizados ciclos operacionais compostos de três etapas: adsorção a alta pressão, despressurização do leito com recuperação do produto purificado e dessorção por efeito de vácuo. Os resultados obtidos foram analisados a partir das equações polinomiais empíricas ajustadas, e das correspondentes superfícies resposta, onde concluiu-se que todas as variáveis se mostraram influentes, obtendo-se também as combinações ótimas para estas, através do método de análise de cristas e do método de otimização multiresposta. Concluiu-se que a partir de uma combinação ótima de todas as variáveis foram obtidos os seguintes resultados para as variáveis de interesse: Enriquecimento de 99,68%, Recuperação de 89,69%, Produtividade de 7,462  $g_{\text{etanol}} \cdot g_{\text{adsorvente}}^{-1} \cdot h^{-1}$  e um Tempo Total de Ciclo de 28,98 s; com as variáveis de processo nos seguintes valores: Pressão de adsorção de 3,397 bar, Pressão de dessorção de 0,20 bar, vazão de 5,52 L.h<sup>-1</sup> e Temperatura de 250°C.

GALES et al. [11], estudaram os ciclos de adsorção para três solventes, acetato de etila, etanol e acetona, frente a água, sobre carvão ativado BASF, em diversas temperaturas compreendidas entre 15 a 80°C. Concluíram que após aproximadamente cinco ciclos o sistema chamado de “isoterma limite” foi obtido, no qual a divisão entre adsorção e dessorção não pode ser distinguida dentro de um erro experimental, onde estas isotermas foram muito bem correlacionadas pelo modelo de Langmuir.

Por fim, GUAN & HU [13] realizaram a separação etanol-água em um processo PSA, com a simulação e a análise obtidas a partir de um modelo de analogia elétrica, o qual relacionava características do processo com equivalências a características elétricas, tais como a quantidade molar com carga elétrica; a pressão com

---

potencial elétrico; o fluxo molar com a corrente elétrica; a resistência a transferência de massa com resistor, e o espaço para a adsorção com capacitor. Foi verificado que a temperatura de operação entre 120 e 150°C pouco afetou as curvas de pureza-recuperação e pureza-productividade, assim como um aumento na pressão de alimentação aumentou a pureza, a produtividade e a recuperação. Também pôde ser constatado que os resultados operacionais foram melhorados pela instalação de uma válvula anisotrópica entre a coluna e o tanque de produto, possibilitando a obtenção de um etanol com 99,5 % em peso, com uma recuperação de 60% e uma produtividade de  $110 \text{ g}_{\text{etanol}} \cdot \text{g}_{\text{adsorvente}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ , em uma pressão de alimentação de 3,5 bar.

A seguir serão apresentados os materiais e métodos empregados na realização deste trabalho, explicitando os materiais utilizados, a planta PSA de adsorção, os métodos de análise da fase fluida e a metodologia de tratamento dos dados empregada.

## **CAPÍTULO 3**

### **MATERIAIS E MÉTODOS**

Neste capítulo serão mostrados os materiais, equipamentos e métodos utilizados no desenvolvimento de toda a parte experimental desta dissertação, procurando-se cumprir todos os objetivos anteriormente propostos. Os materiais utilizados, a planta PSA de adsorção, os métodos de análise da fase fluida e a metodologia de tratamento dos dados estão apresentados como segue.

#### **3.1 Caracterização Física do Adsorvente**

O adsorvente utilizado no presente trabalho foi a zeólita 3A. A caracterização física do adsorvente deteve-se na determinação do diâmetro médio, massa média, densidade aparente, densidade real e porosidade das partículas, previamente ativadas. Esta caracterização será importante em futuros trabalhos de modelagem do processo, uma vez que estes valores são utilizados nas equações de balanço e também são pré-requisitos para se determinar parâmetros de projeto.

##### **3.1.1 Determinação do Diâmetro Médio das Partículas**

A análise granulométrica das partículas sólidas foi obtida através da utilização de um conjunto de peneiras padronizadas em aberturas de malha, utilizando o sistema Tyler / Mesh. O peneiramento consistiu na passagem de uma certa massa de partículas por um conjunto de peneiras de diâmetros progressivamente menores, até que estas partículas ficassem retidas. O tamanho da partícula ficou compreendido entre a medida da malha que a reteve e a da imediatamente anterior. A média aritmética das aberturas destas malhas serviu para caracterizar o diâmetro da partícula,  $d_{Mp}$ .

A escolha de uma faixa granulométrica estreita teve como objetivo facilitar o preenchimento do leito e proporcionar uma maior reprodutibilidade nessa

operação, conseqüentemente, uma maior uniformidade na configuração do leito, além de facilitar a determinação de algumas das propriedades do adsorvente, tais como densidade aparente e porosidade. A Tabela 3.1 mostra a distribuição granulométrica obtida para o lote de partículas adsorventes utilizado.

TABELA 3.1 - Distribuição granulométrica das partículas adsorventes

Abertura de Peneira (Mesh)	Abertura de Peneira (mm)	Massa de Adsorvente Retida (g)	Massa de Adsorvente Retida (%)	Diâmetro Médio das Partículas Esféricas (mm)
-4+5	4,00-4,74	35,71	1,64	4,37
-5+6	3,36-4,00	2078,24	95,42	3,68
-6+7	2,83-3,36	64,13	2,94	3,09

### 3.1.2 Determinação da Massa Média das Partículas

A partir da distribuição em massa apresentada, selecionou-se a amostra de diâmetro médio de 3,68 mm, devido a sua grande predominância na amostra inicial, portanto determinou-se esta amostra como a eleita a se trabalhar. A massa média das partículas,  $M_{Mp}$ , foi determinada pelo método da contagem de lotes específicos destas partículas, devidamente ativadas (300°C por 12 hs), para garantir a completa ausência de algum componente volátil no adsorvente. Esta contagem consistiu na coleta aleatória de um número definido de partículas, pesando-as e dividindo-se esta massa pelo número de partículas coletadas. Repetiu-se esta operação por duas vezes e calculou-se a média aritmética dos valores de massa média das partículas obtidas para cada amostra. Esta pesagem foi realizada em balança analítica com precisão de  $10^{-4}$  g. A Tabela 3.2 mostra os resultados obtidos na obtenção da massa média das amostras coletadas.



TABELA 3.2 - Massa média das partículas adsorventes

Amostra	Número de Partículas	Massa Total (g)	Massa Média de Partícula (g)
A	20	0,6184	0,03092
B	20	0,6198	0,03099
C	20	0,6180	0,03090

### 3.1.3 Cálculo da Densidade Aparente

De posse do diâmetro médio das partículas e dos valores médios de massa, como definido nos itens 3.1.1 e 3.1.2, respectivamente, foi possível calcular a densidade aparente do adsorvente,  $\rho_{Ap}$ , através da Equação 3.1.

$$\rho_{Ap} = \frac{6M_{Mp}}{\pi d_{Mp}^3} \quad (3.1)$$

Os valores obtidos da densidade aparente para as amostras disponíveis encontram-se na Tabela 3.3.

TABELA 3.3 - Densidade aparente das partículas

Amostra	Densidade Aparente (g.cm <sup>-3</sup> )
A	1,195
B	1,187
C	1,191

### 3.1.4 Cálculo da Densidade Real

Calculou-se a densidade real do adsorvente através do método da picnometria com água, que consistiu no preenchimento de um picnômetro, devidamente calibrado, determinando-se por diferença de pesagem a massa inicial de líquido acrescentado,  $M_1^0$ . Em seguida, esvaziou-se o picnômetro e colocou-se uma quantidade

conhecida de adsorvente ativado,  $M_s$ . Acrescentou-se água até preenche-lo completamente e após cerca de sete dias, quando o nível de água no picnômetro não mais variou, completou-se com mais água, determinando-se então a massa final de líquido,  $M_1^f$ . A densidade real,  $\rho_R$ , foi então calculada pela Equação 3.2.

$$\rho_R = \frac{\rho_a M_s}{M_1^o - M_1^f} \quad (3.2)$$

Sendo  $\rho_a$  a densidade da água nas condições do experimento, geralmente a 27°C.

Os valores obtidos da densidade real para as amostras disponíveis encontram-se na Tabela 3.4.

TABELA 3.4 - Densidade real das partículas

Amostra	Densidade Real (g.cm <sup>-3</sup> )
D	2,766
E	2,894
F	2,802

### 3.1.5 Cálculo da porosidade das partículas

De posse da densidade real e da densidade aparente, calculou-se a fração total de vazios, definida como a razão entre o volume específico de vazios da partícula e o volume específico total. Também chamado de porosidade,  $\varepsilon_p$ , a fração de vazios relaciona-se com as densidades real e aparente através da Equação 3.3.

$$\varepsilon_p = \frac{\rho_R - \rho_{Ap}}{\rho_R} \quad (3.3)$$

Os parâmetros físicos calculados são aproximadamente constantes. Os valores médios obtidos encontram-se reunidos na Tabela 3.5.

TABELA 3.5 - Parâmetros físicos da zeólita 3A

Parâmetros Físicos	Valores Médios
$\rho_{Ap}$ (g.cm <sup>-3</sup> )	1,19
$\rho_R$ (g.cm <sup>-3</sup> )	2,82
$\epsilon_p$	0,578

### 3.2 Caracterização Física do Leito Adsorvente

O leito empregado no presente trabalho teve sua caracterização física determinada através da determinação da sua porosidade, que consistia no cálculo da fração de vazios existentes no leito, e da determinação da sua densidade de empacotamento, consistindo na quantidade de massa de adsorvente, por unidade de volume, que este leito comportava.

#### 3.2.1 Determinação da Porosidade do Leito

O leito utilizado é constituído de aço inox com altura  $H_L$  de 30 cm e diâmetro interno  $\phi_L$  de 4,7 cm. De posse destes dados o cálculo do volume do leito é obtido aplicando-se a Equação 3.4.

$$V_L = \frac{\pi\phi_L^2 H_L}{4} \quad (3.4)$$

Para a obtenção da massa de adsorvente comportada pelo leito adotou-se uma rotina simples. Primeiramente pesou-se uma dada massa de adsorvente previamente ativado, em seguida com a coluna posta sobre um vibrador (agitador de peneiras), adicionou-se lentamente o adsorvente até o preenchimento completo do leito. Ao se verificar a estabilização do nível de adsorvente no leito, na sua capacidade máxima, determinou-se a massa remanescente e por diferença, obteve-se a massa de

adsorvente no leito  $M_{\text{Ads}}$ . Este procedimento foi repetido mais duas vezes. De posse destes dados foi possível o cálculo da porosidade do leito,  $\varepsilon_L$ , a partir da Equação 3.5.

$$\varepsilon_L = 1 - \frac{M_{\text{Ads}}}{\rho_{\text{Ap}} V_L} \quad (3.5)$$

Os valores encontrados para o cálculo da porosidade do leito estão dispostos na Tabela 3.6.

TABELA 3.6 – Valores de porosidade do leito

Amostra	Massa de Adsorvente (g)	Porosidade do Leito
A	370,71	0,402
B	373,19	0,398
C	370,09	0,403

Para o preenchimento do leito nos experimentos realizados, teve-se o cuidado de seguir o mesmo procedimento apresentado, com o objetivo de tornar os resultados obtidos representativos para os experimentos seguintes.

### 3.2.2 Determinação da Densidade de Empacotamento do Leito

A partir da determinação da massa de adsorvente comportada pelo leito e do seu volume interno, o cálculo da densidade de empacotamento do leito,  $\rho_L$ , é dado pela Equação 3.6.

$$\rho_L = \frac{M_{\text{Ads}}}{V_L} \quad (3.6)$$

Através dos dados obtidos pelos procedimentos apresentados, a partir dos seus valores médios, a caracterização física do leito pode ser resumida pela Tabela 3.7.

TABELA 3.7 – Caracterização física do leito

Diâmetro Interno, $\phi_L$ (cm)	4,7
Comprimento, $H_L$ (cm)	30,0
Volume Interno, $V_L$ (cm <sup>3</sup> )	520
Porosidade, $\varepsilon_L$	0,401
Densidade de Empacotamento, $\rho_L$ (g.cm <sup>-3</sup> )	0,713

### 3.3 Preparação e Dosagem da Fase Fluida

As soluções líquidas etanol-água foram preparadas em uma balança de precisão 0,01g com concentração em peso de etanol, a partir do etanol a 95%, marca Vetec, e água destilada.

Para a dosagem da solução líquida etanol-água foi utilizado o método da refratometria, construindo-se uma curva de calibração de eixos índice de refração versus concentração de etanol (% g.g<sup>-1</sup>).

#### 3.3.1 Método da Refratometria

A luz possui velocidades específicas ao atravessar meios diferentes. As medidas destas velocidades em relação à velocidade da luz no vácuo são dadas pelo índice de refração. Portanto, a princípio, é possível relacionar meios diferentes, tais como soluções etanol-água em concentrações diferentes, com esta propriedade da luz.

O aparelho utilizado para tal fim foi o refratômetro de bancada Abbé, da Quimis, modelo Q-109B, de calibração manual e precisão de 0,0005, no qual mediu-se o índice de refração de soluções padrões, a concentrações de etanol conhecidas, na temperatura ambiente. A curva de calibração que relaciona a concentração da fase fluida com o índice de refração é ilustrada na Figura 3.1.

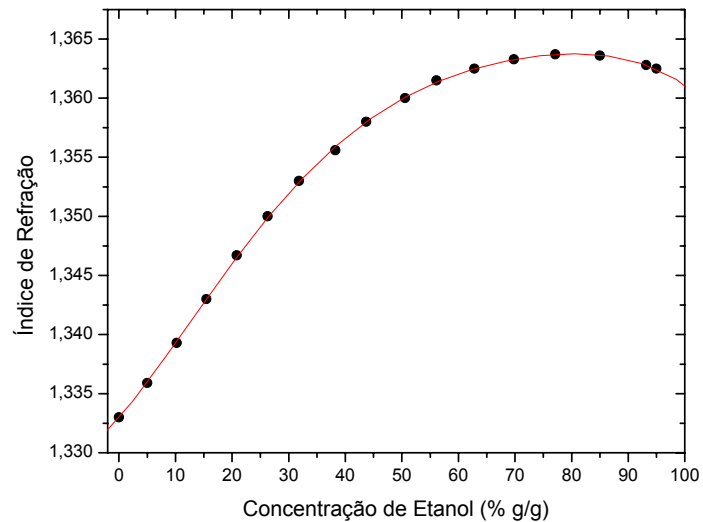


FIGURA 3.1 - Relação entre o índice de refração e a concentração

A função ajustada para a curva de calibração foi um polinômio de quinto grau apresentado na Equação 3.7.

$$\text{IR} = 1,33293 + 5,59633 \cdot 10^{-4} C + 1,1302 \cdot 10^{-5} C^2 - 4,06447 \cdot 10^{-7} C^3 + 4,24454 \cdot 10^{-9} C^4 - 1,58786 \cdot 10^{-11} C^5 \quad (3.7)$$

A função apresentada correlacionou perfeitamente os dados obtidos, sendo isto traduzido pelo seu desvio médio de 0,274 % e um coeficiente de correlação de 0,9999. A relação entre os valores preditos pelo modelo e os valores observados experimentalmente é apresentada na Figura 3.2.

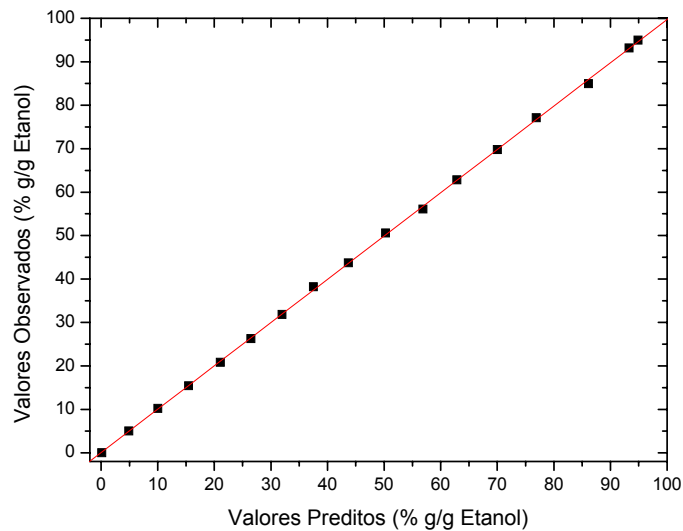


FIGURA 3.2 - Relação entre valores preditos e observados

A obtenção da concentração a partir de um determinado índice de refração foi obtida a partir de um programa simples de busca univariada estruturado em FORTRAN 90, cuja rotina de cálculo está apresentada no apêndice A.

Nos experimentos que se seguiram, as concentrações desconhecidas foram obtidas diluindo-se as amostras com a mesma massa de água, a fim de minimizar o erro da determinação da concentração pela curva de calibração, fazendo com que os pontos a serem medidos fossem localizados nas partes da curva com maiores derivadas. Posteriormente os índices de refração eram lidos e obtidas as concentrações pela busca no polinômio representativo da curva de calibração. Tendo-se a massa da amostra original,  $M_f$ , a massa da amostra diluída,  $M_d$ , e a concentração da amostra diluída,  $C_d$ , o cálculo da concentração mássica real da amostra original,  $C_f$ , é dado a partir da Equação 3.8.

$$C_f = C_d \frac{M_d}{M_f} \quad (3.8)$$

### 3.4 Montagem e Operação da Planta PSA

A planta PSA consiste em um sistema automatizado com os controles das temperaturas da coluna e do pré-aquecedor, da pressão do sistema e do tempo de ciclo. A planta possui em sua constituição, basicamente, um sistema de alimentação da fase fluida; um corpo central, onde se processa a separação dos componentes, e um sistema de coleta das correntes geradas no processo. A seguir, apresenta-se uma descrição mais detalhada da planta, a partir de suas partes fundamentais, assim como uma visão geral do funcionamento desta, como um todo, e o procedimento adotado para a execução dos ciclos de operação.

#### 3.4.1 Sistema de Alimentação

O sistema de alimentação da solução etanol-água consiste em um recipiente de alimentação, uma bomba dosadora de deslocamento positivo, duas válvulas solenóides (uma normal aberta e outra normal fechada), e tubulações e conexões de aço inox de 1/4" de diâmetro interno, com cravamento anilhado para evitar eventuais vazamentos.

O recipiente de alimentação utilizado possui a capacidade de 2000 mL. Este tem como objetivo armazenar a solução etanol-água de alimentação, bem como alimentar a bomba de deslocamento positivo que alimentava a linha, e receber a solução quando esta estiver em reciclo total, de volta ao recipiente.

A bomba dosadora empregada na alimentação da linha é uma bomba de deslocamento positivo do tipo diafragma, da DOSITEC, modelo DDM - 1 com cabeçote plástico e cursor ajustável. Esta bomba é a responsável pelo transporte da solução etanol-água do recipiente de alimentação para o pré-aquecedor e posterior entrada na coluna.

O pré-aquecedor consiste de uma resistência elétrica do tipo cordel de silicone da PAN ELETRIC, a qual envolve a tubulação que dá acesso a válvula de entrada na coluna, por uma distância de aproximadamente 35 cm, mantendo este trecho da tubulação a uma temperatura de aproximada de 90°C, facilitando assim sua vaporização ao entrar na coluna. Este pré-aquecedor é monitorado por um termopar do



tipo J, modelo J-CM, com haste em inox 304, posto junto à tubulação pré-aquecida e sua ação é controlada por um controlador de modelo CNT 100, da INCON.

O sistema de alimentação possui duas válvulas solenóides de 1/4", de marca ASCOVAL. A válvula que permite a passagem para a coluna é uma normal fechada, modelo 8262C22E, estando localizada entre a entrada da coluna e o pré-aquecedor, e a outra, localizada antes do pré-aquecedor, é uma normal aberta, modelo 8262A262E, e tem como função dar passagem para o reciclo da solução com o fechamento da entrada da coluna através da primeira válvula. Estas duas válvulas trabalham em conjunto, recebendo o mesmo sinal do painel de controle, e através dos seus diferentes princípios, possibilita o sincronismo da alimentação durante as etapas do ciclo.

Por fim, o sistema de alimentação também conta com um transdutor de pressão, modelo TM 100, da INCON, o qual localiza-se entre o pré-aquecedor e a válvula solenóide normal aberta que dá passagem para o reciclo. Este transmissor tem como função converter o sinal de pressão, medido na linha, em sinal elétrico e enviá-lo para o controlador de pressão com precisão de 0,01 bar, modelo CMT 300, da INCON, situado no painel de controle.

### 3.4.2 Corpo Central

O corpo central da planta PSA é composto de uma coluna de adsorção, de um vaporizador, de um aparato de aquecimento e controle térmico, automatizando o sistema, e tubulações e conexões de aço inox de 1/4" de diâmetro interno, com cravamento anilhado.

A coluna de adsorção cilíndrica, composta de aço inox, já foi especificada na Tabela 3.7. A esses dados podemos acrescentar uma área de secção transversal interna de 69,4 cm<sup>2</sup>, um diâmetro externo de 5,2 cm, e uma espessura de parede de 0,5 cm. A coluna possui uma tela inox perfurada na sua extremidade inferior, com o intuito de suportar as partículas adsorventes. A mesma é fechada pelos flanges inferior e superior, utilizando uma vedação de amianto grafítizado, que resiste a altas temperaturas e pressões, cola de junta de motor, e parafusos para pressionar este sistema. A coluna também possui uma entrada na sua parte superior para a utilização de

um termopar do tipo J, modelo J-CM, com haste em inox 304, o qual monitorava a temperatura no interior na coluna através de um controlador de temperatura, modelo TD 500 CJ, da INCON.

