

Elevação da acidez do etanol durante a estocagem

Increase of the acidity of ethanol during storage

Valter Decio Dias Abdo, Copersucar S.A., Avenida das Nações Unidas, 14261, Ala A1, 12º e 13º andares, Chácara Santo Antonio, CEP 04794-000, São Paulo, SP, Brasil.vddabdo@copersucar.com.br
Danilo Tostes de Oliveira, D'Oliveira Consultoria Sucroalcooleira Ltda, Rua da Boa Morte, 1238, sala 9, Centro, CEP 13400-140, Piracicaba, SP, Brasil.

Submetido em 21/05/2024; Versão revisada em 30/07/2024; Aceito em 08/08/2024

Nos últimos anos tem-se detectado uma recorrência inconveniente da elevação da acidez do etanol durante o armazenamento, inclusive exigindo retrabalhos para manter o produto dentro dos limites regulamentares estabelecidos pela Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP).

Este trabalho resume a investigação conduzida nas safras 19/20, 20/21 e 21/22, considerando o levantamento de dados de 08 produtores de açúcar e etanol. Aspectos teóricos e práticos da destilação, cromatografia dos componentes do etanol, e interpretação dos mecanismos de reação foram avaliados.

Os resultados reforçam a importância do conhecimento das reações, seus respectivos equilíbrios, dependência do potencial hidrogeniônico (pH), das concentrações de substâncias que participam das rotas de oxidação, tais como o Acetal, Acetaldeído e Ácido Acético e o próprio Etanol. Também merece destaque a adequada degasagem, condições de limpeza dos equipamentos e tanques de armazenamento, bem como os benefícios de antioxidantes e polimentos por resinas de troca iônica.

Palavras-chave: Acidez, Etanol, Degasagem

In recent years there has been an inconvenient recurrence in the increase in the acidity of commercial ethanol during its storage, including rework by the production units to keep the product within the regulatory limits for commercialization of the product, as established by the National Agency of Petroleum, Natural Gas and Biofuels (ANP).

This paper summarizes the results of an investigation carried out in the 19/20, 20/21 and 21/22 harvests, considering the data provide by 08 producing sugar and ethanol. Theoretical and practical aspects of the distillation process, chromatographic analysis of the various components present in ethanol, and interpretation of the mechanism were evaluated throughout the study.

The results reinforce the importance of the knowledge of the concepts of chemical reactions occurring in the ethanolic medium, their respective equilibria, their dependent on the hydrogenic potential (pH), and the concentrations of substances that participate in the main oxidation steps, such as Acetal, Acetaldehyde and Acetic Acid and the Ethanol itself. It is also worth mentioning the importance of applying proper degassing, the cleaning conditions of the equipment and storage tanks, as well as the benefits of adding antioxidant agents and the option of ethanol polishing through ion exchange resins.

Keywords: Acidity, Ethanol, Degassing

INTRODUÇÃO

A elevação da acidez do etanol durante o seu armazenamento não é um fato novo, e tem sido detectada em diversas ocasiões, e em diversas unidades produtoras, seja no etanol anidro ou no etanol hidratado.

O fato em si é altamente indesejável pois incorpora um risco potencial para as unidades que podem ter em algum momento o etanol armazenado fora dos limites da especificação estabelecida pela ANP, impedindo a sua comercialização direta. (ZARPELON 2015). Esta ocorrência leva obrigatoriamente, por consequência, à necessidade de custos adicionais para correção da distorção.

Na Safra 19/20 foi realizada uma primeira abordagem do tema, envolvendo usinas com maior número de ocorrências de elevação da acidez do etanol após o armazenamento, procurando identificar possíveis correlações com período de safra, processo de desidratação, tempo de estocagem do etanol, etc. Todavia, a coleta de dados realizada não permitiu identificar nenhuma linha de tendência específica.

Uma segunda abordagem foi direcionada para o aprofundamento do conhecimento da qualidade do etanol durante a sua produção e do seu armazenamento através do uso de ferramentas de estatística multivariada aplicada aos dados químicos disponíveis. Em Química, esse tipo de análise é conhecido como Quimiometria e é definida como a aplicação de ferramentas estatísticas e matemáticas aos dados químicos.

Os métodos quimiométricos podem ser aplicados para planejamento e otimização de experimentos; para a extração e interpretação de dados químicos multivariados com o objetivo de reconhecimento de padrões, classificação, modelagem, processamento de imagens e outros.

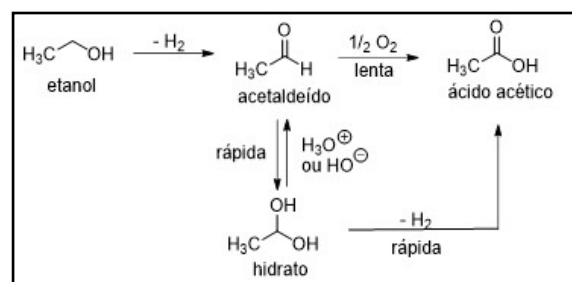
Os métodos de reconhecimento de padrões permitem identificar similaridades e diferenças nas propriedades das amostras e/ou variáveis e classificá-las de acordo com tais características. Existem vários métodos disponíveis para obter informações de um conjunto de dados, sendo divididos em dois segmentos: os de treinamento não-supervisionado e os de treinamento supervisionado (SABIN et al, 2004).

