



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

Faculdade de Engenharia Química

GUILHERME PEREIRA ALMEIDA

**DESENVOLVIMENTO DE UMA PLATAFORMA VIRTUAL
PRELIMINAR DO PROCESSO DE FERMENTAÇÃO EXTRATIVA
LÍQUIDO-LÍQUIDO PARA PRODUÇÃO DE ETANOL**

**CAMPINAS
2015**

GUILHERME PEREIRA ALMEIDA

**DESENVOLVIMENTO DE UMA PLATAFORMA VIRTUAL
PRELIMINAR DO PROCESSO DE FERMENTAÇÃO EXTRATIVA
LÍQUIDO-LÍQUIDO PARA PRODUÇÃO DE ETANOL**

Dissertação apresentada à Faculdade de Engenharia
Química da Universidade Estadual de Campinas
como parte dos requisitos exigidos para obtenção do
título de Mestre em Engenharia Química.

Orientadora: Prof.^a Dra. Maria Regina Wolf Maciel

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE À VERSÃO FINAL
DA DISSERTAÇÃO DEFENDIDA PELO
ALUNO GUILHERME PEREIRA ALMEIDA, E
ORIENTADO PELA PROFA. DRA. MARIA REGINA
WOLF MACIEL.

Prof.^a Dra. Maria Regina Wolf Maciel

**CAMPINAS
2015**

Ficha catalográfica
Universidade Estadual de Campinas
Biblioteca da Área de Engenharia e Arquitetura
Elizângela Aparecida dos Santos Souza - CRB 8/8098

AL64d Almeida, Guilherme Pereira, 1989-
Desenvolvimento de uma plataforma virtual preliminar do processo de fermentação extrativa líquido-líquido para produção de etanol / Guilherme Pereira Almeida. – Campinas, SP : [s.n.], 2015.

Orientador: Maria Regina Wolf Maciel.
Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Fermentação extrativa. 2. Extração líquido-líquido. 3. Etanol. I. Maciel, Maria Regina Wolf Maciel, 1955-. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. III. Título.

Informações para Biblioteca Digital

Título em outro idioma: Development of a virtual preliminary platform of liquid-liquid extractive fermentation for production of ethanol

Palavras-chave em inglês:

Extractive fermentation

Liquid-liquid extraction

Ethanol

Área de concentração: Desenvolvimento de Processos Químicos

Titulação: Mestre em Engenharia Química

Banca examinadora:

Maria Regina Wolf Maciel [Orientador]

Adriano Pinto Mariano

Elenise Bannwart de Moraes Torres

Data de defesa: 07-08-2015

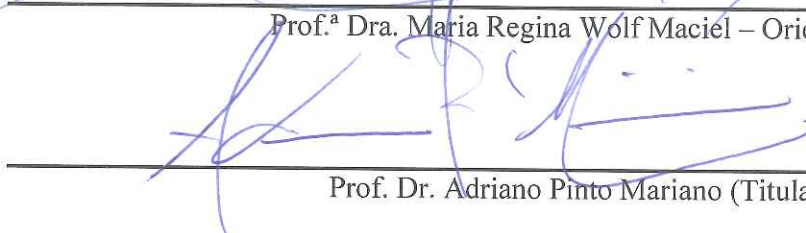
Programa de Pós-Graduação: Engenharia Química

Folha de Aprovação

Dissertação de Mestrado defendida por Guilherme Pereira Almeida e aprovada em 07 de Agosto de 2015 pela banca examinadora constituída pelos doutores:



Prof.ª Dra. Maria Regina Wolf Maciel – Orientador



Prof. Dr. Adriano Pinto Mariano (Titular)



Dr.ª Elenise Bannwart de Moraes Torres (Titular)

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho à minha família, aos meus pais e aos meus irmãos que sempre me apoiaram, me compreenderam e me encorajaram.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço a Deus por seu Amor e por sua Misericórdia. Dele é que me vem o que espero e foi Nele que esperei a vitória de concluir essa etapa do meu caminho profissional. Diante de todos os obstáculos, Ele me guiou, me levantou, iluminou meus passos, minhas decisões e permaneceu ao meu lado sempre com seu braço forte.

Agradeço à minha família, especialmente aos meus pais Ivani e Elizete e aos meus irmãos Lucas e André por me apoiarem e me ajudarem a enfrentar todos os meus desafios. Obrigado por me encorajarem e por sonharem junto comigo.

À minha namorada Valquíria que acompanhou toda minha trajetória no mestrado e intercedeu para que a Vontade do Senhor fosse estabelecida na minha vida.

À minha orientadora, Prof.^a Dr.^a Maria Regina Wolf Maciel pela paciência, por transmitir o conhecimento com todo entusiasmo e empenho, por me direcionar nas escolhas das disciplinas e da temática do projeto. Agradeço ainda pela disponibilidade para as reuniões e pelo pronto retorno em todas as minhas dúvidas.

Agradeço pela amizade do Prof. Dr. Rubens Maciel Filho, que sempre foi solícito e me ensinou valiosas lições que perdurarão a vida inteira.

Aos amigos Caio e Rafaela pela amizade e carinho. Também agradeço à essa família que me acolheu em Campinas no início do meu mestrado e representam o cuidado e a providência de Deus comigo.

Agradeço aos amigos do Ministério Universidades Renovadas MUR e todos que participaram da minha vida durante estes dois anos de caminhada. De forma especial, sou muito grato pela amizade de Ana Letícia e Éder Valdir que acompanharam toda a minha trajetória.

Agradeço aos amigos Otávio, Arthur, Igor, Welliton e Kamila que me acolheram em Barão Geraldo em inúmeros fins de semana, e colaboraram para que eu pudesse trabalhar na minha dissertação.

Agradeço aos colegas do Laboratório de Otimização, Projeto e Controle Avançado (LOPCA), que me ajudaram a resolver inúmeros problemas, acompanharam minhas atividades e sempre foram solícitos e dedicados. De forma especial agradeço ao Gustavo, à Emília e à Astrid.

Agradeço à chefia, RH e aos colaboradores da Evonik Degussa Brasil pela flexibilidade ao me liberarem para que eu pudesse realizar as simulações e reuniões na UNICAMP.

Agradeço à Dona Irair pelo companheirismo e por me ensinar a contemplar a felicidade na simplicidade da vida.

Agradeço ainda a todos os funcionários da FEQ e ao CNPQ pelo auxílio financeiro em forma de bolsa.

Enfim, sou sinceramente grato a todos que me ajudaram diretamente ou indiretamente, colaborando e caminhando comigo até o término deste trabalho.

EPÍGRAFE

"Buscai em primeiro lugar o Reino de Deus e a sua justiça e todas estas coisas vos serão dadas em acréscimo" Mt 6, 33

"Ó Senhor fazei dar fruto o trabalho de nossas mãos." Sal 89, 17.

RESUMO

Palavra-chave: Fermentação extrativa, extração líquido-líquido, etanol

A extração líquido-líquido (ELL) com uso de solventes biocompatíveis apresenta-se como uma tecnologia em potencial no processo de extração do etanol no próprio fermentador, cujas vantagens são: possibilidade de se trabalhar a baixas temperaturas, o solvente não inibir a levedura, além de a ELL ser indicada para soluções diluídas, que é o caso do mosto fermentado. Apesar de na literatura existirem trabalhos experimentais da ELL *in situ* do etanol, não se encontrou um estudo de simulação do processo de fermentação extrativa líquido-líquido que avaliasse as principais variáveis do processo como tipo de solvente, temperatura e razão solvente/alimentação (S/A). Tendo em vista essa lacuna, nesse trabalho desenvolveu-se e otimizou-se uma plataforma virtual no simulador ASPEN PLUS® do processo de fermentação extrativa líquido-líquido de etanol. Para isso, os modelos NRTL e UNIQUAC foram validados comparando-se os diagramas ternários com os dados experimentais encontrados na literatura para os solventes: dodecanol, ácido oléico, octanol e pentanol. A temperatura não interferiu significativamente na extração na faixa estudada (25°C - 35 °C). Na simulação, a porcentagem de etanol recuperado do mosto atingiu 100% para as seguintes razões solvente/alimentação: octanol (S/A = 6,0), dodecanol (S/A = 8,0) e ácido oleico (S/A 12,0), porém o octanol apresentou baixa seletividade, consequentemente, o solvente dodecanol foi selecionado para otimização do processo. Após a otimização do processo, aproximadamente 90% do etanol produzido na fermentação foi extraído pelo dodecanol para uma razão S/A igual a 3 devido principalmente a adição do absorvedor para recuperação do etanol arrastado pelo CO₂, aos recírculos e ajustes na vazão de fundo da coluna de destilação. No entanto, a fermentação extrativa líquido-líquido apresentou consumo de energia 18% maior quando comparado ao processo convencional de produção do etanol hidratado e obteve-se uma corrente final com 53% de etanol na corrente de destilado. Os resultados comprovaram a viabilidade da fermentação extrativa líquido-líquido do etanol comparada aos processos alternativos de extração *in situ* do etanol presentes na literatura e atestaram a contribuição do desenvolvimento da plataforma virtual para análise desse processo.

ABSTRACT

Keywords: extractive fermentation, liquid-liquid extraction, ethanol

The liquid-liquid extraction (LLE) using biocompatible solvents presents itself as a potential technology for ethanol extraction in the fermenter, given that it does not work at high temperatures, the solvent does not inhibit yeast and LLE is applied to diluted solutions. There are many experimental studies of in situ LLE in the literature, therefore, there is not a study of simulation of liquid-liquid extractive fermentation to evaluate the main variables of the process as type of solvent, temperature and ratio solvent / feed (S / F). In view of this gap, this study developed and optimized a virtual platform on ASPEN PLUS software of the process of liquid liquid extractive fermentation of ethanol. For this, the NRTL and UNIQUAC models were validated by comparing the ternary diagrams to experimental data reported in the literature for the solvents: dodecanol, oleic acid, octanol and pentanol. The temperature did not influence significantly in the extraction of ethanol for the range of 25 °C and 35 °C. In the simulation, the percentage of recovered ethanol from the broth reached 100% for the following ratios S/F: octanol (6.0), dodecanol (8.0) and oleic acid (12.0). Therefore, the octanol showed low selectivity so the dodecanol was selected as the solvent to optimize the process. After optimization, approximately 90% of the ethanol produced in the fermentation was extracted by dodecanol with a ratio S/F equal to 3 mainly due to the addition of the absorber to recover ethanol entrained by the CO₂, the recycling and adjustments in the bottom flow of the distillation column. However, the liquid-liquid extractive fermentation showed 18% consumption of more energy compared to the conventional process of production of hydrated ethanol and yielded a final stream of 53% ethanol in the distilled stream. The results proved the feasibility of liquid-liquid extraction of ethanol fermentation compared to alternative in situ extractions of ethanol in the literature and confirmed the contribution of the virtual platform development for analysis of this process.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Etapas de Fermentação e Destilação do processo convencional de produção do etanol de 1ª geração (UDOP, 2014).....	29
Figura 2: Esquema Extração líquido-líquido para solvente com densidade menor que a densidade da mistura contendo soluto.	31
Figura 3: a) Extração líquido-líquido sequencial ou b) fermentador extrativo (PAPADOULOS e LINE, 2008).....	37
Figura 4: Esquema da fermentação extrativa líquido-líquido utilizando levedura imobilizada no fermentador (3) e em seguida no extrator (4) (Widjaja, 2014).....	38
Figura 5: Fluxograma do processo de fermentação contínua acoplado ao extrator líquido-líquido.....	47
Figura 6: Fluxograma da segunda etapa da simulação da plataforma virtual do processo de fermentação extrativa líquido-líquido.	49
Figura 7: Fluxograma da etapa de otimização da plataforma virtual do processo de fermentação extrativa líquido-líquido.	52
Figura 8: Estrutura da molécula de Dodecanol.	56
Figura 9: 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 <i>et al.</i> (2001).	56
Figura 10: 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 <i>et al.</i> (2001).	57
Figura 11: Estrutura molecular do octanol	58
Figura 12: Diagrama de equilíbrio líquido-líquido para Água-Octanol ($C_8H_{18}O$)-Etanol à 25°C sendo(—) para o modelo NRTL e (+) para os dados experimentais Arce <i>et al.</i> (1994).	59
Figura 13: Diagrama de equilíbrio líquido-líquido para Água-Octanol ($C_8H_{18}O$)-Etanol a 25°C sendo(—) para o modelo UNIQUAC e (+) para os dados experimentais Arce <i>et al.</i> (1994)	59
Figura 14: Diagrama de equilíbrio líquido-líquido para Água-Octanol ($C_8H_{18}O$)-Etanol a 35°C sendo(—) para o modelo UNIQUAC e (+) para os dados experimentais Arce <i>et al.</i> (1994)	60
Figura 15: Estrutura molecular do Pentanol	60
Figura 16: Diagrama de equilíbrio líquido-líquido para Água-Pentanol ($C_5H_{12}O$)-Etanol a 25°C sendo(—) para o modelo NRTL e (+) para os dados experimentais Othmer <i>et al.</i> (1941)	61
Figura 17: Diagrama de equilíbrio líquido-líquido para Água-Pentanol ($C_5H_{12}O$)-Etanol a 25°C sendo (—) para o modelo UNIQUAC e (+) para os dados experimentais de Othmer <i>et al.</i> (1941)	61
Figura 18: Estrutura molecular do Ácido Oléico.....	63

Figura 19 Diagrama de equilíbrio líquido-líquido para Água-Ácido Oléico ($C_{18}H_{34}O_2$)-Etanol a 30°C sendo(—) para o modelo NRTL (+) os dados de equilíbrio de Zhang and Hill, (1991)	66
Figura 20: Gráfico das vazões de ácido oleico, etanol e água nas correntes de interesse refinado e extrato em função da razão de solvente/alimentação a 30°C.....	68
Figura 21: Gráfico das taxas de calor no refeedor e no resfriador em módulo em função da razão de solvente/alimentação.	69
Figura 22: Gráfico das vazões de dodecanol, etanol e água nas correntes de interesse refinado e extrato em função da razão de solvente/alimentação a 30°C.....	70
Figura 23: Gráfico das taxas de calor no refeedor e no resfriador em módulo em função da razão de solvente/alimentação.	71
Figura 24: Gráfico das vazões de octanol, etanol e água nas correntes de interesse refinado e extrato em função da razão de solvente/alimentação a 30°C.....	72
Figura 25: Gráfico das taxas de calor no refeedor e no resfriador em módulo em função da razão de solvente/alimentação.	73
Figura 26: Gráfico da porcentagem de etanol recuperado do fermentador em função da razão de solvente/alimentação a 30°C.....	74
Figura 27: Gráfico da fração mássica de etanol na corrente final em função da razão de solvente/alimentação a 30°C.....	75
Figura 28: Gráfico das vazões de glicerol na corrente de destilado para os diferentes solventes em função da razão de solvente/alimentação.	77
Figura 29: Esquema da estrutura da molécula do Glicerol.....	77
Figura 30: Gráfico das vazões de Ácido Acético na corrente de destilado para os diferentes solventes em função da razão de solvente/alimentação.....	78
Figura 31: Gráfico do calor no refeedor e no resfriador em módulo em função da vazão da corrente de fundo da coluna de destilação (Kg/h).	83
Figura 32: Gráfico da vazão de etanol e água na corrente de destilado em função da vazão da corrente de fundo da coluna de destilação (Kg/h).	84

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Conversão e equações para formação dos produtos a partir da glicose (DIAS, 2008)	45
Tabela 2: Propriedades da Levedura <i>Saccharomyces Cerevisiae</i> e do componente Zymo.....	45
Tabela 3: Condições da Fermentação extrativa líquido-líquido.....	47
Tabela 4: Condições da coluna de destilação para reciclo do solvente	48
Tabela 5: Condições da coluna de absorção	51
Tabela 6: Dados de equilíbrio do sistema Água/Etanol/ Ácido Oléico encontrado no trabalho de Zhang and Hill (1991).....	64
Tabela 7: Parâmetros do modelo NRTL para a mistura Água/Ácido Oléico/ Etanol.	65
Tabela 8: Considerações para o Parâmetro Cii.....	65
Tabela 9: Vazão mássica dos produtos da fermentação	76
Tabela 10: Resultados da otimização da plataforma virtual do processo de fermentação extrativa líquido-líquido.	81
Tabela 11: Resultados da otimização da plataforma virtual do processo de fermentação extrativa líquido-líquido.	81

SUMÁRIO

CAPÍTULO I	23
INTRODUÇÃO E OBJETIVOS.....	23
Objetivo geral	24
Objetivos específicos.....	24
Estrutura da dissertação	25
Contribuições do trabalho.....	25
CAPÍTULO II.....	27
REVISÃO DA LITERATURA	27
2.1. Etanol.....	27
2.2. Etanol de primeira geração	27
2.2.1 Destilação	30
2.2.2. Inibição pelo produto.....	32
2.3. Extração líquido-líquido (ELL)	33
2.3.1. Coeficientes de partição	34
2.3.2. Seletividade e remoção de água	35
2.3.3. Ponto de ebulição	36
2.3.4. Seleção de solventes.....	36
2.4. Fermentação extrativa líquido-líquido.....	38
2.5. Simulação em ASPEN PLUS®	40
CAPÍTULO III	43
MATERIAIS E MÉTODOS.....	43
3.1. Avaliação e seleção de solventes.....	43
3.2. Simulação fermentação extrativa líquido-líquido.....	44
3.3. Plataforma virtual preliminar.....	47
3.4. Otimização da plataforma virtual preliminar.....	51
CAPÍTULO IV.....	55
RESULTADOS E DISCUSSÃO	55
4.1. Análise e definição dos solventes apropriados para extração líquido-líquido de etanol.....	55
4.1.1. Dodecanol.....	55
4.1.2. Octanol e Pentanol.....	57
4.1.3. Ácido oléico.....	62
4.2. Desenvolvimento no simulador ASPEN PLUS® de uma plataforma preliminar do processo de fermentação extrativa líquido-líquido para produção do etanol de 1ª geração.....	67

4.2.1. Ácido Oléico.....	67
4.2.2. Dodecanol.....	69
4.2.3. Octanol	71
4.2.4. Ácido Oléico x Dodecanol x Octanol.....	73
4.2.5. Subprodutos.....	75
4.3. Otimização no simulador ASPEN PLUS® a plataforma virtual preliminar do processo de fermentação extrativa líquido-líquido para o solvente mais adequado.....	80
CAPÍTULO V	87
CONCLUSÃO E SUGESTÃO PARA FUTUROS TRABALHOS.....	87
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	89

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

As mudanças globais em termos de avanços tecnológicos, condições climáticas e condições econômicas fizeram com que o etanol deixasse de ser uma possibilidade energética para se tornar uma fonte renovável viável e competitiva frente a outras fontes de energia como o petróleo. Atualmente, existem diferentes processos de produção de etanol, em diferentes estágios de consolidação, como o etanol de 1ª geração, que é produzido a partir da fermentação do caldo de sacarose; o etanol de 2ª geração, proveniente da fermentação de material lignocelulósico e, mais recentemente, o etanol de 3ª geração produzido a partir de microalgas.

Em termos de consolidação de processos, o processo de produção do etanol de 1ª geração já é uma alternativa competitiva no mercado de combustíveis e opera com rendimentos acima de 90%. O processo convencional para produção do etanol possui como unidades principais o fermentador e as colunas de destilação, onde ocorrem, respectivamente, a produção do etanol pela ação da levedura e, em seguida, a separação do produto final. Por ser então um processo consolidado, nos trabalhos referentes ao etanol de 1ª geração busca-se a otimização do processo, em termos de diminuição de custos, intensificação de processos, eficiência energética, produtividade, melhor uso dos recursos naturais, como a água, e ainda a maior preocupação com os resíduos e subproduto da fermentação e da destilação conhecido como vinhaça.

Independente das particularidades e objetivos das melhorias de processo existe um ponto importante na produção de etanol que é justamente a inibição da fermentação pelo próprio etanol a baixas concentrações, em torno de 10% m/m. Consequentemente, existe a necessidade de se remover o etanol continuamente do meio fermentativo. Essa característica do processo coloca o processo de extração líquido-líquido (ELL) como uma alternativa à destilação do processo convencional de produção de etanol, já que a ELL é aplicada para misturas diluídas, caso do mosto fermentado.

A ELL tem se apresentando como uma tecnologia em potencial na extração do etanol com os sucessivos estudos de intensificação de processos e de seleção do solvente ideal, em termos de biocompatibilidade, seletividade, distribuição e solubilidade em água. Além disso, a técnica de extração líquido-líquido com uso de solventes biocompatíveis possui certas vantagens quando comparada ao uso de colunas de destilação para remoção do etanol do meio

fermentado no processo convencional. Por exemplo, é possível trabalhar em temperatura ambiente, o que reduz os custos energéticos, o solvente biocompatível não é tóxico e não inibe a ação da levedura e ainda na ELL não há formação de resíduos provenientes do aquecimento do mosto. Dentre as configurações possíveis para extração líquido-líquido, neste trabalho será estudada a extração *in situ*, que ocorre na mesma unidade do fermentador, denominada fermentação extrativa líquido-líquido.

Na literatura foi possível encontrar vários trabalhos relacionados à extração líquido-líquido e a fermentação extrativa do etanol, no entanto, não se encontrou um estudo de simulação da fermentação extrativa líquido-líquido para produção de etanol que avalie as principais variáveis do processo como: tipo de solvente, temperatura e razão solvente/alimentação. Essa lacuna pretende ser estudada no presente trabalho, por meio de uma revisão dos solventes mais eficientes para o processo *in situ* e, a partir dessa revisão, desenvolver no simulador ASPEN PLUS[®] uma plataforma da fermentação extrativa líquido-líquido para compor o processo de produção do etanol de 1^a geração.

Objetivo geral

Como objetivo geral deste trabalho tem-se simular e otimizar uma plataforma virtual preliminar para o processo de fermentação extrativa líquido-líquido, visando a produção do etanol de 1^a geração.

Objetivos específicos

Como objetivos específicos têm-se:

Objetivo 1: Analisar e definir os solventes apropriados para a extração líquido-líquido de etanol a fim de que sejam biocompatíveis com a levedura, adequados à formação de duas fases e sejam reprodutíveis no simulador.

Objetivo 2: Desenvolver no simulador ASPEN PLUS[®] uma plataforma preliminar do processo de fermentação extrativa líquido-líquido para produção do etanol de 1^a geração com base nos diferentes solventes pré-selecionados, atentando às composições das correntes de extrato e refinado.

Objetivo 3: Otimizar no simulador ASPEN PLUS® a plataforma virtual preliminar do processo de fermentação extrativa líquido-líquido para o solvente mais adequado, visando a produtividade do etanol e reciclo do solvente.

