

12º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



TÍTULO DO TRABALHO:

AVALIAÇÃO DAS CONDIÇÕES OPERACIONAIS NA REMOÇÃO DE ETANOL DE SOLUÇÃO HIDROALCOÓLICA POR ARRASTE GASOSO ASSOCIADO AO VÁCUO

AUTORES:

Letícia Pereira Almeida^{1,*}, Mariane Molina Buffo¹, Rauber Daniel Pereira¹, Antônio José Gonçalves da Cruz¹, Mateus Nordi Esperança², Alberto Colli Badino¹

INSTITUIÇÃO:

¹Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de São Carlos,

²Campus Capivari, Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de São Paulo

AVALIAÇÃO DAS CONDIÇÕES OPERACIONAIS NA REMOÇÃO DE ETANOL DE SOLUÇÃO HIDROALCOÓLICA POR ARRASTE GASOSO ASSOCIADO AO VÁCUO

Resumo

Uma alternativa para superar o efeito tóxico do etanol na levedura é a aplicação da fermentação extrativa, na qual o etanol é removido do caldo a medida em que é produzido. O presente trabalho avaliou a remoção de etanol de soluções hidroalcólicas por arraste gasoso associado ao vácuo. Os experimentos foram conduzidos em biorreator coluna de bolhas com volume de trabalho de 2 L utilizando soluções hidroalcólicas com concentração inicial de 10% v.v⁻¹. Um planejamento fatorial foi empregado para avaliar os efeitos da vazão específica de CO₂ (ϕ_{CO_2}), temperatura (T) e pressão (P) nos parâmetros de desempenho fator de arraste (F_A) e fator de concentração (F_C). As variáveis vazão específica de CO₂ e temperatura apresentaram efeito significativo e positivo em F_A , enquanto a pressão apresentou efeito significativo e negativo. O etanol foi preferencialmente arrastado sob a condição operacional de pressão reduzida, alta temperatura e alta vazão específica de CO₂. Quanto ao fator de concentração, somente a variável operacional ϕ_{CO_2} apresentou efeito significativo e positivo neste parâmetro de desempenho.

Palavras-chave: etanol, arraste gasoso, vácuo.

Abstract

One way to overcome the inhibitory effects caused by ethanol on yeast cell growth is the use of extractive fermentation, whereby ethanol is removed from the fermentation broth as it is produced. The present work investigates ethanol removal from solution by vacuum-assisted gas stripping. Bench-scale assays were performed using a 2-L bubble column containing 10 % v.v⁻¹ ethanol solution. Factorial design was used to investigate the effects of carbon dioxide flow rate (ϕ_{CO_2}), temperature (T), and pressure (P) on entrainment factor (F_E) and concentration factor (F_C). The variables specific CO₂ flow and temperature had a significant and positive effect on F_A , while pressure had a significant and negative effect. Ethanol was preferentially entrained under conditions of reduced pressure, high temperature, and high CO₂ flow rate. Only ϕ_{CO_2} had significant and positive effects on the concentration factor (F_C)

Keywords: ethanol, gas stripping, vacuum.

Introdução

Apesar de consolidado, o a fermentação alcoólica industrial possui limitações. O etanol acumulado no caldo inibe o crescimento celular da levedura, diminuindo a velocidade de produção do próprio etanol em concentrações acima de 40 g.L⁻¹ e cessando completamente quando atinge cerca de 95 g.L⁻¹ (Maiorella, Blanch e Wilke, 1983). Dessa forma, ao final da fermentação o teor de etanol no vinho é relativamente baixo (~10 °GL ou % v.v⁻¹). Como forma de superar o efeito da inibição pelo

produto, diversas estratégias de recuperação têm sido investigadas para a remoção simultânea do etanol durante a fermentação.

Estudos sobre sistemas de arraste gasoso ou de recuperação a vácuo aplicados à produção de etanol mostram que tais técnicas apresentam vantagens como operação simplificada, diminuição da inibição na levedura, aumento da produtividade volumétrica em etanol e redução na produção de vinhaça (Outram et al., 2017; Souza Dias et al., 2015). Na fermentação extrativa a vácuo, o etanol é removido do caldo de fermentação sob pressão reduzida, com a redução do ponto de ebulição da mistura etanol-água e o aumento da vaporização na temperatura de fermentação (32-34 °C). Em relação ao arraste gasoso, os compostos voláteis são removidos através da passagem de uma corrente gasosa pelo caldo de fermentação (Silva et al., 2015).

