

AValiação DO USO DO DODECANOL NA FERMENTAÇÃO EXTRATIVA LÍQUIDO-LÍQUIDO ATRAVÉS DE UMA PLATAFORMA VIRTUAL

G. P. ALMEIDA¹, G. H. S. F. PONCE¹, M. R. W. MACIEL¹ e R. M. FILHO¹

¹ Universidade de Campinas, Faculdade de Engenharia Química, Departamento de Desenvolvimento de Processos e Produtos
E-mail para contato: guilherme@feq.unicamp.br

RESUMO – As etapas de separação nos processos de produção de etanol de primeira e segunda gerações são de grande interesse na indústria química. A técnica de extração líquido-líquido (ELL) com solventes biocompatíveis tem se apresentado como uma tecnologia em potencial na extração do etanol já que não requer altas temperaturas e é aplicada para soluções diluídas. Nesse contexto, a ELL acoplada ao fermentador foi estudada utilizando o simulador ASPEN PLUS®, para diferentes vazões do solvente dodecanol e temperaturas (25°C a 35°C). Os diagramas ternários simulados com o modelo NRTL foram validados com dados experimentais da literatura. Dentre os solventes analisados, o dodecanol, em baixas temperaturas, conseguiu extrair todo o etanol produzido na fermentação para uma razão solvente/alimentação de aproximadamente 5,0. A temperatura não interfere significativamente na ELL do etanol. Os resultados apresentados neste trabalho comprovaram a viabilidade do uso de solventes biocompatíveis para recuperação do etanol.

1. INTRODUÇÃO

As mudanças globais em termos de tecnologia, meio ambiente e condições econômicas fizeram com que o etanol de 1ª geração, deixasse de ser uma possibilidade energética para se tornar uma fonte renovável viável e competitiva frente ao petróleo. O processo de produção do etanol de 1ª geração consiste basicamente na extração do caldo de cana-de-açúcar, em seguida, ocorre a etapa de fermentação pela ação de uma levedura, geralmente *Saccharomyces cerevisiae*, e em sequência a separação do etanol (Cardona et al., 2010).

Apesar da consolidação do processo de produção do etanol de 1ª geração, a etapa de fermentação e recuperação do etanol ainda é fonte de inúmeras pesquisas. Dentre os gargalos do processo, está a inibição da fermentação pelo próprio etanol às baixas concentrações, e consequentemente, a necessidade da remoção do etanol do meio fermentativo, o que requer grande quantidade de energia. Segundo Yokoya *et al.* (1989), concentrações de etanol no mosto em torno de 10% V/V já tornam o meio desfavorável para o crescimento da levedura. Minier & Goma (1982) observaram que o crescimento celular cessa ao se atingir uma concentração de etanol do mosto de 12°GL, o que equivale aproximadamente a 95 g/L. Para contornar esse problema da inibição da levedura pelo etanol, operações de remoção contínua do etanol acopladas ao fermentador (extração *in situ*) têm sido estudadas, dentre elas a extração líquido-líquido (ELL) com solventes biocompatíveis.

A técnica de ELL, utilizando o solvente e o projeto adequado é eficiente, econômica e não poluente. Além disso, a inibição da levedura pela baixa concentração de etanol coloca a técnica de ELL como uma possível alternativa de separação já que essa operação é aplicada para misturas diluídas. Porém, para que a ELL possa ser acoplada ao fermentador, é necessário que o solvente não iniba o crescimento da levedura. Na literatura, os estudos experimentais de Daugulis (1987), Minier e Goma (1982), e Jassal et al. (1994), apresentaram alguns solventes biocompatíveis, óleo oléico, dodecanol e ácido oléico respectivamente. Dentre esses solventes o dodecanol é o que apresenta maior coeficiente de partição, além disso, há uma maior quantidade de dados experimentais na literatura que possam validar a simulação.

A partir da seleção do solvente (dodecanol), o objetivo do trabalho é desenvolver uma plataforma virtual para a ELL acoplada ao fermentador, processo que é denominado fermentação extrativa líquido-líquido. Dessa forma pretende-se simular a extração com solvente in situ para o processo de etanol de 1ª geração e investigar as principais variáveis do processo, a saber: vazão de solvente e temperatura.

