



UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE TECNOLOGIA E DESENVOLVIMENTO REGIONAL
DEPARTAMENTO DE TECNOLOGIA SUCROALCOOLEIRA



**SIMULAÇÃO E ANÁLISE DO PROCESSO DE FERMENTAÇÃO EXTRATIVA
LÍQUIDO-LÍQUIDO PARA PRODUÇÃO DE ETANOL**

MARIA KETHLLIN CHRYSTINE DE OLIVEIRA CAVALCANTI

João Pessoa/ PB
Dezembro de 2021

MARIA KETHLLIN CHRYSTINE DE OLIVEIRA CAVALCANTI

**SIMULAÇÃO E ANÁLISE DO PROCESSO DE FERMENTAÇÃO EXTRATIVA
LÍQUIDO-LÍQUIDO PARA PRODUÇÃO DE ETANOL**

Trabalho de Conclusão de Curso Superior de Tecnologia em Produção Sucroalcooleira do Centro de Tecnologia e Desenvolvimento Regional da Universidade Federal da Paraíba, apresentado como requisito para a obtenção do Grau de Tecnólogo em Produção Sucroalcooleira.

Orientadora: Prof.^a Dr.^a Angela Lucínia Urtiga Vasconcelos.

João Pessoa/PB
Dezembro de 2021

Catálogo na publicação
Seção de Catalogação e Classificação

C376s Cavalcanti, Maria Kethllin Chrystine de Oliveira.
Simulação e análise do processo de fermentação
extrativa líquido-líquido para produção de etanol /
Maria Kethllin Chrystine de Oliveira Cavalcanti. - João
Pessoa, 2021.
53 f. : il.

Orientação: Angela Lucinia Urtiga de Vasconcelos.
TCC (Graduação) - UFPB/CTDR.

1. Etanol. 2. Simulação. 3. Fermentação extrativa. 4.
Solvente. I. Vasconcelos, Angela Lucinia Urtiga de. II.
Título.

UFPB/CTDR

CDU 663.543

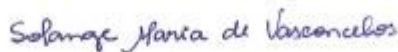
SIMULAÇÃO E ANÁLISE DO PROCESSO DE FERMENTAÇÃO EXTRATIVA LÍQUIDO-LÍQUIDO PARA PRODUÇÃO DE ETANOL

TCC aprovado em 09 / 12 / 2021 como requisito para a conclusão do curso de Tecnologia em
Produção Sucroalcooleira da Universidade Federal da Paraíba.

BANCA EXAMINADORA:



PROFª. ANGELA LUCÍNIA URTIGA VASCONCELOS - (UFPB – Orientador)



PROF. DRª. SOLANGE MARIA DE VASCONCELOS - (UFPB – Membro interno)



PROF. DRª. ERIKA ADRIANA SANTANA GOMES - (UFPB – Membro interno)

João Pessoa, 09 de dezembro de 2021.

DEDICATÓRIA

“Dedico este trabalho a minha mãe e aos meus irmãos pelo carinho, cuidado e afeto dado a mim durante toda a minha vida. A presença e incentivo de vocês tornou esta jornada mais fácil, permitindo o meu avanço nos momentos mais difíceis. Gratidão eterna.”

AGRADECIMENTOS

Agradeço, primeiramente, a Deus por ter sido meu guia durante todas as etapas de minha vida e por tantas bênçãos.

Aos meus familiares, em especial às minhas amadas mãe e avó Luiza Karla e Maria José pelo apoio, pela compreensão e pelos conselhos diários, bem como aos meus irmãos, Maria Kerollin e Chrystiano José por estarem do meu lado em todos os momentos.

Aos grandes amigos que fiz ao longo da vida acadêmica Thiago Alves, Sabrina Sobrinho e Thiago Fidelis pelo apoio, pela ajuda diária, pela compreensão nos dias mais difíceis. Em especial, agradeço ao meu grande amigo Lucas Vinicius, companheiro de todas horas e protagonista de tantas histórias ao meu lado, um homem, cujo intelecto é de uma natureza perspicaz e admirável.

A minha querida Helena, parceira de todas as horas, pela compreensão, pela paciência, pela dedicação e pelo apoio dado a mim durante toda a graduação.

A minha orientadora Dr^a Angela Lucínia Urtiga Vasconcelos por todos os ensinamentos, conversas e oportunidades de aprender além da sala de aula com os projetos de pesquisa.

A banca, na pessoa das minhas queridas professoras e orientadoras de minha vida acadêmica, Dr^a Solange Maria de Vasconcelos, Dr^a Erika Adriana de Santana Gomes pela sabedoria, pela confiança constante, pelos ensinamentos tão necessários para o meu aprendizado, bem como, a todo o corpo docente do Departamento de Tecnologia Sucroalcooleira pelos ensinamentos que levarei para a vida toda.

A Universidade Federal da Paraíba por todo o conhecimento e oportunidades, a toda a equipe técnica dos laboratórios do Centro de Tecnologia e Desenvolvimento Regional, em especial, a técnica Cláudia Gouveia Rodrigues, pelos ensinamentos passados, pelas conversas diárias, pelas dicas valiosas.

*“Uma mente que se abre a uma nova ideia jamais
voltará ao seu tamanho original.”*

(Albert Einstein).

RESUMO

Atualmente, o Brasil é um dos maiores produtores do etanol, que por sua vez, é visto como uma alternativa rentável frente a gasolina e que reflete a minimização dos impactos gerados pelos combustíveis fósseis. Há diversas formas de obtenção do etanol, mas a tecnologia mais utilizada é a fermentação alcoólica de matérias-primas açucaradas para obtenção do etanol de 1ª geração. Assim como em todo processo produtivo, a fermentação convencional possui alguns entraves como a inibição do metabolismo da levedura pelo próprio etanol que é produzido. A fermentação extrativa líquido-líquido surge como uma possível alternativa para solucionar este problema já que permite que o etanol produzido seja retirado continuamente da dorna de fermentação. Tendo em vista a otimização desse processo industrial, o presente trabalho objetivou realizar a modelagem e simulação do processo de fermentação extrativa líquido-líquido para obtenção do etanol e analisar como as principais variáveis de projeto influenciam na eficiência da extração do etanol. Portanto, para os solventes avaliados em uma etapa preliminar, os solventes dodecanol, octanol e m-xileno se destacaram, contudo, nas etapas posteriores comprovou-se que os solventes que possuem menos de 8 carbonos em sua estrutura molecular tendem a ter uma maior capacidade de separação/extração, ou seja, percebeu-se que os solventes octanol e m-xileno oferecem um percentual de 90-99% para a recuperação do etanol para uma faixa de vazão de solvente de 80 kg/h a 150 kg/h para 4 e 5 estágios.

Palavras-chave: Etanol. Simulação. Fermentação extrativa. Solvente.

ABSTRACT

Brazil is currently one of the largest producers of ethanol, which in turn is seen as a profitable alternative to gasoline and reflects the minimization of the impacts generated by fossil fuels. There are several ways to obtain ethanol, but the most widely used technology is the alcoholic fermentation of sugary raw materials to obtain first generation ethanol. As in the entire production process, conventional fermentation has some obstacles, such as the inhibition of yeast metabolism by the ethanol itself that is produced. Extractive liquid-liquid fermentation emerges as a possible alternative to solve this problem since it allows the ethanol produced to be continuously removed from the fermentation reactor. In order to optimize this industrial process, the present study aimed to model and simulate the liquid-liquid extractive fermentation process to obtain ethanol and analyze how the main design variables influence the efficiency of ethanol extraction. Therefore, for the solvents evaluated in a preliminary stage, the solvents dodecanol, octanol and m-xylene stood out, however, in the subsequent stages it was proved that solvents with less than 8 carbon in their molecular structure tend to have a higher separation/extraction capacity, i.e., it was noticed that the solvents octanol and m-xylene offer a percentage of 90-99% for the recovery of ethanol for a solvent mass flow rate range from 80 kg/hr to 150 kg/hr for 4 and 5 stages.

Keywords: Ethanol. Simulation. Extractive fermentation. Solvent.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Fluxograma do processo de fabricação do etanol.	18
Figura 2 – Via metabólica da fermentação alcoólica conduzida pela <i>Saccharomyces cerevisiae</i>	22
Figura 3 – Fluxograma da etapa de fermentação do processo convencional de produção do etanol.	23
Figura 4 – Fluxograma da etapa de destilação do etanol.....	27
Figura 5 – Fluxograma dos testes dos solventes.....	34
Figura 6 – Fluxograma do processo de fermentação extrativa líquido-líquido.....	38
Figura 7 – Gráficos do efeito da variação da vazão do solvente e do número de estágios sobre o KDE e o KDW para o m-xileno.	42
Figura 8 – Gráfico do efeito da variação da vazão do solvente e do número de estágios sobre o Alfa para o m-xileno.....	43
Figura 9 – Gráficos do efeito da variação da vazão do solvente e do número de estágios sobre o KDE e o KDW para o 1-Dodecanol.	44
Figura 10 – Gráficos do efeito da variação da vazão do solvente e do número de estágios sobre o KDE e o KDW para o 1-Octanol.....	45
Figura 11 – Gráficos do efeito da variação da vazão do solvente e do número de estágios sobre o Alfa para o 1-Dodecanol e 1-Octanol.....	45
Figura 12 – Gráfico do efeito da variação da vazão do solvente e do número de estágios sobre a recuperação do etanol para o 1-Octanol.	46
Figura 13 – Gráfico do efeito da variação da vazão do solvente e do número de estágios sobre a recuperação do etanol para o 1-Dodecanol e m-Xileno.....	46

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Propriedades físico-químicas do etanol.	16
Tabela 2 – Especificações segundo a ANP para o etanol anidro e hidratado (AEAC) e (AEHC).	17
Tabela 3 – Condições operacionais para as correntes VINHO e SOLVENTE.	34
Tabela 4 - Condições operacionais para as correntes MOSTO e SOLVENTE.....	36
Tabela 5 – Componentes químicos especificados, nome correspondente no simulador e suas respectivas frações mássicas.....	36
Tabela 6 – Reações estequiométricas que ocorrem no processo de fermentação.	37
Tabela 7 – Coeficientes de distribuição e fatores de separação dos solventes analisados	40
Tabela 8 – Dados da variação de K_{DE} e K_{DW} do solvente m-xileno desde os 2 estágios até os 5 estágios para uma vazão mássica de solvente de 150kg/h.	43
Tabela 9 – Dados da variação de K_{DE} e K_{DW} do solvente 1-Octanol desde os 2 estágios até os 5 estágios para uma vazão mássica de solvente de 150kg/h.	44
Tabela 10 – Dados da variação de K_{DE} e K_{DW} do solvente 1-Dodecanol desde os 2 estágios até os 5 estágios para uma vazão mássica de solvente de 150kg/h.	44

LISTA DE SIGLAS

AEAC	Álcool Etílico Anidro Combustível
AEHC	Álcool Etílico Hidratado Combustível
ANP	Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
ATP	Adenosina Trifosfato
atm	Pressão atmosférica
°Brix	Teor de sólidos solúveis
°C	Graus Celsius
C ₂ H ₆ O	Etanol
CH ₃ CH ₂ OH	Etanol
CO ₂	Dióxido de carbono
Ca(OH) ₂	Hidróxido de Cálcio
ELL	Extração líquido-líquido
°GL	Graus Gay-Lussac
g/mol	Grama por mol
g/L	Grama por litro
H ₂ O	Água
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry (União Internacional de Química Pura e Aplicada)
kg/cm ²	Quilograma por centímetros quadrados
kg/cm ³	Quilograma por centímetros cúbicos
kcal/L	Quilocaloria por litro
K _D	Coeficiente de distribuição
m ³	Metros cúbicos
mg/L	Miligramas por litro
μS/m	Microsiemens por metro
pH	Potencial Hidrogeniônico
%m/m	Porcentagem massa-massa
%v/v	Porcentagem volume-volume
α	Fator de seleção

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	13
1.1	Objetivos	14
1.1.1	<i>Objetivo Geral</i>	14
1.1.2	<i>Objetivos específicos</i>	14
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	15
2.1	Etanol 15	
2.1.1	<i>Propriedades físico-químicas do etanol.....</i>	16
2.1.2	<i>Processo de fabricação do etanol de primeira geração.....</i>	18
2.2	Fermentação alcoólica convencional.....	21
2.2.1	<i>Agentes de fermentação</i>	23
2.3	Fatores que influenciam na fermentação alcoólica.....	24
2.3.1	<i>O etanol como inibidor do metabolismo da levedura.....</i>	25
2.4	Destilação.....	26
2.5	Fermentação extrativa líquido-líquido	27
2.6	Características da extração líquido-líquido	28
2.6.1	<i>Seleção dos solventes</i>	28
2.6.2	<i>Coeficientes de distribuição.....</i>	29
2.6.3	<i>Fator de seletividade e remoção de água</i>	30
2.6.4	<i>Ponto de ebulição.....</i>	31
2.7	Simulador de processos químicos.....	31
3	PROCEDIMENTOS METODOLÓGICOS	33
3.1	Definição dos solventes.....	33
3.2	Construção do modelo no simulador de processos químicos.....	35
3.3	Análise de Sensibilidade	39
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	40
4.1	Teste e definição dos solventes adequados para a extração líquido-líquido	40
4.2	Análise de sensibilidade	41
4.3	Percentual de recuperação do etanol	46
5	CONCLUSÕES.....	47
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	48

1 INTRODUÇÃO

Baseando-se nas análises futuras para o âmbito petrolífero, sabe-se que a crise na oferta de petróleo/combustíveis fósseis será iminente, e pouquíssimo poderá ser feito para minimizar os prejuízos que a baixa disponibilidade dessa commodity causará à economia mundial. Dessa forma, um reajuste inicial do mercado de petróleo através de uma forte retração da demanda atrelada a preços elevados deverá acontecer, em consequência disso, uma forte e duradoura recessão mundial acontecerá. Portanto, a substituição do petróleo por outras fontes de energia deve acontecer de forma imediata e constante visando manter os níveis de atividade econômica estáveis. Dessa forma, se faz necessária a busca por alternativas de produção de energias renováveis que sejam eficientes e minimizem os impactos ambientais gerados (ROSA; GOMES, 2004; NEVES *et al.*, 2011).

