

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**REMOÇÃO DE ETANOL POR *STRIPPING* EMPREGANDO DIÓXIDO
DE CARBONO**

CAMILA RAMOS DA SILVA PINTO

SÃO CARLOS – SP
2014

**REMOÇÃO DE ETANOL POR *STRIPPING* EMPREGANDO DIÓXIDO
DE CARBONO**

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**REMOÇÃO DE ETANOL POR *STRIPPING* EMPREGANDO DIÓXIDO
DE CARBONO**

Camila Ramos da Silva Pinto

Tese de doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de São Carlos como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor em Engenharia Química, área de concentração em Pesquisa e Desenvolvimento de Processos Químicos.

Orientador: Prof. Dr. Antonio José Gonçalves Cruz

Co-orientador: Prof. Dr. Alberto Colli Badino Júnior

SÃO CARLOS – SP
2014

**Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da
Biblioteca Comunitária/UFSCar**

S586re

Silva-Pinto, Camila Ramos da.

Remoção de etanol por *stripping* empregando dióxido de carbono / Camila Ramos da Silva Pinto. -- São Carlos : UFSCar, 2015.

175 f.


Tese (Doutorado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2014.

1. Processos químicos. 2. Arraste de etanol por gás. 3. Controle da concentração de etanol no vinho. 4. Redução da temperatura do processo fermentativo. I. Título.

CDD: 660.284 (20^a)

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA DEFESA DE TESE DE CAMILA RAMOS DA SILVA PINTO APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS, EM 15 DE DEZEMBRO DE 2014.

BANCA EXAMINADORA:




Antonio José Gonçalves da Cruz
(Orientador), UFSCar



Charles Dayan Farias de Jesus
CTBE



Marcel Otavio Cerri
UNESP



Maria Lucia Gonsales da Costa Araújo
UNESP



Rosineide Gomes da Silva Cruz
UFSCar

"A teoria sem evidência é vazia,
a evidência sem teoria é cega."
(Immanuel Kant)

**Dedico este trabalho a Deus,
aos meus pais, Valderesse e Joaquim,
ao meu irmão Cássio, aos meus mestres,
aos meus amigos e a todos que me
apoiaram nesta caminhada...**

AGRADECIMENTOS

Primeiramente quero agradecer a **Deus** por iluminar sempre meu caminho e me dar forças.

Ao **Prof. Dr. Alberto Colli Badino Júnior** e ao **Prof. Dr. Antonio José Gonçalves Cruz** pela orientação, ensinamentos, dedicação, amizade, conselhos e apoio no desenvolvimento deste trabalho.

Ao **Dr. José Luís Zanette, Alonso Constante Escobar** (Tino), **Adílson Luís Giacomelli** e **Fernando Azarito** por todo incentivo, amizade, ajuda com seus conhecimentos e apoio necessários para a realização deste trabalho.

Aos meus amados pais, **Valderesse e Joaquim**, e irmão, **Cássio**, que sempre estiveram presentes em minha vida me incentivando, apoiando e dedicando muito amor e carinho.

A todos os funcionários da usina que contribuíram, direta ou indiretamente, para a realização deste trabalho, em especial aos colegas **Alison Pereira, Milena Bicudo Tognete, Paulo Donegá, Pedro Ranzani, Osmair Otoni, Paulo dos Santos, Aparecido Brandão, Valdemir Forato, Jorge Quintino, Dário Furini, Roberta Gambarini, Renata Zecchi, Joyce Geraldini, Juciane Braz, Sandra Belarmino** e **Gisele Michelan** por todo apoio nos experimentos, conselhos, conhecimentos e amizade. Muito obrigada a todos.

Aos amigos do laboratório da UFSCar, **Mateus e Jorge**, ao técnico de laboratório **Amadeus** e ao técnico mecânico **Oscar** pela ajuda cedida, conselhos, conhecimentos e amizade.

Aos amigos **Patrícia Nagliate, Edilene Deise da Silva, Marli Lanson, Fernanda Ferrari, Fábio Pinto, Lucas Meili, Eduardo Tanabe, Daniel Rosim, Ricardo Hermes** e **Fabiano Pimenta** pelos momentos de descontração, conselhos, apoio e amizade.

A todos que contribuíram não somente no aspecto profissional, mas também, pessoal através da amizade e companheirismo.

RESUMO

Na fermentação alcoólica, o fenômeno da inibição pelo produto limita a concentração de etanol no vinho ao redor de 10 °GL, o que resulta em grande volume de vinhaça (ca. 12 L_{vinhaça}/L_{etanol}) e alto consumo de vapor na etapa de destilação (ca. 2,5 kg_{vapor}/L_{etanol}). Tecnologias para remover etanol do vinho vêm sendo estudadas. Exemplo é a operação de arraste de etanol por um gás, conhecida como *stripping*, que além da remoção de etanol, provoca também a redução da temperatura do meio reacional devido à sua vaporização. Neste contexto, a operação de *stripping* poderia ser utilizada tanto no controle da concentração de etanol e na redução da temperatura do meio fermentativo, como poderia ser utilizada após a fermentação para a extração de etanol do vinho, sendo uma alternativa à destilação, reduzindo o consumo de vapor da planta. Neste trabalho avaliou-se a operação de *stripping*, em escala piloto, utilizando CO₂ (gerado no próprio processo industrial). Um planejamento fatorial foi utilizado para avaliar a influência das variáveis independentes, temperatura inicial do vinho (T₀) e vazão específica de CO₂ (Φ_{CO2}), nos parâmetros de desempenho: Fator de Arraste (F_A), Fator de Concentração (F_C) e Fator de Redução de Temperatura (F_T). Além disso, desenvolveu-se um modelo para prever as variações da massa de etanol (m_{ET}) e da temperatura (T) do sistema durante a operação de *stripping*. Avaliou-se, também, o desempenho de um sistema de recuperação de etanol e de uma fermentação extrativa. Os resultados mostraram que o F_A e o F_T foram positivamente influenciados por T₀, pois o aumento da temperatura gera maior vaporização, o que contribui para maior arraste de etanol e maior retirada de energia do meio. O F_A foi também influenciado positivamente pela Φ_{CO2}, pois promove maior transferência de massa e área de contato entre as bolhas e o vinho. A Φ_{CO2} influenciou positivamente o F_T, porém, apenas para as menores Φ_{CO2}. Supõe-se que, para as maiores Φ_{CO2}, as bolhas não atingiram o equilíbrio devido ao menor tempo de residência das bolhas no vinho, retirando menor quantidade de energia do meio. O F_C foi influenciado negativamente por T₀, pois ocorre o arraste de uma maior quantidade de água juntamente com o etanol. A partir dos resultados da simulação observou-se que, para as menores Φ_{CO2}, os resultados previstos pelo modelo proposto ficaram próximos aos experimentais, com desvios máximos de 10%, concluindo-se que o modelo foi válido, ou seja, atingiu o equilíbrio e o efeito da sublação foi desprezível. Porém, para as maiores Φ_{CO2}, os desvios foram maiores (20%), concluindo-se que o sistema não atingiu o equilíbrio e o efeito da sublação foi significativo. O sistema de recuperação de etanol da corrente de CO₂ mostrou eficiência de 66,88 e 40,93%, para os ensaios a 33° e 65 °C, respectivamente, apresentando, portanto, um baixo desempenho. Notou-se que na fermentação extrativa houve a remoção de etanol do meio, reduzindo a inibição pelo produto e aumentando a velocidade de consumo de substrato. A passagem do CO₂ pelo meio fermentativo (Φ_{CO2} de 1 vvm) contribuiu para redução da temperatura do meio em 41%. Além disso, houve o decréscimo dos valores das vazões volumétricas da água de resfriamento, em torno de 34%, nas fermentações extrativas quando comparadas com as convencionais, indicando uma potencial economia de 34% em insumos nas torres de resfriamento e, também, economia de energia no bombeamento desta água.

Palavras-Chave: *Stripping*. Arraste de etanol por gás. Controle da concentração de etanol no vinho. Redução da temperatura do processo fermentativo.

ABSTRACT

In the ethanol fermentation processes, the product inhibition phenomenon limits the ethanol concentration in the fermented wine around $10\% \text{ v}\cdot\text{v}^{-1}$. As consequence, large volumes of vinasse (around $12 \text{ L}_{\text{vinasse}}/\text{L}_{\text{ethanol}}$) and high energy consumption in the distillation process (around $2.5 \text{ kg}_{\text{vapor}}/\text{L}_{\text{ethanol}}$) take place. Alternative technologies designed to remove ethanol from the fermentation broth have been studied in the literature. One example is the stripping operation. In this process, ethanol is removed from the liquid phase by an inert gas. Besides to the ethanol removal a medium temperature decrease is expected due to ethanol and water vaporization. In this context, the stripping operation could be used to control of ethanol concentration and cooling of the fermentation broth. Furthermore, this process could be used after the fermentation step to promote the ethanol separation as an alternative to distillation, reducing the process energy consumption. In this study the stripping operation using CO_2 (generated during the fermentation) was analyzed in a pilot plant. A factorial design was applied to evaluate the influence of the initial temperature of the solution (T_0) and the carrier gas specific flow rate (Φ_{CO_2}) on the following stripping performance parameters: entrainment factor (F_A), concentration factor (F_C), and temperature reduction factor (F_T). Furthermore, a mathematical model to describe the ethanol mass (m_{ET}) and the temperature (T) throughout the stripping operation was proposed. The performance of both the ethanol recovery system and the extractive fermentation were evaluated. The results showed that F_A and F_T were positively affected by T_0 , because increasing temperature leads to greater vaporization due to the greater ethanol entrainment and the higher energy extraction of liquid phase. The F_A was also positively influenced by Φ_{CO_2} , because it promotes greater mass transfer rate and contact area between the bubbles and the liquid phase. The Φ_{CO_2} influenced the F_T positively, but only for smaller Φ_{CO_2} . Suppose that, for larger Φ_{CO_2} , the equilibrium was not reached due the lower residence time of the bubbles in the wine, by removing smaller amount of energy of the liquid phase. The F_C was negatively influenced by T_0 , because of the entrainment of a larger amount of water together with the ethanol has occurred. From the simulated results it was observed that, for smaller Φ_{CO_2} , the expected results for the proposed model were close to the experimental, with maximum errors of 10%, concluding that the model is valid, i.e., the equilibrium was reached and the effect of mechanical entrainment was negligible. However, for larger Φ_{CO_2} , the errors were higher (20%), concluding that the system has not reached the equilibrium and the effect of mechanical entrainment was significant. The ethanol recovery system of the CO_2 stream presented 66.88 and 40.93% efficiency for the assays carried out at 33 and 65°C, respectively, therefore with a low performance. In the extractive fermentation process it was observed that the removal of the ethanol from the medium reduced the product inhibition and increased the substrate consumption rate. The CO_2 flow through the fermentation broth (Φ_{CO_2} of 1.0 vvm) contributed to the temperature reduction in 41%. Furthermore, there was a decrease in the values of the volumetric flow rates of the cooling water, around 34%, in extractive fermentation when compared to conventional fermentation. A potential savings of the 34% on inputs in the cooling towers was estimated, besides to save energy in water pumping.

Keywords: Stripping. Ethanol entrainment by gas. Control of ethanol concentration in the wine. Cooling the fermentation process.

SUMÁRIO

	Página
RESUMO.....	i
ABSTRACT.....	ii
SUMÁRIO.....	iii
LISTA DE FIGURAS.....	viii
LISTA DE TABELAS.....	xvi
NOMENCLATURA.....	xxi
1. INTRODUÇÃO.....	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	3
2.1. PRODUÇÃO DE ETANOL NO BRASIL.....	3
2.2. PROCESSO DE PRODUÇÃO DE ETANOL CONVENCIONAL.....	4
2.2.1. ETAPAS DA PRODUÇÃO DE ETANOL.....	5
2.2.1.1. PREPARO DO INÓCULO.....	5
2.2.1.2. PREPARO DO MOSTO.....	7
2.2.1.3. FERMENTAÇÃO ALCOÓLICA.....	7
2.2.1.4. DESTILAÇÃO.....	14
2.2.1.4.1. VINHAÇA.....	20

2.2.2. FATORES FÍSICOS E QUÍMICOS QUE INTERFEREM NA FERMENTAÇÃO ALCOÓLICA	22
2.2.2.1. pH.....	22
2.2.2.2. SUBSTRATO E VELOCIDADE DE ALIMENTAÇÃO.....	23
2.2.2.3. CONTAMINAÇÃO BACTERIANA E FLOCULAÇÃO.....	24
2.2.2.4. TEMPERATURA DAS DORNAS.....	27
2.2.2.5. INIBIÇÃO PELO ETANOL.....	27
2.2.2.6. VIABILIDADE CELULAR.....	28
2.2.2.7. PRESSÃO OSMÓTICA.....	29
2.2.3. CINÉTICA DA FERMENTAÇÃO ALCOÓLICA.....	29
2.2.3.1. MODELOS CINÉTICOS PARA FERMENTAÇÃO ALCOÓLICA..	34
2.3. DIÓXIDO DE CARBONO (CO ₂).....	36
2.3.1. CRÉDITO DE CARBONO.....	37
2.4. TECNOLOGIAS ALTERNATIVAS PARA PRODUÇÃO DE ETANOL	38
2.5. <i>STRIPPING</i>	42
2.5.1. POLARIDADE E SOLUBILIDADE DAS MOLÉCULAS.....	43
2.5.2. TENSÃO SUPERFICIAL, VAPORIZAÇÃO E PRESSÃO DE VAPOR DOS LÍQUIDOS.....	44

2.5.3. TRANSFERÊNCIA DE MASSA EM SISTEMAS GÁS-LÍQUIDO.....	47
2.5.4. ARRASTE MECÂNICO.....	50
2.5.5. UTILIZAÇÃO DO <i>STRIPPING</i> PARA O ARRASTE DE ETANOL.	53
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	71
3.1. ETAPAS 1 e 2.....	71
3.1.1. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	72
3.1.1.1. CONFIGURAÇÃO EXPERIMENTAL nº 1.....	72
3.1.1.2. CONFIGURAÇÃO EXPERIMENTAL nº 2.....	74
3.1.2. PLANEJAMENTO ESTATÍSTICO.....	75
3.1.3. MODELAGEM MATEMÁTICA E SIMULAÇÃO.....	77
3.1.3.1. VOLUME DE CONTROLE (VC).....	77
3.1.3.2. BALANÇO DE MASSA (BM).....	78
3.1.3.3. BALANÇO DE ENERGIA (BE).....	84
3.1.3.4. TÉCNICA DE RESOLUÇÃO.....	91
3.2. ETAPA 3.....	93
3.2.1. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	93
3.2.2. CÁLCULO DA EFICIÊNCIA DO SISTEMA DE RECUPERAÇÃO...	95

3.3. ETAPA 4.....	96
3.3.1. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	96
3.3.2. CÁLCULO DO CALOR REMOVIDO PELA ÁGUA DE RESFRIAMENTO (\dot{Q}_{AG}).....	97
3.4. MÉTODOS ANALÍTICOS.....	98
3.4.1. ETAPAS 1, 2 e 3.....	98
3.4.1.1 DETERMINAÇÃO DO TEOR ALCOÓLICO.....	98
3.4.1.2. DETERMINAÇÃO DA TENSÃO SUPERFICIAL.....	98
3.4.2. ETAPA 4.....	99
3.4.2.1. DETERMINAÇÃO DAS CONCENTRAÇÕES.....	99
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	100
4.1. ETAPA 1.....	100
4.1.1. CONFIGURAÇÃO EXPERIMENTAL nº 1.....	100
4.1.2. CONFIGURAÇÃO EXPERIMENTAL nº 2.....	114
4.2. ETAPA 2.....	117
4.2.1. CONFIGURAÇÃO EXPERIMENTAL nº 1.....	117
4.3. ETAPA 3.....	137

4.4. ETAPA 4.....	142
4.4.1. CALOR REMOVIDO PELA ÁGUA DE RESFRIAMENTO (\dot{Q}_{AG}).....	147
5. CONCLUSÕES.....	150
SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	152
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	153
ANEXO A.....	160
ANEXO B.....	164
ANEXO C.....	166
ANEXO D.....	174

LISTA DE FIGURAS

		Página
FIGURA 2.1.	Esquema geral da produção de açúcar e etanol a partir da cana-de-açúcar.....	5
FIGURA 2.2.	Foto de algumas das dornas de fermentação de uma unidade industrial no Estado de São Paulo.....	10
FIGURA 2.3.	Foto do trocador de calor de placas externo à uma das dornas de uma unidade industrial no Estado de São Paulo..	10
FIGURA 2.4.	Foto de uma das torres de resfriamento de uma unidade industrial no Estado de São Paulo.....	10
FIGURA 2.5.	Foto da torre de lavagem de dióxido de carbono de uma unidade industrial no Estado de São Paulo.....	12
FIGURA 2.6.	Esquema simplificado do processo Melle-Boinot de fermentação.....	13
FIGURA 2.7.	Foto do tratamento do fermento em uma das cubas de uma unidade industrial no Estado de São Paulo.....	14
FIGURA 2.8.	Configuração ABB1 para produção de AEHC.....	15
FIGURA 2.9.	Foto dos resfriadores de vinhaça de uma unidade industrial no Estado de São Paulo.....	16
FIGURA 2.10.	Consumo específico de vapor na produção de etanol hidratado.....	18
FIGURA 2.11.	Ligação floclulina-manose em cepas de leveduras floclulantes.....	26

	Curvas típicas da cinética de produção de etanol para três	
FIGURA 2.12.	processos de fermentação: (a) batelada, (b) batelada alimentada e (c) contínuo.....	30
	Gráfico qualitativo da evolução de substrato (C_S), produto	
FIGURA 2.13.	(C_P) e células (C_X) e suas velocidades de geração e consumo.....	30
	Classificação de crescimento associado à formação de	
FIGURA 2.14.	produtos, sendo (a) Produção associada ao crescimento (Tipo 1), (b) Produção parcialmente associada ao crescimento (Tipo 2) e (c) Produção dissociada ao crescimento (Tipo 3).....	33
	Tensão superficial como uma função da temperatura: (□)	
FIGURA 2.15.	0% etanol (massa), (○) 5% etanol (massa), (■) 10% etanol (massa), (◇) 20% etanol (massa), (▲) 50% etanol (massa), (▽) 80% etanol (massa), (●) 100% etanol (massa).....	45
	Ângulos de contato de líquidos com superfícies sólidas,	
FIGURA 2.16.	para líquidos: (a) perfeitamente molhante; (b) predominantemente molhante; (c) predominantemente não molhante e (d) não molhante.....	46
FIGURA 2.17.	Evaporação do líquido: (a) início e (b) equilíbrio.....	47
FIGURA 2.18.	Teoria dos dois filmes.....	47
FIGURA 2.19.	Esquema do processo de sublação.....	50
FIGURA 2.20.	Esquema do sistema utilizado no experimento.....	51
FIGURA 2.21.	Foto do registro das bolhas de ar no experimento.....	51

FIGURA 2.22.	Esquema do sistema usado para identificação de arraste de um sólido de uma solução por um gás de arraste.....	53
FIGURA 2.23.	Esquema simplificado da planta piloto.....	54
FIGURA 2.24.	Esquema de montagem do experimento.....	56
FIGURA 2.25.	Fotografia ilustrando os equipamentos utilizados no experimento.....	56
FIGURA 2.26.	Fator de Arraste em função da temperatura e da vazão de ar comprimido.....	57
FIGURA 2.27.	Fator de Concentração em função da temperatura e da vazão de ar comprimido.....	58
FIGURA 2.28	Esquema da simulação do sistema de fermentação contínua.....	59
FIGURA 2.29	Interface do programa desenvolvido.....	60
FIGURA 2.30	Gráfico da concentração máxima de sacarose na corrente de entrada em função do fluxo gasoso para três diferentes taxas de diluição.....	61
FIGURA 2.31	Gráfico da produção de etanol em função do fluxo gasoso para três diferentes taxas de diluição.....	62
FIGURA 2.32	Gráfico da razão volumétrica vinhaça:etanol (v/v) em função do fluxo gasoso para três diferentes taxas de diluição.....	63
FIGURA 2.33	Esquema representativo do aparato experimental.....	64
FIGURA 2.34	Diagrama de Pareto da análise estatística para o F_T	66
FIGURA 2.35	Diagrama de Pareto da análise estatística para o F_A	67
FIGURA 2.36	Diagrama de Pareto da análise estatística para o F_C	68

FIGURA 2.37	Variação das concentrações de biomassa, substrato e etanol ao longo da fermentação convencional em batelada.	69
FIGURA 3.1	Esquema representativo da planta piloto (configuração nº 1).....	72
FIGURA 3.2	Esquema representativo da planta piloto (configuração nº 2).....	74
FIGURA 3.3	Volume de controle utilizado para modelar a operação de <i>stripping</i>	78
FIGURA 3.4	Caminho hipotético para a determinação da variação de entalpia.....	89
FIGURA 3.5	Esquema representativo do sistema de recuperação de etanol.....	93
FIGURA 3.6	Fotografias: (a) Tensiômetro Krüss K6 e (b) anel de Du Noüy.....	99
FIGURA 4.1	Diagramas de Pareto das análises estatísticas para o F_A empregando faixas com (a) menores vazões específicas de CO_2 (0,1 a 0,3 vvm) e (b) maiores vazões específicas de CO_2 (0,5 a 1,0 vvm).....	105
FIGURA 4.2	Fator de Arraste (F_A) em função da temperatura do vinho e da vazão específica de dióxido de carbono empregando faixas com (a) menores vazões específicas de CO_2 (0,1 a 0,3 vvm) e (b) maiores de vazões específicas de CO_2 (0,5 a 1,0 vvm).....	107