2. SIMULAÇÃO DE EXTRAÇÃO LÍQUIDO-LÍQUIDO ACOPLADA AO FERMENTADOR

O desenvolvimento da plataforma virtual da ELL acoplada ao fermentador foi realizado através do simulador ASPEN PLUS ®V.7.3 (Aspen Plus User Guide, 2011). A matéria-prima utilizada na produção de etanol de 1ª geração é o caldo da cana de açúcar tratado que é constituído basicamente de água (75% m/m), fibras e resíduos sólidos (10% m/m) e sacarose, que pode variar de 10 a 15% m/m dependendo da variedade da cana. Entretanto, nas fábricas de etanol é comum na produção de etanol se utilizar como fonte de sacarose não apenas o caldo de cana tratado, mas uma mistura de caldo, melaço e caldo de cana evaporado que são provenientes das correntes de processo da fabricação de açúcar (Copersucar, 1987). Em termo de simulação, a corrente de alimentação do fermentador foi aproximada para uma mistura de glicose e água, simplificando as reações químicas no reator, já que no processo real a sacarose contida na mistura é convertida em glicose pela levedura, com uma conversão de 99% (Dias, 2008). O fermentador foi simulado a partir de um reator RSTOIC® que é um reator contínuo baseado na estequiometria da reação, modelado a partir das conversões das reações específicas determinadas experimentalmente para levedura *Saccharomyces cerevisiae* com base no rendimento industrial das indústrias sucroalcooleiras brasileiras. A Tabela 1 apresenta os produtos, as equações estequiométricas e as respectivas conversões a partir da glicose, de acordo com Dias (2008).

Tabela 1: Conversão e equações para formação dos produtos a partir da glicose (Dias, 2008)

Produto	Reação	Conversão (%)
Etanol	$C_6H_{12}O_6 \rightarrow 2C_2H_5OH + 2CO_2$	90,48
Glicerol	$C_6H_{12}O_6 + 4H^+ \rightarrow 2C_3H_8O_3$	2,67
Ácido Succínico	$C_6H_{12}O_6 + 2H_2O \rightarrow 2C_4H_6O_4 + 2CO_2 + 10H^+ + 10e^-$	0,29
Ácido Acético	$C_6H_{12}O_6 + 2H_2O \rightarrow 2C_4H_4O_2 + 2CO_2 + 8H^+ + 8e^-$	1,19
Ácido Isoamílico	$C_6H_{12}O_6 \rightarrow 0,795C_5H_{12}O + 1,155H_2O + 2,025CO_2 + 0,15H^+ + 0,15e^-$	$3,1 \cdot 10^{-4}$

Levedura (Zymo)	$C_6H_{12}O_6 + 1,143 NH_3 \rightarrow 5,7143 \text{ Zymo} + 2,57H_2O + 0,2857CO_2$	1,37
--------------------	---	------

A *Saccharomyces cerevisiae* é a levedura que cresce ao longo da fermentação e atua na reação de fermentação alcoólica como catalisador, no entanto, as propriedades desse microrganismo sólido não estão presentes na biblioteca de dados do simulador ASPEN PLUS®. Dessa forma, para estudo de separação e reciclo de células, foi necessário criar a etapa de formação e crescimento da levedura através dos dados do componente denominado Zymo e proposto por Wooley e Putsche (1996), usando os dados fornecidos no Development of an ASPEN PLUS Physical Property Database for Biofuels Components, para o componente Zymo conforme apresentado na Tabela 2.

Tabela 2: Propriedades da Levedura *Saccharomyces Cerevisiae* e do componente Zymo

Propriedades	Levedura	Zymo
Capacidade calorífica	-	0,45
Densidade	62,43	80,00
Fórmula molecular	$CH_{1,8}O_{0,9}N_{0,145}$	$CH_{1,8}O_{0,5}N_{0,20}$
Massa molar	30,23	25,2

