

# **AVALIAÇÃO DA REMOÇÃO DE ETANOL EM SOLUÇÕES HIDROALCOÓLICAS EMPREGANDO CO<sub>2</sub> COMO GÁS DE ARRASTE**

J. M. MORAES<sup>1</sup>, J. L. S. SONEGO<sup>1</sup>, A. C. BADINO<sup>1</sup> e A. J. G. CRUZ<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Universidade Federal de São Carlos, Departamento de Engenharia Química  
E-mail para contato: jaquemoraes.m@gmail.com

**RESUMO** – Esse trabalho avaliou o processo de remoção de etanol em soluções hidroalcoólicas empregando CO<sub>2</sub> como gás de arraste. Um planejamento experimental estatístico do tipo Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR) foi feito para três variáveis: a vazão específica de CO<sub>2</sub> ( $\Phi_{CO_2}$ ), a concentração inicial de etanol no meio ( $C_{E0}$ ) e a temperatura da solução (T). O objetivo foi identificar qual(is) variável(is) seria(m) mais importante(s) no processo. Como variáveis respostas, foram calculados os valores das constantes de velocidade de remoção de etanol ( $k_E$ ) e de água ( $k_W$ ). Os resultados mostraram que a remoção de etanol foi favorecida com o aumento de  $\Phi_{CO_2}$  e T. Os maiores valores de  $k_E$  e  $k_W$  foram obtidos na vazão de 3,39 vvm e temperatura de 43,0°C, na concentração inicial de etanol de 53,9 g·L<sup>-1</sup>, sendo eles 0,155 h<sup>-1</sup> e 0,0054 h<sup>-1</sup>, respectivamente. Nessa condição, a operação de arraste por CO<sub>2</sub> removeu 63,37 % da massa inicial de etanol da solução, apresentando potencial para ser aplicada em fermentações alcoólicas empregando leveduras termotolerantes com o objetivo de reduzir o efeito da inibição devido à alta concentração de etanol.

## **1. INTRODUÇÃO**

No Brasil, o etanol é produzido por meio da fermentação alcoólica a partir do caldo da cana-de-açúcar ou da mistura entre o caldo de cana e do melaço. Entretanto, a concentração final de etanol obtida na fermentação é limitada devido ao efeito de inibição provocado pelo próprio etanol produzido. Quando a concentração de etanol no meio de cultivo atinge valores da ordem de 10 a 12°GL (% v/v) (Sonego *et al.*, 2014), o crescimento da levedura *Saccharomyces cerevisiae* é prejudicado e a reciclagem das células torna-se inviável devido à queda no valor da viabilidade celular (Silva *et al.*, 2014). Outro problema enfrentado pelas usinas está relacionado com o aumento da temperatura da fermentação. Sendo o processo exotérmico, a temperatura nas dornas aumenta ao longo do processo fermentativo. Assim, em dias quentes o controle da temperatura torna-se um desafio a ser superado.

Uma alternativa para contornar essas dificuldades na produção de etanol seria empregar o processo de fermentação extrativa com arraste por CO<sub>2</sub> em cultivos empregando leveduras termotolerantes. A retirada do produto do meio reacional por meio de um gás de arraste minimiza os efeitos de inibição exercido pelo etanol sobre as células de levedura (Silva *et al.*, 2014). O emprego de linhagens termotolerantes possibilitaria a operação em temperaturas mais elevadas, o que contribuiria para a remoção de etanol pelo gás de arraste. Dessa forma, o

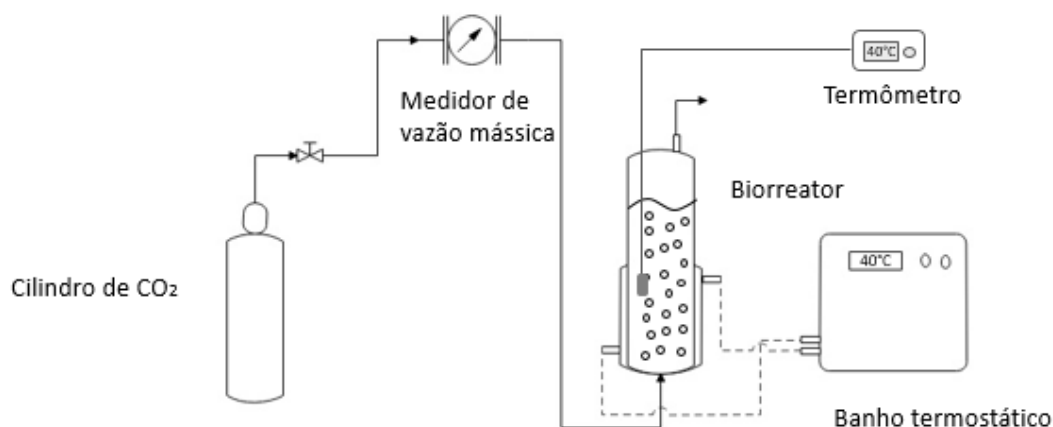
presente trabalho teve como objetivo avaliar a influência da vazão específica de  $\text{CO}_2$ , da temperatura da solução e da concentração inicial de etanol no arraste de etanol a partir de soluções hidroalcoólicas.