FIGURA 4.3	Diagrama de Pareto das análises estatísticas para o F_C empregando faixas com (a) menores vazões específicas de CO_2 (0,1 a 0,3 vvm) e (b) maiores de vazões específicas de CO_2 (0,5 a 1,0 vvm).....	109
FIGURA 4.4	Fator de Concentração (F_C) em função da temperatura do vinho e da vazão específica de dióxido de carbono empregando (a) menores vazões específicas de CO_2 (0,1 a 0,3 vvm) e (b) maiores de vazões específicas de CO_2 (0,5 a 1,0 vvm).....	110
FIGURA 4.5	Valores de \dot{m}_{ET} calculados versus valores de \dot{m}_{ET} experimentais.....	114
FIGURA 4.6	Diagrama de Pareto das análises estatísticas para o F_A empregando (a) menores vazões específicas de CO_2 (0,1 a 0,3 vvm) e (b) maiores de vazões específicas de CO_2 (0,5 a 1,0 vvm).....	123
FIGURA 4.7	Fator de Arraste (F_A) em função da temperatura inicial do vinho e da vazão específica de dióxido de carbono empregando (a) menores vazões específicas de CO_2 (0,1 a 0,3 vvm) e (b) maiores de vazões específicas de CO_2 (0,5 a 1,0 vvm).....	124
FIGURA 4.8	Diagrama de Pareto das análises estatísticas para os F_T empregando (a) menores vazões específicas de CO_2 (0,1 a 0,3 vvm) e (b) maiores de vazões específicas de CO_2 (0,5 a 1,0 vvm).....	126

	Fator de Redução de Temperatura (F_T) em função da temperatura inicial do vinho e da vazão específica de dióxido de carbono empregando (a) menores vazões específicas de CO_2 (0,1 a 0,3 vvm) e (b) maiores de vazões específicas de CO_2 (0,5 a 1,0 vvm).....	129
FIGURA 4.9		
	Diagrama de Pareto das análises estatísticas para os F_C empregando (a) menores vazões específicas de CO_2 (0,1 a 0,3 vvm) e (b) maiores de vazões específicas de CO_2 (0,5 a 1,0 vvm).....	130
FIGURA 4.10		
	Fator de Concentração em função da temperatura inicial do vinho e da vazão específica de dióxido de carbono empregando (a) menores vazões específicas de CO_2 (0,1 a 0,3 vvm) e (b) maiores de vazões específicas de CO_2 (0,5 a 1,0 vvm).....	132
FIGURA 4.11		
	Valores de m_{ET} previstos pela simulação <i>versus</i> valores experimentais empregando (a) menores vazões específicas de CO_2 (0,1 a 0,3 vvm) e (b) maiores de vazões específicas de CO_2 (0,5 a 1,0 vvm).....	135
FIGURA 4.12		
	Valores de T previstos pela simulação <i>versus</i> valores experimentais empregando (a) menores vazões específicas de CO_2 (0,1 a 0,3 vvm) e (b) maiores de vazões específicas de CO_2 (0,5 a 1,0 vvm).....	136
FIGURA 4.13		
	Variação de C_S ($g.L^{-1}$), C_X ($g.L^{-1}$) e C_P ($g.L^{-1}$) ao longo da fermentação convencional em batelada alimentada, sendo (a) Convencional nº 1 e (b) Convencional nº 2.....	143
FIGURA 4.14		

	Variação de C_S ($g.L^{-1}$), C_X ($g.L^{-1}$) e C_P ($g.L^{-1}$) ao longo da	
FIGURA 4.15	fermentação extrativa em batelada alimentada, sendo (a) Extrativa nº 1 e (b) Extrativa nº 2.....	144
FIGURA C.1	Perfis de m_{ET} (g_{ET}) e T ($^{\circ}C$) ao longo do Ensaio nº 1 ($T_0 = 33$ $^{\circ}C$ e $\Phi_{CO_2} = 0,1$ vvm).....	166
FIGURA C.2	Perfis de m_{ET} (g_{ET}) e T ($^{\circ}C$) ao longo do Ensaio nº 2 ($T_0 = 33$ $^{\circ}C$ e $\Phi_{CO_2} = 0,3$ vvm).....	167
FIGURA C.3	Perfis de m_{ET} (g_{ET}) e T ($^{\circ}C$) ao longo do Ensaio nº 3 ($T_0 = 65$ $^{\circ}C$ e $\Phi_{CO_2} = 0,1$ vvm).....	167
FIGURA C.4	Perfis de m_{ET} (g_{ET}) e T ($^{\circ}C$) ao longo do Ensaio nº 4 ($T_0 = 65$ $^{\circ}C$ e $\Phi_{CO_2} = 0,3$ vvm).....	168
FIGURA C.5	Perfis de m_{ET} (g_{ET}) e T ($^{\circ}C$) ao longo do Ensaio nº 5 ($T_0 = 49$ $^{\circ}C$ e $\Phi_{CO_2} = 0,2$ vvm).....	168
FIGURA C.6	Perfis de m_{ET} (g_{ET}) e T ($^{\circ}C$) ao longo do Ensaio nº 6 ($T_0 = 49$ $^{\circ}C$ e $\Phi_{CO_2} = 0,2$ vvm).....	169
FIGURA C.7	Perfis de m_{ET} (g_{ET}) e T ($^{\circ}C$) ao longo do Ensaio nº 7 ($T_0 = 49$ $^{\circ}C$ e $\Phi_{CO_2} = 0,2$ vvm).....	169
FIGURA C.8	Perfis de m_{ET} (g_{ET}) e T ($^{\circ}C$) ao longo do Ensaio nº 8 ($T_0 = 33$ $^{\circ}C$ e $\Phi_{CO_2} = 0,5$ vvm).....	170
FIGURA C.9	Perfis de m_{ET} (g_{ET}) e T ($^{\circ}C$) ao longo do Ensaio nº 9 ($T_0 = 33$ $^{\circ}C$ e $\Phi_{CO_2} = 1,0$ vvm).....	170
FIGURA C.10	Perfis de m_{ET} (g_{ET}) e T ($^{\circ}C$) ao longo do Ensaio nº 10 ($T_0 = 65$ $^{\circ}C$ e $\Phi_{CO_2} = 0,5$ vvm).....	171

FIGURA C.11	Perfis de m_{ET} (g_{ET}) e T ($^{\circ}C$) ao longo do Ensaio n $^{\circ}$ 11 ($T_0 = 65$ $^{\circ}C$ e $\Phi_{CO_2} = 1,0$ vvm).....	171
FIGURA C.12	Perfis de m_{ET} (g_{ET}) e T ($^{\circ}C$) ao longo do Ensaio n $^{\circ}$ 12 ($T_0 = 49$ $^{\circ}C$ e $\Phi_{CO_2} = 0,75$ vvm).....	172
FIGURA C.13	Perfis de m_{ET} (g_{ET}) e T ($^{\circ}C$) ao longo do Ensaio n $^{\circ}$ 13 ($T_0 = 49$ $^{\circ}C$ e $\Phi_{CO_2} = 0,75$ vvm).....	172
FIGURA C.14	Perfis de m_{ET} (g_{ET}) e T ($^{\circ}C$) ao longo do Ensaio n $^{\circ}$ 14 ($T_0 = 49$ $^{\circ}C$ e $\Phi_{CO_2} = 0,75$ vvm).....	173

LISTA DE TABELAS

		Página
TABELA 2.1	Caracterização físico-química da vinhaça	21
TABELA 2.2	Modelos matemáticos propostos para fermentação alcoólica e suas condições	35
TABELA 2.3	Fator de aquecimento global dos GEE	37
TABELA 2.4	Tensão superficial para diferentes composições de etanol (1) e água (2).....	44
TABELA 2.5	Fator de Arraste em função da temperatura e da vazão de ar comprimido.....	57
TABELA 2.6	Dados de C_{S0} obtidos com a simulação da fermentação contínua associada à operação de <i>stripping</i>	61
TABELA 2.7	Variação da carga de sacarose na condição de fluxo gasoso máximo (3 vvm) em relação ao processo convencional (0 vvm).....	62
TABELA 2.8	Concentração de etanol na corrente F_f para diferentes taxas de diluição nas condições extremas de fluxo gasoso..	62
TABELA 2.9	Razão volumétrica vinhaça:etanol em função do fluxo gasoso para três diferentes taxas de diluição.....	63
TABELA 2.10	Valores reais e codificados das variáveis independentes.....	65
TABELA 3.1	Valores originais e codificados das variáveis independentes	75
TABELA 3.2	Matriz do planejamento fatorial empregando as menores vazões específicas de CO_2 da configuração n° 1.....	76

TABELA 3.3	Matriz do planejamento fatorial empregando as maiores vazões específicas de CO ₂ da configuração nº 1.....	76
TABELA 3.4	Condições de operação dos ensaios realizados na configuração nº 2.....	76
TABELA 3.5	Parâmetros da Equação de Van Laar em função de T(K)....	82
TABELA 3.6	Constantes da Equação de Antoine (P _{SAT,i} em kPa, T em °C).....	83
TABELA 3.7	Capacidade calorífica das substâncias puras (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)....	88
TABELA 3.8	Entalpia específica de vaporização das substâncias puras (J.mol ⁻¹).....	90
TABELA 3.9	Parâmetro da Equação 3.47.....	90
TABELA 3.10	Capacidade calorífica do CO ₂ (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹).	90
TABELA 3.11	Valores do coeficiente global de troca de calor (U) para cada temperatura inicial de vinho (T ₀)	91
TABELA 3.12	Condições de operação dos ensaios da Etapa 3	95
TABELA 4.1	Condições de operação utilizadas em cada ensaio.....	100
TABELA 4.2	Valores de °GL (% v.v ⁻¹) ao longo do tempo.....	101
TABELA 4.3	Valores de V (L) ao longo do tempo.....	101
TABELA 4.4	Valores da C _{ET} (g _{ET} .L ⁻¹) ao longo do tempo.....	102
TABELA 4.5	Valores de F _A (%) ao longo do tempo.....	103
TABELA 4.6	Valores de F _C (-) ao longo do tempo.....	103
TABELA 4.7	Valores de F _A (%) e F _C (-) após 8 h de <i>stripping</i> para cada ensaio.....	104
TABELA 4.8	Valores de m _{ET} (g _{ET}) ao longo do tempo.....	112
TABELA 4.9	Valores de ṁ _{ET} (g _{ET} .h ⁻¹).....	112

TABELA 4.10	Condições de operação utilizadas em cada ensaio.....	114
TABELA 4.11	Valores de ${}^{\circ}\text{GL}$ ($\%v.v^{-1}$) ao longo do tempo.....	115
TABELA 4.12	Valores de V (L) ao longo do tempo.....	115
TABELA 4.13	Valores de C_{ET} ($\text{g}_{\text{ET}}.L^{-1}$) ao longo do tempo.....	115
TABELA 4.14	Valores de F_A (%) ao longo do tempo.....	116
TABELA 4.15	Valores de F_A (%) após 8 h de stripping para cada ensaio.....	116
TABELA 4.16	Condições de operação utilizadas em cada ensaio.....	117
TABELA 4.17	Valores de ${}^{\circ}\text{GL}$ ($\%v.v^{-1}$) ao longo do tempo.....	118
TABELA 4.18	Valores de V (L) ao longo do tempo.....	118
TABELA 4.19	Valores de T ($^{\circ}\text{C}$) ao longo do tempo.....	119
TABELA 4.20	Valores da C_{ET} ($\text{g}_{\text{ET}}.L^{-1}$) ao longo do tempo.....	119
TABELA 4.21	Valores do F_A (%) ao longo do tempo.....	120
TABELA 4.22	Valores do F_T (%) ao longo do tempo.....	121
TABELA 4.23	Valores do F_C (-) ao longo do tempo.....	121
TABELA 4.24	Valores de F_A (%), F_T (%) e F_C (-) após 8 h de stripping para cada ensaio.....	122
TABELA 4.25	Valores simulados de m_{ET} (g_{ET}) ao longo do tempo.....	133
TABELA 4.26	Valores simulados de T ($^{\circ}\text{C}$) ao longo do tempo.....	133
TABELA 4.27	Valores de m_{ET} (g_{ET}) ao longo do tempo do Ensaio 1.1 ($T_0=33$ $^{\circ}\text{C}$ e $\Phi_{\text{CO}_2}=1,0$ vvm).....	138
TABELA 4.28	Valores de m_{ET} (g_{ET}) ao longo do tempo do Ensaio 1.2 ($T_0=33$ $^{\circ}\text{C}$ e $\Phi_{\text{CO}_2}=1,0$ vvm).....	138

TABELA 4.29	Valores de m_{ET} (g_{ET}) ao longo do tempo do Ensaio 2.1 ($T_0=65\text{ }^\circ\text{C}$ e $\Phi_{CO_2}=1,0\text{ vvm}$).....	138
TABELA 4.30	Valores de m_{ET} (g_{ET}) ao longo do tempo do Ensaio 2.2 ($T_0=65\text{ }^\circ\text{C}$ e $\Phi_{CO_2}=1,0\text{ vvm}$).....	138
TABELA 4.31	Quantidade de $m_{ET,vinho}$ (g_{ET}), $m_{ET,col_recheio}$ (g_{ET}) e m_{ET,lav_gas} (g_{ET}), após 8 h de <i>stripping</i>	139
TABELA 4.32	Eficiência do sistema de recuperação de etanol (η) após 8 h de <i>stripping</i>	139
TABELA 4.33	Variação de C_S ($g.L^{-1}$), C_X ($g.L^{-1}$) e C_P ($g.L^{-1}$) ao longo da fermentação convencional em batelada alimentada (duplicata).....	142
TABELA 4.34	Variação de C_S ($g.L^{-1}$), C_X ($g.L^{-1}$) e C_P ($g.L^{-1}$) ao longo da fermentação extrativa em batelada alimentada (duplicata)...	143
TABELA 4.35	Valores de r_S ($g_S.L^{-1}.h^{-1}$).....	146
TABELA 4.36	Relação entre a $m_{ET,recuperada}$ e a $m_{ET,ferm}$ (%).....	146
TABELA 4.37	Valores de \dot{V}_{AG} ($L.h^{-1}$) nas fermentações convencionais e extrativas.....	147
TABELA 4.38	Valores de $T_{AG,e}$ ($^\circ\text{C}$) nas fermentações convencionais e extrativas.....	147
TABELA 4.39	Valores de $T_{AG,s}$ ($^\circ\text{C}$) nas fermentações convencionais e extrativas.....	148
TABELA 4.40	Valores de \dot{Q}_{AG} ($J.h^{-1}$) nas fermentações convencionais e extrativas.....	148
TABELA A.1	Valores de Z^0	161

TABELA A.2	Valores de Z^1	162
TABELA A.3	Propriedades características de algumas espécies puras....	163
TABELA B.1	Valores de T_{EXT} ($^{\circ}C$) ao longo do tempo.....	164
TABELA B.2	Valores de T_{CO_2} ($^{\circ}C$) ao longo do tempo.....	164
TABELA B.3	Valores de m_{ET} (g_{ET}) ao longo do tempo.....	165
TABELA D.1	Valores de C_{ET} ($g_{ET}\cdot L^{-1}$) ao longo do tempo para o Ensaio n ^o 1.1.....	174
TABELA D.2	Valores de V (L) ao longo do tempo para o Ensaio n ^o 1.1....	174
TABELA D.3	Valores de C_{ET} ($g_{ET}\cdot L^{-1}$) ao longo do tempo para o Ensaio n ^o 1.2.....	174
TABELA D.4	Valores de V (L) ao longo do tempo para o Ensaio n ^o 1.2....	174
TABELA D.5	Valores de C_{ET} ($g_{ET}\cdot L^{-1}$) ao longo do tempo para o Ensaio n ^o 2.1.....	175
TABELA D.6	Valores de V (L) ao longo do tempo para o Ensaio n ^o 2.1....	175
TABELA D.7	Valores de C_{ET} ($g_{ET}\cdot L^{-1}$) ao longo do tempo para o Ensaio n ^o 2.2.....	175
TABELA D.8	Valores de V (L) ao longo do tempo para o Ensaio n ^o 2.2....	175

NOMENCLATURA

A	Área de troca térmica (área da parede da coluna) (m^2)
A	Área interfacial de troca de massa (m^{-1})
$A_{AG,ET}$	Parâmetro da equação de Van Laar
$A_{ET,AG}$	Parâmetro da equação de Van Laar
C_A	Concentração do gás A na fase líquida ($g_A \cdot m^{-3}$)
C_A^*	Concentração do gás A na fase líquida em equilíbrio com a pressão parcial de A da fase gasosa ($g_A \cdot m^{-3}$)
C_{ET}	Concentração de etanol na fase líquida ($mol_{ET} \cdot L^{-1}$)
$C_{ET,0}$	Concentração de etanol inicial na fase líquida ($mol_{ET} \cdot L^{-1}$; $g_{ET} \cdot L^{-1}$)
$C_{ET, col_recheio (1)}$	Concentração de etanol na solução removida na região nº 1 da coluna de recheio ($g_{ET} \cdot L^{-1}$)
$C_{ET, col_recheio (2)}$	Concentração de etanol na solução removida na região nº 1 da coluna de recheio ($g_{ET} \cdot L^{-1}$)
$C_{ET, col_recheio (3)}$	Concentração de etanol na solução removida na região nº 1 da coluna de recheio ($g_{ET} \cdot L^{-1}$)
$C_{ET,i}$	Concentração de etanol no tempo i na fase líquida ($g_{ET} \cdot L^{-1}$)
C_{ET, lav_gas}	Concentração de etanol na água de lavagem da coluna de lavagem dos gases (g_{ET})
$C_{ET,vinho}$	Concentração de etanol no vinho de levedurado (g_{ET})
C_P	Concentração de produto ($g_P \cdot L^{-1}$)
C_P^*	Valor crítico da concentração de produto para inibição pelo mesmo ($g_P \cdot L^{-1}$)
$C_{P,AG}$	Capacidade calorífica da água à pressão constante ($J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$)

C_{P,CO_2}	Capacidade calorífica do dióxido de carbono à pressão constante ($J.mol^{-1}.K^{-1}$)
C_{Pf}	Concentração final de produto ($g_P.L^{-1}$)
C_{Pi}	Concentração inicial de produto ($g_P.L^{-1}$)
C_S	Concentração de substrato ($g_S.L^{-1}$)
C_{Se}	Concentração de substrato na alimentação ($g_S.L^{-1}$)
C_{Sf}	Concentração final de substrato ($g_S.L^{-1}$)
C_{Si}	Concentração inicial de substrato ($g_S.L^{-1}$)
C_v	Capacidade calorífica da dispersão a volume constante ($J.mol^{-1}.K^{-1}$)
$C_{v,AG}$	Capacidade calorífica da água a volume constante ($J.mol^{-1}.K^{-1}$)
$C_{v,ET}$	Capacidade calorífica do etanol a volume constante ($J.mol^{-1}.K^{-1}$)
C_X	Concentração de biomassa ($g_X.L^{-1}$)
C_X^*	Valor crítico da concentração de biomassa para inibição pela mesma ($g_X.L^{-1}$)
C_{Xf}	Concentração final de biomassa ($g_X.L^{-1}$)
C_{Xi}	Concentração inicial de biomassa ($g_X.L^{-1}$)
E	Energia do sistema (J)
E_c	Energia cinética (J)
\hat{E}_{Ci}	Energia cinética específica da corrente i na entrada do sistema ($J.mol^{-1}$)
\hat{E}_{Cj}	Energia cinética específica da corrente j na saída do sistema ($J.mol^{-1}$)
\dot{E}_e	Energia que entra no sistema ($J.h^{-1}$)

E_{int}	Energia interna (J)
\hat{E}_{int}	Energia interna específica (J.mol ⁻¹)
E_p	Energia potencial (J)
\hat{E}_{Pi}	Energia potencial específica da corrente i na entrada do sistema (J.mol ⁻¹)
\hat{E}_{Pj}	Energia potencial específica da corrente j na saída do sistema (J.mol ⁻¹)
\dot{E}_s	Energia que deixa o sistema (J.h ⁻¹)
F	Vazão de alimentação de substrato (L.h ⁻¹)
F_A	Fator de Arraste (%)
F_C	Fator de Concentração (-)
F_T	Fator de Redução de Temperatura (%)
°GL	Teor alcoólico (%)
H_e	Constante de Henry (atm)
\hat{H}_i	Entalpia específica da corrente i na entrada do sistema (J.mol ⁻¹)
\hat{H}_j	Entalpia específica da corrente j na saída do sistema (J.mol ⁻¹)
K_{Is}	Constante de inibição pelo substrato (g.L ⁻¹)
k_L	Coeficiente de transferência de massa da fase líquida (m.h ⁻¹)
$k_{L.a}$	Coeficiente volumétrico de transferência do gás A (h ⁻¹)
K_P	Constante de inibição pelo produto (g.L ⁻¹)
K_S	Constante de saturação (g.L ⁻¹)
\dot{m}_{ET}	Vazão mássica instantânea de arraste de etanol (g _{ET} .h ⁻¹)

m_{ET}	Massa de etanol na fase líquida (g_{ET})
$m_{ET,0}$	Massa de etanol inicial na fase líquida (g_{ET})
$m_{ET, col_recheio (1)}$	Massa de etanol da solução recuperada na região nº 1 da coluna de recheio (g_{ET})
$m_{ET, col_recheio (2)}$	Massa de etanol da solução recuperada na região nº 2 da coluna de recheio (g_{ET})
$m_{ET, col_recheio (3)}$	Massa de etanol da solução recuperada na região nº 3 da coluna de recheio (g_{ET})
$m_{ET,ferm}$	Massa de etanol contida no meio fermentativo (g_{ET})
$m_{ET,i}$	Massa de etanol no tempo i na fase líquida (g_{ET})
m_{ET, lav_gas}	Massa de etanol na água de lavagem da coluna de lavagem dos gases (g_{ET})
$m_{ET,recuperada}$	Massa de etanol total recuperada (g_{ET})
$m_{ET,removida}$	Massa de etanol total removida pelo CO_2 do vinho delevedurado (g_{ET})
$m_{ET,vinho}$	Massa de etanol no vinho delevedurado (g_{ET})
\dot{n}	Vazão molar de etanol e água que deixa o sistema ($mol.h^{-1}$)
N	Quantidade de mols totais da dispersão/fase líquida (mol_T)
N_A	Velocidade volumétrica de transferência do gás A ($g_A.m^{-3}.h^{-1}$)
n_A	Fluxo do gás A ($g_A.m^{-2}.h^{-1}$)
n_{AG}	Número de mols de água presente na dispersão (mol_{AG})