Diante disso, um dos grandes contribuintes para a geração das energias renováveis é o setor sucroenergético, esse que gera energia através da cana-de-açúcar e de seu resíduo, o bagaço. O etanol vem sendo apontado como um combustível de grande potencial competitivo no que tange a redução de problemas ambientais e energéticos ocasionados pelos combustíveis fósseis. Entretanto, para a sua produção se sabe que há diversos entraves que necessitam ser solucionados (PACHECO, 2010).

De acordo com Dantas (2014), os principais entraves desse setor quanto à produção do etanol estão relacionados a produtividade, que em parte, é afetada pelo acúmulo do etanol durante o processo de fermentação desencadeando na inibição do metabolismo da levedura; afeta a separação da mistura etanol-água que atualmente ocorre por meio da destilação, cujo processo tem um elevado consumo energético para realizar a concentração do etanol; e por fim, têm-se a formação de um azeótropo em altas concentrações o que exige processos de separação mais complexos. Portanto, faz-se necessário que estudos sejam desenvolvidos na área, a fim de, solucionar e otimizar esses processos.

Há diversos processos que visam a obtenção do etanol, cuja técnica mais utilizada é a fermentação alcoólica, meio pelo qual se obtém o etanol de primeira geração no âmbito sucroalcooleiro. Dessa maneira, para Lima, Basso e Amorim (2001) e Cinelli (2012), essa técnica de forma mais complexa, consiste na conversão de açúcares fermentescíveis no interior da célula microbiana, em que ocorre um total de 12 reações enzimáticas com produção de adenosina trifosfato (ATP), cujas reações são catabolizadas por enzimas glicolíticas específicas,

onde para cada molécula de glicose metabolizada há geração de duas moléculas de piruvato no citoplasma da célula.

A fim de minimizar o efeito danoso da inibição do metabolismo da levedura pelo etanol, a fermentação do tipo extrativa líquido-líquido surge para otimizar essa etapa de fabricação tão importante que é a fermentação convencional. Diante disso, a fermentação do tipo extrativa líquido-líquido consiste em uma técnica de separação que visa a extração de um ou mais constituintes presentes na mistura por meio de uma coluna extrativa acoplada ao fermentador. Assim, quando se trata do etanol esse processo visa a separação da mistura etanol-água por meio de um solvente orgânico (ALMEIDA, 2015).

1.1 Objetivos

1.1.1 *Objetivo Geral*

O projeto de pesquisa teve como objetivo fazer a modelagem e simulação do processo de fermentação extrativa líquido-líquido para obtenção do etanol e analisar como as principais variáveis de projeto influenciam na eficiência da extração do etanol.

1.1.2 *Objetivos específicos*

- Selecionar na literatura os solventes a serem avaliados;
- Determinar os coeficientes de distribuição do etanol e da água e o fator de seletividade dos solventes;
- Definir os solventes que serão utilizados na extração líquido-líquido do etanol;
- Construir o modelo do processo de fermentação extrativa líquido-líquido no simulador;
- Fazer uma análise de sensibilidade e verificar o efeito das principais variáveis sobre a recuperação do etanol.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 Etanol

O etanol é uma substância orgânica cuja produção comumente decorre da fermentação e do processamento de quaisquer matéria-prima açucarada. Entretanto, é possível produzir o etanol a partir de amiláceas e feculentas (grãos e tubérculos), assim como, materiais lignocelulósicos (LIMA; BASSO; AMORIM, 2001).

No entanto, de acordo com Lopes, Dias Gabriel e Borges (2011), o etanol pode ser produzido de três maneiras: por via fermentativa, destilatória ou sintetizado quimicamente. Por outro lado, no Brasil a técnica por via destilatória não possui significância econômica, com exceção da utilização para o controle de preço de castas de vinhos. Já para a obtenção via síntese química, o etanol é obtido através de hidrocarbonetos não saturados (LIMA; BASSO; AMORIM, 2001).

O processo de obtenção do etanol por via fermentativa, é o mais viável economicamente falando para o setor sucroalcooleiro, visto que existe uma grande disponibilidade de materiais, aspectos geográficos e climáticos favoráveis, por exemplo, que viabilizam a utilização desta via para produção em larga escala de etanol (LIMA; BASSO; AMORIM, 2001).

O aumento da produção de cana-de-açúcar ao longo das safras é notório, sendo assim, percebe-se uma grande elevação na produção de açúcar e etanol. Dessa forma, a produção de açúcar na safra 2000/01 foi de 16,0 milhões de toneladas e chegou a 29,1 milhões de toneladas em 2018/19, o que corresponde a um aumento de 81,87%. Já para a produção de etanol houve uma elevação da ordem de 216,19%, passando de 10,5 milhões de m³ para 33,2 milhões de m³ (MAPA, 2020).

A indústria sucroalcooleira reuniu no biênio 2019/2020 642,7 milhões de toneladas de cana-de-açúcar por 8,4 milhões de hectares, cuja produção registrou 34 bilhões de litros de etanol, o que representa um aumento de 5,1% da produção total em comparação a safra 2018/2019. Para a safra 2021/2022, estima-se que a produção de cana-de-açúcar seja em torno de 592 milhões de toneladas, ou seja, de acordo com o 2º Levantamento da Safra 2021/2022 haverá uma queda de 62 milhões de toneladas na produção de cana-de-açúcar, representando uma queda de 9,5% em relação à safra anterior (2020/2021) em decorrência do clima desfavorável causados pela estiagem durante o ciclo produtivo das lavouras e pelas baixas temperaturas nos meses de junho e julho causadas pelas geadas em estados como São Paulo e Mato Grosso do Sul. Contudo, no biênio 2023/2024, haverá a necessidade de o Brasil atingir

uma área plantada de 10,5 milhões de hectares de cana-de-açúcar (CONAB, 2020; MAPA, 2021; OUTLOOK FIESP, 2017).

Vale salientar que, por causa dos benefícios proporcionados pelo mesmo no âmbito da sustentabilidade, espera-se que haja uma evolução na frota brasileira de veículos *flex-fuel* (NUNES, 2017).

2.1.1 Propriedades físico-químicas do etanol

Sabe-se que o etanol representado pela fórmula C_2H_5OH , ou, de forma mais detalhada, CH_3CH_2OH é um composto leve, fácil de ser obtido e miscível em água e com a grande maioria dos líquidos que possuam um baixo peso molecular. Esse composto químico é altamente inflamável, cuja combustão pode ocorrer se submetido a uma fonte de calor, a uma temperatura a partir de 13 °C. Além disso, o álcool possui um poder calorífico menor que o da gasolina e do óleo diesel, ou seja, gera menos energia e rende menos quilometragem por litros. Vale salientar que a sua densidade é menor que a densidade da água e maior que a da gasolina, e seu pH é praticamente neutro (NOVA CANA, 2013). A Tabela 1 a seguir apresenta as propriedades físico-químicas do etanol.

Tabela 1 – Propriedades físico-químicas do etanol.

Propriedades Físico-químicas	Composto químico
Nomenclatura (IUPAC)	<i>Ethanol</i>
Fórmula química	CH_3CH_2OH/C_2H_5OH
Classificação	Álcool
Massa específica (25 °C)	789,0 kg/cm ³
Massa Molar	46,07 g/mol
Ponto de ebulição (1 atm)	78,37 °C
Ponto de solidificação (1atm)	-114,3 °C
Ponto de fulgor	13 °C
Ponto auto ignição	363 °C
pH a 20 °C	6 a 8
Poder calorífico	5.380 kcal/L

Fonte: adaptado de Nova Cana (2013).

A Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – ANP (2011), através Regulamento Técnico ANP nº 3/2011, anexo da Resolução ANP Nº 7 de 9 de fevereiro de 2011 especifica as características que o etanol, seja ele anidro ou hidratado, precisa ter em relação a seu aspecto, cor, massa específica, teor alcoólico, potencial hidrogeniônico, condutividade elétrica, entre outras características. Diante disso, na Tabela 2 a seguir está listada as especificações do etanol anidro e hidratado combustível (AEAC) e (AEHC).

Tabela 2 – Especificações segundo a ANP para o etanol anidro e hidratado (AEAC) e (AEHC).

Características	Etanol Anidro (AEAC)	Etanol Hidratado (AEHC)
Aspecto	Límpido e Isento de Impurezas	Límpido e Isento de Impurezas
Cor	Laranja após adição do corante especificado segundo o Regulamento Técnico ANP nº3/2011.	Não pode conter qualquer corante
Acidez total, máx.	30 mg/L	30 mg/L
Condutividade elétrica, máx.	350 μ S/m	350 μ S/m
Massa específica a 20 °C	791,5 kg/cm ³ máximo	807,6 a 811,0 kg/cm ³
Teor alcoólico (% volume)	99,6 (mínimo)	95,1 a 96,0
Teor alcoólico (% massa)	99,3 (mínimo)	92,5 a 93,8
pH a 20 °C	-	6,0 a 8,0
Teor de etanol, mín. (% volume)	98,0	94,5
Teor de água, máx. (% volume)	0,4	4,9
Teor de metanol, máx. (% volume)	1	1

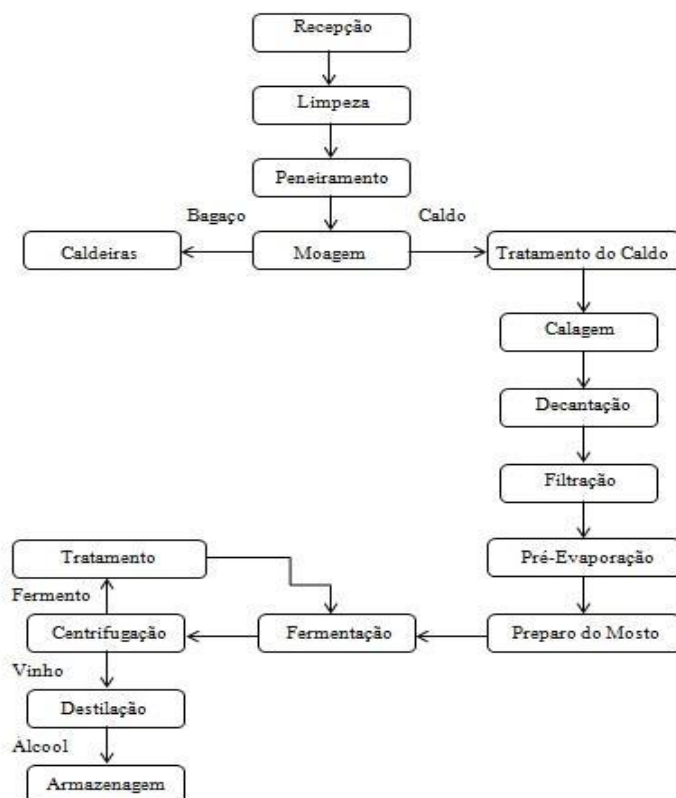
Fonte: adaptada de ANP (2011).

Quando falamos em etanol combustível, o que vai diferenciar o etanol hidratado combustível (AEHC) do etanol anidro combustível (AEAC), vai mais além do que apenas a coloração laranja presente no etanol anidro, cuja coloração é recebida após a adição do corante de acordo com o Regulamento Técnico ANP nº 3/2011, já que o etanol hidratado deve apresentar-se como um líquido límpido e isento de impurezas. Portanto, a maior diferença encontrada entre ambos está diretamente relacionada ao teor alcoólico de cada um, pois o etanol anidro deve possuir um teor alcoólico mínimo de 99,6% (v/v) e uma parcela de água de 0,4% (v/v), já o etanol hidratado deve possuir um teor alcoólico entre 95,1% a 96% (v/v), cuja parcela de água deve ser em torno de 4,9% (v/v) (VANZELLA, 2015).

2.1.2 Processo de fabricação do etanol de primeira geração

O processo de fabricação do etanol hidratado de primeira geração consiste em uma sequência de etapas, cuja síntese necessita que diversos parâmetros sejam atendidos. A Figura 1 demonstra o fluxograma do processo de fabricação do etanol hidratado, em que se pode observar as etapas de produção.

Figura 1 – Fluxograma do processo de fabricação do etanol.



Fonte: Autora (2021).