Os métodos de treinamento não-supervisionados não requerem nenhuma suposição inicial sobre a estrutura dos dados, o objetivo é encontrar agrupamentos naturais. A Análise por Componentes Principais (PCA, do inglês, “Principal Component Analysis”) é um dos métodos mais utilizados e difundidos para esse tipo de estudo (SABIN et al, 2004 e POMERANTSEV et al, 2020).

Os métodos de treinamento supervisionados são aqueles que necessitam de alguma suposição inicial sobre o sistema em estudo e são empregados para prever se uma amostra pertence a uma determinada classe previamente estabelecida, como por exemplo: SIMCA (do inglês, “Soft Independent Modeling of Class Analogy”) e a Análise Discriminante por Mínimos Quadrados Parciais (PLS-DA, do inglês, “Partial Least Squares Discriminant Analysis”) (POMERANTSEV et al, 2020). Assim, a análise dos dados e o emprego das ferramentas quimiométricas deve permitir identificar comportamentos relevantes com a acidez para determinadas variáveis onde a conversão das substâncias pode ser observada pela correlação entre as concentrações das diferentes espécies que coexistem em amostras de etanol.

Após a identificação dos componentes mais importantes ou relevantes quando ocorre o aumento da acidez, deve-se buscar possíveis inter-relações químicas entre os parâmetros identificados, dentro das rotas básicas da Química Orgânica, visando explicar as diversas conversões químicas associadas ao etanol, sob o ponto de vista reacional e mecanístico.

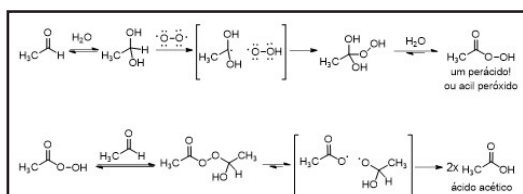
Por exemplo, a presença de ácido acético no meio alcoólico é certamente decorrente da oxidação do etanol na presença de oxigênio (MALLAT, 2004), e uma das diversas formas deste processo de oxidação é indicada no esquema representativo da Equação (1).



Equação (1) – Rota de oxidação do etanol a ácido acético

A presença de acetaldeído no meio seja oriundo da fermentação, seja pela conversão de oxidação parcial do etanol, irá certamente levar à formação de ácido acético (oxidação rápida) (BORGES, 2017;SON, 2001).

Já a oxidação do acetaldeído - independentemente de sua origem - ao ácido acético pode ser compreendido por um processo de oxidação direto, ou até mesmo envolvendo peróxidos (orgânicos ou inorgânicos), como ilustrado na Equação (2) (MOSTROU, 2019;BORADE2005)



Equação (2)– Rotas de conversão de acetaldeído a ácido Acético

MATERIAIS E MÉTODOS

A inter-relação e a dependência da acidez com os diferentes parâmetros físico-químicos presentes no etanol foi determinada através da aplicação de técnicas quimiométricas aplicando a Análise de Componentes Principais (PCA) em 17 parâmetros selecionados a partir dos dados recebidos do monitoramento da qualidade durante a estocagem do etanol em tanques. Esses parâmetros foram os seguintes: Teor Alcoólico (Alcool); Acidez (Acidez); Condutividade (Condu); Acetaldeído (Acetal); Metanol (Metano); Acetona (Aceton); Isopropanol (Isopro); n-propanol (npropa); Diacetil (Diacet); Acetato de Etila (AcetEt); 2-butanol (2butan); iso-butanol (Isobut); crotonaldeído (croton); n-Butanol (nButan); Acetal (Acetal); Isoamilico (Isoami) e Furfural (Furfur). O resultado permitiu preparar o mapa de correlação que diminui a dimensão da matriz de variáveis com impacto ou correlação com a acidez.

Conhecendo os parâmetros com maior correlação foram avaliados o comportamento dos condensadores presentes nos sistemas de destilação de unidades produtivas participantes do projeto. Foi investigado comparativamente a qualidade dos condensados coletados nos condensadores E, E1, E2, E3, R e R1 de 02 conjuntos de destilação de uma mesma usina, ambos operando com o mesmo vinho centrifugado. Também a adição

de agentes antioxidantes foi avaliada buscando-se identificar a eficiência da inibição do ganho de acidez ou atraso do início das reações que resultam em ganho de acidez no etanol estocado. Foi utilizado o BHT, t-Butil-Hidroxi-Tolueno (3,4,5), produto este de uso comum como agente antioxidante na indústria alimentícia. Foram realizados testes de bancada para determinar a concentração necessária do agente antioxidante para uma determinada acidez inicial e composição (acetaldeído/acetal) e realizados testes em amostras reais com 20 mg/L, 30 mg/L e 40 mg/L de BHT em etanol hidratado e anidro com acidez acima e abaixo de 20 mg/L. O emprego de agentes redutores foi avaliado através de testes com borohidreto de sódio (NaBH₄) em dosagens que variaram de 2 a 250 ppm. O objetivo desta etapa era identificar a capacidade de redução do acetaldeído e do ácido carboxílico (expresso como ácido acético) para a forma alcóolica (etanol).