O sistema de aquecimento da coluna é composto por duas resistências elétricas da marca RESIPAL, modelo CM, construídas em aço inox, as quais envolvem o corpo da coluna de forma co-axial. A temperatura da parede da coluna é controlada a partir de um controlador de temperatura, modelo CNT 100, da INCON, o qual também controla as resistências localizadas na coluna e no vaporizador. Optou-se por este sistema de controle térmico na parede da coluna devido a grande inércia térmica existente no caso deste controle ter sido realizado dentro da coluna, acarretando em grandes variações de temperatura durante o ciclo. O regime térmico da coluna era obtido apenas quando a temperatura da parede se igualava com a temperatura registrada para o interior da coluna.

O sistema também inclui um vaporizador localizado imediatamente antes da entrada da coluna. Este vaporizador é constituído de aço inox e preenchido com anéis de inox para aumentar a área de contato fluido-metal, facilitando assim a vaporização do fluido, garantindo desta forma a entrada do fluido completamente vaporizado na coluna de adsorção. Este vaporizador também era aquecido com uma resistência elétrica, como aquelas especificadas para a coluna, garantindo assim a mesma temperatura obtida pela coluna.

### **3.4.3 Sistema de Coleta**

O sistema de coleta de produto é composto por uma válvula solenóide normal fechada, três válvulas esfera manuais, dois vasos coletores, um trocador de calor de tubo duplo, uma bomba de vácuo, e tubulações e conexões de aço inox de 1/4" de diâmetro interno, com cravamento anilhado.

A válvula solenóide normal fechada de 1/4", marca ASCOVAL, modelo 8262C22E, situada na saída da coluna é acionada manualmente após um tempo pré-determinado, permanecendo fechada durante todo o processo de alimentação e retenção no leito, sendo aberta nas etapas de despressurização e purga do leito.

As válvulas esfera estão situadas após a válvula solenóide da saída do leito. A função destas é direcionar o fluido para um dos vasos coletores, dependendo se a etapa era de despressurização ou de purga.

Os vasos coletores consistem em erlenmeyers de 125mL, os quais recebem os fluidos condensados, os quais compreendem uma corrente mais rica em etanol, referente à etapa de despressurização, e uma corrente mais rica em água, referente a etapa de vácuo.

O trocador de calor de tubo duplo consiste em um trocador de calor casco-tubo, onde a mistura etanol-água passa pelo tubo e água a temperatura de 30°C passa pelo casco. Este trocador de calor situa-se entre a válvula esfera que dá passagem a corrente enriquecida de água e a bomba de vácuo existente no sistema; possui também uma válvula esfera de esgotamento para captação do líquido no respectivo vaso coletor.

A bomba de vácuo utilizada no processo é do tipo diafragma, da marca MARCONI, modelo MA 057, acoplada a um manômetro e a uma válvula de controle de vácuo. Esta bomba promove a dessorção da parte do fluido retida pelo adsorvente através de um abaixamento de pressão na coluna, o qual foi trabalhado a níveis em torno de 0,3 bar. A bomba situa-se após o trocador de calor, de forma que todo o fluido restante da etapa de despressurização seja removido do leito pela sua ação, condensado no trocador e captado pelo vaso coletor correspondente.

#### **3.4.4 Planta PSA, Teses Preliminares e Procedimento Experimental**

Neste tópico será mostrado o desenho esquemático da planta PSA, apresentado pela Figura 3.3, representando uma visão geral da disposição dos equipamentos e da operação da mesma. Também serão discriminados os testes operacionais realizados no intuito de verificar a adequabilidade dos equipamentos empregados, e por fim será apresentado o procedimento experimental adotado para um típico ciclo de adsorção-dessorção.

## 3.4.4.1 Esquematização da Planta PSA

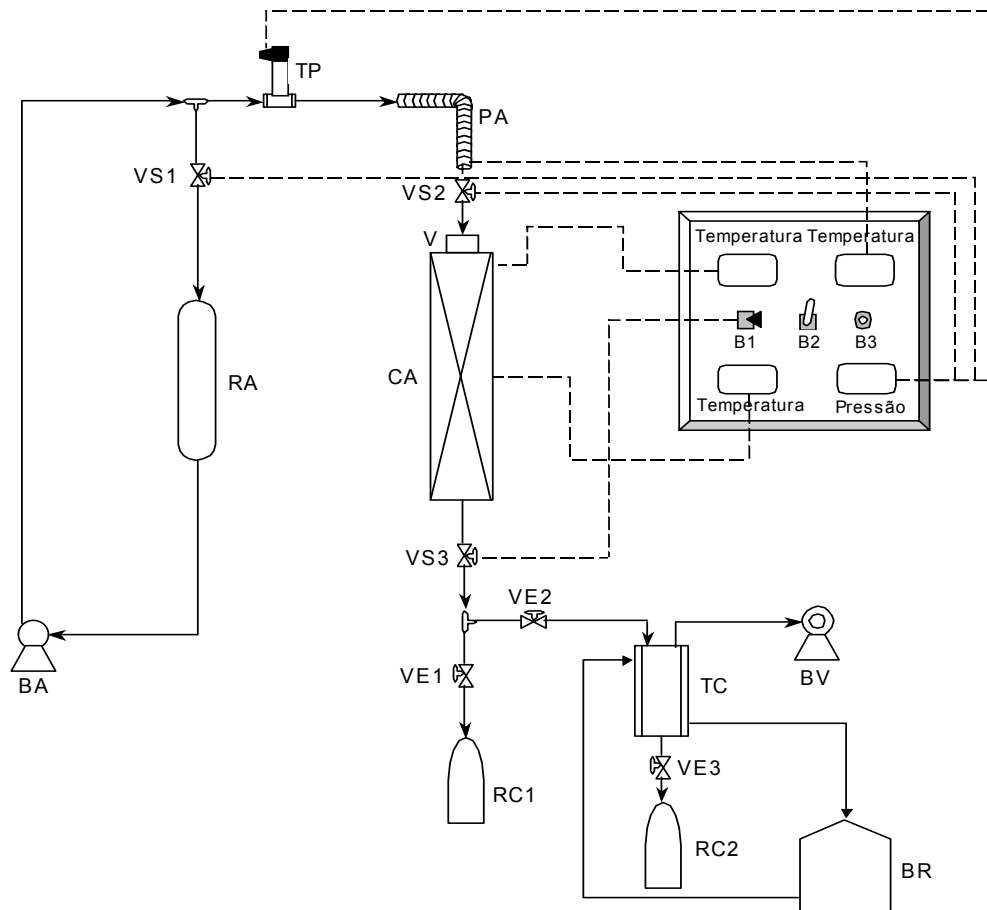


FIGURA 3.3 – Esquema da Planta PSA

BA – Bomba de alimentação	PA – Pré-aquecedor	V – Vaporizador
BR – Banho de resfriamento	RA – Recipiente de alimentação	VE1 – Válvula esfera 1
BV – Bomba de vácuo	RC1 – Recipiente de coleta 1	VE2 – Válvula esfera 2
B1 – Botoeira 1	RC2 – Recipiente de coleta 2	VE3 – Válvula esfera 3
B2 – Botoeira 2	TC – Trocador de calor	VS1 – Válvula Solenóide 1
B3 – Botoeira 3	TP – Transdutor de Pressão	VS2 – Válvula Solenóide 2
CA – Coluna de Adsorção		VS3 – Válvula Solenóide 3

#### 3.4.4.2 Testes Preliminares de Operação

Foram necessárias as realizações de alguns testes preliminares para a verificação de problemas passíveis de acontecer durante os experimentos. Os testes consistiram na verificação de vazamentos na linha, nas pressões de operação, e na adequabilidade dos materiais empregados nestas pressões. Também foram determinados o tempo necessário para o alcance do regime térmico e a queda de temperatura durante a etapa de alimentação da coluna, para posterior compensação na execução dos experimentos.

Os testes mais simples seguiram-se com a utilização de água destilada na simulação de um ciclo de adsorção. A pressurização e a despressurização do leito se deram em todas as pressões de operação que foram trabalhadas neste estudo. Pôde-se verificar a ausência de vazamentos bem como o funcionamento das válvulas solenóides nas pressões e temperaturas requeridas.

O tempo necessário verificado para ser atingido o regime térmico se situou em torno de 30 minutos. Já a queda de temperatura durante a alimentação do leito foi determinada através da simulação da pressurização da linha com etanol-água a 80% em massa de etanol, nas temperaturas e pressões que foram sugeridas para este estudo. Com base nisto, os resultados médios foram de 4°C para a pressão de 2 bar, 24°C para a pressão de 6 bar e de 53°C para a pressão de 10 bar. Estes resultados são de suma importância para que se possa acrescentar estas grandezas às condições iniciais do ciclo, a fim de quando a etapa de alimentação terminar, a etapa de adsorção se dê de forma isotérmica na temperatura desejada.

#### 3.4.4.3 Procedimento Experimental

Primeiramente uma massa de adsorvente  $M_{Ads}$  previamente ativado é posta na coluna, para em seguida fechá-la. O regime térmico é então buscado para a temperatura desejada de ciclo, onde este novo aquecimento da coluna garante assim que o adsorvente continue ativo até o começo do experimento. A temperatura estabelecida para todos os ciclos foi de 150°C. Estabelece-se o regime de temperatura para a coluna, vaporizador e pré-aquecedor. Em todas as corridas experimentais a coluna e o

vaporizador foram mantidos na mesma temperatura e o pré-aquecedor próximo à temperatura de vaporização da mistura, em torno de 90°C.

A solução líquida etanol-água é então preparada em uma balança de precisão 0,01g, com as concentração em peso de etanol consideradas para o estudo.

Adiciona-se ao recipiente de alimentação a solução etanol-água previamente preparada. Após o preenchimento deste, inicia-se a recirculação de líquido através do acionamento da bomba de alimentação, do fechamento da válvula VS2 e da abertura da válvula VS1. Neste momento a botoeira B2 esta na posição manual, ou seja, o controlador de pressão não atua sobre as válvulas.

Posteriormente, coleta-se uma amostra de líquido do recipiente de alimentação através de uma pipeta e determina-se a concentração desta solução pelo método da refratometria, sendo esta a concentração de alimentação, em peso de etanol, do sistema,  $C_0$ .

Isto feito, inicia-se a etapa de alimentação do sistema. Esta alimentação é realizada colocando-se a botoeira B2 no modo automático, fazendo com que o controlador de pressão aja sobre as válvulas VS1 e VS2, fazendo com que a primeira feche e a segunda abra. A válvula VS3 possui um comando manual independente do controlador de pressão, dependendo apenas da posição da botoeira B1, a qual nesta etapa faz com que a válvula fique fechada. Atingida a pressão de operação desejada e medindo-se o tempo gasto para tal pressurização,  $t_{pr}$ , o sistema automaticamente abre a válvula VS1 e fecha a válvula VS2, por um sinal elétrico emitido pelo controlador de pressão, proporcionando uma nova circulação do fluido líquido para o recipiente de alimentação.

Terminada a etapa de alimentação, inicia-se a etapa de adsorção a alta pressão. O fluido alimentado na coluna fica retido na mesma pelo fechamento das válvulas VS2 e VS3 por um tempo pré-estabelecido,  $t_{Ads}$ . Após este tempo, através da botoeira B1, libera-se a fase fluida contida no leito, pela abertura da válvula VS3. Antes desta etapa tem-se o cuidado de se deixar a válvula VE1 aberta e a válvula VE2 fechada, para que a fase fluida liberada do leito se direcione para o recipiente de coleta RC1. O tempo necessário para esta etapa de despressurização é contabilizado como  $t_{dpr}$ .

Imediatamente após a pressão da coluna chegar a pressão ambiente, mantendo-se a válvula VS3 aberta, inverte-se o fluxo de saída da coluna para o

recipiente de coleta RC2, através do fechamento da válvula VE1 e abertura da válvula VE2, caracterizando assim o início da etapa de vácuo. Importante ressaltar que antes desta etapa começar, a bomba de vácuo já está acionada, assim como, já circula água no trocador de calor. O tempo desta etapa,  $t_v$ , é medido, tempo este dado até o término da condensação de fluido no recipiente coletor RC2. Esta etapa caracteriza-se pela remoção do fluido, enriquecido em água, adsorvida na zeólita 3A, onde a força motriz para esta operação se dá por um vácuo de aproximadamente 0,3 bar produzido pela bomba de vácuo do sistema.

Determina-se então a massa de produto coletado no recipiente RC1,  $M_f$ , em balança de precisão 0,01g e sua concentração, em peso de etanol, através do método da refratometria. Os dados obtidos a partir desta corrente são a base da análise do processo, devido esta ser a corrente enriquecida em etanol.

Ao final deste ciclo a válvula VS3 é novamente fechada através da botoeira B1 e as válvulas VE1 e VE2 voltam para suas posições originais. Desta forma, é possível o início do próximo ciclo, com o mesmo procedimento experimental, através do acionamento da botoeira B3, a qual seria o ponto de partida para todos os demais ciclos. Com isso são monitoradas as concentrações e massas dos fluidos coletados no recipiente RC1, sendo que o número de ciclos necessários para que o processo entre em regime, é determinado quando não há mudanças significativas na concentração e na massa do produto final. Este regime foi atingido após cerca de 7 ciclos completos, partindo-se do leito limpo, para todas as corridas experimentais adotadas.

Os dados obtidos foram representados pelas respostas de interesse enriquecimento da fase fluida, E, porcentagem de recuperação do etanol, R, e produtividade do processo, P. Estas respostas são obtidas a partir das Equações 3.9 a 3.11, respectivamente, onde estas foram consideradas apenas com a obtenção do processo em regime.

$$E = C_f \quad (3.9)$$

$$R = 100 \frac{M_f C_f}{M_o C_o} \quad (3.10)$$

$$P = 60 \frac{M_f C_f}{M_{Ads} t_{Ads}} \quad (3.11)$$

Onde  $M_f$  é a massa em gramas de fluido recolhido no recipiente RC1 e  $C_f$  é a concentração percentual mássica em etanol, do fluido recolhido neste recipiente. A massa, em gramas, de fluido de alimentação,  $M_0$ , numa dada pressão de operação, é obtida a partir da diferença de massa no recipiente de alimentação, após a etapa de alimentação. Estes dados estão dispostos no Apêndice B

O enriquecimento indica a qualidade do produto final obtido, ou seja, a concentração final da solução, em peso de etanol, no recipiente RC1. A porcentagem de etanol recuperado indica a eficiência do processo, ou seja, a quantidade de etanol que se consegue efetivamente recuperar em relação à quantidade de etanol alimentada. A produtividade indica a quantidade de etanol que se consegue produzir, por massa de adsorvente utilizado, por unidade de tempo de adsorção a alta pressão, relacionando desta forma uma certa capacidade do adsorvente na obtenção de etanol, em uma dada circunstância. Os tempos de pressurização,  $t_{pr}$ , de despressurização,  $t_{dpr}$ , e de vácuo,  $t_v$ , se mostraram insignificantes e relativamente constantes frente aos tempos de adsorção a alta pressão, sendo estes últimos escolhidos para análise na variável de produtividade. Sendo estas respostas de interesse importantes no estudo de um ciclo de adsorção, justificou-se assim a escolha destas.

Foi proposto planejar o experimento de adsorção PSA através de um planejamento estatístico, definindo as variáveis a serem adotadas, suas faixas de operação e seus valores codificados, que vêm a ser explicados no item 3.5, a seguir.

### 3.5 Planejamento dos Experimentos PSA

Dentre as inúmeras variáveis existentes, selecionou-se as que estão de acordo com o procedimento experimental adotado e que são mais significativas, do ponto de vista operacional e exploratório, tendo em vista as variáveis já estudadas anteriormente na literatura. Outras variáveis podem ser propostas em futuros trabalhos. Desta forma, as variáveis selecionadas estão descritas a seguir, onde as faixas de valores assumidas por estas encontram-se reunidas na Tabela 3.8.



- Pressão de adsorção,  $P_{ads}$ (bar)
- Concentração inicial,  $C_0$ (%g/g)
- Tempo de adsorção,  $t_{ads}$ (min)

TABELA 3.8: Faixa de valores assumidos pelas variáveis

Variáveis	Faixa de Valores
$P_{ads}$ (bar)	2 a 10
$C_0$ (%g.g <sup>-1</sup> )	70 a 90
$t_{ads}$ (min)	2 a 10

A faixa de operação escolhida para a pressão de adsorção foi fundamentada em dados de CARMO [4], que utilizou a mesma faixa e obteve um excelente intervalo de exploração; a partir dos resultados obtidos na sua otimização, foi definido para pressão de dessorção o valor de 0,3 bar e para a temperatura de adsorção o valor de 150°C. A faixa de concentração inicial utilizada foi definida para obter uma faixa ampla próxima a do ponto azeotrópico, já que este já havia sido explorado por CARMO [4]. Por fim a faixa de tempo de adsorção foi determinada a partir de dados obtidos por CARMO [4], os quais indicaram a relação entre os mecanismos de transferência de massa predominantes devido à cinética de adsorção e devido ao equilíbrio, para os respectivos limites.

Foi adotado neste trabalho o planejamento fatorial envolvendo três valores ou níveis de variáveis. Na faixa de variáveis de processo escolhidas existem três valores assumidos pela variável durante os experimentos: o valor extremo inferior, o valor médio e o valor extremo superior, designados pelos valores codificados -1, 0 e 1, respectivamente.

O uso das variáveis na forma codificada auxilia a construção do planejamento do experimento, além de padronizar as distâncias ao longo dos eixos em um espaço k-dimensional, das variáveis de entrada, simplificando os cálculos numéricos usados para obter parâmetros estimados no modelo ajustado. Os valores numéricos se relacionaram com os valores codificados através da Equação 3.12.

$$x_i = \frac{X_i - X_i(0)}{X_i(1) - X_i(0)} \quad (3.12)$$

Onde:

$x_i$  = valor da variável de processo genérica  $i$  na forma codificada;

$X_i$  = valor original assumido no experimento da variável de processo genérica  $i$  (não codificado), e

$X_i(0)$ ,  $X_i(1)$  = valores médio e máximo originais da variável de processo genérica  $i$  correspondendo aos valores codificados 0 e 1, respectivamente.

Desta forma, os valores numéricos e codificados das variáveis de processo que serão utilizados durante os experimentos são apresentados na Tabela 3.9.

TABELA 3.9: Valores numéricos e codificados das variáveis de processo

Variáveis	Codificação		
	-1	0	1
$P_{ads}$ (bar)	2	6	10
$C_0$ (% g.g <sup>-1</sup> )	70	80	90
$t_{ads}$ (min)	2	6	10

### 3.5.1 Planejamento Fatorial a Três Níveis

Para este planejamento a três níveis foi utilizado o planejamento fatorial completo  $3^k$ , onde  $k$  é o número de variáveis a serem estudadas. Portanto, este tipo de planejamento consistiu na obtenção de 27 experimentos. Na Tabela 3.10 encontram-se reunidos todos os experimentos que foram realizados de acordo com a metodologia proposta.

TABELA 3.10 - Matriz do planejamento fatorial a três níveis.

Experimento	$P_{ads}$	$C_0$	$t_{ads}$
1	-1	-1	-1
2	-1	-1	0
3	-1	0	-1
4	0	-1	-1
5	-1	0	0
6	0	-1	0
7	0	0	-1
8	0	0	0
9	0	0	1
10	0	1	0
11	1	0	0
12	0	1	1
13	1	0	1
14	1	1	0
15	1	1	1
16	-1	-1	1
17	-1	1	-1
18	1	-1	-1
19	-1	1	1
20	1	-1	1
21	1	1	-1
22	1	1	1
23	-1	0	1
24	-1	1	0
25	0	-1	1
26	1	-1	0
27	1	0	-1

Para correlacionar os dados experimentais, propôs-se um ajuste polinomial, de acordo com a Equação 3.13.

$$Y_k = \beta_0 + \sum_{i=1}^n \beta_i x_i + \sum_{i=1}^n \beta_{ii} x_i^2 + \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j>i}^n \beta_{ij} x_i x_j + \sum_{i=1}^n \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^n \beta_{ijj} x_i^2 x_j + \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j>i}^n \beta_{ijjj} x_i^2 x_j^2 + \varepsilon_k \quad (3.13)$$

Onde:

$Y_k$  - valor predito da variável resposta “k”

$x_i, x_j, x_l$  - valor das variáveis de processo codificadas “i”, “j” e “l”

$\beta_0$  - valor do parâmetro constante

$\beta_i$  - valor dos coeficientes lineares

$\beta_{ii}$  - valor dos coeficientes binários puros

$\beta_{ij}$  - valor dos coeficientes binários de interação

$\beta_{ijj}$  - valor dos coeficientes ternários de interação

$\beta_{ijjj}$  - valor do coeficiente quádracos de interação

$\varepsilon_k$  - valor do erro aleatório

### 3.5.2 Testes de Avaliação Estatística

Alguns testes de avaliação estatística foram necessários a fim de se analisar a qualidade dos ajustes obtidos. Estes testes foram formados pelos seguintes itens: o teste da estatística F e o cálculo do coeficiente de correlação múltipla ao quadrado ( $R^2$ ). Onde para a obtenção dos mesmos foi necessário o cálculo da soma dos quadrados total (SQT), o qual é composto pela soma dos quadrados devido a regressão (SQR) e a soma dos quadrados devido aos resíduos (SQE).