O processo de fabricação do etanol compreende as seguintes etapas. Portanto, é importante ressaltar que a eficiência das etapas descritas abaixo depende do sucesso do processo de forma geral (RIBEIRO, BLUMER, HORII, 1999; LIMA; MARCONDES, 2002; CALDAS et al., 2007; DIAS, 2008; FIGUEIREDO, 2009; CHIEPPE JÚNIOR, 2012; FATEC, 2012; JUNIOR, 2012; GONÇALVES et al., 2015; NOVA CANA, 2017; NOVA CANA, 2019):

- Limpeza da cana: Nesta etapa, a cana-de-açúcar chega à usina em sua forma mais bruta, ou seja, repleta de impurezas vegetais e minerais (terra, areia, palha e entre outros). Uma lavagem é feita através de jatos de água e tem seu início com a cana sendo colocada sob uma esteira rolante, na qual a mesma será lavada buscando eliminar todas as impurezas presentes.
- Moagem da cana: Para a etapa de moagem, a cana limpa, picada e desfibrada passa pelos ternos a uma pressão de aproximadamente 250 kgf/cm^2 , que promovem a retirada do caldo do interior das células da cana. Dessa forma, ainda no primeiro terno da moenda pode-se obter uma extração de 50% a 70% de caldo. Além disso, visando facilitar a extração do caldo realiza-se a embebição do bagaço da cana, cuja função é embeber as fibras da cana promovendo uma maior extração do caldo.
- Tratamento do caldo: Essa etapa consiste na purificação do caldo objetivando a remoção das partículas leves e pesadas, como bagacilho, terra e areia respectivamente, que estão em suspensão. O caldo extraído é destinado para a etapa de peneiramento, em que passará por peneiras e por hidrociclones, contudo, a depender do teor de sólidos presentes no caldo a eficiência desse processo poderá ser de 70% a 85%. Dessa forma, além dessa etapa o caldo passa por um processo chamado de calagem, onde é realizada a dosagem do óxido de cálcio (Ca(OH)_2), cuja função é promover a floculação, favorecendo a decantação das impurezas mais grosseiras. Portanto, quando o caldo atinge a faixa ideal de pH entre 5,6 e 5,8, não ocorre a remoção de nutrientes, assim como, favorece a redução da carga microbiana contaminante.
- Pré-evaporação: Na etapa de pré-evaporação, o caldo clarificado passa por um breve aquecimento a uma temperatura de 115°C que favorece a evaporação da água e a concentração do caldo a 20°Brix . Além disso, essa etapa irá favorecer o processo de fermentação, já que esse aquecimento servirá como uma esterilização da carga microbiana presente no caldo (bactérias e leveduras selvagens), pois esses

microrganismos poderiam concorrer pelo substrato com a levedura *Saccharomyces cerevisiae*, microrganismo bastante utilizado no processo de fermentação alcoólica.

- Preparo do mosto: O preparo do mosto é a etapa que definirá as condições gerais de trabalho, principalmente com relação a condução da fermentação como a regulação da vazão, o teor de açúcares e a temperatura.
- Fermentação: Na fermentação o mosto é levado às dornas, ao qual é misturado o pé de cuba. O funcionamento da fermentação decorre de acordo com o metabolismo das leveduras que quebram as moléculas de sacarose em glicose e frutose metabolicamente e excretam etanol e liberam CO₂. Esse processo dura em média 8 horas, e como resultado produz o vinho fermentado constituído basicamente por leveduras, açúcar não fermentado e etanol.
- Centrifugação do vinho: Após o processo de fermentação a levedura passa por uma recuperação em centrífugas, cuja finalidade é separar o vinho do fermento. Dessa forma, o vinho delevedurado será enviado às torres de destilação. Assim como, o fermento é enviado às cubas de tratamento cuja concentração é de aproximadamente 60%.
- Tratamento do fermento: Para o tratamento do fermento, o leite de leveduras, cuja concentração celular é de 50 a 70% em volume, é destinado para uma cuba de tratamento, onde será diluído com água e ácido sulfúrico concentrado até pH entre 2,5 e 2,8 por 2 a 3 horas. Após este período, o levedo é enviado às dornas de fermentação juntamente com um novo mosto, iniciando-se um novamente o ciclo do processo. Vale salientar que esse processo de reaproveitamento do fermento é realizado até a perda da capacidade fermentativa.
- Destilação: A destilação se baseia no equilíbrio líquido vapor de misturas; ou seja, é a operação de transferência de massa baseada na diferença de volatilidade existente entre os componentes da mistura. As substâncias voláteis do vinho são formadas por compostos que apresentam diferentes graus de volatilidade como água, etanol, metanol, álcoois superiores, ácido acético, ésteres e gás carbônico.
- Desidratação: A desidratação do etanol não é uma preocupação moderna, pois durante muitos anos o benzeno foi utilizado como solvente na separação do sistema etanol/água. Entretanto, devido a seu potencial cancerígeno foi proibido o seu uso. Dessa forma, a maior parte das usinas passaram a usar o ciclohexano, que permite a utilização da infraestrutura pré-existente.

- Armazenamento: O armazenamento do etanol seja ele hidratado ou anidro decorre em grandes tanques planejados, cuja finalidade é armazenar o etanol hidratado e o etanol anidro.

2.2 Fermentação alcoólica convencional

No decorrer da história da humanidade, a fermentação alcoólica pode ser descrita como uma técnica milenar, em que grandes civilizações como os povos mesopotâmicos, povos egípcios e os romanos já faziam uso em seu cotidiano na fabricação de pães e bebidas alcoólicas mesmo sem possuir conhecimento de como esse processo funcionava (DUARTE, 2014). Dessa maneira, um dos produtos oriundos desse processo é o etanol, composto químico amplamente utilizado como combustível no Brasil, cuja produção é realizada em larga escala através da fermentação de matérias-primas açucaradas, como é o caso da cana-de-açúcar (LIMA; BASSO; AMORIM, 2001; NOVA CANA, 2017).

Outrossim, a fermentação é um processo catabólico anaeróbico em que há a degradação da glicose (substrato oxidado), no interior das células de microrganismos como por exemplo a levedura *Saccharomyces cerevisiae*, até a formação de etanol (substrato reduzido) e dióxido de carbono, liberando energia química e térmica (VENTURINI FILHO; MENDES, 2008).

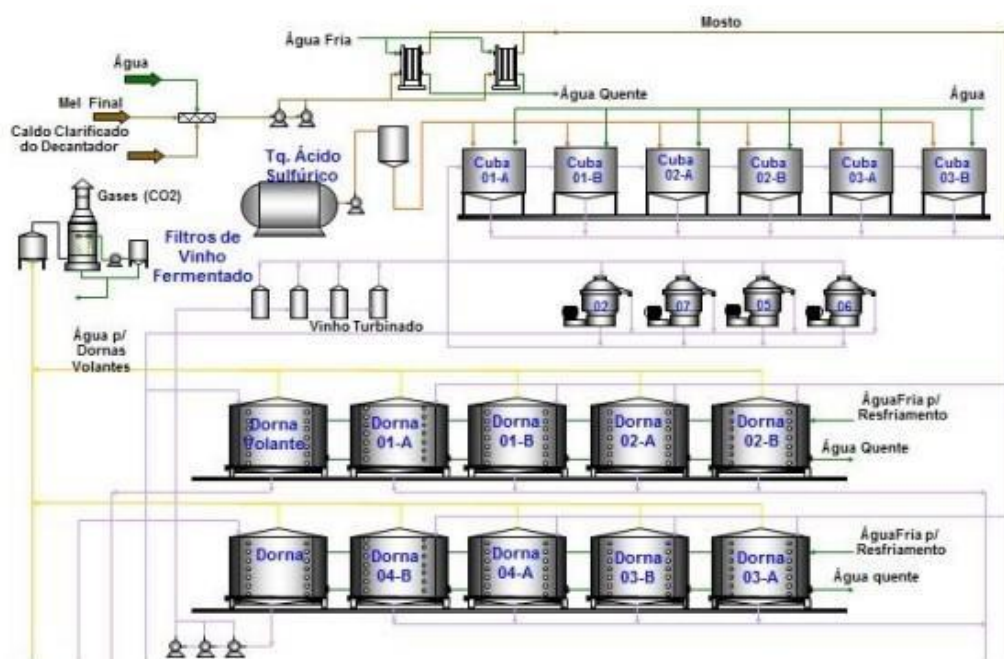
De forma geral, essa técnica complexa consiste na conversão de açúcares fermentescíveis no interior da célula microbiana, em que ocorre uma sequência de 12 reações enzimáticas com produção de adenosina trifosfato (ATP). Essas reações, são catabolizadas por enzimas glicolíticas específicas e para cada molécula de glicose metabolizada há geração de duas moléculas de piruvato no citoplasma da célula (LIMA; BASSO; AMORIM, 2001; CINELLI, 2012).

A Figura 2, apresenta a sequência de reações enzimáticas que acontecem no interior de células da levedura *Saccharomyces* em decorrência da fermentação alcoólica de carboidratos endógenos ou exógenos. Dessa forma, a sacarose (carboidrato exógeno) é convertida em glicose e frutose pela enzima *invertase* durante a reação de hidrólise catalisada pela mesma. A partir disso, as moléculas de glicose e frutose são convertidas em moléculas de piruvato. Contudo, cada molécula de piruvato é convertida em acetaldeído através de uma reação de descarboxilação catalisada pela ação da enzima *Piruvato Descarboxilase*, que gera uma molécula de CO₂. Por fim, o acetaldeído produzido nessa sequência de reações enzimáticas é reduzido a etanol a partir da enzima *álcool desidrogenase*. Além disso, a fermentação produz

- Aumento da liberação de dióxido de carbono;
- Aumento da temperatura e do teor alcoólico;
- Escassez de nutrientes;
- Redução do crescimento das leveduras
- Decaimento da temperatura do mosto;
- Redução da liberação de CO₂; e,
- Precipitação do fermento.

Além disso, para Steckelberg (2001), o desempenho fermentativo é afetado pelo agente de fermentação aplicado no processo, já que cada um possui características próprias. A seguir na Figura 3 observa-se o fluxograma da etapa de fermentação do processo convencional de produção do etanol.

Figura 3 – Fluxograma da etapa de fermentação do processo convencional de produção do etanol.



Fonte: adaptada de Almeida (2015).

2.2.1 Agentes de fermentação

Os microrganismos mais importantes na fabricação do álcool por via fermentativa são as leveduras, dentre elas, a levedura *Saccharomyces cerevisiae* possui um grande potencial

econômico quando se trata de processos biotecnológicos como por exemplo: a panificação, a fabricação de cerveja, a produção de vinho e a produção de etanol. Em contrapartida, a bactéria *Zymomonas mobilis* possui capacidade fermentativa para se produzir etanol, entretanto, em processos como a fermentação alcoólica a *S. cerevisiae* e suas linhagens são os agentes de fermentação mais viáveis (LIMA; BASSO; AMORIM, 2001).

As leveduras, são microrganismos aeróbios facultativos, ou seja, se ajustam metabolicamente bem na presença ou ausência de oxigênio. Além disso, o crescimento prevalente é o unicelular. A sua reprodução pode ser sexuada ou assexuada, se assexuada pode ocorrer por brotamento multilateral e polar ou por fissão, se sexuada por meio de ascósporos (CECCATO-ANTONINI, 2010).

Segundo Lima, Basso e Amorim (2001) e Ceccato-Antonini (2010), as células de levedura possuem em seu citoplasma um mecanismo enzimático responsável pela transformação da glicose, cujos produtos finais vão depender das condições ambientais em que a levedura se encontra. Sendo assim, a levedura durante a fermentação alcoólica realiza a conversão desses açúcares em dióxido de carbono e H₂O em aerobiose, contudo, a maior parte é convertida em etanol e CO₂ em anaerobiose.

Se tratando das linhagens da bactéria *Zymomonas mobilis* há relatos na literatura que afirmam que as mesmas são capazes de produzir etanol em condições comparáveis às exigidas pelas leveduras, chegando a produzir 1,9 mol de etanol por mol de glicose fermentada (ERNANDES; BOSCOLO; GARCIA-CRUZ, 2010 *apud* MORO, 2012). Além disso, a *Zymomonas mobilis* é um bastonete Gram-negativo, mesófilo não esporulante e móvel, anaeróbio facultativo, contudo, algumas de suas linhagens são anaeróbios obrigatórios pertencentes a classe das *Proteobacteria* (ERNANDES; GARCIA-CRUZ, 2009 *apud* MORO, 2012).

A bactéria *Z. mobilis* necessita de condições ideais para seu crescimento, como temperaturas que variam de 30 a 36 °C, valores de pH entre 5,0 e 7,0. Porém, suas únicas fontes de carbono e energia catabolizam apenas D-glicose, D-frutose e sacarose, e em consequência disso apresentam baixos rendimentos fermentativos, já que a maior parte deste substrato é incorporada no catabolismo do produto final (TOMA *et al.*, 2003 *apud* MORO, 2012).

2.3 Fatores que influenciam na fermentação alcoólica

Diversos autores citam que para um processo de fermentação apresentar um bom rendimento e um produto final de qualidade é necessário conduzir esse sistema controlando

diversos parâmetros intrínsecos e extrínsecos ao mesmo. Esses fatores podem ser físicos (temperatura e pressão osmótica), químicos (pH, oxigenação, nutrientes e compostos inibidores) e microbiológicos (espécie e linhagem, concentração do microrganismo aplicado, contaminação bacteriana). Assim, o controle inadequado desses parâmetros afeta significativamente a fermentação. Dentre os fatores de maior relevância para o processo de fermentação destacam-se a temperatura, o pH, aeração, os nutrientes, a contaminação bacteriana e a inibição do metabolismo da levedura pelo etanol produzido no processo, o fator de maior relevância para este trabalho (SOUSA; MONTEIRO, 2011).