\dot{n}_{AG}	Vazão molar de água que deixa a dispersão ($\text{mol}_{AG} \cdot \text{h}^{-1}$)
n_{CO_2}	Número de mols de dióxido de carbono na dispersão (mol_{CO_2})
\dot{n}_{CO_2}	Vazão molar de dióxido de carbono que deixa a dispersão ($\text{mol}_{CO_2} \cdot \text{h}^{-1}$)
n_{ET}	Número de mols de etanol presente na dispersão (mol_{ET})
\dot{n}_{ET}	Vazão molar de etanol que deixa a dispersão ($\text{mol}_{ET} \cdot \text{h}^{-1}$)
\dot{n}_i	Vazão molar da corrente i na entrada do sistema ($\text{mol} \cdot \text{h}^{-1}$)
\dot{n}_{i,CO_2}	Vazão molar de dióxido de carbono na entrada do sistema ($\text{mol}_{CO_2} \cdot \text{h}^{-1}$)
\dot{n}_j	Vazão molar da corrente j na saída do sistema ($\text{mol} \cdot \text{h}^{-1}$)
$\dot{n}_{j,AG}$	Vazão molar de água na saída do sistema ($\text{mol}_{AG} \cdot \text{h}^{-1}$)
\dot{n}_{j,CO_2}	Vazão molar de dióxido de carbono na saída do sistema ($\text{mol}_{CO_2} \cdot \text{h}^{-1}$)
$\dot{n}_{j,ET}$	Vazão molar de etanol na saída do sistema ($\text{mol}_{ET} \cdot \text{h}^{-1}$)
\dot{n}_T	Vazão molar total que deixa a dispersão ($\text{mol}_T \cdot \text{h}^{-1}$)
P	Pressão do sistema (1 atm; 101,325 kPa)
P_C	Pressão crítica (bar)
PM_{AG}	Massa molar da água (18 $\text{g}_{AG}/\text{mol}_{AG}$)
P_R	Pressão reduzida
$P_{SAT,AG}$	Pressão de saturação da água (kPa)
$P_{SAT,ET}$	Pressão de saturação do etanol (atm; kPa)

$P_{SAT,i}$	Pressão de saturação do componente i (kPa)
Q	Vazão volumétrica do gás ($L \cdot min^{-1}$)
\dot{Q}	Calor transferido por unidade de tempo ($J \cdot h^{-1}$)
\dot{Q}_{AG}	Calor removido por unidade de tempo pela água de resfriamento ($kJ \cdot h^{-1}$)
\dot{Q}_{PAREDE}	Calor perdido pela parede do tanque ($J \cdot h^{-1}$)
R	Constante universal dos gases ideais ($0,08206 L \cdot atm \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$)
r_P	Velocidade instantânea de formação de produto ($g_P \cdot L^{-1} \cdot h^{-1}$)
\bar{r}_P	Velocidade média de formação de produto ($g_P \cdot L^{-1} \cdot h^{-1}$)
r_S	Velocidade instantânea de consumo de substrato ($g_S \cdot L^{-1} \cdot h^{-1}$)
\bar{r}_S	Velocidade média de consumo de substrato ($g_S \cdot L^{-1} \cdot h^{-1}$)
r_X	Velocidade instantânea de crescimento celular ($g_X \cdot L^{-1} \cdot h^{-1}$)
\bar{r}_X	Velocidade média de crescimento celular ($g_X \cdot L^{-1} \cdot h^{-1}$)
T	Tempo (h; min)
t_i	Tempo inicial (h)
t_f	Tempo final (h)
T	Temperatura da fase líquida/dispersão ($^{\circ}C$; K)
T_0	Temperatura inicial da fase líquida/vinho ($^{\circ}C$)
T_C	Temperatura crítica (K)
$T_{AG,e}$	Temperatura da água na entrada da serpentina ($^{\circ}C$)

$T_{AG,s}$	Temperatura da água na saída da serpentina ($^{\circ}\text{C}$)
$T_{\text{CO}_2,e}$	Temperatura do dióxido de carbono na entrada ($^{\circ}\text{C}$; K)
T_{EXT}	Temperatura ambiente ($^{\circ}\text{C}$; K)
T_i	Temperatura no tempo i da fase líquida ($^{\circ}\text{C}$)
T_R	Temperatura reduzida
U	Coeficiente global de troca de calor ($\text{J}\cdot\text{h}\cdot\text{m}^{-1}\cdot^{\circ}\text{C}^{-1}$)
V	Volume da fase líquida/fermentador (L)
V_0	Volume inicial da fase líquida (L)
\dot{V}_{AG}	Vazão volumétrica de água de resfriamento ($\text{L}_{AG}\cdot\text{h}^{-1}$)
\dot{V}_{CO_2}	Vazão volumétrica do dióxido de carbono ($\text{L}_{\text{CO}_2}\cdot\text{h}^{-1}$)
\tilde{V}_{CO_2}	Volume molar do dióxido de carbono ($\text{L}_{\text{CO}_2}\cdot\text{mol}_{\text{CO}_2}^{-1}$)
$V_{\text{col_recheio (1)}}$	Volume de solução recuperada na região nº 1 da coluna de recheio (L)
$V_{\text{col_recheio (2)}}$	Volume de solução recuperada na região nº 2 da coluna de recheio (L)
$V_{\text{col_recheio (3)}}$	Volume de solução recuperada na região nº 3 da coluna de recheio (L)
V_i	Volume no tempo i da fase líquida (L)
$V_{\text{lav_gas}}$	Volume da água de lavagem da coluna de lavagem dos gases (L)
V_{vinho}	Volume de vinho delevedurado (L)

W_e	Trabalho de eixo por unidade de tempo ($J.h^{-1}$)
X_{AG}	Fração molar de água na dispersão ($mol_{AG}.mol_T^{-1}$)
X_{CO_2}	Fração molar de dióxido de carbono na dispersão ($mol_{CO_2}.mol_T^{-1}$)
X_{ET}	Fração molar de etanol na dispersão ($mol_{ET}.mol_T^{-1}$)
X_1	Fração molar de etanol na mistura etanol-água ($mol_{ET}.mol_T^{-1}$)
y_{AG}	Fração molar de água na fase gasosa ($mol_{AG}.mol_T^{-1}$)
y_{CO_2}	Fração molar de dióxido de carbono na fase gasosa ($mol_{CO_2}.mol_T^{-1}$)
y_{ET}	Fração molar de etanol na fase gasosa ($mol_{ET}.mol_T^{-1}$)
$Y_{P/S}$	Coefficiente de rendimento de substrato em produto ($g_P.g_S^{-1}$)
$Y_{X/S}$	Coefficiente de rendimento de substrato em biomassa ($g_X.g_S^{-1}$)
Z	Fator de compressibilidade

Letras Gregas

$\Delta\dot{H}_{CO_2}$	Varição de entalpia entre as correntes de entrada e saída de dióxido de carbono ($J.h^{-1}$)
$\Delta\hat{H}_{CO_2}$	Varição de entalpia específica entre as correntes de entrada e saída de dióxido de carbono ($J.mol^{-1}$)
$\Delta\hat{H}_m$	Entalpia específica de mistura ($J.mol^{-1}$)
$\Delta\dot{H}_{VAP}$	Entalpia de vaporização da solução hidroalcoólica ($J.h^{-1}$)
$\Delta\hat{H}_{VAP}$	Entalpia específica de vaporização da solução hidroalcoólica ($J.mol^{-1}$)

$\Delta\hat{H}_{VAP,AG}$	Entalpia específica de vaporização da água ($J.mol^{-1}$)
$\Delta\hat{H}_{VAP,ET}$	Entalpia específica de vaporização do etanol ($J.mol^{-1}$)
Φ_{CO_2}	Vazão específica de dióxido de carbono (vvm)
γ	Coeficiente de atividade da fase líquida
γ_{AG}	Coeficiente de atividade da água na fase líquida
γ_{ET}	Coeficiente de atividade do etanol na fase líquida
η	Eficiência do sistema de recuperação de etanol (%)
μ	Velocidade específica de crescimento celular (h^{-1})
μ_{max}	Velocidade específica máxima de crescimento celular (h^{-1})
μ_P	Velocidade específica de formação de produto (h^{-1})
μ_S	Velocidade específica de consumo de substrato (h^{-1})
μ_X	Velocidade específica de crescimento celular (h^{-1})
V_m	Volume molar da fase líquida ($L.mol^{-1}$)
ρ_{AG}	Densidade da água ($g_{AG}.L_{AG}^{-1}$)
ρ_{ET}	Densidade do etanol ($g_{ET}.L_{ET}^{-1}$)
ω	Fator acêntrico

1. INTRODUÇÃO

O etanol é produzido normalmente a partir de plantas cultivadas, como a cana-de-açúcar, o milho, a beterraba, o trigo e a mandioca, sendo que no Brasil esse combustível é produzido essencialmente da cana-de-açúcar (ETANOL, s.d.). No Brasil, a produção de etanol gera ganhos ambientais, sociais e promove o crescimento de forma significativa em mais de mil municípios brasileiros. Além de emitir 90% menos gases que contribuem para as mudanças climáticas do que a gasolina, a produção de etanol (combustível renovável) a partir da cana-de-açúcar gera oito vezes mais empregos que a indústria de petróleo (UNICA, 2012), e, também ajuda a reduzir a dependência do petróleo importado.

O grande limitador da fermentação alcoólica convencional está na toxicidade do etanol para o microorganismo que promove a fermentação. Trabalhar com concentrações de etanol no vinho acima de 10 °GL reduz a viabilidade das leveduras (na temperatura de operação industrial), o que inviabiliza a reciclagem de células. Como as leveduras são reutilizadas várias vezes durante toda a safra (processo Melle-Boint), torna-se importante a manutenção das células (AMORIM *et al.*, 2011). Devido a essa inibição é necessário o uso de fermentadores volumosos para uma elevada produção de etanol, acarretando em altos custos com equipamentos. Além disso, há um elevado consumo de vapor para a separação de grandes quantidades de água do produto nos aparelhos de destilação (ca. 2,5 kg_{vapor}/L_{etanol}) e alta produção de vinhaça (ca. 12 L_{vinhaça}/L_{etanol}).

Na tentativa de superar essa limitação do processo fermentativo, tecnologias alternativas vêm sendo estudadas. Como por exemplo, os processos de fermentação e extração de etanol simultaneamente que foram estudados: extração a vácuo, que proporciona a remoção de etanol de um processo fermentativo acoplado a um tanque *flash* (Atala, 2004); extração por solvente, que consiste na remoção contínua do etanol do caldo em fermentação utilizando um solvente adequado (SCHUGERL, 2000) e a operação de *stripping*, que é um processo físico no qual é possível controlar a concentração de etanol no caldo por meio de sua retirada através do borbulhamento de um gás de arraste (TAYLOR *et al.*, 1997; SILVA, 2007; ROMANHOLI, 2010, ESPERANÇA *et al.*, 2012 e SONEGO *et al.*, 2014).

Taylor *et al.* (1997), Silva (2007), Romanholi (2010), Esperança *et al.* (2012) e Sonogo *et al.* (2014) estudaram a operação de *stripping* para arrastar etanol do meio líquido. Verificou-se em todos os trabalhos que, através do *stripping*, pode-se controlar a concentração de etanol da fase líquida pela sua retirada através do borbulhamento do gás de arraste. Portanto, o uso do *stripping* durante a fermentação alcoólica possibilita usar concentrações maiores de açúcares na alimentação das dornas, o que tem como consequência maior produção de etanol, para um mesmo volume de vinho, reduzindo o custo da destilação e da produção de vinhaça. Também a remoção de vapores do meio líquido acaba por diminuir a temperatura da fase líquida, podendo ser a operação de *stripping* uma fonte adicional de resfriamento do vinho durante o processo fermentativo, o que seria de grande interesse para as usinas, pois esse controle é bastante difícil, principalmente em dias com temperatura ambiente elevada. Além disso, o *stripping* poderia ser utilizado no vinho já fermentado para extrair o etanol, sendo uma alternativa à destilação, podendo reduzir o consumo de vapor da planta.

A fermentação alcoólica gera aproximadamente $432 \text{ L}_{\text{CO}_2}/\text{L}_{\text{etanol}}$ ($33 \text{ }^\circ\text{C}$ e 1 atm). Por se tratar de um gás gerado no processo e pouco solúvel em água, é plausível tentar utilizá-lo como gás de arraste no processo de *stripping*. Em vista disso, neste trabalho utilizou-se o *stripping* empregando o dióxido de carbono como gás de arraste, em escala piloto, com os seguintes objetivos:

- Verificar a influência das variáveis independentes, temperatura inicial do vinho delevedurado e vazão específica do dióxido de carbono, em parâmetros de desempenho como o Fator de Redução de Temperatura, Fator de Arraste e Fator de Concentração;
- Confrontar os dados obtidos experimentalmente com modelo matemático do processo, para sua validação;
- Avaliar um sistema de recuperação do etanol removido na corrente do gás de arraste;
- Realizar o arraste de etanol simultaneamente com o processo fermentativo (fermentação extrativa) para que o meio não atinja concentrações maiores que 10% em volume e para avaliar a redução da temperatura do meio.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. PRODUÇÃO DE ETANOL NO BRASIL

No Brasil o etanol é produzido essencialmente a partir da cana-de-açúcar. O etanol é reconhecido mundialmente como uma fonte de energia limpa e renovável. Quando se utiliza etanol em vez de gasolina, a emissão de dióxido de carbono, que é o principal responsável pelo aquecimento global, é 90% menor. Isso ocorre porque a cana-de-açúcar absorve no seu crescimento quase a mesma quantidade de CO₂ que é gerado nas etapas de produção, transporte e consumo de etanol (ETANOL, s.d.). Além da contribuição ambiental, o etanol ajuda a reduzir a dependência do petróleo importado. Os Estados Unidos são atualmente o maior produtor de etanol do mundo, seguido do Brasil e, juntos, correspondem por mais de 80% da produção mundial (FLEX-FUEL, 2013).

Entre as décadas de 1930 e 1960, intervenções governamentais, por meio da criação do Instituto do Açúcar e do Alcool (IAA), priorizaram o estabelecimento de quotas de produção, tabelamento de preços e controle da comercialização (COSTA e CARVALHO, 2009).

Na década de 1970 com a criação do Proálcool, as indústrias canavieiras foram estimuladas a aumentar a produção de álcool etílico para ser utilizado como combustível no país, inicialmente como mistura à gasolina (AMORIM, 2005). Neste período foram implementados programas de melhorias da produtividade e de modernização da área agrícola e do parque industrial (COSTA e CARVALHO, 2009).

Até 1990, o setor era regulamentado pelo governo federal. A partir de então, teve início o processo de desregulamentação, que resultou na extinção do Instituto do Açúcar e do Alcool (IAA). A menor presença governamental no setor fez com que as unidades produtoras de álcool se adequassem ao novo cenário institucional (COSTA e CARVALHO, 2009).

Atualmente, os veículos que utilizam a tecnologia *flex fuel* representam 57% da atual frota brasileira e, cerca de 90% de todas as novas vendas de veículos leves. Estes veículos empregam como combustível gasolina, etanol ou a mistura em qualquer proporção. Toda gasolina vendida no Brasil desde a década de 1970 contém entre 20 e 25% de etanol (FLEX-FUEL, 2013).

A fermentação alcoólica foi o setor da indústria sucroalcooleira que mais incorporou novas tecnologias e mais auferiu resultados nos últimos anos, sendo que o rendimento em etanol que girava em torno de 75% nos anos de 1970, subiu para mais de 90% nos dias atuais (AMORIM, 2005).

Os avanços da fermentação prosseguem e existem atualmente inúmeras linhas de pesquisas em vários pontos do mundo.

2.2. PROCESSO DE PRODUÇÃO DE ETANOL CONVENCIONAL

O etanol pode ser produzido por via química ou fermentativa. A via fermentativa, a partir da cana-de-açúcar, é a mais importante no Brasil para a obtenção do etanol (AMORIM, 2005).

Bioquimicamente, a fermentação alcoólica ou etanólica é um processo de conversão anaeróbia da glicose em etanol, realizado, principalmente, pela levedura *Saccharomyces cerevisiae* (BASTOS, 2010).

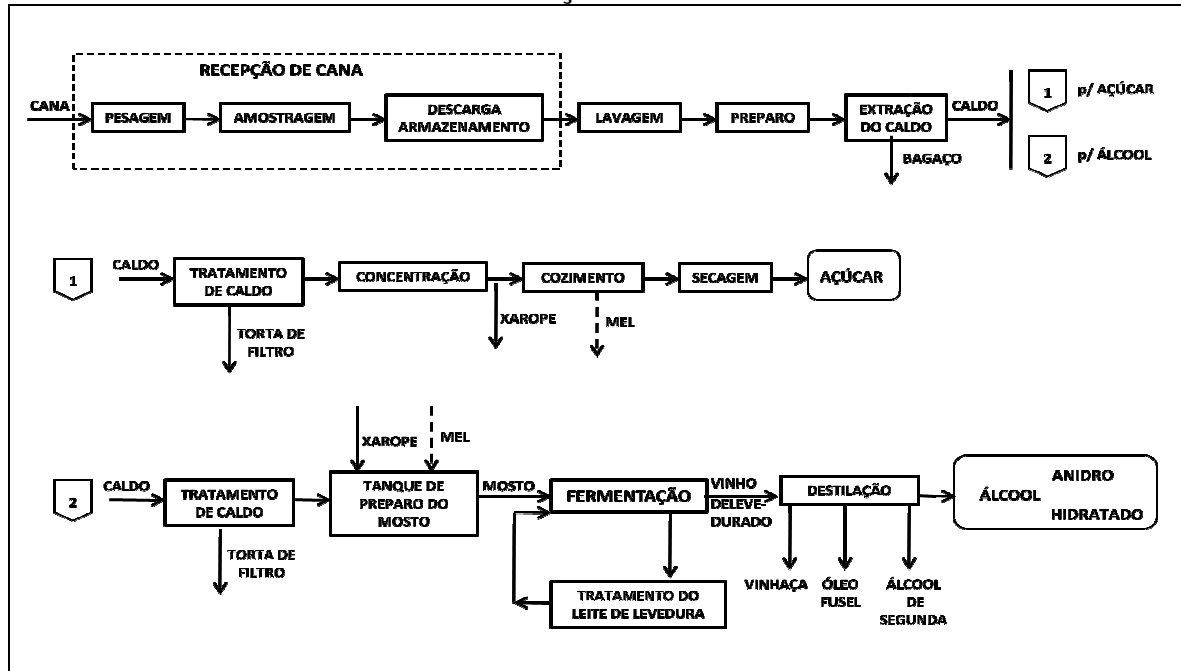
Para se produzir o etanol a partir da cana-de-açúcar é essencial um trabalho conjunto entre a lavoura e a indústria, de forma bem planejada nas etapas de corte, escolha de variedades adequadas, com maiores teores de açúcares e o processamento quase imediato para evitar deterioração e perdas de açúcar (COPERSUCAR, 1999).

A cana-de-açúcar para ser processada deve possuir a maturação ideal, que é atingida num período de 14 a 18 meses após o seu plantio (COPERSUCAR, 1999). Composição média da cana: 8 a 14% de fibra, 65 a 75% de água, 12 a 23% sólidos solúveis e 11 a 18% de açúcares, sendo que a sacarose corresponde de 70 a 91% de seus sólidos solúveis e a glicose e a frutose de 2 a 4% (BORGES, 2009).

Na Figura 2.1 está representado um esquema geral da produção de açúcar e etanol a partir da cana-de-açúcar.

O açúcar é produzido e armazenado pela própria planta cabendo à indústria realizar sua extração e purificação e, no caso do álcool, sua transformação (COPERSUCAR, 1999).

Figura 2.1. Esquema geral da produção de açúcar e etanol a partir da cana-de-açúcar.



Fonte: Copersucar (1999).

O enfoque deste trabalho está na etapa de produção de etanol, onde ocorre a conversão do açúcar em etanol e dióxido de carbono pelas leveduras. Como pode ser observado na Figura 2.1, após o tratamento do caldo para álcool, inicia-se a etapa de produção de etanol, a qual compreende o preparo do inóculo, no início da safra, o tratamento do leite de levedura, ao longo da safra, o preparo do mosto, a fermentação e a destilação.

2.2.1. ETAPAS DA PRODUÇÃO DE ETANOL

2.2.1.1. PREPARO DO INÓCULO

Devido à importância biotecnológica da levedura *Saccharomyces cerevisiae*, na produção de alimentos e bebidas alcoólicas em todo o mundo e na produção de combustíveis renováveis no Brasil, este microorganismo tornou-se o mais estudado e, portanto, seu metabolismo é o mais conhecido, sendo o microorganismo mais amplamente utilizado no processo de fermentação alcoólica. (SHULLER e KARGI, 2002).

No preparo do inóculo utiliza-se uma etapa laboratorial e uma industrial. Na fase laboratorial, o inóculo vai sendo sucessivamente escalonado para volumes maiores de mosto, aumentando gradativamente o teor de açúcar fermentescível a fim de adaptar a levedura a pressões osmóticas crescentes. Para a obtenção de leveduras sugere-se empregar mostos com baixas concentrações de açúcar e alta aeração, de forma a proporcionar rápido consumo de glicose e baixa formação de etanol. Ao final da etapa laboratorial, o volume adquirido é transferido para as dornas, onde se inicia a etapa industrial (BASTOS, 2010).

