

CARACTERIZAÇÃO DA EXTRAÇÃO DE ETANOL DE SOLUÇÕES HIDROALCOÓLICAS POR ARRASTE COM CO₂

J. L. S. SONEGO ¹, D. A. LEMOS ¹, C. E. M. PINTO ², A. J. G. CRUZ ¹, A. C. BADINO ^{1*}

¹Universidade Federal de São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química

²Universidade Federal de São Carlos, Departamento de Engenharia Química

*e-mail: badinojr@ufscar.br

RESUMO

No presente estudo foram avaliadas as principais variáveis envolvidas na remoção de etanol a partir de uma solução hidroalcoólica empregando CO₂ como gás de arraste. Para avaliar a influência das variáveis de processo no arraste foi realizado um planejamento composto central rotacional (DCCR), variando a vazão específica de CO₂, a concentração inicial de etanol e a temperatura solução. Como variáveis de resposta para o planejamento experimental, foram obtidos os valores das constantes de velocidade de remoção de etanol (k_E) e de água (k_W). A partir da análise estatística do planejamento experimental foi possível obter o modelo empírico para as variáveis resposta k_E e k_W e as curvas de contorno em função das variáveis estudadas (ϕ , C_E e T). Os resultados indicam que a vazão específica de CO₂ foi a variável que apresentou maior efeito sobre as respostas analisadas.

1 INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, o impacto ambiental associado ao excessivo uso de produtos derivados do petróleo, em especial os combustíveis, tem levado a uma busca crescente por bioenergia. Neste cenário, o etanol por ser renovável e ambientalmente correto, apresenta-se como uma das melhores alternativas como fonte de energia (BAI; ANDERSON; MOO-YOUNG, 2008).

A produção de etanol no Brasil é baseada essencialmente na fermentação do açúcar da cana. O processo mais utilizado é o de batelada alimentada, realizado industrialmente em dornas de grandes volumes (500 a 3.000 m³), onde é empregada levedura *Saccharomyces cerevisiae*. Ao final das fermentações que duram entre 6 e 11 horas e temperatura entre 32 a 35°C, a concentração de etanol no caldo atinge

valores na faixa de 8-11% (v/v) (AMORIM et al., 2011).

Durante o processo fermentativo industrial, alguns fatores podem afetar negativamente a produção de etanol, entre eles o etanol acumulado, a temperatura elevada, a elevada pressão osmótica devido à presença de açúcares e sais, bem como acidez e contaminação com sulfitos e bactérias (GIBSON et al., 2007).

Entre os fatores, o etanol é o principal componente tóxico para levedura, devido a sua ação como um inibidor não competitivo do metabolismo. Isso resulta em uma diminuição no crescimento das leveduras e da produção de etanol à medida que a concentração de etanol no caldo de fermentação aumenta (MAIORELLA; BLANCH; WILKE, 1983). O acúmulo de etanol em concentrações superiores a 40 g.L⁻¹ diminui significativamente as velocidades de

crescimento celular e de produção de etanol, reduzindo a produtividade do processo (AIBA; SHODA; NAGATANI, 1968).

Uma forma de contornar o efeito de inibição sobre a levedura e assim obter uma elevada produtividade seria realizar a remoção do etanol a partir do caldo de fermentação durante o processo (CARDONA; SÁNCHEZ, 2007; SCHÜGERL, 2000; TAYLOR et al., 1995). Para remover o etanol, técnicas de separação podem ser empregadas como, a extração a vácuo, a pervaporação, a extração líquido-líquido, adsorção ou arraste gasoso. Esta última técnica é atraente para a produção em larga escala, devido a sua relativa simplicidade, à capacidade de remover os compostos voláteis e ainda possibilitar a utilização de um gás de extração de baixo custo como o dióxido de carbono gerado no próprio processo (ABREU-CAVALHEIRO; MONTEIRO, 2013).