O fluxograma do processo fermentativo extrativo é apresentado na Figura 1, o extrator líquido-líquido (EXTRAT) é acoplado ao reator de fermentação contínua, fazendo com que o etanol seja retirado ao mesmo tempo em que é produzido, permitindo que sua concentração no reator permaneça em níveis baixos ao longo do processo. Dessa maneira, a inibição da levedura pelo produto diminui, aumentando a produtividade do processo. O reator opera de forma semelhante a um reator contínuo convencional: o mosto e as células de levedura (pé de cuba) são adicionados de forma contínua ao reator e o vinho levedurado (vinho contendo leveduras) é retirado também de forma contínua (VINHO). O vinho levedurado obtido no reator de fermentação passa por um separador flash que separa o gás carbônico formado principalmente na reação de conversão da glicose em etanol. Em seguida o vinho (VINHOLEV) contendo água, açúcar não convertidos, etanol, levedura, glicerol e outros ácidos como o ácido acético são enviados para coluna extratora, simulando o processo da extração líquido-líquido do etanol in situ. A vazão de solvente tem entrada na parte inferior da coluna extratora tendo em vista que a densidade do dodecanol ($\rho = 0,83 \text{ g/mL}$) é menor que a densidade do vinho levedurado ($\rho \sim 1,00 \text{ g/mL}$), uma vez que este contém aproximadamente 90% de água em massa. O produto de topo (EXTRATO) contém principalmente etanol, água e o dodecanol que seguirá para a recuperação do etanol hidratado ou anidro, etapa esta não avaliada no presente trabalho. A corrente de fundo (RAF) do extrator contém água, o excesso de nutrientes, ácidos carboxílicos, glicerol, açúcares não convertidos, biomassa, levedura e etanol que segue para o processo de remoção e reciclo das células de levedura. O processo de separação consiste na passagem do vinho levedurado por uma centrífuga (CENTRIF), na qual o leite de levedura é separado do refinado (RAFINADO) que poderá ir para recuperação da água. O fluxo de biomassa é reciclado (RECICL) para o fermentador e o excedente de biomassa é extraído do processo (EXCES). É importante ressaltar que o conjunto REATOR, FLASH e EXTRATOR operam nas mesmas condições de temperatura e pressão e representam a ELL in situ que pode ser utilizada como etapa à montante ao destilador concentrando o vinho ou até mesmo em substituição ao processo tradicional de destilação em que o vinho é diretamente enviado para as colunas de destilação, onde é purificado, concentrado e recuperado como etanol hidratado.