A maioria das unidades até meados dos anos 90 tradicionalmente iniciava a safra com toneladas de levedura oriunda da indústria de panificação. Essa estratégia permite uma partida rápida e mais segura minimizando possíveis problemas de acidentes fermentativos. A partir dos anos 90 notou-se que as leveduras utilizadas como inóculo são completamente substituídas por leveduras nativas ainda no início da safra. Constatou-se ainda que a única levedura que tem capacidade de permanecer no processo é aquela isolada da mesma unidade em safras anteriores. Desta forma, as usinas começaram a propagar a sua própria levedura para o início da safra. Atualmente existe o fornecimento por unidades produtoras de biomassa, de grandes volumes de leveduras previamente isoladas de unidades brasileiras durante o período da safra. Essas são utilizadas como inóculo tanto para as unidades das quais foram isoladas como para outras unidades. Algumas linhagens isoladas são largamente utilizadas como inóculo para início das safras brasileiras. Elas foram nomeadas com as iniciais das unidades de origem, dessa forma tem-se a BG 1 (Usina Barra Grande), CR 1 (Usina Cresciumal), SA 1 (Usina Santa Adélia), CAT 1 (Usina Catanduva), PE 2 (Usina da Pedra), entre outras (ANDRIETTA *et al.*, 2006).

As destilarias do Brasil utilizam o processo de fermentação Melle-Boinot, onde as células de leveduras são recuperadas através de uma total recirculação das mesmas e, com isso, a preparação do inóculo em laboratório é feita apenas no início, sendo, o fermento reaproveitado ao longo de toda a safra. Com a recuperação das células de leveduras, a formação de novas células para a manutenção da alta concentração celular é mínima e, com isso, consegue-se um aumento do rendimento alcoólico da fermentação através de um consumo menor de

açúcar, empregado na formação de componentes celulares da levedura (AMORIM, 2005).

2.2.1.2. PREPARO DO MOSTO

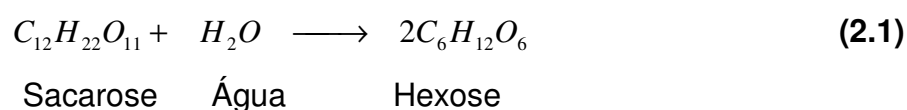
O mosto é uma solução de açúcares ajustada de forma a facilitar a sua fermentação, pois os açúcares, quando em concentrações elevadas, exercem efeito de inibição sobre o metabolismo da levedura. Ele é basicamente constituído por méis e/ou caldo, com uma concentração de sólidos de 17 a 22 °BRIX (AMORIM, 2005).

O mosto, antes de ser enviado para as dornas, passa por trocadores de calor onde é feito o resfriamento. A assepsia destes trocadores de calor é de extrema importância, pois as impurezas ficam retidas em suas placas gerando focos de contaminação. A remoção de incrustações e placas formadas pelas bactérias é possível através da limpeza com flegmaça (cujas temperaturas podem chegar a 95 °C). Normalmente trabalha-se com dois trocadores de calor para mosto, sendo, portanto, possível fazer a assepsia sem a necessidade de interrupção. Com essa prática, resolve-se o problema de contaminação do mosto (AMORIM, 2005).

2.2.1.3. FERMENTAÇÃO ALCOÓLICA

A fermentação alcoólica é um processo que resulta da transformação de açúcares solúveis em etanol e dióxido de carbono, realizado, principalmente, pelas leveduras.

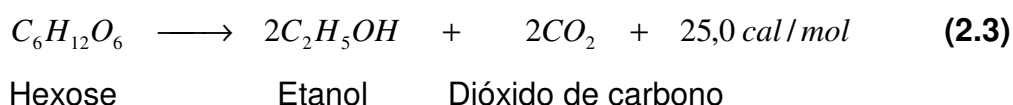
Na fermentação do caldo de cana, existe uma primeira etapa que consiste na inversão da sacarose, ou seja, no seu desdobramento nas hexoses glicose e frutose pela ação da enzima presente na levedura denominada de invertase, conforme apresenta a Equação (2.1) (LOPES E BORGES, 2009).



Pela equação da reação química da inversão, uma molécula de sacarose, de massa molecular 342,295 u.m.a.. resulta em duas moléculas de monossacarídeos (hexoses), de 180,155 u.m.a. cada, totalizando 360,310 u.m.a. de produtos da reação, fornecendo a relação descrita pela Equação (2.2).

$$\text{Relação} = \frac{\text{Massa molecular das hexoses formadas}}{\text{massa molecular da sacarose}} = \frac{2 \times 180,155}{342,295} = 1,0526 \quad (2.2)$$

A Equação (2.2) é denominada hidrólise da sacarose, resultando em 1,0526 gramas de hexoses por grama de sacarose hidrolisada. As moléculas de hexose formadas pela inversão ou já presentes no mosto são submetidas à fermentação propriamente dita, num processo anaeróbico em que se transformam em álcool etílico e dióxido de carbono, conforme a Equação (2.3) (LOPES E BORGES, 2009).



A relação estequiométrica entre a quantidade de etanol formada em relação à inicial de hexose é calculada a partir da Equação (2.4).

$$\text{Relação} = \frac{\text{Massa molecular do etanol}}{\text{massa molecular da hexose}} = \frac{2 \times 46,068}{180,155} = 0,511 \quad (2.4)$$

O rendimento estequiométrico é 0,511, ou seja, cada grama de hexose geraria 0,511 g_{etanol}, sendo que as leveduras normalmente utilizadas nesse processo costumam apresentar rendimentos na ordem de 90%. Obviamente não se consegue uma fermentação etanólica com 100% de rendimento porque as células se proliferam, o que leva à síntese de muitos compostos intermediários. Além disso, sabe-se que quando se atinge 8-10% de etanol no meio de cultivo já ocorre a inibição das leveduras pelo produto e a velocidade de conversão fica prejudicada (BASTOS, 2010).

O processo de fermentação alcoólica inicia-se assim que se mistura o inóculo ao mosto corrigido e se caracteriza pelo desprendimento do dióxido de carbono, passando a ocorrer a multiplicação das células do fermento e a produção de etanol (AMORIM, 2005).

A seguir inicia-se a fase tumultuosa, onde ocorre o rápido aumento da temperatura, a densidade do mosto se reduz e se eleva a porcentagem de álcool e a acidez. Ao final dessa etapa, o teor de etanol no vinho atinge quase o máximo (AMORIM, 2005).

A fase complementar caracteriza-se pela diminuição da intensidade do desprendimento de dióxido de carbono, pela paralisação da movimentação do líquido e diminuição da temperatura. Nessa fase, a concentração de açúcares chega ao fim (AMORIM, 2005).

Durante a fermentação anaeróbia são liberadas grandes quantidades de calor e, para manter a temperatura interna da dorna em nível adequado à atividade da levedura, é necessário resfriar continuamente o vinho em fermentação (MACEDO, 2005).

O resfriamento das dornas nas usinas é realizado utilizando-se trocadores de calor de placas externos às dornas, onde o vinho em fermentação é bombeado ao trocador, retornando em circuito fechado. O trocador de calor de placas apresenta um controle efetivo da temperatura interna da dorna, possui elevada eficiência, sendo uma das soluções economicamente viáveis para controle de temperatura de dornas com volumes acima de 300 m³. Pode ser aberto para inspeção sem exigir muito dos operadores e também viabiliza a limpeza química sem a abertura do mesmo (MACEDO, 2005).

Porém, os trocadores de calor de placas são equipamentos dispendiosos e com alto custo de manutenção, sendo que no final de cada safra é preciso trocar as vedações, remover as incrustações das placas e, às vezes, trocá-las. Além disso, como parte do conjunto de resfriamento, é preciso ter um sistema de tratamento de água e uma torre de resfriamento, o que implica gastos adicionais e o uso de fungicidas. Nas Figuras 2.2, 2.3 e 2.4 estão ilustrados, respectivamente, algumas das dornas de fermentação, trocador de calor de placas externo às dornas e torre de resfriamento de uma unidade industrial no Estado de São Paulo.

Figura 2.2. Foto de algumas das dornas de fermentação de uma unidade industrial no Estado de São Paulo.



Fonte: Acervo da autora.

Figura 2.3. Foto do trocador de calor de placas externo à uma das dornas de uma unidade industrial no Estado de São Paulo.



Fonte: Acervo da autora.

Figura 2.4. Foto de uma das torres de resfriamento de uma unidade industrial no Estado de São Paulo.



Fonte: Acervo da autora.

Tradicionalmente as usinas e destilarias brasileiras usam o sistema descontínuo ou de batelada alimentada, isto é, as operações de enchimento da dorna, fermentação, descarga do meio fermentado e limpeza são realizadas de modo intermitente. Já a fermentação contínua é feita alimentando-se uma dorna com fluxo contínuo de substrato em uma concentração conveniente, retirando-se dela, continuamente, o vinho que é centrifugado e encaminhado para a destilação (AMORIM, 2005).

Na batelada alimentada, os tanques precisam ser esvaziados ao término de cada fermentação. Os sistemas contínuos funcionam sem parar do início ao final da safra, sendo que só há paradas se houver algum problema no processo.

Para o pesquisador Sílvio Andrietta, optar pelo processo fermentativo contínuo ao invés do descontínuo gera uma economia de 30 a 40% no custo de instalação (exige dornas com menores volumes) e menor custo em refrigeração com o emprego de um número menor de trocadores de calor. Porém, o sistema contínuo requer maior capacitação dos profissionais, um ajustado sistema de automação, um controle do processo mais adequado e um cuidado com a contaminação mais intenso. A operação contínua é mais dinâmica e exige atenção redobrada. Se não houver precisão recomenda-se o uso do sistema descontínuo (REVISTA ALCOOLBRAS, 2006).

O sistema descontínuo é mais flexível, caso ocorram acidentes durante o processo, possibilita melhor assepsia das dornas e permite uma melhor mensuração do rendimento de fermentação (AMORIM, 2005).

A polêmica entre os processos concorrentes sempre existiu na área industrial das usinas. No Brasil, o sistema de batelada é considerado mais confiável por muitos engenheiros, por apresentar sistema de assepsia mais fácil (REVISTA ALCOOLBRAS, 2006).

Atualmente, as dornas são fechadas para que o etanol que sai juntamente com o dióxido de carbono possa ser recuperado em torres de lavagem dos gases (COPERSUCAR, 1999). Na Figura 2.5 tem-se uma foto da torre de lavagem de dióxido de carbono de uma unidade industrial no Estado de São Paulo.

Figura 2.5. Foto da torre de lavagem de dióxido de carbono de uma unidade industrial no Estado de São Paulo.



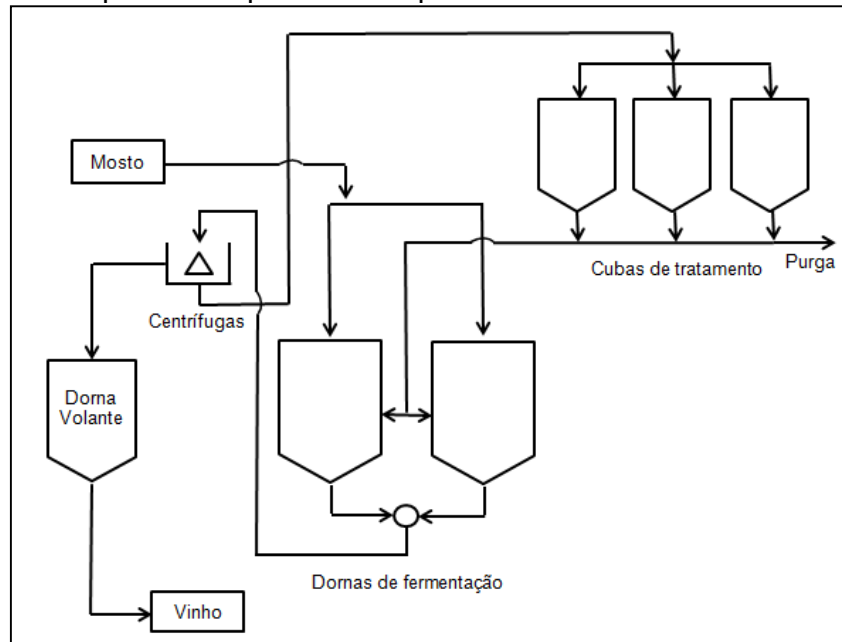
Fonte: Acervo da autora.

No Brasil, a maioria das destilarias utiliza o processo de fermentação descontínuo, porém o processo contínuo também é usado em algumas usinas. Ambos os processos utilizam centrifugação para separar o creme de levedura do vinho e reutilizam este creme no processo. A reutilização do creme no processo de fermentação alcoólica, chamada de Melle-Boinot, viabilizou o aumento da produção de etanol nas usinas (DARÉ, 2008).

O processo Melle-Boinot trouxe vários benefícios à fermentação alcoólica, principalmente o reaproveitamento do fermento, que antes era enviado para a coluna de destilação juntamente com o vinho. Aumentou-se assim a eficiência do processo fermentativo, pois com uma menor quantidade de açúcar se produz um maior volume de etanol, uma vez que se reduz a quantidade de açúcar destinada a produção de células (AMORIM, 2005).

Um esquema simplificado do processo Melle-Boinot é apresentado na Figura 2.6.

Figura 2.6. Esquema simplificado do processo Melle-Boinot de fermentação.



Fonte: Adaptado de Dias (2008).

No processo Melle-Boinot, mosto e fermento são adicionados à dorna de fermentação, bem como produtos químicos como anti-espumante e agente dispersante, conforme a necessidade. Inicialmente a dorna é preenchida com a suspensão de levedura, conhecida como “pé-de-cuba”, que possui entre 28 e 30% em volume de células, até completar cerca de 25% do volume da dorna. Em seguida é adicionado o mosto até que seja completado o volume útil da dorna. O tempo de enchimento leva cerca de 5 horas, dependendo do tamanho da dorna. O tempo total da fermentação varia entre 8 e 13 horas dependendo também do tamanho da dorna e da temperatura na qual é conduzida a fermentação. O vinho levedurado possui teor alcoólico entre 8 e 12% em volume, além de cerca de 11% em volume de levedo, dependendo das condições de fermentação (DIAS, 2008).

Após a fermentação é feita uma centrifugação obtendo-se uma suspensão concentrada, que contém a massa celular e a fase do sobrenadante, composta de vinho, resíduos mais leves e bactérias. A centrifugação separa apenas as bactérias de menor tamanho, sendo, os bastonetes, de maior tamanho, concentrados no processo de centrifugação. A fase sobrenadante é enviada para a dorna volante, uma espécie de depósito intermediário de vinho onde fica guardado para ser destilado. A suspensão concentrada de células, denominada de creme ou leite-de-levedura é enviada para as cubas de tratamento, que são providas de um

sistema de agitação, onde se adicionam água e ácido sulfúrico concentrado até o meio atingir um pH de 2,3 a 3,2 (AMORIM, 2005). Essa suspensão deve permanecer sob essas condições durante aproximadamente 2 horas para que parte das bactérias remanescentes do processo seja eliminada ou reduzida a níveis não prejudiciais à fermentação posterior. O leite-de-levedura tratado retorna às dornas, servindo de inóculo para o próximo ciclo fermentativo (CAMARGO, 1990).

Na Figura 2.7 tem-se uma foto que ilustra o tratamento do fermento em uma das cubas de uma unidade industrial no Estado de São Paulo.

Figura 2.7. Foto do tratamento do fermento em uma das cubas de uma unidade industrial no Estado de São Paulo.



Fonte: Acervo da autora.

Segundo o engenheiro agrônomo Fumio Yokoya, professor voluntário da Faculdade de Engenharia de Alimentos da Universidade de Campinas (UNICAMP), o tratamento com ácido nas cubas de tratamento é estressante para as leveduras e reduz o rendimento de fermentação em quase 1% (AMORIM, 2005).

2.2.1.4. DESTILAÇÃO

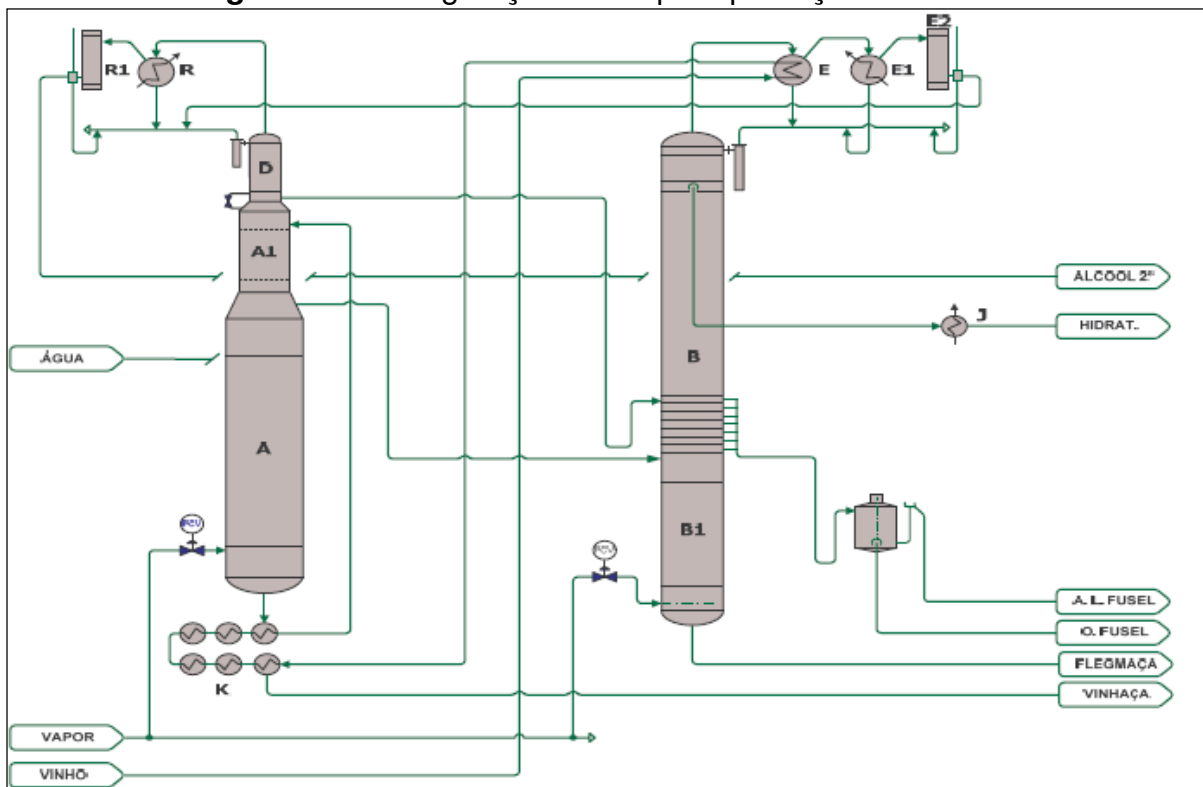
A operação unitária destilação tem como principal objetivo concentrar o vinho até teores alcoólicos elevados. Na unidade de destilação é produzido o álcool etílico hidratado carburante (AEHC), que possui entre 92,6 e 93,8% em massa. Nas unidades de desidratação é obtido o álcool etílico anidro carburante (AEAC), com teor alcoólico de 99,3% em massa no mínimo (BRASIL, 2005).

O vinho contém diversos contaminantes, presentes em pequenas quantidades, derivados do próprio processo fermentativo, que afetam a qualidade do

produto final. A saber: outros alcoóis (metanol, propanol, isopropanol, butanol, isobutanol, amílico, isoamílico), aldeídos (acetaldeídos, butiraldeídos, crotonaldeídos), ácidos orgânicos (acético, propiônico), cetonas (acetona), ésteres (acetato de etila, butirato de etila), éteres (acetal), etc (MEIRELLES, 2006).

A Figura 2.8 apresenta um esquema simplificado do processo de destilação empregado na indústria.

Figura 2.8. Configuração ABB1 para produção de AEHC.



Fonte: Meirelles (2006).

Na configuração mais frequente do processo de destilação alcoólica utilizado nas destilarias brasileiras existem 5 colunas: A, A1, D, B e B1, conforme representado na Figura 2.8. A coluna A é conhecida como coluna de esgotamento do vinho, A1 de epuração do vinho e D de concentração do álcool de segunda. A coluna B é a coluna de enriquecimento do flegma e a B1 de esgotamento da corrente líquida que deixa o fundo da seção de enriquecimento B (DIAS, 2008).

O vinho é alimentado no topo da coluna A1, que possui geralmente 4 bandejas e tem como função purificar o vinho de substâncias de maior volatilidade e dos gases contaminantes (MEIRELLES, 2006). A alimentação do vinho ocorre a aproximadamente 93 °C, sendo previamente aquecido de 30 a 60 °C, no

condensador E da coluna B e de 60 a 93 °C no trocador de calor K de resfriamento da vinhaça produzida na coluna A (DIAS, 2008).

A coluna A está localizada sob a coluna A1 e possui entre 16 e 24 pratos (MEIRELLES, 2006). O produto de fundo da coluna A1 é alimentado no topo da coluna A e esgotado no fundo, sendo produzida a vinhaça. A vinhaça pode conter teor alcoólico na ordem de 0,02% em massa e é utilizada na fertirrigação da cana (DIAS, 2008). Após trocar calor com o vinho no trocador de calor K, a vinhaça é enviada para os resfriadores, onde troca calor com o ar que passa em contracorrente. Na Figura 2.9 tem-se uma foto dos resfriadores de vinhaça de uma unidade industrial no Estado de São Paulo.

Figura 2.9. Foto dos resfriadores de vinhaça de uma unidade industrial no Estado de São Paulo.



Fonte: Acervo da autora.

Como pode ser visto na Figura 2.9, na base dos resfriadores têm-se grandes ventiladores que geram a corrente de ar que passa em contra-corrente com a vinhaça, sendo esta alimentada no topo dos resfriadores.

No topo da coluna A é obtido vapor de flegma que possui teor alcoólico da ordem de 40% em massa e constitui a alimentação da coluna B, sendo alimentado em seu fundo. O aquecimento das colunas é feito no refeedor da coluna A (DIAS, 2008).

A coluna D contém geralmente 6 bandejas e é utilizada para a obtenção de álcool de segunda, no qual se concentram os produtos de cabeça, mais voláteis, extraídos para a fase vapor na coluna A1. Os vapores do topo da coluna D são condensados no trocador de calor R e no condensador auxiliar R1, sendo

divididos posteriormente em uma corrente de álcool de segunda e um refluxo que é realimentado ao topo da coluna (MEIRELLES, 2006).