Num trabalho recente, Sonego et al. (2014) estudaram a produção de etanol a partir de sacarose de cana-de-açúcar (180 g.L⁻¹) utilizando fermentação extrativa em batelada empregando CO₂ como gás de arraste. Foi demonstrado que o efeito de inibição do etanol sobre a levedura foi reduzido, resultando em aumento da produtividade de etanol em torno de 25,0% em relação à fermentação convencional, sem a remoção do etanol.

Assim, o estudo das variáveis envolvidas na remoção de etanol por arraste com CO₂ torna-se necessário para proporcionar melhorias no desempenho do processo de esgotamento por CO₂. Nesse contexto, o objetivo deste trabalho foi avaliar as influências da vazão específica de CO₂ (ϕ), concentração inicial de etanol (C_E) e temperatura da solução (T) durante o arraste de etanol por CO₂ a partir de uma solução hidroalcoólica.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

Com a finalidade de avaliar quais variáveis apresentam maior influência no processo de esgotamento com dióxido de carbono foi realizado um estudo do arraste de etanol a partir de uma solução hidroalcoólica, variando a vazão específica de alimentação de CO₂ (ϕ), a concentração de etanol (C_E) e a temperatura da solução (T).

2.1 Equipamento empregado nos experimentos

Os experimentos para estudo do arraste foram conduzidos em reator pneumático tipo coluna de bolhas encamisado com volume útil de 5 L (BADINO; CERRI; HOKKA, 2007). Foi utilizada uma solução hidroalcoólica com concentração inicial de etanol variando de acordo com o planejamento experimental e o gás de arraste foi dióxido de carbono comercial armazenado em torpedão. Para controlar a vazão de gás foi empregado um fluxômetro de massa AALBORG, modelo GFC 37. A temperatura do reator foi mantida utilizando banho termostatzado. Durante a realização dos experimentos foi usado um termômetro digital marca Hanna Instruments, modelo HI 147-00 para monitorar a temperatura da solução. Foram retiradas amostras a cada 1 h durante 6 h de esgotamento, para determinação da concentração de etanol.

2.2 Caracterizações da remoção de etanol por arraste com CO₂

Para o estudo das variáveis mais importantes no processo de arraste gasoso do etanol foi realizado um Delineamento Composto Central Rotacional com dois níveis, utilizando o software *Statistica 7.0*, tendo 2³ pontos fatoriais, 6 pontos axiais e 3 repetições no ponto central, totalizando 17

experimentos (RODRIGUES E IEMMA, 2009).

Os níveis (-1,68, -1, 0, +1, +1,68) das variáveis independentes utilizadas no planejamento foram 1,0; 1,6; 2,5; 3,4 e 4 vvm para a variável vazão específica de gás (ϕ), 30,0; 36,1; 53,9 e 60 g.L⁻¹ para a concentração inicial de etanol (C_E) e 30, 30,8, 32, 33,2 e 34 °C para temperatura da solução (T).

A Tabela 1 mostra a matriz com os valores utilizados no planejamento experimental para as três variáveis independentes analisadas.

Tabela 1 - Matriz do planejamento fatorial

Ensaio	X ₁ (ϕ)	X ₂ (C_E)	X ₃ (T)
1	-1 (1,6)	-1 (36,1)	-1 (30,8)
2	-1 (1,6)	-1 (36,1)	1 (33,2)
3	-1 (1,6)	1 (53,9)	-1 (30,8)
4	-1 (1,6)	1 (53,9)	1 (33,2)
5	1 (3,4)	-1 (36,1)	-1 (30,8)
6	1 (3,4)	-1 (36,1)	1 (33,2)
7	1 (3,4)	1 (53,9)	-1 (30,8)
8	1 (3,4)	1 (53,9)	1 (33,2)
9	-1,68 (1)	0 (45)	0 (32)
10	1,68 (4)	0 (45)	0 (32)
11	0 (2,5)	-1,68 (30)	0 (32)
12	0 (2,5)	1,68 (60)	0 (32)
13	0 (2,5)	0 (45)	-1,68 (30)
14	0 (2,5)	0 (45)	1,68 (34)
15	0 (2,5)	0 (45)	0 (32)
16	0 (2,5)	0 (45)	0 (32)
17	0 (2,5)	0 (45)	0 (32)

Fonte: Autor (2015)

Como variáveis resposta do planejamento foram obtidos os valores das constantes de velocidades de remoção de etanol (k_E) e de água (k_W).