Estrutura da Dissertação

Esta dissertação está dividida em 5 capítulos. Primeiramente, apresenta-se uma breve introdução na qual são descritos alguns tópicos diretamente relacionados com este trabalho, justificando a importância do desenvolvimento do mesmo. Os objetivos do trabalho também são apresentados no referido Capítulo 1.

No Capítulo 2 é apresentada uma revisão bibliográfica sobre os assuntos de maior importância para o desenvolvimento e entendimento da proposta do trabalho, tais como, processos fermentativos utilizados na produção de bioetanol e os principais fatores que afetam a fermentação alcoólica, bem como, as principais estratégias de remoção contínua de etanol e modelagem matemática do processo fermentativo.

No Capítulo 3 são apresentadas a descrição das etapas de construção da plataforma virtual, a escolha das unidades de reação e separação e as estratégias para a simulação do processo de fermentação extrativa líquido-líquido. Neste capítulo são apresentadas ainda as bases para escolha dos modelos termodinâmicos utilizados na simulação do processo, buscando a definição do solvente apropriado e as variáveis a serem analisadas.

No capítulo 4 os resultados das simulações do processo para os diferentes solventes descritos foram avaliados através de análises de sensibilidade, envolvendo o estudo da influência de algumas variáveis no processo. São apresentados ainda os resultados obtidos para a etapa de otimização da plataforma virtual, a determinação das melhores condições de operação em regime estacionário e a comparação dos resultados com o processo convencional.

Por fim, no capítulo 5, são apresentadas as principais conclusões deste trabalho e as sugestões para trabalhos futuros.

Contribuições do trabalho

Conforme apresentado anteriormente, apesar de na literatura existirem trabalhos experimentais da ELL *in situ* do etanol, não foi encontrado um estudo de simulação do processo de fermentação extrativa líquido-líquido que avaliasse as principais variáveis desse

processo como tipo de solvente, temperatura e razão solvente/alimentação (S/A). Tendo em vista essa lacuna, nesse trabalho de dissertação de mestrado, buscou-se desenvolver e otimizar uma plataforma virtual no simulador ASPEN PLUS[®], do processo de fermentação extrativa líquido-líquido de etanol. Dessa forma, por meio da plataforma é possível avaliar a viabilidade da fermentação extrativa líquido-líquido do etanol comparado aos processos alternativos de extração *in situ* do etanol presentes na literatura.

Além dessa contribuição para os trabalhos de fermentação extrativa do etanol, a plataforma virtual preliminar da fermentação extrativa líquido-líquido poderá ser utilizada como ferramenta para futuros estudos de avaliação de diferentes solventes e ainda outras configurações de processo, podendo, ser continuamente otimizada. Justamente devido a essa contínua melhoria no processo, a plataforma virtual foi definida como preliminar.

CAPÍTULO II

REVISÃO DA LITERATURA

2.1. Etanol

O etanol ou álcool etílico é uma substância orgânica utilizada em diversas indústrias como alimentícia, farmacêutica e de cosméticos. Entretanto, a maior aplicação do etanol está no seu uso como combustível, destinando quase 75% de sua produção para esse uso (SANCHEZ, 2008). O etanol pode ser utilizado como combustível de duas maneiras: o etanol anidro adicionado à gasolina ou como etanol hidratado. Além disso, ao ser produzido pela fermentação da biomassa é também chamado de bioetanol (PATERNINA, 2011).

O bioetanol pode ser produzido a partir de diferentes matérias-primas permitindo assim que seja classificado em termos de processo como de primeira ou segunda geração. O bioetanol de primeira geração é obtido a partir de açúcares fermentescíveis como a cana-de-açúcar e a beterraba, que são ricos em sacarose, ou a partir do amido contido nos grãos de trigo e milho. Já para produção do etanol de 2ª geração, é utilizado como matéria-prima um complexo composto de diversos polissacarídeos denominado biomassa lignocelulósica, por exemplo, o bagaço da cana (CARDONA E SANCHEZ, 2007).

O presente trabalho tem como estudo de caso, a simulação da fermentação extrativa líquido-líquido aplicada à produção de etanol de 1ª geração. Levando em conta que cada um desses termos e processos possuem suas especificidades, será realizada uma revisão sobre suas particularidades, tendo como foco a produção de etanol a partir da cana de açúcar que é predominante no Brasil (ATALA, 2004).

2.2. Etanol de primeira geração

Ao longo das últimas décadas, um conjunto de fatores tem favorecido a viabilidade do etanol no mercado de combustíveis em termos de tecnologia, custos e sustentabilidade. Fatores como a oscilação do preço do petróleo, a dependência política em relação aos países detentores das maiores reservas mundiais de petróleo como Arábia Saudita e Venezuela, o fato de o petróleo não ser uma fonte não renovável, e ainda a maior sensibilização sobre a emissão de gases tóxicos e do efeito estufa gerou um incentivo na busca por biocombustíveis e fontes alternativas ao petróleo, dentre elas o etanol (OPEC, 2014). No contexto brasileiro, somam-se a esses fatores a tecnologia implantada e ampliada na década de 70 no programa de

incentivo à produção de etanol ProÁlcool e a introdução do motor flex no mercado brasileiro que permite o uso de etanol e/ou gasolina (CORTEZ, 1997 e ZAUTSEN, 2011). Todas essas condições políticas e econômicas bem como o clima e solo brasileiro, permitiram que a indústria sucroalcooleira crescesse e que o processo de produção de etanol de primeira geração se consolidasse, tanto em nível nacional quanto em nível mundial. No Brasil, por exemplo, a indústria sucroalcooleira corresponde a aproximadamente um quinto da matriz energética nacional. O país é o maior produtor de cana de açúcar do mundo, responsável por 25% da produção mundial e é o 2º maior produtor de etanol (20% da produção mundial) (UNICA 2014; MIDIC 2014; UDOP 2014).

No processo convencional de produção de etanol de 1ª geração descrito por (Hendel 2011), a sacarose estocada predominantemente nos colmos da planta da cana-de-açúcar é extraída por meio da moagem ou difusão, separando-se o bagaço do caldo, onde estão solubilizados os açúcares fermentescíveis. O bagaço é destinado para as caldeiras para queima e produção de calor. O caldo é peneirado, tratado quimicamente e aquecido para que as impurezas sejam coaguladas, floculadas e precipitadas.

O caldo da cana pode ser então, destinado à produção de açúcar comercial ou à produção de etanol. No caso do açúcar, o caldo é concentrado em evaporadores até a consistência de xarope (65°Brix), e, em seguida, é evaporado até a cristalização. A massa de sacarose é centrifugada para separação dos cristais e enviada a um secador. O restante da mistura é denominado melaço e consiste numa mistura de sacarose residual, glicose, frutose e outros sólidos solúveis.

A mistura composta de melaço, caldo tratado, caldo evaporado e água é denominada mosto e seguirá para a etapa de fermentação para produção de etanol. A fermentação alcoólica consiste em uma série de reações químicas catalisadas por um microrganismo, sendo geralmente empregada a levedura *Saccharomyces cerevisiae*. Este microrganismo é utilizado, principalmente, devido à sua maior produtividade, adaptação ao meio e robustez (ANDRIETA, 1994). A fermentação alcoólica ocorre em condições de anaerobiose para manutenção das atividades vitais e crescimento. Além dessa condição, também é adicionado ao fermento ácido sulfúrico para ajustar o pH do meio entre 2 e 2,5, de forma a diminuir a proliferação de bactérias entre a levedura (GOUVEA, 2000). Existem vários modos possíveis de execução de processos fermentativos, como fermentação batelada, batelada alimentada ou contínua, porém, o processo mais comum é o de batelada alimentada. Na Figura 1, tem-se um fluxograma das etapas de fermentação e destilação do processo convencional.

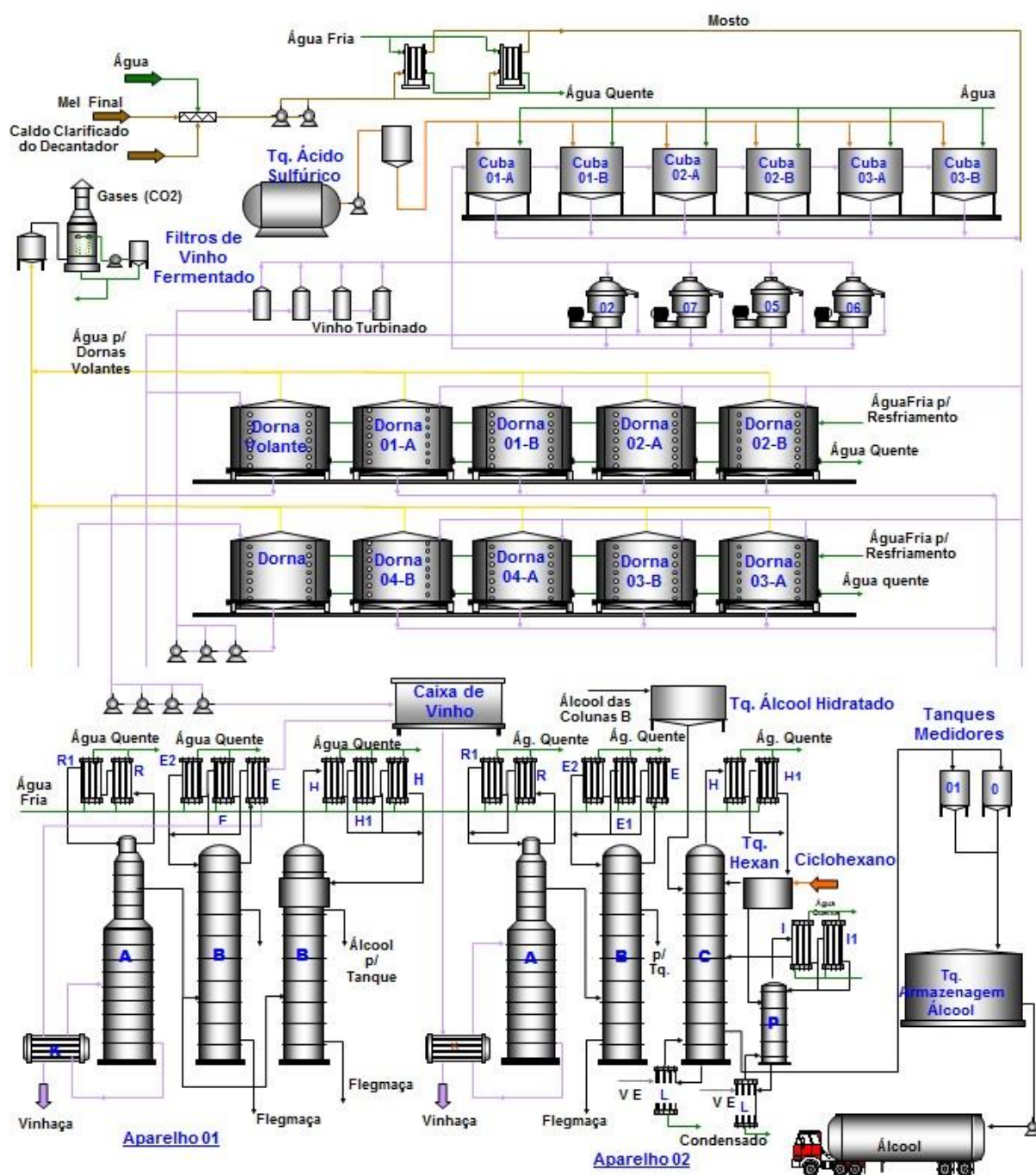


Figura 1: Etapas de Fermentação e Destilação do processo convencional de produção do etanol de 1ª geração (UDOP, 2014).

Na etapa de fermentação, a levedura atua invertendo a sacarose presente no mosto em glicose e frutose e, em seguida, convertendo essas hexoses em etanol. Além da conversão em etanol, outros produtos podem ser formados, dentre eles o glicerol e ácidos orgânicos, principalmente o ácido acético e o succínico, além de outros álcoois. Alguns desses compostos, como o ácido succínico, são fundamentais para a atividade microbiana. Outros

como o ácido acético e o próprio etanol em determinadas condições geram stress ou inibem a atividade da levedura. Portanto, é necessária a remoção desses compostos durante a fermentação (DIAS, 2008).

Após a fermentação, obtém-se um vinho com um teor alcoólico entre 8% e 10% em volume e com uma concentração de células no vinho levedurado variando entre 30 e 45 g/L (base seca) (GOUVEA, 2000 e HENDLER, 2011). O vinho levedurado é centrifugado obtendo o creme de levedura que é encaminhado para o tratamento do fermento e o vinho delevedurado que é purificado nas unidades de destilação e desidratação do etanol conforme apresentado na figura 1 (BNDES, 2008).

2.2.1 Destilação

O processo de produção de etanol de primeira geração não sofreu grandes alterações nos últimos 30 anos e a destilação contínua sendo a operação mais utilizada para separação do etanol no processo convencional. No entanto, apesar de a destilação ser uma operação flexível e ser possível trabalhar a altas vazões sem a necessidade de etapas de regeneração, essa é uma operação que apresenta altos custos energéticos.

O sistema etanol-água constitui uma mistura não ideal, pois os seus componentes formam um azeótropo com fração molar de aproximadamente 89% de etanol (ou 95,6% em massa) e 11% de água a 1 atm. Em termos de processo, devido à propriedade azeotrópica da mistura água-etanol, basicamente, a destilação alcoólica ocorre em 2 etapas:

- a primeira etapa consiste na concentração do vinho até teores alcoólicos próximos ao ponto azeotrópico para a produção do álcool etílico hidratado carburante, com teor de etanol variando entre 92,6 e 93,8 % (em massa). É utilizado um processo de destilação convencional que promove a concentração da mistura. A principal aplicação do etanol hidratado é o seu uso como combustível nos veículos flex ou movidos apenas a álcool.

- a segunda etapa da separação se refere ao sistema adicional de desidratação do etanol hidratado para produção do etanol anidro, também conhecido como álcool etílico anidro carburante, que possui um teor alcoólico de 99,3 em massa. Nessa etapa de desidratação do etanol, podem ser utilizados 3 tipos de operação: destilação de mistura ternária de etanol, água e cicloexano; destilação extrativa utilizando um agente de separação como, por exemplo, o monoetilenoglicol (MEG) e adsorção por peneira molecular de zeólita (HENDLER, 2011). O etanol anidro é utilizado na gasolina para diminuir o preço por litro, aumentar sua octanagem e reduzir a emissão de poluentes.

Na configuração mais frequentemente utilizada no processo de destilação alcoólica das usinas brasileiras, existem 5 colunas (A, A1, D, B, B1) conforme descrito por Paternina (2011) e Dias (2008) mais a etapa adicional para obtenção do etanol anidro. A coluna A é conhecida como coluna de esgotamento do vinho, A1 de depuração do vinho e D de concentração de álcool de segunda. O conjunto destas três colunas é chamado de coluna de destilação. A coluna B é a coluna de retificação, e a coluna B1, de esgotamento. Este segundo conjunto (coluna B e B1) é chamado de conjunto de retificação, onde se obtém o etanol hidratado com teor alcoólico aproximado de 92,6 % e 93,8 % (em massa).

A alimentação do vinho ocorre no topo da 1ª coluna (A1) que contém geralmente 8 pratos e é utilizada para completar o aquecimento da mistura e, ainda, purificar o vinho de substâncias de maior volatilidade e dos gases contaminantes. A coluna A está localizada sob a coluna A1 e possui entre 16 e 24 pratos (MEIRELLES, 2006). O produto de fundo da coluna A1 é alimentado no topo da A e esgotado no fundo, sendo produzida a vinhaça. A vinhaça pode conter teor alcoólico da ordem de 0,02 % em massa e é utilizada para fertirrigação do canavial, mas pode também ser submetida à biodigestão e utilizada para produção de energia (DIAS, 2006). A coluna D está localizada sobre a coluna A1 e contém, geralmente, 6 pratos (JUNQUEIRA, 2010). Nesta coluna, são concentrados os produtos mais voláteis do vinho. A coluna B possui cerca de 40 pratos e está localizada sobre a coluna B1, que possui 13 pratos (MEIRELLES, 2006). Nos pratos inferiores da coluna B é retirado o óleo fúsel, composto essencialmente por uma mistura de alcoóis superiores, etanol, água e outros componentes, com composição variando em função da matéria-prima, tipo de levedura, condições de fermentação, entre outros. O principal componente do óleo fúsel é o álcool iso-amílico (DIAS, 2008). Essa configuração de colunas permite a obtenção de um álcool hidratado de melhor qualidade.

A unidade de destilação é a responsável pela maior parte do consumo energético de uma planta de produção de etanol e, como visto, possui uma estrutura com em média 40 estágios em cada coluna o que requer um alto custo de projeto. Além disso, é nessa etapa que ocorre a produção da vinhaça que é um dos principais resíduos do processo de produção de etanol e também um dos gargalos já que possui componentes tóxicos. Outro ponto importante, intrínseco ao processo de fermentação do caldo de cana para produção do etanol, é a inibição da levedura pelo etanol. Este efeito tóxico do produto torna-se o fator limitante para a concentração final do produto no meio, independente de gargalos no sistema de vias metabólicas (SRIYUDTHSAK *et al.*, 2010).

2.2.2. Inibição pelo produto

Nos processos de etanol de primeira e segunda geração, como dito anteriormente, existe o fator limitante da inibição da atividade das leveduras pelo próprio etanol produzido na fermentação. Alguns autores analisaram esse fato, por exemplo, Carvalho (1996) estudou a influência da concentração de etanol nas faixas de 65 a 110 g/L na taxa de morte celular. Ele realizou ensaios em batelada e verificou que com o aumento da concentração alcoólica no meio de fermentação ocorria uma redução da viabilidade celular em função também do aumento de tempo de fermentação e temperatura. Ghose e Tyagi (1979) comprovaram que altas concentrações de etanol (87 g/L) produzem a interrupção do crescimento e acima de 114 g/L não ocorre mais a formação de etanol. Segundo Minier e Goma (1982), quando a concentração de etanol no mosto em fermentação alcança 12°GL, o que equivale aproximadamente a 95 g/L, o crescimento celular cessa. Maiorella *et al.* (1983), estudando o processo de produção de etanol, verificaram que a inibição por etanol começava em torno de 25 g/L e era total em 95 g/L. Yokoya (1989) constatou que o crescimento das células de levedura é muito sensível em concentrações acima de 10°GL e sendo completamente inibida em concentrações entre 12 e 13°GL. Entretanto, a análise desses valores deve ser cuidadosa, uma vez que eles dependem do tipo de microrganismo, do seu estado fisiológico, meio de cultura e temperatura (LUONG, 1985).

A partir desses estudos, percebe-se que a inibição pelo produto ocorre para concentrações baixas de etanol (em torno de 10 % m/m), e ainda a extração do etanol durante a fermentação é uma maneira de aumentar a produtividade do processo. Tendo em vista essas duas características do processo de fermentação e o fato de a destilação no processo convencional consumir grande quantidade de energia, diversos projetos alternativos foram propostos combinando a fermentação com um sistema de separação: Ramalingham e Finn (1977) e Cysewski e Wilke (1978) utilizaram a fermentação sob vácuo; Christen *et al.* 1990 estudaram o método de pervaporação; Daugulis *et al.* (1994) acoplaram um sistema de extração líquido-líquido ao fermentador; Ishida e Shimizu, (1996) usaram um sistema de destilação *flash* a pressão atmosférica no processo fermentativo, Maiorella *et al.*, (1984^a) e Atala *et al.* (2004) acoplaram à fermentação um sistema de destilação *flash* a vácuo e Ponce *et al.* (2014) simularam um processo de *gas stripping* na mesma unidade de fermentação e, por meio desse processo, conseguiram extrair 58% do etanol produzido na fermentação. Dentre essas técnicas, a extração líquido-líquido acoplada ao fermentador tem sido retomada em diversos estudos com a descoberta de novos solventes e configurações de processo.

2.3. Extração líquido-líquido (ELL)

O processo de extração líquido-líquido (ELL) é um processo de separação difusional governado pelo equilíbrio, no qual uma corrente de alimentação é introduzida na coluna extratora em contracorrente com um solvente específico, que deve extrair preferencialmente um ou mais dos componentes da alimentação, denominado soluto. O solvente mais o que foi extraído da alimentação é denominado extrato, e a corrente pobre em solvente, as quais contêm os componentes da alimentação que não foram extraídos, é denominada refinado (VASCONCELOS, 1999). Na Figura 2 apresenta-se um esquema para o caso em que o solvente possui densidade menor que a mistura contendo soluto.

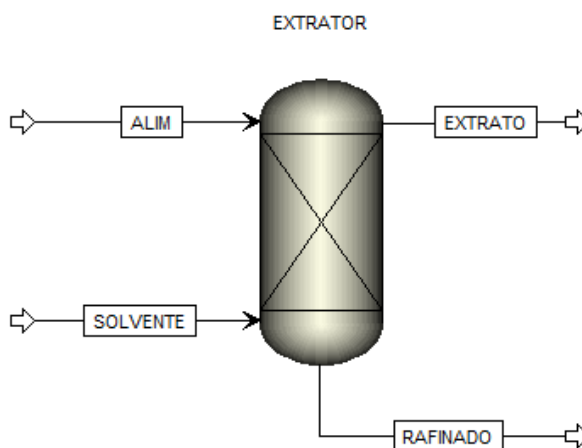


Figura 2: Esquema do Extrator líquido-líquido para solvente com densidade menor que a densidade da mistura contendo soluto.

O processo completo para a extração líquido-líquido envolve, além da coluna extratora, outras operações para tratamento do extrato e do refinado, principalmente ao se levar em conta minimização de geração de efluentes. O extrato é tratado a fim de se separar o solvente do componente desejado extraído da alimentação. A separação entre solvente/produto também funciona como uma restrição na escolha do solvente. Isto é, além do coeficiente de distribuição e seletividade, é necessário observar a facilidade com que o solvente é separado do produto. Já o refinado deverá ser tratado se houver algum componente tóxico ou alta concentração de solvente, o que pode ser feito em uma coluna de dessorção, destilação convencional ou qualquer outro processo que permita a purificação dessa corrente (VASCONCELOS, 1999).

2.3.1. Coeficientes de partição

Em um sistema bifásico, o soluto é distribuído em ambas as fases, mas em cada fase em concentrações diferentes. O coeficiente de partição do soluto descreve esta distribuição como a razão da concentração mássica do componente na fase orgânica e na fase aquosa. Este coeficiente depende da temperatura, pH e concentrações de outros componentes em ambas as fases, que influenciam a polaridade e outras propriedades termodinâmicas do sistema. Efeitos eletroquímicos, hidrofóbicos, tamanho das moléculas envolvidas e suas conformações e outros fatores são determinantes para estabilizar corretamente o valor de coeficientes de partição (BANIK *et al.*, 2003). No caso do meio fermentativo, esses efeitos tendem a contribuir positivamente, pois, para a maioria dos solventes, os coeficientes de partição são maiores para o meio de fermentação do que para água destilada, por causa de presença de sais, substrato, levedura e outros componentes no meio de fermentação (KOLLERUP E DAUGULIS, 1986).