Resinas de troca iônica foram testadas para correção da acidez em amostras de etanol hidratado e anidro com teor de acidez acima e abaixo de 20 mg/L e com teores elevados de acetaldeído. A performance foi avaliada na amostra logo após a passagem pela resina e também pela estabilidade em função do tempo, evitando a uma nova elevação da acidez, validada por prova em branco. Agentes neutralizantes como o Carbonato de Cálcio (CaCO₃) e Carbonato de Amônio ((NH₄)₂CO₃) foram testados como estabilizadores, neutralizando as moléculas de ácido acético formadas ao longo do armazenamento do etanol. Dosagens de 100 a 250 ppm de Carbonato de Cálcio e de 50 ppm de Carbonato de Amônio foram testados em amostras com teor de acidez acima de 20 ppm e as performances foram avaliadas através da neutralização da acidez e da manutenção da condutividade abaixo de 300 mS/m, respeitando o limite estabelecido para a condutividade em etanol anidro ou hidratado combustível.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Uma primeira maneira de avaliar a inter-relação entre os parâmetros monitorados (chamados de variáveis) é calcular a correlação e apresentá-las através de um mapa de correlação ou mapa de calor, como mostrado na Figura 1.

Na Figura 1 o mapa calor calcula as Correlações de Pearson entre das variáveis presentes no estudo. Quanto maior a correlação positiva entre as variáveis, maior é a proximidade do coeficiente de correlação com valores positivos do gráfico (indicados na cor vermelha). Por outro lado, quanto maior a correção negativa entre as variáveis, maior a proximidade dos coeficientes de correlação com valores negativos do gráfico (indicados na cor azul). A ausência de correlação é indicada na cor branca.

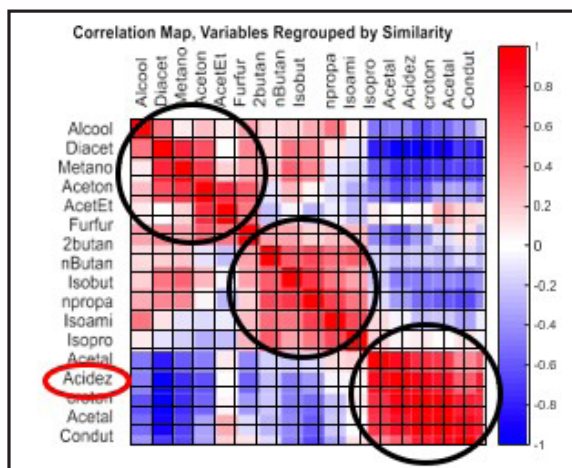


Figura 1 - Mapa de correlação entre os parâmetros monitorados

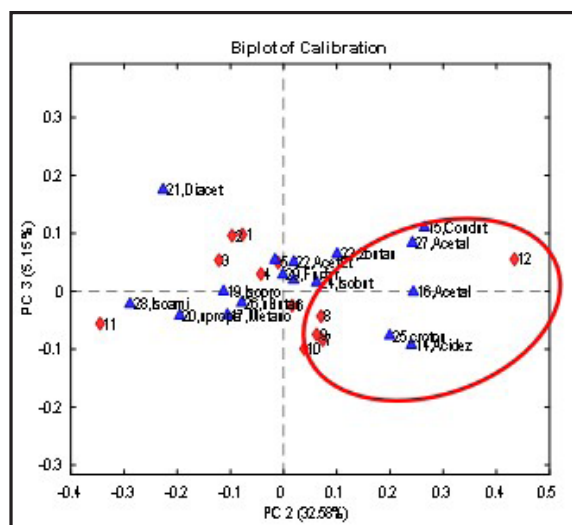


Figura 2 - Gráfico biplot (escores e pesos) PC2xPC3.

As elevadas correlações com o aumento da acidez foram confirmadas nas avaliações de pesos e escores das Análises de Componentes Principais (PCA), Figura 2.

Os parâmetros monitorados que apresentaram forte correlação estatística com o aumento da acidez foram, principalmente, acetaldeído, acetal, crotonaldeído, condutividade e em menor extensão o n-butanol.

Comportamento dos Condensadores

A condução da investigação na Safra 20/21, teve como foco inicial a comparação da qualidade dos condensados coletados nos condensadores E, E1, E2, E3, R e R1 de 02 conjuntos de destilação de uma mesma usina, ambos operando com o mesmo vinho centrifugado. A Tabela 1 mostra uma diferença significativa na Acidez e no teor de Acetaldeído dos Condensadores R1 dos Conjunto de Destilação 1 e 2, indicada na Tabela 1.

