

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

**VALDEMIR MORETTO CARDOSO**

**ESTUDO DA ABSORÇÃO DO VAPOR DE ETANOL,  
CARREGADO POR GÁS CARBÔNICO, EM DIFERENTES  
SOLVENTES**

**São Carlos - SP  
2015**

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

**VALDEMIR MORETTO CARDOSO**

**ESTUDO DA ABSORÇÃO DO VAPOR DE ETANOL,  
CARREGADO POR GÁS CARBÔNICO, EM DIFERENTES  
SOLVENTES**

**Dissertação apresentada à Banca Examinadora do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de São Carlos, atendendo ao requisito parcial para a obtenção do título de Mestre.**

**Orientador: Prof. Dr. Marco Giulietti.  
Coorientador: Prof. Dr. André Bernardo**

**São Carlos - SP  
2015**

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

C268ea Cardoso, Valdemir Moretto.  
Estudo da absorção do vapor de etanol, carregado por gás carbônico, em diferentes solventes / Valdemir Moretto Cardoso. -- São Carlos : UFSCar, 2015.  
143 f.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2015.

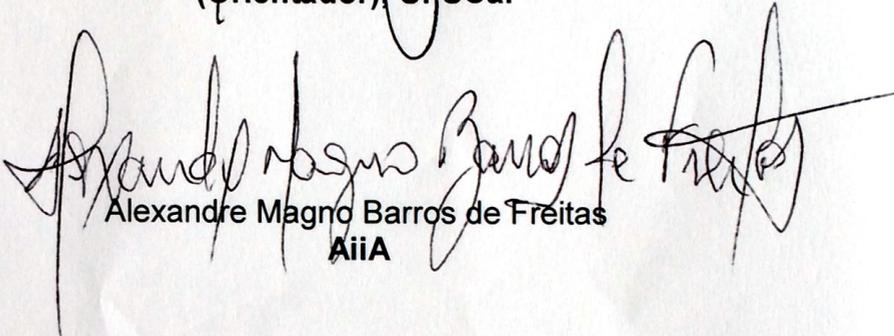
1. Engenharia química. 2. Absorção. 3. Dióxido de carbono. 4. Etanol. I. Título.

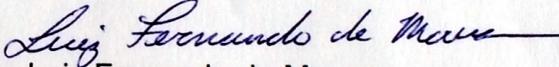
CDD: 660 (20<sup>a</sup>)

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA DEFESA DE DISSERTAÇÃO DE VALDEMIR MORETTO CARDOSO APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS, EM 27 DE FEVEREIRO DE 2015.

BANCA EXAMINADORA:

  
Marco Giuliatti  
(Orientador), UFSCar

  
Alexandre Magno Barros de Freitas  
AiiA

  
Luiz Fernando de Moura  
UFSCar

## DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho à minha mulher e ao meu filho,  
por me motivarem e estarem sempre comigo.

## AGRADECIMENTOS

Primeiro agradeço a Deus, a Jesus e a santíssima mãe Maria, por todas as coisas boas que tenho recebido ao longo de minha vida.

À minha mulher e ao meu filho pelos ótimos momentos que compartilhamos e pela paciência e compreensão pelos momentos que estive ausente para executar as atividades ligadas a este trabalho.

Aos meus pais e irmãos por todas as experiências que vivenciamos e pelos bons valores ensinados, que permitiram que eu sempre fosse guiado por ações honestas e dignas.

À família de minha mulher, que deu suporte cuidando com muito carinho do meu filho, quando foi necessário.

No que diz respeito diretamente às atividades desenvolvidas neste mestrado, preciso agradecer primeiramente aos meus orientadores professores doutores André Bernardo e Marco Giulietti pelo acompanhamento dado por meio de esclarecimentos de dúvidas, proposições de atividades, discussões acadêmicas, revisões de trabalhos e sugestões, que contribuíram não somente para o melhor formato do trabalho, mas também para o meu crescimento pessoal e profissional.

Agradeço também a todos os docentes do departamento de engenharia química em especial aos professores doutores Alberto Badino Júnior, Luiz Fernando Moura e Everaldo César da Costa Araújo, que sempre se mostraram muito dispostos a sanar dúvidas, contribuir com observações e dar sugestões.

Aproveito para agradecer também a todo o pessoal do Departamento de Gestão de Resíduos (DeGR), em especial Sra. Ana M. R. Machado e Sra. Paula A. Silva, por permitirem que a parte experimental do trabalho em quase a sua totalidade fosse realizada em suas instalações; aos técnicos do Departamento de Engenharia Química, Amadeus, Alexandra, Érick, Marcos e Oscar pelo suporte nos momentos de necessidade.

À Universidade Federal de São Carlos (UFSCar), ao programa de pós-graduação de Engenharia Química (PPGEQ), Fundação de Amparo e Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP), pela disponibilização de suas instalações para o aprendizado, pelo meu ingresso no programa de mestrado e pelo suporte financeiro.

Aos amigos e colegas de PPGEQ pelo convívio e troca de experiências nestes dois anos de trabalho.

## RESUMO

No Brasil a produção de etanol é realizada pela rota fermentativa, sendo um processo amplamente consolidado e empregado há décadas nas unidades de produção sem sofrer alterações significativas no seu formato. A fim de aumentar a produtividade nesse processo, alguns estudos avaliaram a recuperação do etanol utilizando  $\text{CO}_2$  para arrastá-lo do vinho da etapa de fermentação alcoólica e do vinho delevedurado. Com isso, no meio fermentativo, há a possibilidade de prolongar a atividade das leveduras, ao manter a concentração do etanol presente no meio abaixo do valor limite de inibição de ação deste tipo de organismo por um período maior de tempo, acarretando uma maior produção de etanol nesta etapa. Além disso, o arraste do etanol do vinho delevedurado surge como uma alternativa à primeira etapa de destilação, impactando em uma redução do consumo energético no processo pela menor necessidade de uso de vapor d'água. Nessas condições, uma mistura entre gás  $\text{CO}_2$  e vapores de água e etanol é gerada. Desta forma, neste trabalho foi avaliada a recuperação do etanol presente nessa mistura gasosa pela operação unitária de absorção. Assim, montou-se um sistema com a geração de uma mistura gasosa saturada em etanol, passando continuamente em fluxo contracorrente com o líquido absorvente recirculado em uma coluna de absorção, antes de ser liberada para o ambiente. Por meio de amostras do líquido recirculado com o passar do tempo, foi possível acompanhar os efeitos causados pelo uso de alguns absorventes em determinadas concentrações, em diferentes vazões da mistura gasosa e do absorvente. Como absorventes foram avaliadas soluções aquosas de etilenoglicol, dietilenoglicol e glicerol. Através dos resultados do trabalho foi possível comparar a concentração do soluto ao longo do tempo em cada absorvente, medir a recuperação do etanol em cada ensaio, inferir sobre a etapa controladora (gasosa ou líquida) e calcular os coeficientes globais volumétricos de transferência de massa da fase líquida ( $K_{LA}$ ), propondo correlações para as estimativas destes e do valor de recuperação de etanol nas condições estudadas. Concentrações de até 63% em massa de etanol e recuperações próximas de 90% foram observadas. Além disso, foi proposto um método para a determinação de  $K_{LA}$  e obtidas e avaliadas 24 equações para estimá-lo e 22 para estimar a recuperação de etanol.

**Palavras-Chaves:** Absorção; Dióxido de carbono; Recuperação de etanol.

## ABSTRACT

In Brazil, ethanol is produced from fermentation route, being a process well consolidated and largely used for decades in the production units without facing significant changes in its design. In order to increase the productivity in this process, few studies have evaluated ethanol recovery using CO<sub>2</sub> to strip it from the vine of the fermentation stepwise and from the vine without yeasts. Thus, in the fermentation stepwise, there is a possibility of prolonging the yeast's activities, by maintaining the ethanol concentration below the inhibition limit of action of this type of organism for more time, causing a higher ethanol production in this step. Besides that, the stripped ethanol from the vine without yeast arises as an alternative to the first distillation step, impacting in a reduction of the energy consumption in the process due to the least necessity of water vapor use. Under these conditions, the generated gas would be mainly a mixture between CO<sub>2</sub> gas and ethanol-water vapor. Because of this, it was proposed to evaluate the ethanol recovery in this gaseous mixture by absorption unit operation. Then, it was assembled a system containing a saturated gaseous mixture generation in ethanol, passing continuously in countercurrent flow with the recirculated liquid into a absorption column, before being released to the environment. Through recirculated liquid samples over time, it was possible to follow the effects caused of some absorbents in determined concentrations and determined gaseous mixture and absorbent flows. As absorbents were evaluated aqueous solutions of ethylene glycol, diethylene glycol and glycerol. With the work results was possible to compare solute concentration over time in each absorbent, to measure the ethanol recovery level, to estimate the controller phase (gaseous or liquid) and to calculate the overall volumetric mass transfer coefficients of the liquid phase ( $K_{La}$ ), proposing correlations for that and for the ethanol recovery level in the studied conditions. Ethanol concentration until 63% (w/w) and recovery values closer than 90% were observed. Besides that, it was proposed a method to determine  $K_{La}$  and it were got and evaluated 24 equations to estimate it and more 22 in order to estimate the ethanol recovery level.

**Keywords:** Absorption; Carbon dioxide; Ethanol recovery.

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 - Sistema de recuperação de absorvente.....	27
Figura 2 - Distribuição de Equilíbrio gás-líquido.....	28
Figura 3 - Movimento do Solute através das duas fases. ....	29
Figura 4 - Solubilidade de gases em água. ....	30
Figura 5 - Equipamentos para absorção e dessorção.....	37
Figura 6 - Coluna de Recheio .....	38
Figura 7 - Tipos de recheios aleatórios.....	40
Figura 8 - Recheios estruturados. ....	41
Figura 9 - Absorção em contracorrente. ....	43
Figura 10 - Correlação generalizada de perda de carga de LEVA. ....	45
Figura 11 - Fator de correção para a densidade do líquido. ....	46
Figura 12 - Fator de correção para a viscosidade do líquido.....	47
Figura 13 - Coluna com recheio: detalhamento dos internos .....	48
Figura 14 - Fluxograma Experimental Proposto. ....	66
Figura 15 - Aparato experimental com coluna Vigreux.....	69
Figura 16 - Refratômetro usado.....	72
Figura 17 - Método usado para a obtenção do $K_{La}$ . ....	73
Figura 18 - Coluna Recheada. ....	84
Figura 19 - Resultados dos ensaios iniciais de absorção. ....	86
Figura 20 - Evolução da concentração do etanol em água – ensaio 3 horas. ....	87
Figura 21 - Evolução da concentração do etanol em glicerol 25% - ensaios 3 horas. ....	88
Figura 22 - Evolução da concentração do etanol em glicerol 75% - ensaios 3 horas. ....	88
Figura 23 - Evolução da concentração do etanol em água em 6 horas.....	90
Figura 24 - Evolução da concentração do etanol em solução de MEG 25% em 6 horas.....	91
Figura 25 - Evolução da concentração do etanol em solução de DEG 25% em 6 horas.....	91
Figura 26 - Evolução da concentração do etanol em solução de glicerol 25% em 6 horas.....	92
Figura 27 - Evolução da concentração do etanol em MEG 50% em 6 horas.....	93
Figura 28 - Evolução da concentração do etanol em DEG 50% em 6 horas.....	94
Figura 29 - Evolução da concentração do etanol em glicerol 50% em 6 horas.....	94
Figura 30 - Evolução da concentração do etanol em MEG 75% em 6 horas.....	96
Figura 31 - Evolução da concentração do etanol em DEG 75% em 6 horas.....	96

Figura 32 - Evolução da concentração do etanol em glicerol 75% em 6 horas.....	97
Figura 33 - Absorção do etanol na condição V-L-.....	98
Figura 34 - Absorção do etanol na condição V-L+.....	99
Figura 35 - Absorção do etanol na condição V+L-.....	100
Figura 36 - Absorção do etanol na condição V+L+.....	100
Figura 37 - Absorção do etanol proveniente do CO <sub>2</sub> saturado em solução 10°GL.....	102
Figura 38 - Diagrama de Pareto – Bloco Água.....	104
Figura 39 - Diagrama de Pareto – Bloco MEG.....	105
Figura 40 - Diagrama de Pareto – Bloco DEG.....	107
Figura 41 - Diagrama de Pareto – Bloco Glicerol.....	108
Figura 42 – Recuperação de etanol na condição V-L-.....	119
Figura 43 - Recuperação de etanol na condição V+L-.....	120
Figura 44 - Recuperação de etanol na condição V-L+.....	120
Figura 45 - Recuperação de etanol na condição V+L+.....	121
Figura 46 - Recuperação de etanol com CO <sub>2</sub> saturado em soluções 10 °GL para V+L-.....	121
Figura 47 - Diagrama de Pareto – Bloco Água.....	123
Figura 48 - Diagrama de Pareto – Bloco MEG.....	124
Figura 49 - Diagrama de Pareto – Bloco DEG.....	126
Figura 50 - Diagrama de Pareto – Bloco Glicerol.....	128

## ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 - Classificação molecular segundo potencial de formação de pontes hidrogênio. ....	31
Tabela 2 - Interações moleculares causadoras de desvios na lei de Raoult.....	32
Tabela 3 - Expressões usuais para estimar valores de $K_i$ no ELV.....	33
Tabela 4 – Propriedades de substâncias polares – possíveis absorventes. ....	58
Tabela 5 - Algumas características do etanol. ....	60
Tabela 6 - Algumas características do MEG. ....	62
Tabela 7 - Principais características do DEG. ....	63
Tabela 8 - Algumas características do glicerol.....	64
Tabela 9 – Algumas propriedades do $\text{CO}_2$ . ....	66
Tabela 10 - Comparação entre colunas de recheio e colunas de prato. ....	68
Tabela 11 - Variáveis reais e codificadas envolvidas no experimento.....	76
Tabela 12 - Planejamento Fatorial dos ensaios. ....	78
Tabela 13 - Ensaios complementares (água, glicerol, etilenoglicol e dietilenoglicol). ....	79
Tabela 14 - Determinação das pressões de saturação do etanol e da água.....	81
Tabela 15 - Valores usados nos cálculos dos coeficientes de atividade ( $T=298,15\text{K}$ ).....	81
Tabela 16 - Constantes ELV e coeficientes de atividade calculados ( $P=1\text{atm}/T=25^\circ\text{C}$ ). ....	82
Tabela 17 - Frações molares da corrente gasosa de entrada ( $P=1\text{atm}/T=25^\circ\text{C}$ ).....	82
Tabela 18 - $K_i$ e $\gamma_i$ para etanol à diluição infinita ( $P=1\text{atm}/T=25^\circ\text{C}$ ).....	83
Tabela 19 - Índices de refração para diferentes concentrações de etanol nos absorventes .....	85
Tabela 20 - Comparação entre os pontos médios de repetição para os ensaios com água. ....	90
Tabela 21 - Comparação entre os pontos médios de repetição para MEG 50%. ....	95
Tabela 22 - Comparação entre os pontos médios de repetição para DEG 50%. ....	95
Tabela 23 - Comparação entre os pontos médios de repetição para glicerol 50%. ....	95
Tabela 24 - Valores do $K_{L,a}$ – Bloco Água. ....	103
Tabela 25 - Valores do $K_{L,a}$ – Bloco MEG.....	105
Tabela 26 - Valores do $K_{L,a}$ – Bloco DEG. ....	106
Tabela 27 - Valores do $K_{L,a}$ – Bloco Glicerol.....	108
Tabela 28 - Coeficientes volumétricos globais de transferência de massa no líquido. ....	109
Tabela 29 - Correlações significativas para $K_{L,a}$ – Grupo 1. ....	111
Tabela 30 - Equações de correlação para $K_{L,a}$ – Grupo 1.....	111
Tabela 31 - Equação de correlação para $K_{L,a}$ – Grupo 2. ....	111

Tabela 32 - Equação de correlação para $K_{La}$ – Grupo 3. ....	112
Tabela 33 - Correlações significativas para $K_{La}$ – Grupo 4. ....	112
Tabela 34 - Equações de correlação para $K_{La}$ – Grupo 4. ....	113
Tabela 35 - Equações de correlação para $K_{La}$ – Grupo 5. ....	113
Tabela 36 - Correlações significativas para $K_{La}$ – Grupo 7. ....	114
Tabela 37 - Equações de correlação para $K_{La}$ – Grupo 7. ....	114
Tabela 38 - Equação de correlação para $K_{La}$ – Grupo 8. ....	114
Tabela 39 - Correlações significativas para $K_{La}$ – Grupo 9. ....	114
Tabela 40 - Equação de correlação para $K_{La}$ – Grupo 9. ....	115
Tabela 41 - Correlações significativas para $K_{La}$ – Grupo 10. ....	115
Tabela 42 - Equações de correlação para $K_{La}$ – Grupo 10. ....	115
Tabela 43 - Equação de correlação para $K_{La}$ – Grupo 11. ....	116
Tabela 44 - Correlações significativas para $K_{La}$ – Grupo 12. ....	116
Tabela 45 - Equações de correlação para $K_{La}$ – Grupo 12. ....	117
Tabela 46 - Equações de correlação para $K_{La}$ – Grupo 13. ....	117
Tabela 47 - Recuperação do etanol em cada ensaio realizado (em %). ....	118
Tabela 48 - Valores de Recuperação do etanol – Bloco Água. ....	122
Tabela 49 - Valores de Recuperação do etanol – Bloco MEG. ....	123
Tabela 50 - Valores de Recuperação do etanol – Bloco DEG. ....	125
Tabela 51 - Valores de Recuperação do etanol – Bloco Glicerol. ....	127
Tabela 52 - Correlações significativas para REC – Grupo 4. ....	129
Tabela 53 - Equações de correlação para REC – Grupo 4. ....	129
Tabela 54 - Correlações significativas para REC – Grupo 5. ....	129
Tabela 55 - Equações de correlação para REC – Grupo 5. ....	130
Tabela 56 - Correlações significativas para REC – Grupo 6. ....	130
Tabela 57 - Equações de correlação para REC – Grupo 6. ....	131
Tabela 58 - Correlações significativas para REC – Grupo 8. ....	131
Tabela 59 - Equações de correlação para REC – Grupo 8. ....	131
Tabela 60 - Correlações significativas para REC – Grupo 9. ....	132
Tabela 61 - Equações de correlação para REC – Grupo 9. ....	132
Tabela 62 - Correlações significativas para REC – Grupo 11. ....	133
Tabela 63 - Equações de correlação para REC – Grupo 11. ....	133
Tabela 64 - Correlações significativas para REC – Grupo 12. ....	133
Tabela 65 - Equações de correlação para REC – Grupo 12. ....	134

Tabela 66 - Correlações significativas para REC – Grupo 13.....	134
Tabela 67 - Equações de correlação para REC – Grupo 13. ....	134

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

CFD	Fluidodinâmica Computacional.
CHERIC	Centro de Informação e Pesquisa de Engenharia Química e de Materiais.
DEG	Dietilenoglicol.
DeGR	Departamento de Gestão de Resíduos da UFSCar.
DEQ	Departamento de Engenharia Química da UFSCar.
HETP	Altura equivalente de pratos teóricos.
HPLC	Cromatografia líquida de alto desempenho.
HTU	Altura de uma unidade de transferência.
MEG	Monoetilenoglicol / etilenoglicol.
NTU	Número de unidades de transferência.
PROALCOOL	Programa Nacional do Álcool.
REC	Recuperação de etanol.
UFSCar	Universidade Federal de São Carlos.
UNIFAC	Coefficientes de atividade por grupos funcionais do UNQUAC .
UNQUAC	Teoria Universal do Quase-Químico.
VOC	Compostos Orgânicos Voláteis.

## LISTA DE SÍMBOLOS

### Latim

A	Constante em equações de estado; Fator de Absorção mássico.
a	Ponto de avaliação da perda de carga - entrada da coluna; área superficial, $[m^2/m^3]$ ; expoente de equação.
$a_e$	Área efetiva, $[m^2/m^3]$ .
$A_m$	Fator de absorção molar.
$a_p$	área da superfície do recheio específica, $[m^2/m^3]$ .
B	Constante em equações de estado.
b	Ponto de avaliação da perda de carga – saída da coluna; expoente de equação.
C	Constante em equações de estado; constante de equação exponencial.
c	Expoente de equação exponencial.
C1	Medidor de composição do líquido.
$C_f$	Concentração mássica de etanol no final do ensaio, $[g \text{ etanol}/100 \text{ g solução}]$ .
dh	Altura de um elemento diferencial, $[m]$ .
D	Constante em equações de estado; diâmetro da coluna de absorção, $[m]$ .
$D_{AB}$	Difusividade, $[m^2/s]$ .
D-	Referência ao nível inferior de concentração mássica de dietilenoglicol no plano fatorial.
D0	Referência ao nível médio de concentração mássica de dietilenoglicol no plano fatorial.
D+	Referência ao nível superior de concentração mássica de dietilenoglicol no plano fatorial.
$d_{G,e}$	Diâmetro nominal do duto de entrada do gás, $[m]$ .
$d_i$	Diâmetro das mangueiras, $[m]$ .
$d_{L,e}$	Diâmetro nominal do duto de entrada do líquido, $[m]$ .
$d_p$	Diâmetro de peças individuais do recheio (aleatório), $[m]$ .
$d_T$	Diâmetro da coluna de absorção, $[m]$ .
f	Percentual de afogamento da coluna.
$f\{\mu_L\}$	Fator de correção da viscosidade do líquido absorvente.
$f\{\rho_L\}$	Fator de correção da densidade do líquido absorvente.

F1	Medidor de vazão da linha de gás.
F2	Medidor de vazão da linha de líquido.
F <sub>LV</sub>	Fator identificador do eixo das abscissas do gráfico de Leva.
F <sub>p</sub>	Fator de empacotamento, [m <sup>-1</sup> ].
F <sub>y</sub>	Fator identificador do eixo das ordenadas do gráfico de Leva.
g	Aceleração da gravidade, [m/s <sup>2</sup> ].
G-	Referência ao nível inferior de concentração mássica de glicerol no plano fatorial.
G0	Referência ao nível médio de concentração mássica de glicerol no plano fatorial.
G+	Referência ao nível superior de concentração mássica de glicerol no plano fatorial.
h	Passo de integração numérica.
h0	Altura entre a base e a região de alimentação do gás, [m].
h1	Altura entre a alimentação do gás e o suporte de recheio, [m].
h2	Altura da primeira camada de recheio, [m].
h3	Altura da região do distribuidor, [m].
h4	Altura da segunda camada de recheio, [m].
h5	Altura da segunda região do distribuidor, [m].
h6	Altura da região livre do topo da coluna, [m].
H	Referência à água no plano fatorial; hidrogênio.
H <sub>i</sub>	Constante de Henry do componente i.
H <sub>OG</sub>	Altura de uma unidade de transferência global na fase gasosa, [HTU].
H <sub>OL</sub>	Altura de uma unidade de transferência global na fase líquida, [HTU].
h <sub>T</sub>	Altura da coluna de Absorção, [m].
K <sub>i</sub>	Razão entre frações de vapor e líquido da substância i no equilíbrio.
K <sub>x</sub>	Coeficiente global de transferência de massa da fase líquida com a fração molar como força motriz, [kmol.s <sup>-1</sup> .m <sup>-2</sup> ].
K <sub>X</sub>	Coeficiente global de transferência de massa da fase líquida com a razão molar como força motriz, [kmol.s <sup>-1</sup> .m <sup>-2</sup> ].
k <sub>x</sub>	Coeficiente individual de transferência de massa da fase líquida com a fração molar como força motriz, [kmol.s <sup>-1</sup> .m <sup>-2</sup> ].
K <sub>y</sub>	Coeficiente global de transferência de massa da fase gasosa com a fração molar como força motriz, [kmol.s <sup>-1</sup> .m <sup>-2</sup> ].

$k_y$	Coeficiente individual de transferência de massa da fase gasosa com a fração molar como força motriz, $[\text{kmol.s}^{-1}.\text{m}^{-2}]$ .
$l$	Comprimento, [m].
$L$	Vazão mássica do líquido, [kg/s].
$L^-$	Referência ao nível inferior de vazão de recirculação do líquido no plano fatorial.
$L0$	Referência ao nível médio de vazão de recirculação do líquido no plano fatorial.
$L^+$	Referência ao nível superior de vazão de recirculação do líquido no plano fatorial.
$L'$	Vazão mássica do líquido absorvente livre de soluto, [kg/s].
$L'_m$	Vazão molar do líquido absorvente livre de soluto, [kmol/s].
$L_1$	Vazão do líquido na saída, [kg/s].
$L_2$	Vazão do líquido na entrada, [kg/s].
$L_m$	Vazão molar do líquido, [kmol/s].
$M^-$	Referência ao nível inferior de concentração mássica de etilenoglicol no plano fatorial.
$M0$	Referência ao nível médio de concentração mássica de etilenoglicol no plano fatorial.
$M^+$	Referência ao nível superior de concentração mássica de etilenoglicol no plano fatorial.
$M_i$	Massa molar do componente $i$ , [g/mol].
$n$	Número de intervalos na integração numérica.
$N_{OG}$	Número de transferência unitária global da fase gasosa, [NTU].
$N_{OL}$	Número de transferência unitária global da fase gasosa, [NTU].
$P$	Pressão de vapor do soluto puro na temperatura de operação, [atm].
$p$	Pressão parcial do soluto, [atm].
$p^*$	Pressão parcial do soluto na fase gasosa, [atm].
$P_{amb}$	Pressão ambiente, [atm].
$P_i^s$	Pressão de saturação do componente $i$ , [atm].
$P_{op}$	Pressão de operação, [atm].
$R$	Constante universal dos gases, $[\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}]$ .
$S$	Área da seção transversal da coluna de absorção, $[\text{m}^2]$
$T$	Temperatura, [K].

T1	Medidor de temperatura da linha de gás.
T2	Medidor de temperatura do líquido.
$T_{amb}$	Temperatura ambiente, [°C].
$t_c$	Tempo de contato gás-líquido, [s].
$T_{op}$	Temperatura de operação, [°C].
$u_L$	Velocidade superficial da fase líquida, [m/s].
$u_v$	Velocidade superficial da fase gasosa, [m/s].
$u_{v,f}$	Velocidade superficial da fase gasosa no afogamento, [m/s].
V	Vazão mássica do gás, [kg/s].
V-	Referência ao nível inferior de vazão do gás no plano fatorial.
V0	Referência ao nível médio de vazão do gás no plano fatorial.
V+	Referência ao nível superior de vazão do gás no plano fatorial.
V1	Válvula globo da linha de gás.
$V_1$	Vazão de entrada do gás, [kg/s].
V2	Válvula agulha da linha de gás.
$V_2$	Vazão de saída do gás, [kg/s].
V3	Válvula agulha da linha de recirculação do líquido.
$v_i$	Volumes molares das espécies puras, [L/mol].
$V_m$	Vazão molar do gás, [kmol/s].
V/L	Relação entre a vazão de gás e de líquido de recirculação;
W	Variável independente da equação exponencial.
x	Fração molar do soluto no líquido absorvente.
X	Razão molar; variável independente da equação exponencial.
$X^*$	Razão molar de equilíbrio.
$x_1$	Código da variável vazão de recirculação do líquido livre de soluto; fração molar do soluto na saída do líquido.
$x_2$	Código da variável vazão do gás de entrada; fração molar do soluto na entrada o líquido.
$x_3$	Código da variável concentração mássica da solução aquosa absorvente.
$X_{Ai}$	Fração molar do componente i no líquido na interface.
$X_{AL}$	Fração molar do componente A no seio do líquido.
$X_{eq}$	Razão molar de equilíbrio.
$x_i$	Fração molar do componente i no líquido.
$X_i$	Razão molar do componente i na fase líquida.

$x_{in}$	Fração molar do soluto na entrada do líquido na coluna de absorção.
$Y$	Variável dependente da equação exponencial.
$y_1$	Fração molar do soluto na entrada do gás.
$y_2$	Fração molar do soluto na saída do gás.
$y_{AG}$	Fração molar do componente A no seio do gás.
$y_{Ai}$	Fração molar do componente i no gás na interface.
$y_i$	Fração molar do componente i no gás.
$Y_i$	Razão molar do componente i na fase gasosa.
$y_{out}$	Fração molar do soluto na saída do gás na coluna de absorção.
$z_i$	Alturas de partes de coluna de absorção, [m].

### Letras gregas

$\Delta P$	Perda de carga, [mmHg].
$\mu$	Viscosidade, [cP].
$\varepsilon$	Fração de volume vazio.
$\Lambda$	Parâmetro de interação binária na equação de Wilson.
$\gamma$	Coefficiente de atividade.
$\gamma^\infty$	Coefficiente de atividade à diluição infinita.
$(\lambda_{ij} - \lambda_{ji})$	Energia de interação na equação de Wilson, [cal/mol].
$\rho$	Densidade, [kg/m <sup>3</sup> ].
$\sigma$	Tensão superficial, [N/m].
$\phi$	Coefficiente de fugacidade.
$\chi$	Parâmetro Koch-Glitsch, [in].

### Subscritos

c	Crítica; material de contato.
I	Interface; equilíbrio; espécie química.
L, x	Relativo à fase líquida.
m	Relativo à molar.
max	Valor máximo.
min	Valor mínimo.
n	Enésimo estágio.

$V, y$  Relativo à fase gasosa.

### Sobrescritos

\* Equilíbrio com a concentração no seio da outra fase.

### Números adimensionais

$S_c = \frac{\mu}{\rho \cdot D_{AB}}$  Número de Schmidt.

$Re = \frac{\rho \cdot u \cdot D}{\mu}$  Número de Reynolds.

$We = \frac{\rho \cdot u \cdot l}{\sigma}$  Número de Weber.

## SUMÁRIO

RESUMO .....	v
ABSTRACT .....	vi
ÍNDICE DE FIGURAS .....	vii
ÍNDICE DE TABELAS .....	ix
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS .....	xii
LISTA DE SÍMBOLOS .....	xiii
1 INTRODUÇÃO.....	21
1.1 Escopo do trabalho .....	23
1.2 Objetivo Geral .....	24
1.2.1 Objetivos Específicos .....	24
1.3 Estrutura do trabalho.....	25
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	26
2.1 Absorção gasosa .....	26
2.1.1 Equilíbrio termodinâmico e transferência de massa.....	28
2.1.2. Determinação do Absorvente .....	34
2.1.2.1 Etanol.....	59
2.1.2.2 Etilenoglicol (Monoetilenoglicol – MEG) .....	61
2.1.2.3 Dietilenoglicol (DEG) .....	61
2.1.2.4 Glicerol .....	63
2.1.3 Gás insolúvel utilizado – CO <sub>2</sub> .....	65
2.2 Tipos de colunas .....	36
2.3 Desenvolvimento de colunas com recheio para absorção .....	43
3 HISTÓRICO DA ARTE.....	50
3.1 Estudos de recuperação do etanol.....	53
4 METODOLOGIA EXPERIMENTAL .....	56
4.1 Materiais e equipamentos utilizados .....	56
4.1.1 Líquidos utilizados .....	57

4.1.2 Saturação do CO <sub>2</sub> .....	64
4.2 Ensaio de absorção do etanol .....	66
4.2.1 Ensaio de absorção de etanol com coluna recheada .....	67
4.2.2 Ensaio de absorção de etanol com coluna Vigreux .....	68
4.2.3 Procedimento experimental .....	69
4.2.4 Procedimento de análise .....	71
4.2.5 Metodologia de determinação do K <sub>L</sub> a .....	72
4.2.6 Metodologia de determinação do etanol recuperado .....	75
4.2.7 Metodologia de determinação de correlações .....	75
4.3 Planejamento experimental.....	76
5 RESULTADOS .....	80
5.1 Coluna dimensionada .....	80
5.1.1 Estimativa de dados de equilíbrio termodinâmico .....	80
5.1.2 Valores estimados de absorção .....	83
5.1.3 Obtenção da altura real da coluna.....	84
5.2 Resultados Experimentais .....	85
5.2.1 Conversão de índice de refração para concentração em massa .....	85
5.2.2 Ensaio inicial de absorção – Testes .....	86
5.2.4 Absorção de etanol em soluções absorventes 25% em massa.....	91
5.2.5 Absorção de etanol em absorventes 50% em massa.....	93
5.2.6 Absorção de etanol em absorventes 75% em massa.....	95
5.2.7 Comparação entre os absorventes.....	98
5.2.8 Ensaio com CO <sub>2</sub> saturado em soluções 10°GL.....	101
5.2.9 Determinação dos coeficientes volumétricos globais dos líquidos (K <sub>L</sub> a) .....	103
5.2.10 Recuperação de etanol .....	118
6 CONSIDERAÇÕES FINAIS .....	136
7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	138
REFERÊNCIAS .....	139
APÊNDICE A – FICHA DE DADOS EXPERIMENTAIS.....	143

# 1 INTRODUÇÃO

Há várias décadas que o petróleo tem sido a principal matriz energética mundial. Entre os seus principais subprodutos, destacam-se os combustíveis tais como o querosene, o óleo diesel e a gasolina, que atualmente são os materiais mais empregados em aviões, veículos pesados e veículos leves em todo o mundo. Entretanto, desde a década de 70, quando ocorreram crises ligadas ao fornecimento de derivados do petróleo, combustíveis alternativos têm sido amplamente desenvolvidos e avaliados como opções economicamente viáveis de substituição total, ou pelo menos parcial, para aqueles obtidos a partir do petróleo.

A partir dos anos 70, estudos que buscavam associar as transformações climáticas mundiais aos efeitos das atividades humanas no planeta começaram a despertar as atenções dos líderes das principais economias do planeta, que passavam por mudanças bruscas em seus respectivos climas com ocorrências de enchentes, secas, geadas, etc., que deixaram de ser fenômenos isolados para tornarem-se regulares. Isto desencadeou uma aproximação dos governantes dessas economias, sobretudo europeus que, enfrentando problemas semelhantes e buscando trocar experiências entre eles, passaram a promover encontros regulares das cúpulas dos principais países, como os de Estocolmo (1972), Eco 92 e Kyoto (1997), para discutir temas ligados ao meio-ambiente e, principalmente, tomar ações conjuntas para lidarem com tais problemas.

Em Kyoto, pela primeira vez, foi assumido um compromisso para a redução do carbono emitido pelos países desenvolvidos participantes do acordo, sendo estabelecidas metas para reduções diretas em suas economias, ou indiretas pela compra dos chamados créditos de carbono, de economias não participantes do acordo, ou que reduziram as suas emissões além do valor tratado. Desde então, ganharam cada vez mais destaque os efeitos nocivos do gás CO<sub>2</sub> para o aquecimento global, sendo criticados os processos e produtos que absolutamente adicionam maiores quantidades deste composto na atmosfera direta ou indiretamente, como as indústrias petrolíferas, carboquímicas, siderúrgicas, etc. Com isso, passaram a receber maior atenção os processos e produtos que agridam menos o meio-ambiente e possam substituir parcial ou totalmente àqueles vistos como causadores do efeito estufa.

Nesta direção, o etanol produzido pela rota fermentativa é um dos combustíveis que conquistaram maior destaque, exatamente por ser um tipo de produto substituto à gasolina, mesmo que parcialmente, que tem bom poder calorífico, baixo custo e não lança

## Capítulo 1 – Introdução

mais carbono na atmosfera, pois, conforme é defendido, o que ele produz, é consumido nas plantações, que retém o carbono, sendo o processo potencialmente neutro em emissões de carbono. Atualmente, os maiores produtores mundiais de etanol pela rota fermentativa são os Estados Unidos, que estão em primeiro lugar ao extrair o combustível a partir do milho, e o Brasil.

No Brasil, a produção de etanol é comumente feita a partir da cana-de-açúcar, que ocupa várias áreas do centro-sul do país e de parte da região nordeste, e que tem parte da sua produção revertida para a produção de açúcar. A realidade atual do etanol brasileiro foi influenciada pelos incentivos e investimentos realizados na década de 70, quando foi criado o Programa Nacional do Álcool (PROÁLCOOL). A partir deste período, a produção de etanol aumentou vertiginosamente, encontrando o seu declínio no início dos anos 90, após a redução da participação do estado brasileiro neste processo. Durante a década de 90 e os primeiros anos pós 2000, o setor se reestruturou e voltou a ganhar um papel de destaque devido a continuar sendo uma boa alternativa ao petróleo, pelos benefícios ambientais já expostos e pela cogeração de energia elétrica a partir do bagaço de cana.

A indústria sucroalcooleira brasileira está consolidada há muitos anos e continua a crescer, expandindo-se atualmente em direção ao centro-oeste brasileiro. Exatamente, por ser um tipo de produção dominada há décadas e de forma bem-sucedida, o seu processo produtivo, não sofreu transformações muito grandes em termos dos equipamentos usados dentro das destilarias, havendo margem para a realização de inovações frente às novas ofertas e demandas atuais presentes na sociedade.

Alguns trabalhos seguem nesta direção e buscam, por meio de pesquisas inovadoras, aumentar a produtividade do processo de produção e potenciais do processo pouco, ou até, inexplorados. Por exemplo, Taylor *et al.* (1997) estudaram a etapa de fermentação alcoólica e avaliaram o uso de CO<sub>2</sub> como gás de arraste na recuperação do etanol de vinho, caracterizando um processo de *stripping*, ou seja, um gás removendo um soluto (etanol) de um solvente que, no caso estudado, leva a uma corrente de saída composta, sobretudo, por uma mistura gasosa de CO<sub>2</sub> e vapores de etanol e de água. Segundo Taylor *et al.* (1997), a adoção da fermentação contínua juntamente com o processo de *stripping* pode possibilitar a redução do custo de produção de etanol em plantas industriais. De acordo com Esperança (2010), o processo de *stripping* aumenta a produtividade da etapa fermentativa, devido à possibilidade de controlar a concentração de etanol no caldo pela sua retirada usando CO<sub>2</sub> como gás de arraste, minimizando a inibição da levedura. Além disso, observou-se uma redução da temperatura conforme o arraste evoluía. Silva *et al.* (2014) destacam que esta

redução de temperatura facilitaria o controle da fermentação nas dornas, principalmente em dias quentes, e que o arraste de  $\text{CO}_2$  poderia ser usado no vinho delevedurado, proporcionando uma alternativa à destilação e, conseqüentemente, poderia causar uma redução do consumo de vapor da planta.

A partir disso surgiu a necessidade do desenvolvimento de trabalhos que visassem à separação da mistura gasosa de  $\text{CO}_2$  saturada com vapores de etanol e água. Entre os meios possíveis, a operação unitária de absorção parece ser um caminho natural por poder fornecer bons resultados produtivos e econômicos, pois uma coluna de absorção pode ser inserida sem alterar radicalmente a estrutura do processo, captando as misturas gasosas das dornas existentes e direcionando o absorvente líquido junto com o etanol para a área de destilação que pode reciclar o absorvente empregado. Algumas unidades industriais já utilizam essa operação, mas utilizam apenas água como absorvente que, dependendo das condições de operação, pode proporcionar um maior gasto energético na etapa de destilação devido ao aumento da presença desta e às suas propriedades não atenderem completamente aos requisitos de um absorvente adequado, que inclui a não formação de azeótropo com o etanol. Para analisar a operação de absorção e buscar por líquidos absorventes com melhor desempenho que a água, foi proposto o estudo da absorção do etanol presente em mistura gasosa com o  $\text{CO}_2$  em uma coluna Vigreux e em uma coluna com recheio, trabalhando com monoetilenoglicol (MEG), dietilenoglicol (DEG) e glicerol em soluções aquosas, além de água pura, estudando a influência de diferentes vazões da mistura gasosa; vazões de recirculação do líquido absorvente, e concentrações dos componentes aquosos, por meio de ensaios laboratoriais, nas dependências da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar).

## **1.1 Escopo do trabalho**

O trabalho foi proposto para confirmar a hipótese assumida, que a operação de absorção poderia efetuar a recuperação do etanol presente na forma de vapor em uma mistura gasosa com o  $\text{CO}_2$ , ao promover o contato contracorrente com um líquido absorvente inicialmente no interior de uma coluna de Vigreux e, posteriormente, em uma coluna com recheio.

No início, foram definidos os líquidos mais indicados para a retenção do etanol. Além disso, foi necessário verificar, se tais líquidos poderiam ser separados pela operação unitária de destilação, etapa já existente no processo de produção de etanol via rota

fermentativa, para a qual seria direcionado o líquido absorvente contendo o etanol recuperado, e, possivelmente, permitiria tanto a reciclagem do absorvente como o aumento da concentração do etanol na alimentação nessa etapa, demonstrando ser uma opção viável a ser adotada no processo industrial.

Outro ponto a ser verificado foi o tipo de equipamento para executar tal operação e como seria projetado e montado todo o aparato experimental, bem como, quais seriam as variáveis independentes a serem avaliadas e de que maneira estas informações seriam coletadas.

## **1.2 Objetivo Geral**

Avaliar a absorção de vapor de etanol, carregado por CO<sub>2</sub>, em diferentes solventes, variando a concentração mássica destes e as variáveis de processo vazão de gás inerte alimentado e vazão de recirculação do líquido.