2.3.1 O etanol como inibidor do metabolismo da levedura

Em processos fabris, como a fermentação alcoólica existem diversos fatores limitantes, dentre eles a inibição do metabolismo da levedura pelo etanol produzido e acumulado no processo. Sendo assim, verifica-se na literatura a influência de concentrações de etanol nas faixas de 65 a 110 g/L. Além disso, nessa faixa de concentrações alcoólicas ocorre a redução da viabilidade celular em relação ao aumento do tempo de fermentação e da temperatura (CARVALHO, 1996 *apud* ALMEIDA, 2015).

Ghose e Thyagi (1979), verificaram que em uma concentração de etanol de 87 g/L ocorre a interrupção do crescimento da levedura, porém quando o vinho atinge uma concentração de 114 g/L não há mais a produção do etanol.

Em contrapartida, Minier e Goma (1982) e Maiorella *et al.* (1983), constataram em seus estudos que o metabolismo da levedura sofria a inibição metabólica a uma concentração de 25 g/L de etanol no mosto e a produção do mesmo cessava ao atingir uma concentração de 95 g/L. Dessa forma, é válido ressaltar que o crescimento das células de levedura é muito sensível para concentrações acima de 10 °GL e ocorre inibição completa em concentrações entre 12 e 13 °GL (YOKOYA, 1989 *apud* ALMEIDA, 2015).

Dessa forma, as análises acerca dessas concentrações devem ser realizadas de forma cuidadosa, tendo em vista que se deve levar em consideração aspectos como: o tipo de microrganismo, o seu estado fisiológico, o meio de cultura e a temperatura (LUONG, 1985 *apud* ALMEIDA, 2015).

Portanto, os trabalhos citados anteriormente possuem em comum que a inibição do metabolismo da levedura decorre em concentrações baixas de etanol, o equivalente a 10% m/m (ALMEIDA, 2015).

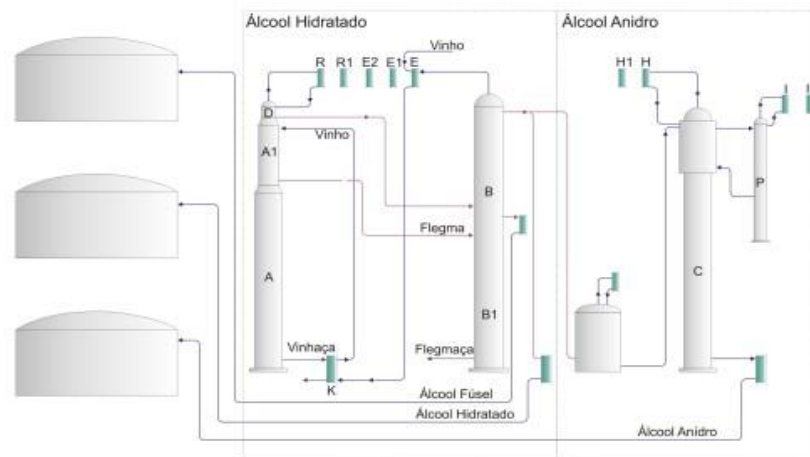
O etanol possui a capacidade de se instalar no meio da bicamada fosfolipídica, isto é, na parte hidrofóbica, o qual se aloja nos espaços resultantes das interações que ocorrem entre os ácidos graxos insaturados e as proteínas. Entretanto, isto levará a um decréscimo na fluidez da membrana, tendo em vista que ocasionará a restrição do movimento que os ácidos graxos fazem na cadeia, bem como, irá promover o aumento da polaridade, causando perturbações na troca livre das moléculas polares. Por fim, o resultado será a alteração do posicionamento das proteínas na bicamada fosfolipídica, afetando diretamente a capacidade da levedura em preservar o gradiente de concentração de compostos variados, esse que por sua vez é realizado através da membrana citoplasmática, em que reflete na inibição da taxa máxima de captação de glicose (SANTOS, 2018).

2.4 Destilação

O processo de destilação foi introduzido na Europa Ocidental pelos árabes no norte da África e a técnica despertou o interesse dos alquimistas e dos monges (LOPES; DIAS GABRIEL; BORGES, 2011). É um método de separação de uma mistura de líquidos ou de sólidos dissolvidos em seus componentes (SARTORI *et al.*, 2008).

Segundo Sartori *et al.* (2008), a destilação do vinho para a produção de álcool hidratado é realizada por duas colunas, uma denominada de destiladora e outra de retificadora. A coluna destiladora é composta por três unidades superpostas designadas pelas letras A, A1 e D. O etanol é separado do vinho e sai sob a forma de um produto intermediário chamado flegma, cujo teor alcoólico está entre 40 e 50 °GL. O vinho é alimentado no topo da coluna A1, descendo pelas bandejas e sofrendo a depuração, sendo a flegma retirada no fundo de uma bandeja específica e enviada à coluna B. Os voláteis, principalmente ésteres e aldeídos, são concentrados na coluna D, retirados no seu topo e condensados em condensadores, e grande parte desse líquido (90% a 95%) retorna ao topo da coluna D. A outra é retirada como álcool de segunda, com graduação de aproximadamente 92 °GL, que normalmente volta ao processo. A denominada coluna A ou de esgotamento do vinho tem por princípio retirar a maior quantidade possível de álcool, gerando um líquido residual denominada vinhaça, a qual é constituída por água (96%), sólido em suspensão e sólidos solúveis (LOPES; DIAS GABRIEL; BORGES, 2011). A coluna C é destinada a desidratação do etanol hidratado, produzindo o etanol anidro, já a coluna P é destinada a recuperação do solvente (IGLESIAS, 2009). A Figura 4 apresenta o fluxograma da etapa de destilação e desidratação do etanol.

Figura 4 – Fluxograma da etapa de destilação do etanol.



Fonte: Iglesias (2009).

Na literatura, há relatos que descrevem o processo de fabricação do etanol como uma tecnologia consolidada e estabelecida no Brasil, cujo custo é menor em relação aos demais e possui o melhor balanço energético do mundo. Além disso, nesse processo ainda há espaço para o crescimento, otimização e redução de custos (HABAKI *et al.*, 2010).

2.5 Fermentação extrativa líquido-líquido

A extração líquido-líquido consiste em operação unitária difusional de separação regida pelo equilíbrio que visa a extração de um ou mais componentes químicos presentes no vinho por meio de uma coluna extrativa acoplada à dorna de fermentação, cujo funcionamento ocorre da seguinte maneira: uma corrente de alimentação é introduzida ao processo paralelamente a corrente de alimentação do solvente escolhido, cujo objetivo é extrair preferencialmente um ou mais dos componentes da alimentação (VASCONCELOS, 1999 *apud* ALMEIDA, 2015).

A ELL, além da operação de extração por meio da coluna extratora, envolve também outras etapas que estão diretamente ligadas ao tratamento do extrato e do refinado, tendo em vista que essas etapas contribuem com a minimização da geração de efluentes. Diante disso, o extrato recebe esse tratamento para separar o solvente do componente de interesse a ser extraído. Já para o refinado deve-se considerar se há a presença de algum componente tóxico ou uma concentração elevada do solvente escolhido. Esse tratamento pode ser feito por meio de uma coluna de dessorção, pela destilação convencional ou através de qualquer outro processo que realize a purificação do refinado (VASCONCELOS, 1999 *apud* ALMEIDA, 2015).

Para Almeida (2015), a operação de extração líquido-líquido voltada para o processo de separação do etanol possui diversas evidências que legitimam a sua viabilidade, pois apresenta vantagens econômicas como realizar a operação em temperatura ambiente.

É importante salientar que nesta operação de separação, o etanol é retirado do sistema de forma contínua para evitar que o metabolismo da levedura seja inibido. Dessa forma, consegue-se trabalhar com mostos que possuam concentrações de açúcares elevadas, e assim, produzir um vinho com elevada concentração de etanol. Além disso, em consequência dessa otimização do processo, espera-se que as etapas seguintes de destilação e desidratação para obtenção do etanol hidratado e anidro tenham um consumo energético menor, além de que seja gerado um volume menor de vinhaça, um dos principais resíduos do setor sucroenergético (ALMEIDA, 2015).

2.6 Características da extração líquido-líquido

2.6.1 Seleção dos solventes

De acordo com Almeida (2015), a etapa de seleção dos solventes é um dos pontos mais cruciais durante a configuração da ELL, tendo em vista que no processo fermentativo trabalhamos com microrganismos vivos. Diante disso, ao selecionar um solvente deve-se levar em consideração alguns critérios de seleção como: possuir elevados coeficientes de distribuição/partição; possuir baixa solubilidade na fase aquosa; ser biocompatível com o agente de fermentação, assim como, possuir baixa toxicidade para os operários e para o meio ambiente; possuir uma taxa de transporte elevada dos componentes a serem extraídos (etanol e inibidores); possuir facilidade na recuperação do produto e na regeneração do solvente; não deve haver a formação de emulsões estáveis durante a fermentação e/ou processos *downstream*; deve possuir uma densidade diferente do meio, pois há maior facilidade na separação das fases orgânica e aquosa em densidades menores que a do meio; possuir estabilidade química; o solvente não deve degradar o produto, causar sua degradação ou reagir com o produto para formar outro; possuir baixos ponto de fusão e viscosidade com base na faixa de temperatura utilizada; possuir ponto de ebulição acima da faixa da temperatura utilizada; alta disponibilidade no mercado; e, possuir preço economicamente viável (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 *apud* ALMEIDA, 2015).

Segundo Almeida (2015), há relatos na literatura em que o solvente aplicado não apresenta biocompatibilidade com o agente de fermentação, sendo necessária a separação do agente de fermentação do vinho/meio antes do processo de extração ou a utilização de uma membrana para evitar o contato entre o microrganismo e o solvente. A seguir, estão descritos exemplos de solventes que impedem a ação da levedura (ECKERT e SCHÜGERL, 1987; KAPUCU *et al.*, 1999; RAHMAN *et al.*, 2007 *apud* ALMEIDA, 2015):

- Decanol;
- Iso-octano;
- Octano;
- Gasolina;
- Querosene; e,
- Diesel.

Em contrapartida, é válido salientar que a biocompatibilidade precisa ser avaliada de acordo com cada tipo de agente fermentativo empregado. Contudo, na literatura encontram-se relatos da existência de solventes biocompatíveis. Diante disso, Kollerup e Daugulis (1986 *apud* Almeida, 2015, p. 38), realizaram uma avaliação teórica de 1361 possíveis solventes para a extração de etanol, em que foram avaliadas propriedades como coeficientes de partição, biocompatibilidade, disponibilidade e custo. Contudo, Minier e Goma (1982 *apud* Almeida, 2015, p.38), observaram que para solventes com uma cadeia de carbono, cujo número de carbonos é menor que 12 carbonos podem apresentar efeitos danosos, como toxicidade e inibição do crescimento da levedura.

2.6.2 Coeficientes de distribuição

O coeficiente de partição consiste na razão da concentração mássica do componente na fase orgânica e na fase aquosa, isto é, em um sistema de duas fases/ sistema bifásico o soluto é distribuído para ambas as fases em concentrações diferentes (BANIK *et al.*, 2003 *apud* ALMEIDA, 2015).

Mediante o exposto, o coeficiente de distribuição depende de algumas propriedades físico-químicas, como a temperatura, pH e das concentrações de outros componentes em ambas as fases, esses que por sua vez, influenciam na polaridade e em outras propriedades

termodinâmicas. Além disso, possui efeitos eletroquímicos, hidrofóbicos, e entre outros fatores que são responsáveis por estabilizar corretamente o valor dos coeficientes de partição (BANIK *et al.*, 2003 *apud* ALMEIDA, 2015).

Acrescenta-se que em meio fermentativo os efeitos descritos acima contribuem positivamente, isto é, para a maioria dos solventes os coeficientes de distribuição tendem a ser maiores para o meio fermentativo do que para a água destilada, por exemplo. Isso tende a acontecer devido a presença de sais, substrato, levedura e outros componentes no meio de fermentação (KOLLERUP E DAUGULIS, 1986 *apud* ALMEIDA, 2015).

Para Almeida (2015), quanto maior for o valor do coeficiente de partição menor será a proporção de solventes em relação a água para realizar uma extração eficaz e com uma taxa de recirculação menor. Além disso, teoricamente para a remoção completa desses compostos químicos um fluxo infinito de solvente, ou um sistema de extração com um fluxo contracorrente.

Em contrapartida, vale ressaltar que na prática é aconselhável a utilização de apenas um baixo fluxo de solvente no extrator, pois, evita-se a formação de emulsões e ocorre uma remoção parcial dos componentes. Isto é, as concentrações de produto e compostos inibidores no meio fermentativo podem ser controladas e permanecerem em baixas concentrações, assim, mantendo a produtividade do processo e atuação da levedura (ALMEIDA, 2015).

Para Zautsen (2011), descreve que o coeficiente de partição é de grande valor para a remoção dos componentes, porém, não é um fator decisivo, ou seja, outros fatores precisam ser levados em consideração como é o caso da seletividade e remoção de água.

2.6.3 Fator de seletividade e remoção de água

Pode-se afirmar que o fator de seletividade descreve a capacidade de um solvente realizar a extração de um componente sem extrair água ou outros componentes que estejam presentes no sistema (BRUCE; DAUGULIS, 1991; BANIK *et al.*, 2003 *apud* ALMEIDA, 2015).

Para Almeida (2015), há dois fatores relacionados ao fator de seletividade que podem impactar o processo de produção de etanol a depender da aplicação do produto. Dessa maneira, o primeiro fator relaciona-se com a aplicação da vazão de vapor obtida no processo de evaporação. Sendo assim, um fator de seletividade menor para o componente etanol resultaria em uma concentração de 50% de etanol em água aproximadamente, que por sua vez pode ser vantajoso num processo de transformação de etanol em hidrogênio (LOPES, 2009).