## 2. MATERIAIS E MÉTODOS

### 2.1. Equipamentos utilizados e procedimento experimental

Os experimentos foram realizados em um biorreator pneumático do tipo coluna de bolhas encamisado com volume útil de 2 L (Sonego, 2016). O  $\text{CO}_2$  utilizado como gás de arraste foi injetado no biorreator por meio de um aspersor do tipo cruzeta, com vazão controlada por um medidor-controlador de vazão mássica (GFC 37, Aalborg). Um banho termostático (SOLAB) foi utilizado para controlar a temperatura da solução hidroalcoólica e o monitoramento da temperatura foi feito por meio de um termômetro digital (TIC-17RGTi, Full Gauge). A Figura 1 apresenta um desenho esquemático do aparato experimental utilizado.

Figura 1 – Esquema representativo do aparato experimental



Os experimentos tiveram duração de 6 horas, com amostras (4 mL de solução) sendo retiradas em intervalos de uma hora para determinação da concentração de etanol por cromatografia líquida de alta eficiência (Sonego, 2016).

### 2.2. Remoção de etanol de solução hidroalcoólica por arraste com $\text{CO}_2$

Um planejamento experimental do tipo Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR) com três repetições no ponto central, totalizando 17 experimentos (RODRIGUES e IEMMA, 2009) foi realizado para avaliar a influência das variáveis no processo de arraste gasoso. As variáveis avaliadas foram: a vazão específica de  $\text{CO}_2$  ( $\phi_{\text{CO}_2}$ ) a concentração inicial de etanol na solução ( $C_{\text{E}0}$ ) e a temperatura da solução (T) no arraste de etanol com dióxido de carbono.

Na Tabela 1 são mostrados os valores das três variáveis independentes utilizados no planejamento experimental.

Tabela 1 – Valores das variáveis independentes codificadas e originais utilizados no DCCR.

Variáveis	Código	-1,68	-1	0	1	1,68
$\phi_{CO_2}$ (vvm)	$x_1$	1,00	1,61	2,5	3,39	4,00
$C_{E0}$ (g/L)	$x_2$	30,0	36,1	45,0	53,9	60,0
$T$ (°C)	$x_3$	35,0	37,1	40,0	43,0	45,0

A faixa avaliada de vazão específica de  $CO_2$  ( $\phi_{CO_2}$ ) de 1,0 a 4,0 vvm foi definida com base em valores da literatura (Sonego, 2016). A faixa de concentração inicial de etanol ( $C_{E0}$ ) de 30,0 a 60,0 g/L foi definida com base no efeito de inibição do etanol e a faixa de temperatura ( $T$ ) de 35,0 a 45,0°C foi definida de forma a cobrir a faixa de temperatura ótima para o cultivo de leveduras termotolerantes.

Os valores das constantes de velocidade de remoção de etanol ( $k_E$ ) e água ( $k_W$ ) foram obtidos como respostas do planejamento fatorial. Para a remoção de etanol por arraste gasoso a partir de uma solução hidroalcoólica adotou-se modelo de primeira ordem de acordo com a Equação 1 (De Vrije et al., 2013; Sonego et al., 2014). No processo, há também remoção de água, sendo esta descrita pela Equação 2 (Sonego *et al.*, 2014).

$$R_E = -\frac{dC_E}{dt} = k_E \cdot C_E \quad (1)$$

$$R_W = \frac{dC_W}{dt} = k_W \cdot C_W = k_W \cdot (\rho_W - C_E) \quad (2)$$

onde  $R_E$  é a velocidade de remoção de etanol ( $g \cdot L^{-1} \cdot h^{-1}$ ),  $C_E$  é a concentração de etanol na fase líquida ( $g \cdot L^{-1}$ ),  $k_E$  é a constante da velocidade de remoção de etanol ( $h^{-1}$ ),  $C_W$  é a concentração de água na solução ( $g \cdot L^{-1}$ ),  $k_W$  é constante da velocidade de remoção de água ( $h^{-1}$ ) e  $\rho_W$  é a massa específica da água ( $g \cdot L^{-1}$ ).