A soma dos quadrados total (SQT) é dada pela soma dos quadrados dos desvios apresentados entre as respostas observadas da variável resposta k,  $Y_k^{Exp}$ , e seu valor médio ( $Y_k^{Med} = \sum Y_k^{Exp}/n$ ), sendo representada pela Equação 3.14 com (n-1) graus de liberdade, onde “n” é o número de experimentos realizados.

$$SQT = \sum_{u=1}^n (Y_k^{Exp} - Y_k^{Med})^2 \quad (3.14)$$

A soma dos quadrados total pode ser dividida em duas partes: a primeira devida à regressão, ou soma dos quadrados explicada pelo modelo ajustado, e a segunda devida aos resíduos, não explicada pelo modelo.

A soma dos quadrados devida à regressão (SQR) é calculada segundo a Equação 3.15.

$$SQR = \sum_{u=1}^n (Y_k^{\text{Mod}} - Y_k^{\text{Med}})^2 \quad (3.15)$$

Onde:

$Y_k^{\text{Mod}}$  representa o valor predito pelo modelo para o  $i$ -ésimo ponto experimental, com  $(p-1)$  graus de liberdade, onde “ $p$ ” é o número de parâmetros do modelo ajustado.

A parte referente aos resíduos (SQE) é dada pela Equação 3.16 e corresponde à soma dos quadrados dos desvios entre valores observados experimentalmente e preditos pelo modelo para o  $i$ -ésimo experimento.

$$SQE = \sum_{u=1}^n (Y_k^{\text{Exp}} - Y_k^{\text{Mod}})^2 \quad (3.16)$$

O número de graus de liberdade da SQE é dado pela diferença entre os graus de liberdade associados a SQT e a SQR, portanto  $(n-1)-(p-1) = (n-p)$ .

Um teste usual da significância do modelo ajustado é testar a seguinte hipótese nula:

$H_0$ : todos os  $\beta_i$  (com exceção de  $\beta_0$ ) são nulos

Contra a alternativa:

$H_a$ : pelo menos um  $\beta_i$  (além de  $\beta_0$ ) é diferente de zero

Para se verificar estas hipóteses calculou-se o valor da estatística  $F$ , dada pela Equação 3.17.

$$F = \frac{SQR / (p - 1)}{SQE / (n - p)} \quad (3.17)$$

Se  $H_0$  for verdadeira, a estatística  $F$  segue uma distribuição  $F$  com  $(p-1)$  e  $(n-p)$  graus de liberdade no numerador e denominador, respectivamente.

Posteriormente, comparou-se o valor de  $F$  calculado pela Equação 3.18 com o valor da estatística  $F_{\alpha, p-1, n-p}$  tabelado. Se o valor calculado for maior que o tabelado, então a hipótese nula é rejeitada a um nível de significância  $\alpha$ , concluindo-se que a porção de variabilidade explicada pelo modelo é muito maior que a não explicada.

O coeficiente de correlação múltipla ao quadrado ( $R^2$ ) geralmente complementa o teste  $F$ , e representa a proporção da variação total dos valores de  $Y_k^{Exp}$  sobre a média  $Y_k^{Med}$  que é explicada pelo modelo ajustado. A Equação 3.18 representa o coeficiente de correlação múltipla ao quadrado.

$$R^2 = \frac{SQR}{SQT} \quad (3.18)$$

O modelo ajustado tem sua significância testada pela estatística  $F$ , porém para se avaliar a significância de cada coeficiente ( $\beta$ ) individualmente, geralmente compara-se este coeficiente com seu erro padrão estimado, sendo feito através da estatística  $t$  de Student, dada pela Equação 3.19.

$$t = \frac{\beta}{\text{Erro Padrão de } \beta} \quad (3.19)$$

Compara-se então este valor calculado com o valor tabelado da estatística  $t_\alpha$  ( $\alpha$  - nível de significância) com  $(n-p)$  graus de liberdade. Sendo o valor absoluto calculado maior que o tabelado, rejeita-se a hipótese de nulidade e o coeficiente é considerado significativo.

### 3.6 Otimização das Variáveis

De posse dos modelos de predição das variáveis resposta, já ajustados, foi realizada a otimização destas variáveis, objetivando a obtenção do máximo individual

---

de cada variável, bem como do máximo de todas as variáveis em conjunto. Para isso foi estruturado um algoritmo de busca para a otimização individual de cada variável resposta, e utilizando-se o método de análise multiresposta, este algoritmo de busca foi empregado para a otimização das variáveis em conjunto.

### **3.6.1 Otimização Individual das Variáveis Resposta**

A otimização individual de cada variável resposta foi realizada através de algoritmos de busca, estruturados em FORTRAN 90. Estes algoritmos consistiam em varrer as faixas de valores assumidas pelas variáveis de processo, com a utilização do modelo ajustado correspondente a variável resposta que se desejaria otimizar.

Os valores das variáveis de processo foram discretizados de forma a obter valores adequados para uma futura aplicação do processo, e para a determinação de um amplo campo de análise dos valores. A rotina de calculo do algoritmo utilizado para a otimização individual de cada variável resposta está disposto no apêndice A.

### **3.6.2 Otimização Simultânea das Variáveis Resposta**

Para a otimização simultânea das variáveis resposta foi empregada a mesma lógica de programação aplicada para a otimização individual, através de um algoritmo estruturado em FORTRAN 90. Também consistia na varredura dos valores discretizados assumidos pelas variáveis de processo, utilizando-se os modelos ajustados das variáveis resposta que se desejariam otimizar.

Para conseguir otimizar as variáveis resposta simultaneamente, foi necessária utilização de um método de otimização que correlacionasse os valores das variáveis resposta. O método de otimização utilizado para este fim foi o método multiresposta, o qual é resumidamente explicado no item seguinte.

A rotina de calculo do algoritmo utilizado para a otimização simultânea das combinações das variáveis resposta está disposto no apêndice A.

#### **3.6.2.1 Método de Otimização MultiResposta**

O método de análise multiresposta está fundamentado num balanceamento entre as várias resposta, em relação a métodos que otimizem uma resposta enquanto mantém a outra constante, ou seja, considera uma única resposta formada pela combinação de todas as respostas simultâneas através de uma determinada relação, que neste caso é uma média geométrica entre as respostas individuais.

Em vista disto, uma diferente abordagem para a otimização está baseada no conceito de “desejabilidade” que foi desenvolvido por DERRINGER & SUICH [8], sendo então, utilizada neste trabalho.

Suponha que cada uma das  $n$  variáveis resposta está relacionada às  $p$  variáveis independentes por uma relação indicada na Equação 3.20.

$$Y_k = f_k(X_1, X_2, X_3, \dots, X_p) + \varepsilon_k \quad k = 1, 2, \dots, n \quad (3.20)$$

Onde  $f_i$  é uma relação funcional entre  $Y_k$  e  $X_1, X_2, X_3, \dots, X_p$ . Note que esta função pode diferir para cada  $Y_k$ , e que  $f_k$  representa esta relação a menos de um termo  $\varepsilon_k$ . Em geral é feita a suposição de que a esperança do erro aleatório seja igual a zero ( $E(\varepsilon_k) = 0$ ) para cada  $k$ , tornando portanto, as respostas esperadas  $\eta_k$  independentes deste erro, sendo representadas pela Equação 3.21.

$$\eta_k = f_k(X_1, X_2, X_3, \dots, X_p) \quad k = 1, 2, \dots, n \quad (3.21)$$

Normalmente  $f_k$  é desconhecida, sendo feito freqüentemente, uma aproximação para uma função polinomial, estimando-se então,  $\eta_k$  por  $Y_k^{\text{Mod}}$ , através de técnicas de regressão.

A função “desejabilidade”, comentada anteriormente, envolve a transformação de cada variável resposta estimada pelo modelo,  $Y_k^{\text{Mod}}$ , a um valor de  $d_k$  entre 0 e 1. Este valor de  $d_k$  aumenta à medida que a correspondente “desejabilidade” da resposta aumenta. Estas funções  $d_k$  individuais são então combinadas, em uma única função  $D$  utilizando-se de uma média geométrica, representada pela Equação 3.22.

$$D = (d_1 \times d_2 \times \dots \times d_k)^{1/k} \quad (3.22)$$



Este valor único de  $D$  fornece a “desejabilidade” global das respostas combinadas, sendo que estes valores, compreendidos entre 0 e 1, aumentarão à medida que o balanceamento entre as respostas se torna mais favorável. A função  $D$  tem também a propriedade de tornar-se nula se qualquer  $d_k$  for igual a 0, ou seja, se qualquer uma das variáveis resposta é inaceitável. É por esta razão que a média geométrica é utilizada.

Em resumo, a função “desejabilidade” condensa uma otimização de várias respostas em um problema com uma única função resposta ( $D$ ), na qual técnicas de busca univariada podem ser utilizadas na sua maximização (ou minimização).

Esta função de transformação ( $d_k$ ) está representada pela Equação 3.23 e é utilizada quando a variável resposta  $Y_k^{\text{Mod}}$  é restrita tanto por um valor máximo quanto por um valor mínimo.

$$d_k = \left\{ \begin{array}{l} \left[ \frac{Y_k^{\text{Mod}} - Y_k^{\text{Min}}}{Y_k^{\text{Des}} - Y_k^{\text{Min}}} \right]^s \quad Y_k^{\text{Min}} \leq Y_k^{\text{Mod}} \leq Y_k^{\text{Des}} \\ \left[ \frac{Y_k^{\text{Mod}} - Y_k^{\text{Max}}}{Y_k^{\text{Des}} - Y_k^{\text{Max}}} \right]^t \quad Y_k^{\text{Des}} < Y_k^{\text{Mod}} \leq Y_k^{\text{Max}} \end{array} \right\} \quad (3.23)$$

$$d_k = \left\{ 0 \quad Y_k^{\text{Mod}} < Y_k^{\text{Min}} \quad \text{ou} \quad Y_k^{\text{Mod}} > Y_k^{\text{Max}} \right\}$$

Na Equação 3.22,  $Y_k^{\text{Min}}$  e  $Y_k^{\text{Max}}$  são, respectivamente, os valores mínimo e máximo aceitáveis de  $Y_k^{\text{Mod}}$ . O valor de  $Y_k^{\text{Des}}$  selecionado deverá ser o valor de  $Y_k^{\text{Mod}}$  que mais se deseja obter e pode ser escolhido em qualquer ponto compreendido entre  $Y_k^{\text{Min}}$  e  $Y_k^{\text{Max}}$ . O valor dos parâmetros  $s$  e  $t$  devem ser escolhidos pelo experimentador a partir de suas necessidades, para que o  $Y_k^{\text{Mod}}$  seja mais valorizado entre o  $Y_k^{\text{Min}}$  e o  $Y_k^{\text{Des}}$ , ou entre o  $Y_k^{\text{Max}}$  e o  $Y_k^{\text{Des}}$ .

A seguir, no capítulo 4, são apresentados todos os resultados obtidos para os experimentos em adsorção PSA, seguindo a metodologia proposta e empregando-se os métodos matemáticos apresentados.

## **CAPÍTULO 4**

### **APRESENTAÇÃO DOS RESULTADOS**

No presente capítulo estão apresentadas as equações empíricas, obtidas para o enriquecimento da fase fluida, porcentagem de recuperação do produto purificado e produtividade do processo, assim como os quadros de análise estatística, a partir dos quais foi verificada a qualidade dos ajustes das equações que representam o processo. Também são apresentados os gráficos de análise de resíduos e de análise entre os valores observados e os preditos.

Por fim, a adequabilidade dos modelos obtidos é apresentada, esta é feita a partir da comparação entre dados experimentais obtidos estranhos aos valores adotados no planejamento fatorial, porém dentro da região experimental estudada, e os modelos ajustados.

#### **4.1 Enriquecimento da Fase Fluida**

Aqui são apresentados os dados obtidos relativos ao enriquecimento da fase fluida, apresentando também seu tratamento matemático e estatístico, assim como a adequabilidade destes frente a dados experimentais obtidos.

##### **4.1.1 Resultados Obtidos**

A Tabela 4.1 apresenta os dados experimentais obtidos para o enriquecimento da fase fluida. Apesar do ajuste da equação empírica ter sido realizado com as variáveis de processo na forma codificada, os resultados nesta tabela estão dispostos na forma não-codificada, para uma melhor visualização dos experimentos realizados.

TABELA 4.1 – Resultados obtidos para o enriquecimento da fase fluida

Ensaio	P <sub>ads</sub> (bar)	C <sub>0</sub> (% g.g <sup>-1</sup> )	t <sub>ads</sub> (min)	E (% g.g <sup>-1</sup> )
1	2	70	2	87,21
2	2	70	6	93,77
3	2	70	10	93,91
4	2	80	2	94,26
5	2	80	6	97,41
6	2	80	10	97,48
7	2	90	2	98,57
8	2	90	6	99,4
9	2	90	10	99,41
10	6	70	2	80,81
11	6	70	6	92,28
12	6	70	10	92,99
13	6	80	2	90,57
14	6	80	6	96,74
15	6	80	10	97,06
16	6	90	2	97,44
17	6	90	6	99,23
18	6	90	10	99,31
19	10	70	2	73,43
20	10	70	6	85,59
21	10	70	10	91,92
22	10	80	2	84,91
23	10	80	6	93,39
24	10	80	10	96,57
25	10	90	2	95,12
26	10	90	6	98,33
27	10	90	10	99,19

#### 4.1.2 Ajuste do Modelo de Enriquecimento da Fase Fluida

Para o ajuste de um modelo polinomial que representasse o enriquecimento da fase fluida, foi utilizada a técnica dos mínimos quadrados, sendo, portanto, estimados os coeficientes da Equação 3.13 para esta variável resposta. Os coeficientes estimados estão dispostos na Tabela 4.2, observando que os sub-índices P, C e t indicam a que variáveis (pressão de adsorção, concentração inicial e tempo de

adsorção, respectivamente) o coeficiente  $\beta$  está relacionado. São também apresentados nesta tabela os valores da estatística t de Student para cada coeficiente, para o teste de suas significâncias.

TABELA 4.2 – Coeficientes estimados da equação 3.13 referentes ao enriquecimento

Coeficientes	Valor Estimado	Desvio Padrão	t de Student
$\beta_0$	96,84667	0,978237	99,00126
$\beta_P$	-2,20444	0,614607	-3,58675
$\beta_{PP}$	-1,5	1,064531	-1,40907
$\beta_C$	3,976111	0,614607	6,469351
$\beta_{CC}$	-1,145	1,064531	-1,07559
$\beta_t$	3,345	0,614607	5,442499
$\beta_{tt}$	-3,085	1,064531	-2,89799
$\beta_{PC}$	1,600833	0,336634	4,755407
$\beta_{PCC}$	-0,01083	0,583068	-0,01858
$\beta_{PPC}$	0,365833	0,583068	0,627428
$\beta_{PPCC}$	0,0975	1,009903	0,096544
$\beta_{Pt}$	1,955	0,336634	5,807488
$\beta_{Ptt}$	-0,26333	0,583068	-0,45163
$\beta_{PPt}$	0,325	0,583068	0,557397
$\beta_{PPtt}$	1,07	1,009903	1,059508
$\beta_{Ct}$	-2,54917	0,336634	-7,57251
$\beta_{Ctt}$	1,510833	0,583068	2,59118
$\beta_{CCt}$	0,1175	0,583068	0,20152
$\beta_{CCtt}$	0,0475	1,009903	0,047034

Sendo o valor tabelado pela estatística t de Student, a um nível de significância de 5% e com 8 graus de liberdade, igual a 1,859548, temos que os coeficientes  $\beta_{PP}$ ,  $\beta_{CC}$ ,  $\beta_{PCC}$ ,  $\beta_{PPC}$ ,  $\beta_{PPCC}$ ,  $\beta_{Pt}$ ,  $\beta_{Ptt}$ ,  $\beta_{PPt}$ ,  $\beta_{CCt}$  e  $\beta_{CCtt}$  possuem os valores t absolutos calculados menores que o tabelado, sendo estes portanto descartados do modelo, no qual este é novamente ajustado com os demais coeficientes

Com o novo ajuste, foram obtidos os coeficientes ajustados apresentados na Tabela 4.3 para a variável resposta enriquecimento.

TABELA 4.3 – Coeficientes significativos estimados da equação 3.13 referentes ao enriquecimento

Coeficientes	Valor Estimado	Desvio Padrão	t de Student
$\beta_0$	95,12667	0,38031	250,1295
$\beta_P$	-2,38722	0,26892	-8,87709
$\beta_C$	4,22	0,465782	9,060027
$\beta_t$	3,64	0,26892	13,53565
$\beta_{tt}$	-2,34	0,465782	-5,02381
$\beta_{PC}$	1,600833	0,329358	4,860469
$\beta_{Pt}$	1,955	0,329358	5,935794
$\beta_{Ct}$	-2,54917	0,329358	-7,73981
$\beta_{Ctt}$	1,510833	0,570464	2,648427

Sendo o valor tabelado pela estatística t de Student, a um nível de significância de 5% e com 18 graus de liberdade, igual a 1,734064, temos que os novos coeficientes ajustados apresentados na Tabela 4.3 possuem os valores t absolutos calculados maiores que o tabelado, sendo estes agora considerados no modelo do enriquecimento apresentado pela Equação 4.1.

$$E = 95,1267 - 2,3872.P_{Ads} + 4,22.C_0 + 3,64.t_{Ads} - 2,34.t_{Ads}^2 + 1,6008.P_{Ads}.C_0 + 1,955.P_{Ads}.t_{Ads} - 2,5492.C_0.t_{Ads} + 1,5108.C_0.t_{Ads}^2 \quad (4.1)$$

A Tabela 4.4 mostra a análise de variância realizada no ajuste da Equação 4.1 referente ao enriquecimento, juntamente com o coeficiente de correlação múltipla ao quadrado ( $R^2$ ) e os valores calculados, ( $F_c$ ), e tabelado, ( $F_t$ ), da distribuição F a um nível de significância de 0,0001.

TABELA 4.4 – Análise de variância da equação 4.1 referente ao enriquecimento

$E_{exp.}$	$E_{pred.}$	$E_{med.}$	$(E_{exp.} - E_{med.})^2$	$(E_{pred.} - E_{med.})^2$	$(E_{exp.} - E_{pred.})^2$
87,21	86,80972	93,56667	40,40721111	45,65629823	0,160222299
93,77	94,89472	93,56667	0,041344444	1,763731558	1,265000077
93,91	95,27806	93,56667	0,117877778	2,928851929	1,871576003
94,26	93,48889	93,56667	0,480711111	0,006049383	0,594612346
97,41	97,51389	93,56667	14,77121111	15,58056327	0,010792901
97,48	96,85889	93,56667	15,31417778	10,83872716	0,385779012
98,57	100,1681	93,56667	25,03334444	43,57833526	2,553781559
99,4	100,1331	93,56667	34,02777778	43,11746304	0,537370448
99,41	98,43972	93,56667	34,14454444	23,74667045	0,941438966
80,81	80,86667	93,56667	162,7325444	161,29	0,003211111
92,28	90,90667	93,56667	1,655511111	7,0756	1,886044444
92,99	93,245	93,56667	0,332544444	0,103469444	0,065025
90,57	89,14667	93,56667	8,980011111	19,5364	2,025877778
96,74	95,12667	93,56667	10,07004444	2,4336	2,602844444
97,06	96,42667	93,56667	12,20337778	8,1796	0,401111111
97,44	97,42667	93,56667	15,00271111	14,8996	0,000177778
99,23	99,34667	93,56667	32,07334444	33,4084	0,013611111
99,31	99,60833	93,56667	32,98587778	36,50173611	0,089002778
73,43	74,92361	93,56667	405,4853444	347,5635204	2,230874152
85,59	86,91861	93,56667	63,62721111	44,19664267	1,765207485
91,92	91,21194	93,56667	2,711511111	5,544716743	0,50134267
84,91	84,80444	93,56667	74,93787778	76,77653827	0,011141975
93,39	92,73944	93,56667	0,031211111	0,684296605	0,423222531
96,57	95,99444	93,56667	9,020011111	5,894104938	0,331264197
95,12	94,68528	93,56667	2,412844444	1,251290818	0,18898341
98,33	98,56028	93,56667	22,68934444	24,93615193	0,053027855
99,19	100,7769	93,56667	31,62187778	51,98810563	2,51839267
			SQT = 1052,91	SQR = 1029,48	SQE = 23,43
			Graus de Liberdade		
			26	8	18
			$R^2 = 0,97775$	$F_c = 98,858$	$F_t = 8,375$

O comportamento dos valores experimentais e dos valores preditos pelo modelo, referentes ao enriquecimento, está demonstrado pela Figura 4.1. A Figura 4.2 apresenta o comportamento entre os resíduos e os valores preditos pelo mesmo modelo.