Quanto maior for o valor do coeficiente de distribuição, menor a proporção de solvente para água que será necessário para a extração eficaz e haverá menores taxas de recirculação no processo, o que, por sua vez, levam a um menor consumo de energia para regeneração do solvente. Pela lógica, para atingir uma remoção completa destes compostos seria necessário, em tese, um fluxo infinito de solvente, ou um sistema de extração com um fluxo contracorrente. No entanto, na prática, é desejável introduzir apenas um baixo fluxo de solvente no extrator, assim, evita-se a formação de emulsões e ocorre uma remoção parcial dos componentes. Dessa maneira, as concentrações de produto e inibidores no meio de fermentação (fase aquosa) podem ser mantidas suficientemente baixas para manter a produtividade do processo e atuação da levedura no meio fermentativo.

A concentração do soluto na mistura também pode influenciar a eficiência da ELL. O trabalho de Offeman *et al.* (2005) avaliou o efeito da concentração inicial do etanol na extração do etanol por solvente. Os autores avaliaram os coeficientes de partição de diferentes solventes citados na literatura dentre eles: o octanol, o decanol e o dodecanol. A concentração de etanol na fase aquosa afeta os coeficientes de distribuição e, para uma variação de 1 a 20% em peso de etanol, o coeficiente aumentou até duas vezes. Eles também avaliaram o efeito da temperatura sobre o coeficiente de partição, entretanto, não avaliou a toxicidade dos solventes para a levedura. A temperatura da extração (33°C a 55°C) aumentou ligeiramente os coeficientes de distribuição, porém não alterou a seletividade do solvente. Murphy *et al.*

(1984) estudaram os efeitos da temperatura na extração em octanol e dodecanol e foram observados resultados semelhantes.

Conforme descrito anteriormente, o coeficiente de partição é de grande interesse para a remoção dos componentes, entretanto, ele não é um fator decisivo e outras características do processo precisam ser levadas em consideração, como, por exemplo, a seletividade (ZAUTSEN, 2011).

2.3.2. Seletividade e remoção de água

A seletividade descreve a comparação de um solvente extrair um componente sem a extrair água (BRUCE e DAUGULIS, 1991) ou outros componentes presentes no meio de fermentação (BANIK *et al.*, 2003). Jassal *et al.* (1994) verificaram que o ácido oleico possui alta seletividade por etanol sobre a água e que um processo com fermentação extrativa líquido-líquido, seguido por evaporação flash do etanol, resultaria em custos de destilação menores do que os custos convencionais de destilação de vinho proveniente diretamente do fermentador. Daugulis *et al.* (1991) chegaram a uma conclusão semelhante para o álcool oléico. Porém, existem dois fatores relacionados a seletividade que podem impactar o processo de produção do etanol, dependendo da aplicação do produto.

O primeiro fator está relacionado com a aplicação da vazão de vapor obtido na evaporação e que pode ser utilizado para produção de hidrogênio. Uma seletividade menor para o etanol pode resultar em uma concentração de aproximadamente 50% de etanol em água, o que é vantajoso num processo de transformação de etanol em hidrogênio (LOPES, 2009). O segundo fator relaciona-se à remoção de água da dorna, ou seja, para um solvente que tenha relativa afinidade com a água, a extração da água resulta em melhor utilização do substrato em um sistema contínuo, levando a rendimentos mais elevados.

Em sistemas contínuos, a produtividade do micro-organismo é, entre outros fatores, determinada pela concentração de açúcar. É importante, por exemplo, manter a concentração de substrato baixa, uma vez que a concentração na saída do sistema determina a perda do substrato e, assim, diminuindo o rendimento do processo. No entanto, o uso de solvente também extrai certa quantidade de água do meio, o que gera um aumento da concentração do substrato. Este aumento da concentração pode ser aproveitado pelo micro-organismo e a concentração final, na saída da última dorna, sendo igual ao sistema convencional (da fermentação sem solvente), resulta em um melhor aproveitamento do substrato.

2.3.3. Ponto de ebulição

Para facilitar a remoção do produto do solvente extrativo após a fermentação, um ponto importante é a diferença entre os pontos de ebulição do solvente e do produto. Um solvente com ponto de ebulição menor que o do produto e dos inibidores não é viável do ponto de vista biológico. Tais solventes costumam possuir cadeias pequenas e/ou apolares, o que facilitaria sua difusão pela parede celular da levedura prejudicando a biocompatibilidade do solvente. Além dessa questão biológica, um solvente com temperatura de ebulição menor que o etanol implica em configurações de processo mais complexas para recuperação do próprio solvente. A maior parte da mistura de mosto e solvente geralmente é composta em sua maior parte pelo solvente e, nesse caso, com uma temperatura menor, o solvente precisaria ser o produto de topo da coluna de destilação, gerando maior gasto energético para concentrar o solvente no destilado.

Por outro lado, os solventes com cadeia longa como álcoois $C_{12}-H_n-OH$ ou ácidos graxos têm um ponto de ebulição alto e mostram maior biocompatibilidade (MINIER E GOMA, 1982). Um exemplo é o álcool, o ácido oleico e o dodecanol utilizados nas pesquisas de Daugulis e Kollerup (1985, 1994). A biocompatibilidade do solvente é um aspecto importante para uma operação que ocorre *in situ*, ou seja, em que o solvente estará adicionado no mesmo meio que a levedura. Essa característica e outros pontos serão levantados na próxima seção.

2.3.4. Seleção de solventes

A seleção do solvente é um dos pontos mais importantes para a configuração da operação unitária extração líquido-líquido. No caso da fermentação extrativa líquido-líquido estudada nesse trabalho, além dos critérios convencionais para a ELL como, por exemplo, o elevado coeficiente de partição do solvente, existem ainda outros critérios específicos que precisam ser abordados já que na fermentação trabalha-se com microrganismos vivos. Abaixo, seguem alguns critérios para seleção do solvente para aplicação no processo de fermentação extrativa líquido-líquido (OFFEMAN *et al.*, 2008, WIELEN e LUYBEN, 1992, KOLLERUP e DAUGULIS, 1985, GROBBEN *et al.*, 1993, MAIORELLA *et al.*, 1984, BRUCE E DAUGULIS, 1991, BANIK *et al.*, 2003, WANG E ACHENIE, 2002):

- elevados coeficientes de partição para os componentes a serem extraídos (etanol e os inibidores);
- baixa solubilidade do solvente na fase aquosa;
- baixa toxicidade do solvente, tanto para o organismo empregado na fermentação (biocompatibilidade) como para operários e meio-ambiente. Por exemplo, a plantação de cana pode receber o solvente através de vinhaça usada na fertilização;
- taxa de transporte elevada dos componentes a serem extraídos;
- permitir a recuperação do produto e a regeneração do solvente;
- não formar emulsões (estáveis) durante a fermentação e/ou processos *downstream*; A ELL é uma técnica com elevada capacidade e seletividade, porém tendo como um problema a formação da emulsão na interface de extração.
- densidade diferente do meio, de preferência menor, para separação facilitada das fases orgânica e aquosa;
- estabilidade química do solvente, independente da utilização de altas temperaturas nos processos de recuperação ou da presença de componentes reativos, como os ácidos, no meio fermentativo;
- não degradar o produto ou causar sua degradação, ou ainda reagir com o produto para formar outro, salvo se isto for desejado, como no caso de Csányi *et al.* (2004) na formação de biodiesel a partir do solvente e etanol;
- baixos ponto de fusão e viscosidade na faixa de temperatura utilizada e ponto de ebulição acima da faixa da temperatura utilizada;
- opção de reutilização do solvente por outros fins após ser usado várias vezes no processo fermentativo, como por exemplo como combustível no caso de ácido graxo (m)etilizado;
- alta disponibilidade no mercado e de preferência no mercado local;
- preço do solvente economicamente viável.

Há alguns exemplos na literatura onde o solvente empregado não é biocompatível. Nesse caso faz-se necessária a separação da levedura do meio ou vinho antes da extração o que não seria propriamente uma extração *in situ* ou a utilização de uma membrana para evitar contato direto entre o fermento e o solvente. São exemplos de solventes não compatíveis, ou seja, que impedem a ação da levedura: decanol (ECKERT e SCHÜGERL, 1987; KAPUCU *et al.*, 1999), iso-octano, octano, gasolina, querosene e diesel (RAHMAN *et al.*, 2007). Técnicas

de extração com fluidos supercríticos para remoção de etanol com gases comprimidos como CO₂, etano e propano (BOTHUN *et al.*, 2003) também foram estudadas bem como a aplicação da ELL para a remoção de inibidores no hidrolisado com éter etílico ou acetato de etila (CRUZ *et al.*, 1999) e 2-metil-2-butanol ou 2-etil-1-hexanol (CABEZAS *et al.*, 1988). É importante ressaltar que a biocompatibilidade precisa ser avaliada para cada tipo de levedura.

Por outro lado, também existem exemplos de utilização de solventes biocompatíveis. Kollerup e Daugulis (1986) fizeram uma avaliação teórica de 1361 possíveis solventes para extração de etanol para propriedades como coeficientes de partição, biocompatibilidade, disponibilidade e custo. Para a biocompatibilidade foi observado que solventes com uma cadeia de carbono com número de carbonos menor do que 12 podem apresentar efeitos tóxicos ou inibidores no crescimento da levedura (MINIER E GOMA, 1982). Exemplos destes solventes na literatura são uso de óleo oléico (DAUGULIS *et al.*, 1987, ROFFLER *et al.*, 1987, WEILNHAMMER e BLASS, 1994), dodecanol (GYAMERAH E GLOVER, 1996, MINIER E GOMA, 1982) e ácido oléico para remoção de etanol (JASSAL *et al.*, 1994) ou para produção simultânea de biodiesel (OLIVEIRA *et al.*, 1998, CSÁNYI *et al.*, 2004), ácido ricinoléico ou outros ácidos graxos (WAIBEL *et al.*, 2010, BOUDREAU E HILL, 2006). Também foram avaliados o uso de biodiesel, ésteres metílicos de ácidos graxos de óleos vegetais, para remoção de etanol, butanol ou acetona (WAIBEL *et al.*, 2010, GROBBEN *et al.*, 1993, ISHIZAKI *et al.*, 1999). Utilizando álcool oléico em um processo de sacarificação e fermentação extrativa com celulase, Moritz e Duff (1996) chegaram perto de realizar a extração simultânea de produto e inibidores do caldo hidrolítico, mas sua literatura não mostra esta compreensão.

A seleção do solvente é uma das etapas principais no projeto para construção de um extrator líquido-líquido juntamente com a configuração do extrator. Mais especificamente, é importante fazer uma revisão a respeito da ELL acoplada ao processo de fermentação, resultando no processo de fermentação extrativa líquido-líquido.

2.4.Fermentação extrativa líquido-líquido

A viabilidade da aplicação da ELL no processo de separação do etanol como indicado anteriormente possui várias evidências. Além das vantagens econômicas de se trabalhar com temperatura ambiente, tem-se ainda a necessidade da remoção do etanol no processo fermentativo, que é um inibidor da levedura. A ELL é eficiente para soluções diluídas e se encaixa ao caso do etanol, já que uma composição no mosto acima de 10% em volume é

inibidora para o microrganismo. Além disso, a utilização da ELL pode contornar o problema de azeotropia da mistura água/etanol por meio da concentração do etanol no solvente. Em termos de configuração, a extração líquido-líquido acoplada ao fermentador pode ser realizada de duas maneiras: de forma sequencial (a) ou intensiva (b), também chamado *in situ* como descrito na Figura 3 do trabalho de Papadoulos e Line (2008).

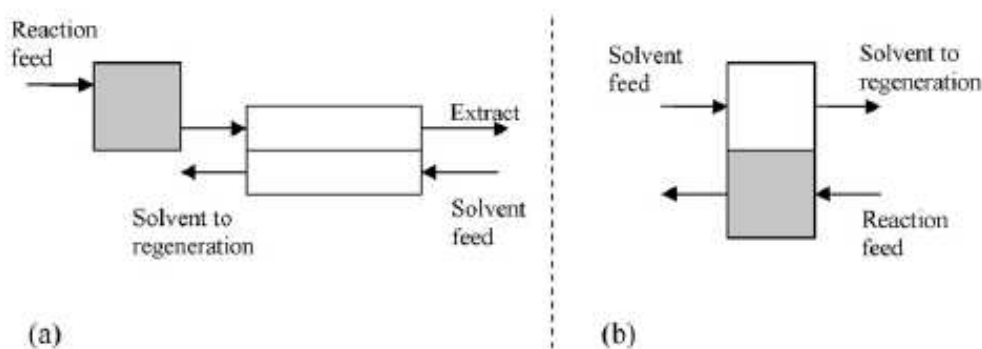


Figura 3: a) Extração líquido-líquido sequencial ou b) fermentador extrativo (PAPADOULOS e LINE, 2008)

O processo de remoção *in situ* de etanol com solventes foi executado em escala laboratorial, mostrando retornos de custos de investimento para usinas existentes e novas usinas (DAUGULIS *et al.*, 1991, 1994). O processo propiciou a utilização de elevadas concentrações de açúcar, menor inibição de etanol durante a fermentação e menor requisito de energia. O renovado interesse neste processo é demonstrado pelo pedido de patente recente de Waibel *et al.* (2010).

Widjaja *et al.* (2014) estudaram experimentalmente a fermentação extrativa líquido-líquido utilizando a levedura *Zymomonas mobilis* imobilizada e compararam os solventes pentanol, octanol e dodecanol conforme Figura 4. O pentanol apesar de ser o mais tóxico, apresentou os maiores rendimentos com recuperação de 45% do solvente para uma razão solvente/alimentação (S/A) igual a 4. No entanto, apesar do contato do solvente com a levedura no fermentador (3), a extração ocorre em uma segunda unidade (fermentador) (4) e não se trabalhou com intensificação de processos, ou seja, mais de uma operação ocorrendo numa mesma unidade. As outras unidades do processo representado na Figura 4 são tanque de solvente (1), tanque de alimentação (2), Tanque de Refinado (6) e Bombas (7), (8) e (9).

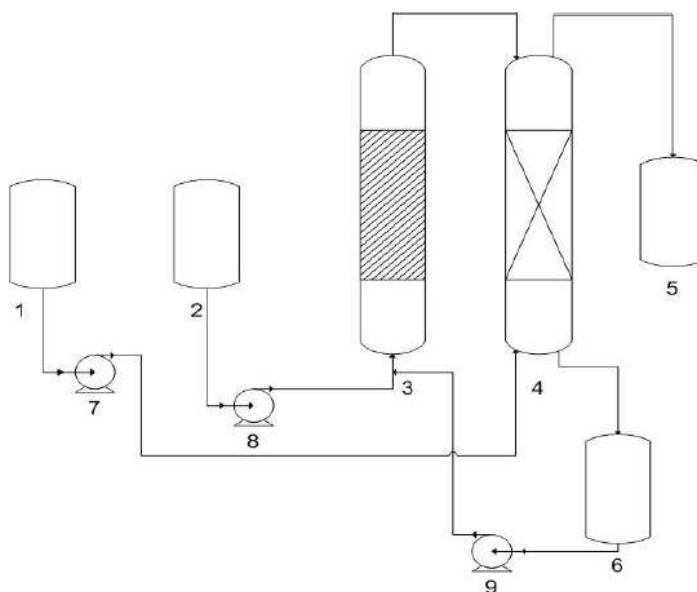


Figura 4: Esquema da fermentação extrativa líquido-líquido utilizando levedura imobilizada no fermentador (3) e em seguida no extrator (4) (Widjaja, 2014).

No presente trabalho, a fermentação extrativa *in situ* será simulada em ASPEN PLUS[®] tendo em vista que na literatura existem diversos trabalhos experimentais para ELL do etanol, no entanto, não foi encontrado um trabalho de simulação do processo de fermentação extrativa líquido-líquido que avaliasse as principais variáveis do processo como tipo de solvente, temperatura e razão solvente/alimentação (S/A).

2.5. Simulação em ASPEN PLUS[®]

O simulador ASPEN PLUS[®] resolve grande parte dos problemas críticos de engenharia juntamente com os problemas operacionais que aparecem durante todo o ciclo de vida de um processo químico, tal como o projeto de um novo processo, a pesquisa de efeitos de uma unidade de processo ou a otimização das operações de um processo completo. As potencialidades deste simulador de processos permite ao usuário prever o comportamento de um processo usando relações básicas de engenharia, tais como, balanços de massa e energia, equilíbrio de fase e cinética das reações.

O simulador dispõe de um grande número de modelos de propriedades físicas, dados e métodos de estimativa que cobrem grande parte dos processos de comportamento simples e ideal, bem como os processos com misturas não ideais. No simulador também é possível verificar a convergência da simulação e detectar a presença de erros.

No ASPEN PLUS[®] é capaz de se fazer uma análise de sensibilidade para gerar convenientemente as tabelas e os gráficos que mostram como o desempenho do processo varia com mudanças feitas nas especificações do equipamento e nas condições de operação selecionadas. Através das especificações de projeto, o simulador calcula condições de operação ou parâmetros de equipamentos para encontrar o desempenho desejado.

O simulador pode ainda determinar as condições de operação que maximizarão qualquer função objetivo especificada, incluindo a taxa de produção do processo, o uso de energia, pureza das correntes, a economicidade do processo e promover um ajuste do modelo do processo aos dados reais da planta para assegurar uma representação exata, validando a planta real.

Em relação à simulação, existem dois caminhos: com validação e sem validação. No primeiro caso, já existe algum trabalho experimental, então se valida à simulação com esses dados. Na segunda situação, sem validação, não existem ainda dados experimentais então, o autor propõe uma nova metodologia através da planta virtual e em trabalhos experimentais posteriores, a simulação será justificada ou não. No presente trabalho, existem os dois casos, com algumas etapas sendo validadas com dados experimentais e outras não, sendo consideradas propostas com um fundamento estatístico, termodinâmico e físico.

Como se trata de uma pesquisa teórica computacional será utilizado o simulador comercial ASPEN PLUS[®] V7.3 disponível nos computadores do Laboratório de Otimização, Projeto e Controle Avançado (LOPCA) da FEQ/UNICAMP.

CAPÍTULO III

MATERIAIS E MÉTODOS

O capítulo de materiais e métodos foi estruturado de acordo com os objetivos propostos no trabalho. Após a revisão bibliográfica e estudo do estado da arte, a execução do trabalho descrita neste capítulo III foi dividida da seguinte forma: Avaliação e seleção dos solventes encontrados na literatura, Simulação da plataforma virtual preliminar no simulador ASPEN PLUS[®] para os diferentes solventes e em seguida a Otimização da plataforma virtual preliminar considerando o melhor solvente em termos de extração do etanol e recuperação de solvente.

3.1. Avaliação e seleção de solventes

A primeira etapa deste trabalho consistiu na avaliação e seleção dos solventes, estudados na literatura, apropriados para a fermentação extrativa líquido-líquido do etanol, ou seja, pretendeu-se identificar os solventes que formam separação de fases no sistema etanol/água e que não sejam tóxicos à levedura. Além da análise das propriedades dos solventes como temperatura de ebulição, verificaram-se, também, informações quantitativas a respeito da toxicidade do solvente, por exemplo, teor de etanol produzido pela levedura na presença de determinado solvente e, ainda, a disponibilidade dos dados de equilíbrio da mistura solvente, etanol e água. Com base nos dados de equilíbrio da mistura solvente, etanol, e água, foi possível construir os diagramas ternários no software ASPEN PLUS[®]. Esses diagramas foram úteis para validação dos modelos termodinâmicos existentes no simulador nas condições estudadas e auxiliaram também na própria avaliação do comportamento da mistura em termos de formação de fases.

A confiabilidade e a robustez dos modelos termodinâmicos (NRTL e UNIQUAC) que seriam utilizados na simulação foram avaliados por meio da comparação com os dados experimentais encontrados na literatura nas condições de temperatura e pressão que foram utilizadas na simulação da fermentação extrativa líquido-líquido. No caso do solvente dodecanol tomou-se como base os trabalhos Kirbaslar *et al.* (2001) e Minier e Goma (1982), para os solventes octanol e pentanol, Arce *et al.* (1994) e Othmer *et al.* (1941) estudaram a mistura solvente, etanol e água nas seguintes temperaturas 25°C e 35°C. Por último, para o ácido oléico foi utilizado o trabalho Zhang e Hill (1991). Após essas análises das misturas

ternárias e do modelo termodinâmico, pode-se então iniciar a construção do processo virtual no ASPEN PLUS®.

3.2. Simulação fermentação extrativa líquido-líquido

A priori, por se tratar de uma configuração não convencional, constituída de um fermentador acoplado a um extrator líquido-líquido de uma mistura complexa, este simulador não possui este arranjo de operação. Foi necessário, então, criar estratégias de convergência e de sequenciamento do processo de fermentação com separação líquido-líquido do etanol de 1ª geração.

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 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 unidades fabris de produção 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)	$C_6H_{12}O_6 + 1,143 NH_3 \rightarrow 5,7143Zymo + 2,57H_2O + 0,2857CO_2$	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 pela base de dados do ASPEN PLUS, 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 (cal/°C)	-	0,45
Densidade (g/mL)	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 (g/mol)	30,23	25,2

O fluxograma do processo fermentativo extrativo é apresentado na Figura 5. 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: logo, 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, açúcares 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 dos solventes (dodecanol $\rho = 0,83$ g/mL, octanol $\rho = 0,824$ g/mL e ácido Oléico $\rho = 0,895$ g/mL) é menor que a densidade do vinho delevedurado ($\rho \sim 1,00$ g/mL), uma vez que este contém aproximadamente 90% de água em massa. O produto de topo (EXTRATO) contém principalmente etanol, água e o solvente que seguirá para a recuperação do solvente e também para concentração do etanol hidratado ou anidro.

A corrente de fundo (RAF) do extrator contém água, o excesso de nutrientes, ácidos carboxílicos, glicerol, açúcares não convertidos, células, 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 (RAF2) que poderá ir para recuperação da água. O fluxo de biomassa é reciclado (RECICLO) 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 conforme Tabela 3 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.