As constantes  $k_E$  e  $k_W$  das Equações 1 e 2 foram determinadas a partir do ajuste das curvas exponenciais dadas pelas Equações 3 e 4 aos dados experimentais de  $C_E$  e  $C_W$  ao longo do tempo ( $t$ ).

$$C_E = C_{E0} \cdot e^{-k_E \cdot t} \quad (3)$$

$$C_W = C_{W0} \cdot e^{k_W \cdot t} \quad (4)$$

onde  $C_{E0}$  e  $C_{W0}$  são as concentrações iniciais de etanol e de água na solução hidroalcoólica ( $g \cdot L^{-1}$ ).

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

A Tabela 2 apresenta a matriz do planejamento experimental e os valores das variáveis resposta, as constantes de velocidade de remoção de etanol ( $k_E$ ) e de água ( $k_W$ ).

A partir dos dados apresentados na Tabela 2, constatou-se que o ensaio E8 ( $\phi_{CO_2} = 3,39$  vvm,  $C_{E0} = 53,9$  g/L e  $T = 43,0^\circ\text{C}$ ) forneceu o maior valor de constante de velocidade de remoção de etanol ( $k_E$ ) e de água ( $k_W$ ), o que indica que a remoção de etanol é favorecida nas temperaturas elevadas e nas maiores vazões. Esse fato também pode ser observado analisando outros resultados apresentados.

Tabela 2 – Matriz do planejamento DCCR e os valores das constantes  $k_E$  e  $k_W$

Ensaios	$x_1$	$x_2$	$x_3$	$k_E$ ( $\text{h}^{-1}$ )	$k_W$ ( $\text{h}^{-1}$ )
1	-1	-1	-1	0,084	0,0024
2	1	-1	-1	0,106	0,0028
3	-1	1	-1	0,084	0,0037
4	1	1	-1	0,083	0,0035
5	-1	-1	1	0,076	0,0022
6	1	-1	1	0,129	0,0032
7	-1	1	1	0,085	0,0035
8	1	1	1	0,155	0,0054
9	-1,68	0	0	0,044	0,0017
10	1,68	0	0	0,147	0,0044
11	0	-1,68	0	0,081	0,0019
12	0	1,68	0	0,091	0,0044
13	0	0	-1,68	0,064	0,0024
14	0	0	1,68	0,118	0,0040
15	0	0	0	0,128	0,0042
16	0	0	0	0,09	0,0032
17	0	0	0	0,119	0,0037

Com um aumento de temperatura de  $10^\circ\text{C}$ , o ensaio E14 ( $\phi_{CO_2} = 2,5$  vvm,  $C_{E0} = 45,0$  g/L e  $T = 45,0^\circ\text{C}$ ) apresentou valores de  $k_E$  e  $k_W$  aproximadamente duas vezes mais elevados do que os obtidos no ensaio E13 ( $\phi_{CO_2} = 2,5$  vvm,  $C_{E0} = 45,0$  g/L e  $T = 35,0^\circ\text{C}$ ). O aumento da temperatura provoca uma redução na tensão superficial e o aumento da pressão de saturação, o que facilita a saída das moléculas de etanol da fase líquida (por vaporização). Logo, temperaturas mais altas favorecem o arraste termodinâmico do etanol.

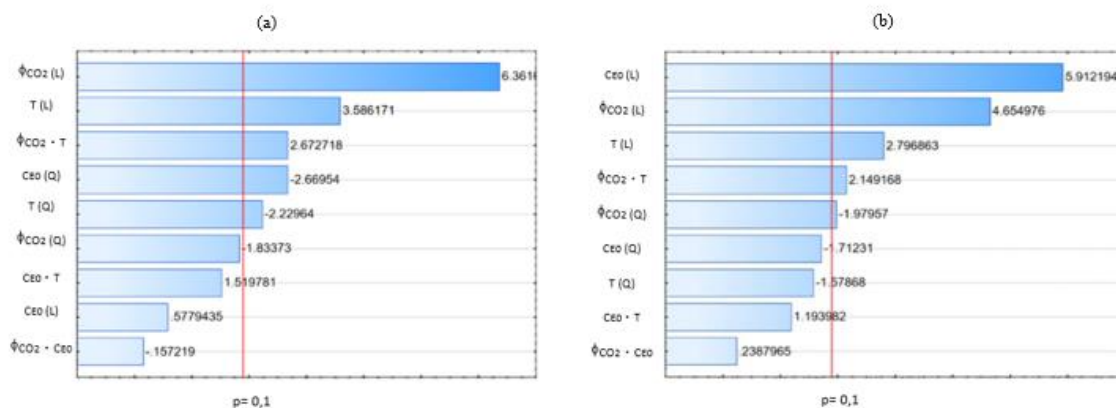
Com base nos valores de resposta obtidos nos ensaios determinados pelo planejamento experimental foi possível realizar uma análise estatística do comportamento de cada resposta empregando o *software Statistica*.