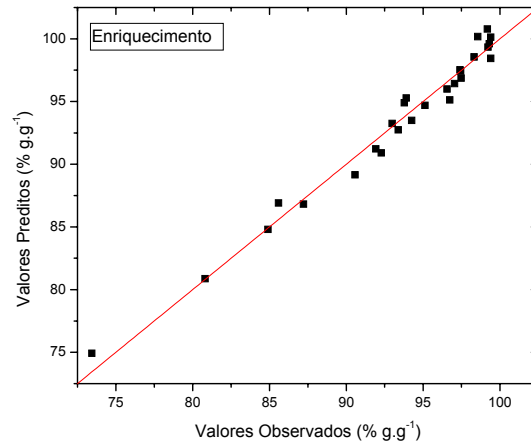


FIGURA 4.1 – Valores observados versus valores preditos do modelo ajustado para o enriquecimento

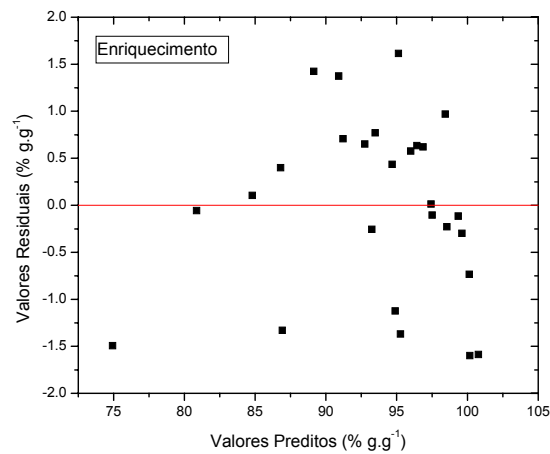


FIGURA 4.2 – Distribuição dos resíduos do modelo ajustado para o enriquecimento

## 4.2 Recuperação do Etanol

Aqui são apresentados os dados obtidos relativos a recuperação do produto concentrado, apresentando também seu tratamento matemático e estatístico, assim como a adequabilidade destes frente a dados experimentais obtidos.

#### 4.2.1 Resultados Obtidos

A Tabela 4.5 apresenta os dados experimentais obtidos para a recuperação. Apesar do ajuste da equação empírica ter sido realizado com as variáveis de processo na forma codificada, os resultados nesta tabela estão dispostos na forma não-codificada, para uma melhor visualização dos experimentos realizados.

TABELA 4.5 – Resultados obtidos para a recuperação

Ensaio	P <sub>ads</sub> (bar)	C <sub>0</sub> (% g.g <sup>-1</sup> )	t <sub>ads</sub> (min)	R (% g.g <sup>-1</sup> )
1	2	70	2	70,86
2	2	70	6	70,86
3	2	70	10	70,86
4	2	80	2	77,06
5	2	80	6	77,03
6	2	80	10	77,00
7	2	90	2	81,90
8	2	90	6	81,95
9	2	90	10	81,96
10	6	70	2	70,15
11	6	70	6	70,14
12	6	70	10	70,14
13	6	80	2	76,50
14	6	80	6	76,50
15	6	80	10	76,50
16	6	90	2	81,46
17	6	90	6	81,46
18	6	90	10	81,44
19	10	70	2	71,76
20	10	70	6	71,76
21	10	70	10	71,75
22	10	80	2	77,78
23	10	80	6	77,78
24	10	80	10	77,78
25	10	90	2	82,47
26	10	90	6	82,46
27	10	90	10	82,46



#### 4.2.2 Ajuste do Modelo de Recuperação de Etanol

Para o ajuste de um modelo polinomial que representasse a recuperação do produto concentrado, foi utilizada a técnica dos mínimos quadrados, sendo, portanto, estimados os coeficientes da Equação 3.13 para esta variável resposta. Os coeficientes estimados estão dispostos na Tabela 4.6, observando que os sub-índices P, C e t indicam a que variáveis (pressão de adsorção, concentração inicial e tempo de adsorção, respectivamente) o coeficiente  $\beta$  está relacionado. São também apresentados nesta tabela os valores da estatística t de Student para cada coeficiente, para o teste de suas significâncias.

TABELA 4.6 – Coeficientes estimados da equação 3.13 referentes à recuperação

Coeficientes	Valor Estimado	Desvio Padrão	t de Student
$\beta_0$	76,49926	0,016913	4523,16
$\beta_P$	0,372778	0,010626	35,08172
$\beta_{PP}$	0,906111	0,018405	49,23248
$\beta_C$	5,657778	0,010626	532,4475
$\beta_{CC}$	-0,69889	0,018405	-37,9733
$\beta_t$	-0,01222	0,010626	-1,15022
$\beta_{tt}$	0,001111	0,018405	0,060371
$\beta_{PC}$	-0,0925	0,00582	-15,8932
$\beta_{PCC}$	-0,01917	0,010081	-1,90132
$\beta_{PPC}$	-0,20917	0,010081	-20,7492
$\beta_{PPCC}$	0,050833	0,01746	2,911371
$\beta_{Pt}$	-0,00167	0,00582	-0,28636
$\beta_{Ptt}$	0,003333	0,010081	0,330665
$\beta_{PPt}$	0,003333	0,010081	0,330665
$\beta_{PPtt}$	-0,00167	0,01746	-0,09545
$\beta_{Ct}$	0,004167	0,00582	0,715911
$\beta_{Ctt}$	-0,00417	0,010081	-0,41333
$\beta_{CCt}$	0,010833	0,010081	1,074662
$\beta_{CCtt}$	-0,00417	0,01746	-0,23864

Sendo o valor tabelado pela estatística t de Student, a um nível de significância de 5% e com 8 graus de liberdade, igual a 1,859548, temos que os

coeficientes  $\beta_t$ ,  $\beta_{it}$ ,  $\beta_{Pt}$ ,  $\beta_{Pit}$ ,  $\beta_{PPt}$ ,  $\beta_{PPit}$ ,  $\beta_{Ct}$ ,  $\beta_{Ct}$ ,  $\beta_{CCt}$  e  $\beta_{CCt}$  possuem os valores t absolutos calculados menores que o tabelado, sendo estes portanto descartados do modelo, no qual este é novamente ajustado com os demais coeficientes

Com o novo ajuste, foram obtidos os coeficientes ajustados apresentados na Tabela 4.7 para a variável resposta recuperação.

TABELA 4.7 – Coeficientes significativos estimados da equação 3.13 referentes à recuperação

Coeficientes	Valor Estimado	Desvio Padrão	t de Student
$\beta_0$	76,5	0,008958	8539,791
$\beta_P$	0,375	0,006334	59,20142
$\beta_{PP}$	0,905	0,010971	82,48762
$\beta_C$	5,655	0,006334	892,7574
$\beta_{CC}$	-0,70167	0,010971	-63,9545
$\beta_{PC}$	-0,0925	0,004479	-20,6518
$\beta_{PCC}$	-0,01917	0,007758	-2,4706
$\beta_{PPC}$	-0,20917	0,007758	-26,9617
$\beta_{PPCC}$	0,050833	0,013437	3,783059

Sendo o valor tabelado pela estatística t de Student, a um nível de significância de 5% e com 18 graus de liberdade, igual a 1,734064, temos que os novos coeficientes ajustados apresentados na Tabela 4.7 possuem os valores t absolutos calculados maiores que o tabelado, sendo estes agora considerados no modelo da recuperação, representado pela Equação 4.2.

$$R = 76,5 + 0,375.P_{Ads} + 0,905.P_{Ads}^2 + 5,655.C_0 - 0,70167.C_0^2 - 0,0925.P_{Ads}.C_0 - 0,01917.P_{Ads}.C_0^2 - 0,20917.P_{Ads}^2.C_0 + 0,05083.P_{Ads}^2.C_0^2 \quad (4.2)$$

A Tabela 4.8 mostra a análise de variância realizada no ajuste da Equação 4.2 referente à recuperação, juntamente com o coeficiente de correlação múltipla ao quadrado ( $R^2$ ) e os valores calculados, ( $F_c$ ), e tabelado, ( $F_t$ ), da distribuição F a um nível de significância de 0,0001.

TABELA 4.8 – Análise de variância da equação 4.2 referente à recuperação

$R_{exp.}$	$R_{pred.}$	$R_{med.}$	$(R_{exp.} - R_{med.})^2$	$(R_{pred.} - R_{med.})^2$	$(R_{exp.} - R_{pred.})^2$
70,86	70,86	76,65815	33,61854342	33,61850863	9E-12
70,86	70,80917	76,65815	33,61854342	34,21056704	0,002583689
70,86	70,86	76,65815	33,61854342	33,61850863	9E-12
77,06	77,03	76,65815	0,161483422	0,138272422	0,0009
77,03	77,03	76,65815	0,138272422	0,138272422	0,0
77,00	77,03	76,65815	0,116861422	0,138272422	0,0009
81,90	81,93666	76,65815	27,47699142	27,86269949	0,001344176
81,95	81,88583	76,65815	28,00367642	27,32863818	0,004117789
81,96	81,93666	76,65815	28,10961342	27,86269949	0,000544616
70,15	70,19416	76,65815	42,35601642	41,78312794	0,001950371
70,14	70,14333	76,65815	42,48627942	42,44287963	1,10889E-05
70,14	70,19416	76,65815	42,48627942	41,78312794	0,002933631
76,50	76,5	76,65815	0,025011423	0,025011423	0,0
76,50	76,5	76,65815	0,025011423	0,025011423	0,0
76,50	76,5	76,65815	0,025011423	0,025011423	0,0
81,46	81,50416	76,65815	23,05776342	23,483842	0,001950371
81,46	81,45333	76,65815	23,05776342	22,99375123	4,44889E-05
81,44	81,50416	76,65815	22,86608942	23,483842	0,004116891
71,76	71,75666	76,65815	23,99187342	24,02457481	1,11356E-05
71,76	71,70583	76,65815	23,99187342	24,52547338	0,002934389
71,75	71,75666	76,65815	24,08993642	24,02457481	4,43956E-05
77,78	77,78	76,65815	1,258547422	1,258547422	0,0
77,78	77,78	76,65815	1,258547422	1,258547422	0,0
77,78	77,78	76,65815	1,258547422	1,258547422	0,0
82,47	82,46332	76,65815	33,77760042	33,70003356	4,45823E-05
82,46	82,41249	76,65815	33,66146342	33,11242884	0,0022572
82,46	82,46332	76,65815	33,66146342	33,70003356	1,10423E-05
			SQT = 558,20	SQR = 557,82	SQE = 0,02670
			Graus de Liberdade		
			26	8	18
			$R^2 = 0,99933$	$F_c = 47007,30$	$F_t = 8,375$

O comportamento entre os valores experimentais e os valores preditos pelo modelo referentes à recuperação está demonstrado pela Figura 4.3. A Figura 4.4 apresenta o comportamento entre os resíduos e os valores preditos pelo mesmo modelo.

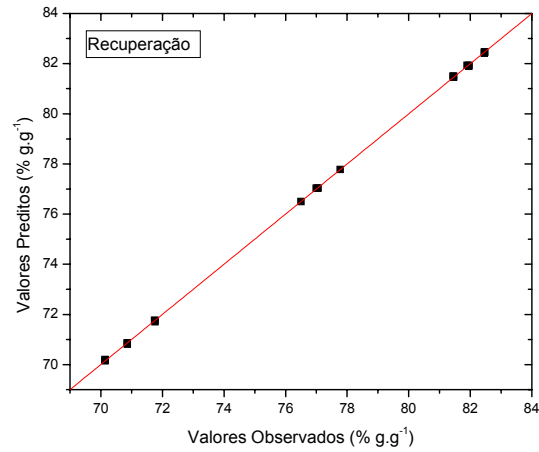


FIGURA 4.3 – Valores observados versus valores preditos do modelo ajustado para a recuperação

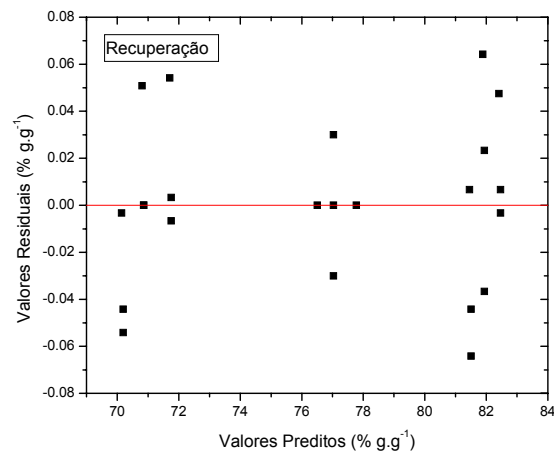


FIGURA 4.4 – Distribuição dos resíduos do modelo ajustado para a recuperação

### 4.3 Produtividade do Processo

Aqui são apresentados os dados obtidos relativos a produtividade do processo, apresentando também seu tratamento matemático e estatístico, assim como a adequabilidade destes frente a dados experimentais obtidos.

### 4.3.1 Resultados Obtidos

A Tabela 4.9 apresenta os dados experimentais obtidos para a produtividade. Apesar do ajuste da equação empírica ter sido realizado com as variáveis de processo na forma codificada, os resultados nesta tabela estão dispostos na forma não-codificada, para uma melhor visualização dos experimentos realizados.

TABELA 4.9 – Resultados obtidos para a produtividade

Ensaio	$P_{\text{ads}}$ (bar)	$C_0$ (% g.g <sup>-1</sup> )	$t_{\text{ads}}$ (min)	$P$ (g.g <sup>-1</sup> .h <sup>-1</sup> )
1	2	70	2	0,5561
2	2	70	6	0,1854
3	2	70	10	0,1112
4	2	80	2	0,7688
5	2	80	6	0,2562
6	2	80	10	0,1536
7	2	90	2	1,0345
8	2	90	6	0,3450
9	2	90	10	0,2071
10	6	70	2	1,6609
11	6	70	6	0,5535
12	6	70	10	0,3321
13	6	80	2	2,3020
14	6	80	6	0,7674
15	6	80	10	0,4604
16	6	90	2	3,1059
17	6	90	6	1,0353
18	6	90	10	0,6210
19	10	70	2	3,0123
20	10	70	6	1,0042
21	10	70	10	0,6024
22	10	80	2	4,1500
23	10	80	6	1,3835
24	10	80	10	0,8300
25	10	90	2	5,5745
26	10	90	6	1,8580
27	10	90	10	1,1148

### 4.3.2 Ajuste do Modelo de Produtividade do Processo

Para o ajuste de um modelo polinomial que representasse a produtividade do processo, foi utilizada a técnica dos mínimos quadrados, sendo, portanto, estimados os coeficientes da Equação 3.13 para esta variável resposta. Os coeficientes estimados estão dispostos na Tabela 4.10, observando que os sub-índices P, C e t indicam a que variáveis (pressão de adsorção, concentração inicial e tempo de adsorção, respectivamente) o coeficiente  $\beta$  está relacionado. São também apresentados nesta tabela os valores da estatística t de Student para cada coeficiente, para o teste de suas significâncias.

TABELA 4.10 – Coeficientes estimados da equação 3.13 referentes à produtividade

Coeficientes	Valor Estimado	Desvio Padrão	t de Student
$\beta_0$	0,767678	0,187901	4,085549
$\beta_P$	0,556678	0,118054	4,715433
$\beta_{PP}$	0,052033	0,204476	0,254471
$\beta_C$	0,236372	0,118054	2,002231
$\beta_{CC}$	0,026583	0,204476	0,130007
$\beta_t$	-0,92022	0,118054	-7,79485
$\beta_{tt}$	0,613383	0,204476	2,999777
$\beta_{PC}$	0,266208	0,064661	4,116979
$\beta_{PCC}$	0,029758	0,111996	0,265708
$\beta_{PPC}$	0,019242	0,111996	0,171806
$\beta_{PPCC}$	0,001925	0,193983	0,009924
$\beta_{Pt}$	-0,69184	0,064661	-10,6995
$\beta_{Ptt}$	0,461208	0,111996	4,118068
$\beta_{PPt}$	-0,06388	0,111996	-0,57033
$\beta_{PPtt}$	0,042575	0,193983	0,219478
$\beta_{Ct}$	-0,29903	0,064661	-4,62463
$\beta_{Ctt}$	0,199367	0,111996	1,780119
$\beta_{CCt}$	-0,0335	0,111996	-0,29912
$\beta_{CCtt}$	0,0224	0,193983	0,115474

Sendo o valor tabelado pela estatística t de Student, a um nível de significância de 5% e com 8 graus de liberdade, igual a 1,859548, temos que os

coeficientes  $\beta_{PP}$ ,  $\beta_{CC}$ ,  $\beta_{PCC}$ ,  $\beta_{PPC}$ ,  $\beta_{PPCC}$ ,  $\beta_{PPt}$ ,  $\beta_{PPtt}$ ,  $\beta_{Ct}$ ,  $\beta_{CCt}$  e  $\beta_{CCtt}$  possuem os valores t absolutos calculados menores que o tabelado, sendo estes portanto descartados do modelo, no qual este é novamente ajustado com os demais coeficientes.

Com o novo ajuste, foram obtidos os coeficientes ajustados apresentados na Tabela 4.11 para a variável resposta produtividade.

TABELA 4.11 – Coeficientes significativos estimados da equação 3.13 referentes à produtividade

Coeficientes	Valor Estimado	Desvio Padrão	t de Student
$\beta_0$	0,820944	0,06287	13,05775
$\beta_P$	0,576517	0,077	7,487223
$\beta_C$	0,382111	0,044456	8,595264
$\beta_t$	-0,98513	0,044456	-22,1597
$\beta_{tt}$	0,6567	0,077	8,528565
$\beta_{PC}$	0,266208	0,054447	4,889287
$\beta_{Pt}$	-0,69184	0,054447	-12,7066
$\beta_{Ptt}$	0,461208	0,094305	4,890581
$\beta_{Ct}$	-0,29903	0,054447	-5,49216

Sendo o valor tabelado pela estatística t de Student, a um nível de significância de 5% e com 18 graus de liberdade, igual a 1,734064, temos que os novos coeficientes ajustados apresentados na Tabela 4.11 possuem os valores t absolutos calculados maiores que o tabelado, sendo estes agora considerados no modelo da produtividade, apresentado pela Equação 4.3.

$$\begin{aligned}
 P = & 0,820944 + 0,576517.P_{Ads} + 0,382111.C_0 - 0,98513.t_{Ads} + \\
 & 0,6567.t_{Ads}^2 + 0,266208.P_{Ads}.C_0 - 0,69184.P_{Ads}.t_{Ads} + 0,461208.P_{Ads}.t_{Ads}^2 - \\
 & 0,29903.C_0.t_{Ads}
 \end{aligned}
 \tag{4.3}$$

A Tabela 4.12 mostra a análise de variância realizada no ajuste da Equação 4.3 referente à produtividade, juntamente com o coeficiente de correlação múltipla ao quadrado ( $R^2$ ) e os valores calculados, ( $F_c$ ), e tabelado, ( $F_t$ ), da distribuição F a um nível de significância de 0,0001.

TABELA 4.12 – Análise de variância da equação 4.3 referente à produtividade

$P_{exp.}$	$P_{pred.}$	$P_{med.}$	$(P_{exp.} - P_{med.})^2$	$(P_{pred.} - P_{med.})^2$	$(P_{exp.} - P_{pred.})^2$
0,5561	0,318276	1,258744	0,493709215	0,884480895	0,056560255
0,1854	0,128524	1,258744	1,152068296	1,277398253	0,003234879
0,1112	0,329756	1,258744	1,316858252	0,86301953	0,047766725
0,7688	0,733209	1,258744	0,240045559	0,276187503	0,001266719
0,2562	0,244427	1,258744	1,005095363	1,028839878	0,000138604
0,1536	0,146629	1,258744	1,221344243	1,236800762	4,85948E-05
1,0345	1,148142	1,258744	0,050285571	0,012232901	0,012914504
0,345	0,36033	1,258744	0,83492891	0,807148514	0,000235009
0,2071	-0,036498	1,258744	1,105956037	1,67765299	0,059339986
1,6609	1,781633	1,258744	0,161729091	0,273412442	0,014576457
0,5535	0,438833	1,258744	0,497369726	0,672254777	0,013148521
0,3321	0,409433	1,258744	0,858669926	0,72132993	0,005980393
2,302	2,462774	1,258744	1,088382154	1,449687171	0,025848279
0,7674	0,820944	1,258744	0,241419363	0,191669229	0,00286696
0,4604	0,492514	1,258744	0,637353852	0,587109094	0,001031309
3,1059	3,143915	1,258744	3,411983647	3,553868024	0,00144514
1,0353	1,203055	1,258744	0,04992742	0,003101314	0,02814174
0,621	0,575595	1,258744	0,406717976	0,466693163	0,002061614
3,0123	3,24499	1,258744	3,074957087	3,945171407	0,054144636
1,0042	0,749142	1,258744	0,064792874	0,259694651	0,065054583
0,6024	0,48911	1,258744	0,43078803	0,592337178	0,012834624
4,15	4,192339	1,258744	8,359358688	8,605977017	0,001792591
1,3835	1,397461	1,258744	0,015563949	0,019242283	0,00019491
0,83	0,838399	1,258744	0,183821799	0,176690293	7,05432E-05
5,5745	5,139688	1,258744	18,62574602	15,06172288	0,189061475
1,858	2,04578	1,258744	0,359107221	0,619424966	0,035261328
1,1148	1,187688	1,258744	0,020720003	0,005049018	0,005312661
			SQT = 45,9087	SQR = 45,2681	SQE = 0,64033
			Graus de Liberdade		
			26	8	18
			$R^2 = 0,98605$	$F_c = 159,06$	$F_t = 8,375$

O comportamento entre os valores experimentais e os valores preditos pelo modelo referentes à produtividade está demonstrado pela Figura 4.5. A Figura 4.6 apresenta o comportamento entre os resíduos e os valores preditos pelo mesmo modelo.