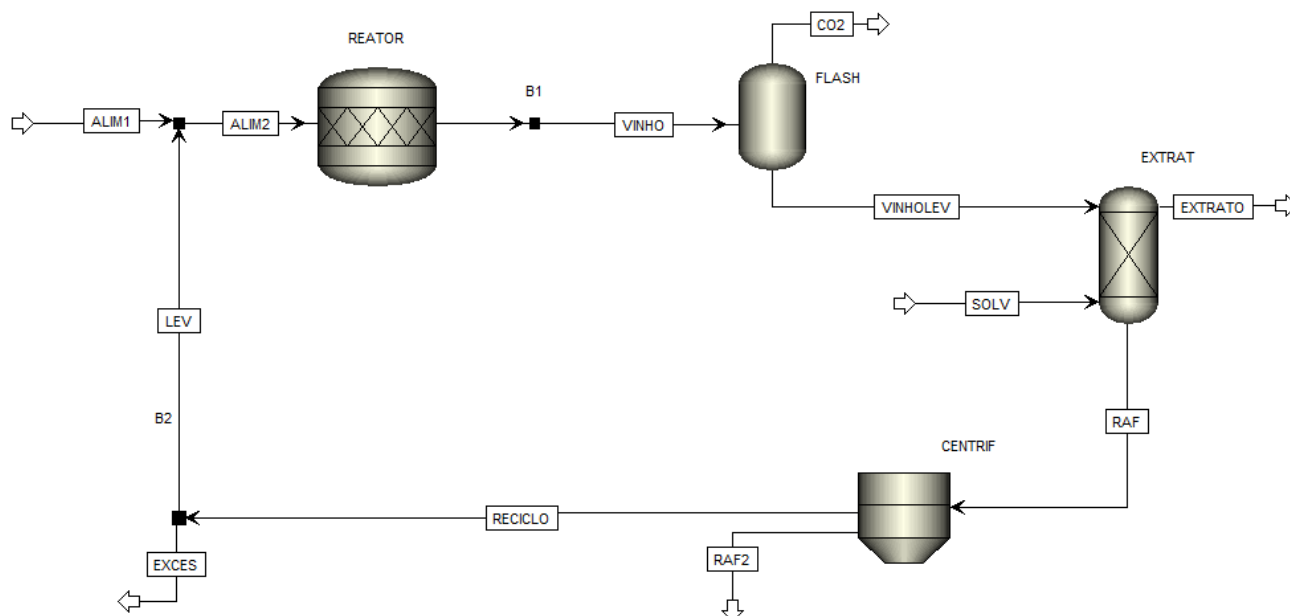


Figura 1 – Fluxograma do processo de fermentação contínua acoplado ao extrator líquido-líquido

O arranjo descrito na Figura 1 acima foi feito com base nos trabalhos de Van Der Merwe (2010) e Ponce *et al.* (2014) que estudaram a remoção do etanol *in situ* através de *gás stripping*. No presente trabalho, o separador flash e o extrator são simulados com as mesmas condições de temperatura e pressão do fermentador. O modelo *Non-Random Two Liquid* (NRTL) foi escolhido por seu bom desempenho para representar o equilíbrio líquido-líquido de misturas altamente não ideais.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Primeiramente, com o objetivo de verificar a precisão de estimativa dos dados de equilíbrio utilizando o modelo NRTL, foram construídos diagramas ternários, indicados nas Figuras 2 e 3 utilizando-se o simulador ASPEN PLUS® para as temperaturas de 25°C e 35°C, respectivamente. Nos mesmos gráficos, foram plotados os resultados experimentais em vermelho do trabalho de Kirbaslar *et al.* (2001). A região pontilhada, abaixo da curva binodal, representa a mistura heterogênea do sistema em que há formação de duas fases, uma rica em água e outra rica em solvente (dodecanol). A região acima da curva indica uma mistura homogênea. Por meio da Figura 2, é possível concluir que o modelo escolhido NRTL descreve bem os dados experimentais para o sistema etanol-água-dodecanol a 25°C, com desvios em torno de 3%.

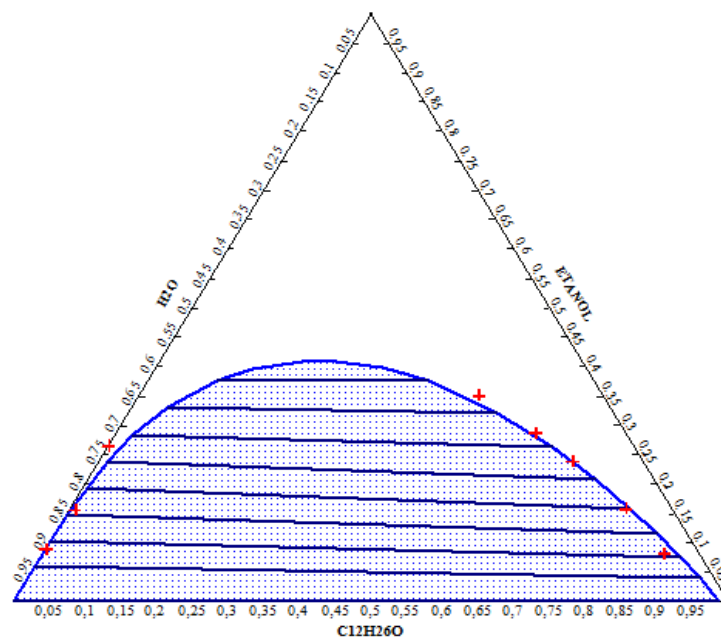


Figura 2 – Diagrama de equilíbrio líquido-líquido para Água-Dodecanol ($C_{12}H_{26}O$)-Etanol a 25°C sendo(—) para o modelo NRTL e (+) para os dados experimentais de Kirbaslar et al (2001).

Já para o sistema a 35° C apresentado na Figura 3, têm-se desvios maiores para o modelo NRTL (em torno de 6%). Além disso, ao comparar os sistemas nas duas temperaturas, observa-se que a variação de temperatura (na faixa de temperaturas estudadas) não interferiu de forma significativa na curva binodal.