Já para o segundo fator está relacionado a remoção de água na dorna, ou seja, um solvente que possui certa afinidade com a água, a extração da água irá resultar numa melhor utilização do substrato em um sistema contínuo, que por consequência resultará em rendimentos elevados (ALMEIDA, 2015).

Quando se trata de sistemas contínuos, sabe-se que a produtividade do agente de fermentação está diretamente ligada a concentração de açúcares. Dessa forma, manter a concentração de substrato baixa é importante, tendo em vista que a concentração na saída do sistema indicará a perda do substrato o que diminui o rendimento do processo (ALMEIDA, 2015).

Em contrapartida, o solvente pode acabar por extrair determinada quantidade de água fazendo com que o substrato fique mais concentrado. Portanto, tal aumento pode ser aproveitado pelo agente de fermentação fazendo com que a concentração final na saída da última dorna seja igual aos rendimentos do sistema convencional, ou seja, há um melhor aproveitamento do substrato (ALMEIDA, 2015).

2.6.4 Ponto de ebulição

Em primeiro lugar, para facilitar a remoção do produto do solvente após a fermentação é primordial que haja diferença entre os pontos de ebulição entre o produto e o solvente aplicado, pois um solvente, cujo ponto de ebulição seja menor que o do produto e dos compostos inibidores não apresenta viabilidade do ponto de vista biológico (ALMEIDA, 2015).

Os solventes comumente possuem cadeias pequenas e/ou apolares, tendo em vista que isso facilitaria a sua difusão pela parede celular da levedura fazendo com que o solvente seja incompatível com o microrganismo. Além disso, o solvente que apresenta ponto de ebulição menor que o do etanol precisaria de uma configuração de processo mais complexa levando-se em consideração a recuperação do solvente (ALMEIDA, 2015).

2.7 Simulador de processos químicos

A construção de modelos em um simulador de processos químicos possibilita transpor um problema real para um modelo matemático em que podemos interpretá-lo e resolvê-lo. Portanto, cabe salientar que o modelo desenvolvido nunca será uma cópia fiel da realidade, contudo, um modelo bem desenvolvido apresentará resultados semelhantes e confiáveis. Por isso, os simuladores são ferramentas importantes (ELISIARIO, 2013; SOARES, 2003).

Diante disso, os simuladores de processos utilizam fluxogramas que são representados por um conjunto de equações não lineares que descrevem a conectividade das unidades e as suas equações específicas no processo. Já as relações de propriedades físicas definem entalpias, constantes de equilíbrio e outras propriedades termodinâmicas (PEREIRA; COSTA, 2018).

As indústrias de processamento químico enfrentam diversos entraves econômicos resultantes de pressões competitivas com relação ao melhoramento da qualidade, da redução do tempo de produção e do custo do produto final. Portanto, a fim de otimizar seus processos produtivos, diversas empresas estão empregando a utilização de simuladores de processos químicos, por causa da sua forma inovadora de reduzir custos e aumentar a eficiência dos processos com relação a maximização do desempenho empresarial e da lucratividade (SOUZA, 2017).

3 PROCEDIMENTOS METODOLÓGICOS

3.1 Definição dos solventes

Nesta etapa buscou-se avaliar e definir os solventes que seriam apropriados para serem utilizados na simulação. Diante disso, identificou-se na literatura solventes orgânicos compatíveis com o processo e que apresentassem a característica de atuar como agente líquido extrator do etanol na mistura etanol-água. Durante a definição dos solventes, buscou-se levar em consideração parâmetros característicos necessários para garantir que o solvente fosse de fato apropriado para o uso na fermentação extrativa líquido-líquido do etanol de primeira geração, isto é, buscou-se analisar em trabalhos tidos como referência tais critérios como os:

- Elevados coeficientes de distribuição (K_D) para os componentes a serem extraídos (etanol e compostos inibidores);
- O fator de separação (α);

Os solventes escolhidos para serem avaliados nesta etapa preliminar foram:

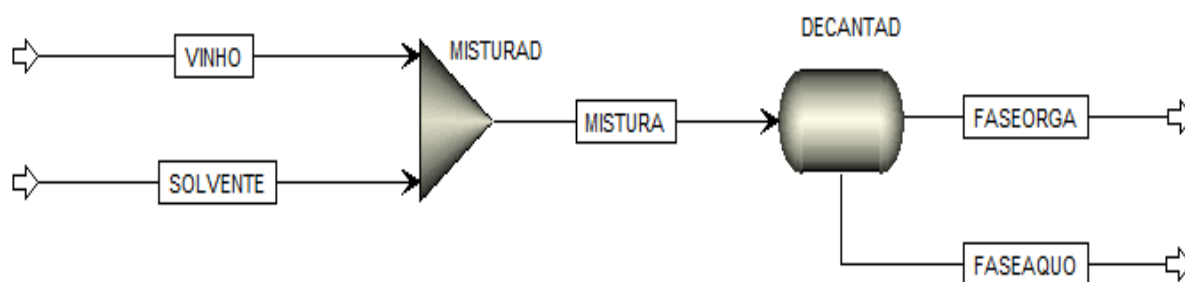
- 1-Octanol;
- 2-Octanol;
- 2-Ethylhexanol;
- 1-Decanol;
- 1-Dodecanol;
- 2-Ethyl-Hexanoic-Acid;
- m-xileno; e,
- n-dodecano.

A escolha dos mesmos baseou-se em testes visando a obtenção de elevados coeficientes de distribuição dos solventes pré-determinados através do levantamento bibliográfico e também nos seus fatores de separação.

Para a realização dos testes dos solventes pré-determinados criou-se no simulador um modelo, apresentado na Figura 5, composto basicamente por um decantador do tipo H-DRUM (DECANTAD), um misturador (MISTURAD) e correntes de entrada e saída. As correntes de

entrada foram denominadas como VINHO, composta por uma mistura etanol-água, e SOLVENTE, composta pelo solvente a ser analisado. Por outro lado, as correntes de saída que foram denominadas como FASEORGA que representa a fase orgânica e FASEAQUO que representa a fase aquosa obtidas na etapa de separação no decantador.

Figura 5 – Fluxograma dos testes dos solventes.



Fonte: Dados da pesquisa (2019).

As condições operacionais utilizadas nos equipamentos e nas correntes, citadas anteriormente, podem ser observadas na Tabela 3 a seguir:

Tabela 3 – Condições operacionais para as correntes VINHO e SOLVENTE.

Condições Operacionais	CorrenteVINHO	CorrentesOLVENTE
Pressão	1 atm	1 atm
Temperatura	30 °C	30 °C
Vazão mássica	100 kg/h	50 kg/h

Fonte: elaborada pela autora (2019).

Além dos dados descritos na tabela acima, a corrente VINHO possui uma composição de 85% m/m de água e 15% m/m de etanol. Quanto ao modelo termodinâmico utilizado para o teste dos solventes no simulador foi o NRTL, modelo termodinâmico esse, que é bastante utilizado por autores que desenvolvem trabalhos nessa mesma área.

De acordo com Offeman *et al.* (2005), quando se deseja fazer uma triagem de uma variedade de possíveis solventes de extração é preciso avaliar o desempenho da extração que pode ser medido por duas características nas condições operacionais de interesse: o coeficiente de distribuição (K_D) e o fator de separação (α). O coeficiente de distribuição indica a capacidade

do solvente de extrair o componente enquanto que o fator de separação representa a seletividade do solvente para um componente em detrimento de outro. O coeficiente de distribuição para o etanol (K_{DE}) é definido como a razão entre a fração mássica do etanol na fase orgânica ($X_{\text{Etanol_orgânica}}$) e a fração mássica do etanol na fase aquosa ($X_{\text{Etanol_aquosa}}$), como apresentado na equação 1, e o coeficiente de distribuição para a água é definido como razão entre a fração mássica da água na fase orgânica ($X_{\text{Água_orgânica}}$) e a fração mássica da água na fase aquosa ($X_{\text{Água_aquosa}}$), como apresentado na equação 2. O fator de separação (α) é obtido pela razão entre os coeficientes de distribuição do etanol e os coeficientes de distribuição da água, como mostra a equação 3.

Os valores obtidos nas correntes de saída do decantador FASEORGA e FASEAQUO foram utilizados para calcular os coeficientes de distribuição dos solventes (K_D) e o fator de separação (α):

$$K_{DE} = \frac{X_{\text{ETANOL_orgânica}}}{X_{\text{ETANOL_aquosa}}} \quad (1)$$

$$K_{DW} = \frac{X_{\text{ÁGUA_orgânica}}}{X_{\text{ÁGUA_aquosa}}} \quad (2)$$

$$\alpha = \frac{K_{DE}}{K_{DW}} \quad (3)$$

3.2 Construção do modelo no simulador de processos químicos

Nesta fase do trabalho desenvolveu-se o modelo estudado em um simulador de processos químicos. Onde na primeira etapa da modelagem que consiste na especificação das propriedades, os compostos químicos que compõem o sistema foram definidos, assim como, definiu-se o modelo termodinâmico que foi utilizado como base de cálculo das propriedades do mesmo. Já na segunda etapa da modelagem que consiste na especificação da simulação, o fluxograma do processo com todos os equipamentos e correntes que fazem parte do sistema foi construído. Além disso, todas as condições operacionais relacionadas aos equipamentos e as correntes de alimentação do sistema foram especificadas.

As propriedades termodinâmicas especificadas na corrente de alimentação MOSTO e SOLVENTE estão descritas na Tabela 4. Os componentes químicos e suas respectivas frações mássicas especificadas nas correntes de alimentação MOSTO estão descritos na Tabela 5. Para

a corrente SOLVENTE cada um dos solventes testados em suas respectivas simulações especificou-se uma fração mássica de 100% m/m.

Tabela 4 - Condições operacionais para as correntes MOSTO e SOLVENTE.

Condições Operacionais	CorrenteMOSTO	CorrentesSOLVENTE
Pressão	1 atm	1 atm
Temperatura	29 °C	30 °C
Vazão mássica	100 kg/h	50 kg/h

Fonte: elaborada pela autora (2019).

Tabela 5 – Componentes químicos especificados, nome correspondente no simulador e suas respectivas frações mássicas.

Componentes	Nome no simulador	Fração mássica
Glicose	Dextrose	18% m/m
Água	Water	75% m/m
Etanol	Ethanol	-
Dióxido de Carbono	Carbon-Dioxide	-
Glicerol	Glycerol	-
Hidrogênio	Hydrogen	3% m/m
Ácido Succínico	Succinic-Acid	-
Álcool Isoamílico	3-methyl-1-butanol	-
Ácido Acético	Acetic-Acid	-
Amônia	Ammonia	4% m/m
Agente de Fermentação	Zymo	-

Fonte: elaborada pela autora (2019).

Quanto ao modelo termodinâmico apropriado para o processo escolheu-se o modelo NRTL por apresentar características como robustez, confiabilidade e por ser utilizado pela maioria dos autores que trabalham com a simulação de processos semelhantes e com esses tipos de componentes especificados.

Para simplificar as reações que ocorrem dentro da dorna de fermentação e tendo em vista que no processo real a sacarose presente no mosto é convertida em glicose pelo microrganismo empregado no processo, buscou-se realizar a aproximação do mosto a ser

fermentado por uma mistura de água e glicose. Além do mais, nessa etapa foi necessário inserir a componente *ZYMO* no simulador para representar o agente de fermentação, onde foram especificadas todas as propriedades necessárias para o seu funcionamento no sistema. Os coeficientes estequiométricos das reações que ocorrem dentro do fermentador estão apresentadas na Tabela 6 abaixo:

Tabela 6 – Reações estequiométricas que ocorrem no processo de fermentação.

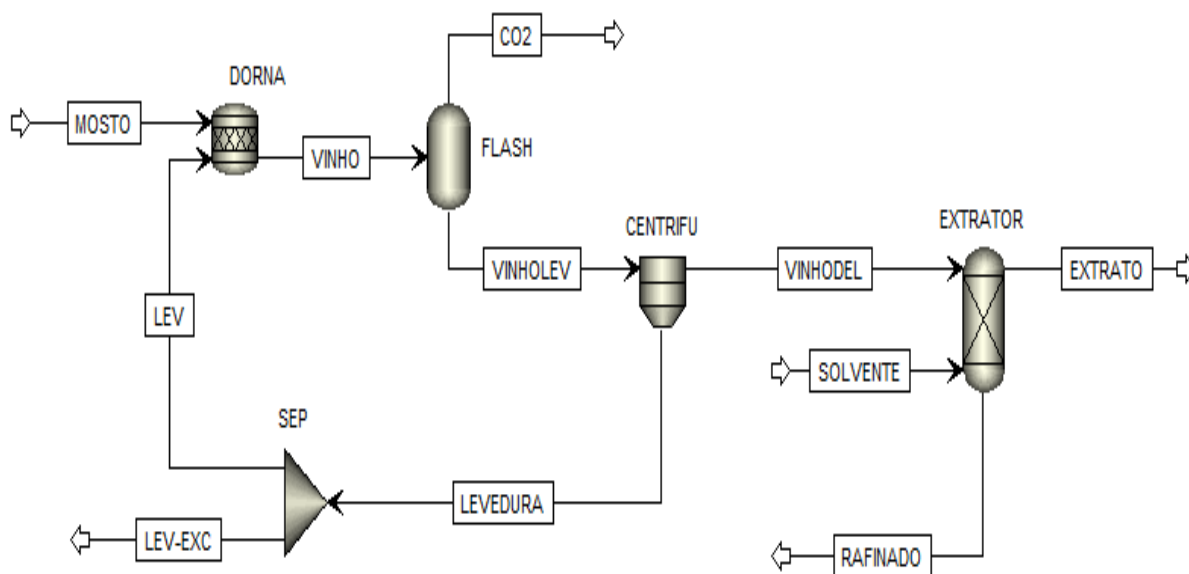
Produto	Reações	Conversão (%)
Etanol	$C_6H_{12}O_6 \rightarrow 2C_2H_5OH + 2CO_2$	90,48
Glicerol	$C_6H_{12}O_6 + 4H^+ \rightarrow 2C_3H_8O_3$	2,67
Ácido Succínico	$C_6H_{12}O_6 + 2H_2O \rightarrow 2C_4H_6O_4 + 2CO_2 + 10H^+ + 10e^-$	0,29
Ácido Acético	$C_6H_{12}O_6 + 2H_2O \rightarrow 2C_4H_4O_2 + 2CO_2 + 8H^+ + 8e^-$	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

Fonte: Almeida (2015).