O arraste de etanol a partir de uma solução hidroalcoólica apresenta o mesmo comportamento que outros solventes orgânicos, podendo a velocidade de remoção ser expressa por um modelo de primeira ordem em relação à concentração de etanol

(C_E) (DE VRIJE et al., 2013; SONEGO et al., 2014) de acordo com a Equação 1. Como durante os experimentos de arraste tem-se a remoção de água, a velocidade de remoção de água pode ser expressa pela Equação 2.

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

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

onde R_E é a velocidade de remoção de etanol (g.L⁻¹.h⁻¹), R_W é a velocidade de remoção de água (g.L⁻¹.h⁻¹), C_E é a concentração de etanol na fase líquida (g.L⁻¹) e k_E é constante de velocidade de remoção de etanol (h⁻¹), C_W é a concentração de água na solução (g.L⁻¹) e k_W é constante da velocidade de remoção de água (h⁻¹).

As constantes de velocidade de remoção de etanol e água (k_E e k_W) 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), obtidos a partir do planejamento experimental.

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

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

onde C_{E0} e C_{W0} são as concentrações iniciais de etanol e de água na solução hidroalcoólica (g.L⁻¹).

2.3 Determinação da concentração de etanol

A concentração de etanol foi determinada empregando HPLC (Waters), equipado com detector de índice de refração. Foi utilizada coluna Sugar-Pak I (300 x 6,5 mm, 10 μ m, Waters) operada a 80°C. Água ultrapura foi usada como eluente a uma vazão de 0,5 mL.min⁻¹. Como padrão foi empregada

solução de etanol com concentrações de 0,1 a 8 g.L⁻¹ (SONEGO et al., 2014).

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

O emprego da ferramenta de planejamento experimental e análise de superfície de resposta possibilitou investigar a influência das variáveis ϕ , C_{E0} e T no processo de remoção de etanol por CO₂.

Na Tabela 2 são mostrados os resultados experimentais das constantes de velocidade de remoção de etanol e de água (k_E e k_W) para diferentes valores de vazão específica de gás (ϕ), concentração de etanol (C_E) e para temperatura da solução (T).

Tabela 2 - Resultados experimentais de k_E e k_W

Ensaio	k_E (h ⁻¹)	k_W (h ⁻¹)
1	0,0329	0,00135
2	0,0335	0,00136
3	0,0333	0,00210
4	0,0377	0,00236
5	0,0757	0,00292
6	0,0841	0,00308
7	0,0766	0,00446
8	0,0911	0,00514
9	0,0220	0,00119
10	0,0962	0,00423
11	0,0498	0,00162
12	0,0692	0,00450
13	0,0554	0,00275
14	0,073	0,00362
15	0,0573	0,00279
16	0,0544	0,00261
17	0,0540	0,00266

Fonte: Autor (2015)

A partir dos valores de k_E e k_W (Tabela 2) verificou-se que os ensaios com as vazões de CO₂ mais altas obtiveram os maiores valores de k_E , como pode ser visto nos ensaios 5 ($k_E=0,0757$ h⁻¹), 6 ($k_E=0,0841$ h⁻¹), 7 ($k_E=0,0766$ h⁻¹), 8 ($k_E=0,0911$ h⁻¹) e 10

($k_E=0,0962$ h⁻¹). Os resultados indicam que valores de k_E se elevam com o aumento da vazão específica de CO₂ e da concentração inicial de etanol e com a diminuição da temperatura. Ademais, verificou-se que o ensaio conduzido com a vazão específica de CO₂ mais elevada ($\phi=4$ vvm) acarretou no aumento da quantidade de água removida, resultando em um valor de $k_W=0,00423$ h⁻¹, observado no experimento 10.