Tabela 1 - Parâmetros de qualidade nos condensadores R1				
R1 - conjunto de destilação 1				
Usina A	pH do etanol	Acidez (mg/L)	Condu. (µS/m)	Acetaldeído (mg/L)
Amostra original	4,9	37	74	6
R1 - conjunto de destilação 2				
Usina A	pH do etanol	Acidez (mg/L)	Condu. (µS/m)	Acetaldeído (mg/L)
Amostra original	4,4	1.049	80	113

Parâmetros de qualidade nos condensadores R1

Situações semelhantes foram encontradas para alguns dos diversos parâmetros analisados da Usina B (Condutividade, Acetato de Etila e Acetal), tanto para os condensadores R1 quanto para os condensadores E3, conforme indicados na Tabela 2.

Tabela 2 - Parâmetros de qualidade nos condensadores E3 e R1				
E3 - conjunto de destilação 1				
Amostras	pH do etanol	Acidez (mg/L)	Condu. (µS/m)	Acetaldeído (mg/L)
Amostra original	6,4	15	224	-
E3 - conjunto de destilação 2				
Amostras	pH do etanol	Acidez (mg/L)	Condu. (µS/m)	Acetaldeído (mg/L)
Amostra original	1,7	515	1.831	1.864
R1 - conjunto de destilação 1				
Amostras	pH do etanol	Acetaldeído (mg/L)	Acet. de Etila (µS/m)	Acetal (mg/L)
Amostra original	5,1	3.029	12.670	1.171
R1 - conjunto de destilação 2				
Amostras	pH do etanol	Acetaldeído (mg/L)	Acet. de Etila (µS/m)	Acetal (mg/L)
Amostra original	2,7	2.949	1.489	17.797

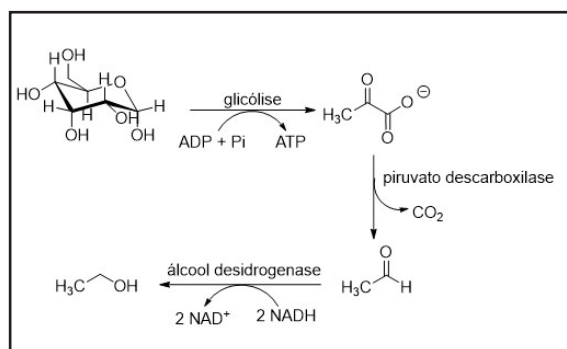
Parâmetros de qualidade nos condensadores E3 e R1

Estas constatações merecem, no mínimo, uma análise mais detalhada da operação dos conjuntos de destilação existentes (1, 2), e a implantação de um monitoramento rotineiro da qualidade destes condensados e da qualidade do etanol produzido individualmente em cada conjunto (ZARPELON, 2020).

Como citado acima, pelo fato dos Conjuntos de Destilação estarem operando com o mesmo vinho centrifugado, os diferentes valores encontrados caracterizam um comportamento associado diretamente com as condições operacionais de cada conjunto (condições de vapor, condições de degasagem dos condensadores, produção de cada aparelho, temperaturas de operação, etc.), o que requer uma investigação específica (ZARPELON, 2020).

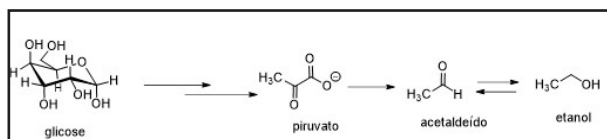
Adição de agentes antioxidantes

As reações de conversão que ocorrem no processo fermentativo, Equação (3), envolvem a presença de enzimas, como a piruvato descarboxilase, que promove a conversão de piruvato em acetaldeído e por sua vez a álcool desidrogenase que potencializa a conversão de acetaldeído em etanol (MALLAT, 2004).



Equação (3) – Rota de conversão de glicose em etanol

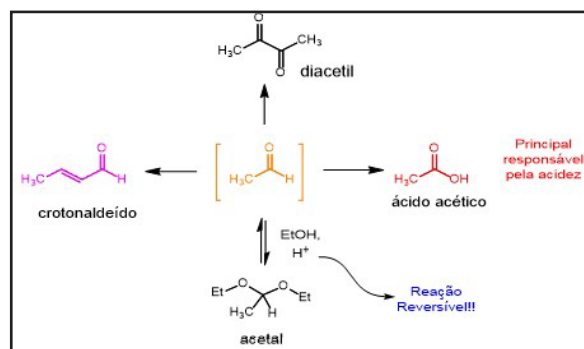
De uma forma simplificada esta rota de formação descrita acima está resumida na Equação (4), trazendo aqui um alerta da importância de trabalhar na fermentação na busca de condições que possibilitem a maior conversão possível do acetaldeído em etanol.



Equação (4)- Esquema simplificado da transformação da glicose em etanol.

O acetaldeído, uma vez presente, e sendo uma molécula facilmente oxidada, participa nas diversas reações químicas possíveis ilustradas de forma condensada e didática na Equação (5). A rota de conversão de acetaldeído em ácido Acético é bem co-

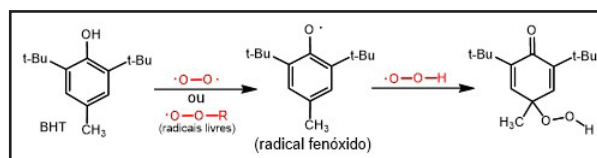
nhecida da literatura (ZARPELON, 2015 e 2020), tendo sido explorada neste trabalho algumas das alternativas de minimizar a sua ocorrência.