Na etapa de especificação da simulação, o fluxograma foi desenvolvido com base em Almeida (2015), onde o mesmo é constituído por uma dorna de fermentação RSTOIC (DORNA), uma coluna extratora (EXTRATOR), um balão flash (FLASH), uma centrífuga (CENTRIFU) e um separador (SEP) do tipo FSPLIT como mostra na Figura 6. A dorna de fermentação é um reator do tipo contínuo, em que o mesmo opera de forma análoga a um reator contínuo convencional, no qual é alimentado por uma corrente de entrada (MOSTO). O vinho levedurado (vinho contendo células da levedura) que é obtido no processo de fermentação contínua (VINHO) é destinado para um balão flash (FLASH) para a retirada do gás carbônico (CO_2) do vinho levedurado. Em seguida o vinho levedurado (VINHOLEV) é encaminhado para uma centrífuga para separação das leveduras, que retornam para a dorna de fermentação, obtendo-se a corrente de vinho delevedurado (VINHODEL) que segue para a coluna extratora (EXTRATOR), processo esse que simula a extração líquido-líquido do etanol. A coluna

extratora líquido-líquido foi acoplada ao fermentador contínuo, em que o etanol é retirado ao mesmo tempo em que é produzido, tendo em vista que essa retirada contínua permite que a sua concentração dentro do fermentador permaneça em níveis baixos durante todo o processo e não afete o metabolismo da levedura.

Figura 6 – Fluxograma do processo de fermentação extrativa líquido-líquido.



Fonte: Dados da pesquisa (2019).

É importante salientar que o separador (SEP) do tipo FSPLIT foi acrescentado ao processo para fechar o balanço de massa, tendo em vista que ele realiza a separação do excesso de leveduras, já que após a saída do leite de leveduras da centrífuga ainda há um pouco de vinho nessa corrente.

No topo da coluna extratora o produto contém basicamente de etanol, água e solvente, este último será destinado para a recuperação, assim como o etanol e a água serão destinados para a concentração do etanol em hidratado ou anidro. Paralelamente ao processo, há uma corrente de fundo do extrator (RAFINADO), em que sua composição é constituída principalmente por água e pequenas quantidades de ácidos carboxílicos, glicerol, açúcares não convertidos e os nutrientes em excesso.

Para as condições operacionais dos equipamentos foram definidas as seguintes propriedades termodinâmicas: temperatura e pressão. Para a DORNA, o FLASH e o EXTRATOR foram especificados uma temperatura de 30 °C e uma pressão de 1 atm.

3.3 Análise de Sensibilidade

A análise de sensibilidade foi a etapa final do projeto. Nesta etapa, analisou-se a influência da variação da vazão de alimentação do solvente e do número de estágios do extrator sobre os parâmetros de desempenho da extração líquido-líquido (coeficientes de distribuição e fator de separação) e sobre a recuperação do etanol na corrente de extrato.

A vazão de alimentação do solvente foi variada de 10 kg/h a 150 kg/h com um incremento de 5. O número de estágios do extrator foi variado de 2 até 5 estágios com um incremento de 1. A partir das análises de sensibilidade foram obtidos os resultados da fração mássica da água e do etanol nas correntes de extrato (fase orgânica) e refinado (fase aquosa) para os cálculos dos coeficientes de distribuição e do fator de separação. Além disso, foram obtidos os resultados da vazão mássica do etanol nas correntes de vinho delevedurado e extrato para o cálculo da recuperação do etanol. A recuperação do etanol foi calculada a partir da equação 4:

$$Rec_{etanol} = \frac{F_{Etanol_{EXTRATO}}}{F_{Etanol_{VINHODEL}}} \times 100 \quad (4)$$

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Teste e definição dos solventes adequados para a extração líquido-líquido

Na literatura há inúmeros trabalhos que classificam os solventes como adequados para a utilização na extração líquido-líquido. Partindo dessa premissa, alguns solventes foram pré-selecionados para serem testados e a partir dos resultados foram definidos os solventes para o projeto. Na Tabela 7, pode ser observado os resultados obtidos quanto aos coeficientes de distribuição e aos fatores de distribuição de todos os solventes analisados incluindo os solventes escolhidos para a simulação.

Tabela 7 – Coeficientes de distribuição e fatores de separação dos solventes analisados

Solvente	Fórmula	K _{DE}	K _{DW}	α
1-Octanol	C ₈ H ₁₈ O	1,131553	0,081587	13,86928
2-Octanol	C ₈ H ₁₈ O	1,036899	0,076333	13,58381
2-Ethylhexanol	C ₈ H ₁₈ O	1,36099	0,251621	5,408893
1-Decanol	C ₁₀ H ₂₂ O	0,618134	0,0722003	12,06964
1-Dodecanol	C ₁₂ H ₂₆ O	0,793457	0,0861697	14,01112
2-Ethyl-Hexanoic-Acid	C ₈ H ₁₆ O ₂	0,812801	0,873525	29,56131
m-xileno	C ₈ H ₁₀	0,840641	0,0689606	331,8379
n-dodecano	C ₁₂ H ₂₆	0,569715	0,0553558	276,4736

Fonte: Elaborada pela autora (2019).

Os solventes definidos para o projeto foram o 1-Dodecanol, 1-Octanol e o m-xileno pois apresentaram características que viabilizavam a simulação do processo, no entanto, também apresentaram alguns pontos negativos. O solvente 1-Dodecanol foi escolhido por ser um dos solventes mais citados na literatura, por conter o maior número de carbonos entre os solventes testados e por apresentar um fator de separação (α) elevado, 14,01112. O 1-Octanol foi escolhido porque apresentou valores de coeficientes de distribuição e fator de separação elevados. O m-xileno, por sua vez, foi escolhido por apresentar o fator de separação mais elevado dentre os solventes testados, 331,8379, que indica uma elevada eficiência, contudo sua toxicidade é uma das mais altas entre os três.

Autores como Minier e Goma (1982) e Offeman *et al.* (2008), reafirmam em seus respectivos trabalhos que por mais que solventes de cadeias compostas de três a doze carbonos tenham a capacidade de extrair o etanol produzido e acumulado no processo de fermentação, eles são altamente tóxicos para a levedura, ou seja, inibem a capacidade metabólica da mesma. Partindo dessa afirmativa é válido reafirmar que o 1-Octanol e m-xileno são solventes que possuem em sua cadeia 8 carbonos o que os torna altamente tóxicos para o microrganismo, contudo a vantagem da utilização desses solventes está atrelada a sua eficiência de extração, porém se levarmos em consideração a toxicidade ao agente de fermentação seria necessário realizar a separação dos microrganismos antes de aplicarmos o solvente. Já o 1-dodecanol é um solvente que possui 12 carbonos em sua cadeia o que o torna menos nocivo ao metabolismo da levedura que o 1-octanol e o m-xileno. Para que o solvente não iniba o metabolismo do agente de fermentação é necessário que o mesmo possua mais de 12 carbonos na sua cadeia.

Diante disso, a escolha de solventes que não são biocompatíveis com o agente de fermentação se baseia nos critérios de seleção citados anteriormente, tendo em vista que ambos os solventes 1-octanol e m-xileno possuem elevados coeficientes de distribuição e elevados fatores de seleção, pois solventes que apresentam biocompatibilidade com o microrganismo aplicado tendem a apresentar valores baixos para os coeficientes de distribuição e para o fator de seleção.

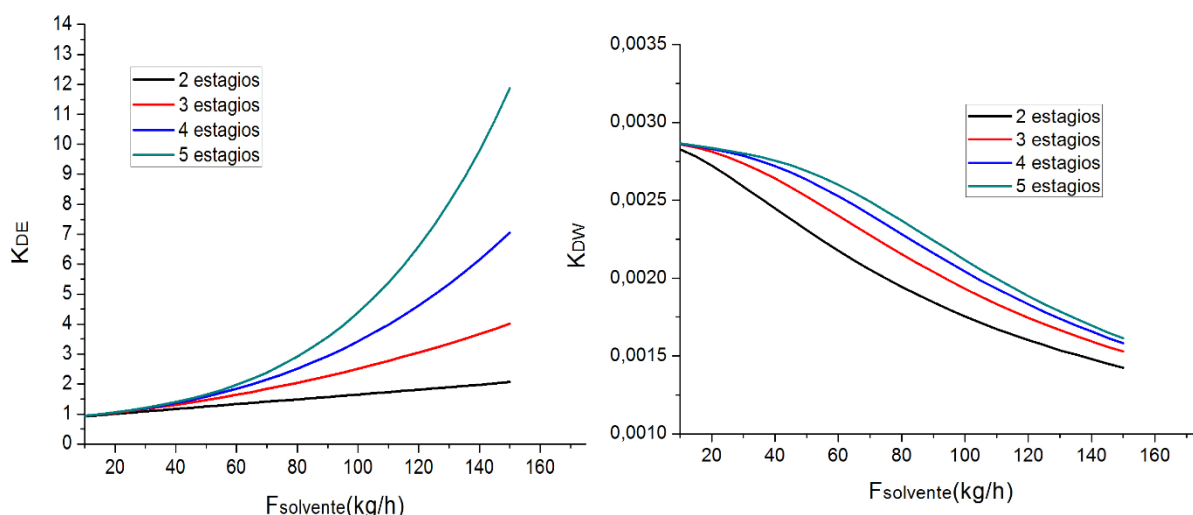
4.2 Análise de sensibilidade

Para os diferentes solventes analisados no processo (1-Dodecanol, 1-Octanol e m-xileno), o processo de fermentação extrativa líquido-líquido para a produção do etanol de 1ª geração foi simulado com uma pressão de 1 atm e uma temperatura de 30 °C, no qual utilizou-se a mesma estrutura do processo para todos os solventes. Para essa análise realizou-se variação da vazão de alimentação do solvente de 10 kg/h a 150 kg/h com um incremento de 5 e o número de estágios do extrator foi variado de 2 até 5 estágios com um incremento de 1 visando observar a influência dessas variáveis no processo, como dito no parágrafo 2 da seção 4.3. Entretanto, Almeida *et al.* (2014), em seu trabalho realizou a avaliação dos solventes no processo variando a temperatura de 25 °C a 35 °C e não obteve resultados significativos, portanto, viu-se a necessidade de buscar novas variáveis que de fato demonstrassem resultados relevantes para a pesquisa.

O m-xileno foi um dos três solventes que mais se destacou na análise de sensibilidade, principalmente no que tange ao fator de separação. O que se pode observar quanto aos

coeficientes de distribuição do etanol e da água para esse solvente é que a medida em que a vazão de solvente e os estágios foram aumentando os valores dos coeficientes de distribuição foram tendo variações importantes que podem ser vistos nos gráficos na Figura 7.

Figura 7 – Gráficos do efeito da variação da vazão do solvente e do número de estágios sobre o KDE e o KDW para o m-xileno.

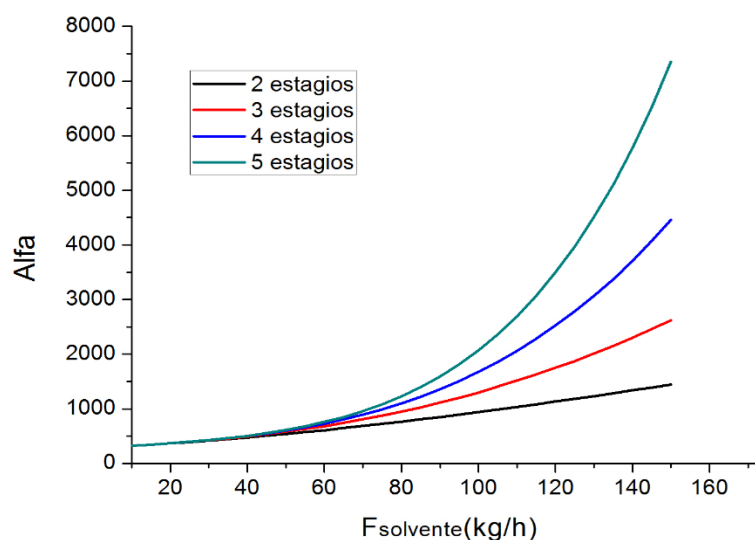


Fonte: Dados da pesquisa (2019).