A coluna B possui cerca de 40 pratos e está localizada sobre a coluna B1, que possui 13 pratos. Quase todo o vapor produzido no topo da coluna B é condensado nos trocadores E, E1 e E2, sendo que o AEHC é retirado como uma saída lateral líquida, um prato abaixo do topo da coluna B e resfriado no trocador de calor J. Este procedimento de retirada do álcool hidratado da coluna B permite obter um produto de melhor qualidade. Isto ocorre porque no topo desta coluna B também se retira uma pequena corrente de álcool de segunda, na qual se concentram produtos mais voláteis, conhecidos como produtos de cabeça, reduzindo assim sua concentração no hidratado. Este álcool de segunda é enviado ao tanque de armazenamento deste tipo de produto, ou, alternativamente, realimentado ao topo da coluna D (MEIRELLES, 2006).

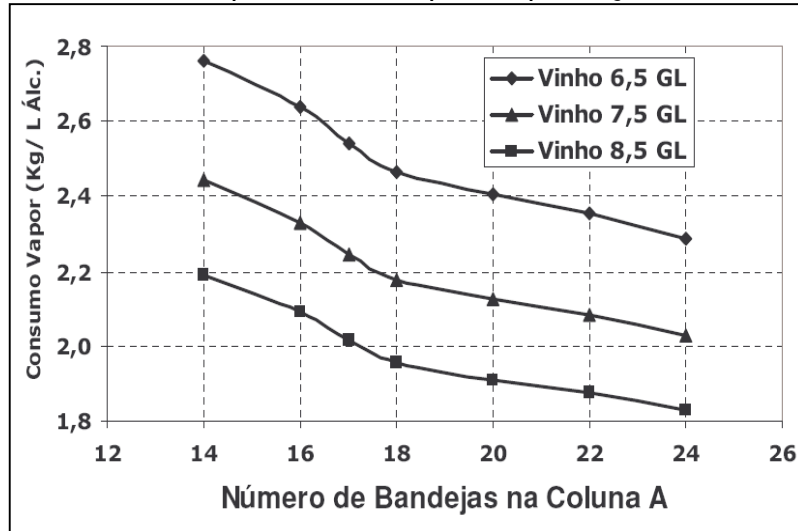
O produto de fundo da coluna B constitui a alimentação do topo da coluna B1. No fundo da coluna B1 é obtida a flegmaça, que deve conter teor alcoólico inferior a 0,02% em massa. Alternativamente, em caso de obtenção da flegmaça com teores alcoólicos mais elevados é feito o seu reciclo na coluna A1 para a recuperação de etanol. Nos pratos inferiores da coluna B é retirado o óleo fúsel, composto essencialmente por uma mistura de alcoóis superiores, etanol, água e outros componentes, com composição variando em função da matéria-prima, tipo de levedura, condições de fermentação, etc. O principal componente do óleo fúsel é o álcool isoamílico (DIAS, 2008). O óleo fúsel encontra-se diluído no topo das colunas A e B1, concentrando-se na fase vapor e sendo conduzido à coluna B. Nesta coluna o teor de etanol aumenta rapidamente à medida que caminha em direção ao topo, de forma que a volatilidade desses alcoóis superiores diminui e eles tendem a se concentrarem na fase líquida, sendo que atingem os maiores valores de concentração na região próxima à base da coluna B, de onde devem ser retirados (BATISTA, 2008).

A energia é fornecida na forma de vapor de baixa pressão no fundo das colunas A e B por contato direto ou indireto (utilizando trocadores de calor).

A Figura 2.10 apresenta a relação entre o número de bandejas na coluna A e o consumo de vapor na produção de etanol, determinada por simulação computacional do processo de destilação convencional, com número de 40 bandejas

na coluna B e 13 bandejas na coluna B1, etanol hidratado com grau 93% em massa e perdas na vinhaça e flegmaça de no máximo 0,25% do total de álcool alimentado na instalação (MEIRELLES, 2006).

Figura 2.10. Consumo específico de vapor na produção de etanol hidratado.



Fonte: Meirelles (2006).

Na Figura 2.10 observa-se que o teor alcoólico é decisivo no consumo de vapor e todo esforço no sentido de viabilizar o uso de mostos açucarados mais concentrados e maior concentração de etanol no vinho tem impacto muito grande na redução do consumo de vapor do processo de destilação. Um efeito colateral positivo é a redução de vinhaça e flegmaça geradas, reduzindo o impacto ambiental da expansão da produção de etanol. Atualmente existem unidades que já operam com vinho de teor alcoólico de 11 e até 12% em volume. Nota-se também que o aumento do número de bandejas, tem o potencial de diminuir o consumo de vapor utilizado na destilação do álcool etílico hidratado (MEIRELLES, 2006).

O etanol hidratado é uma mistura binária etanol-água que atinge um teor alcoólico da ordem de 96 % em volume, pois ocorre a formação de uma mistura azeotrópica (COPERSUCAR, 1999). Misturas azeotrópicas são aquelas que se comportam como um componente puro quando submetidos a um processo de destilação. A separação destas misturas não é possível por meio de destilação convencional (BRITO, 1997).

Os principais métodos de desidratação utilizados atualmente na indústria sucroalcooleira brasileira são: destilação azeotrópica com cicloexano,

destilação extrativa com monoetilenoglicol e adsorção em peneiras moleculares (DIAS, 2008).

A destilação azeotrópica, ou azeotrópica heterogênea, consiste na adição de um terceiro componente (solvente) na coluna para formar um novo azeótropo com um dos componentes presentes inicialmente na mistura. O solvente adicionado deve ser imiscível com um dos componentes da mistura original, provocando a formação de duas fases líquidas (ITO, 2002). O novo azeótropo é retirado no topo (azeótropo de mínimo) ou no fundo (azeótropo de máximo ponto de ebulição) da coluna, enquanto um dos componentes da mistura original é obtido puro na outra extremidade da coluna. Uma segunda coluna deve ser utilizada para a recuperação do solvente. Para a obtenção de etanol anidro pode-se utilizar a destilação azeotrópica com cicloexano como solvente (BRITO, 1997).

Na destilação extrativa, ou azeotrópica homogênea, um terceiro componente é adicionado à mistura original azeotrópica alterando a volatilidade relativa dos componentes da mistura e, conseqüentemente, o equilíbrio líquido-vapor dos componentes originais. Neste processo não deve haver a separação da mistura em duas fases líquidas, ao contrário da destilação azeotrópica. Dentre os solventes utilizados para a separação do sistema etanol-água, destaca-se o monoetilenoglicol (DIAS, 2008). O solvente da destilação extrativa deve ter ponto de ebulição superior ao ponto de ebulição dos componentes da mistura. O solvente é adicionado no topo da coluna e arrasta um dos componentes da mistura (no caso, a água do sistema etanol-água), sendo o outro componente obtido no topo (no caso, o etanol do sistema etanol-água). A mistura de solvente e água passa por uma coluna de destilação, onde são obtidos água no topo e solvente no fundo (ITO, 2002).

Na adsorção com peneiras moleculares utiliza-se um leito com zeólitas para adsorver a água presente no etanol hidratado, produzindo etanol anidro, com concentração de, no mínimo, 99,5% em volume. Peneiras moleculares são estruturas tridimensionais de alumínio e silício, com elevado grau de ordenação no nível microscópico e alta área superficial. O diâmetro nominal das zeólitas empregadas na desidratação do etanol é de 3 Å, com o objetivo de promover a adsorção das moléculas de água, que têm diâmetro da ordem de 2,8 Å, separando-a do etanol, de diâmetro de 4,4 Å (HUANG *et al.*, 2008).

2.2.1.4.1. VINHAÇA

Nas destilarias brasileiras são gerados em torno de 12 L de vinhaça para cada litro de etanol produzido (AMORIM, 2011). Esse resíduo é composto basicamente por todas as substâncias introduzidas na produção e transformação da cana-de-açúcar (água, glicerina, alcoóis superiores, furfural, aldeídos, ácido succínico e acético), com exceção de açúcar e etanol. Especificamente, apresenta composição química bastante variada, composta por fósforo, nitrogênio, potássio, óxidos, sulfatos, substâncias estas necessárias à recomposição dos solos agrícolas da agroindústria (SILVA e CABEDA, 2006). A sua composição depende muito da sua origem. Quando se utiliza o caldo de cana para a fermentação, a vinhaça resultante é sempre menos concentrada que a vinhaça proveniente de mosto de melaço ou de mosto misto. Além disto, a concentração da vinhaça varia de usina para usina e, dentro de cada usina existem variações nos diversos dias da safra e até mesmo num mesmo dia, em função da moagem de diferentes variedades, com diferentes índices de maturação, provenientes de diferentes solos, de diferentes níveis de fertilidade, etc (VINHAÇA, 2007).

Em 1978, preocupado com os efeitos poluidores da descarga da vinhaça nos rios, o Ministério do Interior baixou a Portaria nº 323, proibindo o seu lançamento direto ou indireto em qualquer coleção hídrica, objetivando resguardar o equilíbrio ecológico e o meio ambiente, em decorrência do aumento de destilarias promovidas pelo Proálcool. Esta legislação foi o marco inicial de outras em âmbito federal e estadual, que culminaram com o estabelecimento no Estado de São Paulo da Norma Técnica P4.231- CETESB. Esta legislação estabelece critérios para a utilização da vinhaça em solos agrícolas, considerando-se as características químicas do solo, a composição química da vinhaça e a extração pela cultura da cana-de-açúcar, independente do tipo de solo. Estabelece ainda procedimentos para transporte, armazenamento e aplicação da vinhaça e as instruções para o Plano de Aplicação (WORKSHOP, 2007).

A Tabela 2.1 apresenta os dados máximos, médios e mínimos observados para a composição química da vinhaça e também algumas características físicas encontradas no levantamento realizado em 28 usinas do Estado de São Paulo.

Tabela 2.1. Caracterização físico-química da vinhaça.

DESCRIÇÃO	Concentrações			Padrão / L etanol
	Mínimos	Média	Máximos	
Dados de Processo				
Brix do Mosto (°B)	12,00	18,65	23,65	
Teor Alcoólico do Vinho (°GL)	5,73	8,58	11,30	
Taxa de Vinhaça (L/L etanol)	5,11	10,85	16,43	10,85 L
Vazão de Referência (m ³ /dia)	530,00	1.908,86	4.128,00	
Caracterização da Vinhaça				
pH	3,50	4,15	4,90	
Temperatura (°C)	65,00	89,16	110,50	
Demanda Bioquímica Oxigênio (mg/L)	6.680,00	16.949,76	75.330,00	175,13 g
Demanda Química Oxigênio (mg/L)	9.200,00	28.450,00	97.400,00	297,60 g
Sólidos Totais (mg/L)	10.780,00	25.154,61	38.680,00	268,90 g
Sólidos Suspensos Totais (mg/L)	260,00	3.966,84	9.500,00	45,71 g
Sólidos Suspensos Fixos (mg/L)	40,00	294,38	1.500,00	2,69 g
Sólidos Suspensos Voláteis (mg/L)	40,00	3.632,16	9.070,00	43,02 g
Sólidos Dissolvidos Totais (mg/L)	1.509,00	18.420,06	33.680,00	223,19 g
Sólidos Dissolvidos Voláteis (mg/L)	588,00	6.579,58	15.000,00	77,98 g
Sólidos Dissolvidos Fixos (mg/L)	921,00	11.872,36	24.020,00	145,21 g
Resíduos Sedimentáveis (mL/L)	0,20	2,29	20,00	24,81 mL
Cálcio (mg/L CaO)	71,00	515,25	1.096,00	5,38 g
Cloreto (mg/L Cl)	480,00	1.218,91	2.300,00	12,91 g
Cobre (mg/L CuO)	0,50	1,20	3,00	0,01 g
Ferro (mg/L Fe ₂ O ₃)	2,00	25,17	200,00	0,27 g
Fósforo Total (mg/L P ₂ O ₄)	18,00	60,41	188,00	0,65 g
Magnésio (mg/L MgO)	97,00	225,64	456,00	2,39 g
Manganês (mg/L MnO)	1,00	4,82	12,00	0,05 g
Nitrogênio (mg/L N)	90,00	356,63	885,00	3,84 g
Nitrogênio amoniacal (mg/L N)	1,00	10,94	65,00	0,12 g
Potássio Total (mg/L K ₂ O)	814,00	2.034,89	3.852,00	21,21 g
Sódio (mg/L Na)	8,00	51,55	220,00	0,56 g
Sulfato (mg/L SO ₄)	790,00	1.537,66	2.800,00	16,17 g
Sulfito (mg/L SO ₄)	5,00	35,90	153,00	0,37 g
Zinco (mg/L ZnO)	0,70	1,70	4,60	0,02 g
Etanol (mL/L)	0,10	0,88	119,00	9,1 mL
Glicerol (mL/L)	2,60	5,89	25,00	62,1 mL
Levedura (base seca) (mg/L)	114,01	403,56	1.500,15	44,1 g

Fonte: Neto e Nakahondo (1995).

A vinhaça é valorizada como fertilizante para a cana-de-açúcar, pois favorece o desenvolvimento da planta devido a sua oferta de nutrientes, principalmente o potássio. O inconveniente são os excessos que começam pelo

grande volume de vinhaça gerada pela produção de etanol e tornam esse co-produto ambientalmente incorreto quanto a quantidade de potássio distribuída nas mesmas áreas, via fertirrigação, ocasionando a saturação. Outro problema são os custos de transporte, que também podem ser considerados excessivos, no caso da vinhaça ser destinada para lugares mais distantes (CAMPINAS, 2008).

O volume de vinhaça que pode ser aplicado nas plantações varia de lugar para lugar. Em regiões com água subterrânea próxima à superfície, por exemplo, a vinhaça deve ser aplicada em menor volume para que haja segurança no procedimento e não ocorra contaminação do solo. As áreas para aplicação de vinhaça não podem estar contidas nos domínios das Áreas de Preservação Permanente - APPs ou de Reserva legal ou nas áreas de proteção de poços. As áreas devem estar afastadas no mínimo 15 metros da área de domínio de ferrovias e rodovias e 1000 metros dos núcleos populacionais (NASCIMENTO, [200-]).

2.2.2. FATORES FÍSICOS E QUÍMICOS QUE INTERFEREM NA FERMENTAÇÃO ALCOÓLICA

2.2.2.1. pH

O pH é um fator significativo para as fermentações industriais devido à sua importância tanto no controle da contaminação bacteriana quanto ao seu efeito sobre o crescimento da levedura, taxa de fermentação e formação de subprodutos (AMORIM *et al.*, 1996).

Os valores de pH dos mostos industriais encontram-se geralmente na faixa de 4,5 a 5,5, mas as leveduras mantêm uma homeostase de forma quase independente dos valores de pH do meio, por isso toleram o tratamento ácido. No processo de fermentação com reutilização da levedura, faz-se seu tratamento com adição de ácido sulfúrico que leva o pH para valores entre 2,0 e 3,2 durante aproximadamente 1 h, visando a redução da carga microbiana. O tratamento ácido provoca também a lixiviação de nutrientes tais como, N, P, K da levedura que acaba por elevar o pH. Embora o tratamento ácido se mostre estressante à levedura, ainda apresenta efeito benéfico de controlar a contaminação bacteriana, pois ocorre uma redução significativa no número de bactérias (AMORIM *et al.*, 1996).

O pH interno da célula se mantém na faixa de 5,8 a 6,9, independente do pH extracelular na faixa de 2,0 a 7,0. Porém, baixos valores de pH tornam o meio estressante para as leveduras, exigindo um maior dispêndio de energia na manutenção do pH interno, além de afetar as proteínas de transporte da membrana citoplasmática que ficam expostas ao meio externo. O pH também afeta a velocidade de crescimento das leveduras, a qual atinge um máximo quando o pH está entre 5,0 e 6,0. O controle do pH para valores inferiores a 5,0 é importante para a fermentação, pois previne a contaminação bacteriana (STECKELBERG, 2001).

2.2.2.2. SUBSTRATO E VELOCIDADE DE ALIMENTAÇÃO

O substrato, quando em altas concentrações, gera um vinho com alto teor alcoólico, que pode resultar em toxidez à levedura por desestabilizar a membrana plasmática (LOPES e PARAZZI, 2007).

O próprio substrato pode ser inibitório quando em valores de concentração acima de 100 g.L^{-1} (SHULLER e KARGI, 2002). Considerando o efeito inibitório dos açúcares, a forma de alimentação do substrato nas dornas tem influência direta na eficiência da fermentação (DARÉ, 2008). A alimentação do mosto deve ter uma velocidade ótima, ou seja, não pode ser muito lenta e nem elevada, pois ambos geram um meio estressante para a levedura, fazendo com que elas produzam mais glicerol e, com isso, o rendimento fermentativo diminui (AMORIM, 2005). Este parâmetro geralmente é controlado nas unidades industriais através do acompanhamento de concentração de açúcares redutores totais (ART) no meio de fermentação (DARÉ, 2008).

A velocidade de alimentação do mosto depende muito da linhagem de levedura utilizada. A velocidade deverá ser um pouco menor para as leveduras que possuem alta atividade de invertase, porque, neste caso, ocorre a rápida hidrólise da sacarose e, com isso, as leveduras não conseguem consumir toda a glicose e frutose liberada, gerando um estresse osmótico, fazendo com que estas produzam mais glicerol. Além disso, a glicose e a frutose podem servir de substrato para as bactérias favorecendo a contaminação no processo. A orientação é que a alimentação seja menor quando se opera com levedura com alta atividade de

invertase e, ao contrário, deverá ser mais rápida, quando esta atividade for mais baixa (AMORIM, 2005).

2.2.2.3. CONTAMINAÇÃO BACTERIANA E FLOCULAÇÃO

Quando as condições de temperatura, acidez, concentração de açúcares, qualidade da cana, assepsia, preparação do fermento e do mosto são impróprias, podem desenvolver-se outros tipos de microorganismos que competem com as leveduras pelo mesmo substrato, gerando subprodutos inibidores do crescimento da levedura. As instalações de usinas geralmente não são projetadas para trabalhar com culturas puras, entretanto infecções crônicas devem ser eliminadas, pois afetam o rendimento da produção de etanol (DARÉ, 2008).

A contaminação bacteriana é um dos fatores preponderantes dentre aqueles que afetam a fermentação, posto que é o mais frequente agente estressante (AMORIM *et al.*, 1996).

Dentre os inconvenientes causados pelos contaminantes destaca-se o consumo de açúcar, a inversão da sacarose, o aumento da acidez, a produção de biopolímeros (gomos), a floculação de leveduras e a formação de espumas (LOPES e PARAZZI, 2007).

As leveduras da fermentação alcoólica competem pelo substrato com bactérias que normalmente habitam as dornas. Um processo fermentativo considerado sadio trabalha com níveis de bactérias nunca superiores a 10^5 células.mL⁻¹ (ANDRIETTA *et al.*, 2006).

Segundo Stupiello (1993), citado por Andrietta (2006), as fontes de contaminação bacteriana incluem a cana-de-açúcar, as práticas agrícolas, industrialização, extração e equipamentos.

A carga microbiana normal pode ser aumentada sensivelmente quando a cana-de-açúcar for atacada por pragas e doenças, causando maiores prejuízos para o processamento. Os microrganismos que acompanham a matéria-prima são muito diversificados, sendo constituídos principalmente por bactérias e fungos (LOPES e PARAZZI, 2007).

As bactérias lácticas, que são os principais contaminantes da fermentação, produzem ácido láctico e acético que tornam o meio estressante para

as leveduras que passam a produzir menos etanol e mais biomassa. Concentrações de ácido láctico e acético são medidas periodicamente para controle dos níveis de infecção (DARÉ, 2008). Entre as bactérias do ácido láctico, o gênero *Leuconostoc* tem um papel importante como contaminante, principalmente na produção do açúcar, pois essa bactéria utiliza o açúcar do caldo para a produção de gomas (biopolímeros). A presença de goma no processo, além de contribuir para a queda do rendimento, provoca problemas na etapa de cristalização da sacarose (ANDRIETTA, 2006).

Às vezes é necessário optar entre dois fatores estressantes, como o caso do tratamento ácido, que exerce um efeito estressante à levedura, mas acaba por ser benéfica, por controlar a contaminação, que é muito mais prejudicial à levedura e ao processo, ocasionando uma redução no rendimento fermentativo (AMORIM *et al.*, 1996).

Existem controvérsias no que se refere ao prejuízo que essas bactérias causam ao processo. A literatura mostra números discrepantes quando se trata de perda de rendimento pela presença de bactérias nas dornas de fermentação. Valores que variam de 15 a 55% de perdas em rendimento em função da presença de bactérias contaminantes estão disponíveis em artigos científicos. Talvez o maior problema relativo aos altos níveis de contaminação nas dornas sejam os problemas operacionais que o produto do metabolismo de certas bactérias cause ao processo. A floculação do fermento é o mais sério deles. A falta de homogeneidade do vinho fermentado faz com que a centrífuga não opere de forma eficiente provocando sérios danos ao processo (ANDRIETTA, 2006).

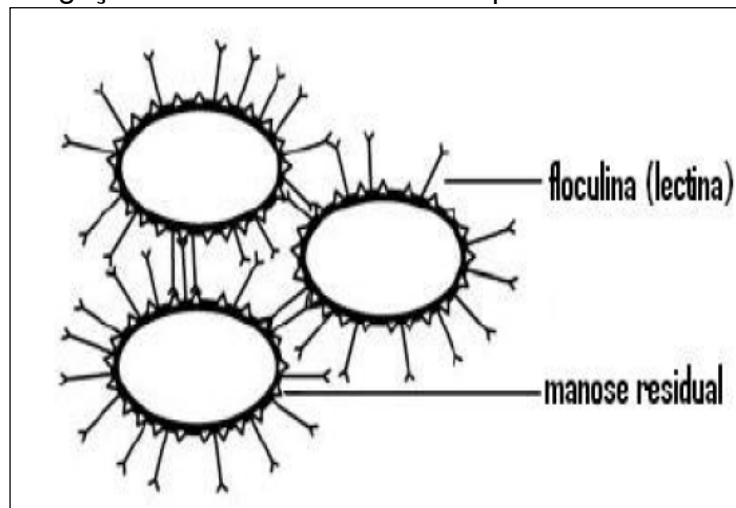
A floculação do fermento usado nas indústrias produtoras de etanol gera o assentamento das leveduras nos fundos das dornas e dificulta a conversão do açúcar em etanol, pois, para que ocorra a máxima conversão de açúcar em etanol e dióxido de carbono, é essencial que as leveduras permaneçam suspensas no líquido de fermentação. Este fenômeno pode causar perda de fermento na centrífuga e o conseqüente gasto com substrato para a reposição celular, gerando uma queda no rendimento de fermentação (LOPES e PARAZZI, 2007).