Equação (5)– Conversões químicas possíveis a partir do acetaldeído

Com isto em mente, foi investigado o efeito de um agente antioxidante no meio, que atuaria como agente sequestrador de oxigênio, o que poderia vir a impedir ou minimizar a ocorrência de reações químicas de oxidação citadas na Figura 3.

O composto escolhido foi o BHT, t-Butil-Hidroxi-Tolueno (3,4,5) produto este de uso comum como agente antioxidante na indústria alimentícia, (RAMALHO, 2006; ROQUE e OLIVEIRA, 2021), Equação (SICCIERI, 2006).



Equação (6) – Princípio de ação do BHT como agente antioxidante

Para esta investigação 02 amostras de etanol hidratado (EHC), com acidez próxima e acima de 20 mg/L, receberam a dosagem de 30 mg/L de BHT e permaneceram armazenadas no Laboratório em frascos de polietileno âmbar, por um período de 90 dias. Quinzenalmente, subamostras ou alíquotas eram retiradas destes frascos e submetidas à uma análise completa dos parâmetros físico-químicos e cromatográficos.

A Figura 3 ilustra uma estabilização na elevação da acidez com a aplicação do BHT, mesmo após 75 dias de estocagem, sinalizando assim ser esta uma possível alternativa preventiva a ser utilizada durante o armazenamento do etanol.

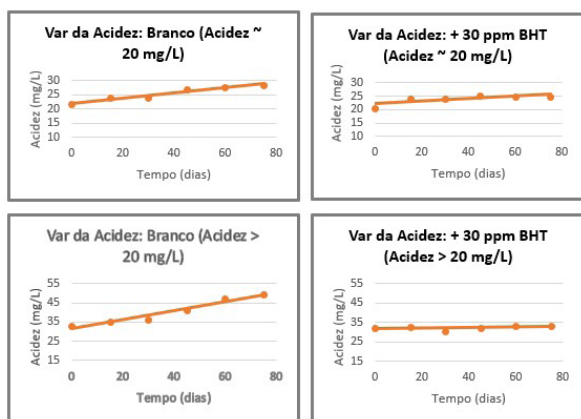


Figura 3 – Estabilização na elevação da Acidez do etanol com o uso de BHT

Este mesmo experimento foi repetido na Safra 21/22 em algumas usinas, com a adição de BHT, em etanol anidro (EAC) nas dosagens de 20 e 40 mg/L. Os testes realizados nas usinas foram inconclusivos, provavelmente devido à boa qualidade do etanol inicial. Por exemplo, no monitoramento realizado pela Usina C, neste período (Figura 4), foi observado que a acidez atingia 32,8 mg/L a partir do 45º dia e mantinha esta permanência entre 28,3 e 28,6 mg/L até o fim dos 90 dias.

Em contrapartida, as duas amostras com adição de BHT, retardaram o aumento da acidez e terminaram o período de monitoramento com 23,6 e 22,9 mg/L para as amostras tratadas, respectivamente, com 20 e 40 ppm de BHT.

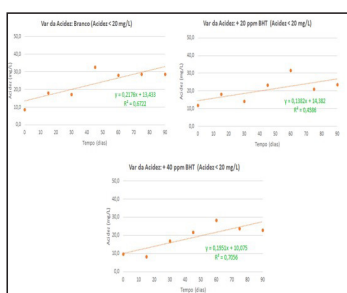


Figura 4- Comparativo entre amostras branco, e com 20 e 40 ppm de BHT.

Uma vez que o BHT sempre vai reagir com o oxigênio presente na amostra, e tendo sido constatado que o aumento da acidez em tanques com etanol com baixos níveis iniciais de acidez, somente acontece após algumas semanas de armazenamento, a escolha do momento para sua adição pode influenciar no resultado final.

Isto é, considerando o lento aumento da acidez nas primeiras semanas, a adição do BHT na primeira semana poderia ser pouco efetiva, e

possivelmente uma atuação preventiva mais eficiente seria realizar a adição a partir do momento em que fosse observado um aumento mais acentuado da acidez ou da concentração do acetaldeído (disparador de uma ação). Como exemplo,

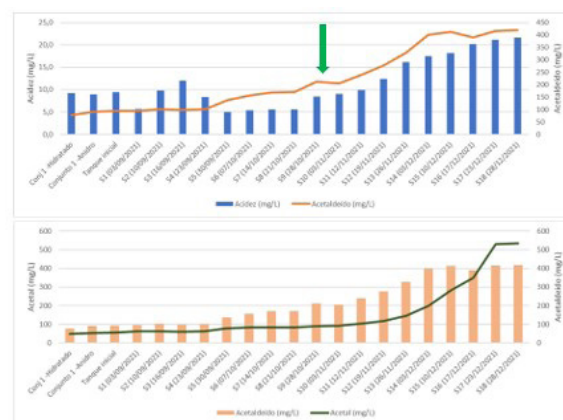


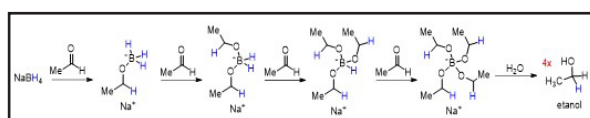
Figura 5 – Sugestão para adição do BHT (disparador de uma ação).