Observa-se na Figura 7 que à medida em que a vazão de alimentação do solvente aumenta, os coeficientes de distribuição do etanol aumentam e os coeficientes de distribuição da água diminuem. Os aumentos mais significativos do coeficiente de distribuição do etanol foram observados quando o extrator possui mais estágios, como mostrado nos casos de 4 e 5 estágios para ambos os solventes. Para os coeficientes de distribuição da água, o número de estágios no extrator não apresentou influência significativa já que os valores foram próximos, tendo em vista que isso ocorre para os três solventes.

Para o fator de separação, pode-se observar no gráfico na Figura 8 que à medida que as vazões de solvente vão aumentando o “ α ” também aumenta de forma considerável principalmente para os estágios 4 e 5.

Figura 8 – Gráfico do efeito da variação da vazão do solvente e do número de estágios sobre o Alfa para o m-xileno.



Fonte: Dados da pesquisa (2019).

Para os solventes 1-Dodecanol e 1-Octanol realizou-se a mesma análise utilizada para o solvente m-Xileno, na qual observou-se que a medida em que a vazão de solvente e os estágios foram aumentando os valores dos coeficientes de distribuição do etanol foram tendo variações significativas, contudo, esse nível de significância só é perceptível a partir do 4 e 5 estágios como demonstra os gráficos nas Figuras 9 e 10. Se comparados ao m-Xileno, o 1-Octanol é o que mais se destaca quanto ao aumento dos coeficientes de distribuição do etanol as Tabelas 8 e 9. Esse nível significativo de variação tende a um crescente aumento desde os 2 estágios até os 5 estágios. Vale ressaltar que os coeficientes de distribuição da água, também não apresentaram variações significativas, tendo em vista que o número de estágios no extrator não apresentou influência significativa já que os valores foram próximos.

Tabela 8 – Dados da variação de K_{DE} e K_{DW} do solvente m-xileno desde os 2 estágios até os 5 estágios para uma vazão mássica de solvente de 150kg/h.

Estágios	K_{DE}	K_{DW}
2 Estágios	2,061894	0,001427
3 Estágios	4,003117	0,001529
4 Estágios	7,056542	0,001583
5 Estágios	11,86042	0,001614

Fonte: elaborada pela autora (2019).

Tabela 9 – Dados da variação de KDE e KDW do solvente 1-Octanol desde os 2 estágios até os 5 estágios para uma vazão mássica de solvente de 150kg/h.

Estágios	K _{DE}	K _{DW}
2 Estágios	3,14199506	0,0693558
3 Estágios	7,71991992	0,070070337
4 Estágios	17,75639066	0,070389082
5 Estágios	39,7118346	0,070547679

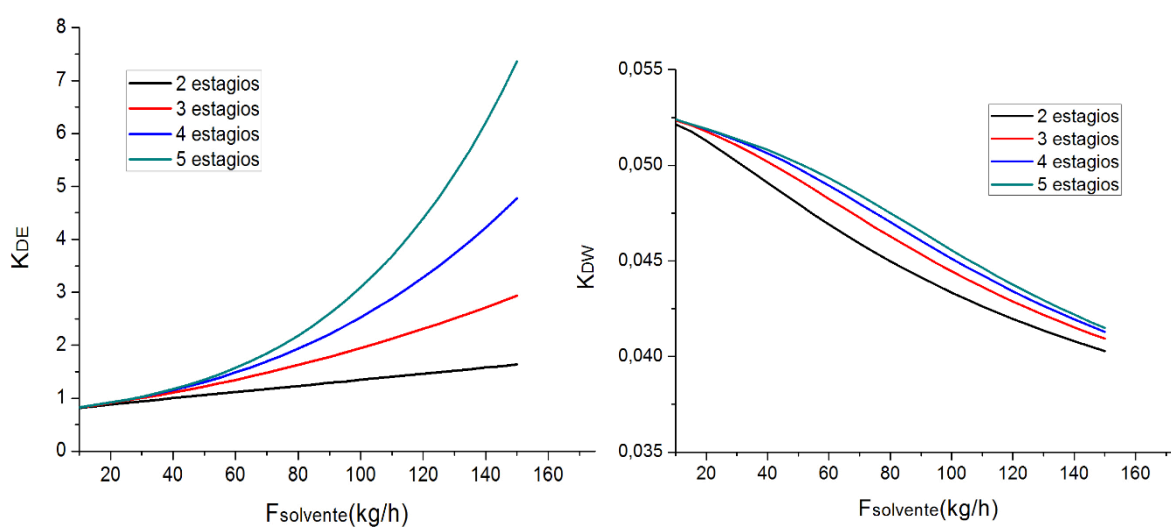
Fonte: elaborada pela autora (2019).

Tabela 10 – Dados da variação de KDE e KDW do solvente 1-Dodecanol desde os 2 estágios até os 5 estágios para uma vazão mássica de solvente de 150kg/h.

Estágios	K _{DE}	K _{DW}
2 Estágios	1,63687776	0,040293661
3 Estágios	2,936614572	0,040941998
4 Estágios	4,773562353	0,041292691
5 Estágios	7,362913344	0,041501042

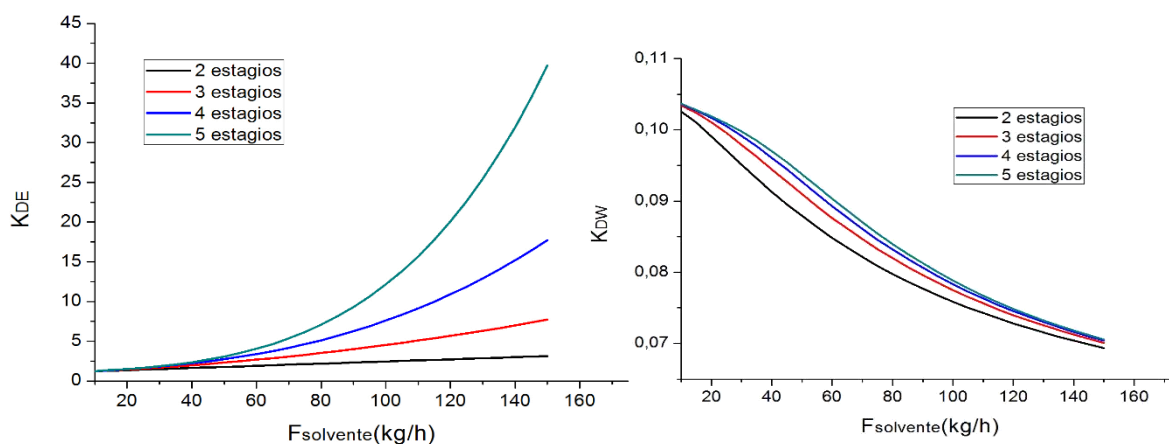
Fonte: elaborada pela autora (2019).

Figura 9 – Gráficos do efeito da variação da vazão do solvente e do número de estágios sobre o KDE e o KDW para o 1-Dodecanol.



Fonte: Dados da pesquisa (2019).

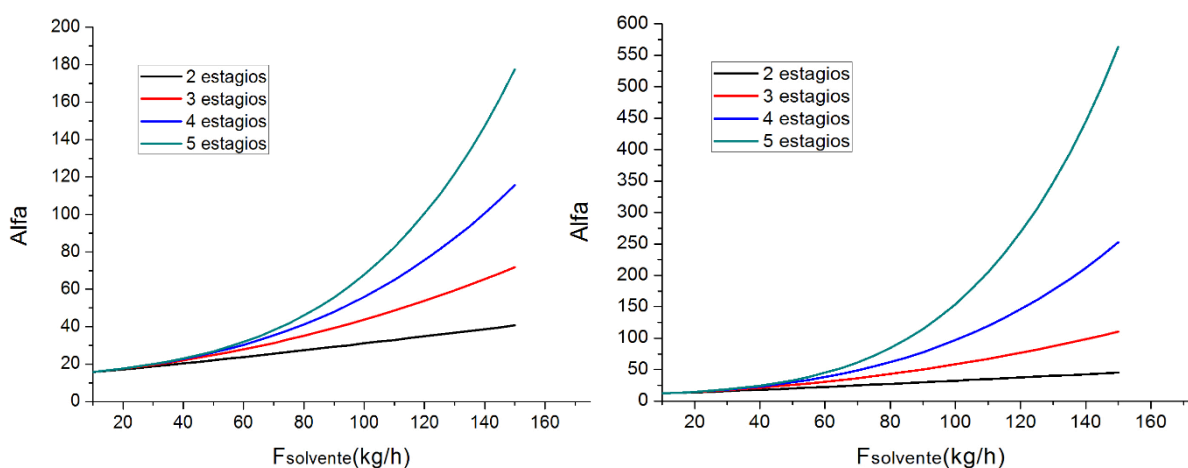
Figura 10 – Gráficos do efeito da variação da vazão do solvente e do número de estágios sobre o KDE e o KDW para o 1-Octanol.



Fonte: Dados da pesquisa (2019).

Quanto aos fatores de separação dos respectivos solventes como mostra os gráficos na Figura 11, observa-se que à medida que as vazões de solvente vão aumentando o “ α ” também aumenta de forma significativa, entretanto, esse aumento ocorre com significância para o m-xileno se comparado aos fatores de separação do 1-Dodecanol e 1-Octanol.

Figura 11 – Gráficos do efeito da variação da vazão do solvente e do número de estágios sobre o Alfa para o 1-Dodecanol e 1-Octanol.

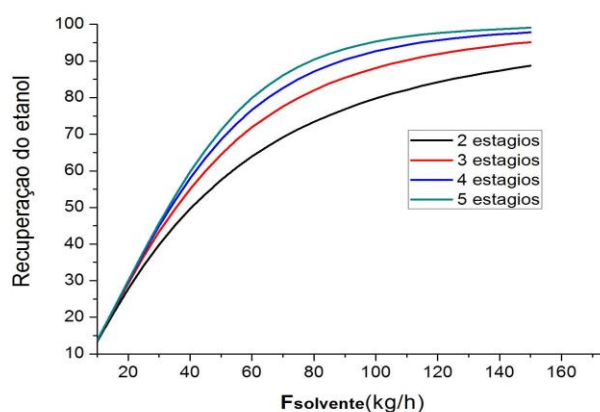


Fonte: Dados da pesquisa (2019).

4.3 Percentual de recuperação do etanol

O 1-Octanol foi um dos três solventes que mais se destacou na análise de sensibilidade quanto ao percentual de recuperação do etanol com um percentual de 99,02 para uma vazão de solvente de 150 kg/h com 5 estágios no extrator, como mostra o gráfico na Figura 12.

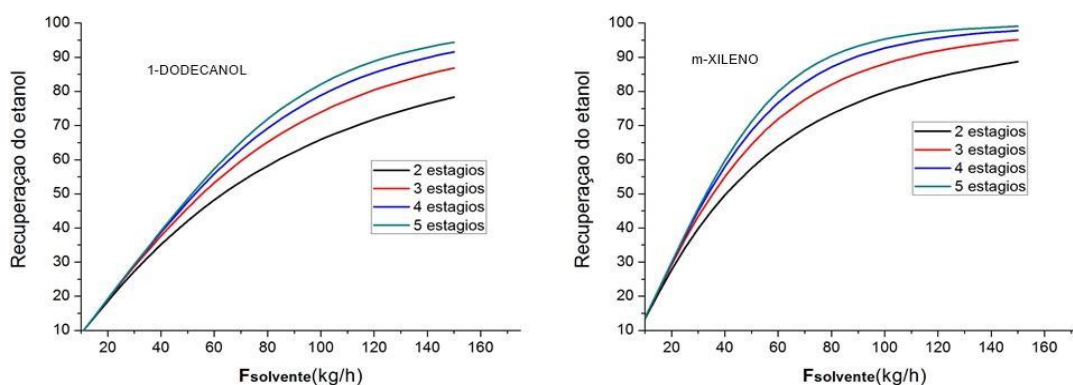
Figura 12 – Gráfico do efeito da variação da vazão do solvente e do número de estágios sobre a recuperação do etanol para o 1-Octanol.



Fonte: Dados da pesquisa (2019).

Já o 1-Dodecanol e o m-Xileno apresentaram um percentual de 94,38 e 96,01 respectivamente para uma vazão de 150 Kg/h com 5 estágios no extrator como mostra os gráficos na Figura 13 abaixo:

Figura 13 – Gráfico do efeito da variação da vazão do solvente e do número de estágios sobre a recuperação do etanol para o 1-Dodecanol e m-Xileno



Fonte: Dados da pesquisa (2019).

5 CONCLUSÕES

Dentre os solventes analisados neste trabalho, os solventes dodecanol, 1-octanol e m-xileno se mostraram eficientes, no que tange a extração do etanol por meio da fermentação extrativa líquido-líquido. Diante disso, pode-se confirmar que a estrutura molecular dos solventes de fato altera a sua capacidade de extração, pois observou-se que para solventes como o octanol e m-xileno, que possuem em sua cadeia carbônica menos de 12 carbonos, a capacidade de extração foi elevada, entretanto o possui um custo de R\$ 132,83. O dodecanol, que contém 12 carbonos em sua estrutura molecular, apresentou a menor capacidade de extração e possui um custo de R\$ 32,69., já o solvente octanol possui um custo de R\$ 90,00. Contudo, é primordial salientar que solventes com menos de 12 carbonos em sua cadeia apresentam toxicidade ao microrganismo.