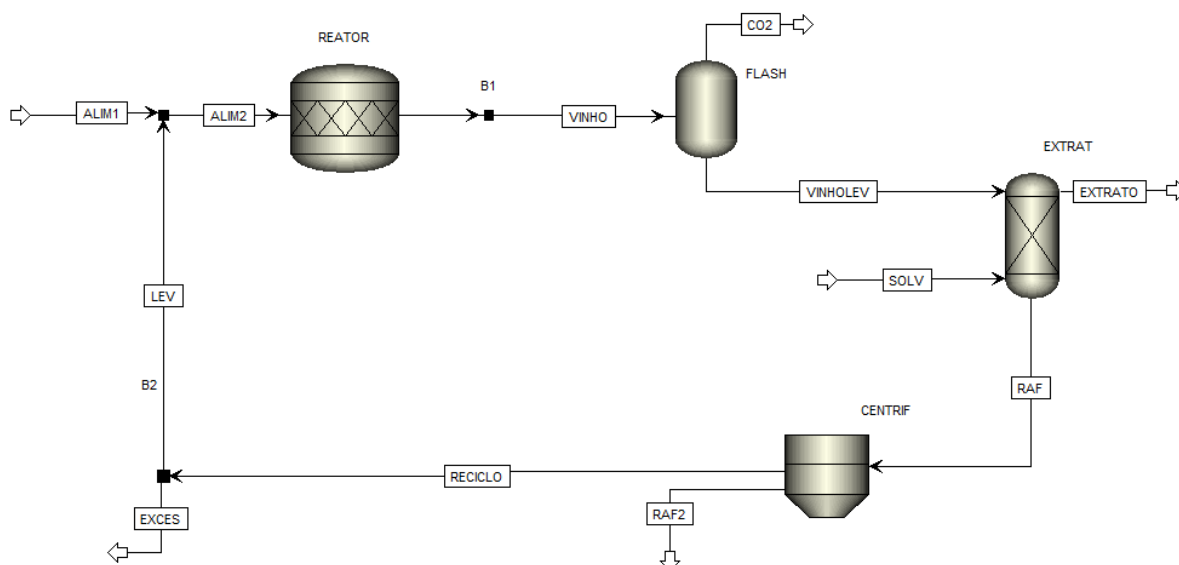


Figura 5: Fluxograma do processo de fermentação contínua acoplado ao extrator líquido-líquido

O arranjo descrito na Figura 5 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 *gas stripping*. O modelo *Non-Random Two Liquid* (NRTL) e *Universal Quasi-Chemical* (UNIQUAC) foram escolhidos por seu bom desempenho para representar o equilíbrio líquido-líquido de misturas altamente não ideais.

Tabela 3: Condições da Fermentação extrativa líquido-líquido

Equipamento	Fermentador	Flash	Extrator
Pressão	Pressão 1 atm	Pressão 1 atm	Pressão 1 atm
Nº de estágios	-	1 estágio	2 estágios
Temperatura	30 °C	30 °C	30 °C

3.3. Plataforma virtual preliminar

Na segunda etapa de construção da plataforma virtual do processo da fermentação extrativa líquido-líquido foi adicionada a coluna de destilação. O destilador é uma unidade importante na fermentação extrativa e possui duas funções: a recuperação do solvente e ao mesmo tempo a concentração do etanol. A coluna de destilação foi selecionada com 15 estágios operando à pressão atmosférica e com uma razão de refluxo de 2. Na Tabela 4 têm-se os parâmetros da coluna de destilação.

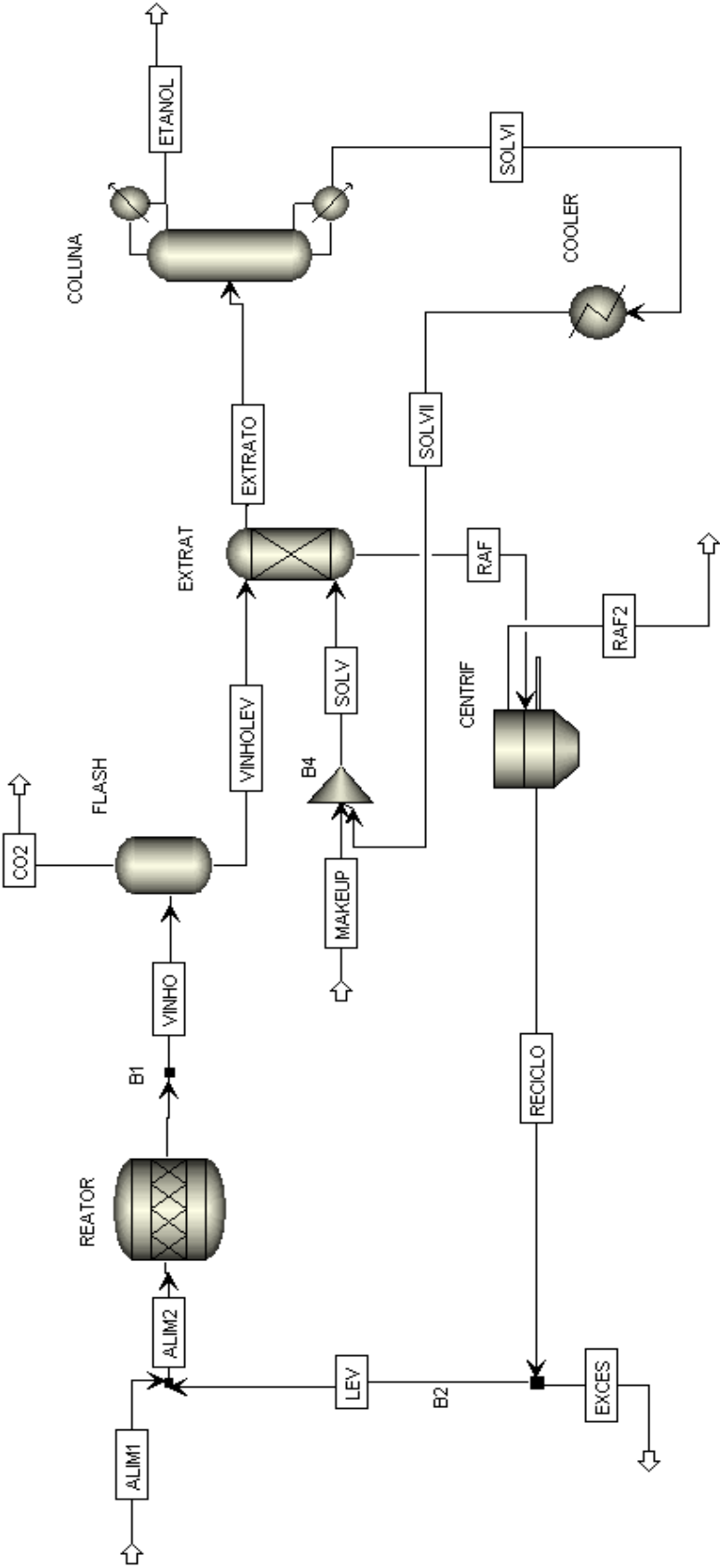
Tabela 4: Condições da coluna de destilação para reciclo do solvente

Condição	Coluna de Destilação
Número de estágios	15
Pressão	1 atm
Razão de refluxo	2

A Figura 6 apresenta o fluxograma da segunda etapa da construção da plataforma virtual, que contém a parte central da fermentação extrativa e, ainda, a unidade de recuperação e reciclo do solvente. A corrente de extrato (EXTRATO) segue para a coluna de destilação que é, então, separada em duas correntes: a corrente de topo, contendo principalmente o etanol (produto de interesse) e a corrente de fundo (SOLVI), contendo a maior parte do solvente recuperado (DODEC) seja o dodecanol, octanol ou ácido oléico. A posição da corrente de alimentação da coluna de destilação também foi avaliada previamente e o estágio sete foi selecionado. Além da coluna de separação acima, foi adicionado no processo um resfriador (COOLER) para resfriamento da corrente de fundo da coluna de destilação (SOLVI) que contém a maior parte do solvente recuperado e que será reciclado (SOLVII) para a unidade de extração a temperatura de 30 °C.

Na entrada do extrato, uma corrente para reposição do solvente (MAKEUP), a temperatura de 30 °C, foi adicionada ao misturador (B4) que, associada à corrente de solvente resfriado também a 30° C (SOLVII), constituiu um único fluxo de solvente (SOLV), que seguiu para a unidade de extração. A corrente (MAKEUP) foi necessária para repor o solvente perdido no processo devido às pequenas vazões de solvente que seguem para outras correntes como a de refinado, excesso e produto final.

Figura 6:
segunda
simulação da
virtual
processo de
extrativa



Fluxograma da
etapa da
plataforma
preliminar do
fermentação
líquido-líquido.

Nessa etapa de construção e primeiro contato com a plataforma virtual, foram realizadas as simulações para cada tipo de solvente (dodecanol, ácido oleico e octanol) caracterizado anteriormente, com o objetivo de se avaliar o comportamento dos solventes no processo da fermentação extrativa líquido-líquido, a reprodutibilidade dos resultados, ou seja, observar se a simulação não possuía erros de configuração, bem como ter uma visão das principais correntes do processo. Em relação aos ciclos do processo (reciclo da levedura e do solvente), sabe-se que são etapas críticas da simulação de processos. A maneira utilizada no trabalho para resolver essa questão foi fechar primeiramente o reciclo da levedura, rodar a simulação da fermentação extrativa e, por último, fechar o reciclo da corrente de solvente que sai da coluna de destilação.

Nessa etapa também foi avaliado o tipo de coluna de destilação na plataforma, de forma que fosse de fácil entendimento e representasse bem um processo real. Com base nessas características e dentre as opções da base do simulador, foi então selecionada a coluna RADFRAC no equilíbrio e com condensador total. Durante as simulações, a razão de refluxo manteve-se constante ($R = 2$). No entanto, foi avaliado o efeito da variação da vazão da corrente de fundo na fermentação extrativa líquido-líquido, em termos de eficiência da extração do etanol e recuperação do solvente e, também, em termos de gastos energéticos nos trocadores de calor presentes no processo.

Além da abordagem acima, a eficiência da fermentação extrativa líquido-líquido foi avaliada em função da razão solvente/alimentação. Isso quer dizer que as simulações foram conduzidas mantendo a vazão mássica total de alimentação (ALIM1) da unidade de fermentação/extração constante ($= 100 \text{ Kg/h}$) e variou-se a vazão de solvente de 100 Kg/h a 900 Kg/h , de acordo com o solvente. Para essa avaliação, foi utilizada uma ferramenta presente no simulador ASPEN PLUS[®] chamada *Design Spec*, sugerida para fixar uma vazão ou propriedade de um componente em certa corrente. No caso do reciclo do solvente, para cada vazão de solvente a função *Design Spec* foi aplicada fixando a vazão de solvente na corrente de solvente (SOLV) na entrada da unidade extrativa (100 Kg/h , 200 Kg/h até 900 Kg/h). Dessa forma, o simulador avalia quanto de solvente foi reciclado da coluna de destilação e utiliza a lógica de que toda quantidade de solvente adicional necessária para atingir as vazões de solvente desejadas é suprida pela corrente de reposição (MAKEUP). Após esses primeiros estudos e simulações abordando a construção da plataforma virtual do

processo da fermentação extrativa líquido-líquido, seguiu-se para a etapa de refinamento e otimização da plataforma virtual.

3.4. Otimização da plataforma virtual preliminar

Após a pré-avaliação na etapa anterior do comportamento dos diferentes solventes (dodecanol, octanol e ácido oléico), foram selecionados o solvente e a vazão mais apropriados dentre as condições simuladas anteriormente. A partir daí, o processo de fermentação extrativa líquido-líquido foi otimizado para uma única vazão de solvente, de forma a evitar as perdas de etanol e observando principalmente as correntes de saída do processo.

Primeiramente, foi adicionada uma coluna de absorção (ABSB) para recuperação do etanol arrastado pelo vapor (VAPOR). Para a simulação da coluna de absorção, foi selecionada uma coluna de equilíbrio sem o refeedor e sem o resfriador, operando a 1 atm de pressão e com 5 estágios. A corrente (AGUAETAN) constituída basicamente de água foi fixada em uma vazão mássica de 5 Kg/h por meio de um divisor de corrente (*splitter*) e foi utilizada como solvente para absorção do etanol. Essa corrente corresponde a um reciclo parcial da corrente (RAF2) que sai da centrífuga, já que a maior parte dessa corrente denominada (RAF3) seguirá para outras aplicações. Na saída da coluna de absorção têm-se duas saídas, uma corrente gasosa contendo principalmente o dióxido de carbono (CO₂) e uma segunda corrente líquida contendo água e etanol recuperado (ETANOLII) na parte inferior e que seguirá para etapa de destilação por meio da corrente (ETANOLI) para concentração do produto de interesse (ETANOL). Na Tabela 5 seguem os parâmetros da coluna de destilação.

Tabela 5: Condições da coluna de absorção

Equipamento	Coluna de absorção
Número de estágios	5
Pressão	1 atm
Razão de refluxo	-

A Figura 7 apresenta o fluxograma da otimização da plataforma virtual. Ela contém a parte central da fermentação extrativa, a etapa de absorção do etanol evaporado na fermentação e o reciclo para a coluna de destilação. Nela encontra-se, também, o reciclo parcial da corrente de refinado utilizada como solvente coluna de absorção e as etapas de recuperação e reciclo do solvente.

Após a otimização da plataforma virtual, as composições das correntes de saída do processo de fermentação extrativa líquido-líquido (CO_2 , EXCES, RAF3 e ETANOL) foram avaliadas para que se desse um destino final às respectivas correntes. A corrente RAF3 pode ser considerada a corrente de resíduo do processo, concentrando a maior parte da água e dos subprodutos da fermentação. Dada a importância da destinação dos resíduos bem como o reuso da água nos dias atuais, é importante avaliar o conteúdo da corrente RAF3, bem como avaliar possíveis destinos e operações complementares. Em seguida, o processo foi comparado ao processo convencional de produção de etanol em termos energéticos e de eficiência.

No próximo capítulo serão apresentados os resultados das simulações, as avaliações a respeito do comportamento dos diferentes solventes, a influência das principais variáveis do processo bem como as considerações a respeito da plataforma virtual do processo da fermentação extrativa líquido-líquido.

CAPÍTULO IV

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo são apresentados os resultados e discussão do trabalho e está dividido conforme os objetivos apresentados no Capítulo I, ou seja, primeiramente são apresentados os resultados referente a análise dos solventes identificados na literatura, em seguida, apresenta-se os resultados do desenvolvimento da plataforma preliminar do processo de fermentação extrativa líquido-líquido para produção do etanol de 1ª geração realizado no simulador ASPEN PLUS® e finalmente discute-se os resultados da otimização da plataforma virtual preliminar considerando o solvente mais apropriado para o processo.

4.1. Análise e definição dos solventes apropriados para a extração líquido-líquido de etanol

Existem diversos trabalhos na literatura que avaliam solventes apropriados para a extração líquido-líquido do etanol proveniente do caldo fermentado. Dentre esses trabalhos, alguns solventes foram selecionados levando em consideração a toxicidade para a levedura, a seletividade, as temperaturas de fusão e ebulição do solvente e a disponibilidade dos dados de equilíbrio para a mistura solvente, água e etanol. Com base nos dados de equilíbrio encontrados na literatura, os modelos termodinâmicos NRTL e UNIQUAC foram validados para cada mistura ternária nas condições de pressão a 1 atm e temperatura entre 25°C e 35°C, uma vez que essa é a faixa de temperatura suportada pela levedura *Sacharomices cerevisiae*.

4.1.1. Dodecanol

O dodecanol é o solvente mais citado na literatura desde os primeiros estudos da fermentação extrativa com Minier e Goma (1982). Eles avaliaram a produção de etanol por meio de um fermentador contínuo acoplado ao extrator líquido-líquido a 35°C, usando uma mistura de 70% de dodecanol e 30% de tetradecanol. O dodecanol é um álcool de cadeia linear de 12 carbonos, conforme identificado na Figura 8 abaixo produzido a partir de fontes renováveis como o óleo de palma e de coco. Ele possui densidade de 0,86 g/mL, temperatura de fusão de 24°C e temperatura de ebulição de 259 °C (PERRY e CHILTON, 1973).

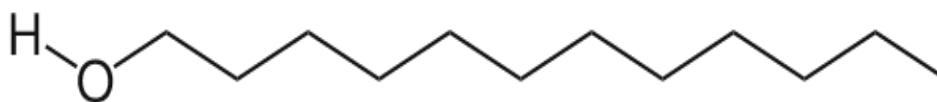


Figura 8: Estrutura da molécula de Dodecanol.

Os diagramas ternários para a mistura dodecanol, água e etanol, indicados nas Figuras 2 e 3 foram construídos utilizando-se o simulador ASPEN PLUS® e modelo NRTL para as temperaturas de 25°C e 35°C, respectivamente. Nos mesmos gráficos, foram plotados os resultados experimentais (+) do trabalho de Kirbaslar *et al.* (2001) com os dados de equilíbrio nas mesmas condições de temperatura. A região pontilhada, abaixo da curva binodal, representa a região em que a mistura dodecanol, água e etanol é heterogênea, ou seja, nessas frações mássicas ocorre formação de duas fases líquidas, uma rica em água e outra rica em solvente. Já a região acima da curva indica uma mistura homogênea. Por meio da Figura 9, é possível concluir que o modelo escolhido NRTL descreve bem os dados experimentais para o sistema etanol, água e dodecanol a 25°C, com desvios em torno de 3%. Há um ponto na região bifásica e outro na região monofásica.

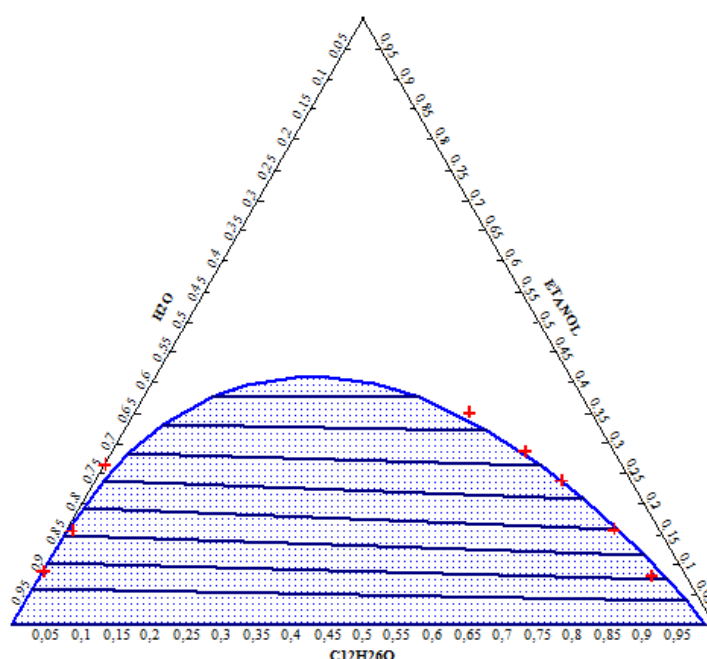


Figura 9: Diagrama de equilíbrio líquido-líquido para água, dodecanol ($C_{12}H_{26}O$) e etanol a 25°C sendo (—) para o modelo NRTL e (+) para os dados experimentais de Kirbaslar *et al.* (2001).

Para o sistema a 35° C apresentado na Figura 10, observou-se desvios ligeiramente maiores (em torno de 6%) entre o modelo NRTL e os dados experimentais de Kirbaslar *et al.*

(2001). Ao comparar os sistemas água-etanol-dodecanol nas duas temperaturas, 25°C e 35 °C observa-se que a variação de temperatura (na faixa de temperaturas estudadas) não influencia de forma significativa a curva binodal e, conseqüentemente, não impacta no processo de extração líquido-líquido. No entanto, é importante ressaltar que abaixo de 24 °C, o dodecanol é sólido, por isso um resfriamento maior do sistema diminuiria a eficiência da extração e geraria impactos nas etapas posteriores de separação do processo como a centrifugação da levedura. Já uma temperatura de 35° C tornaria o crescimento da levedura desfavorável. Portanto, esse será o limite estudado, uma vez que a extração líquido-líquido ocorre *in situ*.

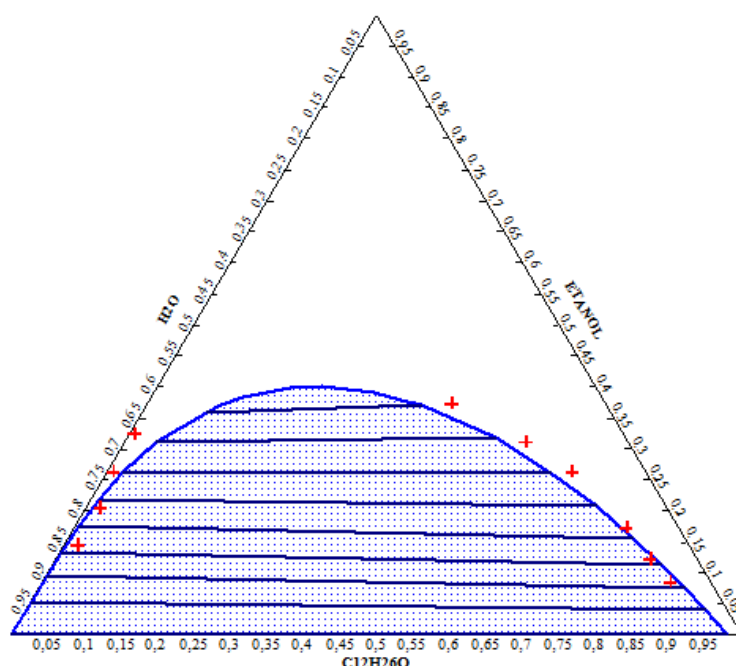


Figura 10: Diagrama de equilíbrio líquido-líquido para água, dodecanol ($C_{12}H_{26}O$) e etanol a 35°C sendo (—) para o modelo NRTL e (+) para os dados experimentais de Kirbaslar *et al.* (2001).

No diagrama da Figura 10, para a mistura contendo o solvente dodecanol, foi possível verificar que 5 pontos experimentais estão na região de uma fase e 3 pontos na região bifásica. Os outros pontos estão no limite da curva binodal.

4.1.2. Octanol e Pentanol

Os diagramas ternários de outros dois alcoóis de cadeia menor que o dodecanol foram avaliados. Isso porque os trabalhos de Widjaja *et al.* (2012 e 2014) apresentaram rendimentos elevados para a extração do etanol num reator com leveduras imobilizadas utilizando como

solvente o octanol e o pentanol. Entretanto, em trabalhos como o de Minier e Goma (1981) e Offeman *et al.* (2008), os autores avaliaram a toxicidade dos alcoóis de cadeias C3 a C12 e confirmaram que, apesar desses alcoóis serem solventes capazes de extrair o etanol do caldo fermentado, eles inibem o crescimento da levedura.

O octanol possui cadeia linear, conforme apresentado na Figura 11, densidade próxima a do dodecanol de 0,82 g/mL, porém possui uma temperatura de fusão menor de -16°C e temperatura de ebulição de aproximadamente 195°C . Na faixa de temperatura estudada (25°C a 35°C) o octanol se apresenta no estado líquido e não é necessária uma análise específica nos extremos do intervalo temperatura, como, por exemplo, ocorreu com o dodecanol que possui uma temperatura de fusão igual a 24°C .