A fim de melhorar o desempenho e a viabilidade das técnicas de arraste gasoso e vácuo, uma alternativa é a combinação destas. Portanto, este trabalho teve como objetivo avaliar os efeitos da vazão específica de CO₂, temperatura e pressão na remoção de etanol por arraste gasoso associado ao vácuo.

Metodologia

Procedimento experimental

Os ensaios foram conduzidos em biorreator coluna de bolhas de 2 L utilizando soluções hidroalcoólicas com concentração inicial de 10 °GL. CO₂ foi injetado no biorreator através de um aspersor tipo cruzeta e a vazão do gás foi controlada por um fluxômetro de massa (GFC 371, Aalborg). O vácuo na cabeça do reator foi promovido por bomba diafragma (N922FT.29E 16L, KNF) e a temperatura da solução foi mantida com o auxílio de banho termostático (SL-152, Solab). Os experimentos tiveram duração de 6 h. A concentração de etanol (CE) na fase líquida e as frações mássicas de etanol (y_E^*) e água (y_W^*) na fase gasosa foram determinadas por espectroscopia de infravermelho médio por transformada de Fourier (FT-MIR) (ReactIR 45m, Mettler-Toledo AutoChem, Inc.), conforme metodologia proposta por Rodrigues et al. (2018) e Santos et al. (2022).

Planejamento fatorial

Um planejamento fatorial 2³ (Tabela 1) foi empregado para avaliar o efeito das variáveis independentes vazão específica de CO₂ (ϕ_{CO_2}), temperatura da solução (T) e pressão (P) na remoção de etanol por arraste gasoso associado ao vácuo. O fator de arraste (F_A) e o fator de concentração (F_C) foram as variáveis respostas. A Tabela 1 apresenta os valores codificados e reais das variáveis independentes. O software Statistica v. 7.0 foi utilizado para a análise dos dados experimentais.

Tabela 1: Valores codificados e reais das variáveis independentes temperatura (T), pressão (P) e vazão específica de CO₂ (ϕ_{CO_2})

Variável	Código	Nível		
		1	0	1
T (°C)	x1	28,00	31,00	34,00
P (kPa)	x2	41,31	54,64	67,97
ϕ_{CO_2} (vvm)	x3	0,20	0,60	1,00

Variáveis de desempenho

As variáveis de desempenho fator de arraste (F_A) e fator de concentração (F_C) foram calculadas utilizando as Equações (1) e (2).

$$F_A (\%) = \frac{C_{E0} \cdot V_0 - C_{EF} \cdot V_F}{C_{E0} \cdot V_0} \cdot 100 \quad (1)$$

$$F_C (-) = \frac{y_E^*}{x_E^*} \quad (2)$$

onde C_{E0} e C_{EF} são as concentrações inicial e final de etanol na fase líquida (g.L⁻¹), V_0 e V_F são os volumes inicial e final da solução (L), x_E^* e y_E^* são as frações mássicas de etanol nas fases líquida e gás.

Resultados e Discussão

Planejamento fatorial

A Tabela 2 apresenta os resultados de fator de arraste (F_A) e fator de concentração (F_C) obtidos nas condições experimentais para cada ensaio. O maior valor da variável resposta F_A (35,64%) foi obtido no experimento 6, sugerindo que o etanol foi preferencialmente arrastado sob a condição operacional de pressão reduzida, alta temperatura e alta vazão específica de CO₂. Em relação parâmetro de desempenho F_C , os resultados da Tabela 2 indicaram que três condições (6, 10 e 11) resultaram nos maiores valores de F_C , fornecendo uma corrente de gás cerca de 6 vezes mais concentrada em etanol que na fase líquida, o que significa que o teor de etanol na corrente gasosa (60 °GL ou % v.v⁻¹) é superior ao da corrente de flegma (40~45 °GL ou % v v-1) obtida na primeira coluna de destilação, o que pode levar a uma redução nos requisitos de energia na etapa de recuperação do etanol.