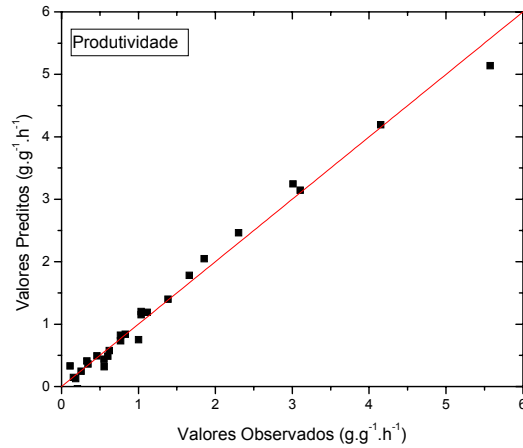


FIGURA 4.5 – Valores observados versus valores preditos do modelo ajustado para a produtividade

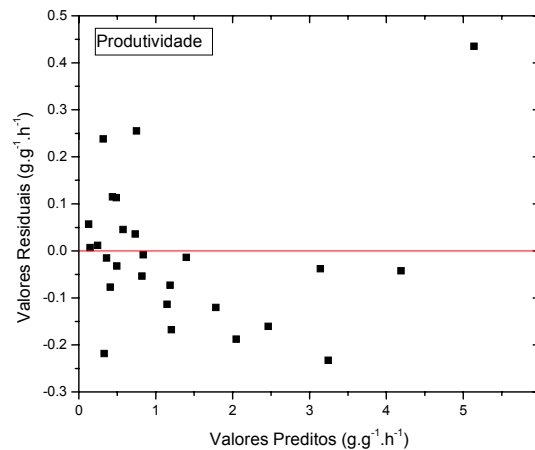


FIGURA 4.6 – Distribuição dos resíduos do modelo ajustado para a produtividade

#### 4.4 Adequabilidade dos Modelos

A fim de se verificar se os modelos obtidos, a partir da Equação 3.13, para as variáveis resposta enriquecimento, recuperação e produtividade, são representativos para o processo PSA, executou-se o mesmo procedimento experimental descrito no item 3.4.4.3, escolhendo-se, arbitrariamente, valores das variáveis do

processo, dentro dos intervalos estudados para efeito de comparação entre o valor determinado experimentalmente e o valor predito.

Como a pressão de adsorção é a variável mais influente no processo, foram tomados três valores de operação: 3, 5 e 9 bar; já para a concentração inicial foram adotados os valores intermediários de 75 e 85%. Com o objetivo da variável tempo de adsorção ter a maior influência possível na obtenção dos pontos aleatórios, foram assumidos os valores máximos de 10 minutos em todos os pontos experimentais.

A partir destes valores tomados para as variáveis de processo, foi possível cobrir uma considerável faixa dos valores estudados para a adequação dos modelos obtidos para as variáveis resposta.

Desta forma são apresentados na Tabela 4.13 os valores obtidos das variáveis resposta nos respectivos experimentos.

TABELA 4.13 – Resultados aleatórios para as variáveis resposta

Experimento	$P_{ads}$ (bar)	$C_0$ (% g.g <sup>-1</sup> )	t (min)	E (% g.g <sup>-1</sup> )	R (% g.g <sup>-1</sup> )	P (g.g <sup>-1</sup> .h <sup>-1</sup> )
1	3	75	10	96,23	74,87	0,2423
2	5	75	10	96,26	74,54	0,3871
3	9	75	10	95,83	75,42	0,6301
4	3	85	10	97,53	78,33	0,2852
5	5	85	10	97,57	78,08	0,4387
6	9	85	10	97,81	78,76	0,7708

De posse dos resultados aleatórios, estes são confrontados com os modelos polinomiais obtidos para o enriquecimento, a recuperação e a produtividade, sendo estes comportamentos apresentados pelas Figuras 4.7, 4.8 e 4.9, respectivamente.

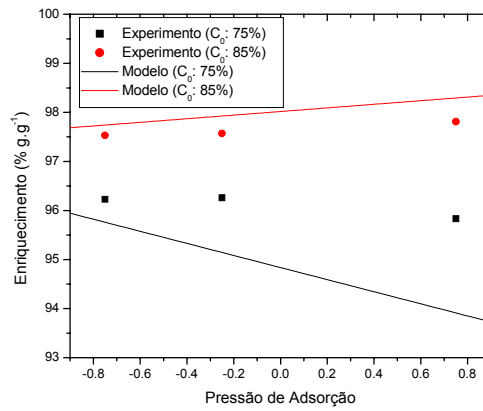


FIGURA 4.7 – Valores aleatórios do enriquecimento frente ao modelo do enriquecimento

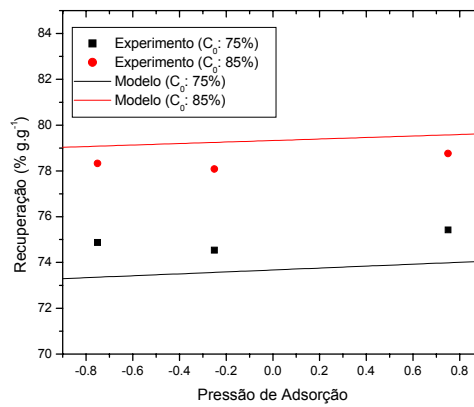


FIGURA 4.8 – Valores aleatórios da recuperação frente ao modelo da recuperação

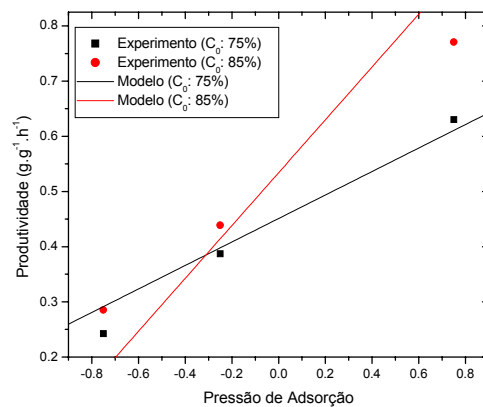


FIGURA 4.9 – Valores aleatórios da produtividade frente ao modelo da produtividade

## 4.5 Otimização das Variáveis Resposta

As variáveis resposta enriquecimento da fase fluida, recuperação de etanol e produtividade do sistema foram otimizadas de forma individual, encontrando seus valores máximos no processo; em pares, analisando a influência na otimização de uma variável sobre outra, e as três variáveis em conjunto simultaneamente, obtendo-se a combinação ótima das três variáveis estudadas.

### 4.5.1 Otimização Individual das Variáveis Resposta

Como apresentado no capítulo 3, item 3.6, as variáveis resposta foram otimizadas individualmente a partir de algoritmos de busca que utilizavam os modelos ajustados para cada variável resposta, varrendo as faixas de valores das variáveis de processo estudadas. A rotina de cálculo deste algoritmo de busca está disposta no apêndice A.

Desta forma, foram encontrados os valores máximos para cada variável resposta, os quais além de indicarem os melhores valores, assim como as combinações das variáveis de processo a serem empregadas para a obtenção dos mesmos, também geraram dados que foram empregados na otimização simultânea das variáveis resposta.

Os resultados encontrados das combinações das variáveis de processo necessárias para a obtenção dos valores máximos individuais das variáveis resposta estão dispostos na Tabela 4.14.

TABELA 4.14 – Valores das variáveis de processo na otimização individual das variáveis resposta

Variáveis Resposta Otimizadas	Variáveis de Processo		
	$P_{ads}$ (bar)	$C_i$ (%)	$t_{ads}$ (min)
E	2.5	90	2.8
R	10.0	90	2.0
P	10.0	90	2.0

A partir das combinações das variáveis de processo apresentadas na Tabela 4.14, obtêm-se os valores das variáveis resposta para cada otimização individual. Pode-se verificar a partir da Tabela 4.15 que a otimização de uma dada variável resposta pode acarretar na diminuição das outras duas, estando os valores das variáveis resposta das respectivas otimizações destacados nesta tabela.

TABELA 4.15 – Valores das variáveis resposta otimizadas individualmente

Variáveis Resposta Otimizadas	Valores das Variáveis Resposta		
	E (%g.g <sup>-1</sup> )	R (g.g <sup>-1</sup> )	P (g.g <sup>-1</sup> .h <sup>-1</sup> )
E	<b>100.0</b>	81.8	1.17
R	94.7	<b>82.5</b>	5.14
P	94.7	82.5	<b>5.14</b>

#### 4.5.2 Otimização Simultânea das Variáveis Resposta

Como indicado no item 3.6.2, as variáveis resposta foram otimizadas simultaneamente através do método de otimização multiresposta, com os conceitos de “desejabilidades” individual e global, e utilizando a mesma lógica de programação empregada no algoritmo de busca da otimização individual das variáveis resposta.

Desta forma, as desejabilidades individuais de cada variável resposta estão representadas pelas Equações 4.4, 4.5 e 4.6, respectivamente.

$$d_E = \left\{ \begin{array}{l} \left[ \frac{Y_E^{\text{Mod}} - 70,0}{99,9 - 70,0} \right]^1 \quad 70,0 \leq Y_E^{\text{Mod}} \leq 99,9 \\ \left[ \frac{Y_k^{\text{Mod}} - 100}{99,9 - 100} \right]^{0,1} \quad 99,9 < Y_E^{\text{Mod}} \leq 100 \end{array} \right\} \quad (4.4)$$

$$d_E = \{0 \quad Y_E^{\text{Mod}} < 70,0 \text{ ou } Y_E^{\text{Mod}} > 100\}$$

$$d_R = \left\{ \begin{array}{l} \left[ \frac{Y_R^{\text{Mod}} - 0}{82,5 - 0} \right]^1 \quad 0 \leq Y_R^{\text{Mod}} \leq 82,5 \\ \left[ \frac{Y_R^{\text{Mod}} - 100}{82,5 - 100} \right]^{0,1} \quad 82,5 < Y_R^{\text{Mod}} \leq 100 \end{array} \right\} \quad (4.5)$$

$$d_R = \{0 \quad Y_R^{\text{Mod}} < 0 \text{ ou } Y_R^{\text{Mod}} > 100\}$$

$$d_P = \left\{ \begin{array}{l} \left[ \frac{Y_P^{\text{Mod}} - 0}{5,14 - 0} \right]^1 \quad 0 \leq Y_P^{\text{Mod}} \leq 5,14 \\ \left[ \frac{Y_P^{\text{Mod}} - 6,75}{5,14 - 6,75} \right]^{0,1} \quad 5,14 < Y_P^{\text{Mod}} \leq 6,75 \end{array} \right\} \quad (4.6)$$

$$d_P = \{0 \quad Y_P^{\text{Mod}} < 0 \text{ ou } Y_P^{\text{Mod}} > 6,75\}$$

Os valores desejados de cada variável resposta, utilizados nas respectivas desejabilidades individuais, foram considerados a partir dos seus valores ótimos individuais. Assim como o valor máximo da produtividade foi obtido a partir da massa máxima de etanol alimentada no sistema (83,5g), juntamente com a massa média de adsorvente no leito (371g) e o tempo mínimo de permanência do fluido no leito (2,0 min); bem como o valor máximo do enriquecimento foi estabelecido em 99,9% para não causar uma divisão por zero na desejabilidade individual do enriquecimento.

Os valores de “s” e “t” para a equação de “desejabilidade” individual das variáveis resposta foram escolhidos para que os valores obtidos pelo modelo que estivesse compreendidos entre os valores desejado e máximo, tivessem uma maior valorização que os obtidos, compreendidos entre os valores desejado e mínimo.

#### 4.5.2.1 Otimização Simultânea das Variáveis Resposta em Pares

A otimização simultânea das variáveis resposta necessita transformar as “desejabilidades” individuais de cada variável resposta em uma única função, sendo utilizada para isto a média geométrica das variáveis resposta que se deseja otimizar.

Desta forma a representação da “desejabilidade” global do sistema para as variáveis resposta em pares está representada pelas Equações 4.7, 4.8 e 4.9. Nestas, cada subscrito está relacionado com a respectiva variável resposta.

$$D_{ER} = (d_E \cdot d_R)^{1/2} \quad (4.7)$$

$$D_{EP} = (d_E \cdot d_P)^{1/2} \quad (4.8)$$

$$D_{RP} = (d_R \cdot d_P)^{1/2} \quad (4.9)$$

Os resultados encontrados para as combinações das variáveis de processo necessárias para a obtenção das otimizações das variáveis resposta em pares estão dispostos na Tabela 4.16.

TABELA 4.16 – Valores das variáveis de processo na otimização das variáveis resposta em pares

Combinações das Variáveis Resposta Otimizadas	Variáveis de Processo		
	P <sub>ads</sub> (bar)	C <sub>i</sub> (%)	t <sub>ads</sub> (min)
E e R	10.0	90	8.0
E e P	10.0	90	2.0
R e P	10.0	90	2.0

A partir das combinações das variáveis de processo apresentadas na Tabela 4.16, obtêm-se os valores das variáveis resposta em pares. Pode-se verificar a partir da Tabela 4.17 que a otimização de um dado par de variáveis resposta pode acarretar na diminuição da outra variável, estando os valores das variáveis resposta das respectivas otimizações destacados nesta tabela.

TABELA 4.17 – Valores das variáveis resposta otimizadas em pares

Combinações das Variáveis Resposta Otimizadas	Valores das Variáveis Resposta		
	E (%g.g <sup>-1</sup> )	R (g.g <sup>-1</sup> )	P (g.g <sup>-1</sup> .h <sup>-1</sup> )
E e R	<b>99.9</b>	<b>82.4</b>	1.34
E e P	<b>94.7</b>	82.5	<b>5.14</b>
R e P	94.7	<b>82.5</b>	<b>5.14</b>

#### 4.5.2.2 Otimização Simultânea das Três Variáveis Resposta

O mesmo conceito aplicado ao item anterior para a transformação das “desejabilidades” individuais em uma única função que otimize as variáveis em questão, é utilizado para a otimização simultânea das três variáveis resposta estudadas.

Desta forma a “desejabilidade” global para as variáveis resposta enriquecimento da fase fluida, recuperação de etanol e produtividade do sistema está representada pela Equação 4.10.

$$D_{ERP} = (d_E \cdot d_R \cdot d_P)^{1/3} \quad (4.10)$$

Os resultados encontrados para as combinações das variáveis de processo necessárias para a obtenção das otimizações das três variáveis resposta simultaneamente estão dispostos na Tabela 4.18.

TABELA 4.18 – Valores das variáveis de processo na otimização das três variáveis resposta

Combinação das Variáveis Resposta Otimizada	Variáveis de Processo		
	P <sub>ads</sub> (bar)	C <sub>i</sub> (%)	t <sub>ads</sub> (min)
E, R e P	10	90	2.0

A partir das combinações das variáveis de processo apresentadas na Tabela 4.18, obtêm-se os valores ótimos de todas as variáveis resposta, estando estes apresentados na Tabela 4.19.



TABELA 4.19 – Valores das três variáveis resposta otimizadas

Combinações das Variáveis Resposta Otimizadas	Valores das Variáveis Resposta		
	E (%g.g <sup>-1</sup> )	R (g.g <sup>-1</sup> )	P (g.g <sup>-1</sup> .h <sup>-1</sup> )
E, R e P	94.7	82.5	5.14

## **CAPÍTULO 5**

### **ANÁLISE E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS**

Neste capítulo serão apresentadas as análises e discussões dos resultados obtidos para as variáveis resposta enriquecimento da fase fluida, recuperação de etanol e produtividade do processo.

Para isto serão utilizadas superfícies resposta geradas a partir das equações polinomiais obtidas para cada variável resposta.

Também serão apresentados os comentários para os resultados gerados pelas otimizações empregadas.

#### **5.1 Análise e Discussão dos Resultados para a Variável Resposta Enriquecimento**

A partir dos resultados apresentados, pode-se verificar que o valor da estatística F calculado foi maior que o tabelado a um nível de significância de 0,01%, indicando que a porção de variabilidade explicada pelo modelo do enriquecimento, com os coeficientes estatisticamente significativos, é maior que a não explicada, neste grau de significância, mostrando assim um excelente ajuste obtido.

Também foi obtido um bom coeficiente de correlação múltipla ao quadrado, com um valor de 0,97775, indicando uma boa qualidade do ajuste obtido e uma baixa dispersão dos pontos experimentais em relação aos previstos pelo modelo.

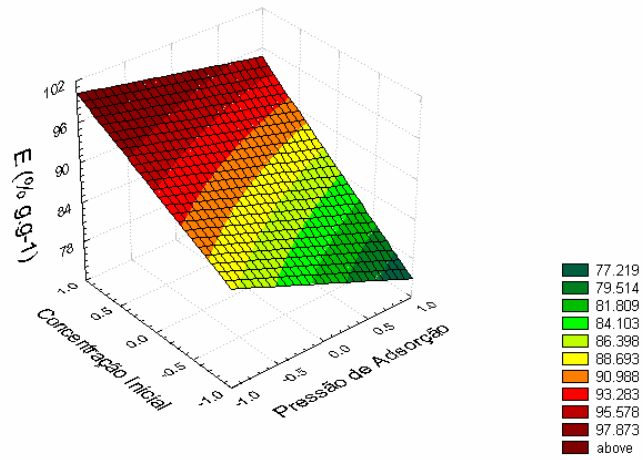
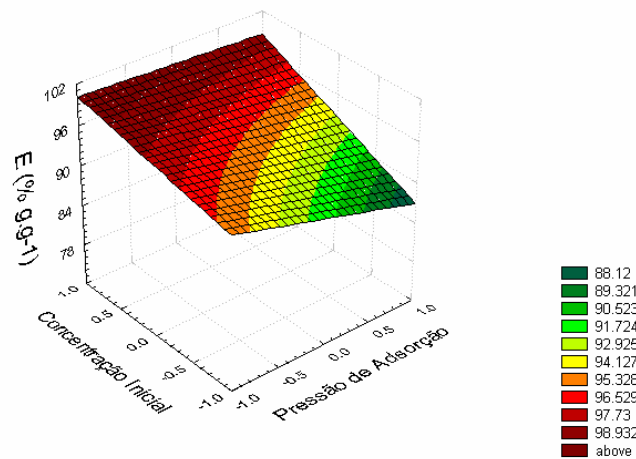
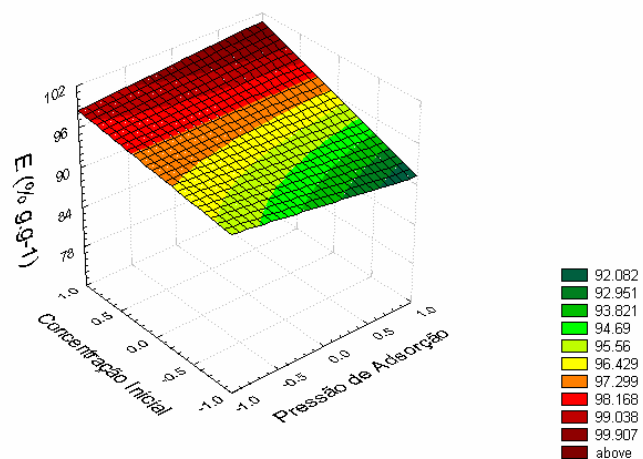
Esta baixa dispersão é confirmada a partir das Figuras 4.1 e 4.2. Estas também mostram que a distribuição dos erros foi aleatória, não existindo tendência no ajuste do modelo empregado, confirmando assim um satisfatório ajuste obtido.