### **1.2.1 Objetivos Específicos**

Através do trabalho realizado, almejava-se atingir os seguintes objetivos específicos:

- a) definição de critérios para escolher um líquido absorvente;
- b) selecionar qual o equipamento é o mais adequado;
- c) definir qual é a estrutura mínima para a execução dos experimentos;
- d) avaliar como cada líquido absorvente interfere nos resultados em diferentes concentrações;
- e) verificar como a relação de vazão de gás e de líquido de recirculação (V/L) impacta no sistema;
- f) obter coeficientes globais de transferência de massa dos líquidos absorventes analisados nas diferentes concentrações, vazões de gás e líquido, calculando os respectivos fluxos mássicos no decorrer dos ensaios e buscando-se gerar correlações generalizadas para as condições estudadas.

### **1.3 Estrutura do trabalho**

A dissertação está dividida em sete capítulos. No capítulo 1 é realizada uma introdução geral ao assunto destacando a relevância do etanol, os fatores motivadores do trabalho e a proposta do trabalho, descrita de maneira pormenorizada em objetivos específicos.

No capítulo 2 é abordada a revisão bibliográfica do trabalho, contendo os assuntos considerados mais pertinentes para o entendimento do trabalho desenvolvido, sendo destacados no capítulo 3, Estado da Arte, trabalhos correlacionados com o tema.

Já no capítulo 4 são apresentados os materiais e métodos de pesquisa, sendo dada uma explanação geral a respeito do aparato experimental, dos valores das variáveis estudadas, do plano de ensaios proposto e do método de análise utilizado.

Os resultados obtidos estão presentes no capítulo 5, sendo apontadas as considerações finais no capítulo 6 e a sugestão de trabalhos futuros no capítulo 7.

Por fim, todas as obras citadas estão completamente descritas nas referências.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Durante a revisão bibliográfica será feita a apresentação dos assuntos mais relevantes, para que seja possível o entendimento dos materiais e métodos escolhidos, que serão detalhados no capítulo 4, partindo-se da definição do processo de absorção e abordando brevemente a teoria necessária para o desenvolvimento do tema.

### 2.1 Absorção gasosa

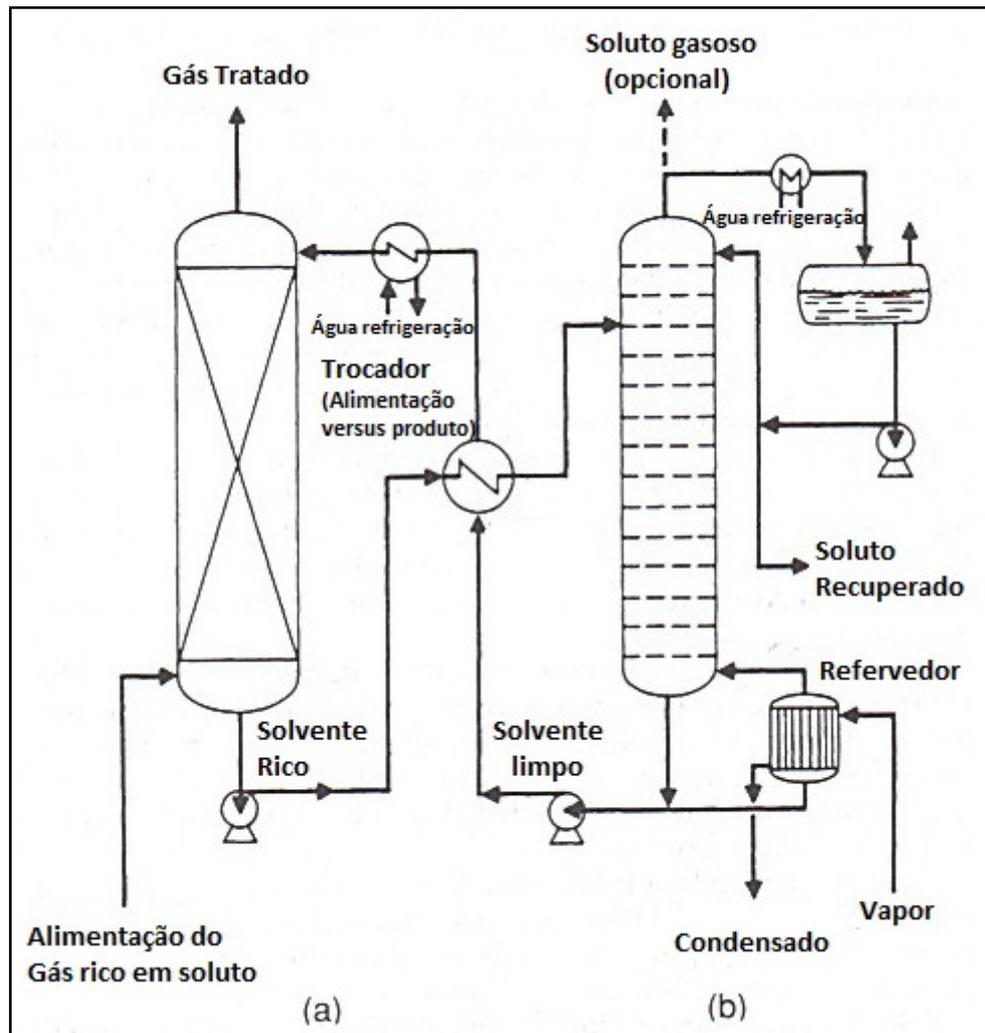
Conforme Perry e Green (2008), a absorção gasosa é uma operação unitária na qual os componentes solúveis de uma mistura gasosa são dissolvidos em um líquido. Maddox e Erbar (1993) destacam que, o vapor normalmente está disperso em um gás insolúvel ou inerte e, uma vez transferido para a fase líquida, também fica disperso nesta. A absorção é um fenômeno físico e não envolve mudanças nas espécies químicas presentes no sistema. Contudo, pode ocorrer uma ou mais reações químicas em um passo inicial ou intermediário.

O propósito de um equipamento usado para operações gás-líquido é prover o contato íntimo de dois fluidos para permitir a difusão interfásica dos constituintes. A taxa de transferência de massa é diretamente proporcional da superfície interfacial exposta entre as fases, e da natureza e grau de dispersão de um fluido no outro é algo de importância primordial (TREYBAL, 1980a).

A absorção é usada para separar misturas gasosas; remover impurezas, contaminantes, poluentes, ou venenos presentes em um gás; ou recuperar substâncias químicas valiosas. Assim, as espécies de interesse na mistura gasosa podem ser todos os componentes, unicamente o componente não transferido, ou unicamente o componente transferido (SEADER; HENLEY, 2010a).

O oposto da absorção é a dessorção (também conhecida como *stripping*), na qual uma mistura líquida entra em contato com um gás para seletivamente remover os componentes por transferência de massa a partir do líquido para a fase gasosa. Na figura 1 é demonstrado um esquema contendo as operações de absorção e *stripping*.

Figura 1 - Sistema de recuperação de absorvente: a) Absorção; b) *Stripping*.



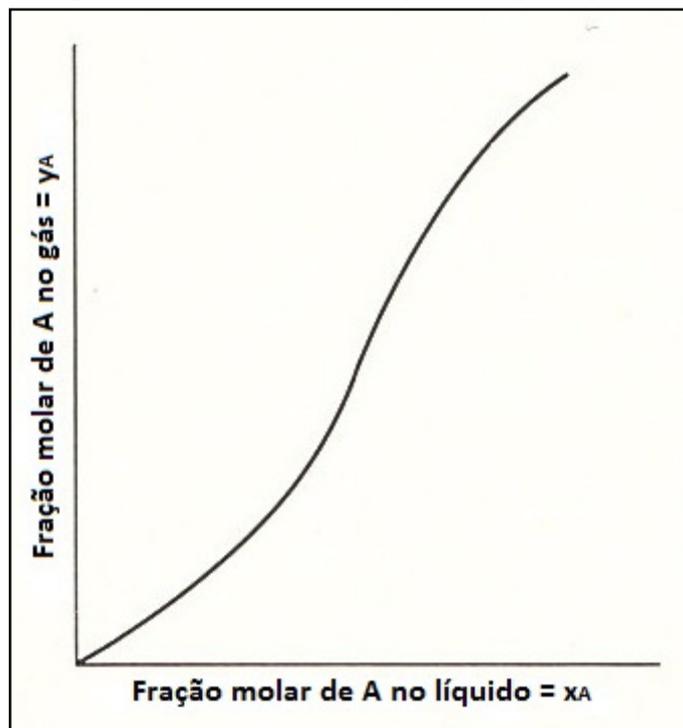
Fonte: Adaptado de Perry e Green (2008).

Equipamentos para absorção são frequentemente casados com equipamentos que realizam a dessorção, para permitir a regeneração e a reciclagem do absorvente. Como a operação de dessorção não é perfeita, o absorvente reciclado, que segue para o equipamento de absorção, contém espécies presentes na forma de vapor entrando na coluna de absorção. Quando água é usada como um absorvente, é mais comum separar o absorvente do soluto por destilação em vez da dessorção (SEADER; HENLEY, 2010a).

### 2.1.1 Equilíbrio termodinâmico e transferência de massa

Se o soluto for designado como substância A, as curvas das distribuições das concentrações de equilíbrio são semelhantes às mostradas na figura 2. Essa curva resulta de quantidades iniciais do solvente e do gás e é influenciada pelas condições, tais como: temperatura e pressão, impostas para um sistema contendo três componentes. É importante notar que no equilíbrio as concentrações nas duas fases não são iguais, embora os potenciais químicos do soluto sejam os mesmos em ambas as fases, e que, sempre que uma substância está distribuída entre duas fases insolúveis, um equilíbrio dinâmico é estabelecido (TREYBAL, 1980a).

**Figura 2 - Distribuição de Equilíbrio gás-líquido.**

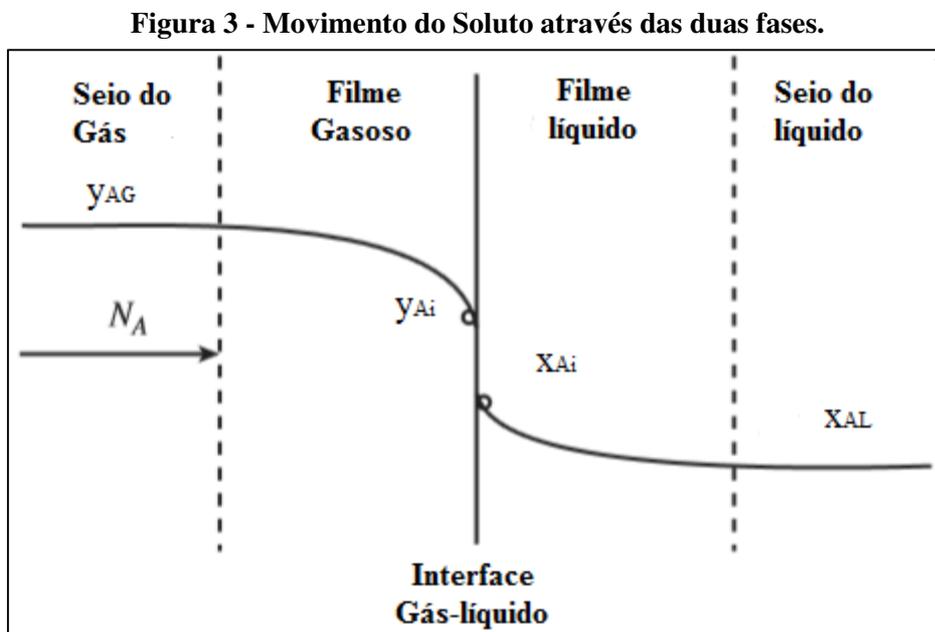


Fonte: Adaptado de Treybal (1980a).

Segundo Treybal (1980a), os seguintes princípios são comuns para todos os sistemas envolvendo a distribuição de substâncias entre duas fases insolúveis:

- a) para uma quantidade fixa de condições, referindo-se a temperatura e pressão, existe uma quantidade fixa de relações, as quais podem ser demonstradas graficamente na forma de curva de distribuição de equilíbrio para cada substância;
- b) para um sistema em equilíbrio, não haverá difusão global dos componentes entre as fases;
- c) para um sistema fora do equilíbrio, a difusão dos componentes entre as fases ocorrerão a fim de trazer o sistema para a condição de equilíbrio. Se tempo suficiente é disponibilizado, as concentrações de equilíbrio eventualmente prevalecerão.

Desde que o soluto esteja se difundindo a partir da fase gasosa para a líquida, haverá um gradiente de concentração na direção de transferência de massa dentro de cada fase. Isto pode ser visto na figura 3, na qual a seção de contato entre as duas fases é mostrada levando-se em conta que não há reações químicas. A concentração de A no seio do gás tem fração molar  $y_{AG}$  e na interface ela cai para  $y_{Ai}$ . No líquido, a concentração  $x_{Ai}$  na interface diminui para  $x_{AL}$  no seio do líquido. As concentrações  $y_{AG}$  e  $x_{AL}$  claramente não são valores de equilíbrio, caso contrário a difusão do soluto não ocorreria.

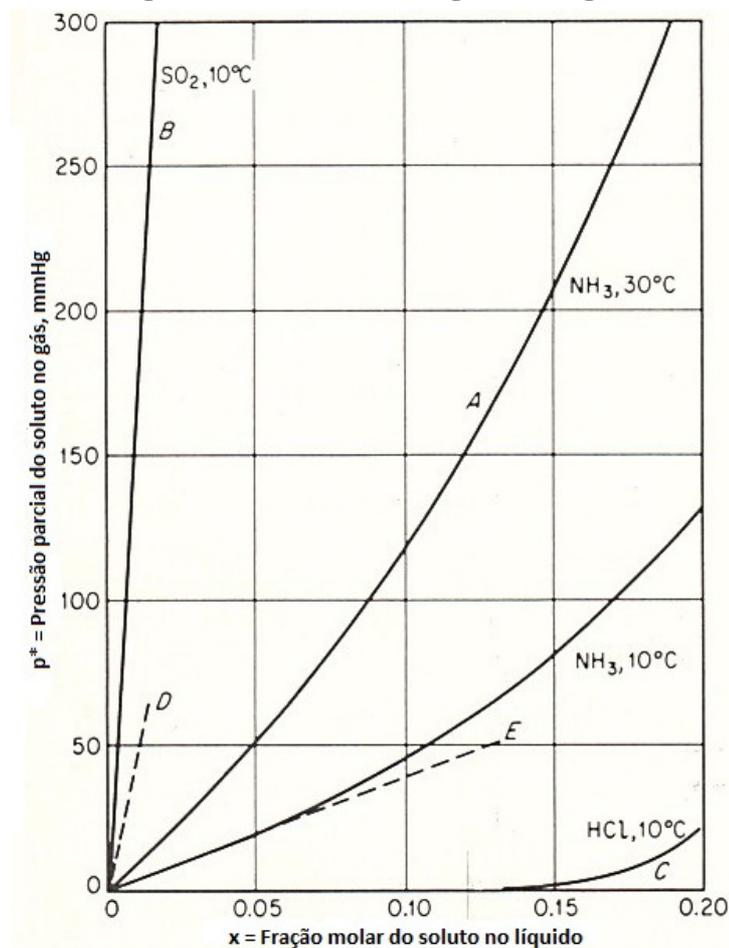


Fonte: Adaptado de Welty *et al.* (2008).

Lewis e Whitman<sup>1</sup>, citados por Welty *et al.* (2008), assumiram que as únicas resistências difusionais são aquelas que residem nos seus próprios fluidos. Então, não existe resistência para a transferência do soluto através da interface de separação das fases, e desta forma,  $y_{Ai}$  e  $x_{Ai}$  são valores de equilíbrio (figura 3).

De acordo com Treybal (1980b), a taxa na qual um constituinte gasoso de uma mistura dissolverá em um líquido absorvente depende das características de equilíbrio do sistema gás-líquido. Em sistemas binários, se a quantidade de um gás e um líquido relativamente não-volátil são trazidos para o equilíbrio, a concentração resultante do gás dissolvido no líquido é dita ser a solubilidade do gás na temperatura e pressão previstas. Em temperatura fixa, a concentração da solubilidade aumentará com a pressão de maneira, como exemplo, da curva A, Figura 4, a qual mostra a solubilidade da amônia em água a 30°C.

**Figura 4 - Solubilidade de gases em água.**



**Fonte: Adaptado de Treybal (1980b).**

<sup>1</sup> WHITMAN, W.G., Chem. Met. Eng., 29, 146-148 (1923).

A figura 4 mostra curvas de solubilidade determinadas experimentalmente para diferentes líquidos e gases. Se a pressão de equilíbrio de um gás em uma dada concentração de líquido é alta, como na curva B (figura 4), o gás é dito ser relativamente insolúvel no líquido, enquanto se ela é baixa, como na curva C, a solubilidade é dita ser alta. Usualmente, mas não sempre, a absorção de um gás resulta em uma liberação de calor. Na maioria dos casos a solubilidade de um gás decresce com um aumento da temperatura, comportamento visto para a amônia (NH<sub>3</sub>) na figura 4 (TREYBAL, 1980b).

Quando líquidos contêm espécies polares não-similares, particularmente, aquelas que podem formar e quebrar pontes de hidrogênio, a suposição de uma solução líquida ideal é quase sempre inválida e a teoria da solução regular não é aplicada (SEADER; HENLEY, 2010b). A tabela 1 apresenta uma classificação que aponta as substâncias que têm como características a formação ou a quebra das cadeias de hidrogênio. A partir disso, podem ser identificadas as classes das moléculas presentes em uma dada solução e avaliar se elas provocam o desvio da idealidade (Lei de Raoult).

**Tabela 1 - Classificação molecular segundo potencial de formação de pontes hidrogênio.**

Classe	Descrição	Exemplo
I	Moléculas capazes de formar conexões tridimensionais de ligações de hidrogênio fortes.	Água, glicóis, glicerol, amino, álcoois, hidroxilaminas, hidroxiácidos, polifenóis e amidas.
II	Outras moléculas contendo átomos de hidrogênio ativos e átomos doadores (oxigênio, nitrogênio e flúor).	Álcoois, ácidos, fenóis, aminas primárias e secundárias, compostos de nitro e nitrila com átomos de hidrogênio- $\alpha$ , amônia, hidrazina, fluoreto de hidrogênio e cianeto de hidrogênio.
III	Moléculas contendo átomos doadores, mas sem átomos ativos de hidrogênio.	Éteres, cetonas, aldeídos, ésteres, aminas terciárias (incluindo pirimidinas) e compostos nitro e nitrila sem átomos de hidrogênio- $\alpha$ .
IV	Moléculas contendo átomos de hidrogênio ativo, mas sem átomos doadores que tenham 2 ou 3 átomos de cloro no mesmo carbono como um hidrogênio ou um cloro no carbono e um ou mais átomos de cloro nos carbonos adjacentes	Triclorometano, diclorometano, 1,1-dicloroetano, 1,2-dicloroetano, 1,2,3-tricloropropano e 1,1,2-tricloroetano.
V	Todas as outras moléculas que não têm átomos de hidrogênio ativo e átomos doadores.	Hidrocarbonetos, dissulfeto de carbono, sulfetos, mercaptanos e halohidrocarbonos não pertencentes à classe IV

**Fonte: Adaptado de Seader e Henley (2010b).**

A tabela 2 apresenta os diferentes desvios da idealidade causados pelas interações entre moléculas em uma solução, conforme a classe em que cada uma delas pertence.

**Tabela 2 - Interações moleculares causadoras de desvios na lei de Raoult.**

<b>Tipos de desvio</b>	<b>Classes</b>	<b>Efeitos nas ligações de hidrogênio</b>
Sempre negativo	III + IV	Unicamente ligações de H são formadas
Quase ideal; sempre positivo ou ideal	III + III III + V IV + IV IV + V V + V	Não há ligações de hidrogênio envolvidas.
Usualmente positivo, mas alguma negativo.	I + I I + II I + III II + II II + III	Ligações de hidrogênio quebradas e formadas.
Sempre positivo	I + IV II + IV	Ligações de hidrogênio quebradas e formadas, mas dissociação de classe I e II é o efeito mais importante.
Sempre positivo	I + V II + V	Ligações de hidrogênio unicamente quebradas.

**Fonte: Adaptado de Seader e Henley (2010b).**

Determinando se as interações entre as moléculas de uma solução são ideais ou não-ideais e sabendo as condições de temperatura e pressão, pode-se definir qual é o equacionamento mais representativo do equilíbrio líquido-vapor (ELV). Na tabela 3 são apresentadas equações para a determinação da razão de equilíbrio líquido-vapor ( $K_i$ ) e as suas respectivas recomendações de uso.

**Tabela 3 - Expressões usuais para estimar valores de  $K_i$  no ELV.**

	<b>Equação</b>	<b>Aplicação Recomendada</b>
<u>Formas rigorosas</u>		
(1) Equação de estado	$K_i = \Phi_{iL}/\Phi_{iV}$	Hidrocarbonetos e misturas gasosas leves desde a temperatura criogênica até a região crítica
(2) Coeficiente de Atividade	$K_i = \gamma_{iL}\Phi_{iL}/\Phi_{iV}$	Todas as misturas desde a temperatura ambiente até a crítica
<u>Formas aproximadas:</u>		
(3) Lei de Raoult (ideal)	$K_i = P_i^S/P$	Soluções ideais à pressão ambiente
(4) Lei de Raoult Modificada	$K_i = \gamma_{iL}P_i^S/P$	Soluções líquidas não-ideais à pressão ambiente
(5) Correção de Poyting	$K_i = \gamma_{iL}\Phi_{iV}(P_i^S/P)\exp(1/RT\int_{v_{iL}}^v dP)$	Soluções líquidas não-ideais à pressão moderada e abaixo da temperatura crítica
(6) Lei de Henry	$K_i = H_i/P$	Pressão baixa e moderada para espécies à temperatura supercrítica

**Fonte: Adaptado de Seader e Henley (2010b).**

Segundo Smith, Van Ness e Abbott (2000), a equação de Wilson, da mesma forma que as equações de Margules e de van Laar, contém somente dois parâmetros para um sistema binário e é escrita conforme equações 1, 2, 3 e 4. Ela é muito efetiva para composições diluídas e tem habilidade para preencher fortemente sistemas não-ideais, mas miscíveis (SEADER; HENLEY, 2010b).

$$\ln\gamma_1 = -\ln(x_1 + \Lambda_{12}x_2) + x_2 \left[ \frac{\Lambda_{12}}{x_1 + \Lambda_{12}x_2} - \frac{\Lambda_{21}}{\Lambda_{12}x_1 + x_2} \right] \quad (1)$$

$$\ln\gamma_2 = -\ln(x_2 + \Lambda_{21}x_1) + x_1 \left[ \frac{\Lambda_{12}}{x_1 + \Lambda_{12}x_2} - \frac{\Lambda_{21}}{\Lambda_{21}x_1 + x_2} \right] \quad (2)$$

$$\Lambda_{12} = \frac{V_2}{V_1} \exp\left(-\frac{\lambda_{12} - \lambda_{11}}{RT}\right) \quad (3)$$

$$\Lambda_{21} = \frac{V_1}{V_2} \exp\left(-\frac{\lambda_{12} - \lambda_{22}}{RT}\right) \quad (4)$$

Os valores  $V_i$  expressos nas equações 3 e 4 são os volumes molares das espécies puras na fase líquida em uma determinada temperatura (T); R é constantes universal dos gases; e os valores  $(\lambda_{ij} - \lambda_{ji})$  e  $(\lambda_{ij} - \lambda_{ii})$  são energias de interação.

O método UNIFAC, que é usado para estimar coeficientes de atividade, depende do conceito de que uma mistura líquida pode ser considerada uma solução das unidades estruturais a partir das quais as moléculas são formadas em vez de uma solução das próprias moléculas, ou seja, os coeficientes de atividade são calculados a partir de contribuições de vários grupos que formam as moléculas de uma solução (SMITH; VAN NESS; ABBOTT, 2000).

### 2.1.2. Determinação do Absorvente

Se o propósito principal da operação de absorção é produzir uma solução específica, o solvente é especificado pela natureza do produto. Se o propósito principal é remover alguns constituintes do gás, alguma escolha é frequentemente possível (TREYBAL, 1980b).

Água é frequentemente usada para solutos polares e ácidos, óleos para hidrocarbonetos leves e solventes químicos especiais para gases ácidos tais como  $\text{CO}_2$ ,  $\text{SO}_2$  e  $\text{H}_2\text{S}$  (PERRY; GREEN, 2008).

Segundo Treybal (1980b), água é o solvente mais empregado e barato, mas as propriedades seguintes são considerações importantes para a escolha de um absorvente:

- a) solubilidade do soluto: a solubilidade do soluto deve ser alta, assim aumentando a taxa de absorção e diminuindo a quantidade do solvente requerido. Geralmente, solventes de uma natureza química similar ao do soluto a ser absorvido proverá boa solubilidade. Uma reação química do solvente com o soluto frequentemente resultará em uma alta solubilidade do gás, mas se o solvente é para ser recuperado para o seu reuso, a reação tem de ser reversível;
- b) volatilidade: o absorvente deve ter uma baixa pressão de vapor, já que o gás que deixa a torre de absorção pode carregá-lo, levando a indesejada perda deste;
- c) corrosão: os materiais de construção requeridos para o equipamento não devem ser caros e pouco usuais;
- d) custo: o absorvente deve ser barato, então as suas perdas não serão custosas;

- e) viscosidade: baixa viscosidade é preferida por razões de taxas de absorção rápidas, melhores característica de transbordamento nas colunas de absorção, baixas perdas de carga com bombas e boas características de transferência de calor;
- f) miscelânea: o solvente se possível deve ser não-tóxico, não-inflamável, e quimicamente estável, deve ter um baixo ponto de congelamento e não ter dificuldades de obtenção.

Seader e Henley (2010a) acrescentam que, o absorvente deve ser estável, para maximizar a sua vida e reduzir os requisitos para a sua recuperação; não ser espumante quando entrar em contato com o gás, sendo desnecessário aumentar as dimensões do absorvedor; estar disponível, se possível, dentro do processo, para não ser necessário obtê-lo de fontes externas.

Smallwood (1993) afirma que, a absorção depende de seu efeito na pressão de vapor do soluto para este ser capturado pelo líquido absorvente. É desejável ter uma alta fração molar no absorvente para uma baixa pressão parcial, ou seja, um alto valor de  $x/p$ , onde:

$$\frac{x}{p} = (\gamma P)^{-1} \quad (5)$$

x: fração molar do soluto no fluido absorvente;

p: pressão parcial de vapor do soluto;

P: pressão de vapor do soluto puro na temperatura de operação;

$\gamma$ : coeficiente de atividade do soluto no absorvente.

Um alto valor de P corresponde a um soluto muito volátil e indica que o processo de absorção é mais conveniente para solutos com baixa volatilidade.

O valor de  $\gamma$  é determinado pela escolha do absorvente e pela concentração do soluto neste. Como na absorção normalmente o soluto se encontra presente em quantidades pequenas nos absorventes, os valores de  $\gamma^\infty$  são bons guias para compará-los.

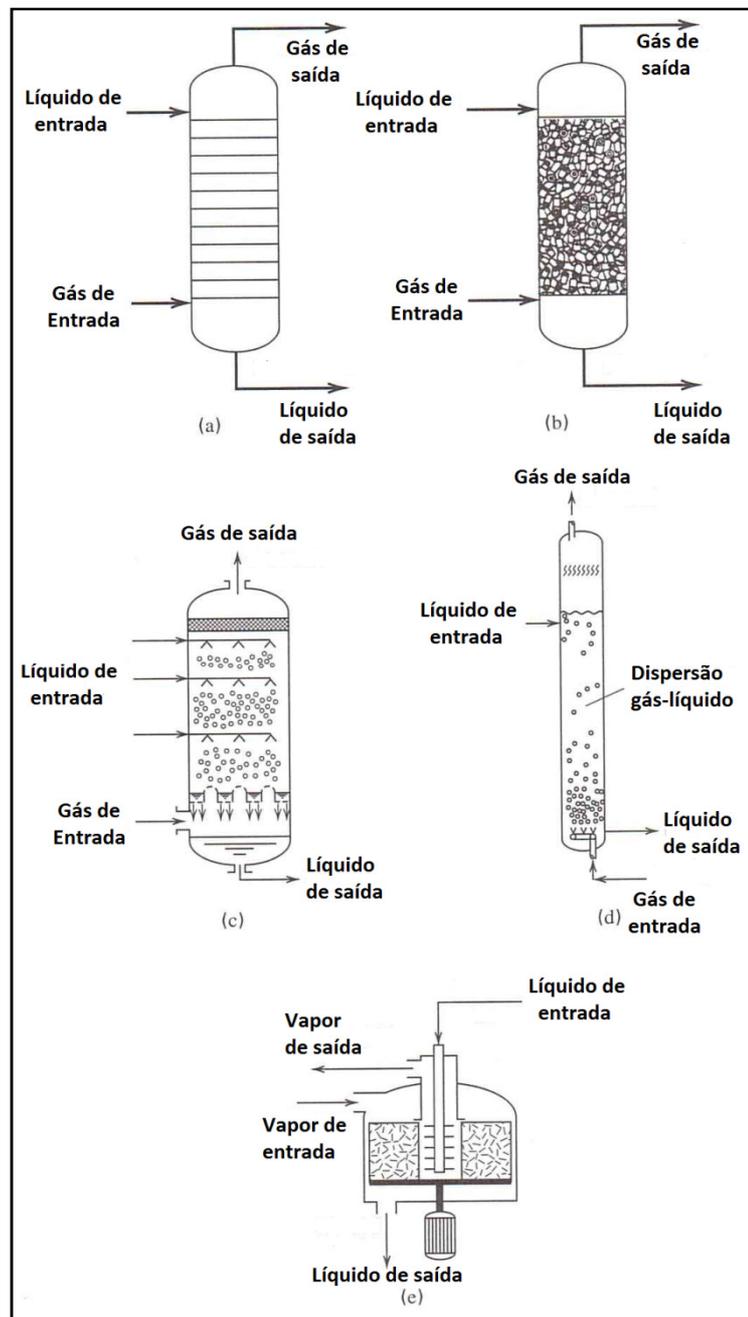
## 2.2 Tipos de colunas

O propósito de um equipamento usado para operações gás-líquido é prover o contato íntimo de dois fluidos para permitir a difusão interfásica dos constituintes. A taxa de transferência de massa é diretamente dependente da superfície interfacial exposta entre as fases, enquanto a natureza e o grau de dispersão de um fluido no outro são de suma importância. O equipamento pode ser amplamente classificado se suas ações principais são dispersar o gás ou o líquido, embora em muitos equipamentos ambas as fases fiquem dispersas. No grupo da dispersão de gás estão incluídos os equipamentos, como coluna de bolhas, vasos agitados e vários tipos de colunas de pratos, nas quais a fase gasosa é dispersa em bolhas ou espumas. O grupo da dispersão de líquidos inclui equipamentos nos quais o líquido é disperso em filme fino ou “salta”, tais como *spray* e *wetted-wall towers* e várias colunas de recheio, sendo estas as mais importantes deste grupo (TREYBAL, 1980c).

Absorção e dessorção são conduzidas principalmente em colunas de pratos e colunas de recheio, e menos frequentemente em colunas de *spray* e de bolhas, e em equipamentos de contato centrífugo, esquematicamente demonstrados na figura 5 (SEADER; HENLEY, 2010a).

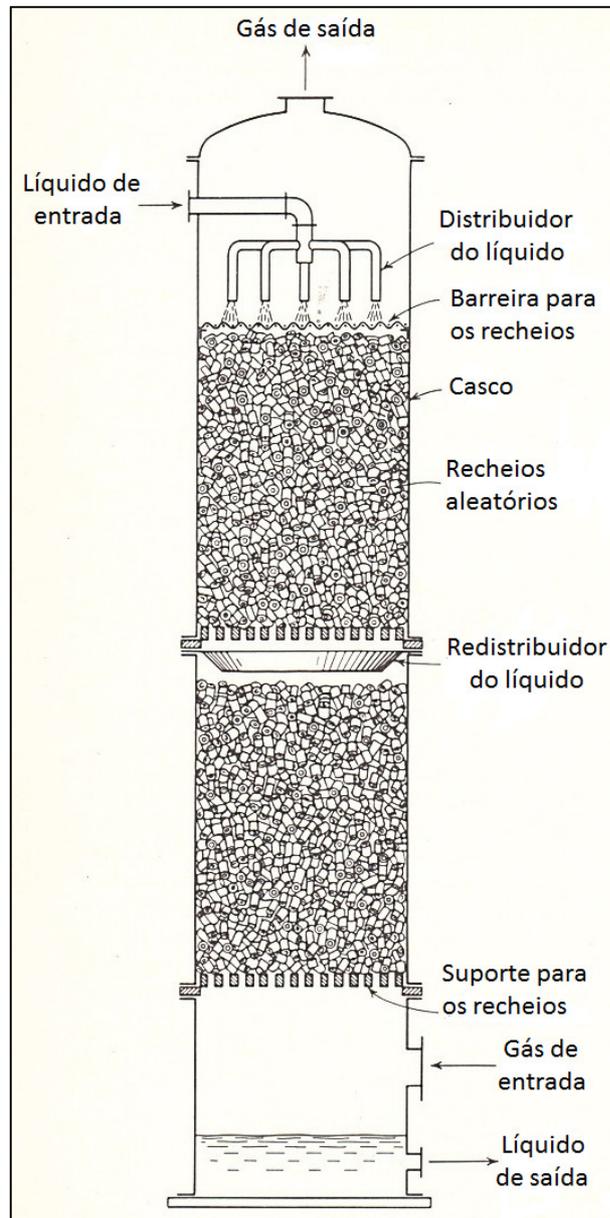
Na maior parte das aplicações, a escolha do equipamento de contato é entre uma coluna de pratos e uma coluna de recheio. A última, usando recheios aleatórios, é quase sempre favorecida, quando uma coluna de diâmetro menor que 2 ft e uma altura de recheio de não mais que 20 ft são suficientes. Adicionalmente, colunas de recheio devem ser consideradas para serviços corrosivos, nos quais materiais cerâmicos e plásticos são preferidos aos metálicos, e em serviços nos quais a formação de espuma pode ser severa se uma coluna de prato for usada (SEADER; HENLEY, 2010a).

**Figura 5 - Equipamentos para absorção e dessorção.**  
 a) Coluna de pratos; b) Coluna com recheio; c) Coluna de spray;  
 d) Coluna de borbulhamento; e) Contato centrífugo.



**Fonte: Adaptado de Seader e Henley (2010a)**

De acordo com Treybal (1980c), colunas de recheio são colunas verticais preenchidas com recheios ou instrumentos de alta superfície de contato, sendo usadas para o contato contínuo de líquido e gás tanto em paralelo como em contracorrente. O líquido é distribuído no alto da coluna, descendo pelo leito, expondo uma grande superfície de contato com o gás, conforme a figura 6.

**Figura 6 - Coluna de Recheio**

**Fonte: Adaptado de Treybal (1980c)**

Seader e Henley (2010a) destacam que, se a profundidade do recheio é maior que aproximadamente 20 ft, um direcionamento do líquido pode ocorrer, causando o escoamento descendente do líquido principalmente próximo à parede, e o escoamento ascendente do gás principalmente pelo centro da coluna, assim reduzindo grandemente a extensão do contato líquido-vapor. Neste caso, um redistribuidor do líquido deve ser instalado.

Treybal (1980c) afirma que, quando uma coluna com recheio é operada na maneira usual com um absorvedor em contracorrente para transferência do soluto entre o gás

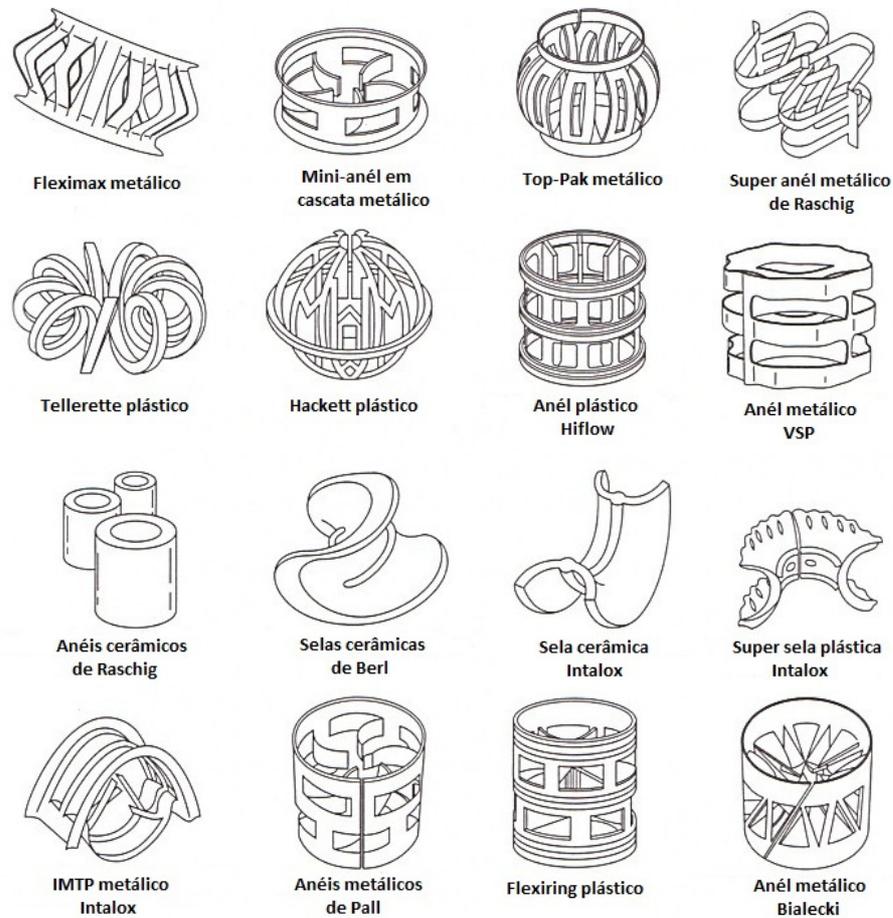
e o líquido, a taxa de transferência do soluto pode ser computada a partir de valores medidos das taxas dos fluxos de gás e líquido e das concentrações de seio do soluto nas correntes de entrada e saída. Devido à impossibilidade de medir as concentrações do soluto na interface gás-líquido, as taxas resultantes de transferência de massa podem ser expressas unicamente em coeficientes globais, em vez dos coeficientes individuais.

Comparados à pratos, os recheios aleatórios têm as vantagens de menor custo, materiais resistentes à corrosão (cerâmicas e plásticos), menor perda de carga, apresentar adaptabilidade fácil e econômica para diâmetros pequenos (~0,6m) de colunas e lidar bem com espumas (TREYBAL, 1980c).

Segundo Treybal (1980c), os recheios das colunas devem oferecer as seguintes características:

- a) prover uma alta superfície de interface entre líquido e gás. A superfície do recheio por unidade de volume de espaço entre o recheio ( $a_p$ ) deve ser grande mas não microscópico. A superfície de recheio específica  $a_p$  em qualquer evento é quase sempre maior que a superfície da interface gás-líquido;
- b) possuir características desejáveis de escoamento do fluido. Isto significa que a fração de volume vazio ( $\epsilon$ ), ou fração de espaço vazio, na coluna de recheio deve ser grande. O recheio tem de permitir a passagem de grandes volumes de líquido pelas pequenas seções de cruzamento da coluna sem carregamento ou afogamento e baixa perda de carga;
- c) ser quimicamente inerte para fluidos processados;
- d) ter estrutura forte para permitir fácil manuseio e instalação;
- e) ter baixo custo.

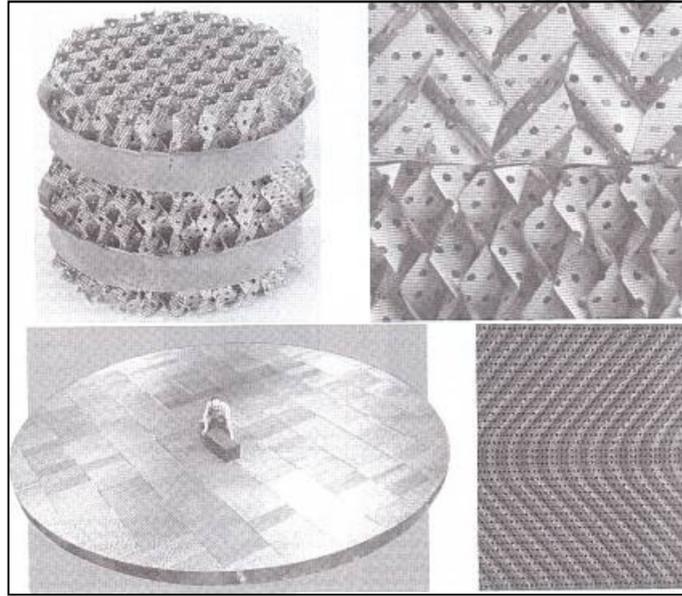
Os materiais de recheios comerciais incluem recheios aleatórios, alguns dos quais são mostrados na figura 7, e estruturados, também chamados de recheios arranjados, ordenados ou empilhados, alguns dos quais podem ser vistos na figura 8 (SEADER; HENLEY, 2010a).

**Figura 7 - Tipos de recheios aleatórios**

**Fonte: Adaptado de Seader e Henley (2010a).**

De acordo com Seader e Henley (2010a), conforme os tamanhos dos recheios crescem, a eficiência de transferência de massa e a perda de carga podem diminuir. Portanto, para um diâmetro de coluna dado, um tamanho ótimo de recheio existe, que representa um compromisso entre estes dois fatores, visto que perda de carga baixa e altas taxas de transferência de massa são ambas desejáveis.