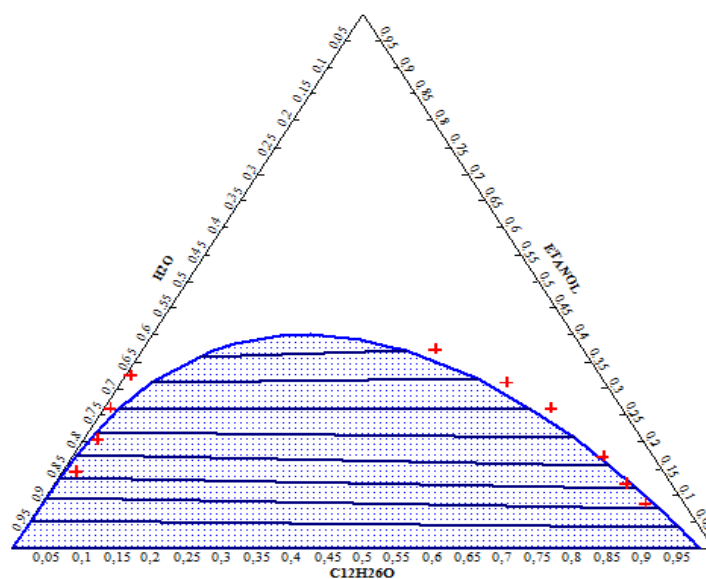


Figura 3 – Diagrama de equilíbrio líquido-líquido para Água-Dodecanol ($C_{12}H_{26}O$)-Etanol a 35°C sendo(—) para o modelo NRTL e (+) para os dados experimentais de Kirbaslar et al (2001).

A partir da validação do modelo termodinâmico NRTL a fermentação extrativa líquido-líquido foi simulada a 1 atm, utilizando um extrator com 2 estágios de forma que representasse uma única operação in situ fermentador, flash e extrator. No processo de produção e extração do etanol estudado, a fermentação ocorre de forma contínua a 30°C, com uma corrente de 50 Kg/h de solvente para uma entrada de 100 Kg/h de Alimentação (ALIM1) do fermentador que contém 18% m/m de glicose. A fração de glicose utilizada na simulação representa valores próximos aos utilizados no processo industrial do etanol de 1ª geração. As respostas das principais correntes e componentes para o processo estudado são apresentadas na Tabela 3.

Tabela 3 – Dados das correntes para fluxograma do processo da Figura 1

	VINHO	CO ₂	VINHOLEV	EXTRATO	RAF	RAF2	RECICL
Vazão Mássica (Kg/h)	101,7917	8,1218	93,6697	54,9617	88,702	86,5637	2,10
Temperatura (°C)	29,0	30,0	30,0	28,35	26,19	26,19	26,59
Glicose (m/m)	0,0072	0,0000	0,0078	0,0016	0,0072	0,0072	0,0068
Água (m/m)	0,8223	0,0169	0,8935	0,0286	0,9265	0,9265	0,1150
Etanol (m/m)	0,0830	0,0160	0,0889	0,0573	0,0577	0,0577	0,0071
CO ₂ (m/m)	0,0800	0,9664	0,0016	0,0025	0,0001	0,0001	0,0073
Glicerol (m/m)	0,0049	0,0000	0,0053	0,0000	0,0056	0,0056	0,0007
Acid. Acét. (m/m)	0,0014	0,0000	0,0015	0,0003	0,0014	0,0014	0,0000
Dodecanol (m/m)	0,0000	0,0000	0,0000	0,9093	0,0002	0,0002	0,0001
Levedura (m/m)	0,01768	0,0000	0,017768	0,0000	0,0213	0,0000	0,8795

Os resultados da Tabela 3 mostram uma concentração 8,30% m/m de etanol na corrente de saída do fermentador (VINHO). Essa concentração diminui para 5,77% m/m na corrente de refinado após a extração com o dodecanol. Além disso, os subprodutos, como o glicerol, ácido succínico e ácido acético e a levedura foram concentrados na corrente de refinado (RAF). Ao se avaliar a eficiência da extração líquido-líquido nas condições estudadas, tem-se na corrente de extrato (EXTRATO) todo o solvente, o dodecanol e, aproximadamente, 38,6% do etanol produzido no fermentador é recuperado o que facilitaria a etapa de destilação para obtenção do etanol hidratado ou puro (método tradicional). Nas saídas do vaso Flash tem-se a maior parte (98%) do gás CO₂ formado na fermentação na corrente de CO₂ que arrasta parte do etanol, gerando uma perda de 2% de massa de etanol, portanto é interessante utilizar um absorvedor na corrente de CO₂ para que o etanol possa ser enviado ao extrator líquido-líquido.