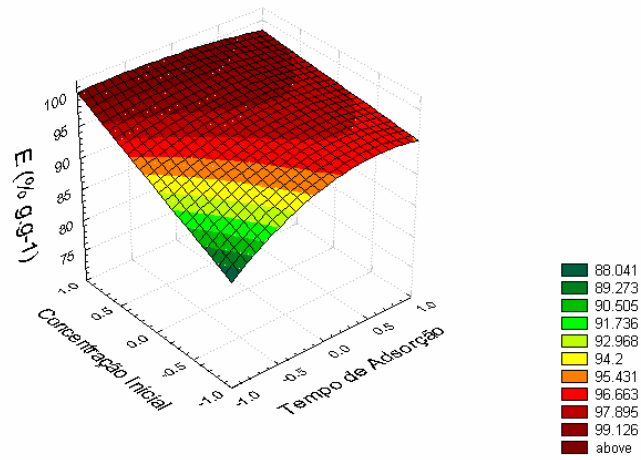
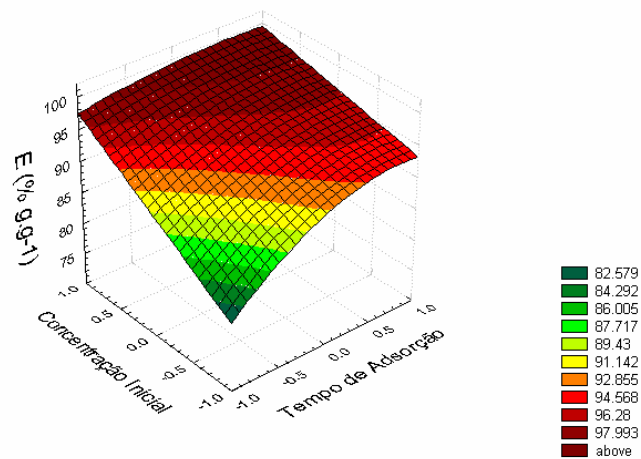
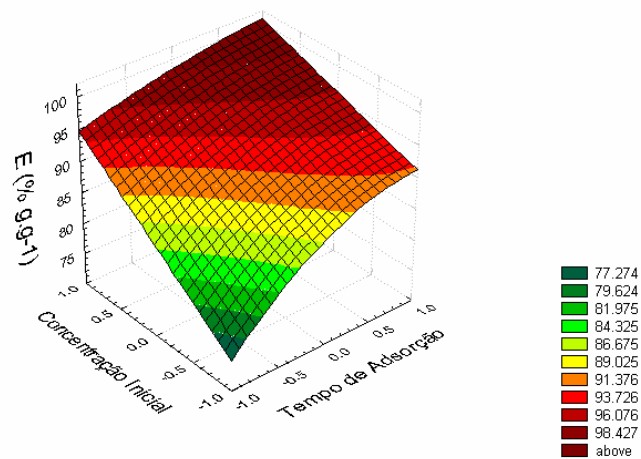
A coerência dos modelos ajustados com a realidade é verificada pelos ensaios aleatórios realizados a fim de validar o modelo ajustado para o enriquecimento. Os dados experimentais aleatórios obtidos foram confrontados com o modelo da respectiva variável resposta na Figura 4.7, apresentando razoáveis concordâncias, dentro da variabilidade do erro, validando o modelo polinomial obtido para o enriquecimento.

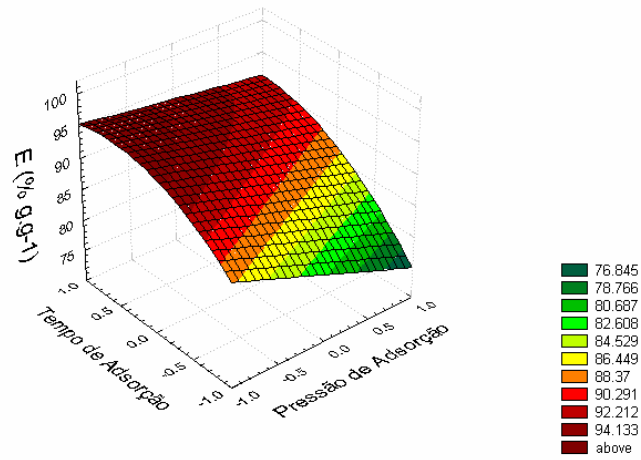
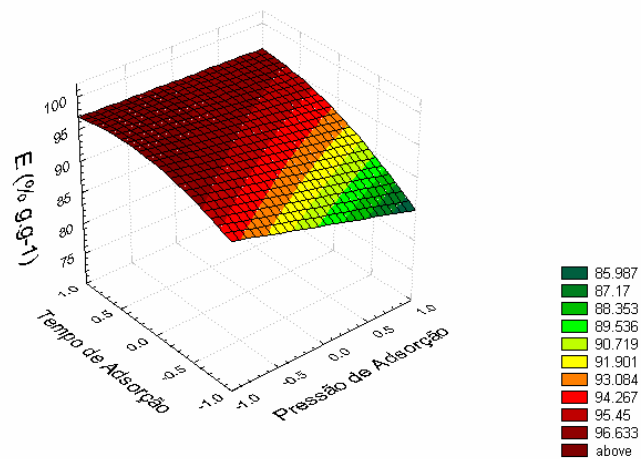
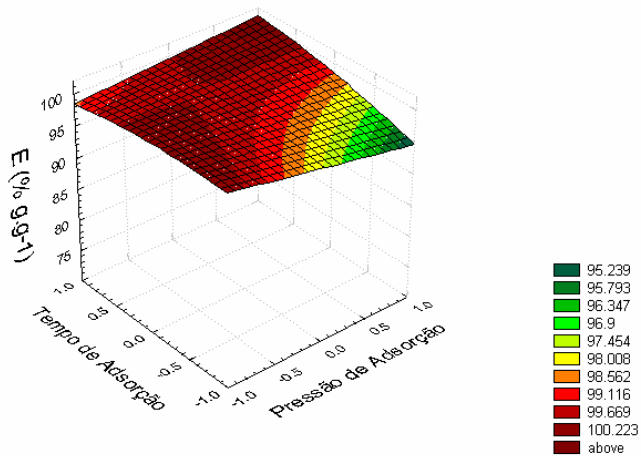
### **5.1.1 Superfícies Resposta para o Enriquecimento**

As superfícies resposta geradas para o enriquecimento da fase fluida foram obtidas a partir do modelo polinomial representado pela Equação 4.1, referente a esta variável resposta.

Para uma maior visualização, as variáveis de processo serão apresentadas na forma codificada. As diversas superfícies resposta geradas para o enriquecimento estão apresentadas nas Figuras 5.1 a 5.9.

FIGURA 5.1 – Enriquecimento x  $P_{Ads}$  x  $C_0$ ;  $t_{Ads}$ : 2 minutosFIGURA 5.2 – Enriquecimento x  $P_{Ads}$  x  $C_0$ ;  $t_{Ads}$ : 6 minutosFIGURA 5.3 – Enriquecimento x  $P_{Ads}$  x  $C_0$ ;  $t_{Ads}$ : 10 minutos

FIGURA 5.4 – Enriquecimento x  $t_{Ads}$  x  $C_0$ ;  $P_{Ads}$ : 2 barFIGURA 5.5 – Enriquecimento x  $t_{Ads}$  x  $C_0$ ;  $P_{Ads}$ : 6 barFIGURA 5.6 – Enriquecimento x  $t_{Ads}$  x  $C_0$ ;  $P_{Ads}$ : 10 bar

FIGURA 5.7 – Enriquecimento x  $P_{Ads}$  x  $t_{Ads}$ ;  $C_0$ : 70 %FIGURA 5.8 – Enriquecimento x  $P_{Ads}$  x  $t_{Ads}$ ;  $C_0$ : 80 %FIGURA 5.9 – Enriquecimento x  $P_{Ads}$  x  $t_{Ads}$ ;  $C_0$ : 90 %

## **5.1.2 Análise das Superfícies Resposta do Enriquecimento**

O estudo das superfícies resposta apresentadas para o enriquecimento possibilitam a análise das influências das variáveis de processo, pressão de adsorção, tempo de adsorção e concentração inicial, sobre esta variável resposta. Assim estas influências são apresentadas a seguir.

### **5.1.2.1 Influência do Tempo de Adsorção sobre o Enriquecimento**

As Figuras 5.1, 5.2 e 5.3 mostram claramente a influência do tempo de adsorção no enriquecimento da fase fluida. A partir da comparação direta entre estas superfícies pode-se constatar que um aumento no tempo de adsorção acarreta em um aumento no enriquecimento. Este efeito se deve a normal tendência do adsorvente captar mais água ao longo do tempo.

Também é verificado que um aumento no tempo de adsorção torna as superfícies resposta mais horizontais, tendendo os valores de enriquecimento a uma uniformização com as demais variáveis de processo, pressão de adsorção e concentração inicial. Isto é devido ao efeito do equilíbrio termodinâmico começar a predominar sobre o efeito das taxas cinéticas de adsorção.

### **5.1.2.2 Influência da Pressão de Adsorção sobre o Enriquecimento**

As Figuras 5.4, 5.5 e 5.6 apresentam mais claramente a influência da pressão de adsorção sobre o enriquecimento da fase fluida. Através de uma comparação direta entre as superfícies resposta, é constatado que não existe variação significativa do enriquecimento com a variação da pressão de adsorção para os maiores valores de concentração inicial e de tempo de adsorção, porém esta variação aumenta com a diminuição destas duas variáveis de processo, tornando-se de grande magnitude nos valores mínimos de concentração inicial e de tempo de adsorção.

Este efeito é explicado devido aos tempos curtos de permanência no leito, com concentrações elevadas em termos de água, impossibilitarem a zeólita de captar a água existente no leito naquele tempo atribuído, indicando um tempo insuficiente para as taxas de cinética de adsorção da zeólita.

### 5.1.2.3 Influência da Concentração Inicial sobre o Enriquecimento

Por fim, as Figuras 5.7, 5.8 e 5.9 apresentam o comportamento do enriquecimento com as concentrações iniciais estudadas, demonstrando assim suas influências. Pode-se verificar que com o aumento da concentração inicial, o enriquecimento tem seus valores aumentados. Este efeito já esperado, pois entrando com um etanol mais concentrado no sistema, é obtido um etanol mais puro ainda.

Também é verificada uma tendência das superfícies resposta ao perfil horizontal, havendo uma menor variação do enriquecimento, isto explicado pela diminuição da faixa de variação da concentração do etanol. Entrando com composições mais elevadas, diminui-se assim a faixa de valores em que o etanol poderá ser purificado, sendo o processo em questão um sistema estável e reprodutivo, havendo desta forma uma uniformização dos valores de enriquecimento encontrados.

## 5.2 Análise e Discussão dos Resultados para a Variável Resposta Recuperação

A partir dos resultados apresentados, verifica-se que o valor da estatística F calculado foi maior que o tabelado a um nível de significância de 0,01%, indicando que a porção de variabilidade explicada pelo modelo para a recuperação é maior que a não explicada, neste grau de significância, mostrando assim um excelente ajuste obtido.

Também foi obtido um bom coeficiente de correlação múltipla ao quadrado, com um valor de 0,99933, indicando uma boa qualidade do ajuste obtido e uma baixa dispersão dos pontos experimentais em relação aos previstos pelo modelo.

Esta baixa dispersão é confirmada a partir das Figuras 4.3 e 4.4. Estas também mostram que a distribuição dos erros foi aleatória, não existindo tendência no ajuste do modelo empregado, confirmando assim um satisfatório ajuste obtido.

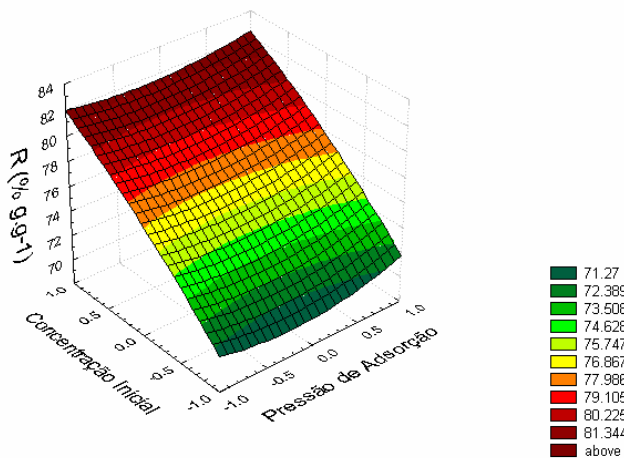
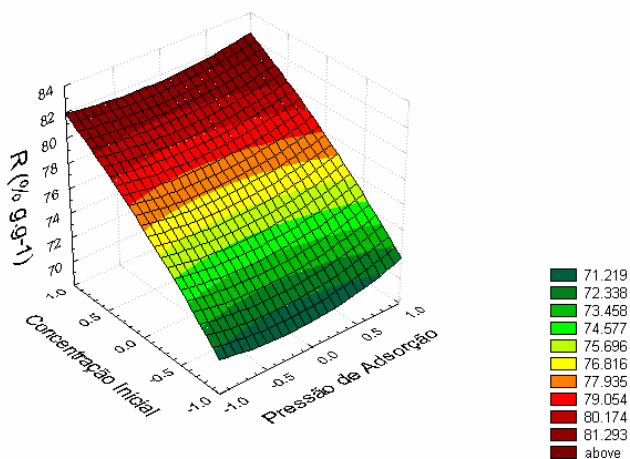
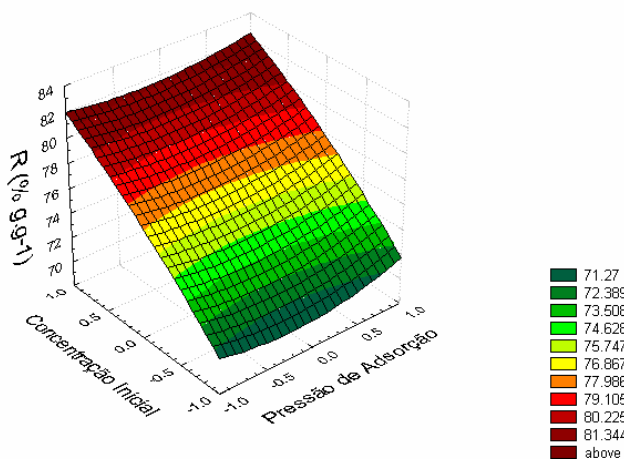
A coerência dos modelos ajustados com a realidade é verificada pelos ensaios aleatórios realizados a fim de validar o modelo ajustado para a recuperação. Os dados experimentais aleatórios obtidos foram confrontados com o modelo da respectiva variável resposta na Figura 4.8, apresentando razoáveis concordâncias, dentro da variabilidade do erro, validando o modelo polinomial obtido para a recuperação.

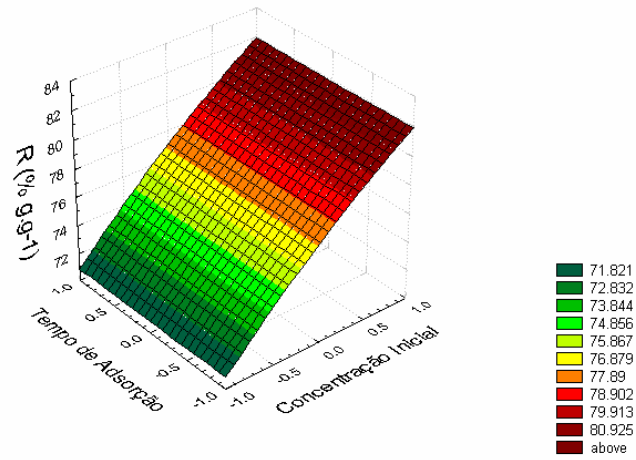
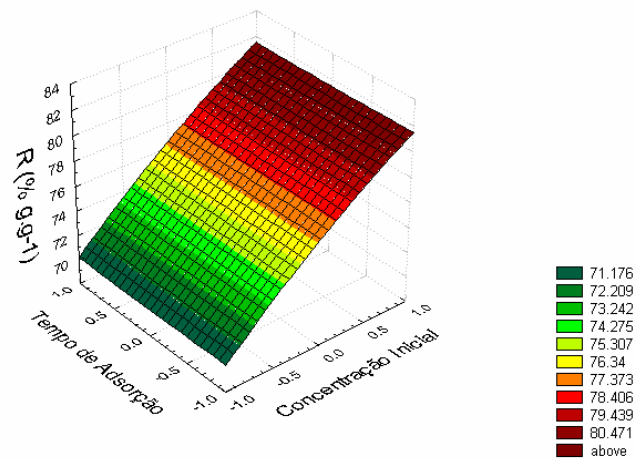
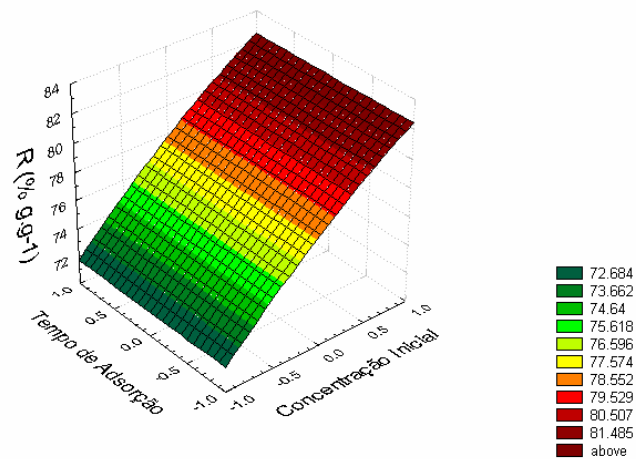


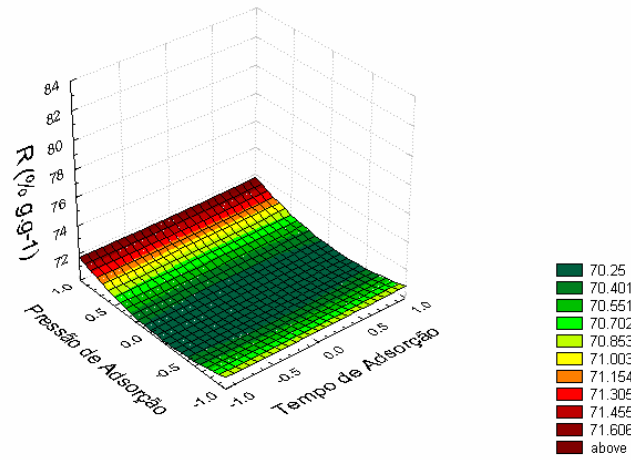
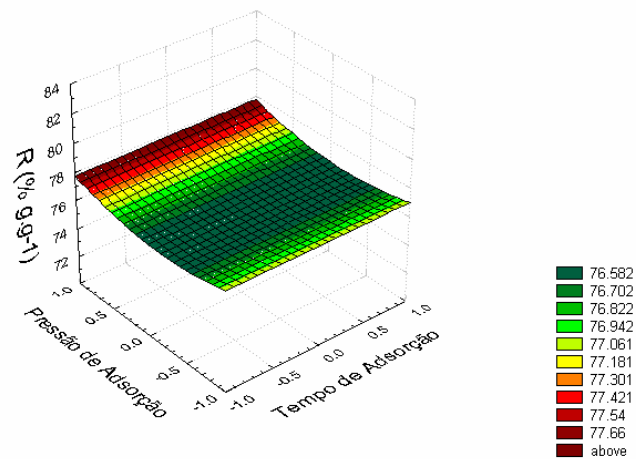
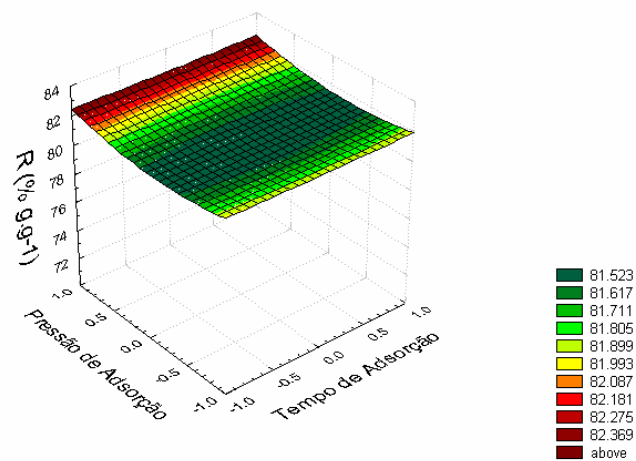
### **5.2.1 Superfícies Resposta para a Recuperação**

As superfícies resposta geradas para a recuperação do etanol foram obtidas a partir do modelo polinomial representado pela Equação 4.2, referente a esta variável resposta.

Para uma maior visualização, as variáveis de processo serão apresentadas na forma codificada. As diversas superfícies resposta geradas para a recuperação estão apresentadas nas Figuras 5.10 a 5.18.

FIGURA 5.10 – Recuperação x  $P_{Ads}$  x  $C_0$ ;  $t_{Ads}$ : 2 minutosFIGURA 5.11 – Recuperação x  $P_{Ads}$  x  $C_0$ ;  $t_{Ads}$ : 6 minutosFIGURA 5.12 – Recuperação x  $P_{Ads}$  x  $C_0$ ;  $t_{Ads}$ : 10 minutos

FIGURA 5.13 – Recuperação x  $C_0$  x  $t_{\text{Ads}}$ ;  $P_{\text{Ads}}$ : 2 barFIGURA 5.14 – Recuperação x  $C_0$  x  $t_{\text{Ads}}$ ;  $P_{\text{Ads}}$ : 6 barFIGURA 5.15 – Recuperação x  $C_0$  x  $t_{\text{Ads}}$ ;  $P_{\text{Ads}}$ : 10 bar

FIGURA 5.16 – Recuperação x  $P_{\text{Ads}}$  x  $t_{\text{Ads}}$ ;  $C_0$ : 70 %FIGURA 5.17 – Recuperação x  $P_{\text{Ads}}$  x  $t_{\text{Ads}}$ ;  $C_0$ : 80 %FIGURA 5.18 – Recuperação x  $P_{\text{Ads}}$  x  $t_{\text{Ads}}$ ;  $C_0$ : 90 %

## 5.2.2 Análise das Superfícies Resposta da Recuperação

O estudo das superfícies resposta apresentadas para a recuperação possibilitam a análise das influências das variáveis de processo, pressão de adsorção, tempo de adsorção e concentração inicial, sobre esta variável resposta.

Antes de tudo, a primeira constatação que pode ser notada em todas as superfícies geradas é que em nenhuma a recuperação apresenta um valor de 100 %, o que indicaria que todo etanol que entrou no sistema foi recuperado, já que esta variável resposta é função apenas da massa de etanol que saiu pela massa de etanol que entrou. Isto indica que parte deste etanol foi perdida na etapa de purga com vácuo, onde basicamente a variável resposta recuperação tende a minimizar perda de etanol gerada por esta etapa.