Figura 11: Estrutura molecular do octanol

As Figuras 12, 13 e 14 apresentam os diagramas ternários para a mistura água, etanol e octanol simulados no ASPEN PLUS[®]. Foi avaliado, primeiramente o modelo NRTL nas temperaturas de 25°C e 35°C , respectivamente. Para validação do modelo termodinâmico foram utilizados os dados experimentais do trabalho de Arce *et al.* (1994). Por meio da Figura 12, verificou-se que o modelo NRTL, identificado pela região pontilhada do diagrama, apresentou uma região de fase heterogênea muito menor quando comparado aos pontos retirados do trabalho de Arce *et al.* (1994). Por exemplo, no extremo da curva binodal, para uma composição da mistura água, etanol e octanol com fração mássica acima de 82% de octanol, independentemente da proporção de etanol e água a mistura seria heterogênea pelo modelo NRTL. No entanto, pelos dados experimentais de Arce *et al.* (1994), o limite da região heterogênea ocorre apenas para uma fração de octanol de 96%. Isso significa que o modelo NRTL não descreve bem o comportamento da mistura para condição estudada, haja vista que o modelo termodinâmico do simulador apresentou um erro relativo de aproximadamente 15% em relação aos dados experimentais na condição de temperatura de 25°C .

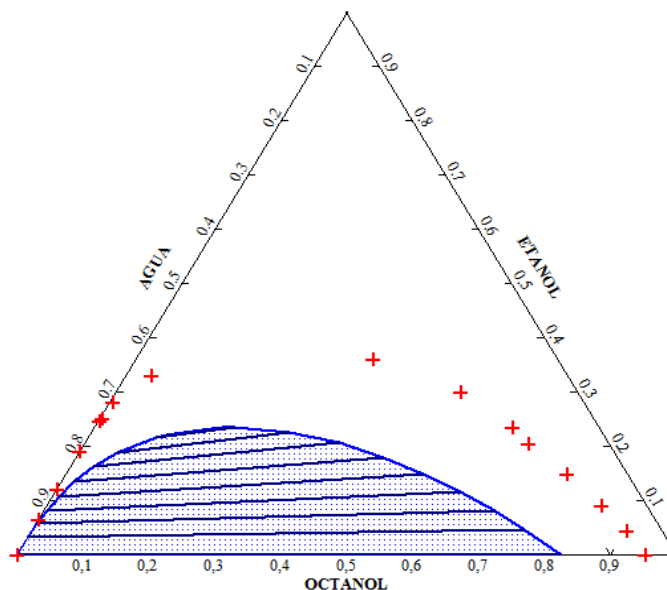


Figura 12: Diagrama de equilíbrio líquido-líquido para água, octanol ($C_8H_{18}O$) e etanol a $25^\circ C$ sendo (—) para o modelo NRTL e (+) para os dados experimentais Arce *et al.* (1994).

Considerando que o modelo NRTL não descreveu bem o comportamento da mistura água, etanol e octanol, como alternativa, foi avaliado, então, o modelo UNIQUAC também para temperatura de $25^\circ C$, representado na Figura 13.

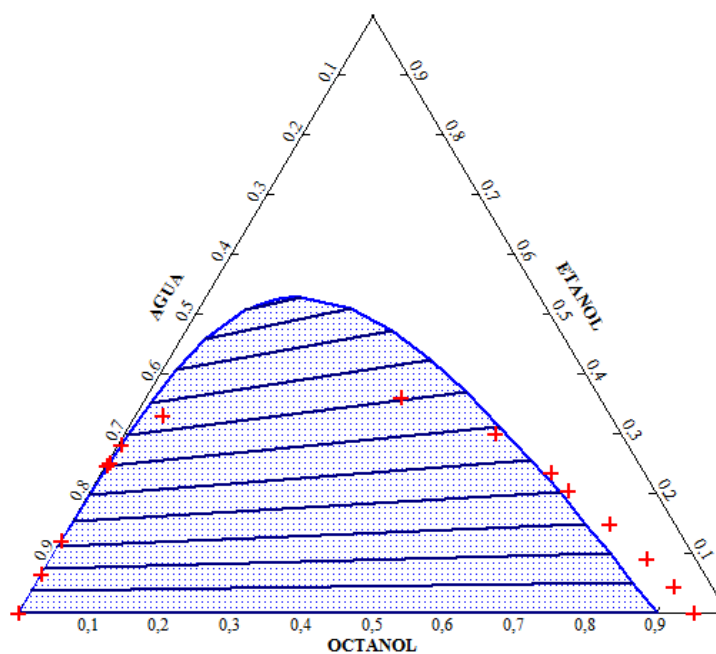


Figura 13: Diagrama de equilíbrio líquido-líquido para água, octanol ($C_8H_{18}O$) e etanol a $25^\circ C$ sendo (—) para o modelo UNIQUAC e (+) para os dados experimentais Arce *et al.* (1994)

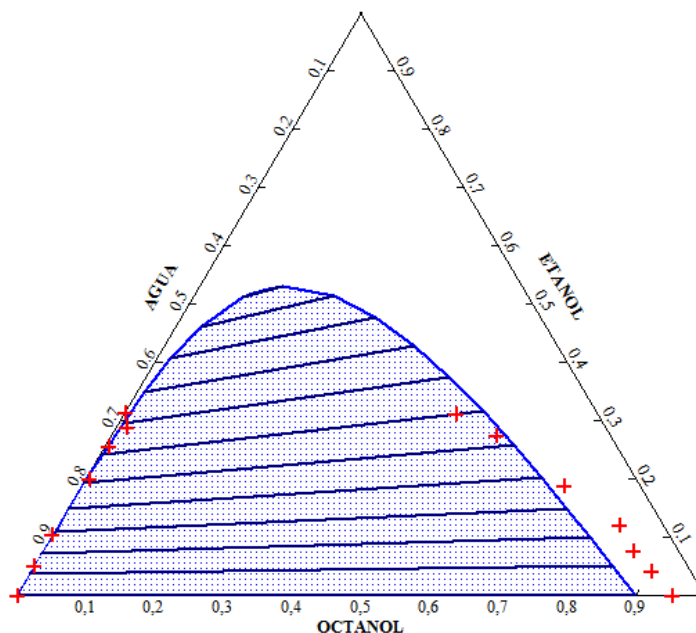


Figura 14: Diagrama de equilíbrio líquido-líquido para água, octanol ($C_8H_{18}O$) e etanol a $35^\circ C$ sendo (—) para o modelo UNIQUAC e (+) para os dados experimentais Arce *et al.* (1994)

De acordo com a Figura 13, tem-se que o modelo UNIQUAC representou qualitativamente melhor os dados de equilíbrio do trabalho de Arce *et al.* (1994), tanto para temperatura de $25^\circ C$ quanto para $35^\circ C$ (Figura 14), quando comparado ao modelo NRTL, principalmente nos extremos da curva binodal. Dessa forma, tomou-se como validado o modelo UNIQUAC para condição estudada nesse trabalho.

O terceiro álcool avaliado neste trabalho foi o pentanol, conhecido também como álcool amílico. O pentanol é um álcool linear conforme apresentado na Figura 15, obtido do óleo de linhaça, possui densidade aproximada de $0,81\text{ g/mL}$, temperatura de fusão $-78^\circ C$ e temperatura de ebulição de $138^\circ C$.

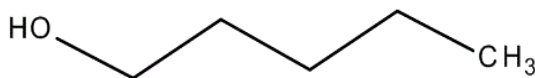


Figura 15: Estrutura molecular do pentanol

Os dados de equilíbrio de trabalho de Othmer *et al.* (1941) para o sistema água, etanol e pentanol à temperatura de $25^\circ C$ foram inseridos no simulador ASPEN PLUS[®] e comparados com os modelos NRTL e UNIQUAC por meio dos diagramas ternários. Seguem as Figuras 16 e 17 para cada modelo, respectivamente. Othmer *et al.* (1941) publicaram uma série de dados de equilíbrio para a mistura etanol-água e solvente, incluindo o pentanol.

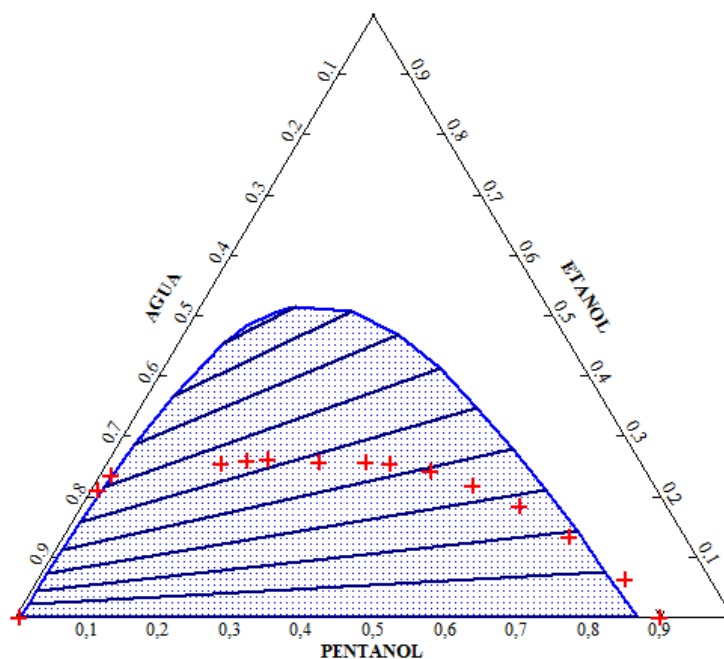


Figura 16: Diagrama de equilíbrio líquido-líquido para água, pentanol ($C_5H_{18}O$) e etanol a 25°C sendo (—) para o modelo NRTL e (+) para os dados experimentais Othmer *et al.* (1941).

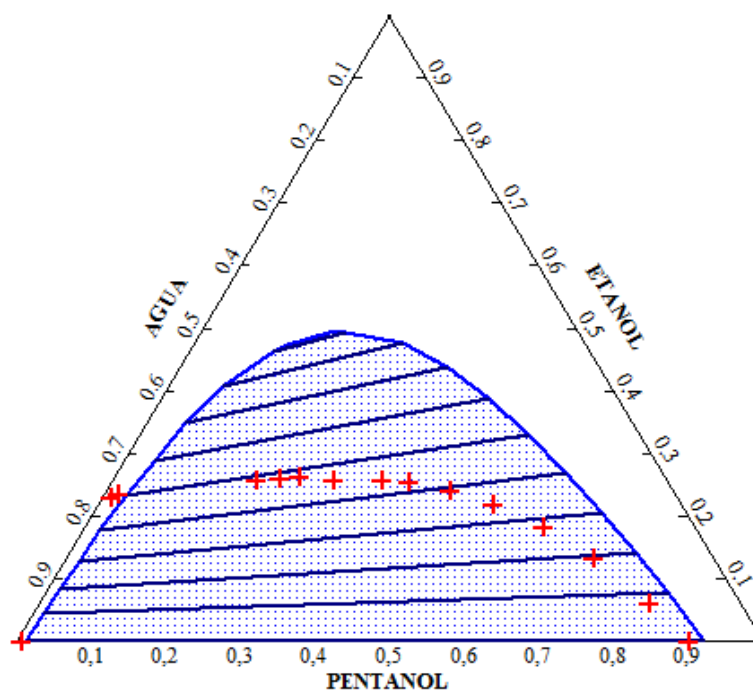


Figura 17: Diagrama de equilíbrio líquido-líquido para água, pentanol ($C_5H_{18}O$) e etanol a 25°C sendo (—) para o modelo UNIQUAC e (+) para os dados experimentais de Othmer *et al.* (1941).

Os dados experimentais em fração molar do trabalho de Othmer *et al.* (1941) foram convertidos para fração mássica indicados pelo ícone (+) nas figuras 16 e 17, para que visualmente fossem comparados com os diagramas ternários anteriores. No entanto, observa-se que a região pontilhada representada pelo modelo NRTL é maior que a região formada pelos dados experimentais. Em relação ao uso do modelo UNIQUAC, na Figura 17 tem-se uma descrição mais aproximada para os dados experimentais, com uma curvatura semelhante para curva binodal, porém, o mesmo comportamento é observado para o modelo UNIQUAC, ou seja, uma região heterogênea maior descrita pelo modelo. Em ambos os casos, os parâmetros dos modelos UNIQUAC e NRTL presentes na biblioteca do simulador ASPEN PLUS® não descrevem de forma precisa o comportamento da mistura água-etanol-pentanol descrita no trabalho de Othmer *et al.* (1941) a 25° C. A justificativa para os desvios entre o modelo e os dados experimentais da literatura está relacionada à semelhança na estrutura entre etanol e pentanol, altamente polares o que realmente diminuiria a região bifásica do diagrama ternário. Logo, é provável que os dados experimentais do trabalho de Othmer *et al.* (1941) não reproduzam bem o comportamento real da mistura, por ser um trabalho antigo, as condições de experimento e os equipamentos disponíveis na época, poderiam gerar erros nas análises. Por exemplo, a soma das frações mássicas dos componentes água, etanol e pentanol variaram entre 99,9 e 100,11, o que comprova esse argumento. Uma alternativa para tornar o modelo mais exato aos dados de equilíbrio da literatura na condição estudada seria fazer a regressão dos dados experimentais e encontrar novos parâmetros para os modelos ou ainda refazer o experimento de Othmer *et al.* (1941). Entretanto, essa análise foi descartada, pois muitos estudos confirmam que álcoois até 10 carbonos em altas concentrações são tóxicos à levedura e inibem o crescimento do microrganismo, consequentemente, a fermentação do caldo de sacarose não seria eficiente.

4.1.3. Ácido oléico

Muitos artigos citam o Álcool oleico e o ácido oléico como solventes não tóxicos para a levedura e, ao mesmo tempo, eficientes na extração do etanol *in situ*. Kollerup e Daugulis (1984) foram os primeiros a citarem o álcool oleico para essa aplicação. Weilnhammer e Blass (1994) realizaram experimentos com a bactéria *Clostridium* e mostraram que a produtividade de butanol dobrou durante a operação contínua da fermentação extrativa líquido.

Boudreau e Hill (2006) investigaram a utilização de ácido oléico comercial como um

solvente de separação. Eles verificaram que o ácido oleico apresentou um comportamento atóxico para as culturas de leveduras e, ainda, aumentou a eficiência do processo de fermentação. De acordo com esses autores, o ácido oléico possui alta seletividade em relação ao etanol, ou seja, esse solvente conseguiria concentrar em sua fase apenas o etanol. Contudo, o etanol possui baixo coeficiente de distribuição na mistura água e ácido oléico. Isso significa que uma grande quantidade de solvente deve ser utilizada para extrair de forma eficiente o etanol do meio de fermentação, o que resultaria em maior energia e equipamentos de maior escala nas etapas posteriores da extração líquido-líquido como a recuperação do solvente. Apesar disso, de acordo com Jassal *et al.* (1994), devido à alta seletividade relativa para etanol sobre a água, a extração líquido-líquido utilizando ácido oléico, seguida por uma separação de *flash* seria significativamente menos custosa do que a destilação de etanol diretamente do meio fermentativo. Na Figura 18 tem-se a estrutura do ácido oléico, uma cadeia de 18 carbonos, um ácido monoinsaturado obtido, a partir da hidrólise de óleo de canola.

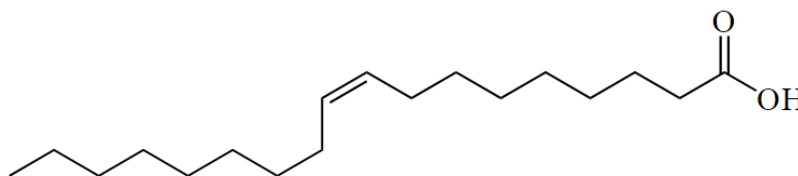


Figura 18: Estrutura molecular do ácido oléico.

A princípio, seguiu-se a mesma avaliação para os solventes anteriormente estudados. O diagrama ternário para a mistura água, etanol e ácido oléico foi construído no software ASPEN PLUS[®]. Para a construção do diagrama foi utilizada uma metodologia diferente da utilizada para os solventes anteriores devido à ausência dos parâmetros binários para o par água e ácido oléico. A ferramenta de regressão do simulador foi aplicada tomando como base os dados de equilíbrio do sistema água, etanol e ácido oléico encontrado no trabalho de Zhang e Hill (1991). Como os parâmetros binários são dependentes da temperatura, foram usadas as frações molares dos componentes em suas respectivas temperaturas (20°C, 30°C e 45°C) conforme Tabela 6. As frações molares dos componentes a 60 °C não foram analisadas, uma vez que essa é uma temperatura inviável para o crescimento da levedura no fermentador.

Tabela 6: Dados de equilíbrio do sistema água, etanol e ácido oléico encontrado no trabalho de Zhang e Hill (1991)

T °C	X etanol	X oleico	X água	(Kg/m³)	X etanol	X oleico	X água	ρ (Kg/m³)
20	0,00374	0,00003	0,99623	996.5	0,00705	0,01406	0,97889	893.4
	0,01821	0,00004	0,98175	990.2	0,03465	0,0159	0,94945	893.0
	0,03712	0,00006	0,96282	983.5	0,07131	0,01709	0,9116	892.3
	0,07572	0,00010	0,92418	971.8	0,1993	0,02253	0,77817	890.1
30	0,00344	0,00009	0,99647	993.9	0,00779	0,01899	0,97322	886.6
	0,01738	0,00012	0,98250	987.6	0,03999	0,02115	0,93886	886.3
	0,03664	0,00015	0,96321	980.0	0,08573	0,02565	0,91705	885.6
	0,07265	0,00020	0,92715	969.1	0,21211	0,03197	0,75592	883.4
45	0,00329	0,00018	0,99653	988.5	0,00948	0,02779	0,96273	875.7
	0,01413	0,00019	0,98568	984.9	0,04213	0,03268	0,92519	875.5
	0,01673	0,00020	0,98307	982.3	0,05057	0,03338	0,91605	875.4
	0,01971	0,00020	0,98009	980.0	0,05901	0,03783	0,90316	875.0
	0,03418	0,00023	0,96559	975.5	0,1043	0,03851	0,85719	874.7
	0,05877	0,00028	0,94095	967.0	0,19673	0,0421	0,76117	873.0
	0,06597	0,00029	0,93374	963.9	0,23146	0,04708	0,72146	872.5
	0,07677	0,00030	0,92293	960.0	0,27755	0,05191	0,67054	871.8
60	0,00308	0,00029	0,99663	981.3	0,00982	0,05219	0,93799	869.3
	0,01593	0,00031	0,98376	975.4	0,04999	0,06459	0,88542	869.0
	0,03342	0,00035	0,96623	968.8	0,10932	0,07681	0,81387	868.3
	0,06228	0,00042	0,93730	957.3	0,24421	0,08435	0,67144	866.2

Após a regressão dos dados foram obtidos os seguintes valores da Tabela 7 para os parâmetros binários das espécies ácido oléico e água, sendo as equações 1 a 6 abaixo referentes ao modelo NRTL.

$$\ln y = \frac{\sum x\tau G}{\sum xG} + \sum \frac{xG}{\sum xG} \left(t - \frac{\sum x\tau G}{\sum xG} \right) \text{ Equação 1}$$

$$G_{ij} = \exp(-\alpha_{ij} \cdot \tau_{ij}) \text{ Equação 2}$$

$$\tau_{ij} = a_{ij} + \frac{b_{ij}}{T} + e_{ij} \ln T + f_{ij} T \text{ Equação 3}$$

$$\alpha_{ij} = c_{ij} + d_{ij}(T - 273,15) \text{ Equação 4}$$

$$\tau_{ii} = 0 \text{ Equação 5}$$

$$G_{ii} = 1 \text{ Equação 6}$$

Tabela 7: Parâmetros do modelo NRTL obtidos via ASPEN PLUS® para a mistura água, ácido oleico e etanol.

Componente i	Ac. Oléico	Água	Etanol
Componente j	Água	Etanol	Ac. Oléico
Propriedades	Regressão	Biblioteca Aspen	Biblioteca Aspen
A_{ij}	0	3,4578	0
A_{ji}	0	-,8009	0
B_{ij}	776,0	-586,0809	490,9806
B_{ji}	2321,25	246,18	-172,8778
C_{ij}	0,2	0,3	0,2988
C_{ji}	0	0	0

O parâmetro C_{ij} é definido de acordo com a característica das espécies da mistura variando de 0,3 a 0,47 conforme as recomendações presentes na Tabela 8.

Tabela 8: Considerações para o Parâmetro C_{ij}

C_{ij}	Mistura
0,2	Hidrocarbonetos saturados com líquidos polares e sistemas que exibem imiscibilidade líquido-líquido.
0,3	Substâncias apolares, substâncias apolares com líquidos polares, pequenos desvios da idealidade
0,47	Substâncias fortemente associadas com substâncias apolares

Como é possível observar pela Tabela 7, os parâmetros A_{ij} , B_{ii} e C_{ij} podem não ser simétricos, como acontece no caso da mistura água, ácido oleico e etanol. O valor do parâmetro C_{ij} para o para ácido oléico e água foi definido em 0,2 uma vez que esse valor é recomendado para misturas de hidrocarbonetos saturados com líquidos polares e sistemas que exibem imiscibilidade líquido-líquido. Os valores dos parâmetros A_{ij} e A_{ji} e B_{ij} e B_{ji} para as espécies ácido oléico e água foram obtidos após a regressão (coluna 2 da Tabela 7). Conforme comentado anteriormente, os valores dos parâmetros A_{ij} , B_{ij} e C_{ij} para os pares água e etanol (Coluna 3) e etanol e ácido oléico (Coluna 4) já estavam contidos no banco de dados do simulador. Em seguida, o diagrama ternário foi plotado conforme Figura 19.