Podem ser feitos de porcelana, que é útil em contato com muitos líquidos, exceto alcalinos e ácido hidrofúrico; de carbono, que não pode ser usado em atmosfera excessivamente oxidante; de metais; ou de plásticos. Plásticos têm de ser especialmente escolhidos com cuidado, visto que eles podem deteriorar-se rapidamente com certos solventes orgânicos e gases contendo oxigênio em temperaturas pouco elevadas (TREYBAL, 1980c). Recheios de metais são usualmente preferidos, porque eles têm uma força superior e uma boa molhabilidade. Os recheios de cerâmica, os quais têm molhabilidade superior, mas força inferior, são usados unicamente para resistir à corrosão em temperatura elevadas, nas quais os

**Figura 8 - Recheios estruturados.**

**Fonte: Adaptado de Perry e Green (2008).**

de plástico falhariam. Os recheios de plásticos, usualmente de polipropileno, são baratos e tem força suficiente, mas podem demonstrar pouca molhabilidade, particularmente em taxas de líquido baixas (SEADER; HENLEY, 2010a).

Entre os recheios aleatórios, os quais são colocados na coluna, estão os velhos (1895-1950) anéis de Raschig e selas de Berl cerâmicos, que raramente são especificados para novas instalações. Eles foram substituídos por anéis de Pall plásticos e metálicos, anéis de Bialecki metálicos, e selas cerâmicas Intalox, que provém maior área superficial para transferência de massa, uma maior capacidade de fluxo e uma menor perda de carga. Mais recentemente, recheios de fluxo aberto foram desenvolvidos. Estes recheios, que incluem Intalox IMTP metálico; minianéis em cascata cerâmicos, plásticos e metálicos; Levapak metálico; anéis Hiflow cerâmicos, plásticos e metálicos; Tri-Packs metálicos; e anéis Nor-Pac plásticos, exibem ainda menos perda de carga por unidade de altura de recheio e ainda maior transferência de massa por unidade de volume de recheio. Convenientemente, eles são chamados de recheios aleatórios de alta eficiência. A maioria dos recheios aleatórios está disponível em diâmetros nominais, de 1 in a 3,5 in (SEADER; HENLEY, 2010a).

Geralmente os recheios aleatórios oferecem uma maior superfície específica (e maior perda de carga) em tamanhos menores, mas eles custam menos por unidade de volume nos tamanhos maiores. Como um guia grosseiro, recheios de 25 mm ou maiores são ordinariamente usados para taxa de gases de  $0,25 \text{ m}^3/\text{s}$ ; os de 50 mm ou maiores para taxas de  $1 \text{ m}^3/\text{s}$ . Durante a instalação os recheios são adicionados a coluna para cair aleatoriamente, e

para prevenir quebras dos recheios de cerâmica ou carbono, a coluna pode ser primeiramente preenchida com água para reduzir a velocidade de queda (TREYBAL, 1980c).

Fazendo uma breve descrição dos principais internos que podem estar presentes em uma coluna com recheio, partindo da região superior de uma coluna operada em fluxo contracorrente, o primeiro aparato de grande importância é distribuidor do líquido. Recheio seco é completamente ineficiente para a transferência de massa, e vários instrumentos são usados para a distribuição de líquido (TREYBAL, 1980c). Segundo Chen (1993), depois dos dispositivos de contato, o distribuidor de líquido é a unidade mais importante entre os internos da coluna, e usualmente determina uma operação bem-sucedida da coluna. De acordo com Treybal (1980c), geralmente é necessário prover pelo menos cinco pontos de introdução de líquido para cada  $0,1 \text{ m}^2$  ( $1 \text{ ft}^2$ ) da seção transversal para colunas grandes ( $d_T \geq 1,2 \text{ m} = 4 \text{ ft}$ ).

Uma estrutura que normalmente fica um pouco abaixo do distribuidor, é o limitador de leito, que são usados com recheios metálicos ou de plástico para prevenir a expansão do leito a altas taxas de vazões (CHEN, 1993).

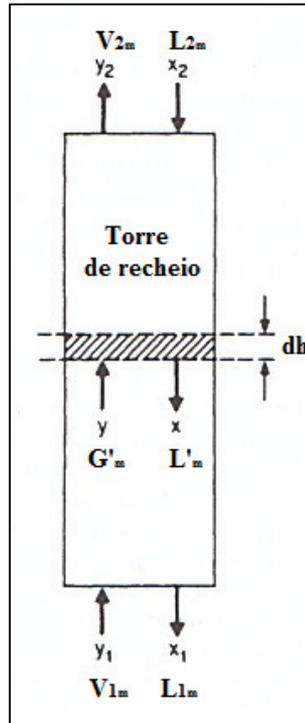
Se na região superior o recheio é fixado pelo limitador de leito, na região inferior existe um suporte para tal. Na região inferior da coluna, um espaço aberto para assegurar uma boa distribuição do gás através do recheio (TREYBAL, 1980c).

Se a profundidade de recheio é maior que cerca de 20 ft ( $\sim 6,1 \text{ m}$ ), a incorporação do líquido pode ocorrer, causando o fluxo descendente do líquido principalmente próximo às paredes, e gás fluindo principalmente pelo centro da coluna, assim reduzindo a extensão do contato líquido-vapor. Neste caso, um distribuidor de líquido deve ser instalado (SEADER; HENLEY, 2010a). Segundo Geankoplis (2003), para cada 3 m (10 ft) de altura de recheio, um redistribuidor do líquido deve ser usado para prevenir a incorporação do líquido pelos lados. Já Treybal (1980c) afirma que, a tendência à incorporação, é muito menos pronunciada quando o diâmetro das peças de recheio individuais ( $d_p$ ) é menor que pelo menos  $1/8$  do diâmetro da coluna ( $d_T$ ), mas é recomendado que, se possível, a razão  $d_p/d_T$  seja 1:15. É costumeiro prover a redistribuição do líquido em intervalos variando entre 3 a 10 vezes o diâmetro da coluna, mas pelo menos a cada 6 ou 7 m. Assim, durante o desenvolvimento de uma coluna as condições para a redistribuição do líquido devem ser sempre consideradas.

### 2.3 Desenvolvimento de colunas com recheio para absorção

A figura 9 destaca as correntes envolvidas em uma operação de absorção na qual os escoamentos do gás e do líquido ocorrem em contracorrente.

Figura 9 - Absorção em contracorrente.



Fonte: Adaptado de Treybal de (1980b).

Para colunas com recheio usadas para operações de absorção e dessorção operadas em regime permanente, a equação representando uma linha de operação é obtida a partir de um balanço material. Para soluções diluídas as vazões molares de entrada ( $V_{1m}$  e  $L_{2m}$ ) e saída ( $V_{2m}$  e  $L_{1m}$ ) são praticamente as mesmas tanto para o líquido ( $L_1 \sim L_2 \sim L'$ ) como para o gás ( $V_{1m} \sim V_2 \sim V_m'$ ). Logo, fazendo um balanço de massa para a região superior da figura 9, a reta de operação ficará no formato apresentado na equação 6:

$$y = -x_2 + y_2 + x \frac{L_m'}{V_m'} \quad (6)$$

$L'_m$ : vazão molar do líquido absorvente, [kmol/h];

$V'_m$ : vazão molar do gás inerte, [kmol/h];

A altura do recheio da coluna ( $h_T$ ) pode ser calculada a partir da equação 7:

$$h_T = H_{OG} N_{OG} \quad (7)$$

$H_{OG}$ : Altura global de transferência unitária (gás), [m];

$N_{OG}$ : Número global de transferência unitária (gás).

Para soluções diluídas o  $N_{OG}$  pode ser obtido pela equação 8:

$$N_{OG} = Ln \frac{\left\{ \left[ \left( \frac{A-1}{A} \right) \right] \left[ \frac{y_1 - Kx_2}{y_2 - Kx_2} \right] + \frac{1}{A} \right\}}{\frac{A-1}{A}} \quad (8)$$

A: Fator de absorção, adimensional

O fator de absorção (A) depende dos valores de  $L'$ ,  $V'$  e da constante de equilíbrio líquido-vapor (K), que na condição de diluição infinita apresenta os mesmos valores da constante de Henry (H). A equação 9 é usada para o cálculo do fator de absorção.

$$A = \frac{L_m'}{V_m'K} \quad (9)$$

Calculado o valor de A e conhecendo as condições de entrada do líquido ( $x_2$ ) e do gás ( $y_1$ ) e estipulando um valor desejável para a composição de saída do gás ( $y_2$ ), torna-se possível obter o valor de  $N_{OG}$  pela equação 8.

O valor de  $H_{OG}$  pode ser obtido pela equação 10:

$$H_{OG} = \frac{V_m'}{K_y a S} \quad (10)$$

S: Área da seção transversal da coluna, [m<sup>2</sup>];

a: área superficial, [m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup>];

$K_y$ : Coeficiente global de transferência de massa da fase gasosa, [kmol/(m<sup>2</sup>.h)].

A área “a” é um valor característico do tipo de recheio usado na coluna que pode ser encontrado em tabelas com características de recheios. O  $K_y$  pode ser obtido por correlações existentes para estimá-lo ou a partir dos valores de seus coeficientes individuais de transferência de massa da fase gás e da fase líquida, utilizando a equação 11.

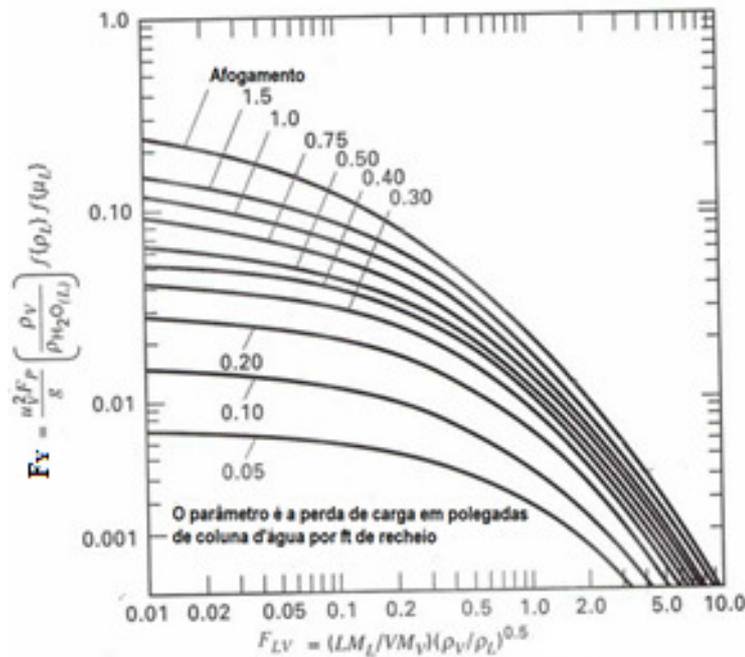
$$\frac{1}{K_y a} = \frac{1}{k_y a} + \frac{K}{k_x a} \tag{11}$$

$k_x$ : coeficiente individual de transferência de massa do líquido, [kmol/(m<sup>2</sup>.s)];

$k_y$ : coeficiente individual de transferência de massa do gás, [kmol/(m<sup>2</sup>.s)].

Para determinar o valor da área transversal da coluna (S), é necessário estimar primeiramente o diâmetro da coluna ( $d_T$ ), usando a correlação generalizada de perda de carga de LEVA, que é apresentada na figura 10.

**Figura 10 - Correlação generalizada de perda de carga de LEVA.**



**Fonte: Adaptado de Seader e Henley (2010a).**

O fator  $F_{LV}$  presente no eixo das abcissas da figura 10 deve ser obtidos a partir das vazões de líquido e do gás, além de suas respectivas densidades e massas molares (equação 12).

$$F_{LV} = \left( \frac{LM_L}{VM_V} \right) \left( \frac{\rho_V}{\rho_L} \right)^{0,5} \tag{12}$$

Com o valor resultante da equação 12, verifica-se o valor correspondente deste valor no eixo das ordenadas na condição de afogamento. O valor encontrado corresponde ao  $F_y$  (equação 13) na condição de afogamento.

$$F_y = \frac{u_v^2 F_p}{g} \left( \frac{\rho_v}{\rho_{H_2O}} \right) f\{\mu_L\} f\{\rho_L\} \tag{13}$$

$F_p$ : fator de empacotamento, [m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup>];

$g$ : aceleração da gravidade, [m/s<sup>2</sup>];

$f\{\mu_L\}$ : fator de correção para a viscosidade do líquido, adimensional;

$f\{\rho_L\}$ : fator de correção para a densidade do líquido, adimensional;

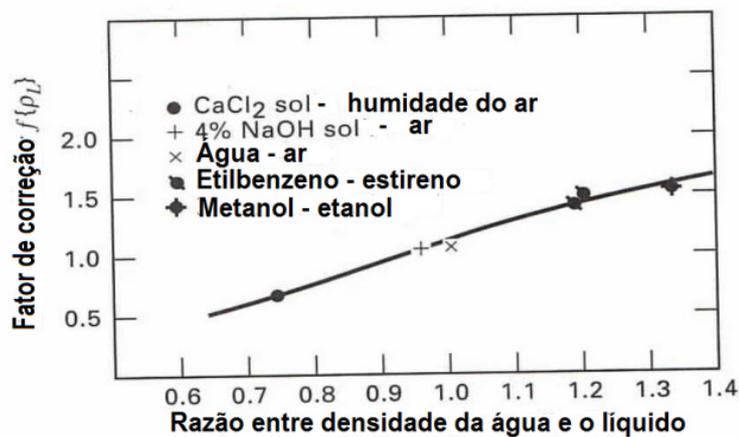
$\rho_L$ : densidade do líquido, [kg/m<sup>3</sup>];

$\rho_{H_2O}$ : densidade da água, [kg/m<sup>3</sup>];

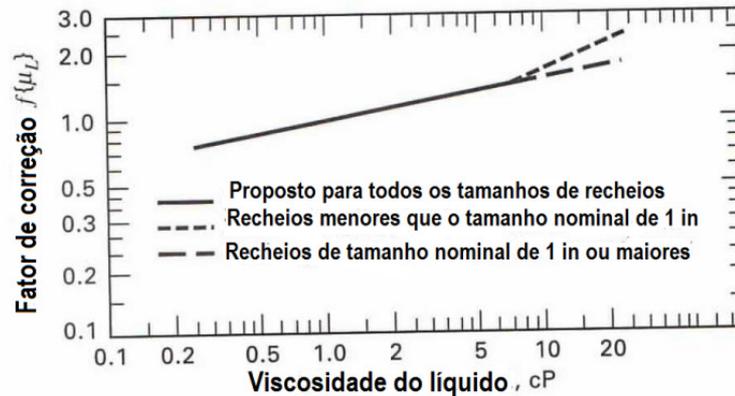
$u_v$ : velocidade superficial, [m/s].

O fator de empacotamento ( $F_p$ ) pode ser encontrado em tabelas que apresentam as características de recheios. Já os fatores de correção da densidade e da viscosidade do líquido são estimados a partir das figuras 11 e 12, respectivamente.

**Figura 11 - Fator de correção para a densidade do líquido.**



Fonte: Adaptado de Seader e Henley (2010a).

**Figura 12 - Fator de correção para a viscosidade do líquido.**

Fonte: Adaptado de Seader e Henley (2010a).

Assim, pela equação 13 é possível obter o valor da velocidade superficial do gás na condição de afogamento da coluna, bastando apenas substituir este valor na equação 14, estipulando o valor de afogamento desejado, para determinar o diâmetro da coluna ( $d_T$ ) e, conseqüentemente, os valores de  $H_{OG}$  e de  $h_T$ .

$$d_T = \left( \frac{4VM_V}{f u_{v,f} \pi \rho_V} \right)^{0,5} \quad (14)$$

Para soluções concentradas, o  $N_{OG}$  não pode ser calculado pela equação 8, sendo recomendável não usar frações molares e sim razões molares que avaliam a quantidade de mols de soluto pela quantidade de absorvente isento de soluto. Desta forma, para a determinação da altura da coluna a partir dos dados da fase gasosa, pode-se utilizar a equação 15:

$$h_T = \frac{V_{m'}}{K_Y a S} \int_{Y_2}^{Y_1} \frac{dY}{(Y - Y^*)} \quad (15)$$

Y: razão molar do soluto no gás;

Y\*: razão molar de equilíbrio do soluto no gás.

Outra maneira de se obter a altura da coluna é pela avaliação das concentrações de soluto na fase líquida. Assim, para soluções concentradas a equação usada deve ser a 16:

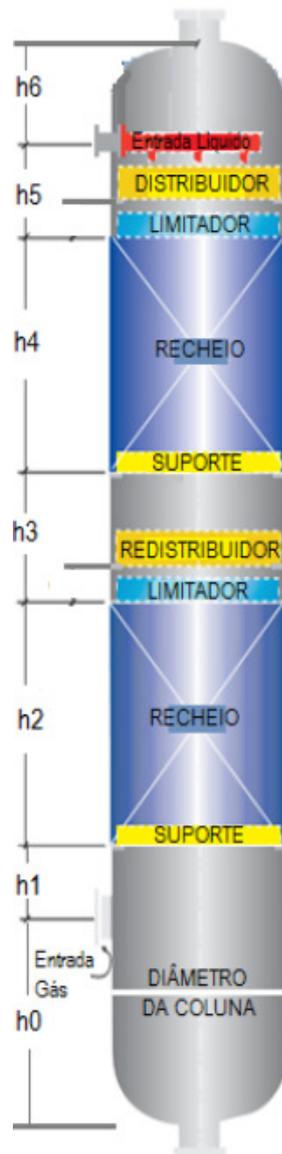
$$h_T = \frac{L_{m'}}{K_X a S} \int_{X_1}^{X_2} \frac{dX}{(X^* - X)} \quad (16)$$

X: razão molar do soluto no líquido;

X\*: razão molar de equilíbrio do soluto no líquido.

Definida a altura do recheio, deve-se definir a altura real para a construção da coluna. Nas recomendações de layout presentes em Koch-Glitsch (2010), as alturas efetivas (ou reais) das colunas deverão incluir as alturas destacadas na figura 13:

**Figura 13 - Coluna com recheio: detalhamento dos internos**



Fonte: Adaptado de Koch-Glitsch (2010).

## Capítulo 2 – Revisão bibliográfica

- a)  $h_0$ : região entre a base da coluna e o ponto de alimentação da mistura gasosa;
- b)  $h_1$ : região entre o ponto de alimentação da mistura gasosa e o suporte do recheio, a fim de permitir a livre entrada de gás;
- c)  $h_2$ : espaço ocupado pela primeira região contendo parte dos recheios, entre o suporte e o limitador dos recheios;
- d)  $h_3$ : região na qual estará presente o redistribuidor, entre o limitador da primeira região dos recheios e o suporte da segunda região contendo recheios;
- e)  $h_4$ : segundo espaço no qual estarão armazenados o restante dos recheios;
- f)  $h_5$ : região onde estará o distribuidor, entre o limitador da segunda região contendo recheios e o ponto de alimentação do líquido;
- g)  $h_6$ : da região livre no topo da coluna, acima do ponto de alimentação do líquido.

A figura 13 apresenta uma coluna com o recheio dividido em 2 áreas. Este tipo de configuração é recomendado, quando há condições que favoreçam o fenômeno da incorporação do líquido na parede e a passagem central do gás, comprometendo transferência de massa do soluto. Para uma estimativa da altura real de colunas com diâmetro iguais ou menores que 28 in (710 mm), é sugerida por Koch-Glitsch (2010) para os cálculos  $h_1$ ,  $h_3$  e  $h_5$  o uso das equações 17, 18 e 19 (“a” para os diferentes modelos de distribuidores e “b” somente para os modelos 941 e 943 do catálogo da empresa).

$$h_{1_{\text{mínimo}}} = 12'' + \left(\frac{1}{2}\right) d_{G,e} \quad (17)$$

$$h_3 = 10'' + \chi \quad (18)$$

$$h_5 = 8'' + \chi + \left(\frac{1}{2}\right) d_{L,e} \quad (19.a)$$

$$h_5 = \chi \quad (19.b)$$

$d_{G,e}$ : diâmetro nominal do duto de entrada do gás, [in];

$d_{L,e}$ : diâmetro nominal do duto de entrada do líquido, [in];

$\chi$ : parâmetro estabelecido para os distribuidores comercializados pela Koch-Glitsch.

### 3 ESTADO DA ARTE

Há décadas que a operação unitária de absorção é utilizada e estudada. Os fenômenos de transferência de um soluto, a partir de uma fase gasosa para uma líquida, obteve notável desenvolvimento devido aos esforços de diversos autores, abordando desde as teorias mais fundamentais de transferência de massa e equilíbrio termodinâmico interfásico até estudos mais recentes, que fazem uso de Fluidodinâmica Computacional (CFD) para melhor entender essa operação unitária, permitindo o aperfeiçoamento dos equipamentos projetados para esse fim.

Modelos para a transferência de massa foram propostos. Nernst<sup>(2)</sup>, citado por Seader e Henley (2010c), propôs um modelo que ficou conhecido como a teoria do filme, que afirmava que toda a transferência da fase turbulenta está em uma região fina e estagnada na interface. O modelo é válido para situações simplificadas nas quais a fase gasosa é pura e o seio líquido é estagnado. Higbie<sup>(3)</sup>, citado por Treybal (1980a), substituiu este conceito de filme líquido estagnado por turbilhões de Boussinesq, que durante um ciclo, se move do seio para a interface, permanecendo um curto tempo, deixa a interface e se mistura no seio líquido, mas ainda a teoria se limita para uma fase gasosa pura. A teoria mais comumente adotada atualmente é a chamada teoria dos dois filmes, postulada por Whitman e Lewis<sup>(4)</sup>, citados por Kessler e Greenkorn (1972), que propuseram uma extensão da teoria do filme para dois filmes em série, estando toda a resistência para o transporte do soluto em duas regiões estagnadas existentes na fase gasosa e na fase líquida, enquanto na interface é admitido o equilíbrio termodinâmico, não havendo qualquer resistência.

Outros trabalhos colaboraram para a confirmação da teoria dos dois filmes e para o detalhamento matemático do fenômeno como:

Whitman e Davis (1924) conduziram estudos em um aparato experimental que continha um tanque agitado carregado com 4,0 L de água, cuja superfície entrava em contato com uma corrente constante de gás. Os ensaios avaliaram diferentes gases (amônia, oxigênio, dióxido de enxofre e cloreto de hidrogênio) a partir de amostras do líquido, permitindo comparar taxas de absorção de diferentes gases e determinar o coeficiente global de transferência de massa da fase gasosa, concluindo que a absorção de gases pouco solúveis é

---

<sup>2</sup> NERNST, W. L., METZNER, A. B., *AIChE.*, 4, 393-402 (1958).

<sup>3</sup> HIGBIE, R., *Trans. AIChE*, 31, 365-389 (1935).

<sup>4</sup> WHITMAN, W., *Chem. Met. Eng.*, 29:147 (4) (1923).

controlada pela difusão no líquido, enquanto que os muito solúveis têm a sua absorção dependente da difusão no gás.

Chilton e Colburn (1934) verificaram que fatores de transferência de massa podem ser estimados com um grau suficiente de certeza para o desenvolvimento de cálculos, pela analogia com processos de transferência de calor. Em 1935, estes autores propuseram os conceitos de altura de uma unidade de transferência (HTU) e número de unidades de transferência (NTU) em substituição à altura equivalente de pratos teóricos (HETP), apresentando as vantagens de o HTU ser independente da concentração do gás inerte e, para os casos limitados pela resistência do filme gasoso, variar apenas um pouco com a velocidade mássica do gás em uma faixa de escoamento turbulento, e menos ainda se a razão da vazão do líquido pela vazão do gás for constante. Além disso, ele tem uma dimensão de comprimento e varia muito pouco com a velocidade, sendo valores aproximados guardados com facilidade em mente.

Wilke e Chang (1955) acompanharam a difusão do tolueno em uma série ampla de hidrocarbonetos, de hexano ao tetradecano, além de coletar dados de ácidos orgânicos e diversos solventes, obtendo uma correlação que apresentou um erro médio de 10%, que apresentou melhorias na determinação da difusividade de solutos em soluções diluídas em relação à equação de Stokes-Einstein.

Olander e Reddy (1964) realizaram ensaios em um tanque agitado em regime permanente, tendo o ácido nítrico como soluto em soluções em sistemas: isobutanol e água; 85% em volume de tributil-fosfato em água e n-hexano; e tributil-fosfato em tetracloreto de carbono e água, avaliando a obtenção de coeficiente de transferência de massa (líquido-líquido). Os resultados deles demonstraram que a melhoria da transferência de massa pela turbulência interfacial pode aparecer mesmo em baixíssimos gradientes quando comparados àqueles exigidos para os efeitos das propriedades variáveis e a velocidade interfacial se tornam significantes.

Treybal (1969), exemplificou como projetar o recheio necessário para uma coluna de absorção a fim de recuperar vapor de etanol oriundo de uma dorna de fermentação. Em 1969, ele apresentou um método para desenvolver colunas de recheio para absorção e stripping adiabáticas incluindo a resistência da fase líquida.

Johansen *et al.* (1998), estudaram a transferência de massa em colunas de paredes molhadas para alto números de Reynolds para o líquido e conseguiram obter correlações com 12% de desvio médio e verificaram que o excesso de ondas formadas pelo

aumento da área interfacial e pelo aumento da turbulência afetam negativamente a absorção neste tipo de sistema.

Senol (2001), ao trabalhar com uma coluna de recheios aleatórios, concluiu que a transferência de massa está conectada com a sua área efetiva ( $a_e$ ) e o ponto de afogamento. Também trabalhando com uma coluna recheada, Aroonwilas e Veawab (2004) observaram que o aumento da viscosidade do líquido leva a uma diminuição do coeficiente de difusão e da área interfacial, que os valores operacionais têm grande influência no processo de absorção do  $\text{CO}_2$  e que, em condições termodinâmicas, a solubilidade vai governar o processo.

Yeh *et al.* (2005) estudaram a absorção de  $\text{CO}_2$  em um aparato operado em semibatelada.

Silva Filho (2009) estudou a remoção do gás sulfeto de enxofre, utilizando uma coluna recheada, cujo processo era controlado pela fase líquida.

Lin e Hsu (2010) realizaram um estudo para a absorção de compostos orgânicos voláteis (mais conhecidos como VOCs devido a abreviatura em inglês) em metanol e butanol em um equipamento de contato centrífugo, comparando os resultados com uma coluna convencional, verificando que a eficiência de remoção dos VOCs aumentou com o aumento da rotação e da vazão de líquido, mas decresceu com o aumento da vazão do gás, sendo independente das concentrações de entrada dos líquidos avaliados. Além disso, foi observado que a absorção dos VOCs foi maior do que a praticada em uma coluna convencional.

Zakeri *et al.* (2011) avaliaram a perda de carga e os parâmetros de transferência de massa em uma coluna recheada, verificando uma leve influência da viscosidade sobre a perda de carga e velocidade de afogamento e que um aumento da viscosidade tem uma significativa influência no volume retido, especialmente sob alta carga de líquido.

Macrowiak (2011) obteve um modelo no qual é possível calcular o coeficiente volumétrico de massa sem determinar experimentalmente as constantes dos recheios aleatórios inseridos na coluna.

Rodriguez *et al.* (2011) concluíram que a área interfacial é fortemente influenciada pela vazão do líquido e que o coeficiente de transferência de massa é influenciado pela vazão do líquido, possivelmente pela interferência da área interfacial, para a absorção de  $\text{CO}_2$  em uma coluna de parede molhada.

Said *et al.* (2011) avaliaram a perda de carga de um gás em uma coluna recheada fazendo simulações a partir de uma modelagem em CFD, que permitiu o

desenvolvimento de uma correlação para a perda de carga em função de parâmetro referentes à geometria do recheio.

Mhiri *et al.* (2011) trabalharam com a absorção de VOCs utilizando microestrutura em uma coluna de filme descendente à baixas vazões de gás, obtendo uma melhoria na taxa de absorção e algumas correlações, concluindo que conforme a velocidade do gás é aumentada a eficiência da absorção diminuí.

Grunig *et al.* (2011) realizaram experimentos de absorção para avaliar recheios de fio molhado com uso de imagens deles. Resultados maiores de transferência de massa do gás e do líquido em relação a filmes planos foram observados. Além disso, eles concluíram que este tipo de recheio apresenta melhores resultados quando a fase líquida é a fase controladora.

### **3.1 Estudos de recuperação do etanol**

Alguns estudos encontrados avaliaram a remoção do etanol com o propósito de aumentar a produtividade da etapa fermentativa, para evitar os efeitos inibidores que ele tem sobre levedura em concentrações maiores que 10°GL.

Taylor *et al.* (1997) trabalharam em um planta piloto dotada com uma dorna de fermentação de 14 L e uma coluna recheada, a fim de acompanhar a dessorção do etanol com o CO<sub>2</sub>. Durante mais de 100 dias, a operação foi considerada estável e alcançou uma produtividade cerca de 10 vezes superior àquela obtida em uma dorna convencional.

Schügerl (2000), fez uma ampla revisão das operações estudadas para a remoção do etanol e outras substâncias, com o propósito de evitar as suas ações inibitórias. O autor conclui que as operações de extração com um solvente conveniente e a operação de dessorção apresentaram altas produtividades dentre os trabalhos avaliados.

Liu *et al.* (2009) avaliaram a absorção do etanol a partir do CO<sub>2</sub> utilizando soluções aquosas de glicerol em leite recheado centrífugo. Segundo o que foi apresentado no estudo, os autores não estavam focados na recuperação do etanol e sim em verificar como uma substância viscosa se comportaria em tal sistema. Eles verificaram que o aumento da viscosidade diminui a transferência de massa gasosa e que o sistema usado apresentou resultados 193 vezes melhores que um aparato de absorção convencional.

Hashi *et al.* (2010), estudaram a recuperação do etanol arrastado de uma dorna de fermentação por dessorção realizando simulações, utilizando a operação de adsorção com

carbono ativado e zeólitas. Além disso, os ensaios foram comparados a experimentos realizados sem a presença de água na mistura. Eles concluíram que o vapor de água não interfere na adsorção e esta operação é viável para realizar a recuperação do etanol.

Silva *et al.* (2014), avaliaram o arraste do etanol com CO<sub>2</sub> em um vinho delevedurado em uma dorna de 95 L. Foi verificado, entre os resultados, que a redução de temperatura durante o arraste ajuda no controle da temperatura da dorna sobretudo em dias mais quentes.

## 4 METODOLOGIA EXPERIMENTAL

Conforme foi explicitado anteriormente, para cumprir com os objetivos propostos neste trabalho foram realizados ensaios de bancada. A seguir serão detalhados os materiais e métodos empregados.

### 4.1 Materiais e equipamentos utilizados

Entre os principais materiais utilizados nos ensaios e nas análises realizadas estão:

- a) 1 coluna Vigreux de vidro ( $L = 45,0$  cm;  $d_i = 2,0$  cm);
- b) 1 balão de fundo redondo de três bocas de vidro com 1,0 L de capacidade;
- c) 1 trocador de calor duplo tubo de vidro com 15,0 cm de comprimento;
- d) 4 frascos Drechsels (lavadores de gases) de 1,0 L de capacidade e ponta porosa nas lanças;
- e) 1 bomba centrífuga;
- f) 1 banho Termostatizado Criostato 521-TD Ethiktechnology (faixa de operação: 0 – 100 °C);
- g) 1 cilindro de CO<sub>2</sub>, contendo um regulador e um rotâmetro com válvula;
- h) 1 agitador eletromagnético IKA RH Basic 1 (faixa de velocidade: 150 – 1500 rpm; volume máximo H<sub>2</sub>O: 5,0 L);
- i) mangueiras de silicone e de polipropileno ( $d_i = 1/8$  in);
- j) 1 válvula agulha (1/8 x 1/8 in);
- k) reagentes: Glicerol Synth (99,5%), etilenoglicol (MEG) Synth (99,0%), dietilenoglicol (DEG) Synth Puro, Álcool Etílico Absoluto Chemis (99,5%) e água deionizada Tipo II;
- l) béqueres de vidro com 0,1, 0,6 e 1,0 L;
- m) balões de vidro de fundo chato com 0,25 e 1,0 L;
- n) funis;
- o) 1 proveta volumétrica de vidro com 0,25 L de capacidade;
- p) 2 pipetas volumétricas de 5,0 mL;

- q) refratômetro Reichert Brix/IR-Check (faixa de índice de refração: 1,3330 – 1,4465, acurácia de +/-0,0002);
- r) tubos eppendorfs de 2,0 mL;
- s) termopar Hanna HI 147-00 (faixa de operação: -50,0 – 150,0 °C, acurácia de +/- 0,5 °C)
- t) termopar APPA 52 (faixa de medição: -50,0 – 1300,0 °C, acurácia de +/- 0,3% + 1 °C entre -50,0 e 1000 °C).

Entretanto, para os ensaios complementares foram mobilizados os seguintes aparatos:

- a) coluna (74,0 cm x 4,0 cm) com recheio de esferas de vidro (4,0 mm);
- b) 1 Agitador Mecânico IKA RW 47D (faixa de velocidade: 57 – 1300 rpm);
- c) 1 Tanque de vidro encamisado (~1,0 L);
- d) HPLC com coluna Aminex HPX-87H e detector Waters W410 (operação: 0,6 mL/min; 65 °C).

#### 4.1.1 Líquidos utilizados

No item 2.1.2 foram descritas as principais características que um solvente deve ter para ser utilizado na absorção. Partindo do princípio que substâncias semelhantes dissolvem bem substâncias semelhantes, e sabendo que o etanol, soluto a ser recuperado, é um composto polar, buscou-se por um líquido absorvente que tivesse as mesmas características do soluto, ou seja, um composto polar, cuja solubilidade do etanol nele fosse satisfatória. Como foi destacado na revisão bibliográfica, características do absorvente, como não formação de azeótropo com o soluto, disponibilidade e facilidade de obtenção destas substâncias absorventes, deveriam ser levadas em conta. Desta forma, foram pré-selecionados glicerol, MEG e DEG: o glicerol, devido à sua crescente produção mundial aliada a sua capacidade de quebrar o azeótropo na etapa seguinte de destilação, o que facilitaria a obtenção do etanol anidro; o MEG, é um glicol usado atualmente por algumas destilarias para quebrar o azeótropo na etapa de destilação, já está presente em alguns processos de produção de etanol; enquanto que o DEG, por também ser um glicol, apresenta a possibilidade de realizar as funções do MEG de forma mais eficiente. É importante que a recuperação da substância absorvente e do etanol, seja realizada com a menor quantidade de energia possível na

destilação, o que teoricamente é viabilizado por um absorvente que permita uma maior solubilização do etanol nele, que não forme azeótropo com este soluto e que tenha uma maior temperatura de ebulição, para ser mais facilmente separado. Além disso, outras características são importantes na definição do líquido absorvente, como pressão de vapor, estabilidade e viscosidade. Por esta razão, comparou-se tais características das substâncias pré-selecionadas a outros compostos polares, conforme é apresentado na tabela 4.

**Tabela 4 – Propriedades de substâncias polares – possíveis absorventes.**

	Metanol	n-Propanol	Isopropanol	n-Butanol
Ponto de Ebulição (°C)	64	97	82	118
Ponto de Congelamento (°C)	-98	-126	-88	-89
Viscosidade Absoluta (a 25°C em cP)	0,6	1,7	2,0	2,0
Concentração do vapor saturado (70°F em p)	130000	18000	46000	63000
Solubilidade em água (a 25°C em % m/m)	Total	ToTal	Total	7,3
Solubilidade da água nele (a 25°C em % m/n)	Total	ToTal	Total	20,4
Pressão de vapor (a 25°C em mmHg)	127	19,8	35,1	6,5
Azeótropo com o etanol	Não	Não	Não	Não
Azeótropo com a água	Não	Sim	Sim	Sim

	Isobutanol	sec-Butanol	MEG	Água
Ponto de Ebulição (°C)	108	99	198	100
Ponto de Congelamento (°C)	-108	-115	-13	0
Viscosidade Absoluta (a 25°C em cP)	4,0	3,7	20,0	0,9
Concentração do vapor saturado (70°F em p)	11500	17600	53	-
Solubilidade em água (a 25°C em % m/m)	8,7	19,8	Total	-
Solubilidade da água nele (a 25°C em % m/n)	15	65,1	Total	-
Pressão de vapor (a 25°C em mmHg)	12,4	18,2	0,17	18,65
Azeótropo com o etanol	Não	Não	Não	Sim
Azeótropo com a água	Sim	Sim	Não	-

Fonte: Adaptado de Smallwood (1993) e \*Durrans (1971).

Exemplificando de que maneira foi feita esta comparação, pode-se observar a tabela 4, que contém as características de algumas substâncias polares. Ao seguir a recomendação que os pontos de ebulição das substâncias absorventes não devem ser inferiores a 190 °C, pois podem ser carregadas a partir de 20 °C e suas quantidades presentes no gás de saída podem ficar acima dos valores toleráveis (SMALLWOOD, 1993), com a exceção de MEG, DEG e glicerol, as demais substâncias cogitadas foram desconsideradas

para o atual trabalho e, assim sendo, os elevados pontos de ebulição do MEG, do DEG e do glicerol são também pontos favoráveis para estas substâncias serem usadas como absorventes.

Smallwood (1993) também destaca que o valor do coeficiente de atividade do soluto no absorvente à diluição infinita ( $\gamma^\infty$ ) é um bom guia ao comparar absorventes, já que os solutos normalmente estão presentes em pequenas quantidades neles. Segundo este autor, os valores do produto de  $\gamma^\infty$  com a pressão de vapor do soluto puro na temperatura de operação (P) abaixo de 500 mmHg deve ser considerada a recuperação com água (absorvente). Como o etanol na água apresenta  $\gamma^\infty P$  inferior a 500 mmHg nas referidas condições, decidiu-se analisar o comportamento absorvente dela, comparando-a às outras substâncias selecionadas. Além disso, por já ser utilizada em alguns processos na recuperação de etanol, a absorção com água foi avaliada para o sistema, para servir como referência e ser comparada com as soluções testadas.

Assim, optou-se por utilizar como líquidos absorventes soluções aquosas a 25, 50 e 75% em massa de MEG, DEG e glicerol, além de água pura, para avaliar absorção de etanol.

#### 4.1.1.1 Etanol

Álcool etílico ou etanol é principalmente produzido por dois métodos, por fermentação e pela hidratação do etileno a partir do petróleo em ácido sulfúrico (DURRANS, 1971). No Brasil ele é produzido pela fermentação do caldo extraído da cana-de-açúcar.

Normalmente, a fermentação ocorre pela adição de fermento à mistura de açúcares e água. O fermento contém enzimas que promovem uma longa série de reações que finalmente convertem um açúcar simples ( $C_6H_{12}O_6$ ) em etanol e dióxido de carbono. A fermentação, por si só, não produz bebidas com um teor de etanol maior que 12-15%, pois em concentrações elevadas as enzimas do fermento são desativadas. Para produzir soluções com maior teor alcóolico, a solução aquosa deve ser destilada. A destilação de uma mistura de etanol com água, não produz etanol mais concentrado do que 95%. O etanol puro pode ser preparado pela adição de benzeno à mistura do etanol 95% e água, e depois pela destilação desta solução (SOLOMONS; FRYHLE, 2000). Nas destilarias brasileiras, o monoetilenoglicol é usado na quebra de azeótropos no lugar do benzeno.

Atualmente existe uma grande quantidade de pesquisas e projetos que buscam a viabilização em escala industrial da produção do etanol a partir de materiais que contenham

celulose. O álcool produzido desta forma é designado como etanol de segunda geração e, no Brasil, existe a expectativa que essa forma de produção dobre a quantidade de etanol produzida por unidade em comparação ao processo de primeira geração sem a necessidade de expansão da área plantada das lavouras de cana-de-açúcar (CTC, 02 fev. 2015).

O etanol é estável em seu ponto de ebulição e é um dos solventes menos tóxicos existentes (SMALLWOOD, 1993). Na tabela 5 são apresentadas as suas principais propriedades.

**Tabela 5 - Algumas características do etanol.**

<b>1 Nomes</b>	<b>Etanol</b> Etil-álcool
<b>2 Propriedades Físicas</b>	
Massa Molecular (g/mol) - C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O	46
Ponto de Ebulição (°C)	78
Ponto de Congelamento (°C)	-114
Densidade (20/4°C)	0,789
Viscosidade Absoluta (a 25°C em cP)	1,08
<b>3 Riscos de saúde e fogo</b>	
Temperatura de auto-ignição (°C)	423
Densidade do vapor (relativa ao ar)	1,59
<b>4 Características do efluente aquoso</b>	
Solubilidade em água (a 25°C em % m/m)	Total
Solubilidade da água (a 25°C em % m/m)	Total
<b>5 Detalhes de Manuseio</b>	
Pressão de vapor (a 21°C em mmHg)	45,7
<b>6 Constantes de pressão de vapor (mmHg, log base 10)</b>	
Equação de Antoine	A = 18,91
$\ln(P_{\text{vap}}) = A - [B/(T + C)]$	B = 3803,98
$[P_{\text{vap}}] = \text{mmHg}; [T] = K$	C = -41,68
<b>7 Informações Térmicas</b>	
Calor Latente (cal/mol)	9200
Calor Específico (cal/mol°C)	27,14
Calor de combustão (cal/mol)	295550

**Fonte: Adaptado de Smallwood (1993).**

#### **4.1.1.2 Etilenoglicol (Monoetilenoglicol – MEG)**

Etilenoglicol, também conhecido como 1,2 etanodiol, é um líquido com propriedades intermediárias entre o álcool etílico e o glicerol. É incolor e inodoro, tem um sabor adocicado, um pouco viscoso, muito higroscópico e miscível em todas as proporções em água e álcool (DURRANS, 1971).