A floculação ocorre devido a vários fatores dos quais se destacam o contato com as gomas sintetizadas pelas bactérias, ou pelo contato entre bactérias

indutoras da floculação e leveduras, ou ainda devido à contaminação por leveduras floculantes (LOPES e PARAZZI, 2007).

Segundo Bidard *et al.* (1995), citado por Daré (2008), em linhagens de leveduras, a floculação é um fenômeno diretamente associado a proteínas do tipo das lectinas, também conhecidas como floculinas, que atuam ligando-se seletivamente aos resíduos de manose (mananas) presentes na parede celular de outras cepas. Para que essa interação ocorra, é imprescindível a presença de íons de cálcio livres para que haja a ativação destas floculinas. A Figura 2.11 mostra a ligação floculina-manose em cepas de leveduras com característica floculantes.

Figura 2.11. Ligação floculina-manose em cepas de leveduras floculantes.



Fonte: Daré (2008).

Além da interação parede-parede das leveduras, atenção tem sido dada à interação leveduras-bactérias, pois durante a fermentação, a contaminação bacteriana promove a formação de flocos, imediatamente após o contato das bactérias com as leveduras. Para que a floculação se desenvolva é necessária a presença de íons cálcio (LOPES e PARAZZI, 2007).

A acidez do vinho causada por bactérias produtoras de ácidos orgânicos é comprovadamente aumentada com o aumento da floculação, causando significativa queda do rendimento alcoólico e viabilidade das leveduras. Para o controle da infecção bacteriana, e de suas consequências no processo de obtenção de etanol visando uma fermentação sadia, rápida e eficiente, é fundamental a busca de soluções práticas e viáveis para atenuar ou eliminar a contaminação do fermento nas destilarias, reduzindo assim o custo do etanol (LOPES e PARAZZI, 2007).

2.2.2.4. TEMPERATURA DAS DORNAS

A temperatura adequada para a fermentação encontra-se entre 33 e 35 °C, dependendo do controle microbiológico do processo e do teor alcoólico que se deseja trabalhar (LOPES e PARAZZI, 2007).

Um fator extremamente importante que está relacionado com a temperatura da fermentação é a contaminação bacteriana. Quanto maior a temperatura, maior a possibilidade do crescimento de contaminantes (AMORIM *et al.*, 1996). Se a temperatura do mosto estiver acima de 30 °C, o número de bactérias aumentará proporcionalmente com o aumento da temperatura, até 40 °C. Na prática a experiência tem indicado que o controle da infecção em 10^6 bastonetes.mL⁻¹ com a temperatura máxima de 35 °C, leva a uma diminuição da produção de biomassa e a um aumento no rendimento fermentativo sem esgotar a levedura (LOPES e PARAZZI, 2007).

A temperatura ótima de fermentação é uma função que depende da concentração de etanol no meio, tendendo a diminuir com o aumento do teor alcoólico. Teoricamente a otimização de um processo de fermentação com relação à temperatura requer uma redução da temperatura do processo, à medida que o etanol é produzido (STECKELBERG, 2001). Entretanto o aumento da temperatura torna a levedura mais vulnerável à toxidez exercida pelo etanol produzido, ocorrendo a queda da viabilidade (LOPES e PARAZZI, 2007).

2.2.2.5. INIBIÇÃO PELO ETANOL

Os fatores que influenciam na sensibilidade ao etanol (temperatura, aeração, composição do meio) agem diretamente ou indiretamente sobre as propriedades da membrana plasmática. Entretanto, o etanol parece não ter um efeito único, provocando modificações nas propriedades da membrana lipídica e nos sistemas de transporte de soluto e agindo sobre algumas enzimas (STECKELBERG, 2001).

A fermentação dura em torno de 8 horas atingindo um teor médio de etanol nas dornas de 7 a 10% em volume, pois as leveduras são inibidas pelo produto, sendo este o grande limitador para a produção do próprio etanol. A ação

estressante do etanol na levedura pode ser potencializada pelo excesso de acidez e temperaturas inadequadas na fermentação (AMORIM, 2005).

Uma alta concentração de substrato resulta em alto teor alcoólico, que pode resultar em toxidez à levedura por desestabilizar a membrana plasmática. Por outro lado, este elevado teor alcoólico é benéfico, pois controla a excessiva multiplicação, diminuindo o consumo de açúcar para a produção de biomassa (AMORIM, 2005).

Segundo Luong (1985), citado por Gomez (2011), o etanol começa a ter efeito inibitório na velocidade de crescimento celular acima de 15 g.L^{-1} . A concentração máxima de etanol permitida, acima da qual as células não crescem, foi predita em 112 g.L^{-1} . A capacidade de produção de etanol onde as células são completamente inibidas foi de 115 g.L^{-1} de etanol.

2.2.2.6. VIABILIDADE CELULAR

A viabilidade é um aspecto importante no controle da fermentação alcoólica. Quanto maior for esse número melhor será o desempenho do processo. Como o ambiente das dornas de fermentação não é propriamente ideal para a manutenção da viabilidade celular, um controle minucioso deve ser feito pelas unidades produtoras (STECKERBERG, 2001).

A viabilidade celular é influenciada pela quantidade de oxigênio dissolvido, temperatura da fermentação, quantidade de inóculo, concentração de substrato e etanol, velocidade de produção de etanol e tempo de contato entre as células e o etanol (ALVES, 1996).

Aumentos de temperatura produzem uma forte diminuição da viabilidade celular devido ao aumento das taxas de produção e acúmulo de etanol no meio e nas células (AMORIM, 2005).

Segundo Luiz Carlos Basso, professor do Departamento de Química da ESALQ-USP, citado por Amorim (2005), quando a viabilidade é baixa e as células morrem, liberam certas vitaminas e aminoácidos, que podem servir como nutrientes para as bactérias, favorecendo assim a contaminação. Portanto, deve-se sempre buscar as condições ótimas para evitar o estresse nas leveduras, de forma a permitir seu bom desenvolvimento.

2.2.2.7. PRESSÃO OSMÓTICA

A questão de pressão osmótica tem vários aspectos que devem ser levados em consideração. Um melaço esgotado ou uma alimentação exagerada (Brix elevado) produz maior pressão osmótica, em virtude das elevadas concentrações de açúcar ou sais, resultando em perda de eficiência, perda de grau alcoólico e perda de tempo de fermentação (ZARPELON, 2010).

Se o caldo para a destilaria é tratado com cal e o pH aumenta desnecessariamente, eleva-se a quantidade de íons e aumenta-se a pressão osmótica. Neste caso, é melhor aumentar o tempo de decantação do que colocar cal (ZARPELON, 2010).

Creme de leveduras mal separado, com muito reciclo de vinho, pode aumentar a pressão osmótica e os íons, proporcionando o reciclo dos ácidos orgânicos, o que também contribui para o aumento da inibição (ZARPELON, 2010).

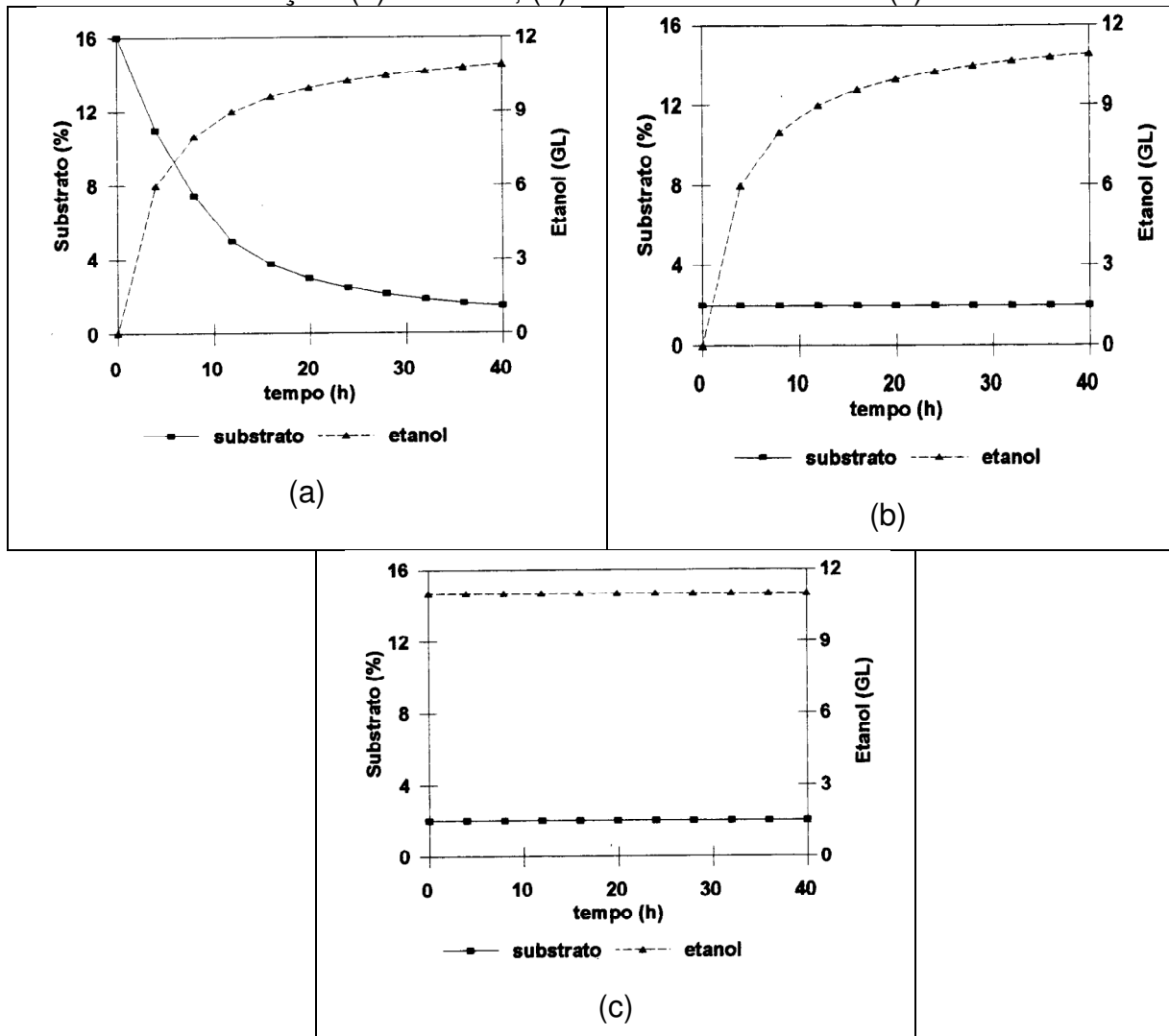
2.2.3. CINÉTICA DA FERMENTAÇÃO ALCOÓLICA

Estudar a cinética da fermentação é importante para a determinação das velocidades de transformações que ocorrem durante a fermentação. Um modelo cinético é um conjunto de relações, na forma de equações, entre as variáveis de interesse cinético, como as concentrações de substratos, de produtos e de células com o tempo.

A fermentação alcoólica pode ser conduzida através de três processos distintos: batelada, batelada-alimentada e contínuo. A Figura 2.12 mostra algumas curvas típicas da cinética de produção de etanol para três processos distintos de fermentação (ALVES, 1996).

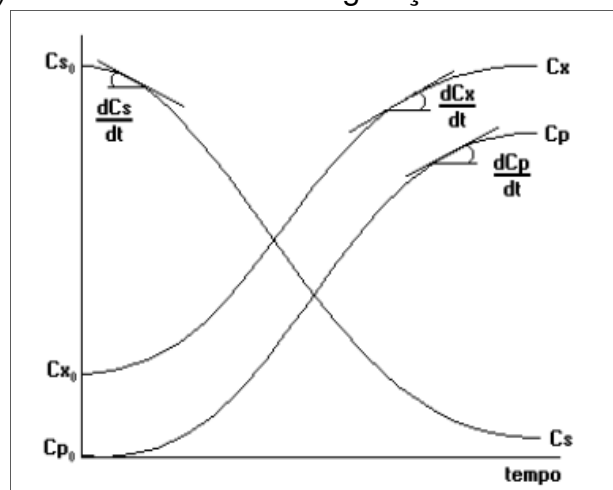
Na Figura 2.13 tem-se a evolução da concentração de substrato (C_S), produto (C_P) e celular (C_X), em um processo em batelada, e suas velocidades de geração e consumo ao longo do tempo de maneira qualitativa.

Figura 2.12. Curvas típicas da cinética de produção de etanol para três processos de fermentação: (a) batelada, (b) batelada alimentada e (c) contínuo.



Fonte: Alves (1996).

Figura 2.13. Gráfico qualitativo da evolução de substrato (C_S), produto (C_P) e células (C_X) e suas velocidades de geração e consumo.



Fonte: Silva *et al.* (2005).

A partir das curvas da Figura 2.13 é possível determinar as velocidades médias de transformações em um determinado período de tempo (COPERSUCAR, 1987), apresentadas pelas Equações (2.5), (2.6) e (2.7), respectivamente para o substrato, produto e células.

$$\bar{r}_S = \frac{\Delta C_S}{\Delta t} = \frac{(C_{Si} - C_{Sf})}{(t_f - t_i)} \quad (2.5)$$

$$\bar{r}_P = \frac{\Delta C_P}{\Delta t} = \frac{(C_{Pf} - C_{Pi})}{(t_f - t_i)} \quad (2.6)$$

$$\bar{r}_X = \frac{\Delta C_X}{\Delta t} = \frac{(C_{Xf} - C_{Xi})}{(t_f - t_i)} \quad (2.7)$$

onde \bar{r}_S é a velocidade média de consumo de substrato, \bar{r}_P é a velocidade média de formação de produto, \bar{r}_X é a velocidade média de crescimento celular, C_S é a concentração de substrato, C_{Si} é a concentração inicial de substrato, C_{Sf} é a concentração final de substrato, C_P é a concentração de produto, C_{Pi} é a concentração inicial de produto, C_{Pf} é a concentração final de produto, C_X é a concentração de biomassa, C_{Xi} é a concentração inicial de biomassa, C_{Xf} é a concentração final de biomassa, t é o tempo, t_i é o tempo inicial e t_f é o tempo final.

Em processos em batelada pode-se também medir as velocidades instantâneas no processo fermentativo como mostrado nas Equações (2.8), (2.9) e (2.10) (COPERSUCAR, 1987).

$$r_S = - \frac{dC_S}{dt} \quad (2.8)$$

$$r_P = \frac{dC_P}{dt} \quad (2.9)$$

$$r_X = \frac{dC_X}{dt} \quad (2.10)$$

onde r_S é a velocidade instantânea de consumo de substrato, r_P é a velocidade instantânea de formação de produto, r_X é a velocidade instantânea de crescimento celular.

O estudo da cinética dos processos fermentativos exige o conhecimento e a utilização de parâmetros que possibilitem a análise da produção de célula e produto. Entre estes parâmetros encontram-se a velocidade específica de crescimento celular (μ_x), Equação (2.11), velocidade específica de consumo de substrato (μ_s), Equação (2.12) e a velocidade específica de formação de produto (μ_p), Equação (2.13) (DARÉ, 2008).

$$\mu_x = \frac{r_x}{C_x} \quad (2.11)$$

$$\mu_s = \frac{r_s}{C_x} \quad (2.12)$$

$$\mu_p = \frac{r_p}{C_x} \quad (2.13)$$

onde μ_x é a velocidade específica de crescimento celular, μ_s é a velocidade específica de consumo de substrato e μ_p é a velocidade específica de formação de produto.

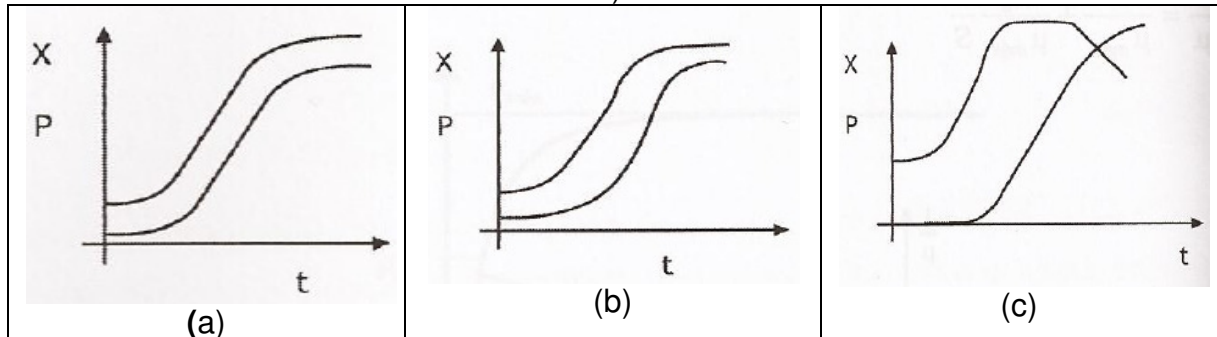
Os coeficientes de rendimento de substrato em biomassa ($Y_{X/S}$), Equação (2.14) e em produto ($Y_{P/S}$), Equação (2.15), também possuem grande importância na análise dos processos fermentativos (DARÉ, 2008).

$$Y_{X/S} = \frac{\Delta C_x}{-\Delta C_s} \quad (2.14)$$

$$Y_{P/S} = \frac{\Delta C_p}{-\Delta C_s} \quad (2.15)$$

A produção de um dado metabólito pode estar intimamente associada ao crescimento celular, de forma que só haverá formação de produto quando ocorrer crescimento. Há três possibilidades de ocorrência de produto em fermentações: produção associada ao crescimento (Tipo 1), produção parcialmente associada ao crescimento (Tipo 2) e produção dissociada do crescimento (Tipo 3), conforme ilustrado na Figura 2.14, sendo “P”, o produto e “X”, as células (BASTOS, 2010).

Figura 2.14. Classificação de crescimento associado à formação de produtos, sendo (a) Produção associada ao crescimento (Tipo 1), (b) Produção parcialmente associada ao crescimento (Tipo 2) e (c) Produção dissociada ao crescimento (Tipo 3).



Fonte: Bastos (2010).

Luedeking e Piret, em 1959, propuseram o modelo descrito na Equação (2.16) para representar a formação do produto em reator batelada:

$$r_p = \alpha \times r_x + \beta \times C_x \quad (2.16)$$

$$\left(\begin{array}{c} \text{termo de produção} \\ \text{associado ao} \\ \text{crescimento} \end{array} \right) \quad \left(\begin{array}{c} \text{termo de produção} \\ \text{associado à} \\ \text{massa celular} \end{array} \right)$$

Assim,

$$\text{Tipo 1: } \mu_p = \alpha \mu_x \quad (2.17)$$

$$\text{Tipo 2: } \mu_p = \alpha \mu_x + \beta \quad (2.18)$$

$$\text{Tipo 3: } \mu_p = \beta \quad (2.19)$$

O modelo de Luedeking-Piret é o que apresenta maior aplicação para explicar o surgimento do produto. Microorganismos “Tipo 1” são aqueles em que o termo associado ao crescimento (α) é muito superior ao termo associado a quantidade de biomassa (β) e reflete os casos em que o surgimento do produto está fortemente associado ao crescimento celular. Por outro lado, os microorganismos “Tipo 3” são aqueles em que o parâmetro β é muito superior a α , caracterizando a produção de metabólitos secundários ou surgimento de produtos na fase

estacionária de crescimento. Os microorganismos do “Tipo 2” apresentam um comportamento intermediário (BASTOS, 2010).

A produção de etanol pelas leveduras *Saccharomyces cerevisiae* é caracterizada pelo Tipo 1, onde a produção de etanol está associada ao crescimento celular, ou seja, a geração do etanol ocorre ao longo do processo de multiplicação celular.

2.2.3.1. MODELOS CINÉTICOS PARA FERMENTAÇÃO ALCOÓLICA

Os nutrientes do meio possuem grande importância no metabolismo celular, tanto na síntese de produtos como no crescimento celular. Entretanto, o excesso de nutrientes pode inibir ou reprimir o crescimento celular. Desta forma, é comum utilizar a concentração do principal nutriente do meio ou substrato, como limitante para o crescimento celular. A Equação 2.20, conhecida como equação de Monod, é a mais simples para se expressar a velocidade específica de crescimento de microorganismos (BAILEY e OLLIS, 1986).

$$\mu = \mu_{\max} \times \frac{C_S}{C_S + K_S} \quad (2.20)$$

Tem-se que:

$$\mu = \mu_{\max} \text{ quando } C_S \gg K_S \quad (2.21)$$

$$\mu = \mu_{\max}/2 \text{ quando } C_S = K_S \quad (2.22)$$

onde μ é a velocidade específica de crescimento celular, μ_{\max} é a velocidade específica máxima de crescimento celular, K_S é a constante de saturação de Monod e expressa a afinidade do microrganismo pelo substrato.

Para este modelo assume-se que um único componente S é limitante do crescimento. Porém, esta equação somente é válida para sistemas que não possuem interferências significativas de inibidores. Para a fermentação alcoólica, a

equação de Monod só pode ser usada para baixas concentrações de etanol no meio de fermentação. Para altas concentrações de etanol, ocorre a inibição pelo produto.

O efeito inibitório provocado pelo etanol deve apresentar um termo de descrição cinética não competitiva à atividade de fermentação das células, ou seja, afeta apenas a velocidade específica máxima de crescimento (AIBA *et al.*, 1968). Segundo Vasconcelos (1987), citado por Daré (2008), o efeito inibitório irreversível do etanol pode ocorrer devido à alta concentração de etanol intracelular, que pode desnaturar parte das enzimas da via glicolítica. O aumento da temperatura intensifica a inibição pelo etanol.