3.1 Análise estatística do planejamento experimental - DCCR

Na análise estatística do planejamento experimental foi adotado um nível de significância de 90%, ou seja, foram considerados significativos os parâmetros em que $p<0,1$. Com os resultados apresentados na Tabela 2 foi possível analisar estatisticamente o comportamento de cada resposta, empregando o *software Statistica 7.0*.

3.1.1 Análise dos resultados obtidos em termos da variável resposta k_E

A partir dos valores da Tabela 2, o comportamento das respostas k_E foi analisado estatisticamente. Dessa forma, os coeficientes de regressão das variáveis e interações foram determinados, obtendo um modelo ajustado com as variáveis significativas codificadas, conforme a Equação 5.

$$Y_{k_E} = 0,0569 + 0,0231X_1 + 0,0033X_2 + 0,0042X_3 + 0,0021X_3^2 \quad (5)$$

Observa-se pela Equação 5 uma maior influência da variável X_1 no aumento da constante de velocidade de remoção de etanol (k_E), indicando que o emprego de elevadas vazões de alimentação de gás de arraste proporcionam aumentos na constante de velocidade de remoção de etanol. As variáveis

X_2 (C_E) e X_3 (T) também contribuem para o aumento do k_E , porém com um menor efeito.

O coeficiente de correlação (R^2) obtido após o ajuste foi de 0,98, indicando um ajuste adequado aos dados experimentais do fator de arraste, mostrando que 98% da variabilidade dos dados foram explicados pela equação empírica proposta. A Tabela 3 apresenta o resultado da análise de variância (ANOVA) para o modelo.

Tabela 3 - Análise de variância para a constante de velocidade de remoção de etanol

Fonte de Variação	SQ	GL	QM	F _{calc.}
Regressão	0,00771	4	0,00193	127,8
Resíduos	0,00018	12	0,000015	
Total	0,00789	16		

% variação explicada (R^2) = 98; $F_{\text{tab.}(4,12,0,1)} = 2,48$

Fonte: Autor (2015)

A ANOVA da Tabela 3 revela que o modelo que descreve a resposta constante de velocidade de remoção de etanol em função das variáveis investigadas com os parâmetros estatisticamente significativos, foi adequado. O F calculado foi aproximadamente quarenta e cinco vezes superior ao valor do F tabelado, o que satisfaz os requisitos para a construção das curvas de contorno.

A Figura 1 ilustra as curvas de contorno em função de X_1 (ϕ) e X_2 (C_E) e X_3 (T) para a resposta k_E .

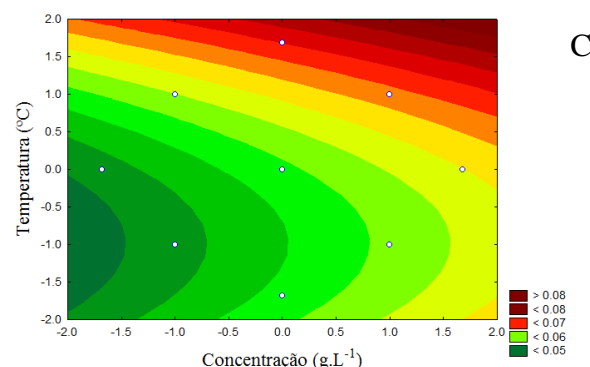
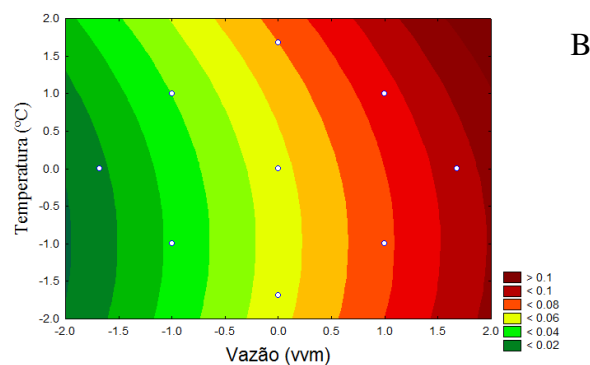
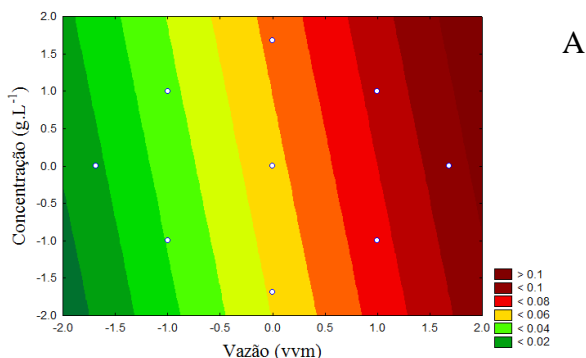


