



XXII CONGRESSO
BRASILEIRO DE
ENGENHARIA QUÍMICA
23 a 26 de Setembro de 2018
Hotel Maksoud Plaza
São Paulo – SP



XVII ENCONTRO BRASILEIRO
SOBRE O ENSINO DE
ENGENHARIA QUÍMICA
27 a 28 de Setembro de 2018
USP
São Paulo – SP

MONITORAMENTO EM TEMPO REAL DO PROCESSO DE ABSORÇÃO DE ETANOL EM MONOETILENO GLICOL USANDO ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO MÉDIO

RODRIGUES K.C.S.¹, VELOSO I.I.K.¹, BERNARDO A.¹, RIBEIRO M.P.A.¹, BADINO, A.C.¹

¹ Universidade Federal de São Carlos, Departamento de Engenharia Química
E-mail para contato: kaio.rodrigues123@gmail.com

RESUMO - *No presente trabalho foi desenvolvida uma metodologia para o monitoramento em tempo real da absorção de etanol e água em monoetilenoglicol. A metodologia foi baseada na combinação da técnica de espectroscopia de infravermelho médio por transformada de Fourier (FT-MIR) com o método de calibração multivariada dos mínimos quadrados parciais (PLS). Os modelos apresentaram excelentes resultados de validação externa com valores de erro quadrático médio de predição (RMSEP) de 1,26 g L⁻¹ (1,6% do tamanho do intervalo de calibração) para etanol e 1,40 g L⁻¹ (1,4% do tamanho do intervalo de calibração) para água. Este é um resultado importante uma vez que a técnica fornece informações em tempo real e apresenta custo relativamente baixo, sendo uma alternativa a métodos tradicionais, como cromatografia.*

1. INTRODUÇÃO

A utilização de *stripping* com CO₂ para remoção de etanol durante a fermentação alcoólica é uma forma de contornar o problema de inibição pelo produto, trazendo uma série de vantagens para o processo (Sonego *et al.*, 2014; Rodrigues *et al.*, 2017). No entanto, para que a aplicação do *stripping* seja viável, são necessários métodos eficientes e economicamente viáveis para recuperação do etanol removido. Nosso grupo de pesquisa tem avaliado a viabilidade de utilizar absorção com monoetilenoglicol (MEG) para recuperação do etanol da mistura gasosa de *stripping*. O objetivo do presente trabalho foi desenvolver uma técnica de espectroscopia no infravermelho médio por transformada de Fourier (FT-MIR) para monitoramento deste processo em tempo real. Os analitos monitorados foram etanol e água. FT-MIR é geralmente aplicada em combinação com algum método de calibração multivariada como, por exemplo, mínimos quadrados parciais (PLS) para relacionar a informação espectral com dados de referência dos analitos (Brereton, 2007). Técnicas de FT-MIR/PLS têm sido aplicadas com sucesso no monitoramento de diferentes processos, permitindo a obtenção de medidas rápidas e precisas de analitos presentes em ambientes químicos complexos com mínima ou nenhuma manipulação de amostra (Richard *et al.*, 2011; Pinto *et al.*, 2016; Salman *et al.*, 2017).

2. MATERIAIS E MÉTODOS



XXII CONGRESSO
BRASILEIRO DE
ENGENHARIA QUÍMICA
23 a 26 de Setembro de 2018
Hotel Maksoud Plaza
São Paulo – SP



XVII ENCONTRO BRASILEIRO
SOBRE O ENSINO DE
ENGENHARIA QUÍMICA
27 a 28 de Setembro de 2018
USP
São Paulo – SP

2.1. Espectroscopia FT-MIR e calibração

Amostras para calibração: Água destilada, etanol e MEG foram preparadas para as soluções para calibração. O total de 42 amostras foram preparadas com concentrações na faixa de 0,0 a 80,0 g L⁻¹ para etanol 0,0 a 100,0 g L⁻¹ para água. Os dados foram divididos em dois conjuntos, calibração (35 amostras) e teste (7 amostras). Os dados de teste foram selecionados aleatoriamente considerando todo o conjunto de dados.

Espectroscopia FT-MIR: Os dados espectrais foram obtidos com sonda de fibra óptica acoplada a um espectrofotômetro FT-MIR (ReactIR 45m, Mettler-Toledo AutoChem, Inc.). Os espectros foram coletados na faixa de 3000-15000 nm (resolução de 4,2 nm e 256 espectros por amostra) a 25 °C. Background para o ar foi coletado antes da obtenção dos dados espectrais.