considerando os dados da Usina C, uma sugestão seria adicioná-lo na oitava semana de armazenamento (Figura 5)

Adição de agentes redutores

Foi também avaliada a ação de agentes redutores que poderiam atuar preventivamente sobre os componentes orgânicos presentes no meio (prioritariamente o acetaldeído), impedindo assim a ocorrência de reações químicas indesejáveis após o armazenamento.

O agente químico utilizado foi o borohidreto de sódio (NaBH_4), em dosagens que variaram de



Equação (7) – Reações químicas possíveis de redução do acetaldeído a etanol

2 a 250 ppm (SICCIERI, 2006), objetivando a sua ação direta sobre o acetaldeído, levando à formação de etanol e não de ácido acético, Equação(7).

Os resultados levaram à indicação de que o agente é eficaz na eliminação do acetaldeído, com total conversão a etanol, porém uma eventual adição do borohidreto diretamente no etanol estocado é incorreta, e quando necessário a aplicação deveria ocorrer na coluna B, ainda na fase de produção do etanol hidratado. É importante lembrar que a coluna B citada acima refere-se ao equipamento de destilação instalado nas usinas

que objetiva a produção do etanol hidratado pela evaporação dos vapores do flegma – produzido na etapa anterior (Coluna A). O resultado dessa etapa (Coluna B) é a produção do etanol hidratado que pode seguir para os tanques de armazenamento ou ser desidratado para originar o etanol anidro (ZARPELON, 2020).

Acrescenta-se ainda que a melhor recomendação é a de se utilizar uma solução alcalina de borohidreto, com 40% de soda cáustica, o que contribui para evitar uma elevação indesejada da condutividade do etanol produzido.

Utilização de resinas de troca iônica como unidades de polimento.

A utilização de resinas de troca iônica para correção dos problemas de uma acidez elevada do etanol tem sido uma prática adotada pelas usinas, quando necessário.

O objetivo desta investigação visava apenas conhecer melhor este comportamento das resinas como unidades de polimento.

O monitoramento considerou a realização de

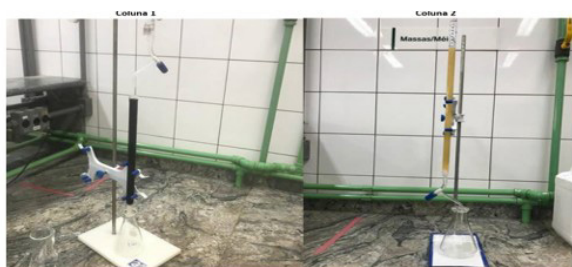


Figura 6 – Testes de bancada com resinas de troca iônica

testes em escala de laboratório utilizando uma instalação piloto desenvolvida para esta investigação, ilustrada na Figura 06.

- Amostras de EHC e EAC foram coletadas em tanques distintos de etanol da Usina e passadas pelas resinas, na temperatura ambiente.

- Respeitando o cálculo de BV/h (Bed Volume), 04 litros de cada etanol foi passado pelas resinas em um tempo de operação de 6,0 horas. As colunas utilizadas tinham 32 cm de altura, totalizando 35 mL de leito de cada uma.

- Cada amostra de 4,0 litros de etanol (EHC e EAC) passava de forma contínua, inicialmente pela coluna catiônica e posteriormente pela coluna aniônica. Em ambos os testes foram utilizadas

resinas novas, sem regeneração.

- As resinas utilizadas foram respectivamente (6):

- Purolite: SGC650H (sulfonic acid, H+) = cátion exchanger

- Purolite: SGA550MBOH (quaternary ammonium salt OH-) = anion exchanger

- O resultado do teste, corroborando o esperado, mostrou na comparação com a prova em branco, uma significativa queda inicial na acidez e uma excelente estabilidade das amostras armazenadas por um período de 90 dias, tanto para

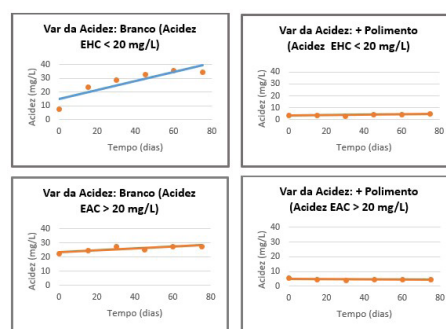


Figura 7 – Efeito do polimento na redução da Acidez

EHC quanto para EAC, e com o mesmo comportamento nas amostras com teor de acidez menor e maior que 20 mg/L, Figura07.

Uma segunda observação foi a significativa estabilidade dos teores de acetaldeído e acetal após o polimento quando comparados com a amostra original.