Os dois maiores usos de etilenoglicol (MEG) são na produção de fibras poliéster e anticongelantes. Segundo Solomons e Fryhle (2000), o etilenoglicol é tóxico.

MEG não é estável na temperatura de ebulição nas condições de pressão atmosférica e desenvolve cheiro quando exposto ao calor prolongado, mas, se uma pequena concentração de água é aceitável no resíduo de MEG recuperado, é possível remover a água em um estágio simples de evaporação. A água pode ser evaporada a partir da mistura de MEG em uma temperatura dentro de sua faixa de não-inflamabilidade. Suas principais características seguem expressas na tabela 6 (SMALLWOOD, 1993).

#### **4.1.1.3 Dietilenoglicol (DEG)**

De acordo com Durrans (1971), o dietilenoglicol, ou, como é mais corretamente nomeado, éter de dihidroxi-dietila, é produzido por uma hidratação do glicol e, mais rapidamente, é produzido pela combinação de óxido de etileno e glicol. É um líquido incolor e quase inodoro, consideravelmente viscoso e mais higroscópico que o etilenoglicol. É miscível em água, álcoois e glicóis. Algumas de suas características seguem apresentadas na tabela 7.

Tabela 6 - Algumas características do MEG.

<b>1 Nomes</b>	Etileno glicol Glicol Monoetileno glicol 1,2 etanodiol MEG
<b>2 Propriedades Físicas</b>	
Massa Molecular (g/mol) - C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	62
Ponto de Ebulição (°C)	198
Ponto de Congelamento (°C)	-13
Densidade (20/4°C)	1,114
Viscosidade Absoluta (a 25°C em cP)	20
<b>3 Riscos de saúde e fogo</b>	
Temperatura de auto-ignição (°C)	400
Densidade do vapor (relativa ao ar)	2,17
<b>4 Características do efluente aquoso</b>	
Solubilidade em água (a 25°C em % m/m)	Total
Solubilidade da água (a 25°C em % m/m)	Total
<b>5 Detalhes de Manuseio</b>	
Pressão de vapor (a 21°C em mmHg)	0,12
<b>6 Constantes de pressão de vapor (mmHg, log base 10)</b>	
Equação de Antoine	A = 20,25
$\ln(P_{\text{vap}}) = A - [B/(T + C)]$	B = 6022,18
$[P_{\text{vap}}] = \text{mmHg}; [T] = \text{K}$	C = -28,25
<b>7 Informações Térmicas</b>	
Calor Latente (cal/mol)	12524
Calor Específico (cal/mol°C)	34,8
Calor de combustão (cal/mol)	283092

Fonte: Adaptado de Smallwood (1993).

**Tabela 7 - Principais características do DEG.**

<b>1 Nomes</b>	Dietileno glicol Éter dihidroxi-dietil DEG
<b>2 Propriedades Físicas</b>	
Massa Molecular (g/mol) - C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O <sub>3</sub>	106,12
Ponto de Ebulição (°C)	245,85
Ponto de Congelamento (°C)	-6,7
Densidade (20/4°C)	1,121
Viscosidade Absoluta (a 25°C em cP)	30
<b>3 Riscos de saúde e fogo</b>	
Temperatura de auto-ignição (°C)	229
<b>4 Características do efluente aquoso</b>	
Solubilidade em água (a 25°C em % m/m)	Total
Solubilidade da água (a 25°C em % m/m)	Total
<b>5 Detalhes de Manuseio</b>	
Pressão de vapor (a 20°C em mmHg)	0,006
<b>6 Constantes de pressão de vapor</b>	
Equação de correlação KDB*	A=-12,83727 B = -12855,64 C = 108,7915 D = 3,169949.10 <sup>-6</sup> (262,70 - 744,60)K
$\ln(P_{\text{vap}}) = A \cdot \ln(T) + B/T + C + D \cdot T^2$	
[Pvap] = kPa; [T] = K	

Fonte: Durrans (1971) e \*<http://www.theric.org/> (02 dez. 2013).

#### 4.1.1.4 Glicerol

É um líquido viscoso, inodoro e incolor amplamente usado em formulações farmacêuticas. O glicerol tem três grupos hidroxilas que são responsáveis pela sua solubilidade em água e a sua natureza higroscópica. A espinha dorsal de todos os lipídios conhecidos como triglicerídeos. É adocicado e de baixa toxicidade. É um subproduto na produção de biodiesel. Até o ano 2020 a sua produção será seis vezes maior que a sua

demanda (WIKIPEDIA, 03 dez. 2013). Na tabela 8 constam algumas das principais propriedades do glicerol.

**Tabela 8 - Algumas características do glicerol.**

<b>1 Nomes</b>	<b>Glicerol</b> Glicerina 1,2,3 propanotriol
<b>2 Propriedades Físicas</b>	
Massa Molecular (g/mol) - C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> O <sub>3</sub>	92,08
Ponto de Ebulição (°C)	290
Ponto de Congelamento (°C)	18,1
Densidade (20/4°C)	1,261
Viscosidade Absoluta (a 25°C em cP)**	1485
<b>3 Riscos de saúde e fogo</b>	
Temperatura de auto-ignição (°C)	204
<b>4 Características do efluente aquoso</b>	
Solubilidade em água (a 25°C em % m/m)	Total
Solubilidade da água (a 25°C em % m/m)	Total
<b>5 Detalhes de Manuseio*</b>	
Pressão de vapor (a 20°C em kPa)	0,000012
<b>6 Constantes de pressão de vapor*</b>	
Equação de correlação KDB	A=-21,25867 B = -16726,26
$\ln(P_{vap}) = A \cdot \ln(T) + B/T + C + D \cdot T^2$	C = 165,5099
[Pvap] = kPa; [T] = K	D = 1,10048.10 <sup>-5</sup> (291,15 - 723)K

Fonte: \*<http://www.theric.org/> e \*\*<http://www.en.wikipedia.org/> (02 dez. 2013).

#### 4.1.2 Saturação do CO<sub>2</sub>

No decorrer de processos fermentativos, o CO<sub>2</sub> é naturalmente formado em condição anaeróbia pela reação:



Partindo do princípio que o  $\text{CO}_2$  já é liberado naturalmente nas dornas de fermentação, alguns estudos avaliaram a remoção do etanol com o  $\text{CO}_2$ , desencadeando a necessidade de estudar a posterior separação dessas duas substâncias, que é exatamente a proposta do trabalho desenvolvido.

No decorrer dos ensaios do planejamento estatístico, optou-se por saturar o dióxido de carbono com vapor de etanol pela sua passagem em colunas líquidas de etanol absoluto existentes em frascos lavadores de gases. A partir de resultados iniciais em estudo conduzidos no DEQ/UFSCar, definiu-se que, sob a faixa de vazão definida, 4 frascos com capacidade de 1 L, contendo 500 gramas de etanol cada, seriam suficientes para tal.

Em ensaios complementares aos do plano estatístico, o líquido inserido nestes frascos lavadores foi uma solução alcóolica representativa da composição máxima praticada atualmente nas dornas de fermentação das destilarias, ou seja, uma solução aquosa de etanol com 10°GL, gerando um mistura gasosa formada por  $\text{CO}_2$  e vapores d'água e de etanol.

Deve-se ressaltar que ocorre uma pequena dissolução do gás insolúvel no próprio líquido absorvente. Para fins de engenharia, o  $\text{CO}_2$  foi considerado um gás insolúvel em água e nas soluções aquosas de MEG, DEG e glicerol utilizadas.

#### **4.1.2.1 Gás insolúvel utilizado – $\text{CO}_2$**

Segundo Lee (2003), o  $\text{CO}_2$  é um gás incolor e inodoro. É um óxido ácido e reage em bases formando sais. Dissolve-se em água, mas sofre hidratação apenas parcial, com formação de ácido carbônico,  $\text{H}_2\text{CO}_3$ . Trata-se de um dos principais produtos da indústria química. Na tabela 9 constam algumas das propriedades do  $\text{CO}_2$ .

**Tabela 9 – Algumas propriedades do CO<sub>2</sub>.**

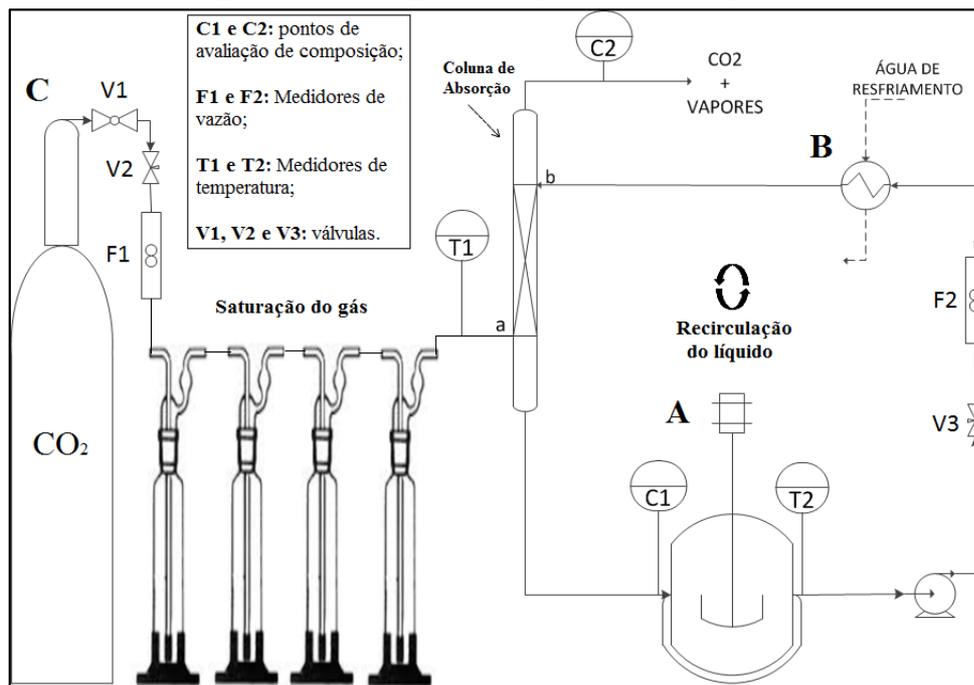
<b>1 Nomes</b>	<b>Dióxido de carbono Gás carbônico</b>
<b>2 Propriedades</b>	
Massa Molecular (g/mol) - CO <sub>2</sub>	44,0
Temperatura Crítica (K)*	304,14
Pressão Crítica (kPa)*	7,4.10 <sup>3</sup>
Volume Crítico (m <sup>3</sup> /kmol)*	9,4.10 <sup>-2</sup>
Densidade (298,15K em kg/m <sup>3</sup> )	1,67
Viscosidade (298,15K em cP)	2,1.10 <sup>-10</sup>

Fonte: \*<http://www.therc.org/> (02 dez. 2013).

### 4.2 Ensaios de absorção do etanol

A proposta inicial foi acompanhar a absorção no experimento de bancada, em primeiro momento, em um aparato experimental contendo uma coluna de Vigreux, operada em fluxo gás-líquido em contracorrente e, posteriormente, em uma coluna recheada com esferas de vidro. A figura 14 demonstra o esquema geral do aparato experimental proposto.

**Figura 14 - Fluxograma Experimental Proposto.**



Fonte: Acervo Pessoal.

Na figura 14 destacam-se duas regiões: uma a esquerda e outra a direita da coluna de absorção posicionada no centro. A primeira é a região de saturação do gás CO<sub>2</sub> e a segunda é a região de recirculação do líquido absorvente. A região de saturação do CO<sub>2</sub> se estende entre o cilindro do gás e ponto “a” localizado à esquerda da base da coluna. Para utilizar o gás é necessário atuar em uma válvula globo (V1) localizada no cilindro e em uma válvula agulha (V2) usada para ajustar a vazão desejada com o auxílio de um rotâmetro (F1). Conforme foi descrito no item 4.2, a saturação do CO<sub>2</sub> depende da passagem do gás pelo líquido (etanol absoluto ou solução alcóolica) presente em 4 frascos Drechsels conectados em série. Por fim, antes de entrar pela base da coluna (ponto “a”), a temperatura do gás era acompanhada com um termopar (T1). Já na região de recirculação do líquido, o movimento deste depende de uma bomba peristáltica localizada entre o recipiente A e válvula V3. A atuação nesta válvula permite definir diferentes vazões de líquido. A composição (C1) e a temperatura do líquido (T2) são acompanhadas no recipiente A, local sob constante agitação. O equipamento B atua para manter o líquido na mesma temperatura, quando necessário, por meio de troca de calor indireta, já que optou-se por manter o líquido a uma temperatura de 25 °C.

#### **4.2.1 Ensaios de absorção de etanol com coluna recheada**

Os ensaios utilizando coluna com recheio foram planejados para uma configuração exata a representada pela figura 14, para o acompanhamento da evolução do etanol nas composições do gás (C2) e do líquido (C1), contudo, devido a limitações técnicas, apenas a composição do líquido foi acompanhada. A partir da revisão bibliográfica, as colunas de prato e as recheadas se apresentam como os equipamentos mais indicados para a realização de ensaios. Conforme Treybal (1980c), a principal base desta escolha em qualquer caso é o custo: o método que custa menos é usualmente o escolhido. Contudo ocasionalmente outros fatores também podem influenciar na decisão. A operação mais simples, enquanto não ser a menos custosa, é às vezes desejável, porque será livre de problemas. Às vezes um método pode ser descartado devido ao pouco conhecimento nele e à falta de dados para o seu desenvolvimento. A partir disso e devido às vantagens apresentadas na tabela 10, na qual são comparados estes dois equipamentos, achou-se mais conveniente realizar os ensaios complementares em uma coluna de recheio.

**Tabela 10 - Comparação entre colunas de recheio e colunas de prato.**

<b>Considerações</b>	<b>Torres de recheio X torres de pratos</b>
Perda de carga do gás	Torres de Recheio proverão menor perda de carga
Holdup Líquido	Torres de Recheio apresentarão Holdup menor
Razão líquido / gás	Valores baixos desta razão são melhor operados nas torres de pratos; valores mais altos, na torres de recheio.
Sistemas espumantes	Torres de recheio são mais convenientes, quando existe a possibilidade de formação de espuma no equipamento.
Corrosão	Torres de recheio são de menor custo
Presença de sólidos	Nenhum dos tipos é satisfatório
Limpeza	A limpeza completa é mais fácil em torres de pratos
Altas flutuações de temperaturas	Recheios frágeis (cerâmica, grafite) tendem ser esmagados. Pratos ou recheios metálicos são satisfatórios
Custo	Torres de recheio aleatório apresentam menor custo.*

**Fonte: Adaptado de Treybal (1980c) e \*Perry e Green (2008).**

O projeto da coluna de recheio que foi construída para os ensaios complementares tem o seu detalhamento no Capítulo 5, que trata dos resultados do trabalho.

#### **4.2.2 Ensaios de absorção de etanol com coluna Vigreux**

O aparato experimental de absorção contendo uma coluna de Vigreux pode ser visualizado na figura 15.

**Figura 15 - Aparato experimental com coluna Vigreux.**

Fonte: Acervo Pessoal.

Como pode ser observado na figura 15, existe um sistema de saturação do  $\text{CO}_2$  formado por 4 frascos Drechsels em série; a região de absorção formada pela coluna de Vigreux acoplada ao balão de fundo redondo e a região de troca de calor do líquido recirculante, que deixa o balão pela mangueira inserida no bocal da direita do balão e retorna pelo topo da coluna.

### 4.2.3 Procedimento experimental

As atividades envolvidas no procedimento experimental foram divididas em fases pré-ensaio, ensaio e pós-ensaio.

No pré-ensaio ocorreu a preparação da folha de coleta de dados (apêndice A), a preparação das soluções absorventes, o carregamento dos frascos Drechsels e o ajuste da vazão de líquido. A preparação de cada uma das soluções absorventes, com exceção da água, envolveu o uso de um balão volumétrico de 1 L, um funil, um béquer de 0,1 L e uma balança. Após tarar a balança, eram pesados o balão volumétrico acoplado ao funil e a balança era

tarada novamente. Então, adicionava-se a substância para atender a concentração mássica desejada (25, 50 e 75%) e, posteriormente, adicionava-se água deionizada até completar 700 g. O próximo passo consistia na agitação dessa solução preparada, na transferência desta com o funil para o balão de fundo redondo de três bocas (item A da figura 14) e na ativação da agitação eletromagnética deste líquido. Finalmente, uma rolha contendo a haste de um termopar e uma mangueira para recirculação do líquido era inserida, conectado o termopar na haste e ligada a bomba, permitindo que o líquido absorvente recirculasse pelo sistema e tivesse a sua temperatura ajustada ao passar por troca de calor indireta em um trocador duplo tubo de vidro (item B da figura 14), que recebia água de um banho termostático pelo tubo externo em contracorrente.

Enquanto, a temperatura da solução absorvente de 25°C não era atingida, eram realizados os carregamentos dos 4 frascos lavadores (Drechsels) de 1 L com o líquido (etanol absoluto ou solução aquosa 10°GL em etanol) para a saturação do CO<sub>2</sub>. Seguindo as recomendações de trabalhos desenvolvidos no DEQ/UFSCar que lidaram com a saturação de CO<sub>2</sub>, carregava-se os frascos parcialmente a fim de evitar o carregamento mecânico do líquido e, desta forma, optou-se por carregar os frascos sempre com cerca de 500 g do líquido, sendo este carregamento feito com o auxílio de um béquer de 0,5 L, um funil e uma balança. Cada frasco Drechsel vazio era colocado sobre a balança e acoplado ao funil. Então, a balança era tarada e o etanol absoluto era adicionado até as 500 g serem atingidas. Após todos os frascos estarem completamente carregados, eles eram conectados em série, permitindo que o CO<sub>2</sub> fosse gradualmente enriquecido até ser saturado com o vapor de etanol. Especificamente para os ensaios em que a solução 10°GL foi usada para a saturação do CO<sub>2</sub>, foram coletadas amostras do líquido presente em cada frasco Drechsel, em frascos eppendorfs, para avaliar a concentração do etanol por refratometria.

Encerrando a fase pré-ensaio, era feito o ajuste da vazão do líquido recirculante. Atingida a temperatura de 25°C, a balança era tarada para uma proveta de 0,5 L e, após posicionar a válvula V3 (figura 14), coletava-se o líquido em um intervalo de 20 segundos e pesava-se a proveta. Caso a quantidade fosse diferente da desejada, um novo ajuste na válvula era realizado e nova quantidade do líquido era coletada, repetindo esse procedimento até a vazão alvo ser atendida. Feito isto, a válvula V1 do cilindro de CO<sub>2</sub> era aberta, o valor da vazão ajustado na válvula V2, conectado o duto no primeiro frasco Drechsel e conectado o duto de saída do quarto frasco Drechsel no balão de fundo redondo.

O ensaio consistia na passagem da mistura gasosa CO<sub>2</sub>/vapor de etanol pelo sistema de absorção, formado por uma coluna Vigreux acoplada ao balão de fundo redondo de

três bocas, em contracorrente com líquido recirculante, que descia pela coluna. Amostras eram coletadas a cada 20 minutos nas primeiras 3 horas e, após este intervalo, a coleta passava a ser a cada 1 hora. A coleta era feita com o auxílio de uma pipeta volumétrica de 5,0 mL e de tubos eppendorfs de 2,0 mL, tomando-se o cuidado de evitar espaços vazios nestes tubos. No momento de coleta de cada amostra, também eram anotadas a temperatura de operação (líquido), a temperatura da mistura gasosa na entrada do sistema de absorção e a temperatura do banho. De uma em uma hora, era verificada a temperatura ambiente, enquanto a pressão ambiente era verificada no início e no fim dos ensaios. Atuava-se no banho termostaticado, a fim de manter a temperatura de operação em 25°C.

Finalmente, na etapa pós-ensaio, o banho era desligado, retirada do líquido a ponta do duto de recirculação de líquido, bombeando todo o líquido do sistema de recirculação para o balão de fundo redondo, removidas as mangueiras das saídas e entradas dos frascos Drechsels, partindo do último até o primeiro, e fechadas as válvulas do cilindro de CO<sub>2</sub>. Com a balança tarada para um béquer de 1 L, era despejado o conteúdo líquido presente em cada frasco Drechsel e anotado o valor, retornando o conteúdo do líquido para o frasco com o auxílio de um funil. Para os ensaios em que o líquido nos frascos Drechsels era solução alcóolica 10°GL, era realizada a coleta de amostras dos líquidos de cada frasco Drechsel em frascos eppendorfs para a posterior avaliação da concentração de etanol. De maneira similar, a quantidade de líquido absorvente era registrada e depois sendo devidamente descartado. Ao final de cada ensaio era realizada a limpeza do sistema de recirculação de líquido pela inserção de água destilada, enquanto todas as vidrarias eram lavadas e preparadas para o próximo ensaio.

#### **4.2.4 Procedimento de análise**

Nos ensaios realizados com álcool absoluto nos frascos lavadores Drechsels, as amostras do absorvente coletadas foram analisadas por refratometria no equipamento Reichert Brix/IR-Check (figura 16). Antes de iniciar as análises, era adicionada água destilada no visor do refratômetro, que ficava em repouso até o momento de se iniciar as análises, quando era feita a calibração do equipamento para a temperatura ambiente. Em seguida, eram preparadas soluções aquosas dos absorventes, nas concentrações propostas e com quantidades de etanol predeterminadas (“soluções padrão”). Estas soluções eram devidamente armazenadas em frascos eppendorfs e deixadas em repouso para atingirem a temperatura ambiente. Após isto,

eram iniciadas as análises de cada ensaio realizado, primeiro agitando-se cada um dos eppendorfs com material de coleta e depois realizando e anotando as leituras dos respectivos índices de refração, seguindo-se as orientações dadas por Reichert (2014a), de deixar alguns instantes para a superfície do refratômetro se equilibrar com o líquido analisado. Por fim, eram analisados os índices das soluções padrão, sendo esses valores usados como limites de interpolação linear, convertendo os valores obtidos pela análise das amostras coletadas em fração mássica (g soluto / g solução).

Para os experimentos complementares contendo solução alcóolica 10°GL, análises com o refratômetro digital foram realizadas apenas para avaliar os conteúdos iniciais e finais de etanol em cada um dos frascos Drechsels. Contudo, para as análises das amostras dos absorventes esse equipamento não foi usado, pois, a partir do acréscimo simultâneo de água e etanol à solução absorvente durante os ensaios, haveria a necessidade de avaliar sistemas ternários e quaternários o quê dificultaria muito a determinação das concentrações de etanol nas amostras. Desta forma, para os ensaios complementares, as análises das amostras foram conduzidas via cromatografia líquida de alto desempenho (HPLC).

**Figura 16 - Refratômetro usado.**



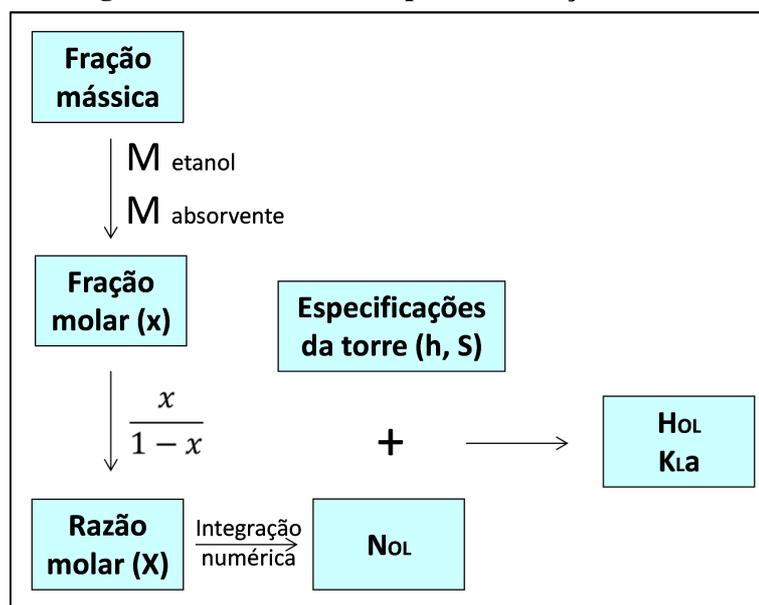
**Fonte: Acervo Pessoal.**

#### **4.2.5 Metodologia de determinação do $K_L a$**

Partindo dos valores de concentração do etanol nas soluções contendo os líquidos absorventes ao longo de cada ensaio foi possível estimar o coeficiente global

volumétrico de transferência de massa do líquido ( $K_{La}$ ) para cada condição estudada. A equação 16, presente no item 2.3, serviu de base para este cálculo. Como a área ( $S$ ) da coluna é fixa e conhecida e a vazão do absorvente isento do soluto ( $L'$ ) uma variável mensurada no início de cada ensaio, tendo a altura da coluna e as razões molares de equilíbrio e das razões molares do soluto nos pontos ao longo dos ensaios, tornou-se possível a determinação do  $K_{La}$  em cada uma delas, conforme segue resumido na figura 17.

**Figura 17 - Método usado para a obtenção do  $K_{La}$ .**



**Fonte: Acervo Pessoal.**

Assim, primeiro os valores das concentrações de etanol na solução em cada ensaio foram convertidos para razões molares ( $X$ ), ou seja, a quantidade de mols do soluto dividida pela quantidade em mols do absorvente livre de soluto.

Para cada ensaio foi estimado um valor de concentração de equilíbrio. Duas formas foram usadas conjuntamente para isto: busca pelo maior valor possível para equações ajustadas aos pontos experimentais de concentração versus tempo e aproximação visual. Preferencialmente, a busca dos valores de equilíbrio era feita pelo ajuste de equações de 2º grau aos pontos experimentais coletados em cada ensaio, utilizando a ferramenta “Solver” disponível no Excel para encontrar o valor máximo da função ajustada, considerando este como o valor de equilíbrio. Entretanto, para alguns poucos casos este procedimento não foi possível devido às características das equações ajustadas e, desta forma, nestes casos a concentração de equilíbrio foi inferida visualmente a partir dos respectivos gráficos. O valor

estimado de equilíbrio em cada um dos ensaios teve o seu valor expresso em termos de razão molar de equilíbrio ( $X_{eq}$ ).

O cálculo da integral presente na equação 16 foi resolvido numericamente através da regra de Simpson. Para tanto, foi necessário obter o passo ( $h$ ), conforme equação 20:

$$h = \frac{(X_f - X_i)}{n} \quad (20)$$

O parâmetro  $n$  diz respeito ao número de intervalos desejado para a partição da função a ser integrada, sendo escolhido  $n = 8$  para todos os ensaios.

Determinado o passo, tornou-se possível obter a razão molar em cada passo ( $X_h$ ) e calcular a função ( $f = 1/(X_{eq} - X)$ ) para os pontos experimentais de cada ensaio. Pela aplicação da regra de Simpson (equação 20), a integral da equação 16 identificada como  $N_{OL}$  pode ser determinada:

$$N_{OL} = \int_{X_i}^{X_f} \frac{1}{(X_{eq} - X)} dX = \frac{h}{3} [f_0 + 4f_{(2j+1)} + 2f_{(2j)} + f_n] \quad (21)$$

Por fim, como o experimento realizado envolvia a recirculação do líquido pelo sistema e a passagem contínua do gás, os valores de  $K_{La}$  obtidos substituindo diretamente o valor da altura da coluna ( $h_T$ ) utilizada seriam inadequados. Assim, optou-se por determinar o tempo de contato ( $t_c$ ) do gás com o líquido na coluna (equação 22) e utilizá-lo como passo até que o tempo de 6 horas (21600 s) fosse atingido, sendo somado o valor da altura de 40 cm (altura realmente percorrida pelo líquido na coluna) em cada passo de tempo dado. Os valores da altura resultante no último passo de cada ensaio foram substituídos na equação 16 para a determinação dos diferentes  $K_{La}$  dos ensaios.

$$t_c = \frac{h_T}{u_L} \quad (22)$$

$u$ : velocidade do líquido, [m/s];

$h_T$ : altura da coluna, [m];

$t_c$ : tempo de contato gás-líquido, [s].

#### 4.2.6 Metodologia de determinação do etanol recuperado

A determinação da recuperação de etanol foi obtida pela comparação da quantidade de etanol que deixou os frascos Drechsels carregada pelo CO<sub>2</sub> e a quantidade absorvida pelo líquido absorvente no final dos ensaios. Conforme o que já foi descrito no capítulo 4, a quantidade de etanol em cada frasco Drechsel e o conteúdo de absorvente tinham os seus pesos medidos no início e no final dos ensaios.

Desta forma, para os ensaios nos quais o CO<sub>2</sub> foi saturado com o etanol absoluto contido nos frascos Drechsels, o valor da recuperação de etanol foi determinado pela aplicação direta da equação (23).

$$Recuperação_{etanol} = \frac{massa_{etanol\ absorvida}}{massa_{etanol\ carregada}} \times 100\% \quad (23)$$

Mas, para os ensaios em que a saturação do CO<sub>2</sub> se deu pela passagem do gás em frascos Drechsels com soluções de etanol 10°GL, além da mensuração das massas em cada frasco Drechsel, foi necessário acompanhar também os valores dos índices de refração nos frascos Drechsel no início e no fim dos ensaios, para obter a massa de etanol carregada. Para esses casos, a massa do etanol absorvido dependeu dos valores fornecidos das análises no HPLC que, ao fornecer os resultados em g/L, permitiu que fosse estimada a massa presente no final do ensaio, já que a massa do absorvente continuou a ser medida no início e no final dos ensaios. Por fim, aplicava-se os valores de massa absorvida e carregada na equação 23, para a obtenção da recuperação de etanol nesses ensaios.

#### 4.2.7 Metodologia de determinação de correlações

Comumente as equações de correlação para os coeficientes de transferência de massa na literatura são apresentadas no formato exponencial, conforme pode ser na equação 24:

$$Y = C \cdot X^a \cdot Z^b \cdot W^c \quad (24)$$

Nesta equação  $Y$  é variável dependente e  $X$ ,  $Z$  e  $W$  são as variáveis independentes, enquanto  $C$  é o valor constante da correlação e  $a$ ,  $b$  e  $c$  os expoentes. Para obter os valores de  $a$ ,  $b$ ,  $c$  e  $C$ , deve-se providenciar a linearização da equação 24 e isto pode ser feito pelo cálculo dos logaritmos de  $Y$ ,  $X$ ,  $Z$  e  $W$ . Então, a equação 24 fica no formato apresentado na equação 25:

$$\log Y = \log C + a \cdot \log X + b \cdot \log Z + c \cdot \log W \quad (25)$$

Por meio da aplicação de regressão linear utilizando os logaritmos de  $Y$ ,  $X$ ,  $Z$  e  $W$ , torna-se possível obter os valores de  $\log C$ ,  $a$ ,  $b$  e  $c$ . Enfatiza-se que  $a$ ,  $b$  e  $c$  são substituídos diretamente na equação 24, enquanto que o valor de  $C$  é obtido a partir de  $10^{\log C}$ .

### 4.3 Planejamento experimental

No início dos trabalhos foi realizado um planejamento fatorial, a fim de verificar os resultados a partir da manipulação de 3 variáveis independentes que poderiam estar inter-relacionadas. Contudo, a variável referente à variação da concentração do solvente testado em solução aquosa foi para três diferentes substâncias (MEG, DEG e glicerol). Somase a estes ensaios uma avaliação das variáveis  $x_1$  e  $x_2$  (vide tabela 11) dois-a-dois, utilizando-se água pura, sendo assim verificado o comportamento da água como solvente, podendo esta ter o seu desempenho comparado diretamente aos demais solventes em suas diferentes concentrações, conforme segue expresso na tabela 11 em 3 níveis (-1, 0 e 1).

**Tabela 11 - Variáveis reais e codificadas envolvidas no experimento**

Variáveis	Unidades	Códigos	Níveis		
			-1	0	1
Vazão de recirculação do líquido	kg/h	x1	20	30	40
Vazão de gás de entrada	kg/h	x2	0,4	0,5	0,6
Concentração da sol. Aq absorvente*	%	x3	25	50	75

\*Absorventes: soluções aquosas 25, 50 e 75% em massa de MEG, DEG e Glicerol; H<sub>2</sub>O

**Fonte: Acervo Pessoal.**

Os valores das vazões de gás insolúvel foram estipulados a partir da condição de saturação avaliada em estudos de saturação de gases conduzidos no DEQ/UFSCar, no qual para uma vazão de 6 L/min (~0,6 kg/h) seriam suficientes 4 frascos Drechsels ligados em série parcialmente preenchidos. Assim, estabeleceu-se esta vazão como a vazão máxima para o estudo, enquanto que a mínima foi de 4 L/min (~0,4 kg/h), mínima vazão lida no rotâmetro utilizado nos ensaios.

Já as vazões de recirculação de líquido tiveram os seus valores definidos após ensaios preliminares no aparato experimental, com a coluna Vigreux, nos quais foram verificadas as vazões do líquido que resultavam no afogamento da coluna. Apesar de um afogamento entre 40 e 70% ser comumente utilizado em coluna recheadas, foi observado nos testes iniciais que na coluna de Vigreux um afogamento mínimo favorece a operação unitária de dessorção (*stripping*). Assim, a vazão máxima de recirculação do líquido foi definida em 40 kg/h, enquanto a vazão mínima (20 kg/h) decorreu da observação da passagem pela coluna de uma quantidade mínima razoável de líquido.

O planejamento fatorial baseado nas informações presentes na tabela 11 estão apresentados na tabela 12. Nesta pode-se nota que, no planejamento estatístico, 11 ensaios foram utilizados para avaliar o MEG, outros 11 o DEG, valendo o mesmo para o glicerol. Como a água tem concentração única, 7 ensaios foram suficientes para a avaliação dela. Os ensaios de 1 a 8, de 12 a 19, de 23 a 30 e de 34 a 36 são os pontos referentes ao planejamento fatorial, enquanto que os demais são repetições do ponto central.

**Tabela 12 - Planejamento Fatorial dos ensaios.**

<b>Ensaio</b>	<b>x1</b>	<b>x2</b>	<b>x3</b>	<b>Solventes</b>
1	-1	-1	-1	
2	1	-1	-1	
3	-1	1	-1	
4	-1	-1	1	
5	1	1	-1	
6	1	-1	1	MEG
7	-1	1	1	
8	1	1	1	
9	0	0	0	
10	0	0	0	
11	0	0	0	
12	-1	-1	-1	
13	1	-1	-1	
14	-1	1	-1	
15	-1	-1	1	
16	1	1	-1	
17	1	-1	1	DEG
18	-1	1	1	
19	1	1	1	
20	0	0	0	
21	0	0	0	
22	0	0	0	
23	-1	-1	-1	
24	1	-1	-1	
25	-1	1	-1	
26	-1	-1	1	
27	1	1	-1	
28	1	-1	1	Glicerol
29	-1	1	1	
30	1	1	1	
31	0	0	0	
32	0	0	0	
33	0	0	0	
34	-1	-1	-	
35	1	-1	-	
36	-1	1	-	
37	1	1	-	H2O
38	0	0	-	
39	0	0	-	
40	0	0	-	

**Fonte: Acervo Pessoal.**

Apesar de o planejamento experimental permitir a comparação dos absorventes nas diferentes faixas de concentração, vazão de gás e de líquido estudadas, ele não reproduz as condições reais de operação de um equipamento industrial. Para tanto, foram planejados ensaios contendo solução alcóolica 10°GL nos Drechsels, em vez de etanol absoluto; temperatura de resfriamento fixada em torno de 30°C, valor médio da água de resfriamento fornecida por colunas de resfriamento, e operação de absorção em uma coluna com recheio. Isto foi preparado por meio de ensaios complementares das melhores condições de recuperação de etanol observadas nos ensaios do plano fatorial, demandando a realização de mais 8 ensaios, conforme tabela 13.

**Tabela 13 - Ensaios complementares (água, glicerol, etilenoglicol e dietilenoglicol).**

<b>Ensaios Complementares</b>	<b>H<sub>2</sub>O</b>	<b>Glicerol</b>	<b>MEG</b>	<b>DEG</b>
Ensaios Vigreux / solução alcóolica 10°GL	HV+L-	G-V+L-	M-V+L-	D-V+L-
Ensaios Coluna Recheada / solução alcóolica 10°GL / Resfriamento fixo em 30°C / Afogamento 50%	HV+L-	G-V+L-	M-V+L-	D-V+L-

**Fonte: Acervo Pessoal.**

Como pode ser observado na tabela 13, é importante destacar que foram criadas codificações para representar as diferentes condições estudadas. Estas foram divididas em três termos: o primeiro dizia respeito à substância absorvente e seu patamar de concentração mássico proposto (com exceção da água, cujo patamar foi único); o segundo referente aos níveis de vazão de gás adotados; e o terceiro que tratou dos patamares de vazão de recirculação de líquido avaliados. Desta forma, foram usadas as seguintes siglas:

**a) primeiro termo da codificação**

- H: referente à água;
- G-: referente ao patamar inferior de concentração mássica de glicerol;
- G0: referente ao patamar médio de concentração mássica de glicerol;
- G+: referente ao patamar superior de concentração mássica de glicerol;
- M-: referente ao patamar inferior de concentração mássica de etilenoglicol (MEG);
- M0: referente ao patamar médio de concentração mássica de etilenoglicol (MEG);
- M+: referente ao patamar superior de concentração mássica de etilenoglicol (MEG);
- D-: referente ao patamar inferior de concentração mássica de dietilenoglicol (DEG);

- D0: referente ao patamar médio de concentração mássica de dietilenoglicol (DEG);
- D+: referente ao patamar superior de concentração mássica de dietilenoglicol (DEG).

b) **segundo termo da codificação**

- V-: referente ao patamar inferior da vazão de gás;
- V0: referente ao patamar médio da vazão de gás;
- V+: referente ao patamar superior da vazão de gás.

c) **terceiro termo da codificação**

- L-: referente ao patamar inferior da vazão de recirculação de líquido;
- L0: referente ao patamar médio da vazão de recirculação de líquido;
- L+: referente ao patamar superior da vazão de recirculação de líquido.

## **5 RESULTADOS**

Após a conclusão do projeto do trabalho proposto, focou-se no desenvolvimento das atividades experimentais em bancada. A definição do aparato experimental, a reunião dos materiais e equipamentos necessários, o desenvolvimento teórico da coluna recheada e a construção desta e, por fim, os ensaios experimentais foram as principais etapas realizadas para alcançar os objetivos inicialmente planejados. Os resultados alcançados nestas etapas serão expostos ao longo deste capítulo.

### **5.1 Coluna dimensionada**

Conforme já foi descrito no decorrer do Capítulo 4, além dos ensaios de absorção realizados em um aparato experimental contendo uma coluna de Vigreux, foram planejados ensaios em uma coluna recheada com esferas de vidro. Para o desenvolvimento desta coluna foi necessário estimar dados de equilíbrio termodinâmico, construir uma planilha de cálculos para o dimensionamento do recheio e providenciar o dimensionamento completo dela.

#### **5.1.1 Estimativa de dados de equilíbrio termodinâmico**

Para o dimensionamento de colunas de recheio, dados de equilíbrio são de fundamental importância. A estimativa da composição da mistura gasosa na entrada do sistema de absorção e a predeterminação das constantes de equilíbrio do etanol nos absorventes aquosos indicados no item 4.1.1 foram os primeiros passos da determinação teórica da altura do recheio a ser utilizado.

A definição da composição do gás de entrada envolveu primeiramente a determinação dos componentes participantes da mistura. Como o etanol pode ser proveniente de etanol líquido puro, ou a partir de uma solução aquosa de etanol com 10°GL, similar a concentração nas dornas de fermentação em uma usina produtora de etanol, a mistura gasosa poderia ser formada apenas por CO<sub>2</sub> e vapor de etanol, ou com o acréscimo de vapor de água também. Segundo o conteúdo presente no item 2.1.1 e na tabela 1, a água e o etanol

## Capítulo 5 – Resultados

apresentam potenciais de formação de pontes hidrogênio e suas misturas apresentam um desvio positivo da idealidade (tabela 2), sendo recomendado que o valor da constante de equilíbrio líquido-vapor ( $K_i$ ) seja estimado a partir da lei de Raoult modificada nas condições ambientes, conforme está na tabela 3, dependendo da obtenção dos coeficientes de atividade ( $\gamma_i$ ) e das pressões de saturação ( $P_i^S$ ) para a composição de líquido desejada.

As pressões de saturação da água e do etanol foram calculadas a partir das equações e parâmetros obtidos no banco de dados do Centro de Informação e Pesquisa de Engenharia Química e Materiais (Cheric) – banco de dados de propriedades físicas da Coréia (KDB), cujos dados presentes na tabela 14.