Pré-processamento dos dados e calibração multivariada: Suavização pela média móvel (SMM), primeira derivada (1D) e segunda derivada (2D) foram avaliados como métodos de pré-processamento dos dados com o objetivo de minimizar a interferência de ruídos. SMM foi baseado na seleção de janelas de comprimento de onda de 29,4 nm (7 pontos de dados). O método (PLS) foi usado para a calibração multivariada. O conjunto de calibração foi usado no método de validação cruzada *leave-one-out* (LOOCV) para estimar o número de variáveis latentes (VL) dos modelos de calibração. LOOCV é usado para evitar *over-fitting*, que ocorre quando o modelo se ajusta bem aos dados de calibração, mas podem gerar grandes erros quando aplicados para novos dados. O critério usado para selecionar o número ótimo de variáveis latentes (VL_{ot}) foi baseado no mínimo erro quadrático médio da validação cruzada (RMSECV), de acordo com a Equação 1. O conjunto de teste foi usado para avaliar a capacidade preditiva dos modelos em relação a dados externos (não usados na calibração). O erro quadrático médio de predição (RMSEP) dado pela Equação 2 foi usado como critério de desempenho.

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

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

onde n_{cal} e n_{tes} são os tamanhos dos conjuntos de calibração e teste e c_k e $\hat{c}_k$ são as concentrações de referência e preditas para a k -ésima amostra.

2.2. Monitoramento da absorção

Stripping: O sistema experimental utilizado nos experimentos é mostrado na Figura 1. A mistura gasosa foi gerada por *stripping* com CO₂ de uma solução com 80 g L⁻¹ de etanol presente num reator coluna de bolhas de 2 L. CO₂ comercial foi injetado na parte inferior do biorreator através de aspersor perfurado do tipo cruzeta. A temperatura foi mantida em 34 °C recirculando água de um banho termostático para a jaqueta do biorreator.

Absorção: O gás de saída do biorreator foi diretamente injetado na parte inferior de um absorvedor do tipo coluna de bolhas através de um aspersor de vidro sinterizado. O absorvedor continha 0,6 L de solvente (MEG puro). A temperatura foi mantida em 25 °C por meio da

imersão do absorvedor em banho termostático. Os experimentos tiveram duração de 6 h e foram realizados em duplicata. Em ambos, biorreator e absorvedor, amostras de 2 mL foram retiradas a cada hora para análise da concentração de etanol e os volumes das fases líquidas foram medidos. Para o monitoramento da absorção, espectros foram coletados a cada 30 minutos usando a sonda localizada em uma câmara de amostragem.

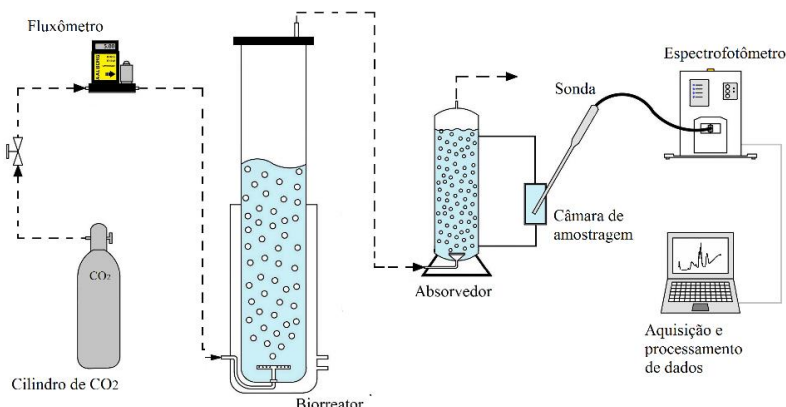


Figura 1 - Esquema ilustrativo do aparato experimental.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A combinação da suavização pela média móvel (SMM) com a primeira derivada (1D) foi o pré-processamento que resultou nos melhores modelos de calibração. Os valores de RMSECV foram $0,95 \text{ g L}^{-1}$ para o etanol e $1,67 \text{ g L}^{-1}$ para a água. O número de variáveis latentes ótimo para ambos os modelos foi 4. Os valores de RMSEP foram $1,26 \text{ g L}^{-1}$ para etanol e $1,40 \text{ g L}^{-1}$ para água, mostrando que os modelos tiveram excelente desempenho para predição de dados externos e podem ser usados para quantificação dos analitos. A Figura 2a compara os dados de concentração de etanol e água de referência com os valores preditos pelos melhores modelos FT-MIR/PLS para a validação cruzada e validação externa. Na literatura encontram-se trabalhos que também usaram modelos FT-MIR/PLS para quantificação de etanol (Veale *et al.*, 2007; Debebe *et al.*, 2017). A Figura 2b mostra a aplicação da técnica para o monitoramento em tempo real de etanol e água durante o processo de absorção.