A cinética da fermentação alcoólica foi estudada por vários autores. Na Tabela 2.2 estão apresentados alguns modelos matemáticos encontrados na literatura.

Tabela 2.2. Modelos matemáticos propostos para fermentação alcoólica e suas condições.

MODELO	CONDIÇÕES	AUTORES
$\mu = \mu_{\max} \times \frac{C_s}{K_s + C_s + \frac{C_s^2}{K_{is}}} \times \left(1 - \frac{C_p}{C_p^*}\right)$	<ul style="list-style-type: none"> - Substrato limitante - Inibição pelo substrato - Inibição linear pelo produto 	GHOSE E TYAGI (1979)
$\mu = \mu_{\max} \times \frac{C_s}{K_s + C_s} \times \left(1 - \frac{C_p}{C_p^*}\right)^n$	<ul style="list-style-type: none"> - Substrato limitante - Sem inibição pelo substrato - Inibição de potência pelo produto 	LEVENSPIEL (1980)
$\mu = \mu_{\max} \times \frac{C_s}{K_s + C_s} \times \left(\frac{K_p}{C_p + K_p}\right) \times \left(1 - \frac{C_p}{C_p^*}\right)$	<ul style="list-style-type: none"> - Substrato limitante - Sem inibição pelo substrato - Inibição pelo produto 	SEVELY <i>et al.</i> (1980)
$\mu = \mu_{\max} \times e^{-K_1 C_p - K_2 C_s} \times \frac{C_s}{K_s + C_s}$	<ul style="list-style-type: none"> - Substrato limitante - Inibição exponencial pelo substrato - Inibição exponencial pelo produto 	JIN <i>et al.</i> (1981)
$\mu = \mu_{\max} \times \frac{C_s}{K_s + C_s} \times \left(1 - \frac{C_p}{C_p^*}\right)^n \times \left(1 - \frac{C_X}{C_X^*}\right)^m$	<ul style="list-style-type: none"> - Substrato limitante - Sem inibição pelo substrato - Inibição de potência pelo produto - Inibição por altas concentrações de biomassa 	LEE; PAGAN; ROGERS (1983)
$\mu = \mu_{\max} \times \frac{C_s}{K_s + C_s + \frac{C_s^2}{K_{is}}} \times \left(1 - \frac{C_p}{C_p^*}\right)^n$	<ul style="list-style-type: none"> - Substrato limitante - Inibição pelo substrato - Inibição de potência pelo produto 	TOSETTO (2002)

Fonte: Gomez (2011).

onde K_{IS} é a constante de inibição pelo substrato, K_P é a constante de inibição pelo produto, C_P^* é o valor crítico da concentração de produto para inibição pelo mesmo, C_X^* é o valor crítico da concentração de biomassa para inibição pela mesma e n e m são parâmetros dos modelos.

2.3. DIÓXIDO DE CARBONO (CO₂)

Como já citado anteriormente, durante a fermentação alcoólica ocorre a transformação de açúcares solúveis em etanol e dióxido de carbono. Diariamente as usinas lançam grandes quantidades de dióxido de carbono para a atmosfera. Com base na estequiometria (Equação 2.3) e considerando-se uma fermentação a 33 °C e 1 atm, tem-se que para cada litro de etanol gerado são produzidos em torno de 432 L de dióxido de carbono.

O dióxido de carbono é um gás presente na atmosfera composto por um átomo de carbono e dois de oxigênio. Sua fórmula química é CO₂ e possui massa molar de 44 g.mol⁻¹.

O dióxido de carbono é constituinte dos minerais do tipo carbonatos e produto do metabolismo animal. Necessário para o ciclo de respiração das plantas. Pode ser obtido industrialmente como um subproduto na produção de cal pela queima do calcário (CaCO₃) ou pela queima de coque ou de outro material carbonoso. Grandes quantidades são produzidas através da fermentação, quando as hexoses (glicose e frutose) são fermentadas pelas leveduras, gerando etanol e CO₂ (BUDAVARI *et al.*, 1989).

É um gás incolor, inodoro, não inflamável e produz um gosto ácido fraco. Geralmente comercializado em cilindros de aço (sob pressão suficiente para liquefação) ou na forma sólida como gelo seco (dióxido de carbono comprimido). À pressão atmosférica, a forma sólida muda para forma gasosa sem liquefação. O dióxido de carbono possui densidade de 1,976 g.L⁻¹ quando na forma gasosa a 0 °C, ou seja, 1,5 vezes superior à do ar. A sua temperatura de sublimação é de -78,48 °C a 760 mmHg. A solubilidade em água a uma pressão de 760 mmHg é 171 mL CO₂/100 mL H₂O a 0 °C, 88 mL CO₂/100 mL H₂O a 20 °C e 36 mL CO₂/100 mL H₂O a 60 °C. É menos solúvel em álcool e em outros solventes orgânicos (BUDAVARI *et al.*, 1989).

Humanos não suportam respirar ar contendo mais que 10% de CO₂ sem perder a consciência. Como o gelo seco possui temperaturas muito baixas, deve-se tomar cuidado ao manuseá-lo, pois o contato com a pele pode causar severa queimadura por congelamento (BUDAVARI *et al.*, 1989).

O dióxido de carbono é utilizado principalmente na carbonatação de bebidas, produção de carbonatos e bicarbonatos, como gelo seco (dióxido de carbono no estado sólido), em extintores (isola o oxigênio do combustível), fluido refrigerante em sistemas de refrigeração e como solvente (extração por fluido supercrítico).

2.3.1. CRÉDITO DE CARBONO

O efeito estufa faz parte da dinâmica do planeta e, graças a ele, a Terra é mais quente do que o espaço e tem a temperatura ideal para que os seres vivos sobrevivam. Funciona da seguinte forma: parte do calor irradiado pelo Sol é devolvida ao espaço. Porém, parte desse calor fica presa na atmosfera e é responsável por manter o planeta aquecido. O problema é que o excesso dos chamados gases do efeito estufa (GEE) amplifica esse fenômeno e faz com que mais calor seja retido na superfície do planeta, provocando o aquecimento global (AMBIENTAL, 2009).

Entre os gases do efeito estufa encontram-se o CO₂, o metano (CH₄), os clorofluorcarbonos (CFC's), o óxido nitroso (N₂O) e outros. A cada um desses gases foi estipulado um parâmetro chamado fator de aquecimento global, que indica a capacidade de armazenamento de radiação do gás, conforme descrito na Tabela 2.3.

Tabela 2.3. Fator de aquecimento global dos GEE.

	Fator de Aquecimento Global	Concentração (ppb)
Dióxido de Carbono (CO ₂)	1	379.000
Metano (CH ₄)	21	1.760
Óxido Nitroso (N ₂ O)	310	320
Clorofluorcarbonos (CFC's)	5.000 a 14.000	Inferior a 1

Fonte: SEED (s.d.).

Analisando-se a Tabela 2.3, observa-se que o dióxido de carbono é o gás do efeito estufa com menor fator de aquecimento, ou seja, a menor capacidade

de armazenamento de radiação. Entretanto, devido à sua elevada concentração na atmosfera este gás é apontado como um dos maiores responsáveis pelo aquecimento global.

Desde o final do século XX, as nações em desenvolvimento contam com um grande aliado à redução aos riscos ambientais: o crédito de carbono. O crédito de carbono ou certificado de redução de emissões (CRE) é uma ferramenta de negociação entre os países industrializados e os em desenvolvimento instituído em 1997 pelo protocolo de Kyoto (CRÉDITO, 2008).

Um dos mecanismos a que os países desenvolvidos podem recorrer para cumprir a meta é comprar os chamados créditos de carbono de países que diminuiram suas emissões (AMBIENTAL, 2009). Cada crédito equivale a uma tonelada de dióxido de carbono que deixa de ser lançada na atmosfera e é gerado por meio de projetos de mecanismo de desenvolvimento limpo (MDL), que inibe a emissão de gases causadores do efeito estufa (CRÉDITO, 2008). Nesse caso, para cada tonelada de CO₂ que deixou de ser emitida, a empresa ganha um crédito, que pode ser negociado diretamente com as empresas ou por meio de bolsa de valores. Porém, os países só podem usar esses créditos para suprir apenas uma pequena parte de suas metas (AMBIENTAL, 2009).

2.4. TECNOLOGIAS ALTERNATIVAS PARA PRODUÇÃO DE ETANOL

Conforme citado por Amorim *et al.* (2011), as destilarias brasileiras geram em torno de 12 litros de vinhaça para cada litro de etanol produzido. Isso ocorre porque o etanol contido no vinho ao final da fermentação atinge valores em torno de 8-9% em volume, sendo que essa concentração de etanol limita a redução dos volumes de vinhaça. Aumentar as concentrações de etanol no vinho reduz a viabilidade das leveduras, o que inviabilizaria a reciclagem de células. A fermentação alcoólica depende da manutenção das células de leveduras vivas até o final da fermentação, porque elas precisam ser reutilizadas várias vezes até o final da safra.

Vários pesquisadores buscam técnicas viáveis para superar esta limitação do processo fermentativo, com o intuito de reduzir a produção de vinhaça, aumentar a capacidade dos aparelhos de destilação e, com isso, reduzir o consumo de vapor.

Há vários anos as destilarias americanas que produzem etanol de milho utilizam fermentações com teor alcoólico de 15% volume. Esta técnica, chamada de “High Gravity Fermentation” (HGF, fermentações de alto Brix), passou nestes anos recentes a se chamar de “Very High Gravity” (VHG, muito alto Brix), alcançando um teor alcoólico de 18% em volume. Este método permite avanços na capacidade dos aparelhos de destilação, no consumo de vapor e na redução do volume de vinhaça. Além disso, o alto teor alcoólico inibe o crescimento bacteriano, conduzindo a fermentações com menor contaminação. Porém, a produção de etanol de milho é diferente da produção de etanol a partir da cana-de-açúcar (ZARPELON, 2010).

Os teores de sais minerais nos mostos de milho são muito inferiores aos da cana, principalmente em relação a potássio e cálcio; as leveduras não são recicladas e busca-se sempre mantê-las na fase de reprodução de modo a ter a máxima velocidade de produção de etanol e a fermentação termina depois de cerca de 50 horas. O elevado tempo de fermentação é decorrente de que a fase final de sacarificação do milho ocorre concomitantemente com a fermentação (ZARPELON, 2010).

Como já citado, a fermentação a partir da cana-de-açúcar utiliza a tecnologia de reciclagem de células, conhecida como Melle-Boinot, que visa o aumento da eficiência através da redução da reprodução celular, porém, embora seja muito fácil do ponto de vista operacional, com o reciclo fatalmente se perde a oportunidade de aumentar o teor alcoólico dos vinhos, pois parte da contaminação e dos fatores inibitórios são reciclados. Portanto, conseguir teores alcoólicos de 15% requer muito aprendizado para entender e conviver com as necessidades das leveduras (ZARPELON, 2010).

Em altos níveis de etanol, cada aumento de 1 °C acima de 27 °C é um fator de risco, pois o aumento da temperatura torna a levedura mais vulnerável à toxidez exercida pelo etanol produzido, ocorrendo a queda da viabilidade. Além do mais, enquanto a atividade da levedura é reduzida, o aumento da temperatura favorece muito o crescimento de *Lactobacillus*. Atualmente, muitas destilarias estão fazendo o abaixamento progressivo da temperatura à medida que o teor alcoólico aumenta, tentando evitar a morte prematura e a parada da fermentação antes que todo o açúcar seja utilizado. Quando se utiliza temperaturas mais baixas para

fermentar, há uma melhora da tolerância da levedura e, além disso, a contaminação bacteriana é inibida, porém, aumenta-se o tempo de fermentação que é compensado pelo maior grau alcoólico (ZARPELON, 2010).

A empresa Fermentec (Piracicaba, SP), consultoria em fermentação alcoólica, desenvolveu uma nova levedura industrial (FT-858) que é capaz de tolerar altos teores alcoólicos e, junto a empresa Dedini (Piracicaba, SP), desenvolveram uma planta de fermentação, chamada Ecoferm, que é capaz de trabalhar com alto teor alcoólico em escala industrial. Com a Ecoferm é possível obter um vinho com maior teor alcoólico adotando-se um processo de fermentação à temperatura mais baixa e constante (CHERUBIN, 2010).

O projeto mostrou que é possível chegar ao teor alcoólico de 16% com reciclagem de leveduras e viabilidade elevada, graças à melhoria do controle de temperatura pela implementação de sistemas de refrigeração e pela inclusão de leveduras especiais ao processo. A cada 1% de aumento no teor alcoólico, é obtida uma redução de 15 bilhões de litros de vinhaça por ano considerando todas as usinas do Brasil. Nesta planta o tempo de fermentação aumentou para 17 horas. Outro fator importante é que ao se trabalhar com maior teor alcoólico, evita-se a contaminação, reduzindo, portanto, o uso de insumos e antibióticos. De acordo com José Luiz Olivério, presidente da Dedini, quando se trabalha com 8% de teor alcoólico são gerados 12 L de vinhaça por litro de etanol, porém, com melhores soluções de engenharia e trabalhando-se com 16% de teor alcoólico, o volume de vinhaça é reduzido para 5 L de vinhaça por litro de etanol. Este sistema reduz o custo logístico da vinhaça à lavoura, um dos maiores custos que existem hoje na produção de cana e ainda se tem saldo positivo, pois a vinhaça tem potássio, o que elimina a compra de fertilizantes químicos (CHERUBIN, 2010).

Além da economia no transporte de vinhaça em caminhões tanque e na fertirrigação, o alto teor alcoólico diminui o consumo de vapor na destilaria. Na coluna de destilação o etanol é extraído em forma de vapor para depois ser condensado. Como a ebulição da água é a 100 °C e do etanol a 78 °C, quanto mais etanol houver nesse processo, mais rápida e eficiente será a evaporação. Os gastos com insumos, como antibióticos, também diminuem, já que a resistência da bactéria na presença de grande concentração de etanol é menor (CHERUBIN, 2010).

Alguns autores estudaram processos de separação do etanol durante as fermentações como, por exemplo: extração a vácuo (ATALA, 2004), que proporciona a remoção de etanol de um processo fermentativo acoplado a um tanque *flash*; a extração por solvente (SCHUGERL, 2000), que consiste na remoção contínua do produto de fermentação com o auxílio de um solvente e a operação de *stripping* (TAYLOR *et al.*, 1997; SILVA, 2007; ROMANHOLI, 2010; ESPERANÇA *et al.*, 2012; SONEGO *et al.*, 2014), que é um processo físico no qual é possível controlar a concentração de etanol no caldo pela sua retirada através do borbulhamento do gás de arraste.

Atala (2004) desenvolveu um sistema que apontava para um aumento da produtividade em dornas de fermentação alcoólica. O novo método utiliza a fermentação contínua com extração a vácuo do etanol. O experimento foi realizado em escala laboratorial, utilizando um tanque *flash*. Quando o caldo rico em etanol entra no tanque *flash*, uma fração do etanol, que é mais volátil, evapora e, posteriormente, é condensado em outro reservatório. Segundo o autor, o etanol sai do tanque *flash* com uma concentração de 50% em volume, enquanto que no processo tradicional este valor gira em torno de 9 ou 10% em volume. Ao retirar o etanol (fator inibidor) é possível alimentar o fermentador com um mosto mais concentrado em açúcar. A fermentação operou com concentrações de etanol de 5 °GL, valor este pouco inibitório para a levedura do processo, mesmo com alimentações concentradas de melaço, contendo até 330 g.L⁻¹ de açúcar. A produtividade em etanol, para a concentração de substrato na alimentação de 180 e 230 g.L⁻¹, foi de 8,25 e 10,0 g.L⁻¹.h⁻¹, respectivamente, sendo estes valores superiores ao encontrado no processo tradicional de 7,5 g.L⁻¹.h⁻¹. Com esse método, foi possível aumentar a quantidade de açúcar no mosto, gerando menor volume de vinhaça. Outro ponto observado nesse processo foi a eliminação da necessidade de resfriamento das dornas, pois quando o etanol evapora, retira calor do meio, o que elimina a necessidade de trocadores de calor, a temperatura se auto-regula.

A extração por solvente é outra opção para a separação de etanol, que consiste na remoção contínua do etanol do caldo em fermentação utilizando um solvente adequado. Vários solventes foram testados por diversos pesquisadores para a recuperação do etanol e o grande desafio tem sido o de encontrar um solvente que não seja tóxico para a levedura e, além disso, que tenha um alto

coeficiente de partição para o etanol. Alguns pesquisadores recomendam o uso de leveduras imobilizadas para a redução da toxicidade do solvente para as células, porém existem problemas associados com o uso de células imobilizadas em processos industriais, como a baixa estabilidade mecânica e o aumento da resistência à transferência de massa (SCHURGERL, 2000).

Estudos econômicos da extração por solvente sugerem que a planta de extração de etanol por solvente é praticamente a mesma do processo de fermentação convencional, sendo necessária, apenas a adição de uma unidade de extração. Na fermentação alcoólica, o custo de produção é fortemente influenciado pela matéria-prima, ou seja, pela cana-de-açúcar que representa 60% dos custos totais. O segundo componente de maior relevância no custo de produção do etanol é com a energia necessária para manter a planta em funcionamento. Na extração de etanol por solvente dos processos fermentativos ocorre uma redução dos custos, devido à economia de energia, pois quando se utiliza um mosto mais concentrado tem-se uma redução nos custos de evaporação (SCHURGERL, 2000).

Uma produtividade em etanol de $32 \text{ g.L}^{-1}.\text{h}^{-1}$ foi comprovada experimentalmente em fermentação contínua com extração por solvente, valor este superior ao encontrado no processo tradicional (SCHURGERL, 2000).

Alguns pesquisadores vêm estudando uma metodologia conhecida como *stripping* (arraste), onde o etanol da dorna de fermentação é arrastado pelo próprio dióxido de carbono produzido na fermentação e, com isso, a concentração de etanol no meio não se torna elevada, evitando a inibição das leveduras e permitindo, portanto, a alimentação com um mosto mais concentrado, aumentando a produtividade de etanol com o mesmo volume de vinho. O *stripping* será melhor explicado na sequência.

2.5. STRIPPING

O *stripping* ou esgotamento é a operação inversa da absorção. É um processo físico no qual os contaminantes voláteis presentes numa solução líquida são transferidos para uma corrente gasosa injetada dentro de uma coluna separadora, ou seja, a solução líquida contaminada é colocada em contato com uma corrente de um gás insolúvel que remove grande parte dos contaminantes voláteis

existentes devido à volatilidade dos mesmos, tendo suas concentrações diminuídas no efluente final. No processo em questão, injeta-se dióxido de carbono na dorna de fermentação, sendo este produzido durante a própria fermentação, para que o etanol do vinho em fermentação seja arrastado ao longo do tempo, pois desta maneira elimina-se o efeito inibitório exercido pelo etanol sobre a levedura. A seguir são apresentadas algumas propriedades físico-químicas que podem influenciar na operação de *stripping*.

2.5.1. POLARIDADE E SOLUBILIDADE DAS MOLÉCULAS

A polaridade das moléculas depende das ligações e da geometria. Quando o centro de cargas positivas e negativas da molécula não for coincidente, a molécula é polar (momento dipolar diferente de zero). Isso ocorre com moléculas que possuem ligações polarizadas, ou com moléculas cujo arranjo espacial é de tal forma que os dipolos formados pelas ligações não se cancelam (BORGES, 2009).

Na molécula de dióxido de carbono ($O=C=O$), o oxigênio é bastante eletronegativo atraindo os elétrons em sua direção e tornando as ligações polarizadas. Entretanto, como as ligações são arranjadas de forma simétrica no espaço, elas se anulam fazendo com que o momento dipolar da molécula seja zero (BORGES, 2009).

A água é uma molécula com grande momento dipolar, cada ligação na água é bastante polarizada já que o oxigênio é bastante eletronegativo. As duas ligações O-H estão arranjadas no espaço de forma assimétrica com um momento dipolar diferente de zero, já que as polaridades das ligações não se anulam (BORGES, 2009).

As moléculas de alcoóis pequenas podem ser consideradas similares com a molécula de água e, portanto, são polares. Quanto maior a cadeia carbônica do álcool, mais apolar será a molécula (BORGES, 2009).

Substâncias polares se solubilizam em substâncias polares e substâncias apolares se solubilizam em apolares. O etanol é uma molécula de álcool pequena, sendo, portanto, polar e bastante solúvel em água. O dióxido de carbono pode ser considerado insolúvel na mistura água-etanol, pois a mistura água-etanol é bastante polar e o dióxido de carbono é apolar.

2.5.2. TENSÃO SUPERFICIAL, VAPORIZAÇÃO E PRESSÃO DE VAPOR DOS LÍQUIDOS

Um líquido se parece muito com um sólido no que diz respeito à proximidade entre as suas partículas, no entanto a atração não é suficiente para manter as unidades de forma rígida em um retículo cristalino. No estado líquido a maior proximidade entre moléculas sugere uma maior organização que no estado gasoso, mas menor que a organização existente no estado sólido. As moléculas estão tão próximas quase como nos sólidos, porém com grau de desordem grande quase como nos gases (BORGES, 2009).

Os líquidos apresentam tensão superficial. Eles tendem a manter um volume característico. As forças intermoleculares em um líquido impedem que as moléculas se espalhem por todos os lados. A tensão superficial pode ser traduzida como uma tendência em minimizar a sua área superficial. Ou a força que faz com que o líquido ocupe o menor volume possível. As moléculas na superfície de um líquido são atraídas pelas moléculas de seu interior, mas não pelas externas, que são os gases. Neste desequilíbrio de forças surge a tensão superficial (BORGES, 2009).