A partir desta discussão, as influências de cada variável de processo sobre a variável resposta em questão são apresentadas a seguir.

### 5.2.2.1 Influência do Tempo de Adsorção sobre a Recuperação

As Figuras 5.10, 5.11 e 5.12 mostram claramente a influência do tempo de adsorção na recuperação do etanol. A partir da comparação direta entre estas superfícies pode-se constatar que não há efeito significativo do tempo de adsorção sobre a recuperação.

Este fato é devido ao tempo de adsorção influenciar apenas na adsorção da água pela zeólita 3A, já que a mesma não adsorve o etanol, sendo, portanto, a massa deste no sistema constante ao longo do tempo.

### 5.2.2.2 Influência da Pressão de Adsorção sobre a Recuperação

As Figuras 5.13, 5.14 e 5.15 apresentam a influência da pressão de adsorção sobre a recuperação da fase fluida. Através de uma comparação direta entre as superfícies resposta, é constatado que não existe variação significativa da recuperação com a variação da pressão de adsorção.

Este efeito é justificado pelo mesmo motivo da ausência de influência do tempo de adsorção, ou seja, como a zeólita 3A é seletiva apenas a água, a massa de

etanol presente no sistema no início da etapa de vácuo, permanecerá constante, tornando as massas de etanol de saída, na fase rica em etanol, e de entrada proporcionais, produzindo assim resultados de recuperação semelhantes.

### **5.2.2.3 Influência da Concentração Inicial sobre a Recuperação**

Por fim, as Figuras 5.16, 5.17 e 5.18 apresentam o comportamento da recuperação com as concentrações iniciais estudadas, demonstrando assim suas influências. Pode-se verificar que com o aumento da concentração inicial, a recuperação tem seus valores aumentados. Este efeito é também verificado nas outras figuras relativas a recuperação, nas quais, pelas relativas constâncias das outras variáveis, fica claro o aumento dos valores da recuperação com o aumento dos valores no eixo da concentração inicial.

Este comportamento da recuperação indica que a massa de etanol remanescente no leito ao final da etapa de despressurização, na pressão ambiente, não é proporcional à massa inicial colocada no leito, sendo a razão entre as duas diminuída com o aumento da concentração inicial, havendo assim menos perda de etanol para a fase rica em água e conseqüentemente um maior ganho na fase rica em etanol, aumentando então a recuperação do mesmo.

## **5.3 Análise e Discussão dos Resultados para a Variável Resposta Produtividade**

A partir dos resultados apresentados, pode-se verificar que o valor da estatística F calculado foi maior que o tabelado a um nível de significância de 0,01%, indicando que a porção de variabilidade explicada pelo modelo para a produtividade é maior que a não explicada, neste grau de significância, mostrando assim um excelente ajuste obtido.

Também foi obtido um bom coeficiente de correlação múltipla ao quadrado, com um valor de 0,98605, indicando uma boa qualidade do ajuste obtido e uma baixa dispersão dos pontos experimentais em relação aos previstos pelo modelo.

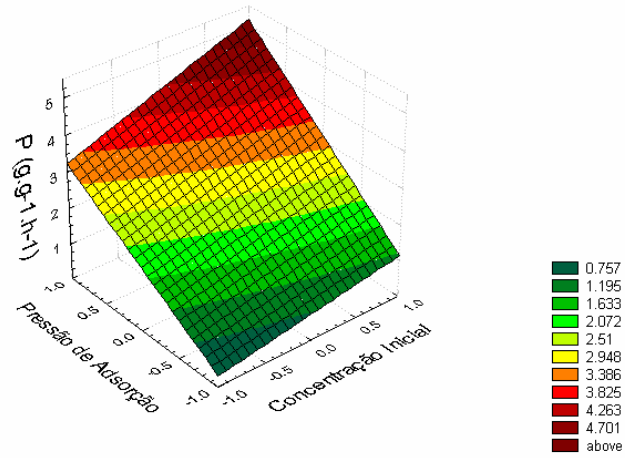
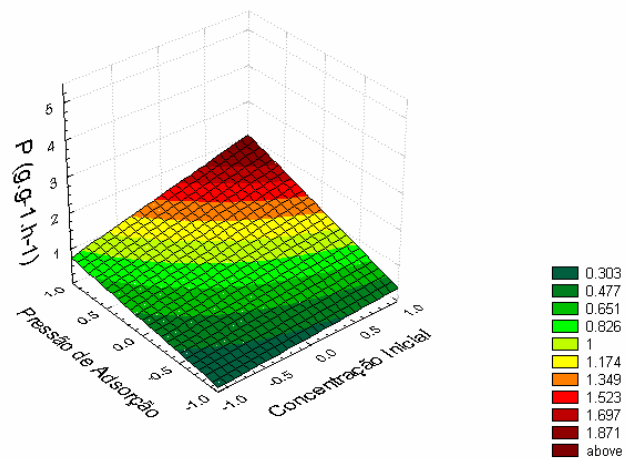
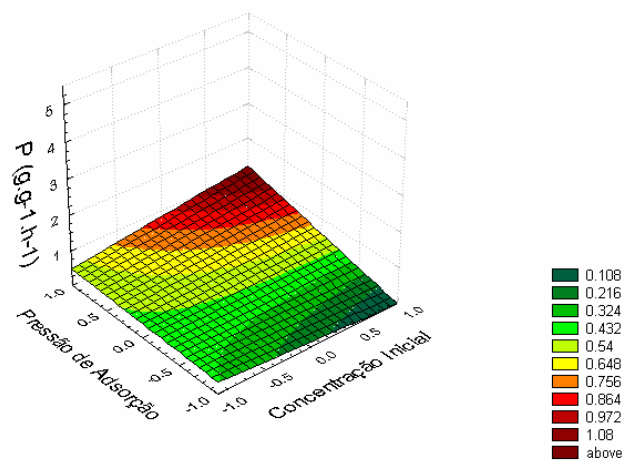
Esta baixa dispersão é confirmada a partir das Figuras 4.5 e 4.6. Estas também mostram que a distribuição dos erros foi aleatória, não existindo tendência no ajuste do modelo empregado, confirmando assim um satisfatório ajuste obtido.

A coerência dos modelos ajustados com a realidade é verificada pelos ensaios aleatórios realizados a fim de validar o modelo ajustado para a produtividade. Os dados experimentais aleatórios obtidos foram confrontados com o modelo da respectiva variável resposta na Figura 4.9, apresentando razoáveis concordâncias, dentro da variabilidade do erro, validando o modelo polinomial obtido para a produtividade.

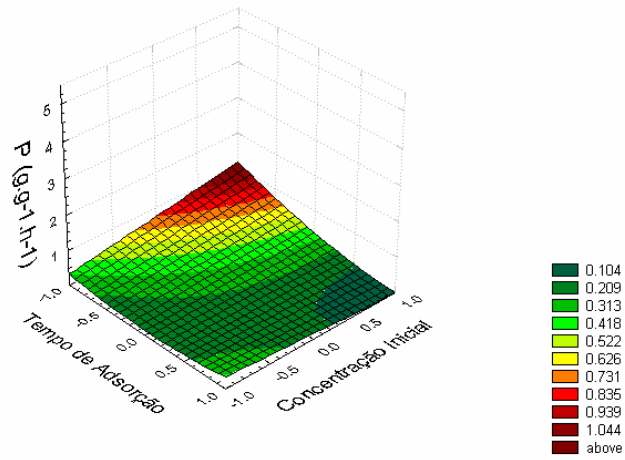
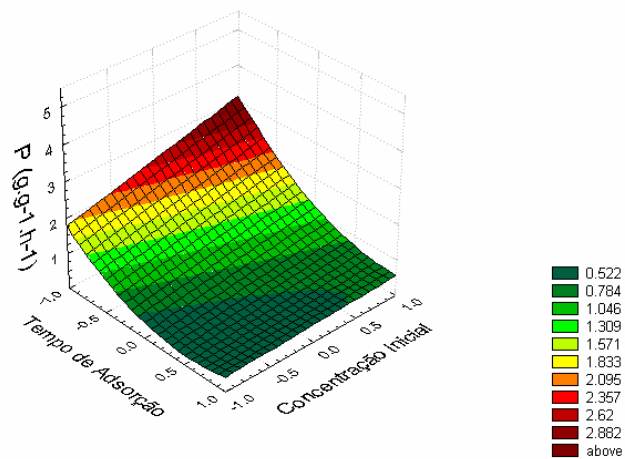
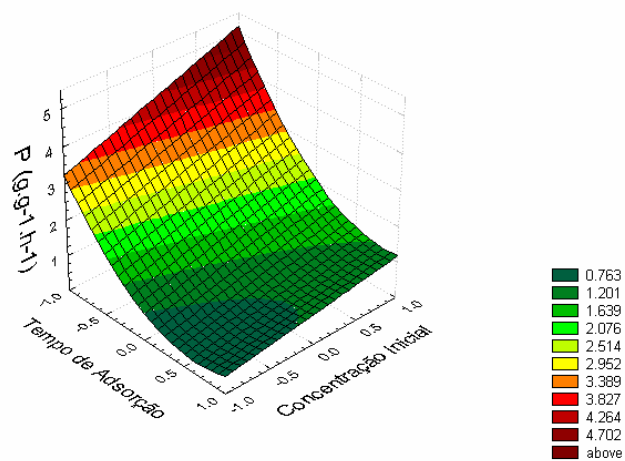
### **5.3.1 Superfícies Resposta para a Produtividade**

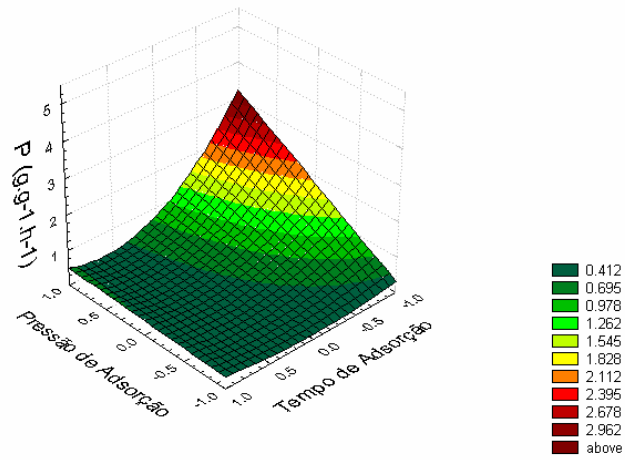
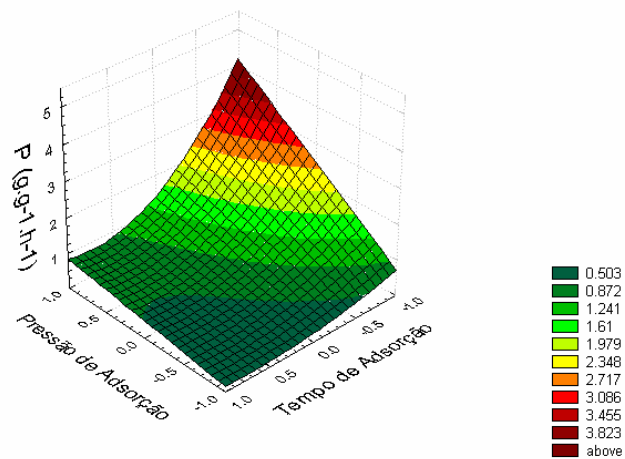
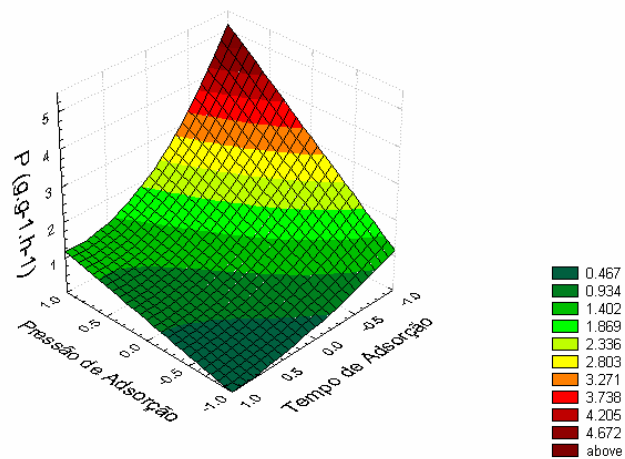
As superfícies resposta geradas para a produtividade do sistema foram obtidas a partir do modelo polinomial representado pela Equação 4.3, referente a esta variável resposta.

Para uma maior visualização, as variáveis de processo serão apresentadas na forma codificada. As diversas superfícies resposta geradas para a produtividade estão apresentadas nas Figuras 5.19 a 5.27.

FIGURA 5.19 – Produtividade x P<sub>Ads</sub> x C<sub>0</sub>; t<sub>Ads</sub>: 2 minutosFIGURA 5.20 – Produtividade x P<sub>Ads</sub> x C<sub>0</sub>; t<sub>Ads</sub>: 6 minutosFIGURA 5.21 – Produtividade x P<sub>Ads</sub> x C<sub>0</sub>; t<sub>Ads</sub>: 10 minutos



FIGURA 5.22 – Produtividade x  $t_{Ads}$  x  $C_0$ ;  $P_{Ads}$ : 2 barFIGURA 5.23 – Produtividade x  $t_{Ads}$  x  $C_0$ ;  $P_{Ads}$ : 6 barFIGURA 5.24 – Produtividade x  $t_{Ads}$  x  $C_0$ ;  $P_{Ads}$ : 10 bar

FIGURA 5.25 – Produtividade x  $t_{Ads}$  x  $P_{Ads}$ ;  $C_0$ : 70 %FIGURA 5.26 – Produtividade x  $t_{Ads}$  x  $P_{Ads}$ ;  $C_0$ : 80 %FIGURA 5.27 – Produtividade x  $t_{Ads}$  x  $P_{Ads}$ ;  $C_0$ : 90 %

### **5.3.2 Análise das Superfícies Resposta da Produtividade**

O estudo das superfícies resposta apresentadas para a produtividade possibilitam a análise das influências das variáveis de processo, pressão de adsorção, tempo de adsorção e concentração inicial, sobre esta variável resposta.

A partir desta discussão, as influências de cada variável de processo sobre a variável resposta em questão são apresentadas a seguir.

#### **5.3.2.1 Influência do Tempo de Adsorção sobre a Produtividade**

As Figuras 5.19, 5.20 e 5.21 mostram claramente a influência do tempo de adsorção na produtividade do sistema. A partir da comparação direta entre estas superfícies pode-se constatar que o aumento do tempo de residência no leito provoca uma queda sensível na produtividade.

Este fato, já era esperado, pois a definição de produtividade está inversamente relacionada com o tempo de retenção no leito na etapa de adsorção, como pode ser visto na Equação 3.11. Com isso qualquer aumento no tempo de adsorção acarretará em uma queda na produtividade do sistema.

#### **5.3.2.2 Influência da Pressão de Adsorção sobre a Produtividade**

As Figuras 5.22, 5.23 e 5.24 apresentam a influência da pressão de adsorção sobre a produtividade do sistema. Através de uma comparação direta entre as superfícies resposta, é constatado que um aumento na pressão de adsorção ocasiona um aumento de produtividade.

Este efeito é justificado pelo aumento da massa de etanol no sistema com o aumento da pressão de adsorção imposta ao mesmo. Como a produtividade está diretamente relacionada com a massa de etanol obtida, através da equação 3.11, quanto maior for a massa de etanol alimentada no sistema, maior será a massa de etanol obtida; com isso, quanto maior for a pressão de adsorção imposta, maior será a produtividade.

### 5.3.2.3 Influência da Concentração Inicial sobre a Produtividade

Por fim, as Figuras 5.25, 5.26 e 5.27 apresentam o comportamento da produtividade com as concentrações iniciais estudadas, demonstrando assim suas influências. Pode-se verificar que com o aumento da concentração inicial, a produtividade passa a assumir maiores valores.

Este comportamento da produtividade com a concentração inicial é justificado pelo mesmo motivo da análise com a pressão de adsorção, ou seja, uma maior massa de etanol alimentada no sistema, ocasionada pelo aumento da concentração de alimentação, implicará em uma maior massa de etanol obtida na fase rica em etanol, aumentando assim a produtividade do sistema.

## 5.4 Otimização das Variáveis Resposta

Foi verificado que para todas as otimizações, tanto as individuais como as simultâneas, a melhor concentração inicial de operação obtida foi de 90 %, indicando a possibilidade de que em sistemas operando com concentrações mais elevadas sejam capazes de produzir melhores resultados.

Também foi constatado que a grande parte das pressões de adsorção a serem trabalhadas para serem gerados os ótimos do sistema, individuais e combinados, encontram-se no valor de 10.0 bar, desta forma, torna-se possível a obtenção de melhores resultados aumentando o valor de trabalho da pressão de adsorção.

Com relação aos tempos de adsorção empregados para a obtenção dos resultados ótimos, nota-se que estes encontram-se, em sua grande maioria, na primeira metade da faixa de valores estudada, principalmente no valor mínimo extremo. Desta forma é conclusivo afirmar que foram encontrados os tempos de adsorção máximos a serem empregados para a obtenção das otimizações das variáveis resposta, havendo a possibilidade de melhores resultados em tempos de adsorção inferiores ao mínimo utilizado. Este apanhado de informação faz indicar que o processo, nas condições estudadas, produz melhores resultados pelo efeito das taxas cinéticas, em comparação ao efeito do equilíbrio termodinâmico.

Ainda analisando-se as variáveis de processo obtidas para as otimizações, foi constatado que a variável resposta produtividade teve uma grande

---

influência na otimização em conjunto desta com as demais variáveis, influência esta indicada pelos valores obtidos para esta variável resposta serem os mesmos obtidos para as combinações da produtividade com as outras variáveis. Isto demonstra que as variações da produtividade na busca pelos valores ótimos foram de maior magnitude do que as variações das demais variáveis resposta. Este efeito pode ser notado através das superfícies respostas geradas, onde as referentes à produtividade possuem inclinações muito superiores as referentes às outras variáveis resposta.

Analisando-se agora os valores das variáveis resposta obtidos, pode ser verificado que nenhuma otimização causou algum efeito significativo nos valores da recuperação, sendo estes basicamente constantes. Isto se deve, como visto na análise das superfícies resposta, às insignificantes variações da recuperação do etanol com os tempos de adsorção e as pressões de adsorção, e como as concentrações iniciais ótimas encontradas foram todas de 90%, sendo esta a única variável de processo que influenciou na recuperação, justifica assim o fato da não variação desta variável resposta nas diversas otimizações.

Individualmente pode-se verificar que a otimização do enriquecimento comprometeu muito os valores de produtividade, porém o contrário não foi constatado. Este fato é justificado pelo que já foi discutido, em que as variações dos valores da produtividade, com as variações dos valores das variáveis de processo, são maiores que para as outras variáveis resposta. Sendo assim a busca do ótimo das outras variáveis resposta terá uma grande influência nos valores da produtividade, enquanto que a busca do ótimo da produtividade não afetará tanto os valores das outras variáveis resposta.

Conjuntamente, as otimizações das variáveis resposta confirmam a influência da produtividade sobre as outras variáveis resposta, apresentada neste item na discussão das variáveis de processo, ou seja, as otimizações em conjunto que possuíam a produtividade como uma das variáveis a serem otimizadas obtiveram os mesmos valores da otimização individual da produtividade, possuindo desta forma a mesma justificativa apresentada.

## CAPÍTULO 6

### CONCLUSÕES E SUGESTÕES

#### 6.1 Conclusões

Com base nos resultados experimentais obtidos, para o estudo proposto e realizado pelo presente trabalho, conclui-se que:

- ✓ Os modelos polinomiais mostraram um excelente ajuste estatístico sobre os dados experimentais, todos com significância de 0,01%;
- ✓ Um aumento no tempo de adsorção provoca um maior valor e uma menor variação do enriquecimento;
- ✓ Não existe variação significativa do enriquecimento com a variação da pressão de adsorção para os maiores valores de concentração inicial e de tempo de adsorção, porém esta variação aumenta com a diminuição destas duas variáveis de processo, tornando-se de grande magnitude nos valores mínimos de concentração inicial e de tempo de adsorção;
- ✓ Um aumento da concentração inicial provoca um maior valor e uma menor variação do enriquecimento;
- ✓ Não existe recuperação total do etanol no sistema, devido a que parte deste se perde na etapa de purga;
- ✓ Não existe variação significativa da recuperação com a variação do tempo de adsorção;
- ✓ A pressão de adsorção não exerce efeito significativo na recuperação;
- ✓ O aumento na concentração inicial exerce um efeito crescente na recuperação;
- ✓ Um maior tempo de adsorção provoca uma menor produtividade;
- ✓ Uma maior concentração inicial implica em uma maior produtividade;
- ✓ Há um aumento na produtividade com o aumento da pressão de adsorção;
- ✓ O algoritmo de busca utilizado para as otimizações obtidas mostrou-se prático, rápido, simples e eficiente na obtenção das condições ótimas de trabalho;

- 
- ✓ O método de otimização multiresposta mostrou-se muito prático e elucidativo na otimização das variáveis resposta;
  - ✓ É possível purificar o etanol a partir de concentrações abaixo da azeotrópica;
  - ✓ Em todas as otimizações, a condição ótima de trabalho em termos de concentração inicial é de 90%;
  - ✓ As pressões de adsorção ótimas obtidas situaram-se principalmente no extremo máximo dos valores estudados;
  - ✓ Os tempos de adsorção ótimos situaram-se predominantemente no extremo mínimo do intervalo de tempos estudado;
  - ✓ A produtividade teve influência predominante na otimização em conjunto das outras variáveis em combinação com esta;
  - ✓ Os valores de recuperação nas otimizações não foram influenciados pelas otimizações das outras variáveis;
  - ✓ A otimização do enriquecimento comprometeu os resultados de produtividade, onde o contrário não foi verificado, e
  - ✓ Os resultados ótimos apresentaram-se compatíveis com os dados obtidos por CARMO [4], principalmente com relação ao enriquecimento e a recuperação; a produtividade foi menor que a encontrada devido a que o tempo adotado neste trabalho ter sido maior que o utilizado pelo autor.