Este mesmo procedimento foi repetido na safra 21/22 em outras usinas, e a Usina D realizou o polimento do etanol anidro e hidratado, sendo que em ambas as amostras a acidez inicial estava abaixo de 10 mg/L, e em relação ao acetaldeído, o etanol anidro iniciou com 54 mg/L, e o hidratado com 62 mg/L.

Nos dois casos, a passagem pela resina de troca iônica forneceu etanol com acidez abaixo de 8 mg/L e acetaldeído abaixo de 5mg/L. Estes valo-

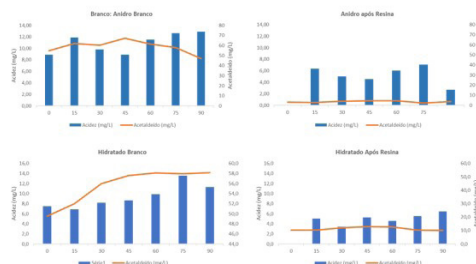
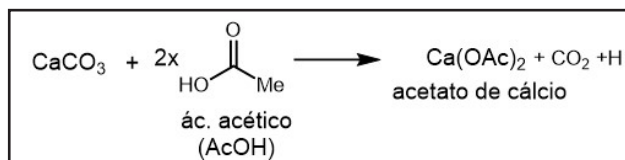


Figura 8 - Avaliação do efeito do polimento em etanol anidro e hidratado.

res sofreram pouca variação ao longo de 90 dias, indicando a elevada eficiência deste procedimento, Figura 08.

Adição de agentes neutralizantes

Foi também avaliada a atuação do Carbonato de Cálcio e Carbonato de Amônio que atuam



Equação8 - Esquema de neutralização da acidez com Carbonato de Cálcio

como agentes estabilizadores, neutralizando as moléculas de ácido acético formadas ao longo do armazenamento do etanol, Equação08.

Todavia a dosagem praticada de adição de 100 ppm de carbonato de cálcio em uma amo-

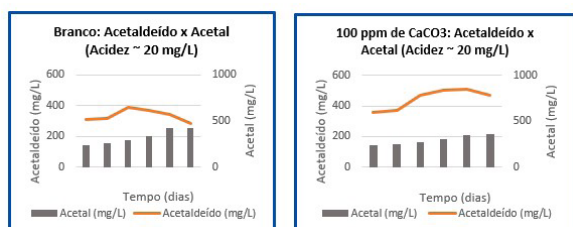


Figura 9 – Resultados da neutralização com Carbonato de Cálcio.

tra de etanol com cerca de 20 ppm de acidez não foi suficiente para neutralizar o ácido acético, Figura 09.

A adição de CaCO_3 em dosagens mais elevadas (250 ppm) levou à formação de precipitados colocando o etanol fora da especificação da ANP para o parâmetro Aspecto = Límpido.

A alternativa do uso de Carbonato de Amônio mesmo na dosagem de 50 ppm elevou a condutividade a níveis acima de $300 \mu\text{S}/\text{m}$, e por estas razões ambas as alternativas foram consideradas inadequadas para os agentes químicos citados.

Conclusão:

As constatações verificadas no item Comportamento dos Condensadores mostram claramente a pouca atenção que é dada aos aspectos operacionais dos conjuntos de destilação: conjuntos de destilação idênticos, operando com o mesmo vinho e produzindo um álcool de segunda com qualidade extremamente diferente entre si.

Os resultados obtidos durante a condução do projeto mostraram de maneira muito clara o forte im-

pacto na acidez pela oxidação de Acetaldeído a Ácido Acético. O efeito fica bem mais acentuado quanto mais elevado é o teor de Acetaldeído presente no etanol.

O monitoramento regular deste componente, como por exemplo, sua determinação no vinho centrifugado, permitiria identificar a qualidade da fermentação quanto à maior conversão possível de Acetaldeído a Etanol (SICCIERI e MARQUINI, 2006).

O uso de cepas mais ativas, menores índices de floculação, saúde da fermentação, controle da temperatura, etc., podem ser estratégias viáveis na diminuição da concentração residual do Acetaldeído

No estágio de destilação, um maior rigor na eficiência da degasagem é fundamental para máxima eliminação de Acetaldeído presente.

Todavia, os resultados obtidos não permitiram identificar com boa exatidão qual seria o teor máximo de Acetaldeído no etanol a partir do qual seria disparado um alerta de preocupação para uma potencial elevação da acidez no armazenamento. Os resultados apenas sinalizaram que a elevação da acidez foi muito lenta nas amostras com teores de Acetaldeído muito baixos, da ordem de 20 mg/L.

Um ponto adicional identificado é garantir que os conjuntos de destilação/condensadores estejam livres de incrustação, que poderiam atu-



Figura 10 – Incrustação em condensadores da destilaria.

ar na elevação da acidez através da oxidação de resíduos de aldeídos em seus respectivos ácidos, Figura 10.

No armazenamento do etanol, os tanques ainda podem conter sujidades, ricas em óxidos de ferro e outros metais capazes de catalisar e acelerar a oxidação do etanol em acetaldeído, que pode ser posteriormente convertido no ácido acético, a principal fonte de acidez. Assim, uma remoção periódica da sujidade dos



Figura 11 – Sujidade no interior do tanque de etanol.

tanques, Figura 11, deve contribuir para minimizar a elevação da acidez no armazenamento.