Figura 1 - Curvas de contorno para a resposta constante de velocidade de remoção de etanol (k_E): (A) função da vazão específica de CO_2 (ϕ) e concentração de inicial de etanol na solução (C_E). (B) função da vazão específica de CO_2 (ϕ) e da temperatura da solução (T). (C) função da concentração de etanol (C_E) e da temperatura da solução (T).

A partir da Figura 1A observa-se que os maiores valores de k_E foram obtidos nas faixas mais altas de vazão (3,4 a 4,0 vvm). Porém, a variável concentração de etanol na solução apresentou uma pequena influência na resposta constante de velocidade de remoção de etanol.

A Figura 1B ilustra a curva de contorno em função de X_1 e X_2 para o k_E , onde pode ser observado um aumento de k_E em função do aumento da vazão específica de CO_2 .

Esse comportamento observado nas Figuras 1 A e B está relacionado à maior área superficial de bolhas disponível para arraste

de etanol proporcionada quando altas vazões de CO₂ foram empregadas. Esses resultados concordam com os obtidos por Sonego et al. (2014) ao estudar o arraste de etanol de uma solução hidroalcoólica.

A Figura 1C apresenta a curva de contorno em função de X₂ (C_E) e X₃ (T) para a resposta k_E. Pode-se observar que o aumento no valor de k_E foi obtido para valores de concentração de etanol acima de 45 g.L⁻¹. A temperatura da solução hidroalcoólica (34 °C) apresentou efeito positivo no k_E.

3.1.2 Análise dos resultados obtidos para a resposta k_w

A partir dos valores da Tabela 2, o comportamento da resposta k_w foi analisada estatisticamente. Um modelo ajustado com as variáveis significativas codificadas foi obtido conforme o apresentado na Equação 6.

$$Y_{k_w} = 0,002766 + 0,000992X_1 + 0,000746X_2 + 0,000188X_3 + 0,000125X_3^2 + 0,000231X_1X_2 \quad (6)$$

A partir Equação 6 foi observado uma maior influência da variável X₁ no aumento da constante de velocidade de remoção de água, indicando que elevadas vazões do gás de arraste proporcionam aumentos no k_w. As variáveis X₂ (C_E) e X₃ (T) também contribuem para o aumento do k_w, porém com um menor efeito.

O coeficiente de correlação (R²) obtido após o ajuste foi de 0,97, indicando um ajuste adequado aos dados experimentais do fator de arraste, mostrando que 97% da variabilidade dos dados foram explicados pela equação empírica proposta.

O resultado da análise de variância (ANOVA) está apresentado na Tabela 4.