Os diagramas de pareto, apresentados na Figura 2, ilustram graficamente os efeitos das variáveis independentes nas respostas e  $k_E$  e  $k_W$ , levando em consideração os termos de interação lineares (L) e quadráticos (Q). Foi adotado um nível de significância de 90%.

Analisando-se a Figura 2, observa-se que a vazão específica de  $CO_2$  foi a variável que mais influenciou na remoção de etanol. A melhoria na remoção de etanol com o aumento da vazão de gás pode ser atribuída ao aumento da área interfacial gás-líquido. O mesmo pode ser observado em relação à remoção de água. O aumento de  $\phi_{CO_2}$  contribui na parcela arrastada

devido à sublação (arraste mecânico). Entretanto, a concentração de etanol na solução mostrou a maior influência no arraste de água.

Figura 2 – Diagrama de pareto em um nível de confiança de 90%: (a) constante de velocidade de remoção de etanol ( $k_E$ ) e (b) constante de velocidade de remoção de água ( $k_W$ ).



Os maiores valores de  $k_W$  verificados para os maiores valores de concentração de etanol ( $C_{E0}$ ) podem estar relacionados com a diminuição da tensão superficial em soluções mais concentradas, o que favoreceu o arraste da água juntamente com o etanol. Além disso, o modelo não considerou a variação do volume da solução para estimar as constantes de remoção, o que pode ter aumentado a influência da concentração inicial de etanol sobre a variável resposta.

A temperatura também influenciou positivamente as respostas. O efeito do aumento da temperatura no arraste tanto de etanol quanto de água está relacionado com o aumento da pressão de vapor, ou seja, o aumento na parcela de etanol arrastada termodinamicamente.

Desconsiderando os termos não significativos à variável resposta, estimou-se os polinômios apresentados nas Equações 5 e 6 para prever valores da constante de velocidade de remoção de etanol ( $k_E$ ) e da constante de velocidade de remoção de água ( $k_W$ ) em função das variáveis independentes, sendo estas expressas em valores codificados. Assim, é possível obter as constantes de remoção de etanol e água em quaisquer condições que se encontram dentro do intervalo do planejamento experimental.

$$k_E = 0,106656 + 0,023228 \cdot \phi_{CO_2} - 0,007004 \cdot C_E + 0,013094 \cdot T + 0,012750 \cdot \phi_{CO_2} \cdot T \quad (5)$$

$$k_W = 0,003374 + 0,000559 \cdot \phi_{CO_2} - 0,000711 \cdot C_E + 0,000336 \cdot T + 0,000338 \cdot \phi_{CO_2} \cdot T \quad (6)$$

## 4. CONCLUSÃO

Com base nos resultados apresentados, pode-se concluir que a operação de arraste permite que boa parte do etanol seja removido da solução hidroalcoólica. Assim, a técnica apresenta potencial para ser aplicada em fermentações para atenuar o efeito de inibição que o etanol provoca nas células em cultivos empregando leveduras termotolerantes.

## 5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao Programa de Recursos Humanos da Agência Nacional do Petróleo (ANP) pela bolsa de Iniciação Científica concedida ao primeiro autor, à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela bolsa de pós-doutorado concedida ao segundo autor e à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) pelo apoio financeiro para desenvolvimento dos estudos (Processo FAPESP 2012/50046-4).

## 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- DE VRIJE, T.; BUDDE, M.; VAN DER WAL, H.; CLAASSEN, P. A. M.; LÓPEZ-CONTRERAS, A. M. “In situ” removal of isopropanol, butanol and ethanol from fermentation broth by gas stripping. *Bioresource technology*, v. 137, p. 153–9, jun. 2013.
- RODRIGUES, M. I.; IEMMA, A. F. Planejamento de experimentos e otimização de processos: uma sequência de planejamentos. Editora Casa do Pão, 2009.
- SILVA, C. R.; ESPERANÇA, M. N.; CRUZ, A. J. G.; BADINO, A. C.. Influência das variáveis operacionais na remoção de etanol de vinho de levedura por CO<sub>2</sub>. Congresso Brasileiro de Engenharia Química, 2014.
- SONEGO, J. L. S. Estudo da produção de etanol de sacarose por fermentação extrativa utilizando arraste com dióxido de carbono. Tese de doutorado. Universidade Federal de São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de São Carlos. São Carlos, 2016.
- SONEGO, J. L. S.; RODRIGUEZ, G. Y.; CRUZ, A. J. G.; BADINO, A. C.. Produção de etanol por *Saccharomyces cerevisiae* em batelada utilizando processo extrativo com dióxido de carbono. Congresso Brasileiro de Engenharia Química, 2014.