

ESTUDO DE TÉCNICAS PARA EXTRAÇÃO E PURIFICAÇÃO DE ETANOL UTILIZANDO DIÓXIDO DE CARBONO COMO FLUIDO SUPERCRÍTICO

Aluno: Renan Augusto Milani

Orientador: Prof. Dr. Paulo de Tarso Vieira e Rosa

Programa Institucional de Bolsas de Iniciação Científica - PIBIC

INTRODUÇÃO

Nos últimos anos temos visto um crescente aumento no interesse em desenvolver processos para a produção de combustível a partir de fontes renováveis (figura 1). Esta tendência está relacionada tanto com a previsão do término das fontes de petróleo bem como dos problemas ambientais ocasionados pela utilização do combustível fóssil com o conseqüente aumento dos níveis de carbono no ambiente.

Um método que pode ser empregado para a obtenção do etanol hidratado ou anidro é a extração utilizando dióxido de carbono supercrítico. Um fluido supercrítico é aquele que se encontra em condições de temperatura e pressão acima de seu ponto crítico (figura 2). Estes fluidos apresentam características entre gases e líquidos, com coeficientes de difusão intermediários, e em processos de extração eles podem apresentar altas produtividades. As vantagens de se utilizar o dióxido de carbono é que o mesmo é um solvente atóxico, não inflamável, de custo relativamente baixo, de fácil disponibilidade a altas concentrações, apolar, entre outras.



Figura 1: Ilustração da necessidade da sociedade moderna de se obter uma fonte de combustível verde e renovável.

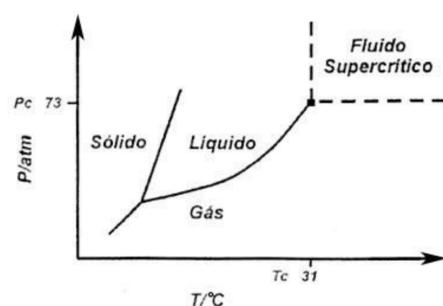


Figura 2: Diagrama de fases mostrando a região supercrítica para o dióxido de carbono.

OBJETIVOS

O objetivo deste trabalho foi o estudo do processo de produção de álcool anidro a partir de álcool hidratado utilizando o dióxido de carbono supercrítico como solvente. Amostras de etanol com diferentes quantidades de água foram processadas numa coluna e o extrato fora submetido à análise de Karl-Fischer para identificar o teor de água presente no mesmo.

MATERIAIS E MÉTODOS

Na execução dos experimentos, 500 mL de solução aquosa de etanol foram inseridos no interior da coluna de extração de 1,1 L (Autic) (figura 3). A temperatura fora mantida fixa com auxílio da camisa de aquecimento presente na parte externa da coluna em 35°C com o auxílio de um banho termostático (Nova Ética), enquanto a pressão era exercida pela bomba pneumática (Maximator) e regulada por válvulas micrométrica aquecida (Autic) em torno de 10 MPa. Nesta condição de temperatura e pressão o CO₂ é um fluido supercrítico. A vazão de CO₂ era regulada pela vazão de ar comprimido na bomba pneumática. A mistura solvente-soluto era descomprimida na válvula micrométrica e o extrato era coletado num erlenmeyer imerso num banho de gelo seco com etanol hidratado favorecendo a condensação do mesmo dentro do erlenmeyer (figura 4).

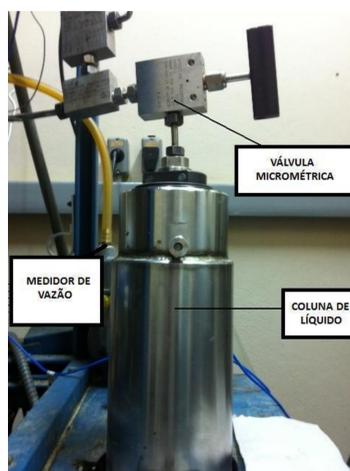


Figura 3: Retrato da coluna de líquido, válvula micrométrica e medidor de vazão utilizados no experimento.



Figura 4: Retrato do sistema de coleta do extrato, composto por um erlenmeyer imerso num banho de etanol e gelo seco.

RESULTADOS

Tabela 1: Resultados da extração com dióxido de carbono supercrítico partindo de misturas de etanol pouco concentradas.