Tabela 4 - Análise de variância para a constante de velocidade de remoção de etanol

Fontes de Variação	SQ	GL	QM	F _{calc}
Regressão	0,000022	5	0,0000044	48
Resíduos	0,000001	11	0,00000009	
Total	0,000023	16		

% variação explicada (R²) = 97; F_{tab.(5,11,0,1)} = 2,45

Fonte: Autor (2015)

A ANOVA da Tabela 4 revela que o modelo que descreve a resposta constante de velocidade de remoção de água (k_w) em função das variáveis investigadas, com os parâmetros estatisticamente significativos, foi adequado. O valor de F calculado foi aproximadamente vinte vezes superior ao valor do F tabelado, o que satisfaz os requisitos para a construção das curvas de contorno.

A Figura 2 ilustra as curvas de contorno em função de X₁ (φ) e X₂ (C_E) para a resposta constante de velocidade de remoção de água (k_w).

A partir da Figura 2A foi observado que os valores mais altos de vazão específica de CO₂ (~4,0 vvm) favorecem o arraste de água juntamente com o etanol. Assim, vazões de CO₂ elevadas resultam em uma corrente na saída do reator diluída, em razão da maior quantidade de água.

Para uma remoção de etanol visando a redução do efeito de inibição, vazões de CO₂ em torno de 2,5 vvm seriam mais vantajosas, proporcionando um arraste preferencial de etanol.

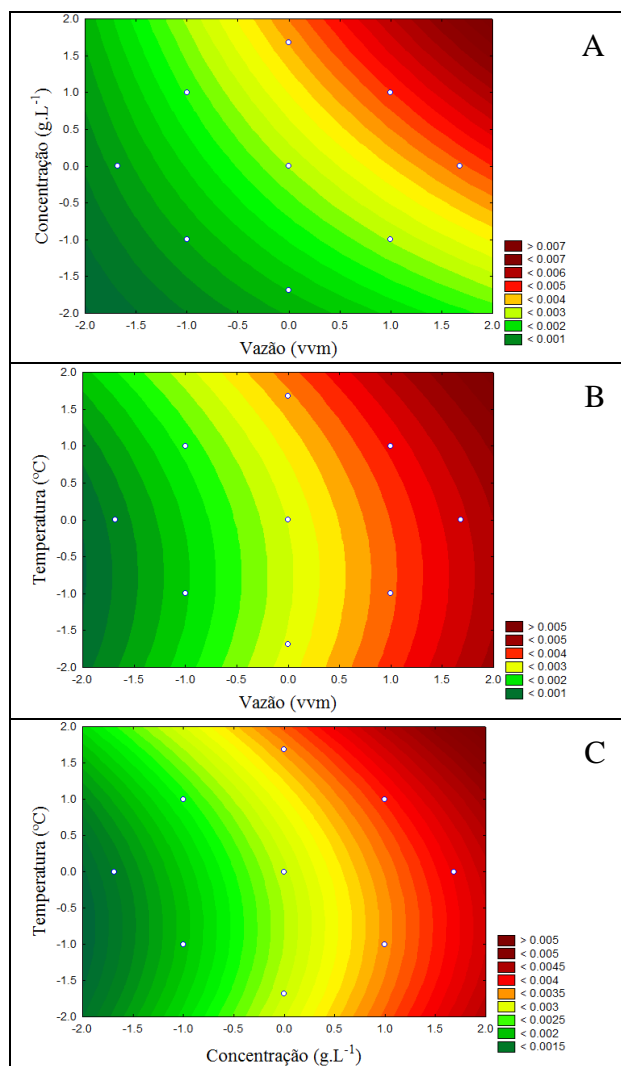


Figura 2 - Curvas de contorno para a resposta constante de velocidade de remoção de água (k_W): (A) função de ϕ e C_E . (B) função de ϕ e T . (C) função de C_E e T .

A Figura 2B ilustra a curva de contorno em função de X_1 (ϕ) e X_2 (C_E) para o k_W , onde pode ser observado um aumento no valor dessa variável em função de ϕ . Já a temperatura da solução apresentou pouca influência no valor de k_W .