**Tabela 14 - Determinação das pressões de saturação do etanol e da água.**

<b>Etanol</b>		$\ln(P_i^S) = A \cdot \ln(T) + B \cdot T^{-1} + C + D \cdot T^2$ onde $P_i^S$ em kPa e T em K. (159,05 - 516,25)K					
<b>T (K)</b>	<b>A</b>	<b>B</b>	<b>C</b>	<b>D</b>	<b><math>P_i^S</math></b>		
					<b>kPa</b>	<b>atm</b>	
298,15	-5,09	-6606,5	53,17	6,0E-07	7,91	0,08	
<b>Água</b>		$\ln(P_i^S) = A \cdot \ln(T) + B \cdot T^{-1} + C + D \cdot T^2$ onde $P_i^S$ em kPa e T em K. (274,15 - 647,00)K					
<b>T (K)</b>	<b>A</b>	<b>B</b>	<b>C</b>	<b>D</b>	<b><math>P_i^S</math></b>		
					<b>kPa</b>	<b>atm</b>	
298,15	-7,34	-7276,4	67,02	4,2E-06	3,15	0,03	

Fonte: Acervo Pessoal.

Os coeficientes de atividade foram obtidos a partir do modelo de Wilson, que é muito efetivo para composições diluídas e tem habilidade para preencher fortemente sistemas não-ideais, mas miscíveis (SEADER; HENLEY, 2010b). Para tanto, foram utilizadas as equações 1, 2, 3 e 4 juntamente com os valores apresentados na tabela 15.

**Tabela 15 - Valores usados nos cálculos dos coeficientes de atividade (T=298,15K).**

$V_{\text{etanol}}^{(1)}$ (l/mol)	$V_{\text{água}}^{(1)}$ (l/mol)	<b>R</b> (cal/mol.K)	$(\lambda_{12} - \lambda_{11})^{(2)}$ (cal/mol)	$(\lambda_{21} - \lambda_{22})^{(2)}$ (cal/mol)	$\Lambda_{12}$	$\Lambda_{21}$
0,059	0,018	1,987	325	953	0,178	0,649

Fonte: (1) Perry e Green (2008) e (2) Tabela de dados Termodinâmicos

Os valores  $v_i$  expressos na tabela 15 e nas equações 3 e 4 são os volumes molares das espécies líquidas puras;  $R$  é a constante universal dos gases; e os valores  $(\lambda_{ij} - \lambda_{ji})$  e  $(\lambda_{ij} - \lambda_{ji})$  são energias de interação moleculares e  $\Lambda_{ij}$  representa parâmetros de interações binárias das moléculas de etanol (1) e água (2) à 298,15K.

Na tabela 16 são apresentados os valores dos coeficientes de atividade e das constantes ELV ( $K_i$ ) do etanol para cada uma das soluções usadas na saturação do  $\text{CO}_2$  nos experimento realizados.

**Tabela 16 - Constantes ELV e coeficientes de atividade calculados ( $P=1\text{atm}/T=25^\circ\text{C}$ ).**

<b>Opções de entrada</b>	<b><math>x_1</math></b>	<b><math>\gamma_1</math></b>	<b><math>K_1</math></b>
A partir de solução aquosa alcoólica 10°GL	0,03	5,98	0,62
A partir de etanol puro	1,00	1,00	0,10

**Fonte: Acervo Pessoal.**

Considerando o  $\text{CO}_2$  um gás insolúvel em álcool puro e em soluções hidroalcoólicas e a partir dos valores das constantes ELV obtidos, foram obtidas as composições gasosas que seguem apresentadas na tabela 17.

**Tabela 17 - Frações molares da corrente gasosa de entrada ( $P=1\text{atm}/T=25^\circ\text{C}$ )**

<b>Opções de entrada</b>	<b><math>y_{\text{Etanol}}</math></b>	<b><math>y_{\text{H}_2\text{O}}</math></b>	<b><math>y_{\text{CO}_2}</math></b>
A partir de solução aquosa alcoólica 10°GL	0,01	0,03	0,96
A partir de etanol puro	0,08	0,00	0,92

**Fonte: Acervo Pessoal.**

Similarmente ao que foi considerado para a definição da composição da mistura gasosa na entrada do sistema de absorção, a avaliação dos valores das constantes de equilíbrio líquido-vapor ( $K_i$ ) e dos coeficientes de atividade ( $\gamma_i$ ) do etanol em cada um dos absorventes aquosos (sistemas água-MEG-etanol, água-DEG-etanol e água-glicerol-etanol) foi feita utilizando a lei de Raoult modificada, contudo o método UNIFAC foi usado para obter os coeficientes de atividade, já que não foram encontrados os parâmetros necessários para o emprego da equação de Wilson. Os valores de  $K_i$  e  $\gamma_i$  dos sistemas avaliados à diluição infinita seguem expressos na tabela 18.

**Tabela 18 -  $K_i$  e  $\gamma_i$  para etanol à diluição infinita ( $P=1\text{atm}/T=25^\circ\text{C}$ )**

<b>Absorvente</b>	<b><math>K_i</math></b>	<b><math>\gamma^\infty</math></b>
MEG 25%	0,32	4,12
MEG 50%	0,20	2,53
MEG 75%	0,13	1,71
DEG 25%	0,28	3,58
DEG 50%	0,15	1,90
DEG 75%	0,09	1,21
GLICEROL 25%	0,35	4,45
GLICEROL 50%	0,22	2,84
GLICEROL 75%	0,15	1,88

**Fonte: Acervo Pessoal.**

Conforme a afirmação de Smallwood (1993), presente no item 2.1.2, é desejável ter uma alta fração molar do soluto no absorvente para uma baixa pressão parcial deste, sendo isso alcançado pelos menores valores possíveis do coeficiente de atividade e de pressão de vapor do soluto puro na temperatura de operação (equação 5). O autor ainda indica que o coeficiente de atividade à diluição infinita ( $\gamma^\infty$ ) é um bom guia para comparar possíveis absorventes. Desta forma, pelos valores de  $\gamma^\infty$  apresentados na tabela 18, pode-se inferir que os melhores absorventes para recuperar o etanol seriam em ordem decrescente: DEG 75%, MEG 75%, glicerol 75%, DEG 50%, MEG 50%, glicerol 50%, DEG 25%, MEG 25% e glicerol 25%. Os dados presentes na tabela 18 destacam o fato de o critério de comparação de absorventes citado por Smallwood (1993) poder ser feito também em termos de  $K_i$  à diluição infinita, já que os valores crescentes dele acompanham os valores crescentes de  $\gamma_i^\infty$ , ou seja, valores baixos de  $K_i$  são desejáveis para um bom absorvente, pois indicam que o soluto tem uma maior tendência a estar solubilizado no soluto do que presente na fase vapor.

### 5.1.2 Valores estimados de absorção

De posse dos dados de equilíbrio e das propriedades físicas das substâncias envolvidas, foram realizados os cálculos em planilha eletrônica seguindo as indicações vistas em Treybal (1969) e em Seader e Henley (2010a). Assumindo regime permanente e diluição infinita do etanol, foram utilizados os passos descritos no item 2.3 para avaliar diferentes condições para a absorção, sendo verificado que uma coluna com cerca de 4,0 cm de diâmetro seria suficiente para comparar os resultados da absorção do etanol nos absorventes propostos.

### 5.1.3 Obtenção da altura real da coluna

Partindo das orientações fornecidas no item 2.3, a coluna teve toda a sua estrutura dimensionada e não apenas a altura do recheio. Algumas adaptações foram adotadas, ora para facilitar a construção, ora para atender recomendações encontradas na literatura. Assim, optou-se por desenvolver uma coluna em material acrílico, com casco com diâmetro interno de 46,1 mm e espessura de 2,0 mm e 74,5 cm de comprimento total, conforme figura 18. Esferas de vidro e miçangas de acrílico foram escolhidas como recheio da coluna pela facilidade de obtenção e por se tratarem de materiais baratos. Para garantir uma distribuição uniforme do líquido, as peças tinham o diâmetro aproximado de 4,0 mm, seguindo as orientações dadas por Geankoplis (2003), Seader e Henley (2010a) e Chen (1993) de garantir uma relação igual 1/8 entre os diâmetros do recheio e da coluna, embora em Treybal (1980c) haja uma recomendação mais conservadora de 1/15, este autor observou que o fenômeno da incorporação do líquido absorvente às paredes é muito menos pronunciado quando o diâmetro de uma peça de recheio tem a relação de 1/8 com o diâmetro da coluna.

**Figura 18 - Coluna Recheada.**



**Fonte: Acervo Pessoal.**

Durantes os ensaios iniciais de caracterização da coluna de acrílico um vazamento de líquido surgiu na base do segundo módulo inviabilizando a realização de ensaios complementares com esse equipamento.

## 5.2 Resultados Experimentais

A maneira que os ensaios experimentais e as análises das amostras coletadas foram conduzidos está detalhadamente descrito no Capítulo 4, referente à Metodologia Experimental. Neste ponto do trabalho serão apresentados alguns dos resultados gerados, cujo objetivo principal é possibilitar uma compreensão mais ampla do fenômeno da absorção do vapor de etanol, carregado por CO<sub>2</sub>, nos diferentes absorventes propostos, permitindo uma comparação entre esses, a fim de definir qual é o mais indicado para a recuperação do etanol.

### 5.2.1 Conversão de índice de refração para concentração em massa

Como foi visto no item 4.2.4, o acompanhamento da evolução da concentração do etanol nos absorventes foi feito pela medição dos índices de refração, convertidos para fração mássica (g soluto / 100 g solução) por meio da interpolação linear dos valores observados de soluções padrões, cuja fração mássica era conhecida, nas mesmas condições ambientais. A tabela 19 contém os valores de conversão utilizados.

**Tabela 19 - Índices de refração para diferentes concentrações de etanol nos absorventes**

Absorvente	Concentração mássica nominal (g etanol / 100 g absorvente)										
	0	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50
MEG 25%	1,3568	1,3591	1,3618	1,3635	1,3649	1,3661	-	-	-	-	-
MEG 50%	1,3818	1,3823	1,3830	1,3837	1,3845	1,3851	-	-	-	-	-
MEG 75%	1,4071	1,4049	1,4033	1,3972	1,3996	1,4010	-	-	-	-	-
DEG 25%	1,3601	1,3616	1,3634	1,3652	1,3664	1,3676	1,3685	1,3688	1,3691	1,3693	1,3691
DEG 50%	1,3919	1,3917	1,3912	1,3907	1,3900	1,3887	-	-	-	-	-
DEG 75%	1,4198	1,4166	1,4140	1,4111	1,4081	1,4043	-	-	-	-	-
Glicerol 25%	1,3618	1,364	1,3650	1,3659	1,3677	1,3689	1,3691	1,3696	1,3701	1,3698	-
Glicerol 50%	1,3986	1,3977	1,3972	1,3963	1,3959	-	-	-	-	-	-
Glicerol 75%	1,4335	1,4298	1,4265	1,4229	1,4188	1,4154	-	-	-	-	-
Água	1,332	1,3346	1,3380	1,3415	1,345	1,3487	1,352	1,3547	-	-	-

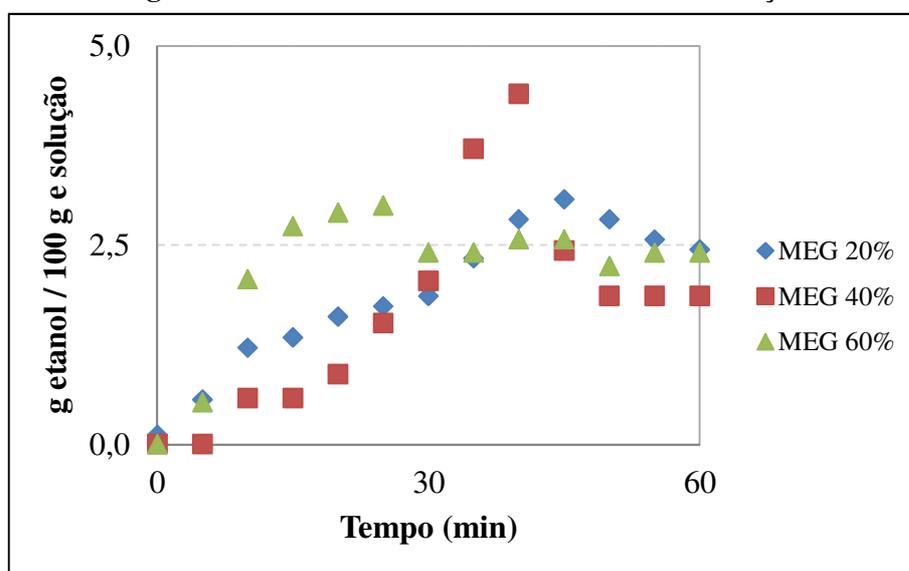
**Fonte: Acervo pessoal.**

Primeiramente eram preparadas soluções contendo 5, 10, 15, 20 e 25% em massa de etanol e, quando havia necessidade, devido à extrapolação dos resultados das amostras, eram preparadas soluções mais concentradas.

### 5.2.2 Ensaios iniciais de absorção – Testes

Objetivando primordialmente definir as faixas de vazões gasosa e líquida, os materiais, o aparato mínimo necessário e os métodos para a realização dos ensaios de absorção e das análises do conteúdo coletado, foram realizados alguns testes com um aparato mais simplificado. A estrutura usada era semelhante à comentada no item 4.2.2, mas era um pouco mais simplificada, pois não contava com o sistema de controle de temperatura do absorvente, os frascos Drechsels em série e a válvula de ajuste de vazão do líquido recirculante. O CO<sub>2</sub> era borbulhado em um recipiente contendo cerca de 200 g de etanol. Três ensaios iniciados usando solução aquosa de MEG como líquido absorvente nas concentrações de 20%, 40% e 60% em massa, respectivamente, foram conduzidos no decorrer de 1 hora, sendo acompanhada a evolução da concentração do etanol no líquido a cada 5 minutos. Na figura 19 estão demonstrados os resultados obtidos.

Figura 19 - Resultados dos ensaios iniciais de absorção.



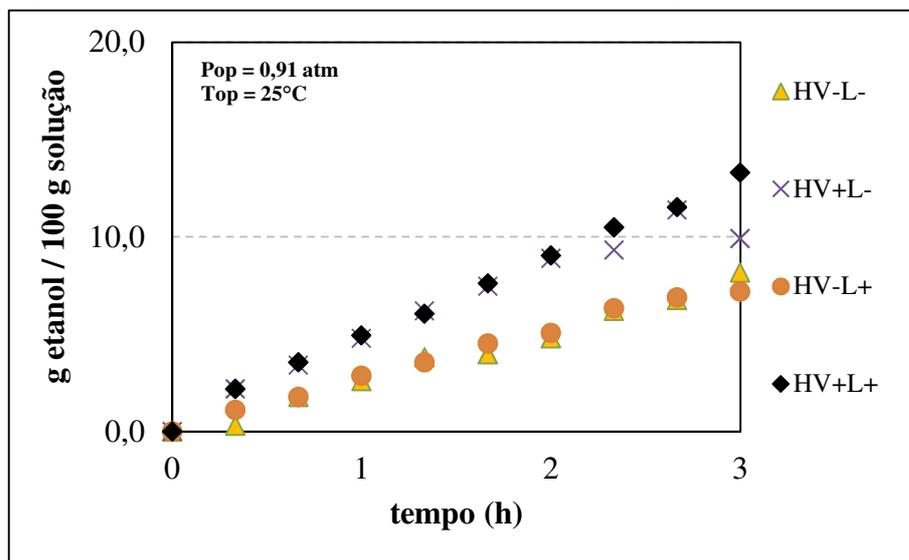
Fonte: Acervo pessoal.

A partir dos resultados da figura 19, foi observado um pico de absorção para as três situações avaliadas. Após este valor foi observado um suave decréscimo da concentração de etanol, caracterizando uma dessorção (ou stripping). Cogitou-se que o CO<sub>2</sub> utilizado não estava completamente saturado com etanol, sendo este absorvido em um primeiro momento e carregado pelo gás quando a concentração dele aumentava até um determinado valor no

absorvente. Para evitar tal comportamento, decidiu-se realizar os ensaios seguintes com o gás saturado em vapor de etanol utilizando 4 frascos Drechsels em série preenchidos com etanol absoluto na vazão máxima de 6 L/min, seguindo observações de alguns trabalhos realizados no Departamento de Engenharia Química da UFSCar que ainda não foram publicados.

Assim foram conduzidos ensaios com duração de 3 horas utilizando como absorvente água e soluções de glicerol com 25 e 75% em massa, cujos resultados estão presentes nas figuras 20, 21 e 22, respectivamente. Neste enfatiza-se que todas as codificações das condições ensaiadas estão presentes tanto na lista de símbolos como no final do item 4.3.

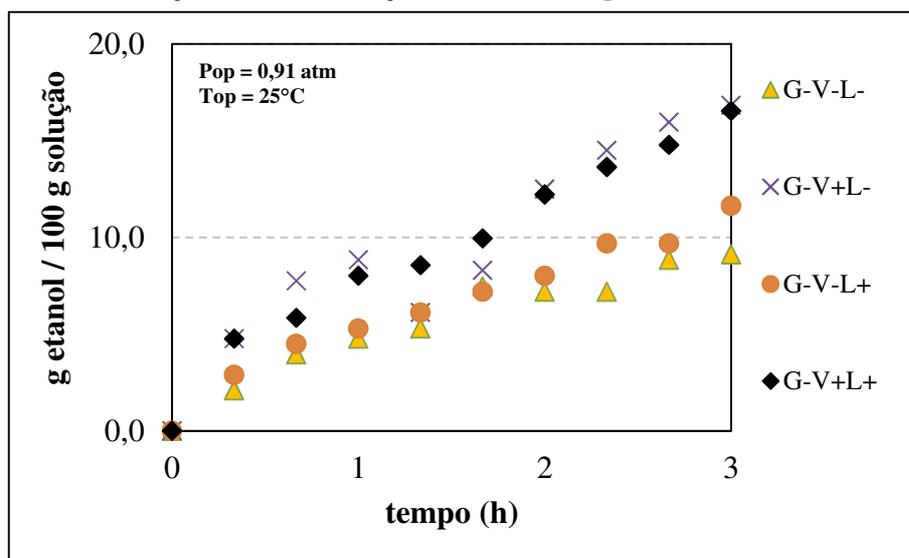
**Figura 20 - Evolução da concentração do etanol em água – ensaio 3 horas.**



Fonte: Acervo pessoal.

Na figura 20 pode ser observado que os ensaios na vazão superior de gás (V+) houve maior absorção do etanol ao longo das 3 horas. Já alterações das vazões do líquido não interferiram significativamente na absorção do etanol. O fato de apenas a mudança de vazão do gás ter influenciado a quantidade de absorção do etanol é um indicativo que a maior resistência à transferência de massa está na fase gasosa.

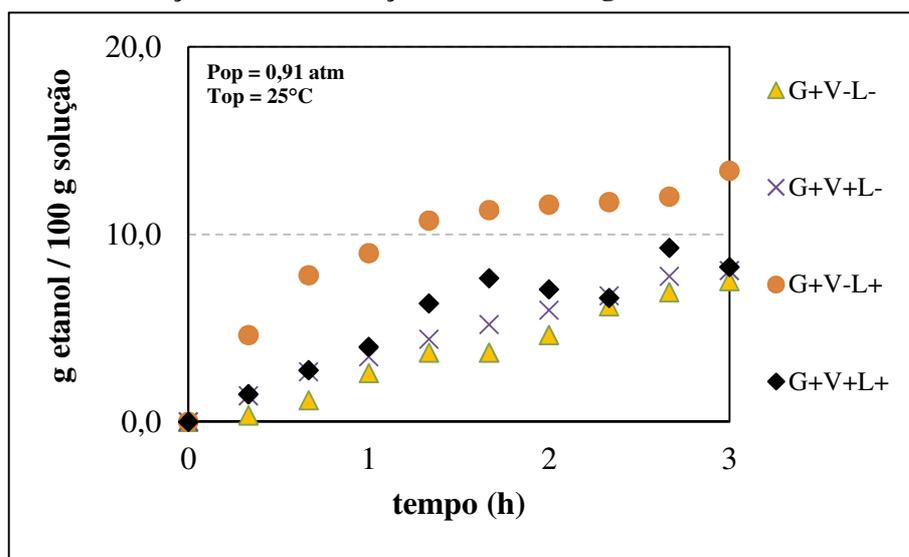
Figura 21 - Evolução da concentração do etanol em glicerol 25% - ensaios 3 horas.



Fonte: Acervo pessoal.

A figura 21 mostra que os ensaios que utilizaram soluções de glicerol 25% em massa como absorventes tiveram um comportamento semelhante ao da água no que diz respeito as alterações das vazões de gás e líquido. Portanto, há a evidência que a maior resistência à transferência de massa do soluto está na fase gasosa, pelos mesmos motivos já apresentados nos comentários da figura 20. Entretanto, os valores alcançados na absorção do etanol foram mais elevados, atingindo cerca de 17% para as maiores vazões do gás.

Figura 22 - Evolução da concentração do etanol em glicerol 75% - ensaios 3 horas.



Fonte: Acervo pessoal.

Diferentemente dos comportamentos vistos nas figuras 20 e 21, na figura 22 os resultados dos ensaios com soluções de glicerol 75% em massa demonstraram mudanças no conteúdo de etanol absorvido conforme a vazão de líquido foi alterada, mostrando pouca interferência da vazão de gás. Desta forma, a resistência à transferência de massa na fase líquida aparenta ter maior relevância.

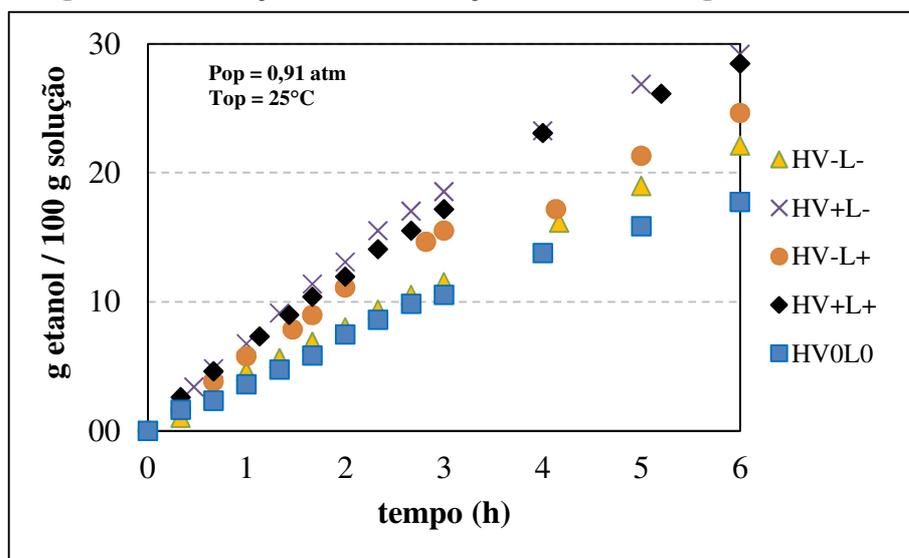
Pelos resultados das figuras 21 e 22, pode-se observar que a solução aquosa 25% em massa de glicerol absorveu mais etanol ao longo do tempo do que a solução aquosa 75% em massa de glicerol. Como foi visto em Liu *et al.* (2009), o aumento de viscosidade do líquido absorvente utilizado impacta de forma negativa no coeficiente de transferência de massa da fase gasosa, ocasionando uma queda na quantidade de soluto absorvido.

Apresentados esses ensaios, foi observado que em grande parte deles não foi atingido uma patamar que indicasse uma concentração de equilíbrio para as condições estudadas e, desta forma, decidiu-se que os ensaios seguintes passariam a ter a duração de 6 horas.

### **5.2.3 Absorção de etanol em água em 6 horas**

Os ensaios que usaram água como absorvente foram realizados no decorrer de 6 horas. Como a condição que avaliava as vazões médias do gás ( $V_0$ ) e do líquido ( $L_0$ ) foi avaliada por três vezes, os valores presentes na figura 23 para esta condição são médias dos pontos de coleta em cada um desses três experimentos. A evolução da concentração do etanol usando água como absorvente está demonstrada na figura 23.

Figura 23 - Evolução da concentração do etanol em água em 6 horas.



Fonte: Acervo pessoal.

Na figura 23 observa-se que os ensaios com vazão gasosa superior (V+) obtiveram uma maior quantidade de etanol absorvido do que os valores obtidos para os ensaios com menores vazões (V-), enquanto que alterações das vazões líquidas praticamente não afetaram a absorção do etanol nos ensaios vazão gasosa superior, mas sob os ensaios que tiveram menores vazões de gás o aumento da vazão do líquido levou a um sensível aumento dos valores de etanol absorvido, sendo um indicativo que a maior resistência à transferência de massa está na fase gasosa. Além disto, nota-se um princípio de estabilização para a condição de vazões médias (HV0L0) em torno de 22 g etanol / 100 g solução.

A fim de comparar a reprodutibilidade do experimento foram avaliados os desvios em relação as médias dos três ensaios que foram repetidos. Conforme é demonstrado na tabela 20, no geral os desvios foram baixos e crescentes com o passar do tempo, acompanhando o aumento da concentração de etanol.

Tabela 20 - Comparação entre os pontos médios de repetição para os ensaios com água.

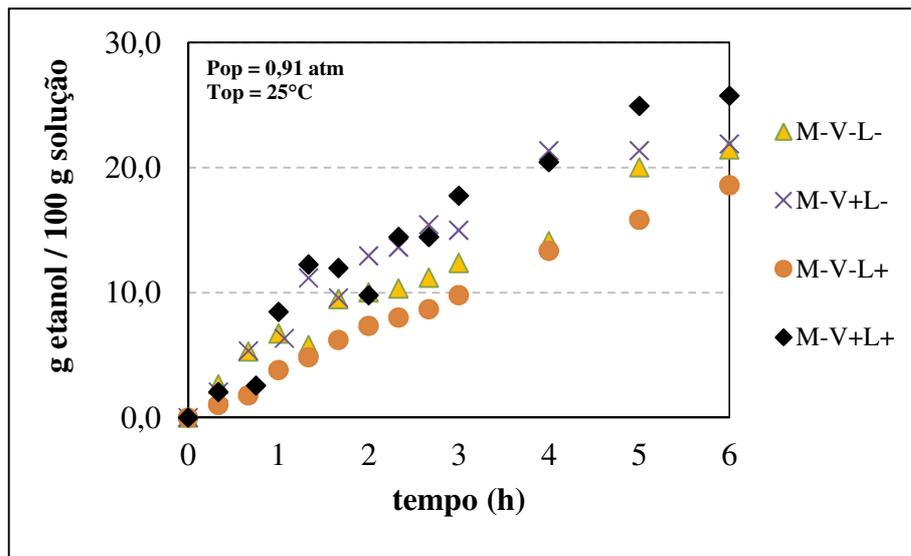
Absorventes	Concentração mássica (g etanol / 100 g adsorvente) em cada intervalo de coleta (min)											
	20	40	60	80	100	120	140	160	180	240	300	360
1. HV0L0	1,7	2,4	3,9	4,7	5,8	8,4	8,7	9,4	9,2	12,1	13,2	12,9
2. HV0L0	1,5	2,0	3,0	3,9	4,7	5,6	7,3	8,9	8,7	12,8	14,4	17,0
3. HV0L0	1,7	2,6	3,9	5,6	7,0	8,3	9,7	11,2	13,7	16,4	19,9	23,2
<b>Média</b>	<b>1,6</b>	<b>2,3</b>	<b>3,6</b>	<b>4,7</b>	<b>5,8</b>	<b>7,5</b>	<b>8,6</b>	<b>9,8</b>	<b>10,5</b>	<b>13,8</b>	<b>15,9</b>	<b>17,7</b>
<b>Desvio da média</b>	<b>0,1</b>	<b>0,2</b>	<b>0,4</b>	<b>0,6</b>	<b>0,8</b>	<b>1,2</b>	<b>0,9</b>	<b>0,9</b>	<b>2,1</b>	<b>1,8</b>	<b>2,7</b>	<b>3,7</b>

Fonte: Acervo pessoal.

### 5.2.4 Absorção de etanol em soluções absorventes 25% em massa

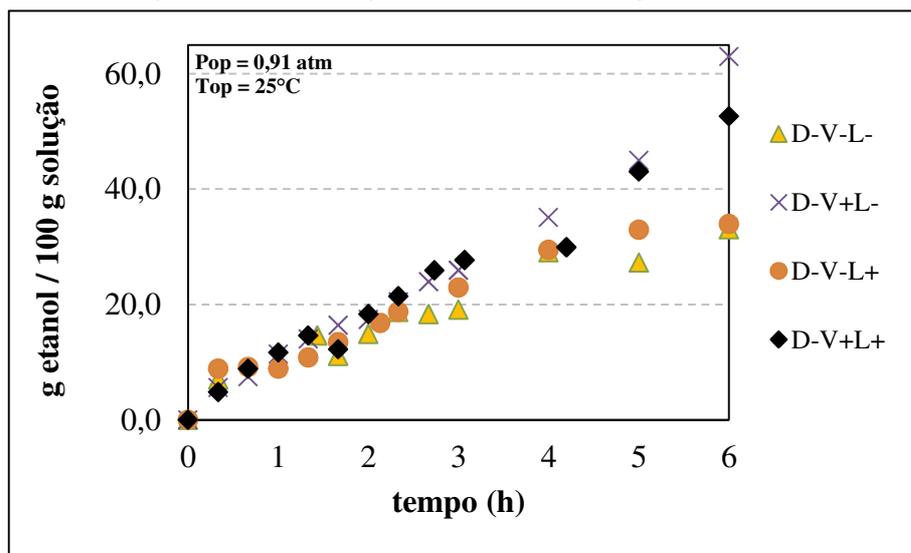
As soluções aquosas contendo 25% em massa de MEG, DEG e glicerol foram avaliadas como absorventes ao longo de 6h de ensaios, estando os resultados expressos nas figuras 24, 25 e 26 respectivamente.

Figura 24 - Evolução da concentração do etanol em solução de MEG 25% em 6 horas.



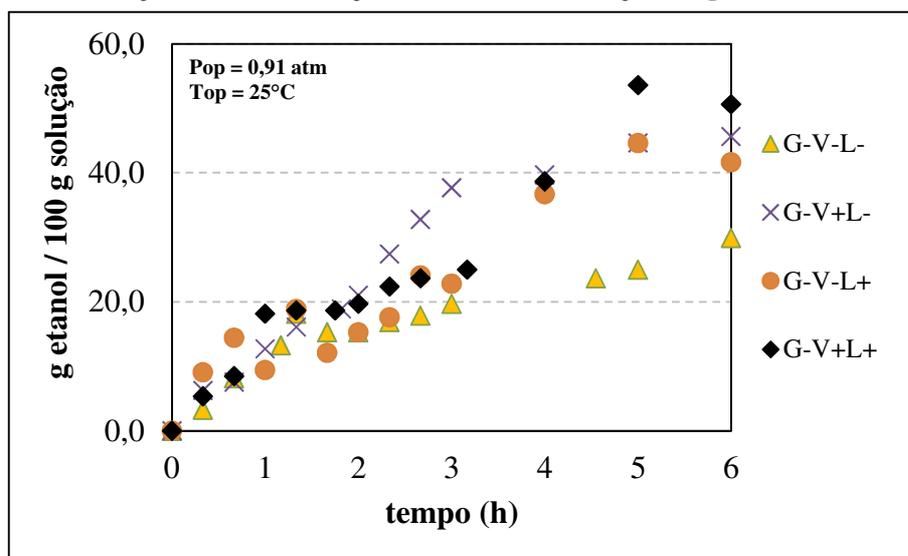
Fonte: Acervo pessoal.

Figura 25 - Evolução da concentração do etanol em solução de DEG 25% em 6 horas.



Fonte: Acervo pessoal.

Figura 26 - Evolução da concentração do etanol em solução de glicerol 25% em 6 horas.



Fonte: Acervo pessoal.

De maneira similar ao que foi visto quando a água foi usada como absorvente, as figuras 24 e 25 mostram que nos ensaios com soluções aquosas de MEG e DEG o aumento da vazão do gás a partir de 4 L/min para 6 L/min, apresentou uma maior absorção do etanol no patamar superior de vazão de gás, enquanto a alteração da vazão do líquido de 20 kg/h para 40 kg/h não causou alterações significativas e, novamente, entende-se que à maior resistência a transferência de massa encontra-se na fase gasosa.

Há indícios de estabilização da concentração de etanol em alguns ensaios com MEG e DEG. Para as condições M-V+L- em 22%, M-V+L+ em torno de 28%, D-V-L- e D-V-L+ em 35%.

Na figura 25, a solução com DEG 25% apresentou valores de absorção de etanol acima de 40% segundo as análises de refratometria. Contudo, é importante destacar que foi observada uma variação da composição das soluções absorventes em alguns ensaios em relação ao padrão utilizado com exatamente 25% em massa de DEG em água, pois os últimos pontos experimentais das condições V+L+ e V+L- indicaram valores de índices de refração superiores ao valor máximo verificado nas soluções padrões analisadas, possivelmente, pelo carregamento de uma pequena fração da água pelo CO<sub>2</sub> durante os ensaios, sendo os valores de 53% em V+L+ e 63% em V+L- obtido a partir de extrapolação, que não é indicada para o método de análises por refratometria adotado.

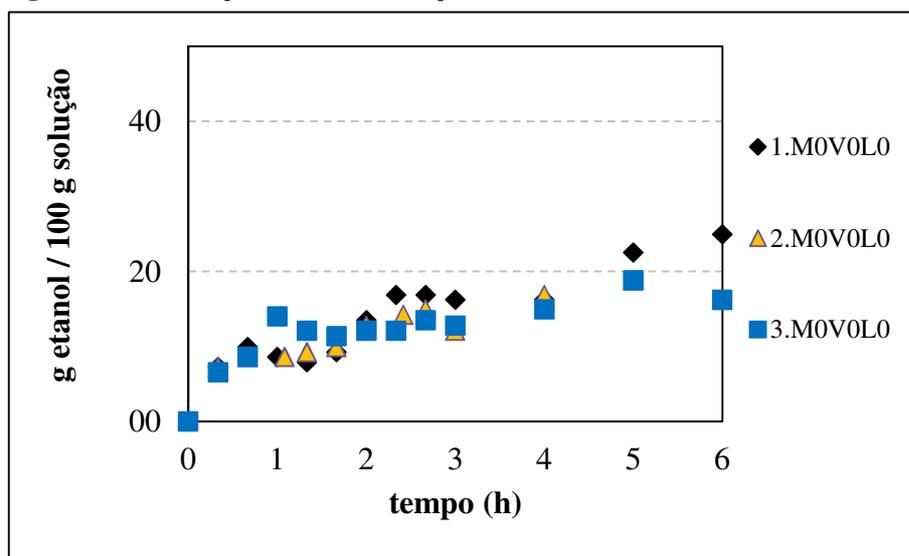
Nos ensaios com soluções aquosas com 25% em massa de glicerol vistos na figura 26, as condições com maiores vazões de gás apresentaram os valores mais elevados de absorção, demonstrando a significância da resistência da fase gasosa. Contudo, a condição

com menor vazão de gás e maior vazão de líquido (V-L+) obteve valores praticamente equivalentes ao ensaio V-L+, mostrando evidência de que há um aumento da relevância da resistência da fase líquida nas soluções contendo 25% de glicerol. Semelhante com o que ocorreu com a solução de DEG 25% nas condições V+L+ e V+L-, notou-se que houve uma variação da composição de algumas soluções glicerol ensaiadas, sendo necessária a obtenção dos valores por meio de extrapolações. Isto ocorreu nas condições V+L-, V-L+ e V+L+ nos pontos coletados a 5 e 6 horas. Levando isto em conta, destacam-se as estabilizações das concentrações nas condições V+L- e V-L+ em torno de 45% e na condição V+L+ em 50%.

### 5.2.5 Absorção de etanol em absorventes 50% em massa

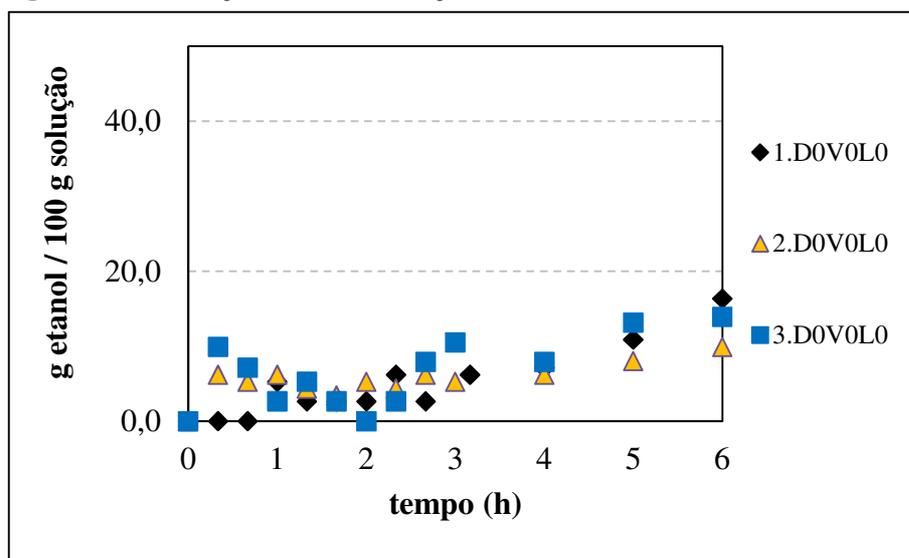
A reprodutibilidade dos ensaios também foi avaliada para as demais substâncias, sendo também realizados três ensaios para cada uma delas nas condições de vazões médias (V0L0), ou seja, vazão do gás de 5 L/min e vazão do líquido em 30 kg/h. As figuras 27, 28 e 29 apresentam os ensaios de reprodutibilidade, respectivamente, para o MEG, o DEG e o glicerol 50% em massa.

Figura 27 - Evolução da concentração do etanol em MEG 50% em 6 horas



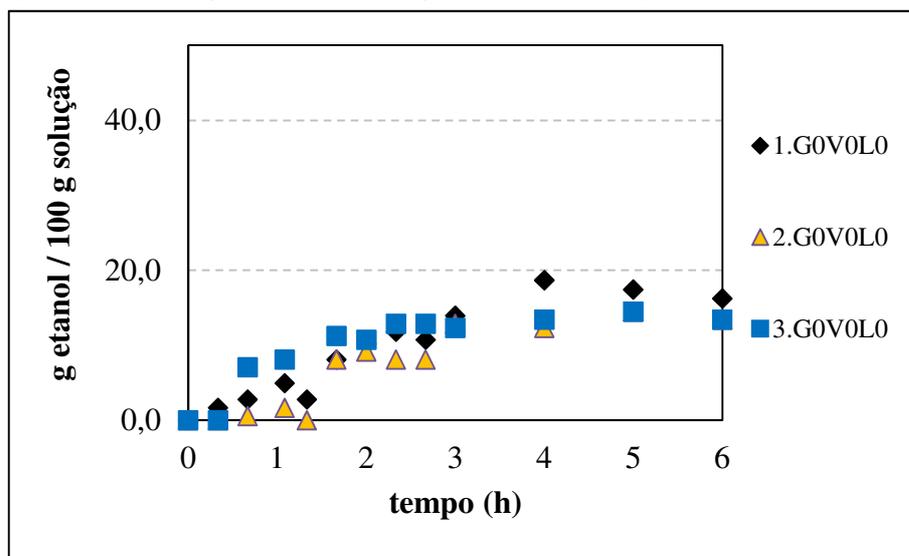
Fonte: Acervo pessoal.

Figura 28 - Evolução da concentração do etanol em DEG 50% em 6 horas.



Fonte: Acervo pessoal.

Figura 29 - Evolução da concentração do etanol em glicerol 50% em 6 horas.



Fonte: Acervo pessoal.

Pelas figuras 27, 28 e 29, observa-se visualmente que houve uma boa reprodução dos dados para as três substâncias. Ainda nota-se que houve um princípio de estabilização da concentração do etanol para as três substâncias, na qual para o para o MEG foi de 18%, para o DEG em torno de 18% e para o glicerol em 17%,

Os desvios padrões também foram calculados para cada um dos casos, demonstrando nas tabelas 21, 22 e 23 que, em geral, um baixo desvio para a média dos valores de cada um dos pontos de amostragem, oscilando ao longo do tempo.

**Tabela 21 - Comparação entre os pontos médios de repetição para MEG 50%.**

Absorventes	Concentração mássica (g etanol / 100 g absorvente) em cada intervalo de coleta (min)											
	20	40	60	80	100	120	140	160	180	240	300	360
1. MOVULO	7,2	9,9	8,5	7,9	9,2	13,5	16,8	16,8	16,2	16,2	22,5	24,9
2. MOVULO	7,2	8,5	8,5	9,2	9,9	12,8	14,2	14,9	12,0	16,8	18,8	16,2
3. MOVULO	6,5	8,5	14,0	12,0	11,3	12,0	12,0	13,5	12,8	14,9	18,8	16,2
<b>Média</b>	<b>7,0</b>	<b>9,0</b>	<b>10,4</b>	<b>9,7</b>	<b>10,1</b>	<b>12,8</b>	<b>14,4</b>	<b>15,1</b>	<b>13,7</b>	<b>16,0</b>	<b>20,0</b>	<b>19,1</b>
<b>Desvio da média</b>	<b>0,3</b>	<b>0,6</b>	<b>2,4</b>	<b>1,6</b>	<b>0,8</b>	<b>0,5</b>	<b>1,7</b>	<b>1,2</b>	<b>1,7</b>	<b>0,7</b>	<b>1,7</b>	<b>3,9</b>

Fonte: Acervo pessoal.