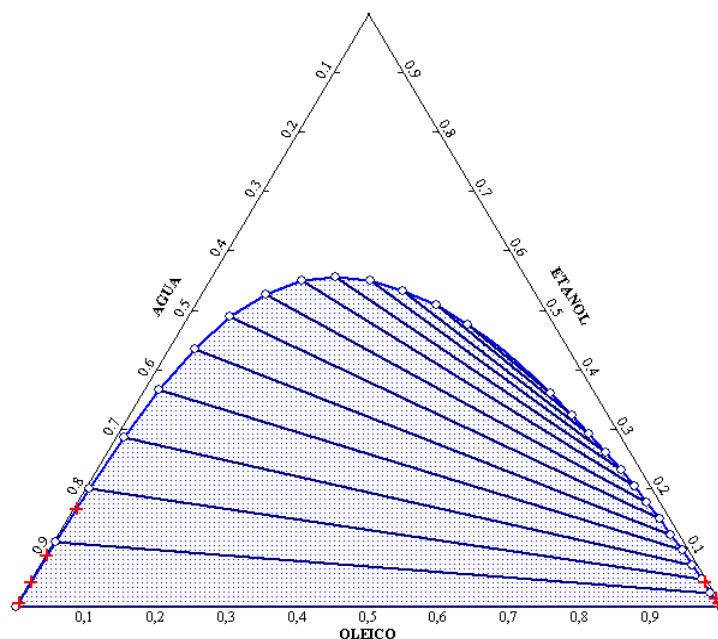


Figura 19 Diagrama de equilíbrio líquido-líquido para água, ácido oléico ($C_{18}H_{34}O_2$) e etanol a 30°C sendo(—) para o modelo NRTL (+) os dados de equilíbrio de Zhang and Hill, (1991)

Ao analisar o diagrama acima para a mistura água, ácido oléico e etanol, percebe-se que o modelo NRTL (região em azul) descreve de forma precisa os dados experimentais de equilíbrio do trabalho. Ao comparar o diagrama referente ao solvente ácido oleico com os diagramas anteriormente estudados (dodecanol, octanol, pentanol), o ácido oléico é o único que apresenta a base do triângulo totalmente em azul, ou seja, ele é o único solvente que forma uma mistura heterogênea com o etanol em qualquer composição. Também é o que apresenta maior região heterogênea. No entanto, todos os solventes apresentam um comportamento semelhante em termos de curvatura da região heterogênea e de afinidade com a água.

4.2. Desenvolvimento no simulador ASPEN PLUS® de uma plataforma preliminar do processo de fermentação extrativa líquido-líquido para produção do etanol de 1ª geração

Após a validação dos modelos termodinâmicos NRTL e UNIQUAC para os diferentes solventes (dodecanol, octanol e ácido oléico), a fermentação extrativa líquido-líquido do etanol de 1ª geração foi simulada à pressão de 1 atm, utilizando a mesma estrutura do processo para todos os solventes: um reator, um tanque *flash* e um extrator com 2 estágios em série, de forma que representasse uma única operação *in situ*. No processo de produção e extração do etanol estudado, a fermentação ocorre de forma contínua a 30°C. A corrente de solvente varia entre 50 Kg/h e 900 Kg/h, e a corrente de Alimentação (ALIM1) do fermentador permanece constante com uma vazão mássica total de 100 Kg/h e contém 18% m/m de glicose em água. 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 cada solvente são apresentadas abaixo.

4.2.1. Ácido Oléico

Conforme Figura 20, à medida que a razão solvente/alimentação aumenta, ou seja, à medida que a vazão de solvente aumenta no extrator, uma maior quantidade etanol e água são concentradas na corrente de extrato que seguirá para recuperação do solvente. Consequentemente, haverá uma menor concentração de etanol na corrente refinado. Como a alimentação no fermentador extrativo foi mantida a uma vazão constante de 100 Kg/h, a vazão de ácido oléico variou de 100 Kg/h a 900 Kg/h. A vazão de água no extrato é uma variável importante, porque quanto maior a quantidade de água e outros componentes extraídos juntamente com o etanol do caldo fermentado, mais energia será necessária na operação de recuperação do solvente da separação do etanol. A vazão de água na corrente de extrato apresenta comportamento de uma reta linear crescente, partindo de 0,5 Kg/h para a razão solvente/etanol igual a 1 e alcança uma vazão de 3,6 Kg/h para uma razão de 9. No entanto, essa vazão continua sendo relativamente baixa. Outras variáveis analisadas foram a vazão de ácido oléico e etanol na corrente de refinado, já que o interesse é de que esses componentes estejam concentrados na corrente de extrato e a presença de solvente no refinado significa que serão necessários reciclos e operações para recuperação do solvente. A vazão de ácido oléico na corrente de refinado reduz em aproximadamente 20% ao se aumentar a razão solvente/alimentação de 1 para 9, já a vazão de etanol no refinado reduz aproximadamente

85%, partindo de 6,3 Kg/h de etanol para 0,92 Kg/h. Por fim, tem-se a vazão de etanol na corrente de extrato que é uma variável importante para se analisar a eficiência da extração líquido-líquido. A vazão de etanol na corrente de extrato variou de 1,8 Kg/h a 7,23 Kg/h para a faixa estudada e apresentou um comportamento de uma curva parabólica que tende ao valor de 8,3 Kg/h, que é justamente a quantidade de etanol produzido na fermentação, em outros termos, para a vazão de 900 Kg/h de solvente, 87% do etanol produzido na fermentação é concentrado na corrente de extrato. Para o gráfico da Figura 20, o melhor caso ou ponto ótimo seria aquele em que a maior quantidade de etanol estivesse presente na corrente de extrato e isso aconteceu para a maior razão Solvente/Alimentação estudada, ou seja, $S/A = 9$. No entanto, em termos energéticos, uso racional de matérias primas e de otimização de processos, uma maior quantidade de solvente não seria interessante devido à necessidade de equipamentos maiores e energia para recuperação do solvente. Portanto, análises posteriores foram realizadas para se encontrar uma condição intermediária de S/A e que obtivesse a máxima extração de etanol.

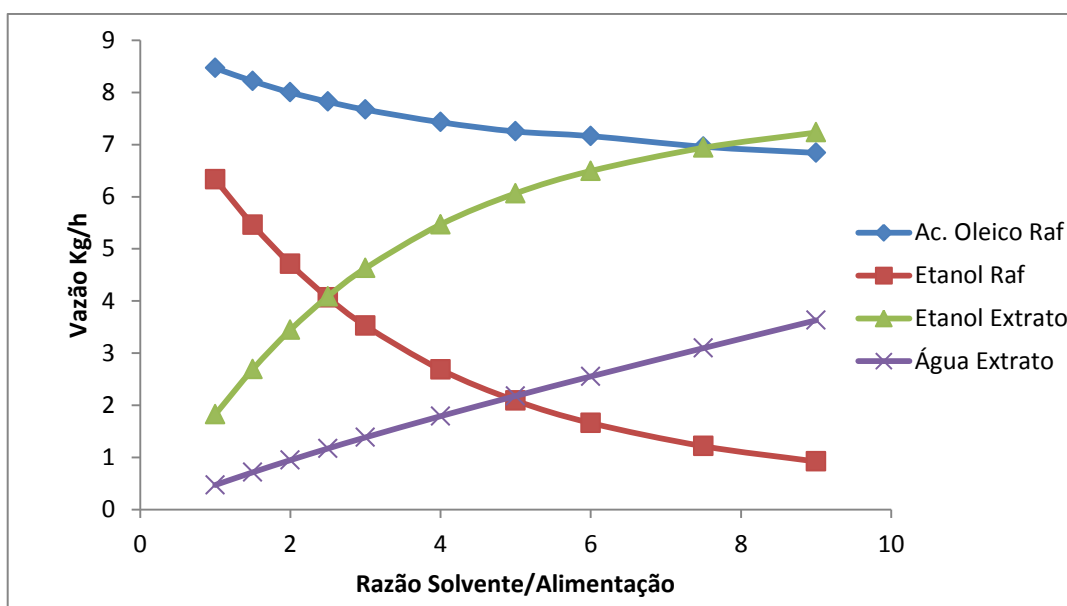


Figura 20: Gráfico das vazões de ácido oleico, etanol e água nas correntes de interesse refinado e extrato em função da razão de solvente/alimentação a 30°C.

A Figura 21 apresenta as energias em calorias por segundo em módulo consumida no refeedor da coluna de destilação para recuperação do solvente e no resfriador para reciclo do solvente para o extrator. O resfriador é importante para que a corrente de fundo que saiu da coluna de destilação a uma temperatura, de aproximadamente, 35°C que contém o solvente recircule para o extrator a uma temperatura de 30°C. Essa temperatura de 30°C foi a

temperatura definida para o processo e, além disso, sabe-se que a levedura não suporta temperaturas acima de 35 °C.

O calor tanto no refulvedor da coluna quanto no resfriador apresenta comportamento de uma reta linear crescente em função da razão solvente/alimentação, partindo de 5000 calorias/s para uma vazão de solvente igual a 100 Kg/h e atingindo uma taxa de 50000 calorias/s para uma vazão de 900 Kg/h. O comportamento crescente do calor com a vazão de solvente já era esperado, pois a maior quantidade de massa precisa de ser aquecida e em seguida resfriada para alcançar a temperatura de 30°C.

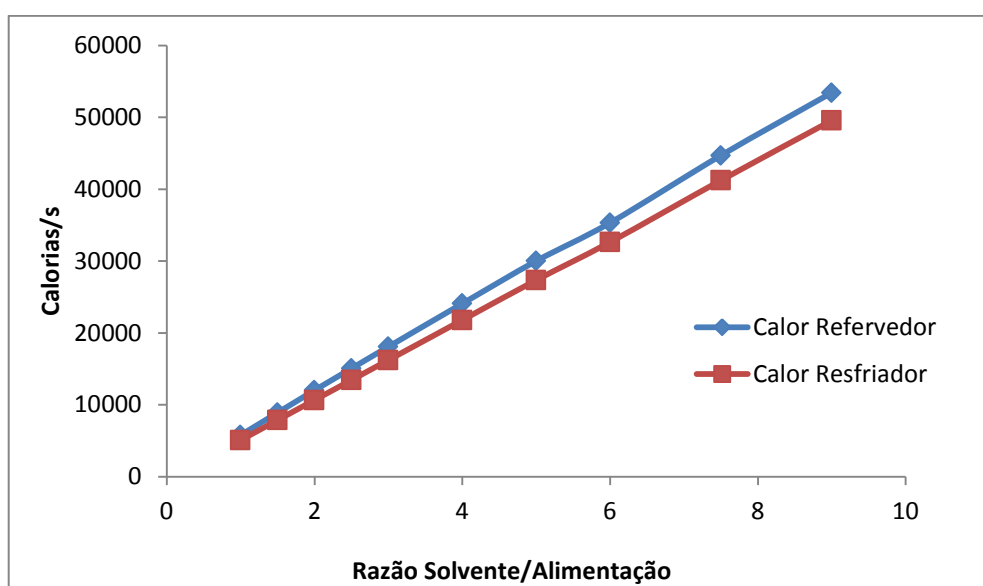


Figura 21: Gráfico das taxas de calor no refulvedor e no resfriador em módulo em função da razão de solvente/alimentação.

4.2.2. Dodecanol

A mesma análise feita anteriormente para o solvente ácido oléico foi realizada para o solvente dodecanol, conforme Figura 22. À medida que a vazão de solvente aumenta, uma maior quantidade de etanol e água é arrastada pelo solvente para a corrente de extrato e consequentemente, uma menor vazão de etanol é observada na corrente refinado. A vazão de etanol na corrente de extrato inicia com um valor de 4,9 Kg/h para uma vazão de 100 kg/h de solvente e atinge uma vazão de 7,9 Kg/h de etanol para uma vazão de 600 Kg/h de dodecanol e tende ao valor de 8,3 Kg/h, que é a quantidade de etanol produzido na fermentação. A vazão de água na corrente de extrato apresenta o comportamento de uma reta crescente partindo de 2,5 Kg/h e chegando a uma vazão de 9,9 Kg/h de água na corrente de extrato. Entretanto, o

dodecanol apresentou um comportamento diferente quando comparado com o ácido oléico, já que o dodecanol extraiu até 5 vezes mais água para o extrato que o ácido oléico e, além disso, a partir de uma razão solvente/alimentação de aproximadamente 5, a corrente de extrato contendo apresenta maior concentração de água do que etanol, o que seria uma desvantagem quando comparado ao ácido oléico. Ao mesmo tempo, o uso do dodecanol apresenta algumas vantagens, por exemplo, a baixa quantidade de solvente na corrente refinado, vazões menores do que 0,01 Kg/h, o que evita o reciclo, descarte de solvente e economia com menor número de operações adicionais para recuperação de solvente na corrente de refinado. Além dessas vantagens da aplicação do dodecanol como solvente na extração líquido-líquido, foram observadas baixas vazões de etanol na corrente de refinado (3,2 Kg/h de etanol para razão 1 e reduzindo 92 % para razão 6. Esse fato é justificado pela afinidade do dodecanol com o etanol e também pela sua baixa concentração na corrente de refinado.

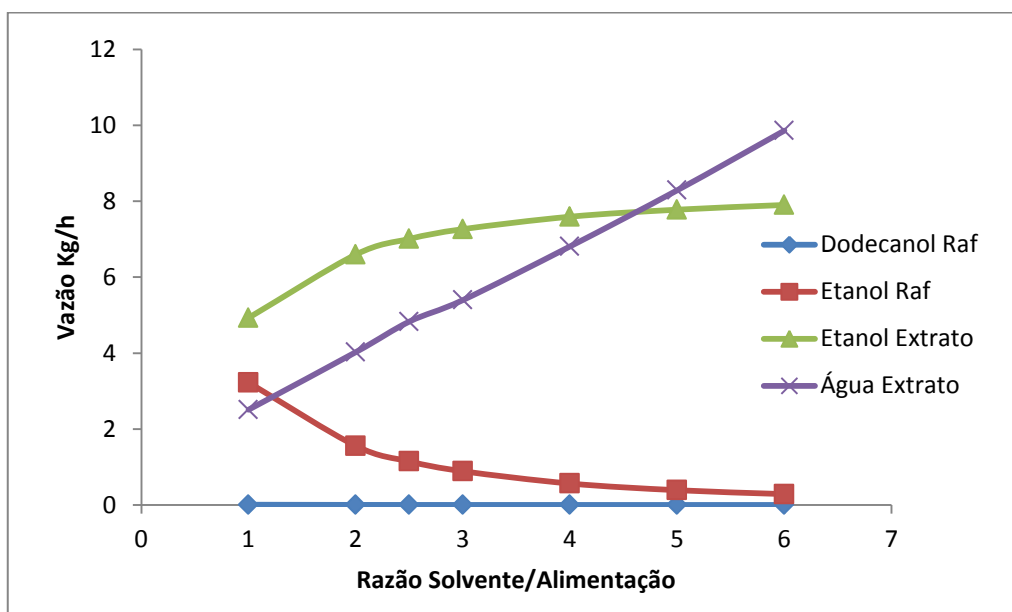


Figura 22: Gráfico das vazões de dodecanol, etanol e água nas correntes de interesse refinado e extrato em função da razão de solvente/alimentação a 30°C.

Em termos de energia consumida no processo (Figura 23), o calor, tanto no refeedor da coluna quanto no resfriador apresenta comportamento de uma reta linear crescente em função da razão solvente/alimentação, partindo de 5000 calorias/s para uma vazão de solvente igual a 100 Kg/h e atingindo uma taxa de 29000 calorias/s para uma vazão de 600 Kg/h. Para efeitos de comparação, para uma vazão de solvente de 100 Kg/h, o calor do refeedor e do resfriador para o processo utilizando ácido oléico como solvente é em torno de 5000 calorias/s e para 600 Kg/h é aproximadamente 33000 calorias/s. Apesar dos solventes apresentarem

resultados semelhantes para a energia requerida nos trocadores de calor (refervedor e resfriador), o uso do dodecanol como solvente apresenta certa vantagem em termos energéticos, já que apresentou valores energéticos ligeiramente menores comparados ao ácido oléico. O menor valor de calor no resfriador está relacionado à menor temperatura de saída da corrente de fundo da coluna de destilação, aproximadamente 250 °C, ou seja, o sistema requer menor quantidade de energia para resfriar uma mistura à temperatura de 250° C para 30° C do que uma mistura a 360 °C, no caso do ácido oléico.

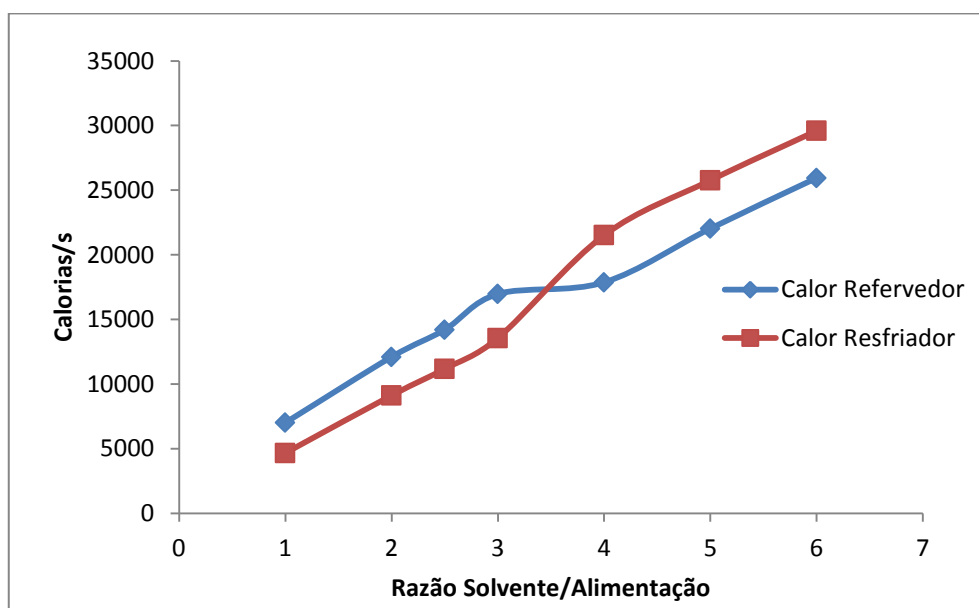


Figura 23: Gráfico das taxas de calor no fervedor e no resfriador em módulo em função da razão de solvente/alimentação.

4.2.3. Octanol

O terceiro solvente analisado no processo de fermentação extrativa líquido-líquido foi o octanol. Os resultados para as principais correntes do processo estão apresentados na Figura 24. Em um primeiro momento, avaliando apenas as variáveis, vazão de etanol no refinado e no extrato e vazão de octanol no refinado, a extração líquido-líquido apresenta bons resultados. A vazão de etanol no extrato parte de um alto valor de 6,5 Kg/h e atinge 8,2 kg/h de etanol para uma vazão de solvente igual a 500 Kg/h, ou seja, quase 99% do etanol produzido é extraído do caldo nessa vazão. A vazão de etanol no refinado, consequentemente, apresentou valores baixos e decrescentes, variando 1,6 Kg/h de etanol para a razão 1 e reduzindo à aproximadamente 0,08 Kg/h na razão solvente/alimentação igual a 5. A presença de octanol na corrente de refinado é também extremamente baixa e permaneceu constante na

faixa de 0,02 Kg/h, independentemente do aumento da vazão de solvente, ou seja, o octanol apresentou a mesma vantagem que o dodecanol já que baixos teores de solvente no refinado evita o reciclo, descarte de solvente e gera economia com menor número de operações adicionais para recuperação de solvente na corrente de refinado.

Conforme citado anteriormente, o uso do octanol na ELL, a princípio, apresentou várias vantagens como baixa concentração de solvente e etanol na corrente do refinado e conseguiu concentrar o etanol na corrente de extrato. Entretanto um fator importante na seleção de um solvente é a seletividade, ou seja, a capacidade do solvente extrair somente o composto de interesse, no caso o etanol. Ao se avaliar o teor de água na corrente de extrato, o gráfico apresenta uma reta crescente para a vazão de água no extrato, atingindo um valor de aproximadamente 25 Kg/h de água para uma razão solvente/alimentação igual a 5, ou seja, o solvente octanol arrasta quase 3 vezes mais água que etanol para a corrente de extrato. Essa maior quantidade de água no extrato desfavorece o uso do octanol na ELL, porque o maior interesse é justamente separar o etanol da água e diminuir gastos de energia na coluna de destilação, se a mistura final contém um alto teor de água, o uso da fermentação extrativa líquido-líquido não se torna viável.

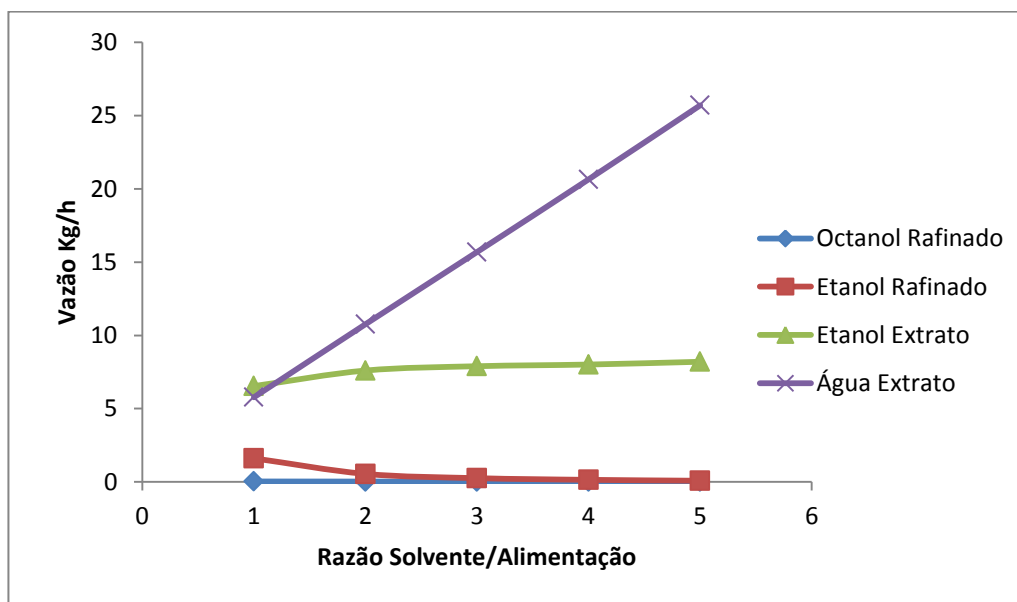


Figura 24: Gráfico das vazões de octanol, etanol e água nas correntes de interesse refinado e extrato em função da razão de solvente/alimentação a 30°C.

A Figura 25 abaixo apresenta o calor em módulo no refeedor e no resfriador do processo. Ao comparar com os solventes anteriores (ácido oleico e dodecanol) o octanol

apresentou um comportamento diferente já que as retas dos calores não são paralelas e o calor no resfriador apresentou valores muito menores que o calor no refeedor da coluna de destilação. Por exemplo, a energia no refeedor variou de aproximadamente 7000 calorias/s para 32000 calorias/s e no resfriador aumentou de 3300 calorias/s para 17000 calorias/s. Uma das justificativas é a menor temperatura na saída do refeedor em torno de 195 °C, ou seja, é necessária uma menor quantidade de energia para resfriar a corrente.