A Figura 1C apresenta a curva de contorno em função de X_2 (C_E) e X_3 (T) para a resposta k_W . Pode-se observar que o aumento no valor de k_W foi obtido nos maiores valores de concentração de etanol (50 a 60 g.L⁻¹) e de temperatura da solução.

4 CONCLUSÃO

Os resultados obtidos neste estudo mostraram as influências das variáveis estudadas no processo de extração de etanol empregando arraste por CO₂, possibilitando avaliar as condições experimentais que favoreçam obter um maior arraste de etanol. Os valores de k_E e k_W obtidos a partir do emprego do planejamento experimental indicaram que a vazão específica de CO₂ foi a variável que mais influenciou no arraste de etanol, sendo o maior valor de k_E (0,0962 h⁻¹) obtido no ensaio 10, conduzido com a vazão específica de CO₂ mais elevada ($\phi=4$ vvm). Com relação a quantidade de água removida, a vazão $\phi=4$ vvm acarretou no maior valor de k_W (0,00423 h⁻¹).

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a CAPES e à FAPESP (Proc. 2012/50046-4) pelos auxílios financeiros.

REFERÊNCIAS

- ABREU-CAVALHEIRO, A.; MONTEIRO, G. **Solving ethanol production problems with genetically modified yeast strains** *Brazilian Journal of Microbiology*, set. 2013.
- AIBA, S.; SHODA, M.; NAGATANI, M. Kinetics of product inhibition in alcohol fermentation. **Biotechnology and Bioengineering**, v. 10, n. 6, p. 845–864, nov. 1968.
- AMORIM, H. V.; LOPES, M. L.; DE CASTRO OLIVEIRA, J. V.; BUCKERIDGE, M. S.; GOLDMAN, G. H. Scientific challenges of bioethanol production in Brazil.

Applied microbiology and biotechnology, v. 91, n. 5, p. 1267–75, set. 2011.

BADINO, A. C.; CERRI, M. O.; HOKKA, C. O. **Sistema reacional pneumático e uso do mesmo** Brazilian, 2007. Disponível em: <<http://www.patentesonline.com.br/sistema-reacional-pneum-tico-e-uso-do-mesmo-187759.html>>

BAI, F. W.; ANDERSON, W. A.; MOO-YOUNG, M. Ethanol fermentation technologies from sugar and starch feedstocks. **Biotechnology advances**, v. 26, n. 1, p. 89–105, 2008.

CARDONA, C. A.; SÁNCHEZ, O. J. Fuel ethanol production: process design trends and integration opportunities. **Bioresource technology**, v. 98, n. 12, p. 2415–57, set. 2007.

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.

GIBSON, B. R.; LAWRENCE, S. J.; LECLAIRE, J. P. R.; POWELL, C. D.; SMART, K. A. Yeast responses to stresses associated with industrial brewery handling. **FEMS microbiology reviews**, v. 31, n. 5, p. 535–69, set. 2007.

MAIORELLA, B.; BLANCH, H. W.; WILKE, C. R. By-product inhibition effects on ethanolic fermentation by *Saccharomyces cerevisiae*. **Biotechnology and bioengineering**, v. 25, n. 1, p. 103–21, jan. 1983.

RODRIGUES, M.I., IEMMA, A.F. **Planejamento de Experimentos e Otimização de Processos: Uma estratégia Sequencial de planejamentos**. Casa do Pão Editora, 2005.

SCHÜGERL, K. Integrated processing of biotechnology products. **Biotechnology Advances**, v. 18, n. 7, p. 581–599, nov. 2000.

SONEGO, J. L. S.; LEMOS, D. A.; RODRIGUEZ, G. Y.; CRUZ, A. J. G.; BADINO, A. C. 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, 18 dez. 2014.

TAYLOR, F.; KURANTZ, M. J.; GOLDBERG, N.; CRAIG, J. C. Continuous fermentation and stripping of ethanol. **Biotechnology progress**, v. 11, n. 6, p. 693–8, 1995.