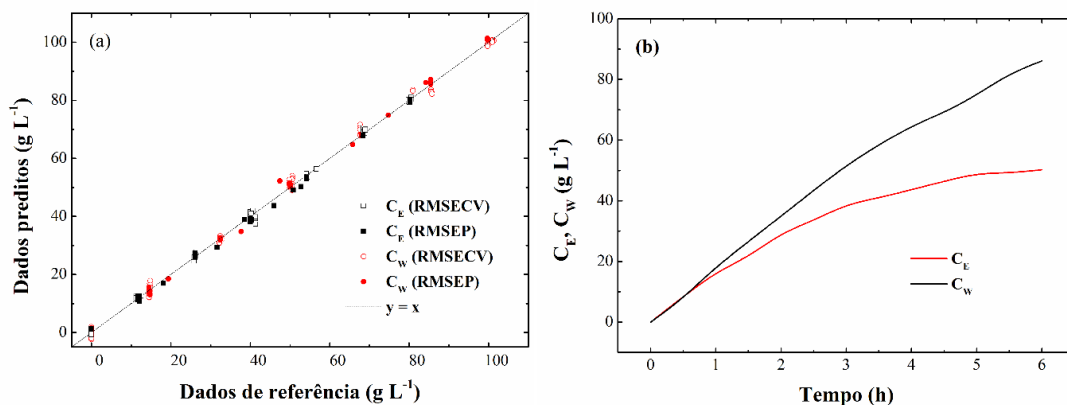


Figura 2 - (a) Dados de concentração de etanol e água de referência e preditos pelos modelos



XXII CONGRESSO
BRASILEIRO DE
ENGENHARIA QUÍMICA
23 a 26 de Setembro de 2018
Hotel Maksoud Plaza
São Paulo – SP



XVII ENCONTRO BRASILEIRO
SOBRE O ENSINO DE
ENGENHARIA QUÍMICA
27 a 28 de Setembro de 2018
USP
São Paulo – SP

FT-MIR/PLS para a validação cruzada e validação externa. (b) Monitoramento em tempo real de etanol e água durante o processo de absorção.

4. CONCLUSÃO

Os resultados mostraram que técnica FT-MIR/PLS proposta pode ser utilizada para monitorar o processo absorção com MEG para recuperação do etanol da mistura gasosa de *stripping*. Os resultados de validação foram excelentes para ambos os analitos, etanol e água. Este é um resultado importante porque a técnica além de fornecer informações em tempo real, apresenta custo relativamente baixo, sendo uma alternativa a métodos tradicionais, como cromatografia.

5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP), processo nº 2014/26854-9, e ao CNPq (Proc. 431460/2016-7) pelos auxílios financeiros.

6. REFERÊNCIAS

- BRERETON RG, Applied chemometrics for scientists. West Sussex, England: John Wiley & Sons Ltd, 2007. 379 ISBN 0470057777.
- DEBEBE A, REDI-ABSHIRO M, CHANDRAVANSI BS, Non-destructive determination of ethanol levels in fermented alcoholic beverages using Fourier transform mid-infrared spectroscopy. *Chemistry Central Journal*, v. 11, Mar 2017. ISSN 1752-153X.
- PINTO ASS *et al.*, Monitoring of the cellulosic ethanol fermentation process by near-infrared spectroscopy. *Bioresource Technology*, v. 203, p. 334-340, Mar 2016. ISSN 0960-8524.
- RICHARD R *et al.*, On-line monitoring of the transesterification reaction between triglycerides and ethanol using near infrared spectroscopy combined with gas chromatography. *Bioresource Technology*, v. 102, n. 12, p. 6702-6709, Jun 2011. ISSN 0960-8524.
- RODRIGUES KCS *et al.*, Modeling and simulation of continuous extractive fermentation with CO₂ stripping for bioethanol production. *Chemical Engineering Research and Design*, v. 32, n. 1, p. 77-88, 2017. ISSN 0263-8762.
- SALMAN A *et al.*, Detection of antibiotic resistant Escherichia Coli bacteria using infrared microscopy and advanced multivariate analysis. *Analyst*, v. 142, n. 12, p. 2136-2144, Jun 2017. ISSN 0003-2654.
- SONEGO, J. L. S. *et al.* Extractive Batch Fermentation with CO₂ Stripping for Ethanol Production in a Bubble Column Bioreactor: Experimental and Modeling. *Energy & Fuels*, v. 28, n. 12, p. 7552-7559, Dec 2014. ISSN 0887-0624.
- VEALE EL, IRUDAYARAJ J, DEMIRCI A, An on-line approach to monitor ethanol fermentation using FTIR spectroscopy. *Biotechnology Progress*, v. 23, n. 2, p. 494-500, Mar-Apr 2007. ISSN 8756-7938.