Os efeitos da razão de solvente/alimentação e temperatura na extração do etanol foram avaliados através de análises de sensibilidade. A Figura 4 apresenta a eficiência da separação em função da razão de solvente/alimentação (S/A) do reator a uma temperatura de 30°C. A percentagem de etanol recuperado do caldo fermentado aumenta com a razão S/A até atingir o ponto máximo em que a eficiência é 1; nessa situação tem-se uma razão solvente/alimentação de aproximadamente 5,0 o que implica em grande quantidade de solvente e, ao mesmo tempo, equipamentos de maior volume o que pode encarecer os custos de projeto da planta. Além disso, à medida que o etanol é concentrado na corrente extrato, maior quantidade de água é arrastada, o que pode prejudicar a eficiência nas futuras etapas de separação e obtenção do etanol anidro ou hidratado. Apesar de todos os problemas que uma vazão de solvente alta implica, ressalta-se que o solvente dodecanol pode ser reutilizado no extrator após a recuperação.

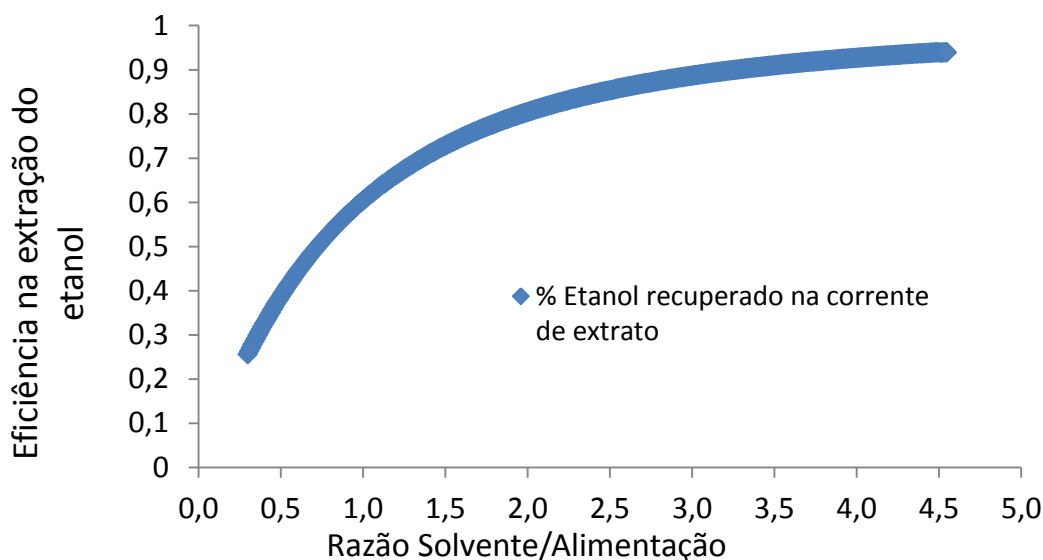


Figura 4 – Gráfico da porcentagem de etanol recuperado do fermentador em função da razão de solvente/alimentação a 30°C

Uma análise de sensibilidade foi realizada variando-se a temperatura do reator de 25°C a 35°C, porém não foi observada variação significativa para a extração do etanol, o que é confirmado pelos diagramas ternários apresentados anteriormente (Figuras 2 e 3) onde não foi observado variação significativa na curva binodal. Como no caso de estudo a levedura está em contato com o solvente no extrator, é importante ressaltar que temperaturas acima de 35°C afetam o crescimento e comportamento da levedura, diminuindo a conversão da glicose em etanol, dessa maneira temperaturas acima de 35° C não foram estudadas (Paternina, 2011).