## 6.2 Sugestões para Futuros Trabalhos

Com base nas informações que foram levantadas no presente trabalho e com a literatura disponível a respeito, podem ser sugeridos para a continuidade deste estudo os seguintes tópicos:

- ❖ Realização deste trabalho aumentando os valores das pressões de adsorção estudados, assim como a utilização de tempos de adsorção mais curtos, com a finalidade de se determinar a existência de pontos melhores que os obtidos neste estudo;
- ❖ Simulação e otimização de sistemas de leitos em série, possível a partir da variação da concentração inicial da mistura alimentada no leito;

- ❖ Modelagem das etapas do processo PSA, principalmente da etapa adsortiva, a partir das relações fundamentais de transferência de momento, energia e massa;
- ❖ Realização de estudos termodinâmicos do sistema;
- ❖ Utilização de outros adsorventes a título de comparação de eficiência e custos;
- ❖ Reprodução deste trabalho com estudo de outras variáveis, tais como diâmetro médio de partículas, tamanho de leitos e massa de adsorvente;
- ❖ Apanhado das variáveis mais influentes e realização de um trabalho de otimização global do processo, e
- ❖ Realização de uma análise dos custos do processo frente aos processos convencionais, tais como custos de equipamentos e gastos energéticos.



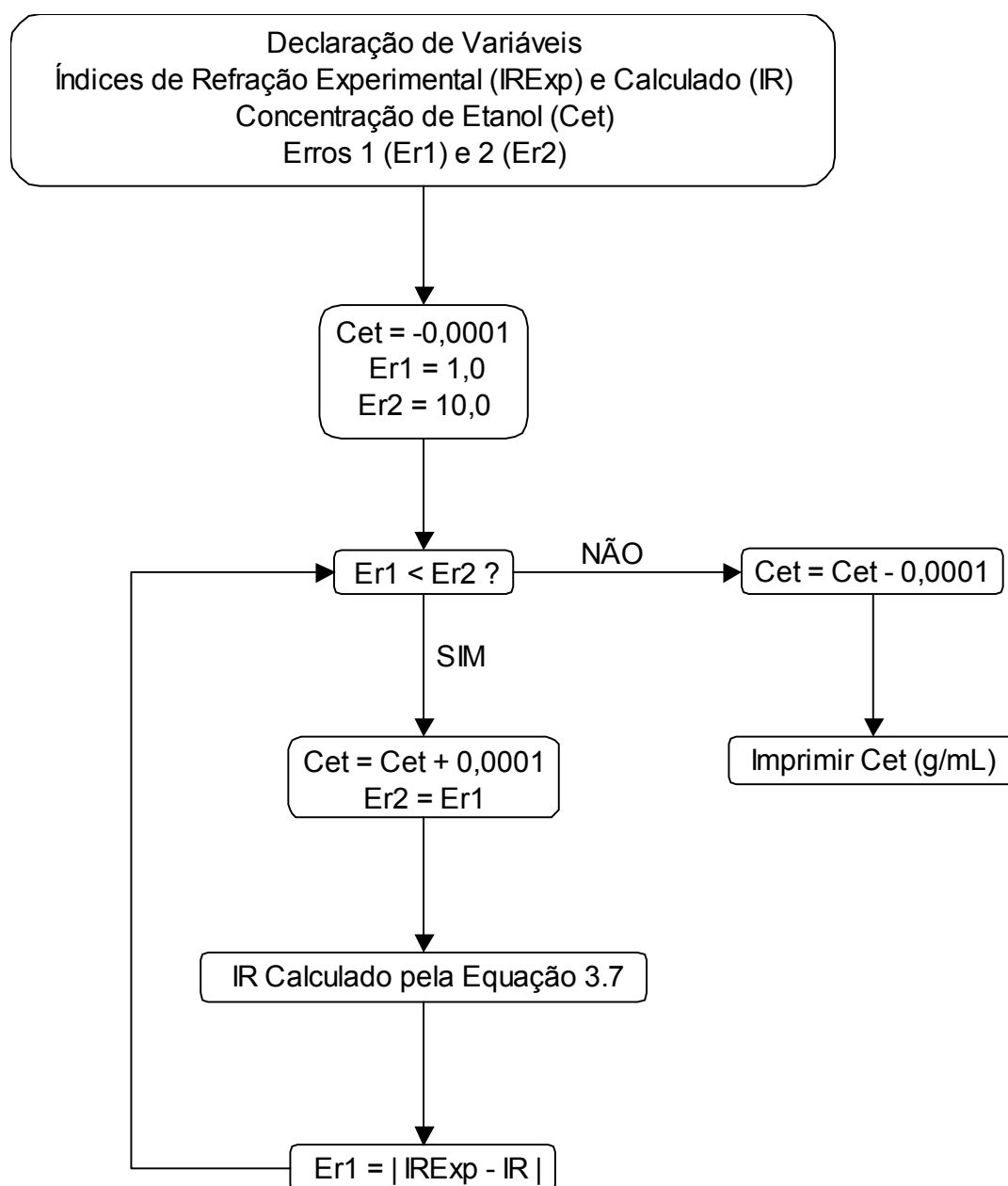
## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] AZEVEDO, D. C. S. **Estudo cinético e termodinâmico da adsorção para o sistema etanol-água sobre zeólita 3A**. São Carlos, 1993. 195p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de São Carlos.
- [2] BEN-SHEBIL, S. M. Effect of heat of adsorption on the adsorptive drying of solvents at equilibrium in a packed bed of zeolite. **Chem. Engineering Journal**, v.74, p.197-204, 1988.
- [3] BURFIELD, D. R. et al. Dessicant efficiency in solvent and reagent drying of 95% ethanol: An application of hygrometry to the assay of solvent water content. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v.34, p.187-194, 1984.
- [4] CARMO, M. J. **Estudo da separação etanol-água via adsorção através de um processo P.S.A**. São Carlos, 1999. 252p. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Federal de São Carlos.
- [5] CARMO, M. J. et al. Kinetic and thermodynamic study on the liquid phase adsorption by starchy materials in the alcohol-water system. **Adsorption**, v.10, p.211-218, 2004.
- [6] CARTON, A. et al. Separation of ethanol-water mixtures using 3A molecular sieve. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v.39, p.125-132, 1987.
- [7] CRITTENDEN, B. D.; SOWERBY, B. Scale-up of vapour phase adsorption columns for breaking the ethanol-water azeotrope. **I. Chemical Engineering Symposium Series**, nº118, 1991.
- [8] DERRINGER, G. & SUICH, R. Simultaneous optimization of several response variables, **Journal of Quality Technology**, v.2, nº4, p.214-219, 1980.
- [9] FARHADPOUR, F. A.; BONO, A. Sorptive separation of ethanol-water mixtures with a bi-dispersed hydrophobic molecular sieve, silicalite: Determination of the controlling mass transfer mechanism. **Chem. Eng. and Proc.**, v.35, p.141-155, 1996a.
- [10] FARHADPOUR, F. A.; BONO, A. Sorptive separation of ethanol-water mixtures with a bi-dispersed hydrophobic molecular sieve, silicalite: Measurement and theoretical analysis of column dynamics. **Chem. Eng. and Proc.**, v.35, p.157-168, 1996b.
- [11] GALES, L.; MENDES, A.; COSTA, C. Hysteresis in the cyclic adsorption of acetone, ethanol and ethyl acetate on activated carbon. **CARBON**, v.38, p.1083-1088, 2000.
- [12] GARG, D. R.; AUSIKAITIS, J. P. Molecular sieve dehydration cycle for high water content streams. **Industry Drying Practices**, p.60-65, April, 1983.

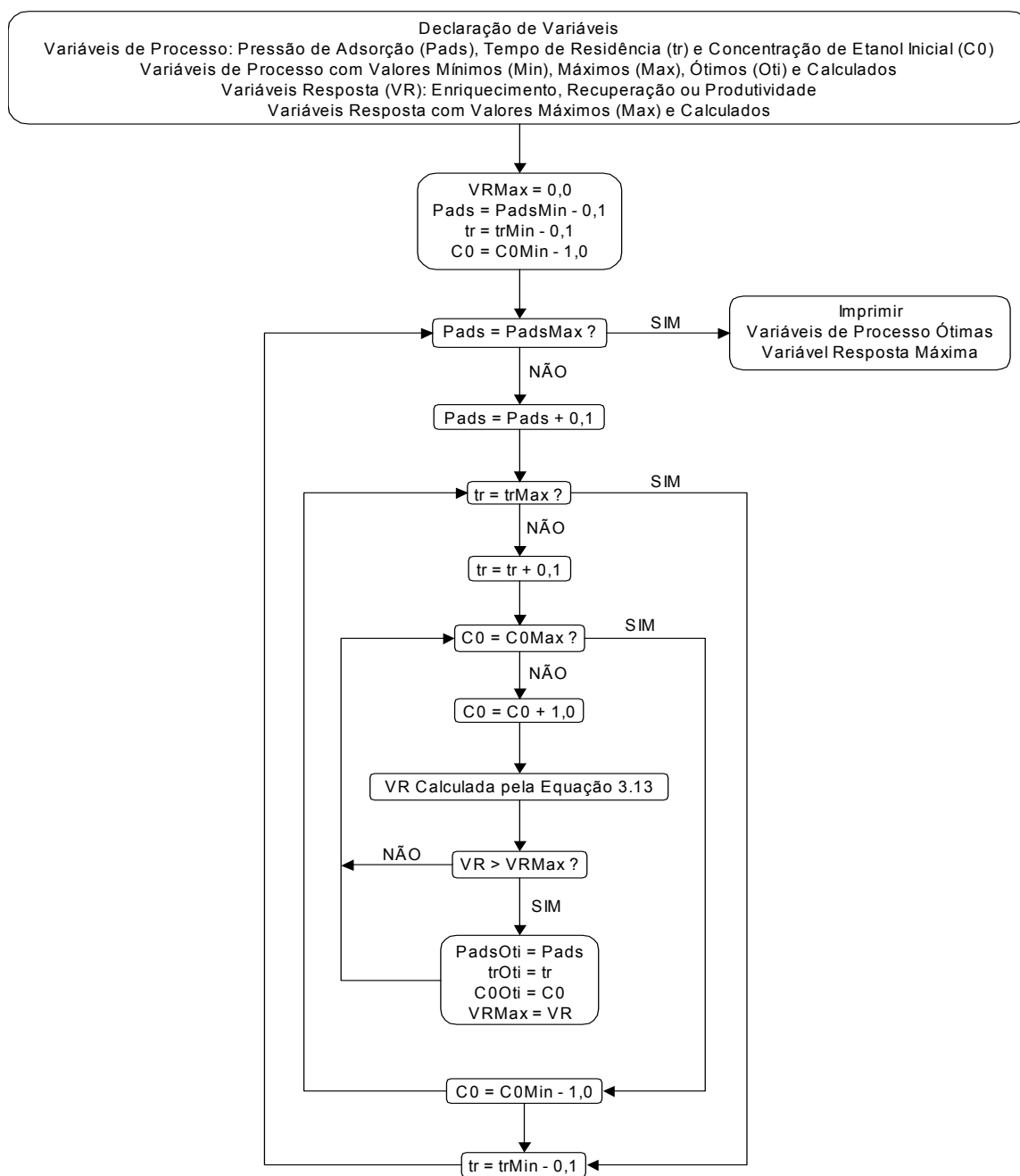
- [13] GUAN, J.; HU, X. Simulation and analysis of pressure swing adsorption: Ethanol drying process by the electrical analogue. **Separation and Purification Technology**, v.31, p.31-35, 2003.
- [14] HASSABALLAH, A. A.; HILLS, J. H. Drying of ethanol vapors by adsorption on corn meal. **Biotechnology and Bioengineering**, v.35, p.598-608, 1990.
- [15] LINDERS, M. J. G. et al. Binary adsorption equilibrium of organics and water on activated carbon. **AIChE Journal**, v.47, n°8, p.1885-1892, 2001.
- [16] MALIK, R. K.; GHOSH, P.; GHOSE, T. K. Ethanol separation by adsorption-desorption. **Biotechnology and Bioengineering**, v.25, p.2277-2282, 1983.
- [17] MILESTONE, M. B.; BILBY, D. M. J. Ethanol separation from water in a two-stage adsorption process. **Chemical Technology**, v.1, 1981.
- [18] NAKAI, K. Development of automatic adsorption apparatus for binary mixture: Measurement of individual adsorption isotherms of ethanol and water from their mixed vapors by active carbon fiber. **Journal of Colloid and Interface Science**, v.240, p.17-23, 2001.
- [19] NAONO, H. et al. Separation of water and ethanol by the adsorption technique: Selective desorption of water from micropores of active carbon. **Journal of Colloid and Interface Science**, v.182, p.230-238, 1996.
- [20] PITT, W. W.; HAAG, G. L.; LEE, D. D. Recovery of ethanol from fermentation broths using selective sorption-desorption. **Biotech. and Bioeng.**, v.25, p.123-131, 1983.
- [21] RUTHVEN, D. M. **Principles of adsorption and adsorption processes**. John Wiley & Sons, 1984. 433p.
- [22] SIRCAR, S. Recent trends in pressure swing adsorption: Production of multiple products from a multicomponent feed gas. **Gas Separation & Purification**, v.7, n°2, p.69-73, 1993.
- [23] SOWERBY, B.; CRITTENDEN, B. D. An experimental comparison of type A molecular sieves for drying the ethanol-water azeotrope. **Gas Separation & Purification**, v.2, p.77-83, 1988a.
- [24] SOWERBY, B.; CRITTENDEN, B. D. Vapour phase separation of alcohol-water mixtures by adsorption onto silicalite. **Gas Separation & Purification**, v.2, p.177-183, 1988b.
- [25] TEO, W. K.; RUTHVEN, D. M. Adsorption of water from aqueous ethanol using 3A molecular sieves. **Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.**, v.25, p.17-21, 1986.

## **APÊNDICE A**

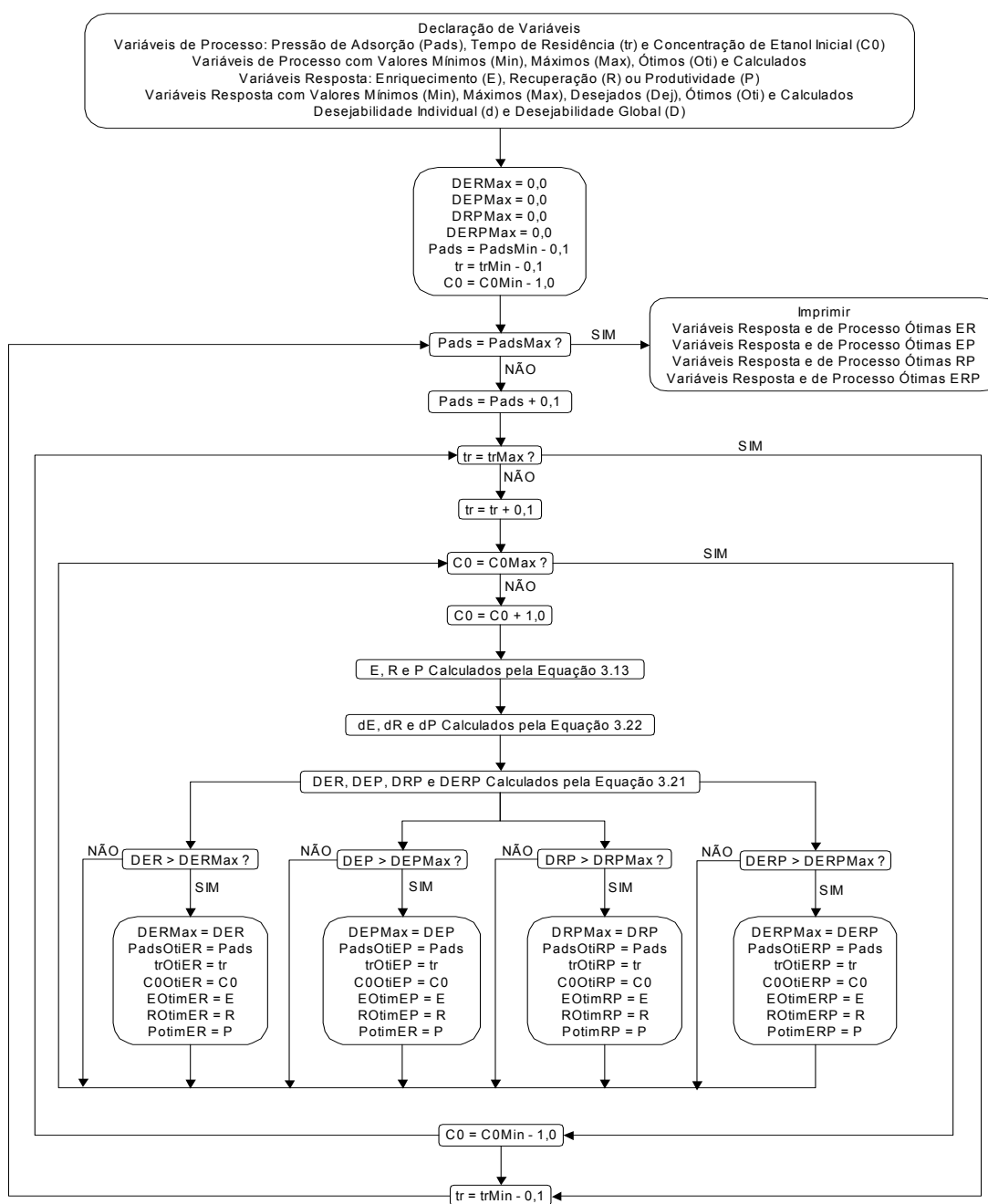
**Apêndice A1** – Este apêndice apresenta a rotina de cálculo que serviu como base na elaboração do programa estruturado em FORTRAN 90 para a obtenção da concentração mássica de etanol, a partir do índice de refração, com a utilização da equação 3.7, ajustada para a curva de calibração Concentração de Etanol versus Índice de Refração.



**Apêndice A2** – Este apêndice apresenta a rotina de cálculo que serviu como base na elaboração do programa estruturado em FORTRAN 90 para a obtenção das otimizações individuais das variáveis resposta enriquecimento da fase fluida, recuperação de etanol e produtividade do processo PSA, com base na equação 3.13 ajustada para a para cada uma destas.



**Apêndice A3** – Este apêndice apresenta a rotina de cálculo que serviu como base na elaboração do programa estruturado em FORTRAN 90 para a obtenção das otimizações simultâneas das variáveis resposta enriquecimento da fase fluida, recuperação de etanol e produtividade do processo PSA, com base nas equações ajustadas para estas variáveis a partir da equação 3.13.



## **APÊNDICE B**

**Apêndice B1** – Este apêndice apresenta os dados de massa final de fluido coletado no recipiente RC1,  $M_f$ , e de massa de fluido inicialmente alimentada no sistema,  $M_0$ , após a obtenção do regime do processo PSA para cada corrida experimental. Dados estes que geraram os valores experimentais das variáveis resposta, juntamente com os termos já definidos nos experimentos. Estes dados estão dispostos na Tabela A1.

TABELA A1 – Valores experimentais das massas de alimentação e de fluido enriquecido do sistema

Ensaio	$P_{ads}$ (bar)	$C_0$ (% g.g <sup>-1</sup> )	$t_{ads}$ (min)	$M_0$ (g)	$M_f$ (g)
1	2	70	2	13,85	7,88
2	2	70	6	13,87	7,33
3	2	70	10	13,84	7,30
4	2	80	2	15,40	10,08
5	2	80	6	15,43	9,77
6	2	80	10	15,41	9,74
7	2	90	2	17,38	12,97
8	2	90	6	17,35	12,87
9	2	90	10	17,34	12,84
10	6	70	2	41,81	25,40
11	6	70	6	41,79	22,24
12	6	70	10	41,83	22,07
13	6	80	2	46,49	31,41
14	6	80	6	46,50	29,41
15	6	80	10	46,47	29,31
16	6	90	2	52,34	39,39
17	6	90	6	52,39	38,68
18	6	90	10	52,36	38,64
19	10	70	2	74,12	50,70
20	10	70	6	74,16	43,50
21	10	70	10	74,14	40,50
22	10	80	2	82,43	60,40
23	10	80	6	82,46	54,92
24	10	80	10	82,41	53,11
25	10	90	2	92,85	72,43
26	10	90	6	92,88	70,06
27	10	90	10	92,83	69,45