**Tabela 22 - Comparação entre os pontos médios de repetição para DEG 50%.**

Absorventes	Concentração mássica (g etanol / 100 g absorvente) em cada intervalo de coleta (min)											
	20	40	60	80	100	120	140	160	180	240	300	360
1. DOVULO	0,0	0,0	5,2	2,6	2,6	2,6	6,2	2,6	6,2	7,1	10,9	16,3
2. DOVULO	6,2	5,2	6,2	4,3	3,4	5,2	4,3	6,2	5,2	6,2	8,0	9,9
3. DOVULO	9,9	7,1	2,6	5,2	2,6	-	7,9	10,5	10,5	7,9	13,1	13,9
<b>Média</b>	<b>5,4</b>	<b>4,1</b>	<b>4,7</b>	<b>4,1</b>	<b>2,9</b>	<b>3,9</b>	<b>6,1</b>	<b>6,4</b>	<b>7,3</b>	<b>7,0</b>	<b>10,7</b>	<b>13,4</b>
<b>Desvio da média</b>	<b>3,6</b>	<b>2,7</b>	<b>1,4</b>	<b>1,0</b>	<b>0,3</b>	<b>1,3</b>	<b>1,2</b>	<b>2,7</b>	<b>2,1</b>	<b>0,6</b>	<b>1,8</b>	<b>2,3</b>

Fonte: Acervo pessoal.

**Tabela 23 - Comparação entre os pontos médios de repetição para glicerol 50%.**

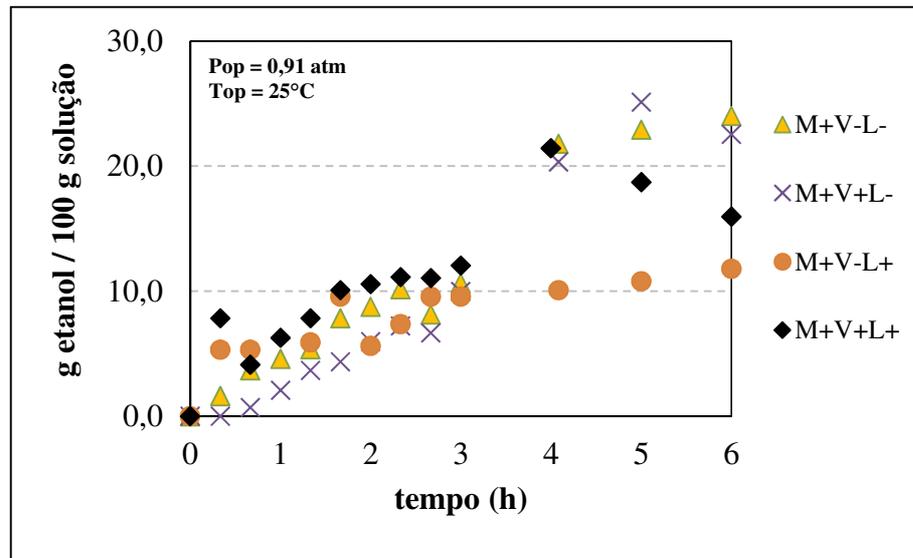
Absorventes	Concentração mássica (g etanol / 100 g absorvente) em cada intervalo de coleta (min)											
	20	40	60	80	100	120	140	160	180	240	300	360
1. GOVULO	1,6	2,7	4,9	2,7	8,1	10,2	11,8	10,7	13,9	18,7	17,4	16,2
2. GOVULO	0,0	0,5	1,6	0,0	8,1	9,1	8,1	8,1	12,9	12,3	14,5	13,4
3. GOVULO	0,0	7,0	8,1	1,1	11,3	10,7	12,9	12,9	12,3	13,4	14,5	13,4
<b>Média</b>	<b>0,5</b>	<b>3,4</b>	<b>4,9</b>	<b>1,3</b>	<b>9,1</b>	<b>10,0</b>	<b>10,9</b>	<b>10,6</b>	<b>13,0</b>	<b>14,8</b>	<b>15,4</b>	<b>14,3</b>
<b>Desvio da média</b>	<b>0,7</b>	<b>2,4</b>	<b>2,2</b>	<b>1,0</b>	<b>1,4</b>	<b>0,6</b>	<b>1,9</b>	<b>1,6</b>	<b>0,6</b>	<b>2,6</b>	<b>1,3</b>	<b>1,3</b>

Fonte: Acervo pessoal.

### 5.2.6 Absorção de etanol em absorventes 75% em massa

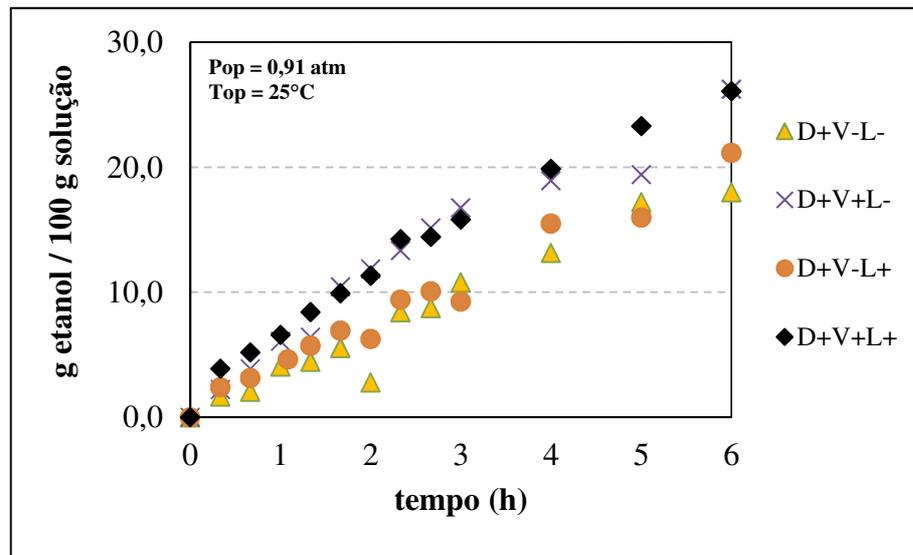
Os resultados das análises das amostras coletadas durante os ensaios usando glicerol, MEG e DEG 75% em massa seguem expressos nas figuras 30, 31 e 32, respectivamente. De forma similar aos casos já avaliados, os ensaios ocorreram no decorrer de 6 horas.

Figura 30 - Evolução da concentração do etanol em MEG 75% em 6 horas.



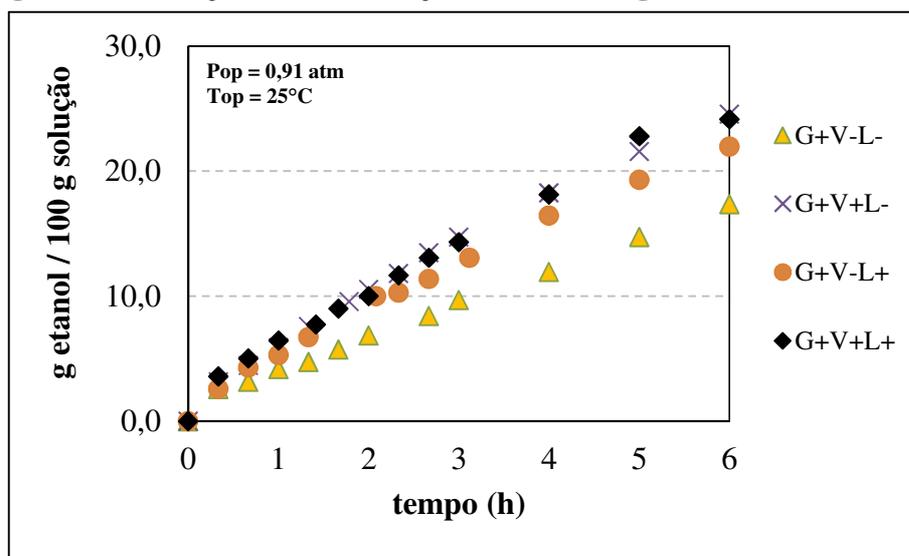
Fonte: Acervo pessoal.

Figura 31 - Evolução da concentração do etanol em DEG 75% em 6 horas.



Fonte: Acervo pessoal.

Figura 32 - Evolução da concentração do etanol em glicerol 75% em 6 horas.



Fonte: Acervo pessoal.

Na figura 30 pode ser visualizado que para os ensaios com MEG os melhores resultados foram obtidos quando praticadas as menores vazões do líquido, independentemente da vazão gasosa praticada, não ficando muito claro o porquê de tal comportamento.

Quanto aos ensaios com DEG, destacados na figura 31, aqueles que usaram maiores vazões do gás levaram aos melhores resultados, ao passo que diferentes vazões do líquido absorvente recirculado não alteraram significativamente a evolução da concentração do etanol, apontando que a maior resistência à transferência de massa do soluto está na fase gasosa.

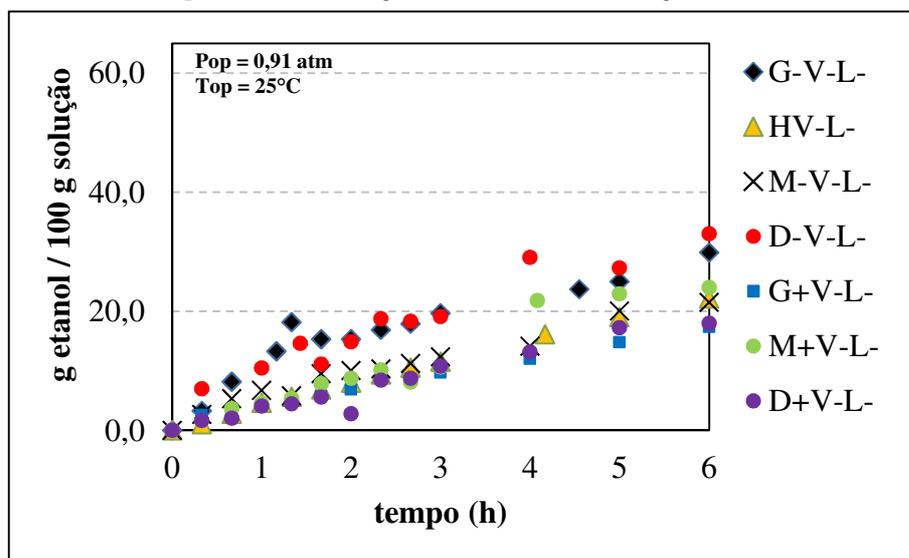
De maneira similar ao ocorrido nos ensaios com soluções aquosas de glicerol 25% em massa, para os ensaios com soluções com 75% em massa de glicerol (figura 32), as condições no patamar superior de vazão de gás e a condição V-L+ apresentaram os valores mais altos de absorção do etanol, evidenciando que a transferência de massa no gás é a fase controladora, embora a resistência oferecida pelo líquido seja relevante em relação à resistência gasosa.

Em alguns ensaios há evidências de que a concentração se tornou estável. O maior valor observado com soluções de MEG foi em torno de 25% (M+V-L- e M+V+L-), enquanto que em soluções de DEG e glicerol foi em torno 30% nas condições V+L- e V+L+.

### 5.2.7 Comparação entre os absorventes

Nos itens anteriores foram feitos comentários individualizados da evolução da concentração do etanol via refratometria para cada absorvente utilizado. Para se ter uma visão mais ampla, os resultados de todas as substâncias serão postados juntos graficamente (figuras 33, 34, 35 e 36) em cada uma das situações de vazões testadas ao longo de 6 horas.

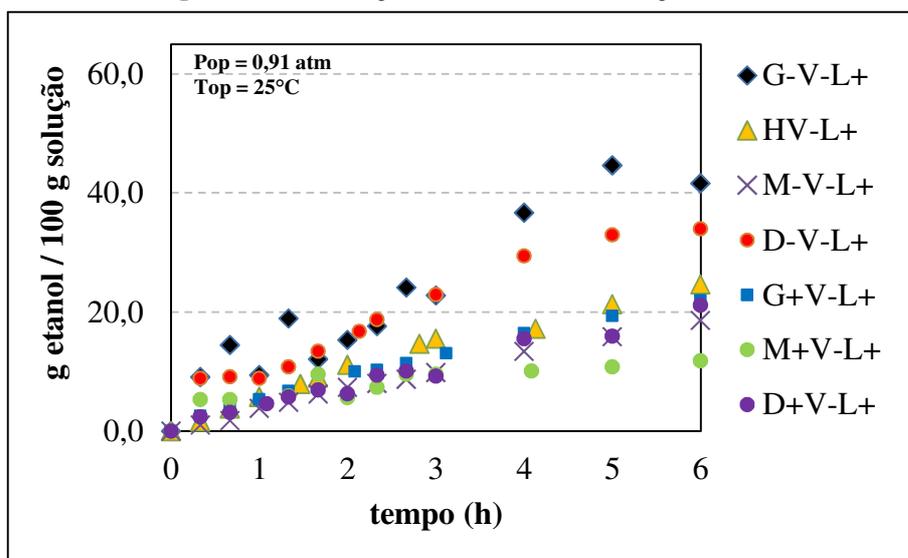
Figura 33 - Absorção do etanol na condição V-L-.



Fonte: Acervo pessoal.

Da figura 33, na qual a condição de menores vazões de gás e de líquido foi usada, nota-se que os melhores resultados foram em ordem crescente: MEG 75%, glicerol 25% e DEG 25%. Este último apresentou uma concentração de final acima de 35%.

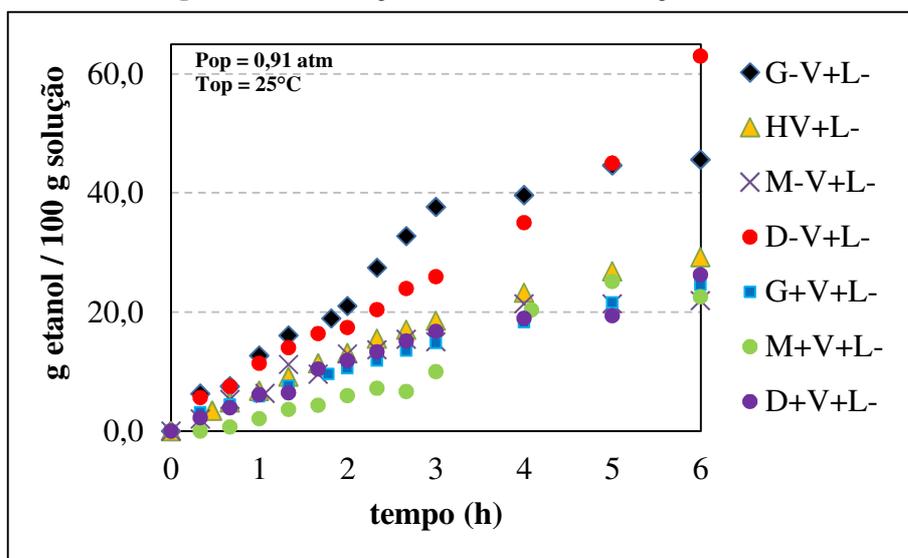
Figura 34 - Absorção do etanol na condição V-L+.



Fonte: Acervo pessoal.

Na figura 34 a condição de menor vazão do gás combinada com a maior vazão do líquido de recirculação é apresentada. Aqui os melhores resultados em ordem crescente foram para o DEG 25% e o glicerol 25%. Para este, há evidências que a concentração do soluto se aproxima de maneira assintótica do valor de 45%. Ressalta-se que o terceiro melhor resultado foi para duas substâncias: glicerol 75% e água que apresentaram resultados praticamente sobrepostos, contudo merece destaque o fato de o glicerol 75% ter menor presença de água, portanto, demandaria menos energia na etapa de destilação, que segundo os pressupostos assumidos, seria a etapa seguinte da absorção, onde o absorvente concentrado com etanol seria recuperado e retornaria a coluna de absorção praticamente isento de etanol.

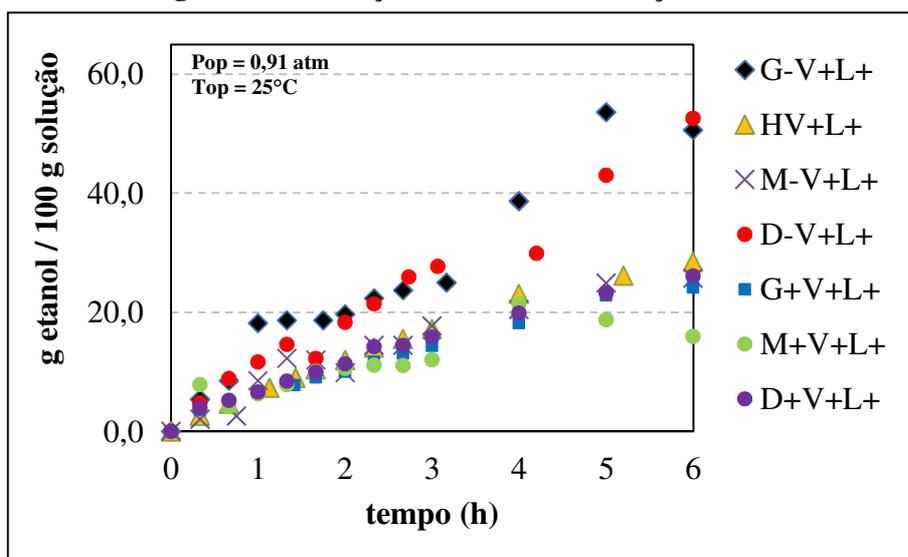
Figura 35 - Absorção do etanol na condição V+L-.



Fonte: Acervo pessoal.

A condição de maior vazão do gás combinada a menor vazão do líquido está exposta na figura 35. Por meio desta figura podem ser destacados os seguintes resultados: DEG 25% e glicerol 25%, que foram bem superiores aos demais absorventes ao atingir valores de concentração de etanol acima de 50%. Água, DEG 75% e glicerol 75% apresentaram resultados muito semelhantes, em torno de 22%, sendo estes dois últimos mais indicados como absorventes pelos mesmos motivos mencionados na discussão da figura 31.

Figura 36 - Absorção do etanol na condição V+L+.



Fonte: Acervo pessoal.

A figura 36 expõem os valores na condição de maiores vazões de líquido e gás. Novamente, os resultados de maior destaque são com o glicerol 25% e com o DEG 25%, que apresentaram concentrações em torno de 50%. Depois destes dois absorventes, o glicerol 75% aparece junto com a água e MEG 25%, mas leva a vantagem por ser menos concentrado em água.

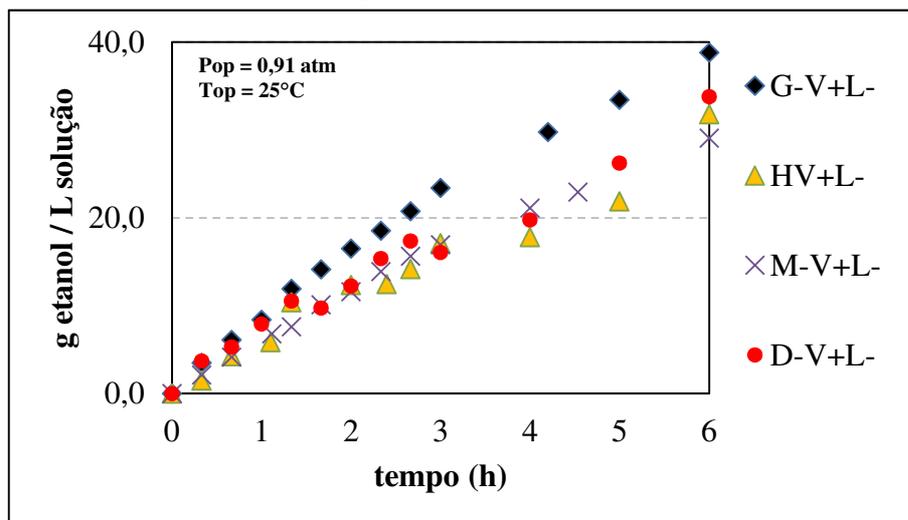
A partir das observações feitas neste item e no item anterior, verifica-se que os melhores resultados de absorção de etanol obtidos a partir de análises por refratometria foram com os absorventes DEG e glicerol 25% com uma leve vantagem deste último, pois na condição V-L+ ele foi superior, enquanto nos demais os resultados ao longo dos ensaios foram praticamente parelhos entre essas duas substâncias. Estes resultados divergem do critério que Smallwood (1993) recomenda para comparar absorventes, pois, conforme foi discutido no final do item 5.1.1, por esse critério, avaliando os absorventes a partir de  $\gamma^\infty$  e  $K_i$  à diluição infinita do soluto, DEG e glicerol 25% absorveriam menos etanol do que as soluções mais concentradas dessas substâncias, situação oposta à visualizada nos ensaios o quê demonstra que  $\gamma^\infty$  e  $K_i$  à diluição infinita do soluto podem não indicar os melhores absorventes, principalmente, quando se espera que o líquido absorvente opere em patamares mais elevados de concentração do soluto, acima da faixa de diluição infinita. No geral, as demais substâncias avaliadas apresentaram absorções de etanol próximas às praticadas com água, sendo alternativas ao uso desta devido a necessidade de evitar maiores gastos energéticos na etapa seguinte de destilação e, desta forma, glicerol 75% e DEG 75% merecem também ser destacados. A condição V+L- demonstrou ser mais favorável na absorção de etanol para quase todos os absorventes, com exceção do glicerol 25% que teve o seu melhor resultado na condição V+L+.

### 5.2.8 Ensaios com CO<sub>2</sub> saturado em soluções 10°GL

Identificadas as soluções absorventes mais propensas a recuperar o etanol carregado pelo CO<sub>2</sub>, decidiu-se realizar ensaios adicionais com o CO<sub>2</sub> sendo saturado em soluções aquosas 10°GL, a fim de reproduzir uma mistura gasosa em condições mais próximas das que seriam observadas a partir de soluções presentes em dornas de fermentação utilizadas nas destilarias brasileiras, formando uma mistura gasosa de CO<sub>2</sub> saturada com vapores de etanol e água.

Foram realizados ensaios usando como absorventes água e soluções de MEG, DEG e glicerol 25% em massa, respectivamente. Como a condição V+L- levou a uma maior absorção do etanol para a maior parte das soluções absorventes utilizadas, ela foi escolhida para os ensaios. Os resultados desses ensaios estão expostos na figura 37.

**Figura 37 - Absorção do etanol proveniente do CO<sub>2</sub> saturado em solução 10°GL.**



**Fonte: Acervo pessoal.**

Pela figura 37, observa-se que a solução glicerol 25% foi superior na absorção do etanol ao longo das 6 horas de experimento, atingindo quase 40 g de etanol / L de solução. Além disso, as soluções de MEG e DEG tiveram comportamentos semelhantes e levemente superiores à água na absorção de etanol. Assim, esses resultados conflitam com o esperado pelo critério visto em Smallwood (1993) para escolher absorventes, já que o melhor resultado na absorção de etanol nos ensaios (glicerol 25%) deveria ser inferior à DEG e MEG 25%, conforme foi discutido no item 5.1.1. Enfatiza-se que os patamares em que as concentrações se estabilizam em cada um desses ensaios são os mesmos que foram vistos para aqueles com o CO<sub>2</sub> saturado em etanol puro, ou seja, as concentrações finais dos ensaios G-V+L-, HV+L-, M-V+L- e D-V+L-, destacados na figura 37, estão muito distantes daqueles respectivos valores de 50,0, 36,8, 25,0 e 66,1 g etanol / 100 g solução.

### 5.2.9 Determinação dos coeficientes volumétricos globais dos líquidos ( $K_{La}$ )

A partir das concentrações de etanol obtidas durante os ensaios e das estimativas das concentrações de equilíbrio dos absorventes em cada condição avaliada presentes nas figuras de 20 à 33, tornou-se possível estimar os coeficientes volumétricos globais de transferência de massa da fase líquida ( $K_{La}$ ), seguindo o procedimento descrito no Capítulo 4 no item 4.2.5. Como foi detalhado em 4.3, os ensaios realizados seguiram um planejamento estatístico para quatro blocos: água, glicerol, MEG e DEG. No bloco água foram verificadas as influências das vazões do gás e do líquido de recirculação na absorção do etanol, enquanto para as demais substâncias foi avaliado como a concentração delas na solução absorvente interferiu na absorção do etanol contido na mistura gasosa. A partir disso, os resultados de  $K_{La}$  foram analisados por meio de análise estatística via DOE (“Desenho de experimentos”) utilizando o software Statística 7.

O bloco da água tem os resultados de cada uma das condições avaliadas expressos na tabela 24.

**Tabela 24 - Valores do  $K_{La}$  – Bloco Água.**

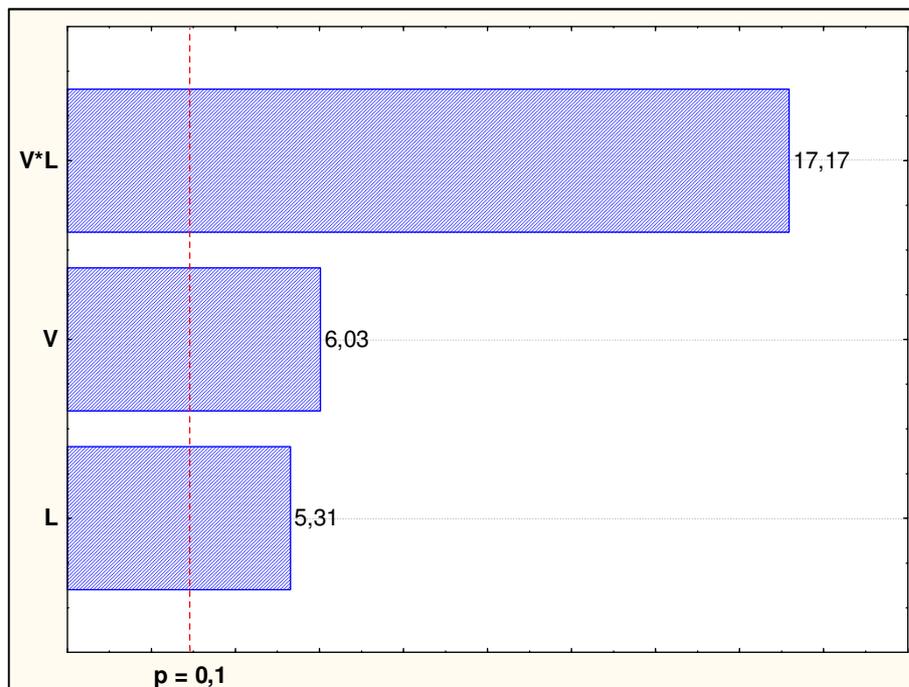
<b>Condição</b>	<b>V kg / h</b>	<b>L kg / h</b>	<b><math>K_{La}</math> kmol / (m<sup>3</sup>.s)</b>
HV-L-	0,4	20	$1,2 \cdot 10^{-4}$
HV+L-	0,6	20	$7,9 \cdot 10^{-5}$
HV-L+	0,4	40	$7,7 \cdot 10^{-5}$
HV+L+	0,6	40	$1,7 \cdot 10^{-4}$
1. HV0L0	0,5	30	$6,7 \cdot 10^{-6}$
2. HV0L0	0,5	30	$9,5 \cdot 10^{-6}$
3. HV0L0	0,5	30	$1,5 \cdot 10^{-5}$

**Fonte: Acervo pessoal.**

Na tabela 24, o maior valor visto de  $K_{La}$  foi de  $1,7 \cdot 10^{-5}$  kmol/(m<sup>3</sup>.s) para o ensaio na condição HV+L+ e o menor valor foi de  $6,7 \cdot 10^{-6}$  kmol/(m<sup>3</sup>.s) no primeiro ensaio de ponto médio (1. HV0L0). Comparando os três ensaios do ponto central, verifica-se um desvio relativo médio de 28% entre eles. Este valor é diretamente influenciado pelo desvio de 29% dos números de transferência unitária do líquido ( $N_{OL}$ ), que por sua vez foi altamente influenciado pelo resultado obtido na terceira condição, cuja concentração ficou muito próxima daquela assumida como concentração de equilíbrio.

Para um nível de confiança de 90% ( $\alpha=0,10$ ), a análise estatística por DOE tem os seus resultados apresentados na figura 38 em diagrama de Pareto.

**Figura 38 - Diagrama de Pareto – Bloco Água.**



**Fonte: Acervo pessoal.**

Como pode ser observado na Figura 38, estatisticamente todas as variáveis estudadas têm influência significativa no valor obtido de  $K_{L,a}$  no bloco Água, sendo todas positivas, ou seja, um maior valor delas leva a um maior valor do  $K_{L,a}$ , o que impacta uma maior transferência de massa do etanol para o líquido. A interação entre as variáveis vazões de vapor (V) e de líquido de recirculação (L) demonstra ter a maior influência na absorção do etanol, enquanto estas variáveis isoladas interferem em menor grau. Sensivelmente mais influente, V tende a agir na resistência à transferência de massa no gás e, quando é elevada, permite que uma quantidade maior do soluto (etanol) chegue na interface com o líquido, contribuindo para o aumento do  $K_{L,a}$ . Já o aumento de L leva a uma maior transferência do soluto no líquido, possivelmente por levar este a condições mais turbulentas.

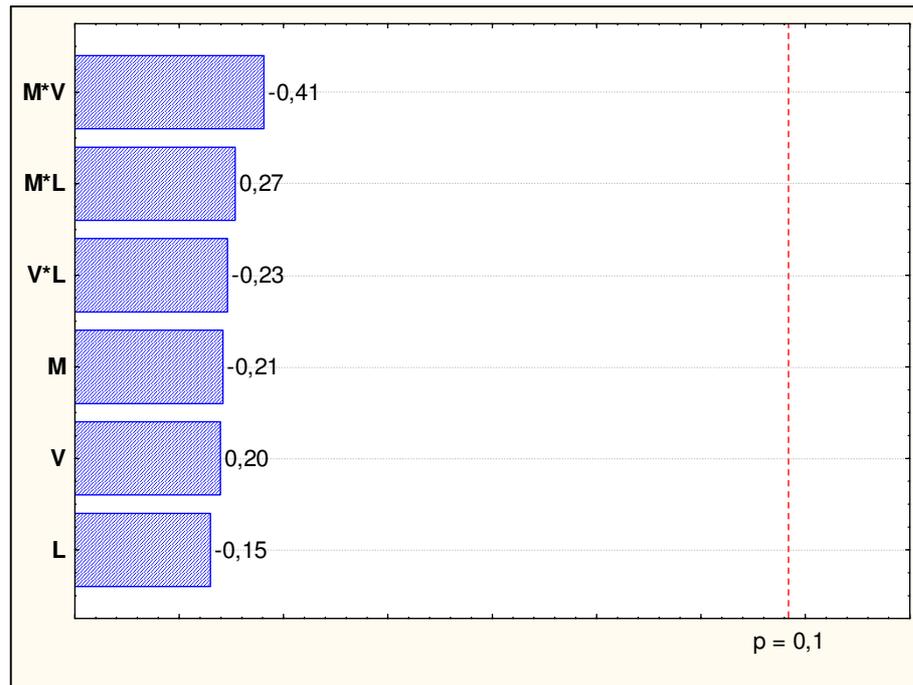
Para o bloco MEG os resultados de cada uma das condições estudadas seguem presentes na tabela 25, enquanto o resultado da análise estatística desse bloco está na figura 39 ( $\alpha=0,10$ ).

**Tabela 25 - Valores do  $K_{La}$  – Bloco MEG.**

Condição	M % (g/g)	V kg / h	L kg / h	$K_{La}$ kmol / (m <sup>3</sup> .s)
M-V-L-	25,0	0,4	20,0	$6,6 \cdot 10^{-5}$
M+V-L-	75,0	0,4	20,0	$6,4 \cdot 10^{-5}$
M-V+L-	25,0	0,6	20,0	$3,4 \cdot 10^{-4}$
M+V+L-	75,0	0,6	20,0	$5,1 \cdot 10^{-5}$
M-V-L+	25,0	0,4	40,0	$2,9 \cdot 10^{-5}$
M+V-L+	75,0	0,4	40,0	$1,5 \cdot 10^{-4}$
M-V+L+	25,0	0,6	40,0	$1,2 \cdot 10^{-4}$
M+V+L+	75,0	0,6	40,0	$3,7 \cdot 10^{-5}$
1. M0V0L0	50,0	0,5	30,0	$7,9 \cdot 10^{-4}$
2. M0V0L0	50,0	0,5	30,0	$3,9 \cdot 10^{-5}$
3. M0V0L0	50,0	0,5	30,0	$3,9 \cdot 10^{-5}$

Fonte: Acervo pessoal.

**Figura 39 - Diagrama de Pareto – Bloco MEG.**



Fonte: Acervo pessoal.

Pode ser observado na tabela 25, que o menor e o maior  $K_{La}$  obtidos foram  $2,9 \cdot 10^{-5}$  e  $7,9 \cdot 10^{-4}$  kmol/(m<sup>3</sup>.s), nas condições M-V-L+ e 1.M0V0L0, respectivamente. Contudo, como o valor visto no primeiro ensaio médio diverge dos outros dois ensaios de replicação, com  $3,9 \cdot 10^{-5}$  kmol/(m<sup>3</sup>.s) cada, é mais adequado destacar o valor de  $3,4 \cdot 10^{-4}$  kmol/(m<sup>3</sup>.s) como maior  $K_{La}$ , observado na condição M-V+L-. Comparando os três ensaios do ponto central, de maneira semelhante ao que foi visto com o bloco Água, verifica-se que o

$N_{OL}$  é o fator do desvio observado devido à concentração final do primeiro ensaio ser muito próxima da concentração de equilíbrio adotada.

Pela figura 39, verifica-se que para faixa de vazões e concentrações estudadas nenhuma variável teve influência estatisticamente significativa nos resultados de  $K_{La}$  do bloco MEG.

Os valores dos resultados de  $K_{La}$  do bloco DEG são apresentados na tabela 26.

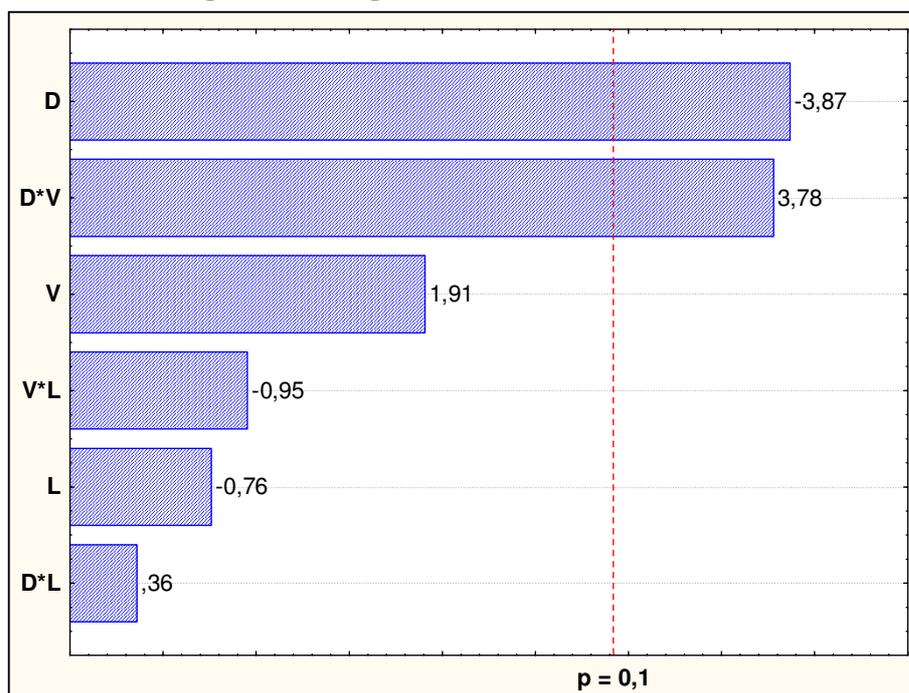
**Tabela 26 - Valores do  $K_{La}$  – Bloco DEG.**

Condição	D	V	L	$K_{La}$
	% (g/g)	kg / h	kg / h	kmol / (m <sup>3</sup> .s)
D-V-L-	25,0	0,4	20,0	$1,1 \cdot 10^{-4}$
D+V-L-	75,0	0,4	20,0	$1,5 \cdot 10^{-5}$
D-V-L+	25,0	0,6	20,0	$1,1 \cdot 10^{-4}$
D+V-L+	75,0	0,6	20,0	$9,3 \cdot 10^{-5}$
D-V-L+	25,0	0,4	40,0	$1,2 \cdot 10^{-4}$
D+V-L+	75,0	0,4	40,0	$1,2 \cdot 10^{-5}$
D-V-L+	25,0	0,6	40,0	$7,2 \cdot 10^{-5}$
D+V-L+	75,0	0,6	40,0	$8,6 \cdot 10^{-5}$
1. D0V0L0	50,0	0,5	30,0	$6,1 \cdot 10^{-5}$
2. D0V0L0	50,0	0,5	30,0	$2,3 \cdot 10^{-5}$
3. D0V0L0	50,0	0,5	30,0	$4,2 \cdot 10^{-5}$

**Fonte: Acervo pessoal.**

Pela tabela 26 o maior valor de  $K_{La}$  obtido nos ensaios com soluções de DEG foi de  $1,2 \cdot 10^{-4}$  kmol/(m<sup>3</sup>.s) na condição D-V-L+, enquanto a condição D+V-L+ forneceu o menor com  $1,2 \cdot 10^{-5}$  kmol/(m<sup>3</sup>.s). O desvio entre os pontos médios mais uma vez acompanha os desvios visto para o  $N_{OL}$ , sendo a concentração final do segundo ensaio a principal causa pelos mesmos motivos já abordados para os blocos da água e do MEG.

Figura 40 - Diagrama de Pareto – Bloco DEG.



Fonte: Acervo pessoal.

A figura 40 resume o DOE ( $\alpha = 0,1$ ) elaborado com os resultados de  $K_{La}$  do bloco DEG. Os resultados mostram que apenas a variável concentração de DEG (D) e a interação de D com V interferem com significância estatística de 90% nos valores de  $K_{La}$  determinados. A influência de D é negativa e conforme este aumenta de 25 para 75% em massa o  $K_{La}$  decresce, provavelmente devido ao aumento da viscosidade proporcionado pelo aumento da concentração do DEG na solução absorvente que, conforme foi visto em Liu *et al.* (2009), leva a uma menor transferência de massa. Quanto a interação entre D\*V, esta influi positivamente no  $K_{La}$ .

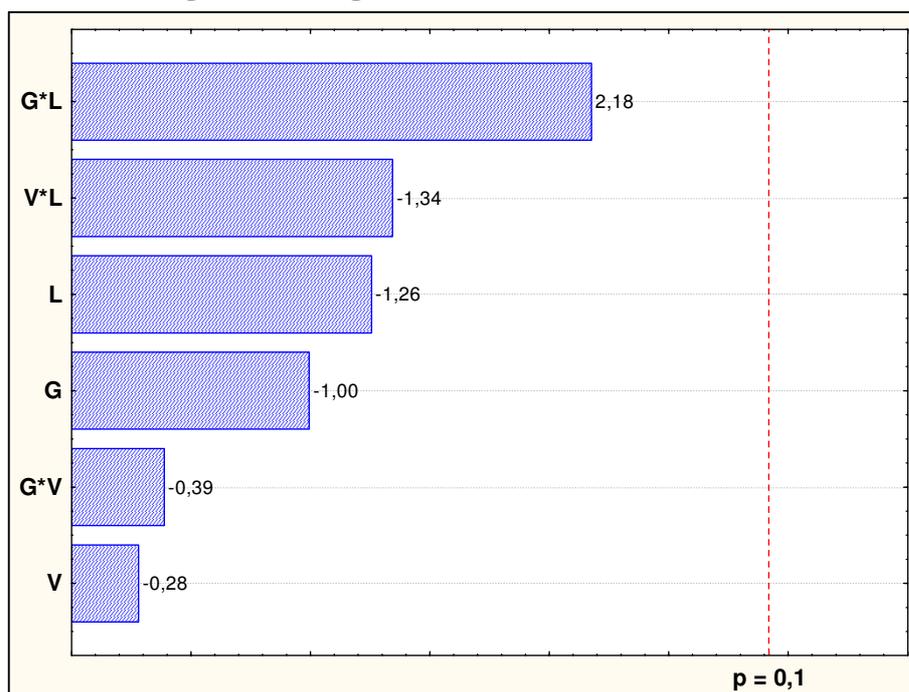
O último bloco apresentado é o do glicerol. Como nos demais blocos, os resultados obtidos de  $K_{La}$  são apresentados na forma de tabela (tabela 27) e têm a análise estatística feita por DOE com 90% de significância apresentada na forma de diagrama de Pareto (figura 41).

Tabela 27 - Valores do  $K_{La}$  – Bloco Glicerol.

Condição	G % (g/g)	V kg / h	L kg / h	$K_{La}$ kmol / (m <sup>3</sup> .s)
G-V-L-	25,0	0,4	20,0	$7,1 \cdot 10^{-5}$
G+V-L-	75,0	0,4	20,0	$3,0 \cdot 10^{-5}$
G-V+L-	25,0	0,6	20,0	$1,0 \cdot 10^{-4}$
G+V+L-	75,0	0,6	20,0	$3,6 \cdot 10^{-5}$
G-V-L+	25,0	0,4	40,0	$4,2 \cdot 10^{-5}$
G+V-L+	75,0	0,4	40,0	$6,2 \cdot 10^{-5}$
G-V+L+	25,0	0,6	40,0	$1,6 \cdot 10^{-5}$
G+V+L+	75,0	0,6	40,0	$3,5 \cdot 10^{-5}$
1. G0V0L0	50,0	0,5	30,0	$9,3 \cdot 10^{-5}$
2. G0V0L0	50,0	0,5	30,0	$5,3 \cdot 10^{-5}$
3. G0V0L0	50,0	0,5	30,0	$5,3 \cdot 10^{-5}$

Fonte: Acervo pessoal.