4. CONCLUSÃO

A plataforma virtual que descreve o processo de extração líquido-líquido acoplada ao fermentador foi avaliada através de resultados experimentais encontrados na literatura para o equilíbrio líquido-líquido do sistema etanol, água e dodecanol. O modelo NRTL se mostrou preciso para os dados experimentais encontrados confirmando a baixa influência da temperatura no ELL com o dodecanol. Entretanto, como o caso é de uma extração *in situ*, a temperatura torna-se um fator importante na fermentação tendo em vista a alta sensibilidade do crescimento da levedura com a temperatura, que é interrompido a 35°C. A eficiência da separação do etanol para a corrente de topo (extrato) apresenta seu máximo quando a vazão S/A (solvente/alimentação) atinge uma razão de 5,0 e atinge uma eficiência de aproximadamente 40 % para uma razão de 0,5 S/A. Nessa razão (0,5) uma menor quantidade de dodecanol é consumida e quantidades significativas de etanol podem ser concentradas nas correntes destinadas às colunas de destilação; assim, a ELL *in situ* poderia ser utilizada como complemento ao processo tradicional. Além dessa vantagem, a ELL acoplada ao fermentador ocorre na temperatura da fermentação, sem a necessidade de aquecimento. A plataforma virtual para a fermentação extrativa líquido-líquido será utilizada para futuros estudos de reciclo de solvente e recuperação do etanol nas correntes de extrato, refinado e vapor, avaliando-se os custos energéticos do processo.

5. REFERÊNCIAS

- ASPEN PLUS USER GUIDE, Aspen Technology, Inc. AspenTech Version 7.3. *Burlington, USA*, 2011.
- CARDONA, C.A.; SANCHEZ, O.J.; GUTIERREZ, L.F. Process Synthesis for Fuel Ethanol Production. *CRC Press, Boca Raton*, 2010.
- COPERSUCAR. Apostila do curso de Engenharia açucareira: Processo de Fabricação de Açúcar, parte I. *Piracicaba*, 1987.
- DAUGULIS, A. J.; AXFORD, D. B.; CISZEK, B.; MALINOWSKI, J. J. Continuous fermentation of high-strength glucose feeds to ethanol. *Biotechnology and bioengineering*, v. 16, n. 6, p. 637-642, 1994.
- DIAS M.O. Simulation of ethanol production processes from sugar and sugarcane bagasse, aiming process integration and maximization of energy and bagasse surplus. Campinas: Universidade de Campinas, Brasil, 2008.
- JASSAL, D. S.; ZHANG, Z.; HILL, G.A. In-situ Extraction and Purification of Ethanol Using Commercial Oleic Acid. *Can. J. Chem. Eng.*, v. 72, p. 822-826, 1994.
- KIRBASLAR, S. I.; ÇEHRELI, D. U.; KESKINOCAK, E. Equilibrium Data on Water-Ethanol-1-Dodecanol Ternary System. *Turk Journal Engineering Science*, v. 25, p. 111-115, 2001.
- MINIER, M.; GOMA, G. Ethanol production by extractive fermentation. *Biotechnology and bioengineering*. New York. v. 24, p. 1565-1579, 1982.
- PATERNINA, L. M. C. Modelagem e simulação do processo de fermentação extrativa a vácuo com uma câmara de flash e separação do CO₂ utilizando uma coluna de absorção. Campinas: Universidade de Campinas, Brasil, 2011.
- PONCE, G. H. S. F.; MIRANDA, J. C. C.; ALVES, M.; WOLF, M. R. M.; FILHO, R. M.; ANDRADE, R. R.; CONTO, L. C. Simulation, Analysis and Optimization of an In Situ Gas Stripping Fermentation Process in a Laboratory Scale for Bioethanol Production. *Chemical Engineering Transactions*, v. 37, p. 295-300, 2014.
- VAN DER MERWE A. B. Evaluation of different process design for biobutanol production from sugarcane molasses, Stellenbosch: University of Stellenbosch, South Africa, 2010.
- YOKOYA, F. Pontos críticos microbiológicos em usinas de açúcar e álcool. *Microbiologia de processo de fermentação*. In: Eguchi, S. Y.; Yokoya, F.; Canhos, V. P.; Gallo, C. R., p. 11-12, 1989.
- WOOLEY, R. J.; PUTSCHE, V. Development of an Aspen Plus physical property database for biofuels components. *National Renewable Energy Laboratory*, 1996.