Ao longo do trabalho ocorreram uma série de depoimentos e observações das Usinas envolvidas no projeto, e alguns deles estão aqui registrados:

- A elevação da acidez foi mais acentuada em tanques com menor volume de etanol em seu interior do que em tanques cheios

- Como era de se esperar um etanol de melhor qualidade é mais estável, como o caso do Etanol Industrial Exportação (conhecido como especificação Coreia - baixo teor de acetaldeído), e em nenhum momento foi detectada elevação de acidez neste produto

- Quando ainda se tem pequeno volume de etanol residual no tanque com elevada acidez e se realiza o remonte, observou-se que mesmo adicionando um volume 5 - 6 vezes maior de álcool de baixa acidez, não foi suficiente para estabilizar a elevação da acidez. Quando ocorreu o inverso não se detectou elevação acentuada da acidez.

- Quando o nível de contaminação na fermentação chega a 10^8 células/ml tem acontecido desta condição ser suficiente para colocar o etanol com a acidez fora da especificação

- Sempre que o etanol do evaporador de etanol da Peneira Molecular atingir um pH muito baixo, chegando a pH 1,5, é altamente recomendável a realização de uma sangria periódica deste etanol (3% - 5%), com retorno para a dorna volante, para melhorar a qualidade do etanol anidro produzido (EAC).

Os autores esperam que o trabalho aqui apresentado possa vir a contribuir na direção de um melhor entendimento das rotas, causas e ações práticas para minimizar as ocorrências de elevação da acidez do etanol no armazenamento.

AGRADECIMENTOS

Os autores gostariam de agradecer à significativa colaboração dos técnicos dos diversos Grupos Econômicos (BP Bunge, Cocal, Melhoramentos, Raizen, São Martinho, Tereos, Viterro e Zilor) que participaram do árduo levantamento dos dados, em escala de laboratório e industrial, além do envolvimento nas discussões técnicas conduzidas durante a condução deste trabalho.

Um especial agradecimento ao time do Departamento de Química da Unicamp, Prof. Dr. Carlos Roque Duarte Correia, Prof. Dr. Caio C. Oliveira e Prof. Dr. Ronei Poppi (em memória) pela inestimável contribuição na interpretação dos dados recebidos das usinas.

REFERÊNCIAS

BORADE, R.; BRUEMMER, O.; GURAN, A.; HAGEMeyer, A.; TURNER, H.; WANG, X.; WEINBERG, H. Selective Oxidation of Alcohols by Redox Molecular Sieves, *Chemical Engineering Communications*, v. 192, n. 12, 1621-1635, 2005.

BORGES, E. P.; LOPES, M. L. Aumento da Acidez do etanol nos tanques de estocagem, *Workshop Fermentec*, 2017, Ribeirão Preto.

MALLAT, T.; BAIKER, A. Oxidation of Alcohols with Molecular Oxygen on Solid Catalysts, *Chem. Rev.* v. 104, 3037-3058, 2004.

MOSTROU, S.; NAGL, A.; RANOCCHIARI, M.; FOTTINGERB, K.; BOKHOVEN, J. A. The catalytic and radical mechanism for ethanol oxidation to acetic acid, *Chem. Commun.*, v. 55, 11833, 2019.

POMERANTSEV A. L., RODIONOVA, O. Y. E. Soft Independent Modeling by Class Analogy. In: *Comprehensive Chemometrics*. Elsevier; p. 605-23, 2020.

RAMALHO, V. C. R.; Jorge, N. Antioxidantes utilizados em óleos, gorduras e alimentos gordurosos, *Química Nova*, São Paulo, v. 29, n.4, 755-760, 2006.

ROQUE, C.; Oliveira, C. C. Agentes Preventivos /Corretivos: Antioxidantes | Redutores | Neutralizantes | Polimento - Campinas, Instituto de Química/Unicamp 2021.

SABIN J. G., FERRÃO M. F., FURTADO J. C. Análise multivariada aplicada na identificação de fármacos antidepressivos. Parte II: Análise por componentes principais (PCA) e o método de classificação SIMCA. *Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas*;40(3):387-96,2004.

SICCIERI, W. F.; MARQUINI, M. F. Produção de álcool hidratado especial. JW - BSEng - Engenharia de Processos Industriais e Comércio Ltda, 2006.

SON, Y. C.; MAKWANA, V. D. HOWELL, A. R.; SUIB, S. L. Efficient, Catalytic, Aerobic Oxidation of Alcohols with Octahedral Molecular Sieves, *Angew. Chem. Int. Ed.* v. 40, n. 22, 4280-4283, 2001.

ZARPELON, F. A Qualidade do Álcool como Consequência de Anomalias na Destilação, *STAB*, Piracicaba, v. 33, n. 4, 2015.

ZARPELON, F. Destilação do Etanol - Importância dos Condensadores, 1ª Edição, Piracicaba, STAB, p. 280-281, 2020.