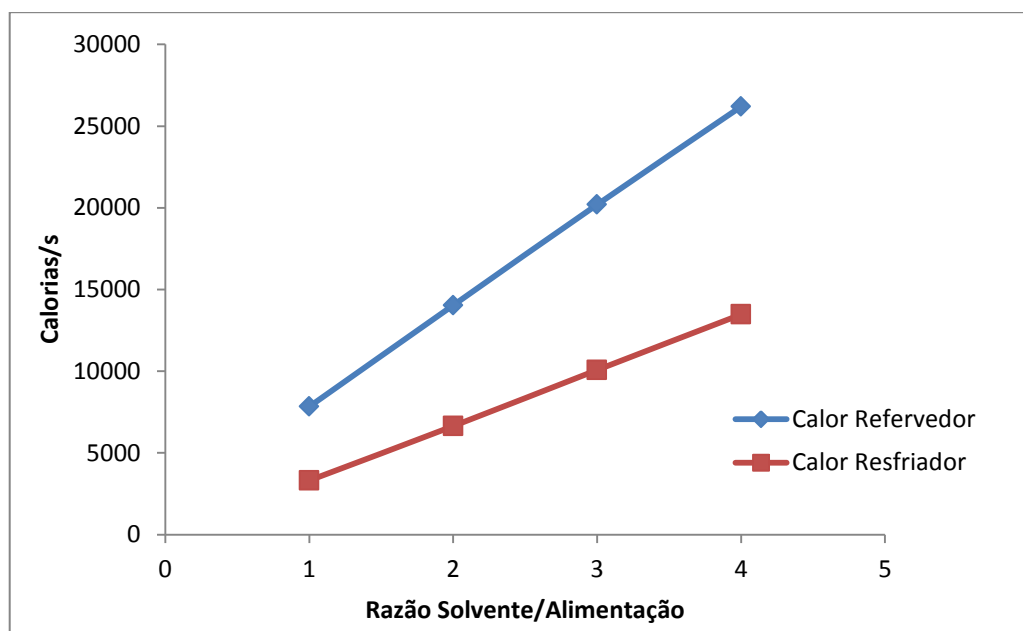


Figura 25: Gráfico das taxas de calor no refeedor e no resfriador em módulo em função da razão de solvente/alimentação.

4.2.4. Ácido Oléico x Dodecanol x Octanol

Além das variáveis estudadas anteriormente como vazões de etanol e água nas correntes de extrato e refinado, vazão de solvente na corrente refinado, calor no refeedor e no resfriador, também foi avaliada a plataforma virtual preliminar da fermentação extrativa líquido-líquido como um todo, por meio da corrente final de destilado que sai da coluna de recuperação do solvente. A Figura 26 apresenta a eficiência da separação em função da razão de solvente/alimentação 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 6,0 para o solvente octanol, de 8,0 para o solvente dodecanol e 12,0 para o solvente ácido oléico, 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. Apesar de todos os problemas que uma vazão de solvente alta implica, ressalta-se que o solvente pode ser reutilizado no extrator após a recuperação.

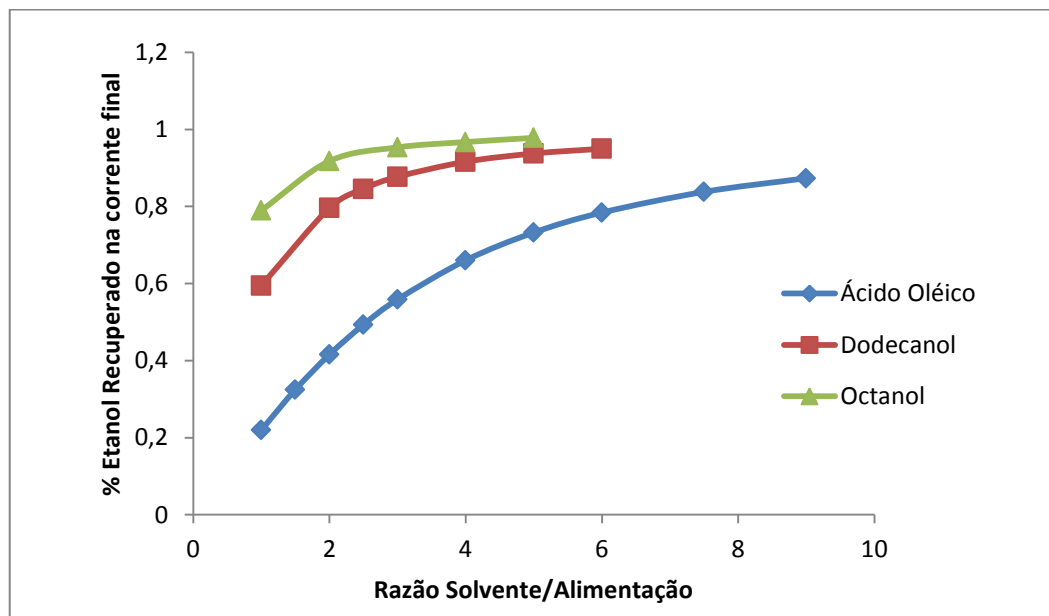


Figura 26: Gráfico da porcentagem de etanol recuperado do fermentador em função da razão de solvente/alimentação a 30°C.

Além da eficiência da ELL, foi avaliada também a produtividade da extração e recuperação do etanol. Conforme apresentado na Figura 27, uma maior vazão de solvente geralmente arrasta, além do etanol, uma maior quantidade de água e de outros subprodutos. Essa é a razão pela qual as curvas de fração mássica de ácido oleico e octanol no gráfico descessem à medida que a razão solvente/alimentação aumenta o que pode gerar uma maior demanda de energia nas futuras etapas de separação e obtenção do etanol anidro ou hidratado e ainda maior dimensionamento dos equipamentos, ou seja, maior custo de projeto. A exceção ocorre para o dodecanol, pois ele apresentou uma curva praticamente constante em torno de 65% de fração mássica de etanol na corrente final, justamente devido à seletividade dele que é capaz de extrair o etanol sem extrair outros componentes do caldo fermentado como o glicerol, ácido acético e água.

É importante enfatizar que as frações mássicas na corrente final foram obtidas após a otimização da coluna de destilação. Isso quer dizer que para cada variação na corrente de solvente (100 Kg/h, 200 Kg/h...), a corrente de fundo da coluna de destilação foi alterada manualmente de forma que, em média, 99,8 % do solvente presente na corrente de extrato foi recuperado na corrente de fundo da coluna. Consequentemente, a mistura final de etanol na

corrente de topo (destilado) contém apenas traços de solvente. Evitaram-se assim perdas de solvente nessa etapa do processo e ainda evitou-se que etanol (produto de interesse) fosse recirculado para o extrator juntamente com o solvente.

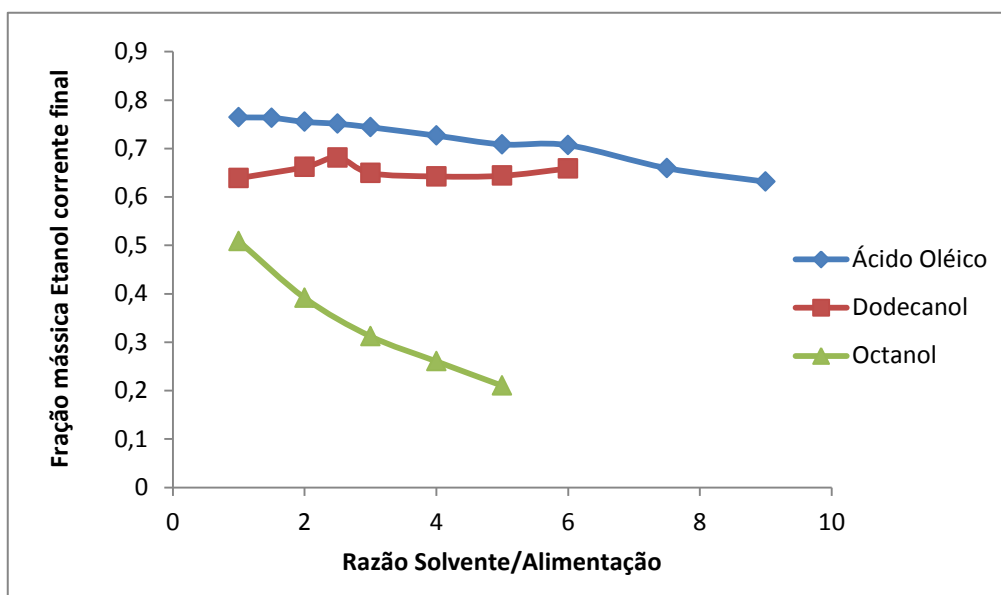


Figura 27: Gráfico da fração mássica de etanol na corrente final em função da razão de solvente/alimentação à 30°C.

4.2.5. Subprodutos

O comportamento da levedura e dos principais subprodutos da fermentação glicerol e ácido acético, bem como a interação desses componentes com o solvente foram também avaliados na saída da coluna de destilação. Em relação aos produtos da fermentação, como a corrente de alimentação (reagentes) no fermentador é constante (100 Kg/h) e as conversões no reator não se alteram independentemente do tipo de solvente e da vazão de solvente, as vazões mássicas dos componentes produzidos na fermentação permanecem constantes conforme Tabela 9.

Tabela 9: Vazão mássica dos produtos da fermentação

Componentes	VazãoMássica (Kg/h)
Glicose	0,715946
Água	81,8476
Etanol	8,15077
CO ₂	0,137832
Glicerol	0,488659
AcidoSuccínico	0,034028
AcidoAcético	0,141673
ÁcidoIsoamílico	2,03E-05
Levedura	0,3078

A levedura formada na fermentação (0,3078 Kg/h) foi considerada uma espécie sólida e por possuir a maior densidade entre os produtos foi concentrada na corrente de fundo do extrator e seguiu para as etapas de centrifugação e recuperação da levedura. O dióxido de carbono é formado na fermentação na mesma proporção estequiométrica que o etanol 1:1, ou seja, aproximadamente 8,1 Kg/h de CO₂ são produzidos no extrator/fermentador, porém, o valor de 0,137 Kg/h apresentado na tabela acima se refere ao teor que permanece miscível na fase líquida, o restante do gás é eliminado na atmosfera. Esse fenômeno foi representado na simulação pela corrente de saída do *flash* a 30 °C. Os outros subprodutos da fermentação apresentaram diferentes resultados quanto à preferência de fase (extrato ou refinado) para cada solvente, o que consequentemente influenciou na corrente final de interesse (etanol). Devido a essa diferença de comportamento, foram avaliadas as vazões de glicerol e ácido acético na corrente de destilado em função da razão solvente/alimentação por meio das Figuras 28 e 30 respectivamente.

Pela Tabela 9, verifica-se que aproximadamente, 0,49 Kg/h de glicerol são produzidos na unidade de fermentação/extração. No entanto, por meio do gráfico apresentado na Figura 28, para o processo com a presença dos solventes octanol e dodecanol, o teor de glicerol na corrente de extrato é aproximadamente zero, ou seja, o glicerol foi concentrado na corrente de refinado constituída de água.

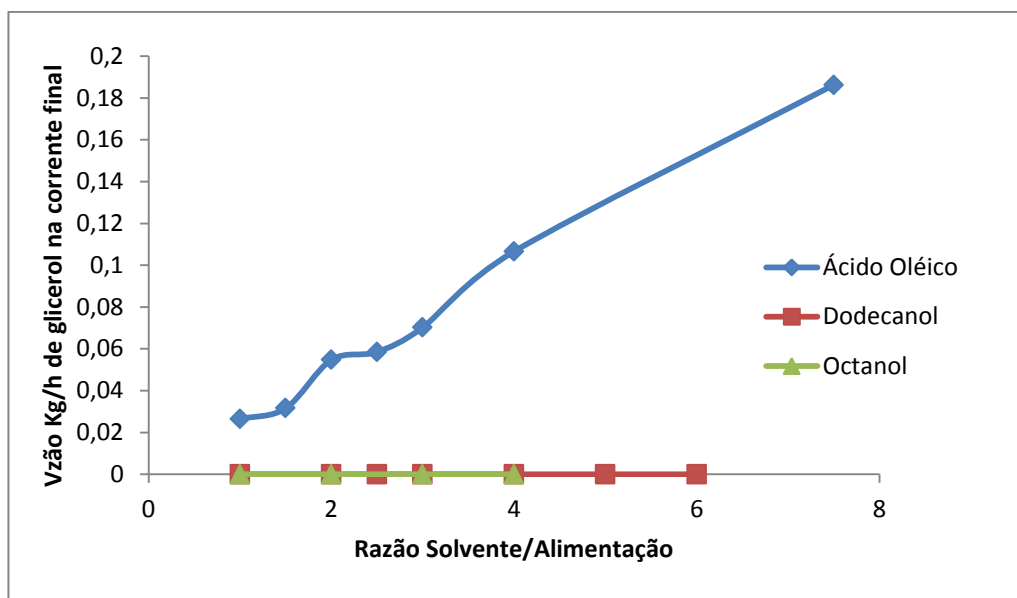


Figura 28: Gráfico das vazões de glicerol na corrente de destilado para os diferentes solventes em função da razão de solvente/alimentação.

A figura acima apresentou um comportamento interessante para o glicerol. Ele é um composto orgânico que possui uma cadeia com 3 hidroxilas, portanto pertence à função álcool e assim apresenta um caráter polar caracterizado pelos grupos OH e um caráter apolar devido à cadeia carbônica conforme Figura 29. É possível inferir que o glicerol possui maior afinidade com a fase aquosa em razão do caráter polar da molécula e mesmo com o aumento da vazão de solvente, a vazão de glicerol na corrente final de destilado se mantém próximo a zero.

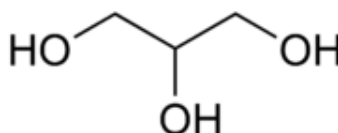


Figura 29: Esquema da estrutura da molécula do Glicerol.

No caso do ácido oleico, o caráter polar do glicerol é reiterado em partes, pois pelo gráfico verificou-se que para uma razão $S/A = 1$ apenas 0,03 Kg/h de glicerol são concentrados na corrente de extrato o que corresponde a 6% do etanol produzido na fermentação. No entanto, à medida que a vazão de solvente aumentou, uma maior quantidade de glicerol foi concentrada na fase orgânica e para uma razão $S/A = 9$, quase 43% do glicerol produzido na fermentação foi concentrado na corrente final de destilado. Apesar de os três solventes octanol, dodecanol e ácido oleico possuírem tamanhos de cadeia diferentes, 8 carbonos, 12 carbonos e 18 carbonos respectivamente, a maior diferença entre essas

moléculas é a função ácida do ácido oleico. Aí se encontrou a justificativa para o comportamento do glicerol na presença desse solvente, pois a existência da função ácida na cadeia oléica gera certa afinidade pela molécula de glicerol e consequentemente fez com que houvesse uma competição entre a fase aquosa e o solvente pelo glicerol.

Em relação ao ácido acético, aproximadamente 0,14 Kg/h desse subproduto é formado durante a fermentação. No processo de extração líquido-líquido com o solvente octanol, todo o ácido acético foi concentrado na corrente final para uma razão S/A = 4. Já no processo com a presença de ácido oleico, a curva da vazão de ácido acético na corrente final cresce com uma inclinação menor e para uma vazão S/A = 7, 50% do ácido acético produzido na fermentação foi concentrado na corrente final de destilado. Por último, tem-se o processo extrativo com a presença do solvente dodecanol que apresentou uma curva constante próxima ao eixo horizontal do gráfico, ou seja, valores de vazão próximos a zero. É importante ressaltar que o dodecanol também carrega consigo o ácido acético na corrente extrato e concentra todo o ácido para uma razão S/A = 5. Porém, o gráfico apresenta a vazão do ácido acético na corrente final de destilado, após a etapa de recuperação do solvente. Diferentemente da situação com os outros solventes (octanol e ácido oleico), na extração com dodecanol, o ácido acético se concentrou na corrente de fundo da coluna de destilação juntamente com o solvente dodecanol.

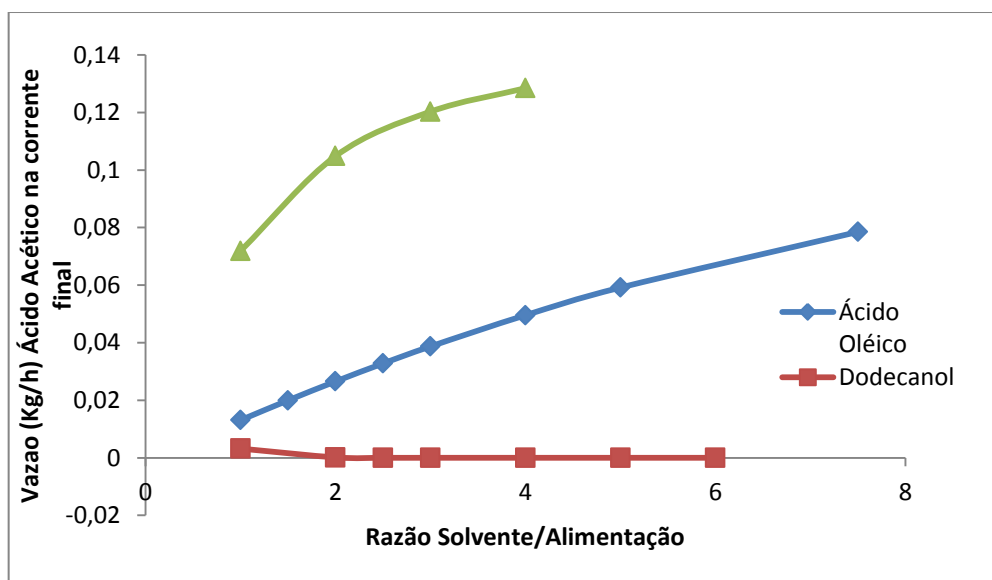


Figura 30: Gráfico das vazões de Ácido Acético na corrente de destilado para os diferentes solventes em função da razão de solvente/alimentação.

Uma análise de sensibilidade foi realizada variando-se a temperatura do reator de 25°C a 35°C, porém não se observou variação significativa para a extração do etanol, o que foi

confirmado pelos diagramas ternários apresentados anteriormente onde não foi observada variação significativa na curva binodal. Como no estudo de caso, 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).

A partir dos resultados das simulações para os diferentes solventes, octanol, dodecanol e ácido oleico, pode-se fazer uma análise aprofundada do processo de fermentação extrativa líquido-líquido como um todo em termos de eficiência, produtividade, seletividade e gastos energéticos concluindo-se assim o objetivo 2. Comparando-se os resultados das simulações identificou-se o solvente dodecanol como o mais indicado para o processo estudado pelos motivos já discutidos anteriormente. Após a seleção do solvente dodecanol, pode-se, então estudar a otimização da plataforma virtual.

4.3. Otimização no simulador ASPEN PLUS® a plataforma virtual preliminar do processo de fermentação extrativa líquido-líquido para o solvente mais adequado

A otimização do processo de fermentação extrativa líquido-líquido foi realizada para uma vazão do solvente dodecanol igual a 300 Kg/h o que resulta numa razão solvente/alimentação (S/A) igual a 3. Essa é uma razão relativamente grande para operações com uso da extração líquido-líquido, pois implica em maiores dimensões de equipamentos, tanto do fermentador/extrator quanto da coluna de recuperação. No entanto, como mais de 95% do solvente é recuperado e recirculado ao processo e dependendo da eficiência da separação, uma razão $S/A = 3$ pode ser considerada viável.

Tomando-se como base razão $S/A = 3$, a terceira etapa do trabalho de otimização da plataforma virtual foi efetuada levando-se em conta principalmente as correntes de saída do processo e a coluna de destilação com o objetivo de diminuir as perdas de etanol no processo e concentrar o máximo possível do produto na corrente final de destilado. Conforme detalhado no Capítulo III, foi adicionado ao processo uma coluna de absorção para recuperação do etanol que é perdido na saída do vaso *flash*. Essa corrente de vaporé constituída de aproximadamente 96 % de CO_2 , 2% de etanol e 2% de água em massa o que corresponde a 98% do gás CO_2 formado na fermentação e 2% do etanol produzido na unidade fermentativa e que é arrastado pela corrente de CO_2 . Com a adição do absorvedor em uma das saídas do vaso flash, apenas 0,018 Kg/h de etanol é arrastado pelo dióxido de carbono (Corrente CO_2), o que significa perdas de 0,2% do etanol no processo. A corrente contendo etanol recuperado (ETANOLI) da coluna de absorção seguiu juntamente com a corrente de extrato para a coluna de recuperação do solvente e concentração do produto. Em relação ao absorvedor, o solvente utilizado para absorção do etanol foi a corrente (AGUAETAN) que contem quase 97% de água e foi proveniente do reciclo parcial da corrente de refinado. Essa foi uma maneira de reaproveitar pelo menos de maneira parcial a água presente nessa corrente, já que apenas 7% da corrente é reciclada. Entretanto, por ter sido utilizada a estratégia de reciclo da corrente (AGUAETAN) não é interessante aumentar a sua vazão, pois isso implicaria em maior quantidade de água adicionada ao processo. Os resultados das correntes do processo de fermentação extrativa líquido-líquido otimizado podem ser observados nas Tabelas 10 e 11.

Tabela 10: Resultados da otimização da plataforma virtual do processo de fermentação extrativa líquido-líquido.

Componente/ Kg/h	ALIM1	MAKEUP	ETANOL	CO2	RAF3	EXCES	RAF	EXTRATO	SOLVII	EXTRATOI
Glicose	17,900	0,000	0,000	0,000	0,716	0,000	0,763	0,459	0,507	0,507
Água	82,000	0,000	8,624	0,136	73,183	0,038	78,075	5,396	1,623	10,248
Etanol	0,000	0,000	7,431	0,018	0,834	0,000	0,889	7,265	0,002	7,432
CO2	0,000	0,000	0,156	7,842	0,000	0,000	0,000	0,149	0,000	0,156
Glicerol	0,000	0,000	0,000	0,000	0,488	0,000	0,521	0,006	0,038	0,038
Ácido Succínico	0,000	0,000	0,000	0,000	0,034	0,000	0,036	0,022	0,024	0,024
Ácido Acético	0,000	0,000	0,000	0,000	0,142	0,000	0,151	0,091	0,100	0,100
Dodecanol	0,000	0,104	0,102	0,000	0,002	0,000	0,002	299,998	299,896	299,998
Levedura	0,00	0,000	0,000	0,000	0,000	0,277	0,308	0,000	0,000	0,000
Vazão total kg/hr	100,00	0,10	16,33	8,00	75,45	0,315	80,81	313,40	302,19	318,52
Temperatura °C	30,00	30,00	11,93	29,42	26,17	26,56	26,17	26,45	254,83	22,52

Tabela 11: Resultados da otimização da plataforma virtual do processo de fermentação extrativa líquido-líquido.