Tabela 2: Fator de arraste (F_A) e fator de concentração (F_C) para os ensaios de arraste gasoso associado ao vácuo

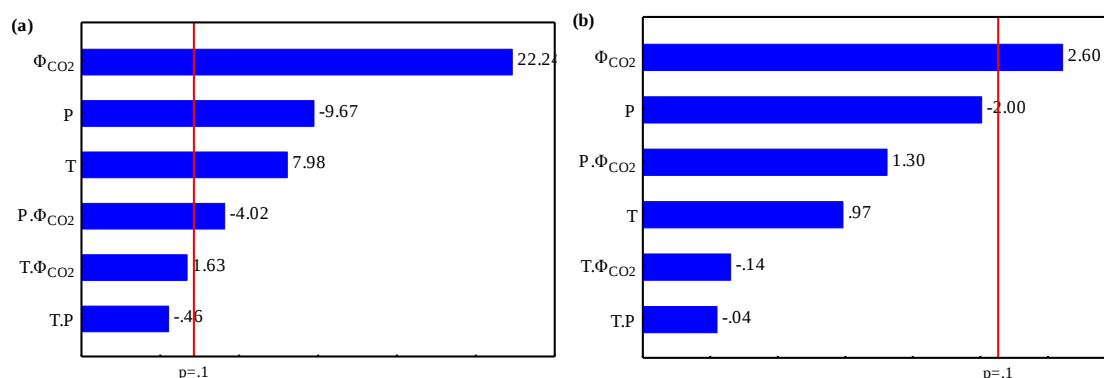
<u>Experimento</u>	<u>Variáveis independentes</u>			<u>Variáveis-Respostas</u>	
	<u>x_1:T (°C)</u>	<u>x_2:P (kPa)</u>	<u>x_3:ϕ_{CO_2} (vvm)</u>	<u>F_A (%)</u>	<u>F_C (-)</u>
<u>1</u>	<u>-1 (28,00)</u>	<u>-1 (41,31)</u>	<u>-1 (0,20)</u>	<u>7,67</u>	<u>4,68</u>
<u>2</u>	<u>1 (34,00)</u>	<u>-1 (41,31)</u>	<u>-1 (0,20)</u>	<u>13,87</u>	<u>5,67</u>
<u>3</u>	<u>-1 (28,00)</u>	<u>1 (67,97)</u>	<u>-1 (0,20)</u>	<u>4,20</u>	<u>3,09</u>
<u>4</u>	<u>1 (34,00)</u>	<u>1 (67,97)</u>	<u>-1 (0,20)</u>	<u>8,23</u>	<u>3,41</u>
<u>5</u>	<u>-1 (28,00)</u>	<u>-1 (41,31)</u>	<u>1 (1,00)</u>	<u>28,23</u>	<u>5,83</u>
<u>6</u>	<u>1 (34,00)</u>	<u>-1 (41,31)</u>	<u>1 (1,00)</u>	<u>35,64</u>	<u>6,03</u>
<u>7</u>	<u>-1 (28,00)</u>	<u>1 (67,97)</u>	<u>1 (1,00)</u>	<u>16,85</u>	<u>5,14</u>
<u>8</u>	<u>1 (34,00)</u>	<u>1 (67,97)</u>	<u>1 (1,00)</u>	<u>24,94</u>	<u>5,91</u>
<u>9</u>	<u>0 (31,00)</u>	<u>0 (54,64)</u>	<u>0 (0,60)</u>	<u>18,19</u>	<u>5,47</u>
<u>10</u>	<u>0 (31,00)</u>	<u>0 (54,64)</u>	<u>0 (0,60)</u>	<u>15,96</u>	<u>6,08</u>
<u>11</u>	<u>0 (31,00)</u>	<u>0 (54,64)</u>	<u>0 (0,60)</u>	<u>16,11</u>	<u>6,33</u>

Efeito das condições operacionais nas variáveis de desempenho

Os diagramas de Pareto (Figura 1) foram obtidos utilizando nível de confiança de 90% e ilustram os efeitos das variáveis independentes nas variáveis respostas. De acordo com a Figura 1.a, as variáveis operacionais temperatura (T), pressão (P) e vazão específica de CO₂ (ϕ_{CO_2}) apresentaram efeito significativo no fator de arraste (F_A). A vazão específica de CO₂ foi a variável mais significativa com uma contribuição de 22,24% e com efeito positivo em F_A , uma vez que o aumento da vazão específica de CO₂ aumentou a turbulência da fase líquida, reduzindo a espessura da película estagnada da fase líquida e aumentando a transferência de massa do etanol da fase líquida para a fase gasosa (Silva et al., 2015). A temperatura (T) também apresentou um efeito positivo em F_A , ou seja, a remoção de etanol foi maior em temperaturas maiores. Além disso, o aumento da temperatura reduziu a tensão superficial do líquido, devido a maior energia cinética do sistema, ocasionando a redução das forças intermoleculares (Vazquez, Alvarez e Navaza, 1995). A redução na efetividade das forças intermoleculares favorece a saída de moléculas de etanol da fase líquida para a fase gasosa, aumentando a vaporização do etanol. Em relação a pressão (P), foi possível observar um efeito negativo dessa variável operacional na variável resposta F_A . Em condições de pressão reduzida (vácuo) há uma maior remoção de etanol, uma vez a redução da pressão aumenta a vaporização promovendo o enriquecimento das frações molares de etanol e água na fase gasosa.