Os resultados da simulação comprovam a viabilidade da fermentação extrativa líquido-líquido do etanol já que permite a extração do etanol do mosto fermentado evitando que este se acumule na dorna de fermentação. Diante disso, pode-se dizer que a utilização da coluna de extração acoplada ao fermentador apresenta uma melhor produtividade para o processo, tendo em vista que permite que o processo de fermentação seja executado com mostos mais concentrados em açúcar. Além disso, o etanol é previamente separado da água e concentrado no solvente de extração.

Por meio da análise de sensibilidade, foram observados excelentes percentuais de recuperação do etanol, para os solventes avaliados, quando a operação de extração é realizada com vazões de solventes elevadas e com 4 ou 5 estágios no extrator. Contudo, o solvente 1-octanol apresentou maiores percentuais de recuperação em uma faixa de 80 kg/h a 150 kg/h que variam de 90% a 99% da recuperação do etanol. Portanto pode-se dizer que solventes com menos de 8 carbonos em sua estrutura molecular apresentam uma capacidade de extração elevada.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS – ANP. Resolução ANP nº 7, de 9.2.2011 – DOU 10.2.2011. Disponível em: <https://www.udop.com.br/download/legislacao/comercializacao/institucional_site_juridico/res_anp_07_amplia_nomenclatura_alcool.pdf>. Acesso em: 28/10/2021.

ALMEIDA, G. P.; PONCE, G. H. S.; MACIEL, M. R. W.; FILHO, R. M. Avaliação do uso do dodecanol na fermentação extrativa líquido-líquido através de uma plataforma virtual. XX Congresso Brasileiro de Engenharia Química, Florianópolis, 2014.

ALMEIDA, G. P. Desenvolvimento de uma plataforma virtual preliminar do processo de fermentação extrativa líquido-líquido para produção de etanol. 2015. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2015.

CALDAS, J. N; LACERDA, A. I; VELOSO, E; ASCHOAL, L. C. M. **Internos de Torres: pratos e recheios**. Editora Interciência, Petrobras, 2. ed. Rio de Janeiro, RJ, 2007.

CHIEPPE JÚNIOR, J. B. Tecnologia e fabricação do álcool. Instituto Federal de Educação e Ciência e Tecnologia de Goiás. Inhumas, GO. 2012. Disponível em: <http://redeetec.mec.gov.br/images/stories/pdf/eixo_prd_industr/tec_acucar_alcool/161012_tec_fabric_alc.pdf>. Acesso em: 10/10/2021.

CINELLI, B. A. Produção de etanol a partir da fermentação simultânea à hidrólise do amido granular de resíduo agroindustrial. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Rio de Janeiro – Instituto Alberto Luiz Coimbra de Pós-Graduação e Pesquisa de Engenharia. Rio de Janeiro. 2012.

CECCATO-ANTONINI, S. R. **Microbiologia da fermentação alcoólica**: importância do monitoramento microbiológico em destilarias. São Carlos: EdUFSCar, 2010. 105 p.

CONPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO. Acompanhamento da safra brasileira de cana-de-açúcar. v.1. Brasília: Conab, 2020. Disponível em: <<http://www.conab.gov.br>>. Acesso em: 10/12/2021.

DANTAS, C. E. S. Simulação da extração do etanol por solvente orgânico e sua recuperação utilizando o simuladora Aspen Plus®. 2014. Relatório de Iniciação Científica – Centro de Ciências Exatas – Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de São Carlos. São Carlos – SP, 2014.

DIAS, M. O. S. 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. Campinas, SP: [s.n.], 2008.

DUARTE, F. T. B. A fermentação alcoólica como estratégia no ensino de transformação química no nível médio em uma perspectiva interdisciplinar. Dissertação (Ensino de Ciências) – Universidade de Brasília - Faculdade UnB Planaltina. Brasília – DF, 2014.

ELISIARIO, A. C. D. Simulação computacional e análise paramétrica de uma unidade industrial de descarga e estocagem de amônia líquida pressurizada, 2013. Disponível em: < <http://clyde.dr.ufu.br/bitstream/123456789/15209/1/SimulacaoComputacionalAnalise.pdf>>. Acesso em: 25/09/2021.

FATEC. Cana – de - açúcar, 2012. Disponível em: <<http://www.fatecc.com.br/alunos/apostilas/tecnicoagricola/acucarealcool/apostilacucarealcool.pdf>>. Acesso em: 26/06/2021.

FIGUEIREDO, M. F. **Obtenção de etanol anidro via destilação extrativa:** simulação e otimização, 2009. Disponível em: < <http://dspace.sti.ufcg.edu.br:8080/xmlui/bitstream/handle/riufcg/5249/MARCELLA%20FEITOSA%20DE%20FIGUEIR%C3%8ADO%20%E2%80%93%20DISSERTA%C3%87%C3%83O%20%28PPGEQ%29%202009.pdf?sequence=1&isAllowed=y>>. Acesso em: 26/10/2021.

GONÇALVES, K. Y; BLOCK, N. C. da S.; CORRÊA, E. G.; NEGRÃO, P. H.B.; COSTA, G. S. A. da. Processo produtivo do etanol hidratado a partir da cana de açúcar. 2015. Disponível em: <http://www.fecilcam.br/anais/ix_eepa/data/uploads/11-agroindustria/11-01.pdf>. Acesso em: 26/06/2021.

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.

HABAKI, H.; TABATA, O.; KAWASAKI, J.; EGASHIRA, R. Extraction Equilibrium of Ethanol for Bioethanol Production — Solvent Selection and Liquid-liquid Equilibrium Measurement. *Journal of the Japan Petroleum Institute*, v. 53, n. 3, p. 135- 143, 2010.

IGLESIAS, J. et al. Simulação de sistemas térmicos para gerenciamento energético de usina sucroalcooleira. 2009.

JUNIOR, J. B. C. **Tecnologia e Fabricação do Álcool**, 2012. Disponível em: < http://redeetec.mec.gov.br/images/stories/pdf/eixo_prd_industr/tec_acucar_alcool/161012_tec_fabric_alc.pdf>. Acesso em: 26/09/2021.

LIMA, U. de. A.; BASSO, L. C.; AMORIM, H. V. de. Produção de etanol. In: LIMA, U. de A.; AQUARONE, E.; BORZANI, W.; SCHMIDELL, W. (Ed.). **Biotecnologia industrial:** processos fermentativos e enzimáticos. São Paulo: Edgard Blücher, 2001, vol. 3. p. 1-43.

LIMA, L. da R.; MARCONDES, A. de A. Tratamentos preliminares da cana-de-açúcar para produção de açúcar e álcool. In: LIMA, L. da R.; MARCONDES, A. de A. (Ed.). **Álcool carburante:** uma estratégia brasileira. UFPR, 2002.

LOPES, C. H.; DIAS GABRIEL, A. V. M.; BORGES, M. T. M. R. Produção de etanol a partir da cana-de-açúcar: tecnologia de produção de etanol. São Carlos: EdUFSCar, 2011. 129p. Disponível em: < http://audiovisual.uab.ufscar.br/imp_resso/2016/TS/TS_Claudio_ProducaoEtanol.pdf >. Acesso em: 27/10/2021.

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

MEDEIROS, S. S. Fermentação alcoólica empregando altas concentrações de açúcares. 2019. Disponível em: < <https://repositorio.ufu.br/bitstream/123456789/24267/3/Fermenta%C3%A7%C3%B5esAlco%C3%B3licasEmpregando.pdf> >. Acesso em: 26/10/2021.

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

MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, PECUÁRIA E ABASTECIMENTO, 2020 - SECRETARIA DE POLÍTICA AGRÍCOLA. Disponível em: <https://www.gov.br/agricultura/pt-br/assuntos/sustentabilidade/agroenergia/arquivos-producao/001PRODUOBRASILEIRADECANADEACARACAREETANOL_12022020.pdf>. Acesso em: 27/10/2021.

MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, PECUÁRIA E ABASTECIMENTO – MAPA.CONAB, 2021. Produção de cana-de-açúcar deve ficar em 592 milhões de toneladas na Safra 2021/2022. Disponível em: <<https://www.gov.br/agricultura/pt-br/assuntos/noticias/producao-de-cana-de-acucar-deve-ficar-em-592-milhoes-de-toneladas>>. Acesso em: 10/12/2021.

MORO, Marina Rodrigues. Produção de etanol e levana por células de *Zymomonas mobilis* imobilizadas em alginato. 2012. 77 p. Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas de São José do Rio Preto, 2012. Disponível em: <<http://hdl.handle.net/11449/88406>>. Acesso em: 26/09/2021.

NEVES, C. M. S. S.; GRANJO, J. F. O.; FREIRE, M. G.; ROBERTSON, A.; OLIVEIRA, N. M. C. COUTINHO, J. A. P. Separation of ethanol–water mixtures by liquid–liquid extraction using phosphonium-based ionic liquids. *Green Chem.* v. 13, p. 1517-1526, 2011.

NOVA CANA. Propriedades físico-químicas do etanol. *Revista Nova Cana*. 2013. Disponível em: < <https://www.novacana.com/etanol/propriedades-fisico-quimicas> >. Acesso em: 06/10/2021.

NOVA CANA. Processos da fabricação do etanol. *Revista Nova Cana*. 2017. Disponível em: <<https://www.novacana.com/etanol/fabricacao/>>. Acesso em: 06/10/2021.

NOVA CANA. Como garantir uma máxima extração de açúcar. Revista Nova Cana.2019. Disponível em: <<https://www.novacana.com/n/informe-publicitario/como-garantir-a-maxima-extracao-de-acucar>>. Acesso em: 30/10/2021.

NUNES, E. F. **Cana-de-açúcar**: a produção de etanol e seus benefícios. Barretos, 2017. Disponível em: <<https://brt.ifsp.edu.br/phocadownload/userupload/213354/IFMAN170005%20CANA%20DE%20ACAR%20A%20PRODUO%20DE%20ETANOL%20E%20SEUS%20BENEFICIOS.pdf>>. Acesso em: 25/10/2021.

OFFEMAN, R. D., STEPHENSON, S. K., ROBERTSON G. H. E. ORTS, W. J. Solvent Extraction of Ethanol from Aqueous Solutions. II. Linear, Branched, and Ring-Containing Alcohol Solvents. Ind. Eng. Chem. Res., Vol. 44, No. 17, 6797-6803, 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.

OUTLOOK FIESP. 2017. Projeções para o agronegócio Brasileiro. Disponível em: <https://www.novacana.com/pdf/estudos/Estudo_Fiesp_MBagro.pdf>. Acesso em: 22/06/2021.

PACHECO, T. F. Fermentação alcoólica com levedura de características floculantes em reator tipo torre com escoamento ascendente. 2010. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Federal de Federal, Uberlândia, 2010.

PEREIRA, A. F. B; COSTA, C. B. B. Avaliação de simuladores de processos livres de licença para a simulação de processos típicos de engenharia química., 2018. Disponível em: < <http://www.eaic.uem.br/eaic2018/anais/artigos/2734.pdf> >. Acesso em:30/09/2021.

RIBEIRO, C. A. F; BLUMER, S. A. G; HORII, J. Fundamentos de Tecnologia Sucroalcooleira. [S.l: s.n.], 1999.

RODRIGUES, K. C. S; SONEGO, J. L. S; CRUZ, A. J. G; BERNARDO, A; BADINO, A. C. Modeling and simulation of continuous extractive fermentation with CO2 stripping for bioethanol production. 2018. Chemical Engineering Research and Design, 132, 77-88.

ROSA, S. E. S.; GOMES, G. L. O pico de Hubbert e o futuro da produção mundial de petróleo. Revista do BNDES, Rio de Janeiro, vol. 11, n. 22, p. 21-49, 2004.

SARTORI, E. R; BATISTA, E. F; SANTOS, V. B; ORLANDO, F. F. Construção e aplicação de um destilador como alternativa simples e criativa para a compreensão dos fenômenos ocorridos no processo de destilação, 2008. Disponível em: < http://qnesc.sbq.org.br/online/qnesc31_1/10-EEQ-0308.pdf >. Acesso em: 27/09/2021.

SOARES, R. P. Desenvolvimento de um simulador genérico de processos dinâmicos, 2003. Disponível em: < <https://www.lume.ufrgs.br/bitstream/handle/10183/5503/000471698.pdf?...1> >. Acesso em: 30/09/2021.

SOUSA, J. L. U.; MONTEIRO, R. A. B. Fatores interferentes na fermentação alcoólica para produção de etanol. FAZU em Revista, Uberaba, n.8, p.100-107,2011.

SOUZA, L. P. de. Modelagem e simulação dos processos de destilação para produção do etanol hidratado com aquecimento direto e indireto. 2017

STECKELBERG, Caracterização de leveduras de processos de fermentação alcoólica utilizando atributos de composição celular e características cinéticas. São Paulo: Campinas. 2001. Disponível em: <http://repositorio.unicamp.br/bitstream/REPOSIP/267641/1/Steckelberg_Claudia_D.pdf>. Acesso em: 28/09/2021.

VANZELLA, Edson. Study of physico-chemical properties in hydrous ethanol with addition of biodiesel for use in internal combustion engines Otto cycle. 2015. 66 f. Dissertação (Mestrado em Agroenergia) - Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Cascavel, 2015.

VENTURINI FILHO, W. G.; MENDES, B. P. Fermentação alcoólica de raízes tropicais. In: VILA NOVA, M.X. Análise das leveduras do mosto da fermentação alcoólica de alambiques artesanais produtores de cachaça em Pernambuco. Recife: Universidade Federal de Pernambuco, 2008.

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.