Componente/ kg/h	AGUAETAN	ALIM2	ETANOLI	LEV	RAF2	REATORS	RECICLO	SOLV	VAPOR	VINHO	VINHOLEV
Glicose	0,047	17,900	0,047	0,000	0,763	0,716	0,000	0,507	0,000	0,716	0,716
Água	4,849	82,004	4,852	0,004	78,033	81,986	0,043	1,623	0,138	81,986	81,848
Etanol	0,055	0,000	0,168	0,000	0,889	8,283	0,000	0,002	0,131	8,283	8,153
CO2	0,000	0,000	0,007	0,000	0,000	7,998	0,000	0,000	7,849	7,998	0,150
Glicerol	0,032	0,000	0,032	0,000	0,521	0,489	0,000	0,038	0,000	0,489	0,489
Ácido Succínico	0,002	0,000	0,002	0,000	0,036	0,034	0,000	0,024	0,000	0,034	0,034
Ácido Acético	0,009	0,000	0,009	0,000	0,151	0,142	0,000	0,100	0,000	0,142	0,142
Dodecanol	0,000	0,000	0,000	0,000	0,002	0,000	0,000	300,000	0,000	0,000	0,000
Levedura	0,000	0,031	0,000	0,031	0,000	0,308	0,308	0,000	0,000	0,308	0,308
Vazão total kg/hr	5,00	100,04	5,12	0,04	80,45	100,04	0,35	302,29	8,12	100,04	91,91
Temperatura °C	26,17	30,00	32,49	26,56	26,17	30,00	26,56	30,00	30,00	29,00	30,00

Após a otimização, aproximadamente 90% em massa do etanol produzido na fermentação foi extraído pelo dodecanol para a razão S/F igual a 3. O restante do etanol produzido na fermentação (10%) é perdido na corrente de refinado (RAF3) que é proveniente da corrente de refinado (RAF). Essa corrente (RAF) seguiu para etapa de centrifugação e separação da levedura de forma que não houvesse descarte de levedura e nem reciclo de material sólido para o absorvedor. A corrente RAF3 pode ser considerada o resíduo do processo da fermentação extrativa líquido-líquido e contém aproximadamente 97% de água. Comparando-se essa corrente com o resíduo do processo convencional (a vinhaça) percebe-se que essa é uma das vantagens da ELL, porque como a extração foi conduzida a uma temperatura de 30 °C, não há formação de subprodutos devido ao aquecimento do mosto fermentado no destilador. Um ponto desfavorável é a presença de etanol (10% do etanol produzido no processo) na corrente RAF3, o que não ocorre na vinhaça do processo convencional, por isso, seria interessante adicionar mais uma etapa para recuperação desse etanol ou ainda aumentar a vazão de solvente para se concentrar uma maior quantidade de etanol no extrato. Para efeitos de comparação, Dias (2008) simulou o processo convencional de produção de etanol e obteve apenas 5 Kg/h de perda de etanol na corrente de vinhaça para uma vazão de 270 T/h de mosto. No processo convencional, as maiores perdas de etanol são observadas na corrente de vapor (aproximadamente 1% do etanol produzido no processo).

Em termos de produtividade, apesar de o dodecanol ter extraído aproximadamente 90 % do etanol, a corrente final de destilado (ETANOL) apresentou um teor de 47% de etanol e 52% de água. Isso significa que por meio da ELL foi possível elevar a concentração de etanol de 10% m/m para 47% m/m, porém ainda é necessária uma etapa adicional de destilação para que se obtenha o etanol hidratado (concentração em torno de 93%), consequentemente maior será o gasto energético.

Em termos de consumo energético, comparou-se o gasto energético do processo de fermentação extrativa líquido-líquido com o processo convencional simulado no trabalho de Dias (2008). Para obtenção do etanol anidro com uma concentração de 99,3% m/m, o calor total nos refeedores do processo convencional foi de aproximadamente 197,0 W/ Kg/h de mosto fermentado, já para a fermentação extrativa, o consumo de energia foi 18% maior (234,0 W/ Kg/h de mosto fermentado) para se obter uma corrente de etanol com teor de aproximadamente 47% m/m. Dessa forma, observa-se que em termos energético, a ELL não é tão vantajosa frente ao processo convencional pelo fato de possuir um consumo energético maior para obtenção de uma corrente final com menor teor de produto.

Uma análise de sensibilidade em função da vazão de fundo da coluna de destilação foi efetuada para se avaliar o calor gasto no refeedor da coluna de destilação para recuperação do solvente e o calor do resfriador utilizado para resfriar o solvente reciclado (Figura 31). É possível verificar que para o limite estudado (280 Kg/h a 105 Kg/h) a variação da vazão de fundo da coluna não influenciou significativamente a taxa de calor. O intervalo da vazão de fundo é importante já que, vazões menores que 300 Kg/h correspondem a menor quantidade de etanol recuperado e reciclado e vazões de fundo maiores que 300 Kg/h significam maior quantidade de água, etanol e subprodutos reciclado para a unidade de fermentação/extração e menor quantidade de etanol é concentrada na corrente de destilado.

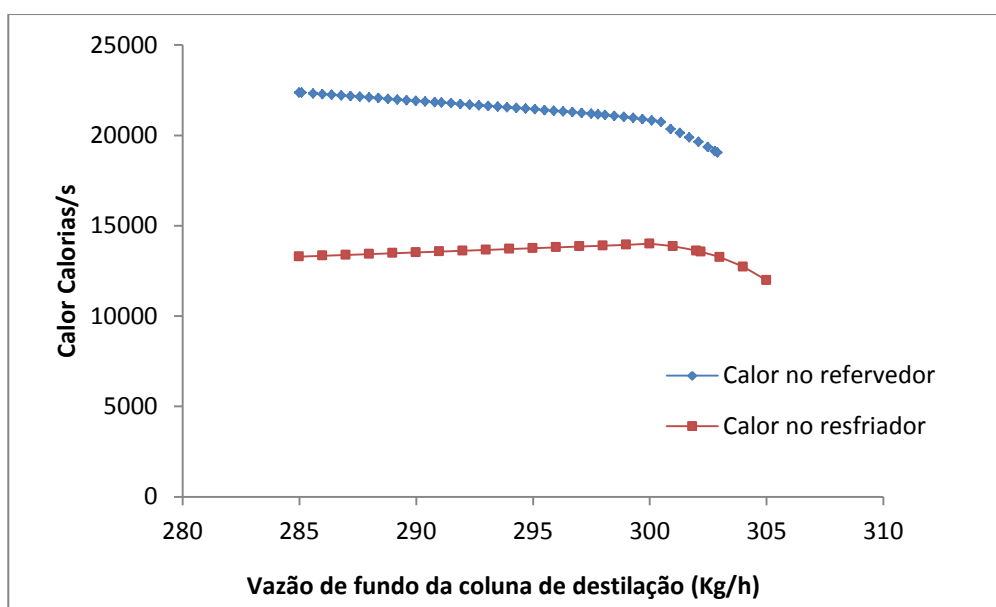


Figura 31: Gráfico do calor no refeedor e no resfriador em módulo em função da vazão da corrente de fundo da coluna de destilação (Kg/h).

Conforme dito anteriormente, a variação da vazão de fundo da coluna influencia também na vazão de destilado e, conseqüentemente, na concentração do produto de interesse. Dessa forma, uma análise de sensibilidade foi efetuada para avaliar as vazões de etanol e água na corrente de destilado (Figura 32).

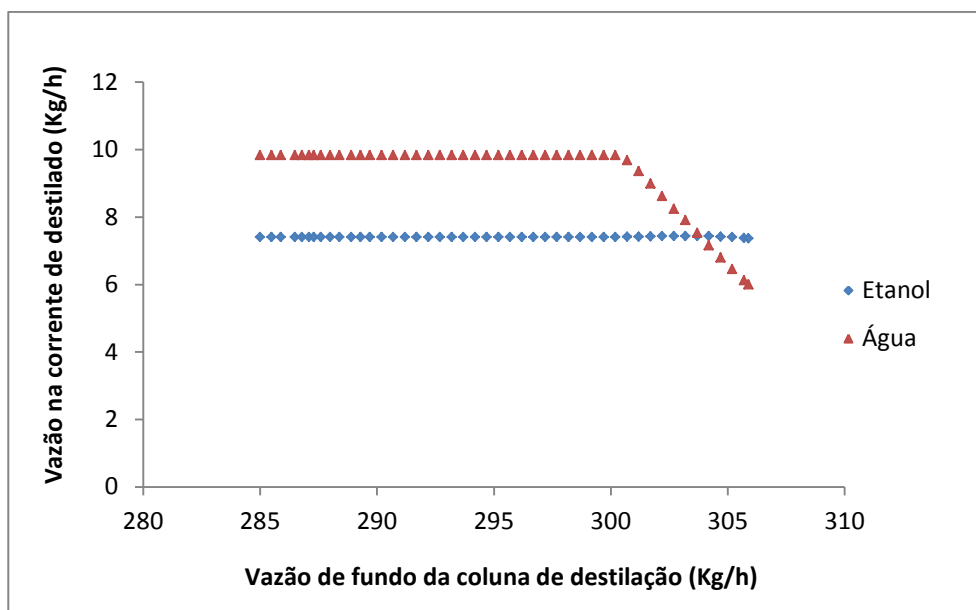


Figura 32: Gráfico da vazão de etanol e água na corrente de destilado em função da vazão da corrente de fundo da coluna de destilação (Kg/h).

Por meio da Figura 32, é possível verificar que a vazão de etanol na corrente de destilado não se altera, porém uma maior vazão de fundo da coluna faz com que parte da água seja concentrada na corrente de fundo, logo, menor a concentração de água na corrente final de produto. Assim, aumentando a vazão de fundo da coluna de 302,0 Kg/h para 305 Kg/h foi possível aumentar o teor de etanol na corrente final em 12% de 47% m/m para 53 % m/m, resultado próximo ao encontrado por Ponce et al. (2014) que utilizaram a operação *gás stripping* na mesma unidade de fermentação para extração do etanol.

De uma forma geral, no capítulo 4, apresentou-se os resultados alcançados para cada objetivo específico previamente estabelecido. Na seção 4.1 referente ao primeiro objetivo do trabalho, por meio das simulações dos diagramas ternários para os modelos termodinâmicos e da revisão bibliográfica, foi possível selecionar 3 solventes biocompatíveis e que formavam um sistema bifásica com água e etanol: dodecanol, ácido oléico e octanol. Após essa etapa de pré-seleção dos solventes, na seção 4.2 apresentou-se o desenvolvimento da plataforma virtual do processo de fermentação extrativa líquido-líquido conforme estabelecido no objetivo 2. Foi possível confirmar o potencial do uso do solvente dodecanol na ELL frente ao ácido oleico e ao octanol devido a sua capacidade de extração e seletividade. Por último, na seção 4.3, apresentaram-se os resultados relacionados à otimização do processo de fermentação extrativa líquido-líquido para o solvente dodecanol se atentando ao reciclo do solvente, conforme estipulado no objetivo 3. Com a adição dos reciclos e da coluna de absorção para recuperação do etanol arrastado pelo dióxido de carbono, obteve-se uma corrente final de etanol 53 %

m/m, que é inferior ao teor do etanol hidratado (92%/m/m) do processo convencional porém é semelhante aos resultados para operações alternativas de extração in situ do etanol como *gás stripping*.

CAPÍTULO V

CONCLUSÃO E SUGESTÃO PARA FUTUROS TRABALHOS

Dentre os solventes presentes na literatura, os solventes dodecanol, octanol e ácido oléico foram os pré-selecionados. O modelo NRTL se mostrou preciso para os dados experimentais encontrados para os solventes dodecanol e ácido oléico e para o octanol o modelo mais preciso foi o UNIQUAC.

A plataforma virtual que descreve o processo de fermentação extrativa líquido-líquido foi desenvolvida sem a permanência erros de simulação, ou seja, os erros relacionados aos ciclos foram solucionados e a simulação convergiu em todas as etapas. Por meio da plataforma, confirmou-se que 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, significando que 100% do etanol produzido na fermentação é concentrado pelo solvente na corrente de extrato. Nessa situação encontrou-se uma razão solvente/alimentação de aproximadamente 6,0 para o solvente octanol, de 8,0 para o solvente dodecanol e 12,0 para o solvente ácido oleico. Entretanto, o dodecanol apresentou maior seletividade e, portanto foi selecionado para a etapa de otimização da plataforma.

Por meio da otimização de processo de fermentação extrativa líquido-líquido foi possível obter uma corrente final de 53 % m/m de etanol e 90% do etanol produzido na fermentação foi recuperado para uma razão S/A igual a 3 devido principalmente a adição do absorvedor para recuperação do etanol arrastado pelo CO₂, aos ciclos e ajustes na vazão de fundo da coluna de destilação. Além disso, a ELL *in situ* ocorre na temperatura da fermentação, sem a necessidade de aquecimento. No entanto, a fermentação extrativa líquido-líquido apresentou consumo de energia 18% maior quando comparado ao processo convencional de produção do etanol hidratado que possui um teor de aproximadamente 92 % m/m de etanol e obteve-se uma corrente final com 53% m/m de etanol na corrente de destilado. Os resultados da simulação da plataforma virtual preliminar comprovaram a viabilidade da fermentação extrativa líquido-líquido do etanol comparado aos processos alternativos de extração *in situ* do etanol presentes na literatura e atestaram a contribuição do desenvolvimento da plataforma virtual para análise desse processo.

A plataforma virtual para a fermentação extrativa líquido-líquido pode ser utilizada para futuros estudos com diferentes solventes e ainda outras unidades de separação podem ser acrescentadas ao processo para se obter menores perdas de etanol. Além disso, para futuros

trabalhos, sugere-se a avaliação da variável teor de açúcar, a extensão da plataforma virtual de fermentação extrativa líquido-líquido para o processo de produção de etanol de 2ª geração, a comparação com novos solventes biocompatíveis que forem estudados na literatura e ainda pode-se utilizara ELL *in situ* como complemento ao processo tradicional.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ARCE, A., BLANCO, A. SOUZA, A. e VIDAL. I. J. Liquid-Liquid Equilibria of Water + Methanol + 1-Octanol and Water + Ethanol + 1-Octanol at Various Temperatures. *Chem. Eng.* 39, 378-380, 1994
- ATALA, D. I. Montagem, Instrumentação, Controle e Desenvolvimento experimental de um processo fermentativo extrativo de produção de etanol. Tese (Doutorado) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas 2004.
- ANDRIETTA, S. R. Modelagem, simulação e controle de Fermentação alcoólica contínua em escala industrial. Tese (Doutorado) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1994.
- BNDES - Banco Nacional de Desenvolvimento Econômico e Social (Brasil). Bioetanol de cana-de-açúcar: energia para o desenvolvimento sustentável/ organização BNDES e CGEE. – Rio de Janeiro: BNDES, 2008.
- BOUDREAU, T., HILL, G. A. Improved ethanol–water separation using fatty acids. *Process Biochemistry* 41, 980–983, 2006.
- CARDONA, C. A.; SANCHEZ, O. J. Fuel ethanol production: Process design trends and integration opportunities, *Bioresource Technology* 98, 2415–2457 2007.
- CARVALHO, B. S. Efeito da temperatura na cinética de morte celular e em fermentação alcoólica contínua com reciclo de células. Tese (Mestrado) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas 1996.
- CHRISTEN, P.; MINER, M.; RENON, H. Ethanol extraction by supported liquid membrane during fermentation. *Biotechnology and bioengineering*, v. 36, p. 116-123, 1990.
- CYSEWSKI, G. R; WILKE, C. R. Process design and economic studies of alternative fermentation methods for the production of ethanol. *Biotechnology and bioengineering*, v. 20, n. 9, p. 1421-1444, 1978.
- 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. Simulação do processo de produção de etanol a partir do açúcar e do bagaço, visando a integração do processo e a maximização da produção de energia e excedentes do bagaço. Tese (Mestrado) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas 2008.
- ECKERT, G. e SCHÜGERL, K. Kontinuierliche Aceton-Butanol-Fermentation mit direkter Produktentfernung. *Chemie Ingenieur Technik*. Volume 59, Issue 12, pages 958 959, 1987.

GHOSE, T. K.; THYAGI, R. D. Rapid ethanol fermentation of cellulose hydrolysate. I. Batch versus continuous systems. *Biotechnology and Bioengineering*, New York, v.21,n.8, p.1387-1400, 1979.

GOUVÊIA, V. L. R. Modelagem Dinâmica de Bioprocessos por Modelos Híbridos. Dissertação (Mestrado) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2000.

GROBBEN, G.J., SIKKEMA, J., SMITH, M.R. e DE BONT, J.A.M. Production of extra cellular polysaccharides by *Lactobacillus delbrueckii* ssp. *bulgaricus* NCFB 2772 grown in a chemically defined medium. *Journal of Applied Bacteriology*, vol. 79, no. 1, p. 103-107, 1995.

HENDLER, B. Construção de Um Software de Simulação e Ajuste de Curvas Cinéticas Para o Processo de Fermentação em Batelada Alimentada. Tese (Mestrado) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2011.

ISHIDA, K.; SHIMIZU, K. Novel Repeated Batch Operation for flash fermentation system: Experimental data and mathematical modeling. *J. Chem. Tech. Biotechnomol*, v. 66, p. 340-346, 1996.

JASSAL, D. S., ZHANG, Z. HILL G. A. In-situ extraction and purification of ethanol using commercial oleic acid. *THE CANADIAN JOURNAL OF CHEMICAL ENGINEERING*. ; 72(5):822 - 827/1994

JUNQUEIRA, T. L. Simulação de colunas de destilação convencional, extrativa e azeotrópica no processo de produção de bioetanol através da modelagem de não equilíbrio e da modelagem de estágios de equilíbrio com eficiência. Tese (mestrado) Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas

LUONG, J. H. T. Kinetics of ethanol inhibition in alcohol fermentation. *Biotechnology and Bioengineering*, v. 27, n. 3, p. 280-85, 1985.

MAIORELLA, B. L.; BLANCH, H. W.; WILKE, C. R. Feed component inhibition in ethanol fermentation by *Saccharomyces cerevisiae*. *Biotechnology and bioengineering*, v. 26, n. 10, p.1155-1166, 1984a.

MAIORELLA, B.; BLANCH, H. W.; WILKE, C. R. By-product inhibition effects on ethanol fermentation by *Saccharomyces cerevisiae*. *Biotechnology and Bioengineering*. New York. V. 25, p. 103-121, 1983.

MEIRELLES, A. J. A. Expansão da produção de bioetanol e melhoria tecnológica da destilação alcoólica. In: FAPESP. Workshop do Projeto Diretrizes de Políticas Públicas para a Agroindústria Canavieira do Estado de São Paulo: Produção de etanol. Lorena, 2006. Disponível em <http://www.apta.sp.gov.br/cana/>.

MIDIC Ministério do Desenvolvimento Indústria e Comércio Exterior 2014

MINIER, M.; GOMA, G. Ethanol production by extractive fermentation. *Biotechnology and bioengineering*. New York. V. 24, p. 1565-1579, 1982.

MORITZ, J. W., DUFF, S. J. B. Simultaneous saccharification and extractive fermentation of cellulosic substrates. *Biotechnology and Bioengineering*. Volume 49, Issue 5, pag. 504–511, 5, 1996

MUNSON, C. L. AND JUDSON, C. Factors Influencing Solvent Selection for Extraction of Ethanol from Aqueous Solutions *Ind. Eng. Chem. Process Des.* V. 23, 109-115, 1984.

MURPHY, T.K., BLANCH, H.W., WILKE, C.R. Recovery of fermentation products from dilute aqueous solutions. Report LBL-17979. Lawrence Berkeley Laboratory, Berkeley, CA, 1984.

OFFEMAN, R. D., STEPHENSON, S. K., ROBERTSON, G. H. E. ORTS, W. J. Solvent Extraction of Ethanol from Aqueous Solutions. I. Screening Methodology for Solvents. *Ind. Eng. Chem. Res.*, Vol. 44, No. 17, 6789-6796, 2005

OFFEMAN, R. D. SERENA K. S., FRANQUI, D. CLINE, J. L., ROBERTSON, G. H., ORTS, W. J. Extraction of ethanol with higher alcohol solvents and their toxicity to yeast. *Separation and Purification Technology* 63, 444–451, 2008

OPEC Organization of the Petroleum Exporting Countries. Annual Report p. 1-66, 2014

OTHNIER, D. F., WHITE, R. E. and TRUEGER E. Liquid liquid extraction data. *Industrial and engineering chemistry*. 1240-1248, 1941.

PAPADOPOULOS, A. I.; LINKE, P. Integrated solvent and process selection for separation and reactive separation systems. *Chemical Engineering and Processing* 48, 1047–1060, 2009.

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. Dissertação de mestrado. Faculdade de Engenharia Química, Campinas, 2011.

PERRY R. H. AND CHILTON C. H. Eds. *Chemical Engineers Handbook*. McGraw-Hill. New York, 1973

PONCE, G. H. S. F., MIRANDA, J. C. C. FILHO, R. M., ANDRADE, R. R., WOLF, M. R. M. Simulation, Analysis and Optimization of Sugar Concentration in an *In Situ* Gas Stripping Fermentation Process for Bioethanol Production. *Chemical engineering transactions*, vol. 43, 319 -324, 2015

RAMALINGHAM, A; FINN, R. K. The vacu ferm process: A new approach to fermentation alcohol. *Biotechnology and bioengineering*, v. 19, p. 583-589, 1977.

ROSILLO-CALLE, F.; CORTEZ, L. A. B.A review of the Brazilian ethanol program. *Biomass and Bioenergy*, v.14, p. 115-124, 1997.

SÁNCHEZ O.J., CARDONA C.A. Trends in biotechnological production of fuel ethanol from different feedstocks. *Bioresource Technology* 99 5270-5295, 2008.

UNICA União da Indústria de Açúcar. Relatórios mensais 2014.

UDOP União dos Produtores de Bioenergia Dados do Mercado 2014.

VASCONCELOS, C. J. G. Simulação, otimização e controle de processos para separação de misturas. Dissertação de mestrado, Faculdade de Engenharia Química Universidade Estadual de Campinas, Campinas 1999.

ZAUTSEN, R. R. M. Fermentação alcoólica e extração líquido-líquido simultânea de etanol e inibidores provenientes de caldo hidrolítico de biomassa lignocelulósica. Tese de Doutorado, Faculdade de Engenharia de Alimentos, Campinas, 2011.

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. Fundação Tropical de pesquisa e Tecnologia André Tosello, p. 11-12. Campinas 1989.

WAIBEL, B. J., KRUKONIS, V. J. Energy efficient separation of ethanol from Aqueous Solution. United States Patent Publication. 2010

WIDJAJA, T., ALTWAY, A., PURWANTININGSIH, I., PRABA, A. Liquid-Liquid extraction to separate ethanol from synthetic broth using n-Amyl Alcohol and 1-Dodecanol as Solvent in Packed Column. International review of Chemical Engineering, Vol 4, nº 6, 561-566, 2012.

WIDJAJA, T., ALTWAY, A., PERMANASARI, A., GUNAWAN, S. Production of Ethanol as a Renewable Energy by Extractive Fermentation. Applied Mechanics and Materials Vol. 493, pp 300-305, 2014.

ZHANG, Z and. HILL, G.A. Ternary Liquid-Liquid Equilibria of Water, Ethanol, and Oleic Acid. J. chem. Eng. 36, 453-456. 1991