Figura 41 - Diagrama de Pareto – Bloco Glicerol.



Fonte: Acervo pessoal.

Para o bloco Glicerol o maior e menor valores de  $K_{La}$  foram de  $1,0 \cdot 10^{-4}$  e  $1,6 \cdot 10^{-5}$  kmol / (m<sup>3</sup>.s), para as condições G-V+L- e G-V+L+, respectivamente, conforme é demonstrado na tabela 27. A figura 41 demonstra comportamento semelhante ao observado na figura 38 (MEG), pois nenhuma das variáveis e nem suas respectivas interações demonstraram influenciar nos resultados do  $K_{La}$  para os valores abrangidos no estudo.

Os valores de  $K_{L,a}$  dos ensaios com duração de 6 horas, inclusive aqueles com  $\text{CO}_2$  saturado em soluções com 10°GL de etanol, que não fizeram parte do planejamento estatístico, estão na tabela 28.

**Tabela 28 - Coeficientes volumétricos globais de transferência de massa no líquido.**

Experimento	$K_{L,a}$ $\text{kmol.s}^{-1}.\text{m}^{-3}$	Experimento	$K_{L,a}$ $\text{kmol.s}^{-1}.\text{m}^{-3}$	Experimento	$K_{L,a}$ $\text{kmol.s}^{-1}.\text{m}^{-3}$	Experimento	$K_{L,a}$ $\text{kmol.s}^{-1}.\text{m}^{-3}$
M-V+L-	$3,4.10^{-4}$	G-V+L-	$1,0.10^{-4}$	M+V-L-	$6,4.10^{-5}$	M-V-L+	$2,9.10^{-5}$
M0V0L0	$2,9.10^{-4}$	D+V+L-	$9,3.10^{-5}$	G+V-L+	$6,2.10^{-5}$	G-V+L+	$1,6.10^{-5}$
HV+L+	$1,7.10^{-4}$	D+V+L+	$8,6.10^{-5}$	M+V+L-	$5,1.10^{-5}$	D+V-L-	$1,5.10^{-5}$
M+V-L+	$1,5.10^{-4}$	HV+L-	$7,9.10^{-5}$	D0V0L0	$4,2.10^{-5}$	D+V-L+	$1,2.10^{-5}$
HV-L-	$1,2.10^{-4}$	HV-L+	$7,7.10^{-5}$	G-V-L+	$4,2.10^{-5}$	HV0L0	$1,0.10^{-5}$
M-V+L+	$1,2.10^{-4}$	D-V+L+	$7,2.10^{-5}$	M+V+L+	$3,7.10^{-5}$	M-V+L- 10	$5,2.10^{-6}$
D-V-L+	$1,2.10^{-4}$	G-V-L-	$7,1.10^{-5}$	G+V+L-	$3,6.10^{-5}$	G-V+L- 10	$2,3.10^{-6}$
D-V-L-	$1,1.10^{-4}$	G0V0L0	$6,6.10^{-5}$	G+V+L+	$3,5.10^{-5}$	HV+L- 10	$2,0.10^{-6}$
D-V+L-	$1,1.10^{-4}$	M-V-L-	$6,6.10^{-5}$	G+V-L-	$3,0.10^{-5}$	D-V+L- 10	$9,6.10^{-7}$

**Fonte: Acervo pessoal.**

Na tabela 28 pode ser visualizado que a condição M-V+L- apresentou o maior valor de  $K_{L,a}$  e os ensaios que utilizaram  $\text{CO}_2$  saturado em solução 10°GL de etanol, proporcionaram os menores valores de  $K_{L,a}$ . Entre os ensaios nos quais o  $\text{CO}_2$  usado foi saturado em solução 10°GL, foi uma solução aquosa de MEG que apresentou o valor mais alto de  $K_{L,a}$  entre as substâncias absorventes comparadas. De uma maneira geral, os maiores valores de  $K_{L,a}$  foram observados em soluções menos concentradas das substâncias absorventes avaliadas (25%), portanto, não há concordância com o que foi inferido no item 5.1.1 usando os critérios recomendados por Smallwood (1993). Mas, esse resultado corrobora com as observações de Liu *et al.* (2009), que o aumento da viscosidade da solução absorvente reduz a transferência de massa do soluto, levando a uma menor absorção de etanol. É importante salientar que, se dados mais precisos de concentração de equilíbrio forem usados, maior será a acurácia dos valores de  $K_{L,a}$  estimados, logo, os valores de  $K_{L,a}$  apresentados na tabela 28 podem se tornar mais representativos, corrigindo algumas discrepâncias vistas, como os altos de coeficientes volumétricos de transferência de massa observados para algumas condições dos ensaios com soluções aquosas de MEG, que foram divergentes às respectivas curvas de absorção obtidas experimentalmente.

Além da análise estatística por DOE, buscou-se encontrar correlações para a obtenção do  $K_{L,a}$  a partir dos dados obtidos experimentalmente para todos os ensaios.

Usualmente, esse tipo de correlação é expresso no formato de equações exponenciais com a presença frequente de números adimensionais. Conforme foi detalhado no item 4.2.7, foram organizadas algumas variáveis, propriedades físicas, números adimensionais e relações, que se julgou ter potencial de interferirem nos resultados de  $K_{L,a}$ , para serem obtidos os seus respectivos logaritmos em base decimal e possibilitar através de regressão linear as constantes e os respectivos expoentes presentes nas equações de correlação. O primeiro passo tomado foi obter as matrizes de correlação para diferentes agrupamentos de interesse, entre os foram avaliados:

- a) grupo 1: todos os 56 ensaios realizados;
- b) grupo 2: todos os ensaios, com exceção dos ensaios com  $\text{CO}_2$  saturado em solução 10°GL;
- c) grupo 3: ensaios de 6 horas com  $\text{CO}_2$  saturado em etanol puro;
- d) grupo 4: para ensaios de 3 horas;
- e) grupo 5: apenas para ensaios com  $\text{CO}_2$  saturado em solução 10°GL;
- f) grupo 6: ensaios com MEG;
- g) grupo 7: ensaios com DEG;
- h) grupo 8: ensaios com glicerol;
- i) grupo 9: ensaios com  $\text{H}_2\text{O}$ ;
- j) grupo 10: comparação saturação em etanol puro versus solução 10°GL;
- k) grupo 11: ensaios iniciados com soluções absorventes de 25 em massa;
- l) grupo 12: ensaios iniciados com soluções absorventes de 50 em massa;
- m) grupo 13: ensaios iniciados com soluções absorventes de 75 em massa;

As matrizes de correlação para cada um destes grupos foram obtidas comparando os diferentes logaritmos decimais das variáveis, propriedades físicas e relações, por meio da ferramenta de análise de dados “Correlação” disponível no Excel. Como as respostas presentes nestas matrizes, em termos absolutos, variam de 0 (sem correlação) a 1 (correlação total), foram investigadas equações de correlação para variáveis com respostas a partir de 0,7, consideradas significativas.

Para o grupo 1, que corresponde à todo o conjunto dos dados obtidos, foi evidenciado correlações com o  $K_{L,a}$  em termos de  $N_{OL}$  e  $C_f$ , conforme pode ser observado na tabela 29.

**Tabela 29 - Correlações significativas para  $K_{La}$  – Grupo 1.**

	$\log N_{OL}$	$\log C_f$
$\log K_{La}$	0,9	0,7
$\log N_{OL}$	1	0,7

Fonte: Acervo pessoal.

Como pode ser observado na tabela 29, os logaritmos dos valores de  $K_{La}$ ,  $N_{OL}$  e  $C_f$  mostraram ter correlações significativas, merecendo ser avaliadas na forma de equações. Estas equações estão presentes na tabela 30, juntamente, com os seus erros e desvios absolutos médios.

**Tabela 30 - Equações de correlação para  $K_{La}$  – Grupo 1.**

n°	Equação	Erro Médio %	Desvio Médio %
1	$K_{La} = 5,1 \cdot 10^{-5} (N_{OL})^{0,85}$	31,0	19,6
2	$K_{La} = 1,5 \cdot 10^{-6} (C_f)^{1,15}$	84,1	80,7
3	$N_{OL} = 1,8 \cdot 10^{-8} (C_f)^{1,31}$	95,9	91,1

Fonte: Acervo pessoal.

Dentre as equações de correlação destacadas na tabela 30, o melhor resultado foi o da equação 1 que apresentou erro e desvios médios de 31,0% e de 19,6%. As demais correlações não demonstraram validade.

A avaliação de correlação feita para o grupo 2 (todos os ensaios, com exceção dos ensaios com  $CO_2$  saturado em solução 10°GL) demonstrou que apenas há correlação entre os logaritmos dos valores de  $K_{La}$  em  $N_{OL}$ , sendo esta novamente de 0,9. A equação gerada com seu erro e desvios médios são apresentados na tabela 31.

**Tabela 31 - Equação de correlação para  $K_{La}$  – Grupo 2.**

n°	Equação	Erro Médio %	Desvio Médio %
4	$K_{La} = 5,1 \cdot 10^{-5} (N_{OL})^{0,77}$	31,5	17,4

Fonte: Acervo pessoal.

A equação de correlação 4, presente na tabela 31, apresentou resultados de desvio e erro médios semelhantes ao visto na equação de correlação 1, sendo satisfatória na previsão do  $K_{La}$ .

Repetindo o que foi obtido para o grupo 2, os ensaios de 6 horas com  $CO_2$  saturado em etanol puro (grupo 3) apresentou correlação significativa apenas entre o  $K_{La}$  e o  $N_{OL}$  (=1,0), estando a equação resultante presente na tabela 32.

**Tabela 32 - Equação de correlação para  $K_{La}$  – Grupo 3.**

n°	Equação	Erro Médio %	Desvio Médio %
5	$K_{La} = 4,5 \cdot 10^{-5} (N_{OL})^{0,85}$	25,0	14,7

**Fonte: Acervo pessoal.**

A quinta equação de correlação obtida demonstrou tanto erro (25,0%) com desvio médio (14,7%) inferiores às obtidas anteriormente.

Avaliando apenas os ensaios com duração de 3 horas (Grupo 4), foi encontrada correlações do  $K_{La}$  composto em função do número de Schmidt ( $S_{cL}$ ) e viscosidade ( $\mu_L$ ) do líquido e razão de tensão entre a tensão crítica do material ( $\sigma_c$ ) e da tensão superficial do líquido absorvente ( $\sigma_L$ ), sendo estas apresentadas na tabela 33. O  $K_{La}$  foi designado desta forma por ele estar dividido por parâmetros dentre os quais massa molar (M), densidade ( $\rho_L$ ), aceleração da gravidade (g) e  $\mu_L$ .

**Tabela 33 - Correlações significativas para  $K_{La}$  – Grupo 4.**

	$\log \mu_L$	$\log S_{cL}$	$\log \sigma_c/\sigma_L$
$\log K_{La} / [(\rho/M) \cdot (g \cdot \mu_L / \rho_L)^{(1/3)}]$	0,7	0,7	0,7

**Fonte: Acervo pessoal.**

A tabela 34 apresenta as equações de correlações para a obtenção do  $K_{La}$  composto analisadas para os experimentos do grupo 4.

**Tabela 34 - Equações de correlação para  $K_{La}$  – Grupo 4.**

n°	Equação	Erro Médio	Desvio Médio
		%	%
6	$K_{La} = 1,1 \cdot 10^{-19} (\rho_L/M)(g \mu_L \rho_L)^{(1/3)} (S_{cL})^{2,96} (\sigma_c/\sigma_L)^{-234}$	20,8	11,6
7	$K_{La} = 5,5 \cdot 10^{-37} (\rho_L/M)(g \mu_L \rho_L)^{(1/3)} (S_{cL})^{4,36} (\mu_L)^{-7,83}$	20,8	11,6
8	$K_{La} = 4,9 \cdot 10^{17} (\rho_L/M)(g \mu_L \rho_L)^{(1/3)} (\mu_L)^{16,6} (\sigma_c/\sigma_L)^{-730}$	20,8	11,6
9	$K_{La} = 1,5 \cdot 10^{-8} (\rho_L/M)(g \mu_L \rho_L)^{(1/3)} (\sigma_c/\sigma_L)^{-8,11}$	24,3	12,2
10	$K_{La} = 7,7 \cdot 10^{-9} (\rho_L/M)(g \mu_L \rho_L)^{(1/3)} (\mu_L)^{-0,19}$	24,3	12,2

**Fonte: Acervo pessoal.**

As equações apresentadas na tabela 34 apresentaram erros e desvios médios próximos, sendo possível estimar o  $K_{La}$  por propriedades características do soluto e do líquido absorvente de maneira satisfatória. Na equação de correlação 7, tentou-se também associar a razão de tensão ( $\sigma_c/\sigma_L$ ), mas o expoente resultante da regressão foi zero para este termo.

Para os ensaios do grupo 5 (ensaios com  $CO_2$  saturado em solução 10°GL), verificou-se apenas a correlação de  $K_{La}$  com  $N_{OL}$  (=1,0), sendo gerada a equação presente na tabela 35.

**Tabela 35 - Equações de correlação para  $K_{La}$  – Grupo 5.**

n°	Equação	Erro Médio	Desvio Médio
		%	%
11	$K_{La} = 5,6 \cdot 10^{-5} (N_{OL})^{1,00}$	6,3	3,2

**Fonte: Acervo pessoal.**

A equação 11 apresentou uma boa precisão para estimar o  $K_{La}$  a partir do  $N_{OL}$  para os ensaios em que  $CO_2$  foi saturado em solução hidroalcolica 10°GL, conforme pode ser observado pelos baixos erro e desvio médios.

Os dados dos ensaios com MEG ao longo de 6 horas (grupo 6) não revelaram uma correlação significativa do  $K_{La}$  com os termos avaliados. Já para o grupo 7 (ensaios com DEG em 6 horas), mostrou haver correlação entre o  $K_{La}$  com  $N_{OL}$  e A, quando este é definido em termos de vazões mássicas do líquido e do gás. A tabela 36 apresenta o valor de correlação com  $K_{La}$  obtidos e na tabela 37 são apresentadas as equações de previsão destes.

**Tabela 36 - Correlações significativas para  $K_{La}$  – Grupo 7.**

	$\log N_{OL}$	$\log A$
$\log K_{La}$	0,9	0,7

Fonte: Acervo pessoal.

**Tabela 37 - Equações de correlação para  $K_{La}$  – Grupo 7.**

n°	Equação	Erro Médio	Desvio Médio
		%	%
12	$K_{La} = 3,7 \cdot 10^{-5} (N_{OL})^{1,09}$	43,0	12,2
13	$K_{La} = 1,0 \cdot 10^{-2} (A)^{0,88}$	81,5	31,4

Fonte: Acervo pessoal.

As equações 12 e 13 de correlação do  $K_{La}$  para o grupo 7 foram insatisfatórias, como pode ser visto na tabela 37.

Os ensaios com glicerol ao longo de 6 horas (grupo 8) demonstraram que apenas o  $N_{OL}$  apresentou correlação significativa com o  $K_{La}$ , resultando em um valor de 0,9. Na tabela 38, observa-se a equação obtida a partir desta correlação.

**Tabela 38 - Equação de correlação para  $K_{La}$  – Grupo 8.**

n°	Equação	Erro Médio	Desvio Médio
		%	%
14	$K_{La} = 4,2 \cdot 10^{-5} (N_{OL})^{0,87}$	33,4	4,0

Fonte: Acervo pessoal.

A equação para a obtenção do  $K_{La}$  em termos de  $N_{OL}$  apresentou erro e desvio médio satisfatório, de acordo os resultados na tabela 38.

As correlações e as respectivas equações de correlação do  $K_{La}$  composto para os ensaios utilizando água como absorvente ao longo de 6 horas (grupo 9), seguem apresentados nas tabelas 39 e 40.

**Tabela 39 - Correlações significativas para  $K_{La}$  – Grupo 9.**

	$\log N_{OL}$	$\log S_{cG}$
$\log K_{La} / [(\rho/M) \cdot (g \cdot \mu_L / \rho_L)^{(1/3)}]$	1,0	0,7

Fonte: Acervo pessoal.

**Tabela 40 - Equação de correlação para  $K_{La}$  – Grupo 9.**

n°	Equação	Erro Médio	Desvio Médio
		%	%
15	$K_{La} = 2,5 \cdot 10^{-5} (\rho_L/M)(g \mu_L \rho_L)^{(1/3)} (N_{OL})^{0,80}$	0,0	0,0
16	$K_{La} = 1,0 \cdot 10^{-2} (\rho_L/M)(g \mu_L \rho_L)^{(1/3)} (S_{cG})^{0,88}$	305,2	315,2

**Fonte: Acervo pessoal.**

Segundo os dados presentes na tabela 38, a equação de correlação 15 foi exata para os ensaios do grupo 9, enquanto que a 16 não confirmou a correlação exposta na tabela 39 entre  $K_{La}$  composto e  $S_{cG}$ , fornecendo péssima previsão dele.

A tabela 41 apresenta os valores de correlação dos logaritmos de  $N_{OL}$  e  $Re_G$  com o log do  $K_{La}$  composto para os grupo 10, no qual foi feita a comparação da saturação em etanol puro versus solução 10°GL.

**Tabela 41 - Correlações significativas para  $K_{La}$  – Grupo 10.**

	log $N_{OL}$	log $Re_G$
log $K_{La} / [(\rho/M) \cdot (g \cdot \mu_L / \rho_L)^{(1/3)}]$	1,0	0,7

**Fonte: Acervo pessoal.**

Os valores apresentados na tabela 41 indicam que, além de estar correlacionados com os logaritmos do  $N_{OL}$ , os logaritmos do  $K_{La}$  composto e de um parâmetro do gás ( $Re_G$ ) apresentam correlação. Entretanto, somente a equação gerada utilizando o  $N_{OL}$  apresentou bons resultados, conforme pode ser visualizado na tabela 42.

**Tabela 42 - Equações de correlação para  $K_{La}$  – Grupo 10.**

n°	Equação	Erro Médio	Desvio Médio
		%	%
17	$K_{La} = 2,1 \cdot 10^{-8} (\rho_L/M)(g \mu_L \rho_L)^{(1/3)} (N_{OL})^{1,00}$	8,0	6,5
18	$K_{La} = 2,9 \cdot 10^{-249} (\rho_L/M)(g \mu_L \rho_L)^{(1/3)} (Re_G)^{85}$	186,4	200,2

**Fonte: Acervo pessoal.**

Para os ensaios que utilizaram substâncias 25% em massa como absorventes aquosos (grupo 11), foi identificada apenas a correlação do  $K_{La}$  com o  $N_{OL}$  igual a 1,0, cuja equação de correlação está presente na tabela 43.

**Tabela 43 - Equação de correlação para  $K_{La}$  – Grupo 11.**

n°	Equação	Erro Médio	Desvio Médio
		%	%
19	$K_{La} = 5,4 \cdot 10^{-5} (N_{OL})^{1,00}$	1,9	0,5

**Fonte: Acervo pessoal.**

Pela tabela 43, verifica-se que a equação 19 fornece excelentes estimativas para a obtenção do  $K_{La}$  na condição avaliada no grupo 11.

Analisando os dados do grupo 12, que corresponde ao ensaios iniciados com soluções absorventes de 50 em massa, não houve qualquer correlação significativa com o  $K_{La}$ . Contudo, isto ocorreu com o  $N_{OL}$  que é usado nos cálculo de determinação do  $K_{La}$  e, por isso, as possíveis correlações com ele foram avaliadas, expondo nas tabelas 44 e 45 os dados do nível de correlação e as equações de correlação de diferentes parâmetros para a obtenção de  $N_{OL}$ .

**Tabela 44 - Correlações significativas para  $K_{La}$  – Grupo 12.**

	$\log \mu_L$	$\log Re_L$	$\log A$	$\log (L/V)_m$
$\log N_{OL}$	0,7	-0,7	0,7	-0,7

**Fonte: Acervo pessoal.**

Como pode ser observado a partir da tabela 44, o  $N_{OL}$  demonstrou ter correlação logaritma com alguma significância com  $\mu_L$ ,  $Re_L$ ,  $A$ ,  $(L/V)_m$ .

**Tabela 45 - Equações de correlação para  $K_{La}$  – Grupo 12.**

n°	Equação	Erro Médio	Desvio Médio
		%	%
20	$N_{OL}=4,8 \cdot 10^{-1} (\mu_L)^{-1,46}$	68,8	57,8
21	$N_{OL}=1,7 \cdot 10^{-10} (Re_L)^{2,48}$	69,3	58,6
22	$N_{OL}=9,8 \cdot 10^3 (A)^{-1,52}$	56,9	28,8
23	$N_{OL}=1,2 \cdot 10^{-16} (L/V)_m^{8,24}$	69,6	57,6

**Fonte: Acervo pessoal.**

Pela tabela 45 fica evidente que nenhuma das equações de correlação foi satisfatória para estimar o  $N_{OL}$  nos ensaios que utilizaram substâncias 50% em massa como absorventes aquosos.

A análise de correlação para os dados obtidos nos ensaios representativos do grupo 13 (soluções absorventes 75% em massa) demonstrou apenas a relação do  $K_{La}$  com o  $N_{OL}$ , sendo a equação resultantes exposta na tabela 47.

**Tabela 46 - Equações de correlação para  $K_{La}$  – Grupo 13.**

n°	Equação	Erro Médio	Desvio Médio
		%	%
24	$K_{La} = 3,0 \cdot 10^{-5} (N_{OL})^{1,03}$	7,3	3,7

**Fonte: Acervo pessoal.**

Os dados presentes na tabela 46 deixam evidente que a equação de correlação avaliada apresentou bons resultados na determinação do  $K_{La}$  na condição estudada no grupo 13.

A partir dos dados apresentados, verifica-se que a maior parte das condições investigadas apresentou boas correlações entre os valores de  $K_{La}$  e de  $N_{OL}$ , ficando o expoente deste em uma faixa entre 0,77 e 1,09, enquanto que a constante que o multiplica tem um valor em torno de  $5,0 \cdot 10^{-5}$ .

Como foi visto as variáveis estudadas não interferiram com significância estatística na determinação do valor de  $K_{La}$ . Deve-se enfatizar que isto ocorra provavelmente pelo fato de a resistência no líquido não ser a única e nem a principal nas operações de absorção de solutos altamente solúveis nos absorventes.

### 5.2.10 Recuperação de etanol

Conforme o que já descrito no capítulo 4, nos ensaios em que o CO<sub>2</sub> foi saturado em etanol absoluto, a quantidade de etanol em cada Drechsel e conteúdo de absorvente tinham os seus pesos medidos no início e no final dos ensaios. Desta forma, foram determinadas a quantidade de etanol carregado pelo CO<sub>2</sub> e a quantidade de etanol absorvida pelo líquido absorvente, após a conclusão desses ensaios, conforme item 4.2.6. Com os ensaios que envolveram a saturação do CO<sub>2</sub> em soluções hidroalcolólicas 10°GL, além do controle dos pesos iniciais e finais das soluções presentes nos frascos Drechsels, foi necessário verificar as concentrações iniciais e finais nestes pela medição dos respectivos índices de refração, para determinar a quantidade de etanol que foi carregada, comparando com a quantidade absorvida até o final dos ensaios. Os dados obtidos em cada um dos ensaios estão presentes na tabela 47.

**Tabela 47 - Recuperação do etanol em cada ensaio realizado (em %).**

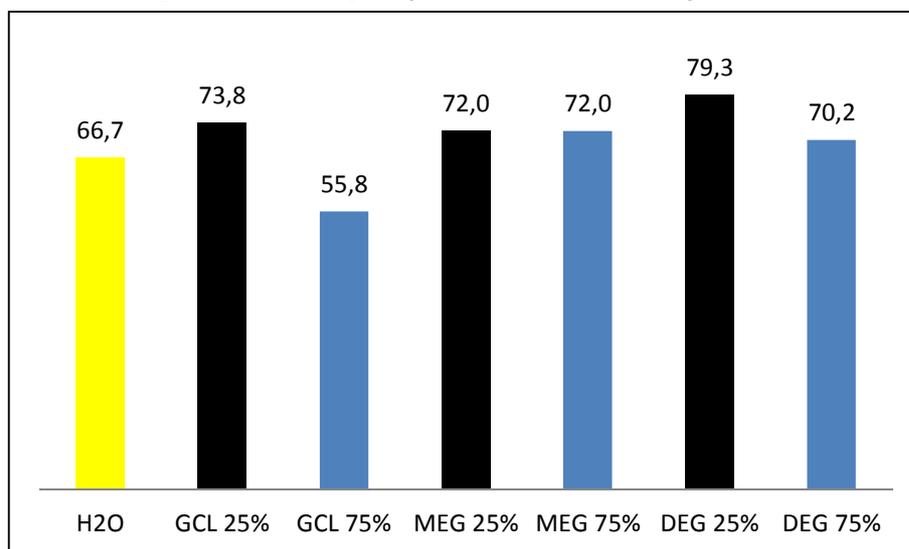
Experimento	REC % em massa						
G-V+L- 3	88,9	M-V-L-	72,0	D0V0L0	68,9	G0V0L0	57,5
G-V+L+ 3	85,5	M+V-L-	72,0	M+V-L+	68,7	G+V+L-	56,7
G+V-L+ 3	81,8	D+V+L+	71,6	HV-L+	68,4	G+V-L-	55,8
D-V-L-	79,3	HV+L-	70,5	HV-L-	66,7	HV+L- 3	54,9
G-V-L+	78,3	M-V-L+	70,3	HV+L- 10	66,7	M-V+L- 10	53,1
G-V-L+ 3	77,7	D+V-L-	70,2	M+V+L+	66,2	G+V+L+ 3	48,7
D-V-L+	77,7	D+V+L-	69,8	M+V+L-	65,7	G+V+L+	46,7
D+V-L+	75,6	M0V0L0	69,4	G+V-L+	65,4	G+V+L- 3	42,7
D-V+L-	74,8	G-V+L- 10	69,3	M-V+L+	63,9	HV-L+ 3	34,6
G-V+L+	74,0	D-V+L+	69,2	D-V+L- 10	63,1	G-V-L- 3	30,5
G-V-L-	73,8	HV+L+ 3	69,1	M-V+L-	62,3	G+V-L- 3	22,7
G-V+L-	73,3	HV+L+	69,0	HV0L0	61,6	HV-L- 3	16,2

**Fonte: Acervo pessoal.**

Primeiramente da tabela 47, enfatiza-se que os códigos com o número 10 à frente representam os ensaios nos quais o CO<sub>2</sub> foi saturado em solução 10°GL em etanol, enquanto outros têm o número 3 para separar os ensaios que foram realizados em um período de 3 horas, metade do tempo dos demais ensaios com 6 horas. Entre os maiores valores de recuperação de etanol estão alguns ensaios com o glicerol com duração de 3 horas, que atingiram patamares próximos de 90% de recuperação. O primeiro ensaio com 6 horas que

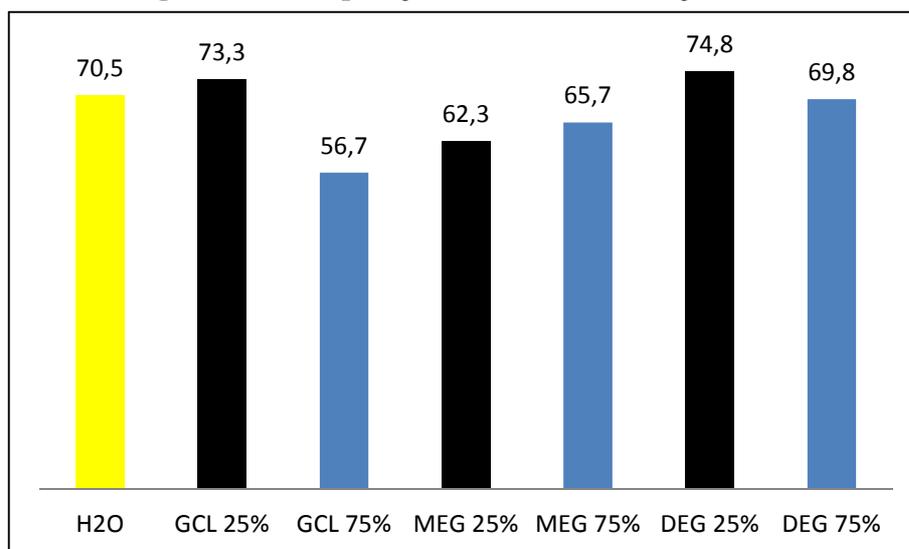
mais recuperou etanol foi o ensaio com DEG 25% na condição de menores vazões de gás e de líquido, que recuperou 79,3%. O melhor desempenho utilizando água como absorvente ficou atrás de 15 ensaios com as outras soluções absorventes testadas. De maneira similar à vista com o  $K_{L,a}$ , as soluções menos concentradas dos absorventes estudados tiveram os melhores resultados de recuperação do etanol, divergindo do esperado seguindo os critérios de Smallwood (1993), conforme foi discutido no item 5.1.1. As figuras 42, 43, 44 e 45 apresentam graficamente os resultados de recuperação de etanol das diferentes soluções absorventes nos ensaios com 6 horas de duração em cada condição de vazão de gás e de líquido avaliada.

**Figura 42 – Recuperação de etanol na condição V-L-.**



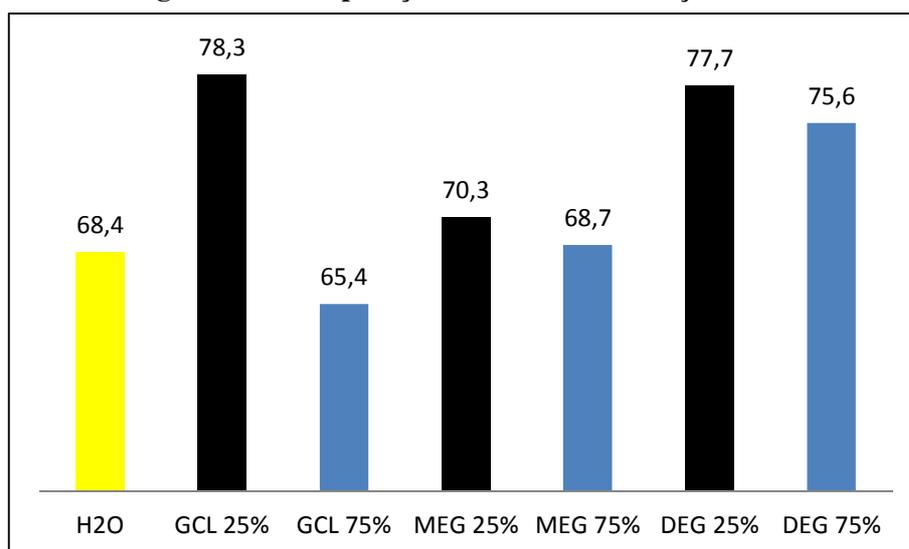
**Fonte: Acervo pessoal.**

Pela figura 42 observa-se que, com exceção da solução aquosa de glicerol 75% (GCL 75%), todos os absorventes avaliados obtiveram uma recuperação de etanol superior à água pura nos ensaios em que os patamares inferiores de vazão de gás e líquido foram praticados.

**Figura 43 - Recuperação de etanol na condição V+L-.**

Fonte: Acervo pessoal.

Nos ensaios presentes na figura 43, em que o patamar superior de vazão do gás utilizado juntamente com a vazão de recirculação do líquido em seu patamar inferior, apenas as soluções aquosas contendo 25% em massa de glicerol (GCL 25%) e de DEG mostraram resultados de recuperação de etanol superiores ao da água pura.

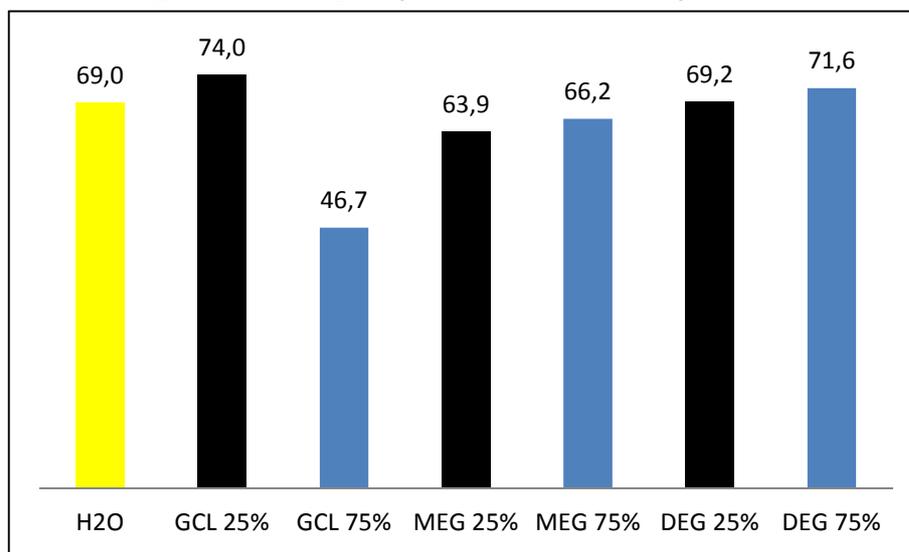
**Figura 44 - Recuperação de etanol na condição V-L+.**

Fonte: Acervo pessoal.

De maneira semelhante ao foi observado nos ensaios realizados sob as menores vazões de gás e de líquido de recirculação (figura 42), com exceção da solução aquosa de

GCL 75%, todos os absorventes utilizados obtiveram valores de recuperação de etanol superiores ao visto para água pura para a condição de patamares superior de vazão de gás e inferior de vazão de recirculação de líquido.

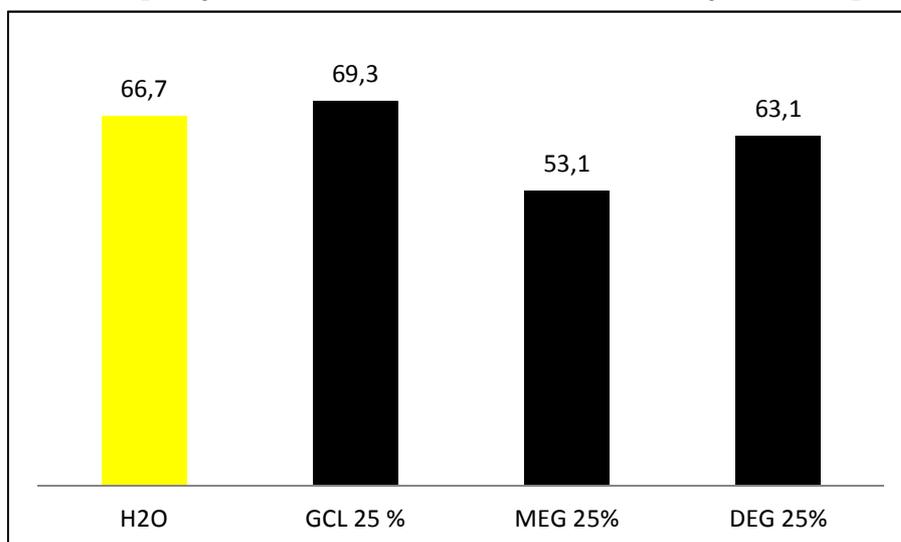
**Figura 45 - Recuperação de etanol na condição V+L+.**



**Fonte: Acervo pessoal.**

Pela figura 45, nota-se que apenas as soluções aquosas de GCL 25%, DEG 25% e DEG 75% alcançaram valores de recuperação de etanol superiores aos com água pura sob as maiores vazões de gás e de líquido de recirculação.

**Figura 46 - Recuperação de etanol com CO<sub>2</sub> saturado em soluções 10°GL para V+L-.**



**Fonte: Acervo pessoal.**

A partir dos resultados dos ensaios nos quais o CO<sub>2</sub> foi saturado em soluções aquosas de etanol com 10<sup>o</sup>GL na condição em que a maior vazão de gás e menor vazão de líquido de recirculação foram utilizadas (figura 46), apenas a solução aquosa de GCL 25% apresentou a recuperação de etanol superior à da água.

Seguindo o que foi feito para o K<sub>La</sub>, os resultados do planejamento estatístico foram avaliados por meio de DOE utilizando o software Statistica 7 e, portanto, a seguir serão avaliadas a existência e a forma que as variáveis influenciaram na recuperação do etanol no decorrer dos ensaios. Todos os resultados foram avaliados para um nível de significância estatística de 90% ( $\alpha = 0,10$ ).

Os valores de recuperação de etanol do bloco água são apresentados na tabela 48.

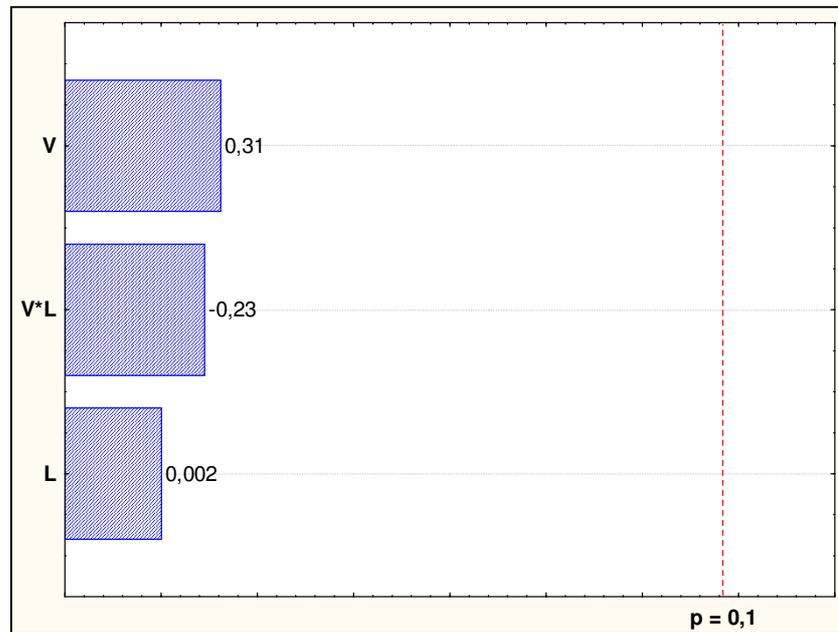
**Tabela 48 - Valores de Recuperação do etanol – Bloco Água.**

<b>Condição</b>	<b>V</b> <b>kg / h</b>	<b>L</b> <b>kg / h</b>	<b>REC</b> <b>%</b>
HV-L-	0,4	20	66,7
HV+L-	0,6	20	70,5
HV-L+	0,4	40	68,4
HV+L+	0,6	40	69,0
1. HV0L0	0,5	30	53,6
2. HV0L0	0,5	30	64,5
3. HV0L0	0,5	30	66,8

**Fonte: Acervo Pessoal**

Dentre as condições expostas na tabela 48, a maior recuperação de etanol foi de 70,5% (HV+L-), enquanto a menor foi vista na primeira condição de repetição dos pontos médios, 53,6%, com a ressalva que os outros dois ensaios de replicação forneceram próximos entre eles e superiores. Comparando diretamente as condições em que houve apenas o aumento da vazão de vapor, observa-se que este foi acompanhado de um aumento da recuperação entre as condições HV-L- (66,7%) e HV+L- (70,5%) e entre as condições HV-L+ (68,4%) e HV+L+ (70,5%). Contudo, segundo a análise de DOE realizada, nem a vazões de vapor (V) e de líquido de recirculação (L), e nem a interação conjunta entre elas influenciou a recuperação do etanol com significância estatística, conforme pode ser visto na figura 47.

Figura 47 - Diagrama de Pareto – Bloco Água.



Fonte: Acervo pessoal.

Para o bloco MEG, os valores de recuperação do etanol estão expostos na tabela 49.

Tabela 49 - Valores de Recuperação do etanol – Bloco MEG.