Observando-se o diagrama de Pareto (Figura 1.b), somente a vazão específica de CO₂ apresentou efeito significativo e positivo no fator de concentração (FC), ou seja, o aumento de ϕ_{CO_2} promoveu o aumento de FC. Maiores vazões de CO₂ promovem uma maior remoção de etanol por vaporização e de etanol arrastado na forma de gotículas. Entretanto, a condição de vácuo aumenta os teores molares de etanol e água na fase gasosa. Portanto, a quantidade de etanol removido por vaporização foi maior em comparação com a remoção de etanol como gotículas de líquido, resultando em uma corrente de gás enriquecida em etanol.

Figura 1. Diagrama de Pareto para o fator de arraste (FA) (a) e fator de concentração (FC) (b), para um nível de confiança de 90%.



Conclusões

Na avaliação do fator de arraste (F_A), as variáveis operacionais vazão específica de CO_2 (ϕ_{CO_2}), temperatura (T) e pressão (P) apresentaram influências significativas na remoção de etanol. Em relação à variável resposta fator de concentração (F_C), somente a variável operacional ϕ_{CO_2} foi significativa, apresentando um efeito positivo. Além disso, os resultados de F_C indicam que a integração de processos pode reduzir os requisitos de energia na purificação do etanol, uma vez que foi possível concentrar em 6 vezes o etanol na fase gasosa em relação a fase líquida.

Agradecimentos

Os autores gostariam de agradecer à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES, Código Financeiro 001), ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq, Processo nº 309728/2021-5) e ao Programa de Formação do Recursos Humanos da ANP (PRH 39-ANP/FINEP, Processo nº 01.19.0230.00) pelos apoios financeiros para a execução deste trabalho.

Referências Bibliográficas

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. 103–121, 1983.

OUTRAM, V.; LALANDER, C.; LEE, J. G. M.; DAVIES, E. T.; HARVEY, A. P. Applied in situ product recovery in ABE fermentation. *Biotechnology Progress*, v. 33, n. 3, p. 563–579, 10 maio 2017.

RODRIGUES, K. C. S.; SONEGO, J. L. S.; BERNARDO, A.; RIBEIRO, M. P. A.; CRUZ, A. J. G.; BADINO, A. C. Real-Time Monitoring of Bioethanol Fermentation with Industrial Musts Using Mid-Infrared Spectroscopy. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 57, n. 32, p. 10823–10831, 15 ago. 2018.

SANTOS, M. V.; RODRIGUES, K. C. S.; VELOSO, I. I. K.; BADINO, A. C.; CRUZ, A. J. G. Real-Time Monitoring of Ethanol Fermentation Using Mid-Infrared Spectroscopy Analysis of the Gas Phase. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 61, n. 21, p. 7225–7234, 1 jun. 2022.

SILVA, C. R.; ESPERANÇA, M. N.; CRUZ, A. J. G.; MOURA, L. F.; BADINO, A. C. Stripping of ethanol with CO₂ in bubble columns: Effects of operating conditions and modeling. *Chemical Engineering Research and Design*, v. 102, p. 150–160, 2015.

SOUZA DIAS, M. O. DE; MACIEL FILHO, R.; MANTELATTO, P. E.; CAVALETT, O.; ROSSELL, C. E. V.; BONOMI, A.; LEAL, M. R. L. V. Sugarcane processing for ethanol and sugar in Brazil. *Environmental Development*, v. 15, p. 35–51, 1 jul. 2015.

VAZQUEZ, G.; ALVAREZ, E.; NAVAZA, J. M. Surface Tension of Alcohol Water + Water from 20 to 50 degree.C. *Journal of Chemical & Engineering Data*, v. 40, n. 3, p. 611–614, 1 maio 1995.