	% água (m/m)	% etanol (m/m)
Amostra Inicial	87,31	12,69
Amostra final	88,31	11,69
Amostra 1	55,99	44,01
Amostra 2	30,55	69,45
Amostra 3	31,94	68,06
Amostra 4	33,06	66,94

Tabela 2: Resultados da extração com dióxido de carbono supercrítico partindo de misturas de etanol altamente concentradas.

	% água (m/m)	% etanol (m/m)
Amostra Inicial	6,85	93,15
Amostra final	9,49	90,51
Amostra 1	11,18	88,82
Amostra 2	9,96	90,04
Amostra 3	10,11	89,89

Segundo os resultados apresentados na tabela 1, há um grande enriquecimento de etanol no extrato partindo de uma mistura diluída, atingindo frações com concentrações acima de cinco vezes em relação a solução original, mostrando assim o grande potencial de utilização deste processo. A cinética realizada neste experimento mostra que inicialmente o fator de enriquecimento era menor com aumento logo na segunda fração e manteve-se praticamente constante, provavelmente devido à saturação de dióxido de carbono na mistura água-etanol. Pode-se também observar que houve apenas uma pequena redução na concentração de etanol na solução remanescente na coluna de extração, mostrando a necessidade de utilização de grandes quantidades de dióxido de carbono para recuperar quantidades consideráveis de etanol.

Porém, para misturas iniciais ricas em etanol, a tabela 2 mostra que não foi possível enriquecer mais a solução e ainda ocorreu um efeito contrário: aumentou-se o teor da água no extrato. Sugere-se que esse fenômeno ocorreu pelo fato de que o etanol tem alta solubilidade em dióxido de carbono supercrítico levando a formação de uma mistura com polaridade maior do que a do dióxido de carbono supercrítico, favorecendo um aumento considerável da solubilidade da água nesta mistura. Também pode-se apontar a condensação da água presente no ambiente dentro dos frascos contendo os extratos, pois esses se encontravam em temperaturas baixas.

Sugere-se que seja necessário operar com maiores quantidades de dióxido de carbono para evitar a formação de arranjos polares e otimizar o sistema de coleta para não haver perdas de etanol para o ambiente, nem condensação de água contaminando o extrato.

CONCLUSÕES

A partir dos resultados obtidos no experimento realizado em batelada pode-se concluir que a extração de etanol de uma mistura aquosa utilizando dióxido de carbônico como fluido supercrítico é um processo promissor por apresentar bons resultados e ser uma tecnologia ecológica, estando de acordo com as novas necessidades econômicas e ambientais atuais. Controlando os parâmetros operacionais da coluna foi possível partir de uma mistura contendo 12,69% (m/m) de etanol que resultaram em extratos com 69,45% (m/m) de etanol. Os melhores resultados foram encontrados partindo de misturas mais ricas em água. Misturas iniciais ricas em etanol, como é o caso do etanol anidro modificam muito as características do solvente, favorecendo a uma maior solubilidade da água.

AGRADECIMENTOS

Programa Institucional de Bolsas de Iniciação Científica – PIBIC
Planta Piloto do Instituto de Química/UNICAMP

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Perakis, C., Voutsas, E., Magoulas, K., Tassios, D. - Thermodynamic modeling of the vapor-liquid equilibrium of the water/ethanol/CO₂ system, *Fluid Phase Equilibria*, v. 243, p. 142-150, 2006.
- Ruiz-Rodríguez, A.; Fornari, T.; Hernández, E.J.; Señoras, F.J.; Reglero, G. Thermodynamic modeling of dealcoholization of beverages using supercritical CO₂: Application to wine samples, *Journal of Supercritical Fluids*, v. 52, p. 183-188, 2010.
- Sandler, S.I. - *Chemical, Biochemical, and Engineering Thermodynamics*, Wiley, 4th Edition, Hoboken, 2006.
- Schacht, C., Zetzl, C., Brunner, G. From plant materials to ethanol by means of supercritical fluid technology, *Journal of Supercritical Fluids*, v. 46, p. 299-321, 2008.
- Tochigi, K., Namae, T., Suga, T., Matsuda, H., Kurihara K., Ramos, M.C., McCabe, C. - Measurement and prediction of high-pressure vapor-liquid equilibria for binary mixtures of carbon dioxide, + n-octane, methanol, ethanol, and perfluorohexane, *The Journal of Supercritical Fluids*, v. 55, p. 682-689, 2010.