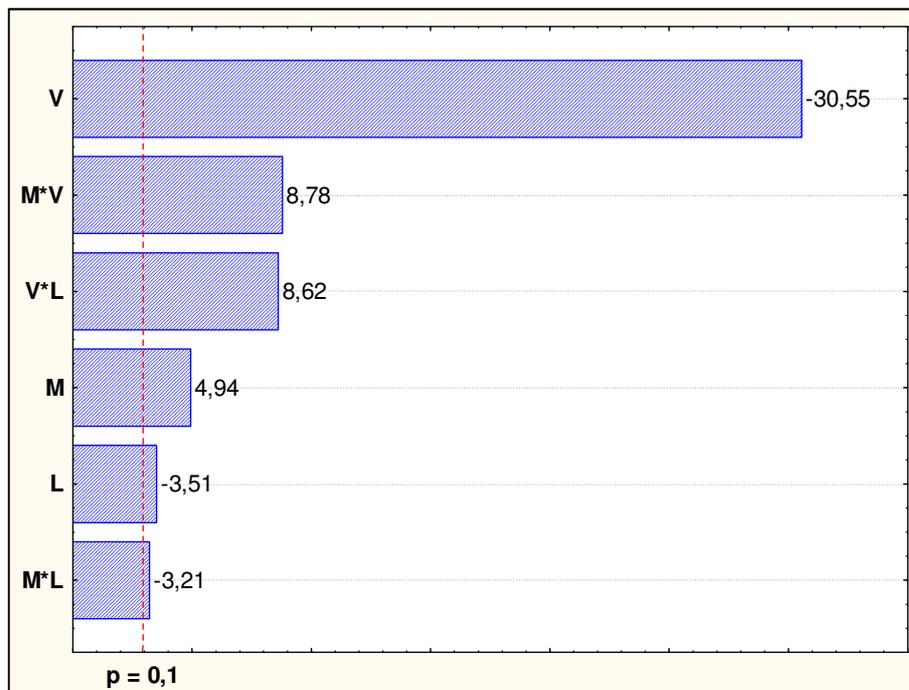
Condição	M % (g/g)	V kg / h	L kg / h	REC %
M-V-L-	25,0	0,4	20,0	72,0
M+V-L-	75,0	0,4	20,0	72,0
M-V+L-	25,0	0,6	20,0	62,3
M+V+L-	75,0	0,6	20,0	65,7
M-V-L+	25,0	0,4	40,0	70,3
M+V-L+	75,0	0,4	40,0	68,7
M-V+L+	25,0	0,6	40,0	63,9
M+V+L+	75,0	0,6	40,0	66,2
1. M0V0L0	50,0	0,5	30,0	69,3
2. M0V0L0	50,0	0,5	30,0	69,1
3. M0V0L0	50,0	0,5	30,0	69,7

Fonte: Acervo Pessoal

Na tabela 49 pode ser observado que o maior e o menor valor de recuperação do etanol foram de 72,0% (M-V-L- e M+V-L+) e de 62,3% (M-V+L-). Também é importante enfatizar, que as recuperações observadas para os 3 pontos médios foram muito próximas,

demonstrando boa reprodutibilidade dos ensaios. Os resultados das influências das diferentes variáveis avaliadas seguem presentes na figura 48.

**Figura 48 - Diagrama de Pareto – Bloco MEG.**



**Fonte: Acervo pessoal.**

Pelo diagrama de Pareto do bloco MEG (figura 48), verifica-se que todas as variáveis individuais e suas respectivas interações influenciam na recuperação do etanol em diferentes graus nas condições impostas neste bloco. A maior influência foi de V, sendo esta negativa. A princípio este resultado parece inconsistente, entretanto deve-se ressaltar que o aumento da vazão do gás elevada o arraste do etanol dos frascos, que seguirá para a coluna de Vigreux, que não apresenta alteração significativa de sua superfície de contato entre fases com esse aumento de V, permitindo que uma quantidade maior soluto deixe o sistema sem ser absorvido, o que proporciona menores valores de recuperação. As interações entre a concentração em massa do absorvente aquoso proposto (M) com V e de L com V, interferem positivamente na recuperação do etanol, pois, possivelmente o aumento de M provoca o aumento da solubilização do etanol no absorvente, enquanto que a elevação de L torna as condições mais turbulentas, além de possibilitar que a mistura gasosa esteja exposta a uma maior superfície de contato com o líquido, removendo mais soluto a partir da mistura gasosa.

A figura 48 ainda mostra que tanto um aumento do valor de L isolado, como a interação M\*L reduz o valor de recuperação do etanol. Da mesma forma que foi destacada

anteriormente, a elevação de L pode expor uma maior superfície de contato entre do líquido com o vapor. Considerando que este vapor entra saturado ao longo da coluna, a presença do soluto no gás é reduzida gradualmente até o topo da coluna, ponto em o líquido é inserido. Como foi observado nos ensaios testes (item 5.2.2), conforme a concentração do soluto aumenta no absorvente, se o gás não estiver saturado com ele, em determinado momento o gás pode passar a remover parte do soluto já absorvido. Desta forma, acredita-se que conforme o líquido torna-se mais concentrado, uma maior exposição superficial dele, possa permitir que nas regiões mais próximas do topo da coluna o gás insaturado remova parte do etanol já presente no líquido e, por isso, L influencia negativamente a recuperação do etanol no bloco estudado. Outra possibilidade para este tipo de influência da vazão de líquido recirculante é baseada no fato da coluna de Vigreux ter uma superfície interna ondulada, sendo possível que o aumento da vazão do líquido tenha conduza a uma formação excessiva de ondulações, causando “saltos” de parte do líquido que desfavorecem absorção do etanol, impactando em uma diminuição da recuperação dele.

A tabela 50 apresenta os valores de recuperação do etanol encontrados para diferentes condições de concentração e vazões de vapor e líquido, utilizando soluções aquosas de DEG como líquido absorvente.

**Tabela 50 - Valores de Recuperação do etanol – Bloco DEG.**

Condição	D	V	L	REC
	% (g/g)	kg / h	kg / h	%
D-V-L-	25,0	0,4	20,0	79,3
D+V-L-	75,0	0,4	20,0	70,2
D-V+L-	25,0	0,6	20,0	74,8
D+V+L-	75,0	0,6	20,0	69,8
D-V-L+	25,0	0,4	40,0	77,7
D+V-L+	75,0	0,4	40,0	75,6
D-V+L+	25,0	0,6	40,0	69,2
D+V+L+	75,0	0,6	40,0	71,6
1. D0V0L0	50,0	0,5	30,0	71,4
2. D0V0L0	50,0	0,5	30,0	70,9
3. D0V0L0	50,0	0,5	30,0	64,5

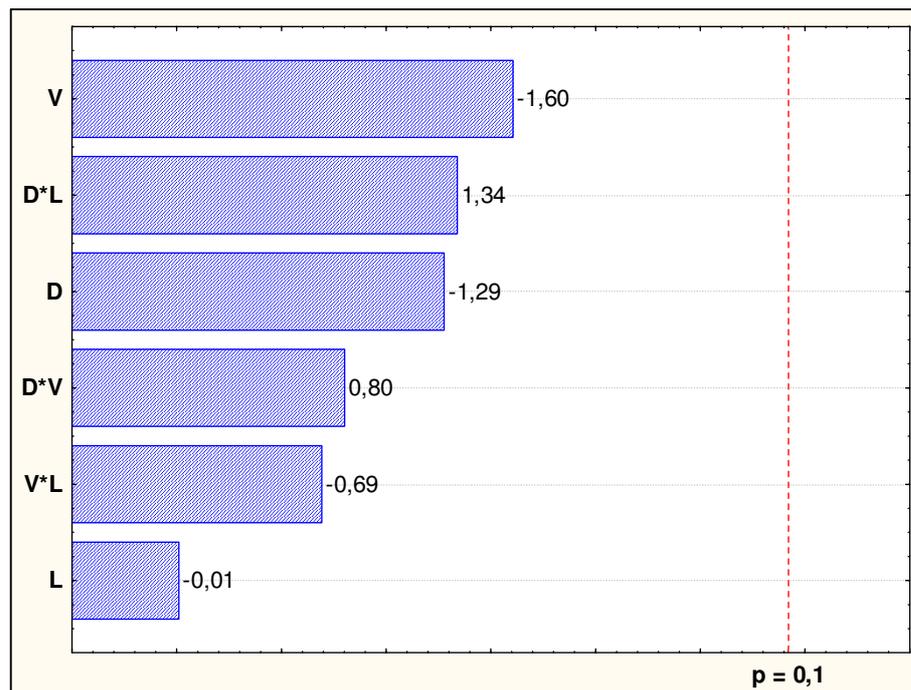
**Fonte: Acervo pessoal.**

O maior valor de recuperação de etanol para os ensaios de 6 horas foi de 79,3% obtido na condição D-V-L-. No bloco DEG, a menor recuperação observada foi no terceiro de

repetição das condições médias (64,5%), valor inferior àqueles vistos nos dois primeiros ensaios de replicação (~71,0%).

Pela figura 49, pode ser constatado que nenhuma das variáveis estudadas interferiu com significância estatística nos valores de recuperação de etanol obtidos para os ensaios do bloco do DEG, segundo a análise de DOE realizada.

**Figura 49 - Diagrama de Pareto – Bloco DEG.**



Fonte: Acervo pessoal.

Os valores de recuperação de etanol nas condições avaliadas no bloco Glicerol estão presentes na tabela 51.

**Tabela 51 - Valores de Recuperação do etanol – Bloco Glicerol.**

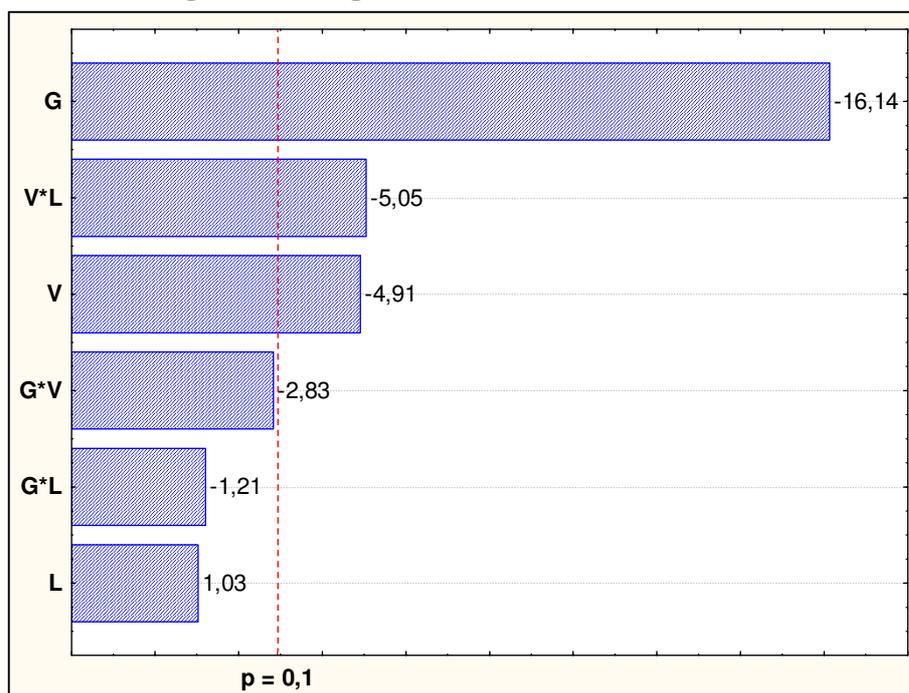
Condição	G	V	L	REC
	% (g/g)	kg / h	kg / h	%
G-V-L-	25,0	0,4	20,0	73,8
G+V-L-	75,0	0,4	20,0	55,8
G-V+L-	25,0	0,6	20,0	73,3
G+V+L-	75,0	0,6	20,0	56,7
G-V-L+	25,0	0,4	40,0	78,3
G+V-L+	75,0	0,4	40,0	65,4
G-V+L+	25,0	0,6	40,0	74,0
G+V+L+	75,0	0,6	40,0	46,7
1. G0V0L0	50,0	0,5	30,0	59,3
2. G0V0L0	50,0	0,5	30,0	56,9
3. G0V0L0	50,0	0,5	30,0	56,2

**Fonte: Acervo pessoal.**

Pela tabela 51, os maiores valores de recuperação de etanol no bloco glicerol foram nos ensaios contendo 25% (G-) em massa no absorvente, conforme foi observado por Liu *et al.* (2009). Destacando os três primeiros em ordem decrescente, têm-se: 78,3% (G-V-L+), 74,0% (G-V+L+) e 73,8% (G-V-L-). Já para os ensaios contendo 75% (G+) de glicerol em massa, a condição G+V+L+ apresentou a menor recuperação de todos os ensaios com 6 horas de duração (46,7%).

A figura 50 apresenta a significância estatística de cada uma das variáveis avaliadas na recuperação do etanol no bloco Glicerol.

Figura 50 - Diagrama de Pareto – Bloco Glicerol.



Fonte: Acervo pessoal.

A figura 50 demonstra que a concentração (G) tem uma relação negativa com a recuperação do etanol. O glicerol é substância viscosa e o aumento demasiado da viscosidade do absorvente é indesejado em operações de absorção. Os outros dois fatores que tiveram influência no REC foram V isolado e a interação V\*L, apresentando interferências negativas. A elevação de V leva a um maior arraste de etanol e se este não for proporcionalmente absorvido na coluna de absorção, isto acarretará em menores valores de recuperação do etanol.

Analogamente ao que foi realizado no tratamento dos dados dos  $K_{LAs}$ , investigou-se a existência de correlações dos logaritmos da quantidade de etanol recuperado nos ensaios com os logaritmos de propriedades físicas, adimensionais e relações, a fim de gerar equações de correlação exponenciais. Assim, foram obtidas matrizes de correlação para os mesmos agrupamentos destacados no item 5.2.8 (13 grupos), geradas equações para os termos que demonstrassem um grau relevante de correlação ( $n^{\circ}$  de correlação  $\geq 7,0$ ) por meio de regressão linear e realizadas testes para definir os erros e desvios médios absolutos das equações.

Primeiramente, verificou-se se havia alguma correlação para os grupos 1 (todos os ensaios), 2 (todos ensaios, com exceção dos com  $CO_2$  saturado em  $10^{\circ}GL$ ) e 3 (ensaios de 6 horas com o  $CO_2$  saturado em etanol puro), não sendo identificada nenhuma correlação

significativa. O grupo 4, ensaios realizados em 3 horas, indicou haver correlação relevante entre os logaritmos da recuperação de etanol e da concentração final de cada ensaio, conforme é apresentado na tabela 52.

**Tabela 52 - Correlações significativas para REC – Grupo 4.**

	$\log C_f$
$\log REC$	0,8

**Fonte: Acervo pessoal.**

A equação de correlação resultante segue presente na tabela 53, juntamente com os seus respectivos erro e desvios médios. Ela apresentou erros e desvios médios aceitáveis, podendo ser uma alternativa para estimar rapidamente o nível de recuperação atingido no decorrer de um ensaio sem a necessidade de interrompê-lo para mensurar as massas das substâncias envolvidas, providenciando apenas uma análise de concentração.

**Tabela 53 - Equações de correlação para REC – Grupo 4.**

n°	Equação	Erro Médio %	Desvio Médio %
25	$REC = 1,4.(C_f)^{1,52}$	27,2	14,7

**Fonte: Acervo pessoal.**

O nível correlação encontrada para os ensaios com CO<sub>2</sub> saturado em 10°GL (grupo 5) segue expresso na tabela 54.

**Tabela 54 - Correlações significativas para REC – Grupo 5.**

	$\log N_{OL}$	$\log We_L$	$\log \sigma_c/\sigma_L$
$\log REC$	-0,7	-0,7	-0,7

**Fonte: Acervo pessoal.**

Como pode ser visto na tabela 55, foram encontradas correlações com alguma significância com  $N_{OL}$ ,  $We_L$  e  $\sigma_c/\sigma_L$ , estando as suas respectivas equações indicadas nesta tabela.

**Tabela 55 - Equações de correlação para REC – Grupo 5.**

n°	Equação	Erro Médio	Desvio Médio
		%	%
26	$REC = 43,5.(N_{OL})^{-0,11}$	7,3	1,9
27	$REC = 1,8. 10^5 (We_L)^{-0,98}$	5,7	4,1
28	$REC = 70.(\sigma_c/\sigma_L)^{-1,00}$	6,1	3,5

**Fonte: Acervo pessoal.**

As equações de correlação de 26 à 28, presentes na tabela 55, apresentaram bons resultados para estimar a recuperação de etanol, apresentando baixos erros e desvios médios. É importante apontar que as equações 27 e 28, o inverso da tensão superficial do líquido aparece elevado à -1,0 e, portanto, é proporcional à recuperação de etanol, sendo uma forma simples de avaliar o impacto de diferentes líquidos absorventes para ensaios em que o CO<sub>2</sub> foi saturado em soluções 10°GL.

Os ensaios que utilizaram soluções aquosas de MEG como absorventes (grupo 6) demonstraram que a recuperação de etanol é influenciada pelo número de Reynolds do gás (Re<sub>G</sub>) e a relação L/V molar e kmols/h, o que pode ser visualizado na tabela 56.

**Tabela 56 - Correlações significativas para REC – Grupo 6.**

	log Re <sub>G</sub>	log (L/V) <sub>m</sub>
log REC	-0,9	-0,9

**Fonte: Acervo pessoal.**

Pela tabela 57 pode ser observado que, tanto a equação em termo de Re<sub>G</sub> como a equação dependente de L/V molar, forneceram boas estimativas da recuperação do etanol para os ensaios do grupo 6. Enfatiza-se esse dois termos dependem das condições do gás, o que está de acordo com o que foi visto na análise estatística do bloco MEG, no qual a vazão do gás (V) foi destacada como a principal variável de influência na recuperação do etanol.

**Tabela 57 - Equações de correlação para REC – Grupo 6.**

n°	Equação	Erro Médio	Desvio Médio
		%	%
29	$REC = 300.(Re_G)^{-0,23}$	2,3	0,3
30	$REC = 25.(L/V)_m^{-0,23}$	2,6	0,6

Fonte: Acervo pessoal.

Para os ensaios com DEG (grupo 7) não foi encontrado qualquer termo que apresentasse correlação com a recuperação de etanol. Contudo, para o grupo 8 (ensaios com glicerol) os termos  $\mu_L$ ,  $Sc_L$ ,  $Sc_G$  e  $\sigma_c/\sigma_L$  demonstram ter correlação significativa (tabela 58), possibilitando a obtenção das equações presentes na tabela 59.

**Tabela 58 - Correlações significativas para REC – Grupo 8.**

	$\log \mu_L$	$\log Sc_L$	$\log Sc_G$	$\log \sigma_c/\sigma_L$
$\log REC$	-0,8	-0,7	0,7	-0,8

Fonte: Acervo pessoal.

**Tabela 59 - Equações de correlação para REC – Grupo 8.**

n°	Equação	Erro Médio	Desvio Médio
		%	%
31	$REC = 60.(\mu_L)^{-0,10}$	10,3	6,4
32	$REC = 80.(Sc_L)^{-0,04}(Sc_G)^{2,87}$	8,6	5,7
33	$REC = 58.(Sc_G)^{2,65}(\sigma_c/\sigma_L)^{-3,49}$	35,8	7,4
34	$REC = 43.(Sc_L)^{0,04}(Sc_G)^{2,46}(\sigma_c/\sigma_L)^{-6,56}$	8,7	6,1

Fonte: Acervo pessoal.

Com exceção da equação de correlação 33, que apresentou resultados apenas razoáveis, as demais equações apresentadas na tabela 59 são boas estimativas para a recuperação do etanol que pode ser atingida, avaliando as propriedades do gás e do líquido participantes.

Como pode ser visto na tabela 60, os termos  $Sc_G$  e  $C_f$  demonstraram ser correlacionáveis com recuperação de etanol para os ensaios com água com duração de 6 horas (grupo 9).

**Tabela 60 - Correlações significativas para REC – Grupo 9.**

	$\log Sc_G$	$\log C_f$
$\log REC$	0,7	0,9

**Fonte: Acervo pessoal.**

A tabela 61 contém 2 equações de correlação avaliadas para os termos presentes na tabela 60.

**Tabela 61 - Equações de correlação para REC – Grupo 9.**

n°	Equação	Erro Médio	Desvio Médio
		%	%
<b>35</b>	$REC = 68.(Sc_G)^{-0,02}$	6,0	6,1
<b>36</b>	$REC = 26.(C_f)^{0,30}$	2,4	1,7

**Fonte: Acervo pessoal.**

As equações 35 e 36 presentes na tabela 61 demonstram ser boas alternativas para estimar a recuperação de etanol. A equação 35 pode ser usada para se ter uma ideia do patamar de recuperação a ser atingido no final de 6 horas de ensaio, enquanto a equação 36 pode ser situar o nível de recuperação atingido no decorrer de um ensaio.

Não foram identificados termos correlacionáveis com significância para o grupo 10, no qual eram comparados os dados dos ensaios saturados com etanol puro e em solução 10°GL. Entretanto os grupos 11, 12 e 13, respectivamente ensaios com 25, 50 e 75% em massa da substância absorvente apresentaram termos com correlação significativa com a recuperação de etanol. A tabela 62 apresenta termos com correlação significativa para o grupo 11, enquanto a tabela 63 três diferentes equações para eles.

**Tabela 62 - Correlações significativas para REC – Grupo 11.**

	<b>log Sc<sub>L</sub></b>	<b>log Sc<sub>G</sub></b>
<b>log REC</b>	0,7	0,8

**Fonte: Acervo pessoal.**

**Tabela 63 - Equações de correlação para REC – Grupo 11.**

<b>n°</b>	<b>Equação</b>	<b>Erro Médio</b>	<b>Desvio Médio</b>
		<b>%</b>	<b>%</b>
<b>37</b>	$REC = 4.(Sc_L)^{0,25}$	<b>4,7</b>	<b>1,7</b>
<b>38</b>	$REC = 50.(Sc_G)^{2,74}$	<b>4,2</b>	<b>1,7</b>
<b>39</b>	$REC = 60.(Sc_L)^{-0,02}(Sc_G)^{2,91}$	4,2	1,8

**Fonte: Acervo pessoal.**

Pela tabela 63, verifica-se que as equações resultaram em boas previsões para a recuperação de etanol a partir de propriedades físicas do gás e dos líquidos absorventes envolvidos.

O grupo 12 expõem os termos correlacionáveis identificados na tabela 64.

**Tabela 64 - Correlações significativas para REC – Grupo 12.**

	<b>log Sc<sub>G</sub></b>	<b>log Re<sub>G</sub></b>	<b>log We<sub>L</sub></b>	<b>log <math>\sigma_c/\sigma_L</math></b>
<b>log REC</b>	0,7	-0,7	0,8	0,7

**Fonte: Acervo pessoal.**

Os termos presentes na tabela 64, relacionam propriedades físicas do gás e características de escoamento do gás ( $Re_G$ ) e do líquido ( $We_L$ ). As equações de correlação encontradas são apresentadas na tabela 65.

**Tabela 65 - Equações de correlação para REC – Grupo 12.**

n°	Equação	Erro Médio	Desvio Médio
		%	%
40	$REC = 1,5 \cdot 10^{-1} (We_L)^{0,68}$	2,7	1,4
41	$REC = 54 \cdot (\sigma_c/\sigma_L)^{0,87}$	2,7	1,3
42	$REC = 47 \cdot (Sc_G)^{2,98}$	5,8	3,1
43	$REC = 1,2 \cdot 10^{10} (Re_G)^{-2,98}$	5,8	3,1
44	$REC = 1,3 \cdot 10^{-1} (Re_G)^{0,02} (We_L)^{0,68}$	2,7	1,4

**Fonte: Acervo pessoal.**

Todas as equações presentes na tabela 65 mostraram ser adequadas para a previsão da recuperação do etanol nos ensaios do grupo 12, algumas avaliando apenas propriedades físicas do gás e do líquido e outras levando em conta também características de escoamento.

No grupo de ensaios com soluções aquosas com 75% de absorvente em massa (grupo 13) foi identificado que apenas  $Sc_L$  e  $\sigma_c/\sigma_L$  têm correlação significativa com a recuperação de etanol, como pode ser visto na tabela 66.

**Tabela 66 - Correlações significativas para REC – Grupo 13.**

	$\log Sc_L$	$\log \sigma_c/\sigma_L$
$\log REC$	-0,8	0,8

**Fonte: Acervo pessoal.**

Na tabela 67 são apresentadas as duas equações para prever a recuperação de etanol a partir dos termos correlacionáveis identificados nos ensaios do grupo 13.

**Tabela 67 - Equações de correlação para REC – Grupo 13.**

n°	Equação	Erro Médio	Desvio Médio
		%	%
45	$REC = 160 \cdot (Sc_L)^{-0,06}$	6,3	4,7
46	$REC = 51 \cdot (\sigma_c/\sigma_L)^{0,88}$	5,0	4,3

**Fonte: Acervo pessoal.**

As equações de correlação 45 e 46 (tabela 67) apresentaram bons resultados para a previsão da recuperação do etanol nos ensaios do grupo 13.

As equações de correlação podem ser muito úteis, para a obtenção de estimativas de valores, mas é importante que elas sejam aplicadas respeitando os seus limites ambientais, operacionais e estatísticos, a fim de que valores coerentes sejam fornecidos.

## 6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

O trabalho permitiu uma maior compreensão do fenômeno da absorção, tanto teoricamente, como pela prática experimental desenvolvida ao longo de mais de 60 experimentos realizados entre testes e ensaios oficiais.

O aparato experimental, para a realização dos ensaios e das análises, juntamente com os procedimentos adotados tornou possível obter importantes resultados de absorção de vapor de etanol carregado por gás carbônico, possibilitando a comparação de diferentes absorventes e se mostrando uma metodologia conveniente para tal.

A partir das curvas de concentração de soluto no absorvente com o tempo, cujos gráficos foram expostos no capítulo 5, foi possível concluir que os melhores resultados para a absorção de etanol foram obtidos usando o DEG e o glicerol 25% nos experimentos em que o CO<sub>2</sub> foi saturado em etanol puro. Contudo, apesar de as outras substâncias avaliadas terem apresentado níveis de absorção menores, elas tiveram um comportamento semelhante ao da água e, por isso, podem ser substituídas dela, possibilitando que nos processos de destilarias de usinas brasileiras a solução absorvente siga com uma menor presença de água para a etapa de destilação, proporcionando a recuperação do etanol e do líquido absorvente com um menor gasto energético, já que, estas substâncias passam a ter uma maior diferença entre os seus pontos de ebulição, sem a formação de azeótropo. Para tal condição, o glicerol e o DEG 75% merecem destaque. Nos ensaios em que o CO<sub>2</sub> foi saturado em soluções com 10°GL de etanol, o glicerol 25% apresentou os melhores resultados de absorção do etanol, embora MEG e DEG 25% tiveram resultados semelhantes e levemente superiores aos obtidos com água pura. Desta forma, de uma maneira geral, a solução aquosa com 25% em massa de glicerol apresentou os melhores resultados na recuperação do etanol ao longo do tempo. Esses resultados demonstraram que os critérios indicados em Smallwood (1993) em termos de  $\gamma^{\infty}$  não são suficientes para definir o melhor absorvente a ser utilizado na recuperação do etanol, principalmente em operações que esse material for concentrado devido à recirculação dele. Pelos resultados obtidos, observa-se que o aumento da viscosidade dos absorventes utilizados desfavorece a absorção do soluto.

Pelos resultados apresentados, pode-se inferir que há uma maior resistência à transferência de massa no gás para as substâncias avaliadas, já que no geral, o aumento da vazão do gás foi acompanhado de uma maior absorção de etanol sob a mesma vazão de

## Capítulo 6 – Considerações finais

líquido, enquanto que mudanças da vazão do líquido sob a mesma vazão gasosa não resultaram em alterações significativas do etanol absorvido.

Dentre os valores de  $K_{La}$  calculados, a condição M-V+L- apresentou os melhores resultados para os ensaios com 6 horas de duração tanto com o  $CO_2$  saturado em etanol absoluto como quando o gás foi saturado em solução 10°GL em etanol. Segundo as análises via DOE, com exceção dos ensaios com DEG e água, as variáveis estudadas não interferiram com significância estatística na determinação do valor de  $K_{La}$ . Contudo, a avaliação de diferentes grupos de ensaios permitiu a obtenção e avaliação de 24 equações de correlação que resultaram em bons resultados na previsão do  $K_{La}$  a partir do  $N_{OL}$ , ficando o expoente deste em uma faixa entre 0,77 e 1,09, enquanto que a constante que o multiplica tem um valor em torno de  $5,0 \cdot 10^{-5}$ . Ressalta-se que os valores de  $K_{La}$  terão maior acurácia se os dados de concentrações de equilíbrio forem mais precisos.

Em termos de recuperação de etanol, O primeiro ensaio com 6 horas de duração que mais recuperou etanol foi o ensaio com DEG 25% na condição de menores vazões de gás e de líquido, que recuperou 79,3%. No geral, as soluções absorventes avaliadas demonstraram uma maior recuperação de etanol que a água pura, já que há 15 ensaios com melhores resultados de recuperação à frente da condição de melhor desempenho usando ela. Inversamente ao que foi visto com o  $K_{La}$ , as análises via DOE apontaram que as variáveis estudadas não interferem com significância estatística no valor da recuperação de etanol, exceto para MEG e glicerol. Entretanto, isto não impediu que fossem obtidas 22 correlações para diferentes contextos analisados.

Uma boa reprodutibilidade dos ensaios foi observada no decorrer das três repetições de ensaios feitas para cada uma das substâncias usadas para formar os absorventes aquosos.

Se o gás não estiver completamente saturado com etanol, existe a possibilidade de a operação de absorção ser interrompida e seguida de *stripping*, conforme o gradiente de concentração do etanol no líquido diminui.

A refratometria permitiu o acompanhamento da evolução da concentração de etanol no absorvente em cada ensaio, sendo um método simples, rápido e barato. Contudo, para absorventes aquosos, se houver um carregamento significativo da água presente neles pelo gás, a análise por meio do índice de refração pode ser tornar mais difícil e demorada, por se tratarem de sistemas ternários, nos quais 2 substâncias (etanol e água) variam em quantidade no sistema, sendo recomendado em tais casos a utilização de métodos de análise mais sofisticados.

## **7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS**

A partir do trabalho realizado, verificou-se a possibilidade de desenvolvimento de outros trabalhos, dentre os quais:

- a) a continuidade deste trabalho, avaliando outros solventes para recuperar o etanol carregado por gás carbônico, além dos já avaliados;
- b) investigação da saturação do CO<sub>2</sub> por “stripping” em soluções;
- c) avaliação do comportamento de leveduras sob a injeção de CO<sub>2</sub> para remoção de etanol por stripping;
- d) estudo de recuperação de absorventes e etanol na destilação;
- e) integração dos processos de fermentação, absorção e destilação.

## REFERÊNCIAS

- AROONWILAS, A.; VEAWAB, A. Characterization and comparison of the CO<sub>2</sub> absorption performance into single and blended alkanolamines in a packed column. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 43, p. 2228-2237, 4 mar. 2004.
- CHEMICAL ENGINEERING AND MATERIALS RESEARCH INFORMATION CENTER (CHERIC). **Korea Physical Properties Data Bank (KDB)**. Disponível em: <<http://www.cheric.org/research/kdb/hcprop/cmprch.php>>. Acesso em: 12 nov. 2013.
- CENTRO DE TECNOLOGIA CANAVIEIRA (CTC). **Etanol 2G**. Disponível em: <<http://www.ctcanavieira.com.br/etanol2G.html>>. Acesso em: 02 fev. 2015.
- CHEN, G. K. Packed towers. In: MCKETTA, J. J. Unit operations handbook. New York: Marcel Dekker, Inc., 1993, p. 229-257.
- CHILTON, T. H.; COLBURN, A. P. Mass transfer (absorption) coefficients: prediction from data on heat transfer and fluid friction. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 26, p. 1183-1187, nov. 1934.
- CHILTON, T. H.; COLBURN, A. P. Distillation and absorption in packed columns: convenient design and correlation method. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 27, p. 255-260, mar. 1935.
- CREMASCO, M. A. Transferência de massa entre fases. In: \_\_\_\_ . **Fundamentos de transferência de massa**. 2.ed. Campinas: Editora Unicamp, 2002, p. 625-690.
- DUPAS, M. A. **Pesquisando e normalizando**: noções básicas e recomendações úteis para a elaboração de trabalhos científicos. São Carlos: EdUFSCar, 2011. 89 p. (Série Apontamentos).
- DURRANS, T. H. **Solvents**. 8. ed. London: Chapman and Hall LTD, 1971, 267 p.
- ESPERANÇA, M. N. **Avaliação das transferências de calor e massa na recuperação de etanol por arraste por CO<sub>2</sub>**. 2011. 72 p. Trabalho de conclusão de curso (Graduação) - Departamento de Engenharia Química, UFSCar, São Carlos, Brasil, 2011.
- GEANKOPLIS, J. C. Stage and continuous gas-liquid separation processes. In: \_\_\_\_ . **Transport processes and separation process principles**. 4. ed. New Jersey: Prentice Hall, 2003, p. 625-695.
- GREENKORN, R. A.; KESSLER, D. P. Design equations for mass transfer. In: \_\_\_\_ . **Transfer operations**. 1a. ed. New York, USA: McGraw-Hill, 1972, p. 467-500.
- GRUNIG, J. *et al.* Mass transfer characteristics of liquid films flowing down a vertical wire in a counter current gas flow. **Chemical Engineering Science**. v. 69, p. 329-339, out. 2011.
- HASHI, M. **Ethanol recovery from carbon dioxide stripped ethanol-water vapor mixture using adsorption**. 2010. 143 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) –

Departamento de Engenharia Biológica e Química. Universidade de Ottawa, Ottawa, Canada, 2010. Disponível em: <<https://www.ruor.uottawa.ca/handle/10393/28549>>. Acesso em: 11 dez. 2014.

JOHANSEN, D. *et al.* Mass transfer in wetted-wall columns: correlations at high Reynolds numbers. **Chemical Engineering Science**, v. 53, p. 495-503, ago. 1998.

KOCH-GLITSCH. Intalox packed tower systems: plastic packed tower internals. United States of America, 24 p. Disponível em: <<http://www.koch-glitsch.com/Document%20Library/KGPTIG.pdf>>. Acesso em: 11 out. 2013.

LEE, J. D. Os elementos do grupo 14. In: \_\_\_\_ . **Química inorgânica: não tão concisa**. 5. ed. São Paulo, Brasil: Edgard Blucher, São Paulo, 2003, p. 202-235.

LIN, C. C.; HSU, L. J. Removal of methanol and 1-butanol from binary mixtures by absorption in rotating packed bed with blade packings. **Chemical Engineering Journal**, v. 168, p. 190-200, dez. 2010.

LIU, H. S. *et al.* Absorption of ethanol into water and glycerol/water solution in a rotating packed bed. **Journal of the Taiwan Chemical Engineers**, v. 40, p. 418-423, nov. 2009.

MACROWIAK, J. Model for the prediction of liquid phase mass transfer of random packed columns for gas-liquid systems. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 89, p. 1308-1320, 2011.

MADDOX, R. N.; ERBAR, J. H. Absorption. In: MCKETTA, J. J. Unit operations handbook. New York: Marcel Dekker, Inc., 1993, p. 32-100.

MHIRI *et al.* Intensification of G/L absorption in microstructured falling film application to the treatment of chlorinated VOC's: part III: influence of gas thickness channel on mass transfer. **Chemical Engineering Science**, v. 66. p. 5989-6001, ago. 2011.

OLANDER, D. R.; REDDY, L. B. The effect of concentration driving force on liquid-liquid mass transfer. **Chemical Engineering Science**, v. 19, p. 67-73, jun. 1964.

PERRY, R. H.; GREEN, D. W. Equipment for distillation, gas absorption, phase dispersion, and phase separation. In: \_\_\_\_ . **Perry's chemical engineers' handbook**. 8. ed. New York: McGraw-Hill, 2008, p. 1-129.

REICHERT ANALYTICAL INSTRUMENTS. Brix/RI-Check User Guide (Specifications: Catalog 13940000-101 REV E) New York, 2 p. Disponível em: <[http://doclibrary.com/MS167/PRM/Brix\\_RI\\_Chek%20User%20Guide4123.pdf](http://doclibrary.com/MS167/PRM/Brix_RI_Chek%20User%20Guide4123.pdf)>. Acesso em: 10 abr. 2014.

REICHERT ANALYTICAL INSTRUMENTS. Technical Bulletin: determining percent concentration samples. New York, 2 p. Disponível em: <<http://www.reichertai.com/downloads/handheld-refractometers-downloads/>>. Acesso em: 10 abr. 2014.

RODRIGUEZ, H. *et al.* Absorption of carbon dioxide into aqueous solutions of alkanolamines in a wetted wall column with film promoter. **Chemical Engineering Transactions**, v. 25, 51-56, 2011.

SAID, W.; NEMER, M.; CLODIC, D. Modeling of dry pressure drop for fully developed gas flow in structured packing using CFD simulations. **Chemical Engineering Science**, v. 66, p. 2107-2117, mar. 2011.

SCHÜGERL, K. Integrated processing of biotechnology product. **Biotechnology Advances**, v. 18, p. 581-59, 2000.

SEADER, J. D.; HENLEY, E. J. Absorption and stripping of dilute mixtures. In: \_\_\_\_ . **Separation process principles**. 2. ed. New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., 2006, p. 193-251.

\_\_\_\_\_. Thermodynamics of separation operations. In: \_\_\_\_ . **Separation process principles**. 2. ed. New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., 2006, p. 27-65.

\_\_\_\_\_. Mass transfer and diffusion. In: \_\_\_\_ . **Separation process principles**. 2. ed. New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., 2006, p. 66-116.

SENL, A. Mass transfer efficiency of randomly-packed column: modeling consideration. **Chemical Engineering and Processing**, v. 40, p. 41-48, 2001

SILVA, C. R. *et al.* Influência das variáveis operacionais na remoção de etanol de vinho devedurado por CO<sub>2</sub>, In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA, 10., 2014, Florianópolis. Blucher Chemistry Engineering Proceedings. São Paulo: Blucher, 2014, v.1, n.2, p. 15405-15412. Disponível em: <<http://www.proceedings.blucher.com.br/article-details/influencia-das-variveis-operacionais-na-remoo-de-etanol-de-vinho-delevedurado-por-co2-18572>>. Acesso em: 15 jan. 2015.

SILVA FILHO, L. F. **Avaliação da remoção de sulfeto de hidrogênio do gás natural em uma coluna de absorção**. 2009. 85 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Departamento de Engenharia Química, UFRN, Natal, Brasil, 2009. Disponível em: <[www.nupeg.ufrn.br/documentos\\_finais/dissertacoes.../luizferreira.pdf](http://www.nupeg.ufrn.br/documentos_finais/dissertacoes.../luizferreira.pdf)>. Acesso em: 08 ago. 2014.

SMALLWOOD, I. **Solvent recovery handbook**. London, Great Britain: McGraw-Hill, 1993, 387 p.

SMITH, J. M.; VAN NESS, H. C.; ABBOTT, M. M. **Introdução à termodinâmica da engenharia química**. 5. ed. Rio de Janeiro, Brasil: LTC, 2000, 697 p.

SOLOMONS, G.; FRYHLE, C. Álcoois e éteres. In: \_\_\_\_ . **Química orgânica**. 7. ed. São Paulo, Brasil: LTC, 2001, p. 404-449.

TAYLOR *et al.* Effects of ethanol concentration and stripping temperature on continuous fermentation rate. **Appl Microbiol Biotechnology**, v. 48, p. 311-316, jan. 1997.

TREYBAL, R. E. Adiabatic gas absorption and stripping in packed towers. **Industrial and Engineering Chemistry**, v. 61, p. 36-41, jul. 1969.

\_\_\_\_\_. Interphase mass transfer. In: \_\_\_\_\_. **Mass-transfer operations**. 3a. ed. New York: McGraw-Hill, 1980, p. 104–138.

\_\_\_\_\_. E. Gas absorption. In: \_\_\_\_\_. **Mass-transfer operations**. 3a. ed. New York: McGraw-Hill, 1980, p. 275–341.

\_\_\_\_\_. Equipment for gas-liquid operation. In: \_\_\_\_\_. **Mass-transfer operations**. 3a. ed. New York: McGraw-Hill, 1980, p. 139–219.

TRUZZI, O. M. S. **Metodologia e Técnicas de Pesquisa**. São Carlos: Departamento de Engenharia de Produção, 2012. 72 p. Apostila.

WELTY, J. R. *et al.* Convective mass transfer between phases. In: \_\_\_\_\_. **Fundamentals of momentum, heat and mass transfer**. 5. ed. New York: John Wiley and Sons, 2008, p. 551–568.

WIKIPEDIA. **Glycerol**. Disponível em:

<<http://www.en.wikipedia.org/wiki/Glycerol>>. Acesso em: 3 dez. 2013.

WILKE, C. R.; CHANG, P. Correlation of diffusion coefficients in dilute solutions. **A.I.Ch.E. Journal**, v. 1, n. 2, p. 264-270, jun. 1955.

WHITMAN, W. G.; DAVIS, D. S. Comparative absorption rates for various gases. **Industrial and engineering chemistry**, p. 1233-1237, dez. 1924.

YEH, J. T. *et al.* Semi-batch absorption and regeneration studies for CO<sub>2</sub> capture by aqueous ammonia. **Fuel processing technology**, v. 86, 1533-1546, 2005.

ZAKERI, A. *et al.* Experimental investigation of pressure drop, liquid hold-up and mass transfer parameters in a 0,5 m diameter absorber column. **Energy procedia**, v. 4, p. 606-613, 2011.

## APÊNDICE A – FICHA DE DADOS EXPERIMENTAIS

<b>FICHA DE COLETA DE DADOS EXPERIMENTAIS</b>							
VAZÃO GÁS l / min		$P_{cilindro} =$ _____					
Ambiente	0h	1h	2h	3h	4h	5h	6h
Ta (°C)							
Pa (mmHg)							
Início	$m_{solução} =$		Final		$m_{solução} =$		
m							
<b>VAZÃO LÍQUIDO</b>							
kg/h	m1	m2	m3				
g	g	g	g				
t = 20s							
<b>ETANOL</b>							
Início	Drechsel 1	Drechsel 2	Drechsel 3	Drechsel 4			
Fim							
m <sub>etanol</sub> (g)							
m <sub>etanol</sub> (g)							
t min	Top °C	Tg °C	Tb °C	IR			
0							
20							
40							
60							
80							
<b>Legenda:</b>							
- Pa: Pressão Ambiente							
- Ta: Temperatura Ambiente							
- RI: Índice de refração							
- Tb: Temperatura da água do banho							
- Tg: Temperatura do gás na entrada							
- Tt: Temperatura de operação do Líquido							
<b>Observações:</b>							