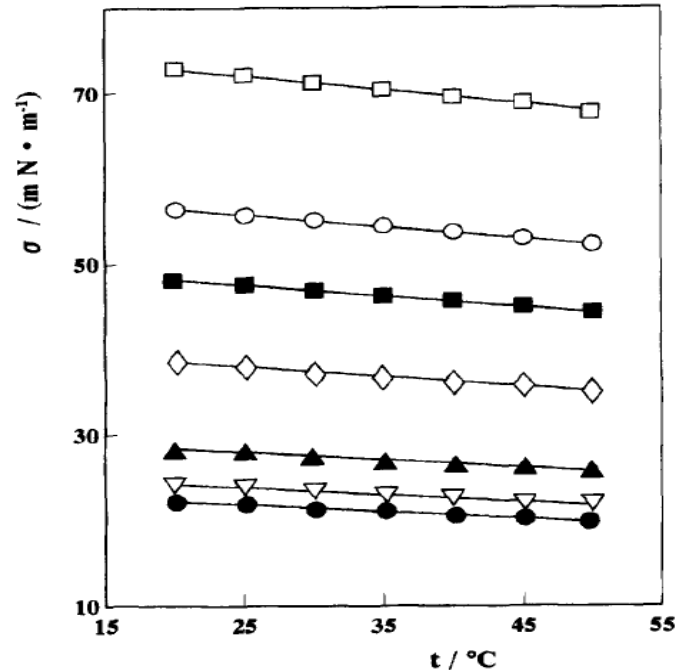
A Tabela 2.4 e a Figura 2.15 apresentam as tensões superficiais para diferentes composições de etanol (1) e água (2) em diferentes temperaturas, sendo x_1 a fração molar de etanol na mistura etanol-água (VAZQUEZ *et al.*, 1995).

Tabela 2.4. Tensão superficial para diferentes composições de etanol (1) e água (2).

massa (%)	x_1	σ (mN.m ⁻¹) a T (°C)							
		20	25	30	35	40	45	50	
0	0,000	72,75	72,01	71,21	70,42	69,52	68,84	67,92	
5	0,020	56,41	55,73	55,04	54,36	53,63	52,96	52,16	
10	0,042	48,14	47,53	46,88	46,24	45,58	44,97	44,26	
15	0,065	42,72	42,08	41,49	40,88	40,27	39,64	38,96	
20	0,089	38,56	37,97	37,38	36,83	36,28	35,71	35,12	
25	0,115	36,09	35,51	34,96	34,41	33,86	33,31	32,76	
30	0,144	33,53	32,98	32,43	31,94	31,42	30,89	30,34	
40	0,207	30,69	30,16	29,68	29,27	28,77	28,28	27,82	
50	0,281	28,51	27,96	27,53	27,11	26,64	26,21	25,78	
60	0,370	26,72	26,23	25,81	25,43	24,97	24,54	24,11	
70	0,477	25,48	25,01	24,60	24,21	23,76	23,33	22,92	
80	0,610	24,32	23,82	23,39	23,01	22,54	22,12	21,71	
90	0,779	23,23	22,72	22,32	21,94	21,53	21,13	20,71	
100	1,000	22,31	21,82	21,41	21,04	20,62	20,22	19,82	

Fonte: Vazquez *et al.* (1995).

Figura 2.15. Tensão superficial como uma função da temperatura: (□) 0% etanol (massa), (○) 5% etanol (massa), (■) 10% etanol (massa), (◇) 20% etanol (massa), (▲) 50% etanol (massa), (▽) 80% etanol (massa), (●) 100% etanol (massa).

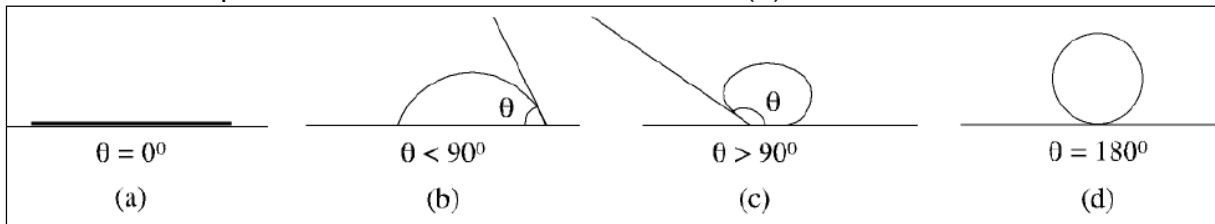


Fonte: Vazquez *et al.* (1995).

A 20 °C, a tensão superficial da água pura é de 72,75 mN.m⁻¹ e do etanol puro é de 22,31 mN.m⁻¹, conforme mostrado na Tabela 2.4 e na Figura 2.15. Em uma mistura hidroalcoólica, quanto maior a porcentagem de etanol, menor será a sua tensão superficial. Observa-se que a intensidade das forças de tensão superficial decresce com o aumento da temperatura, pois com a maior energia cinética, as moléculas passam menos tempo próximas umas das outras e as forças intermoleculares ficam menos efetivas.

Com a redução da tensão superficial, têm-se o aumento dos efeitos molhante, espalhante e penetrante e, também, maior velocidade de absorção e/ou translocação. A capacidade de molhamento pode ser medida através do ângulo de contato que se forma entre uma gota de um componente e uma superfície, como, por exemplo, o ângulo de contato entre uma gota de água e a superfície de uma folha (IOST e RAETANO, 2010). A Figura 2.16 sistematiza as diferentes possibilidades para θ . Se $0^\circ < \theta < 90^\circ$, o líquido tem tendência a molhar a superfície e o oposto ocorre para $90^\circ < \theta < 180^\circ$ (FERREIRA, s.d.).

Figura 2.16. Ângulos de contato de líquidos com superfícies sólidas, para líquidos: (a) perfeitamente molhante; (b) predominantemente molhante; (c) predominantemente não molhante e (d) não molhante.



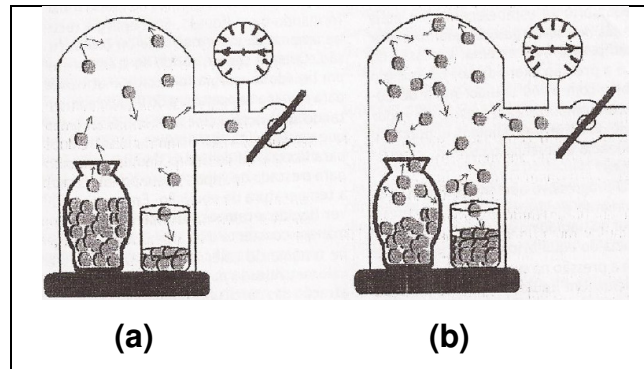
Fonte: Ferreira (s.d.).

Portanto, como o etanol puro apresenta uma menor tensão superficial quando comparado com a água pura, pode-se dizer que o etanol possui maior efeito molhante, espalhante e penetrante, além de maior velocidade de absorção e de translocação do que a água.

A vaporização ocorre quando certa fração de moléculas da superfície adquire a energia mínima necessária para vencer as forças intermoleculares, ou seja, a tensão superficial, escapando do líquido. Se um recipiente contendo um líquido for colocado em um sistema fechado sem a presença de ar, com o passar do tempo, as moléculas do líquido irão passar para a atmosfera do sistema. Quanto mais moléculas se libertam do líquido, maior a pressão interna registrada no manômetro. A pressão interna irá subir até que permanecerá constante. A pressão registrada no manômetro nesta condição de equilíbrio é a pressão de vapor do líquido na temperatura em que se encontra o sistema. Nesta condição, a velocidade de evaporação das moléculas é igual à velocidade de condensação. Macroscopicamente nada ocorre, mas no nível molecular partículas estão saindo enquanto outras estão aderindo à massa líquida. Na Figura 2.17 tem-se um esquema representativo da vaporização do líquido no início (a), em que a velocidade de evaporação é maior do que a velocidade de condensação e no equilíbrio (b), sendo a vaporização igual a velocidade de condensação (BORGES, 2009).

A pressão de vapor do líquido é a pressão exercida por um gás em equilíbrio com o seu líquido. Depende da temperatura, da natureza do líquido, da tendência de escape ou tensão superficial. Quanto maior a temperatura do meio e menor a tensão superficial de um líquido, maior será a sua taxa de vaporização e, portanto, maior a pressão de vapor (BORGES, 2009).

Figura 2.17. Evaporação do líquido: (a) início e (b) equilíbrio.



Fonte: Borges (2009).

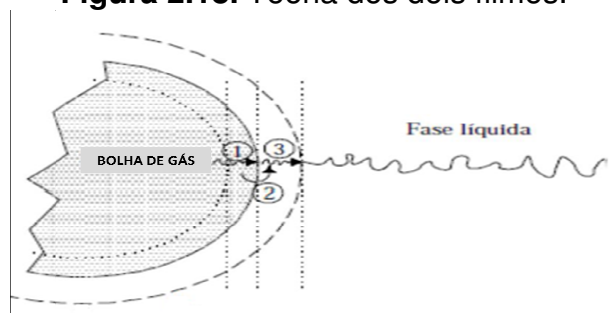
O progressivo aumento da temperatura aumenta a pressão de vapor do líquido no equilíbrio. Um líquido entra em ebulição quando sua pressão de vapor se iguala à pressão externa. Se for um sistema aberto esta pressão será a pressão atmosférica. Em sistemas fechados esta pressão será maior que a pressão atmosférica, por exemplo, em panelas de pressão. Em sistemas a vácuo, esta pressão será menor (BORGES, 2009).

No processo de vaporização, quando as moléculas adquirem energia e escapam do líquido para a fase vapor, a tendência é que a temperatura do meio diminua, pois as moléculas de maior energia deixam o líquido e ficam apenas as moléculas que possuem menor energia.

2.5.3. TRANSFERÊNCIA DE MASSA EM SISTEMAS GÁS-LÍQUIDO

Existem algumas resistências associadas ao transporte de um componente da fase gasosa até a fase líquida, podendo essas possíveis resistências serem conceituadas e representadas através da Figura 2.18.

Figura 2.18. Teoria dos dois filmes.



Fonte: Adaptado de Moraes (2012).

sendo que (1) é a película estagnada de gás, (2) a interface gás-líquido e (3) a película estagnada de líquido.

A teoria dos dois filmes, proposta por Lewis e Whitman (1924), é a teoria mais amplamente usada para descrever transferência de massa em sistemas gás-líquido e baseia-se na hipótese das duas películas estagnadas.

A hipótese das duas películas estagnadas é baseada nas seguintes premissas:

- existem duas películas estagnadas, uma de cada lado da interface gás-líquido; uma película estagnada de gás (1) e uma película estagnada de líquido (3), sendo a velocidade de transferência de massa controlada pelas velocidades de difusão nas películas estagnadas.

- a resistência devido à interface gás-líquido (2) é desprezível quando comparada às resistências das películas estagnadas de gás (1) e de líquido (3).

Em virtude da intensa movimentação das moléculas de gás, a resistência à transferência de massa na fase gasosa pode ser desprezada e, portanto, toda a resistência à transferência do gás deve-se a película estagnada da fase líquida. O equacionamento da velocidade de transferência do gás A da fase gasosa para a fase líquida, no estado estacionário, está representado pela Equação 2.23 (CAMPESI, 2007).

$$n_A \times a = N_A = k_L a \times (C_A^* - C_A) \quad (2.23)$$

onde n_A é o fluxo do gás A, “a” é a área interfacial de troca de massa, N_A é a velocidade volumétrica de transferência do gás A, k_L é o coeficiente de transferência de massa da fase líquida, $k_L \cdot a$ é o coeficiente volumétrico de transferência do gás A, C_A^* é a concentração do gás A na fase líquida em equilíbrio com a pressão parcial do gás A na fase gasosa e C_A é a concentração do gás A na fase líquida.

O coeficiente volumétrico de transferência do gás A pode ser visto como o produto de dois termos: o coeficiente de transferência de massa na fase líquida (k_L) e a área interfacial de troca de massa (a). Ambos dependem de uma série de variáveis que são agrupadas em três categorias: (1) propriedades do líquido, tais como densidade, difusividade e tensão superficial; (2) propriedades dinâmicas do líquido, tais como parâmetros reológicos; (3) intensidade de agitação e

fluxo de alimentação do gás. As variáveis dos grupos (2) e (3) alteram significativamente o $k_L a$ (CAMPESI, 2007).

A agitação e a aeração atuam diminuindo a espessura da película estagnada da fase líquida devido ao aumento do número de Reynolds e, com isso, aumentam o coeficiente de transferência de massa da fase líquida (k_L). A segunda forma de ação da agitação e da aeração é a fragmentação das bolhas de gás num número maior de bolhas de menor diâmetro, aumentando consideravelmente a área interfacial de transferência (a) e, por consequência, o produto $k_L a$.

A mesma ideia mostrada acima pode ser adotada para os processos de *stripping*, basta inverter o sentido da transferência de massa que deve ser da fase líquida em direção à fase gasosa.

Além das resistências das camadas limites, nos processos de borbulhamento, fatores ligados à hidrodinâmica das bolhas tais como forma, dimensão, velocidade de ascensão, perfis de velocidade, forças de arraste, tempo de residência têm influência direta ou indireta nas taxas de transferência (SANTANA, 1994).

Vários autores mostraram que para diâmetros pequenos, a bolha tem forma esférica enquanto que, para Reynolds elevados, há uma distorção desse formato. A dimensão da bolha e/ou gota, é dependente, entre outros fatores, das propriedades físicas do gás e do líquido, do diâmetro do orifício onde é gerado, da tensão interfacial gás-líquido ou líquido-líquido e da taxa volumétrica do escoamento do gás através do orifício (SANTANA, 1994).

Na literatura existem correlações para o cálculo do $k_L a$ em colunas de bolhas. Diferentes autores mostram que o coeficiente volumétrico de transferência de massa é um parâmetro relacionado diretamente com a velocidade superficial das bolhas (V_s), que é a razão entre a vazão volumétrica de alimentação do gás e a área da seção transversal da região de subida (VUITIK, 2013).

Krishna e Van Baten (2003) estudaram a transferência de massa de ar em água em coluna de aeração com bolhas. Os autores observaram que, quando em regime homogêneo, o coeficiente volumétrico de transferência de massa ($k_L a$) reduz fortemente com o aumento do diâmetro da coluna, pois o maior diâmetro gera uma maior circulação do líquido que tende a acelerar as bolhas, ocasionando em menor tempo de contato entre as fases e, com isso, menor transferência de massa.

O conhecimento da hidrodinâmica é extremamente importante no estudo das taxas de transferências, porém bastante complexo.

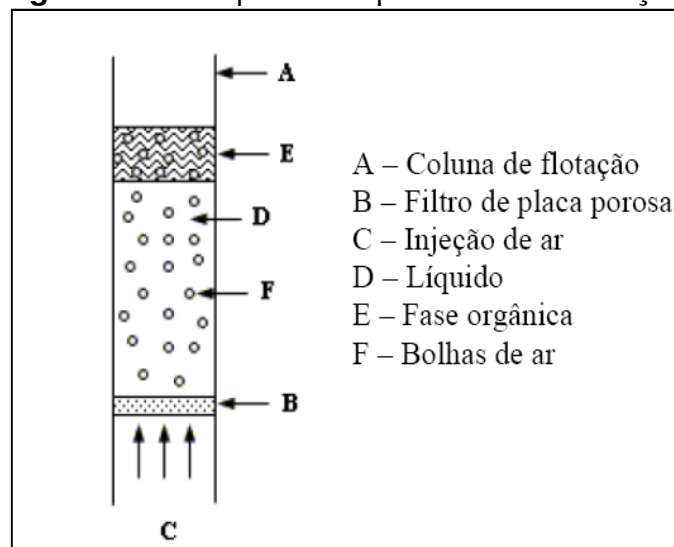
2.5.4. ARRASTE MECÂNICO

Ao se borbulhar o dióxido de carbono no vinho deve-se levar em consideração o arraste mecânico. Na sequência serão mostrados dois trabalhos que podem contribuir para o entendimento deste fenômeno.

Um dos grandes problemas encontrados na indústria petrolífera mundial é a grande quantidade de água que é extraída juntamente com o petróleo. Esta água precisa ser tratada adequadamente, para que possa ser descartada com o menor nível de poluentes orgânicos possíveis no meio ambiente. Devido a este problema, Silva *et al.* (2005) estudaram um processo de separação por adsorção das gotículas de óleo dispersas (adsorbato) às bolhas de ar (adsorvente), sem a formação de espuma. Este processo é conhecido por sublação, sendo, portanto, um processo de separação de misturas heterogêneas que explora as diferenças nas características de superfície entre as espécies presentes no sistema aquoso, baseado na “aderência” preferencial de um deles sobre a superfície de bolhas de um gás que permeia a suspensão.

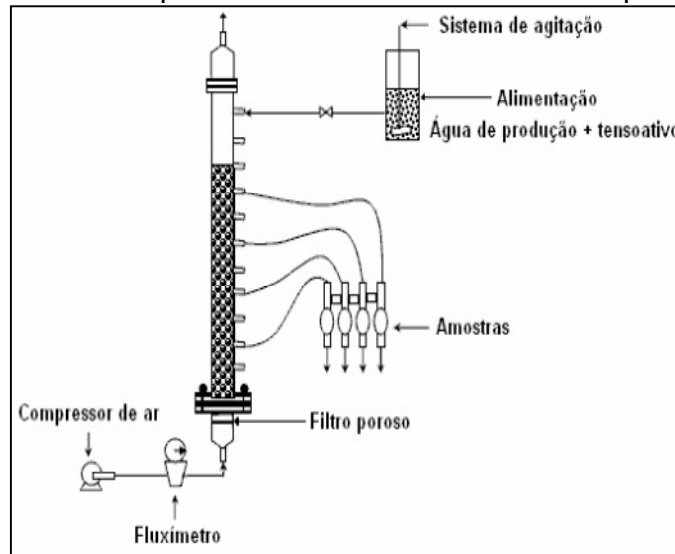
Na Figura 2.19 encontra-se um esquema do processo de sublação e na Figura 2.20, o esquema do sistema utilizado pelo autor.

Figura 2.19. Esquema do processo de sublação.



Fonte: Silva *et al.* (2005).

Figura 2.20. Esquema do sistema utilizado no experimento.

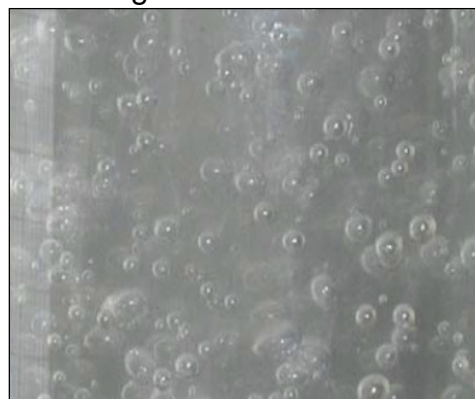


Fonte: Silva *et al.* (2005).

A adsorção geralmente é utilizada para reter as espécies dispersas em uma superfície sólida, mas este processo pode também acontecer na interface gás-líquido. Quando as bolhas gasosas passam através de uma coluna líquida, o soluto adsorvido sobre a superfície das bolhas é arrastado em direção ao topo da coluna líquida, onde ele pode ser removido. Em emulsões do tipo óleo em água, bem como em outros efluentes oleosos, esse processo resulta na remoção do óleo, promovendo o tratamento desses efluentes.

A coluna utilizada no experimento foi construída com vidro borosilicato (transparente), permitindo a visualização das bolhas de ar dentro da coluna (Figura 2.21), bem como verificar a mudança de coloração da água produzida, em função da extração da fase orgânica, no decorrer do experimento.

Figura 2.21. Foto do registro das bolhas de ar no experimento.



Fonte: Silva *et al.* (2005).

Para a realização dos experimentos, foram preparadas emulsões do tipo óleo em água com uma concentração média de óleo de 100 ppm. Esta concentração foi escolhida para a realização dos experimentos dada a limitação visual para a captura das bolhas de ar dentro da coluna de flotação, isto é, para concentrações superiores a 100 ppm evidenciou-se uma menor visualização das bolhas dentro do sistema dada a maior turbidez das emulsões mais concentradas.

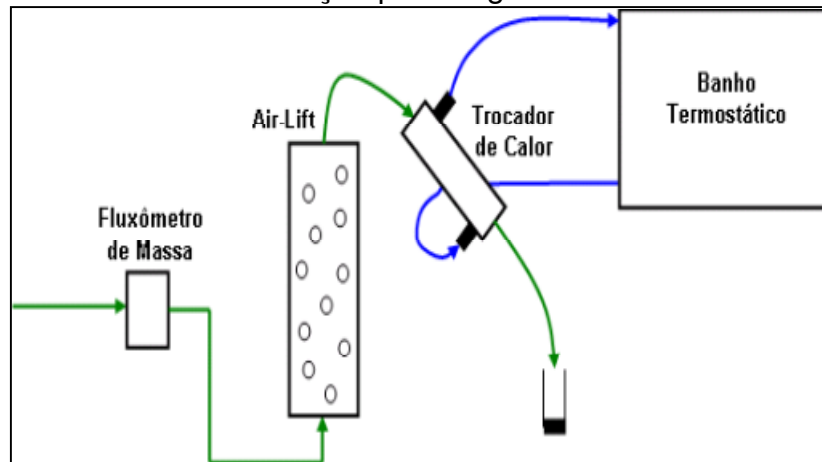
Não foi realizado um estudo acerca da estabilidade das emulsões preparadas, entretanto, testes de decantação foram realizados com o intuito de se avaliar, em média, quanto tempo a emulsão permanece com a concentração de óleo inalterada. Em todos os experimentos realizados, as emulsões permaneceram com as concentrações de óleo inalteradas por um período de 16 horas. Isso se deve ao fato do tensoativo adicionado estabilizar as emulsões de óleo em água. Tendo em vista que os experimentos apresentavam a duração de 1 hora e 30 minutos, as emulsões foram consideradas de qualidade satisfatória para os experimentos.

Os autores observaram que a captura de óleo é influenciada pelo diâmetro das bolhas de ar. Desta forma, verificou-se que quanto menor o diâmetro das bolhas, maior foi a eficiência do processo porque o contato superficial bolha de ar/gotículas de óleo aumentou, facilitando a remoção da fase oleosa. Além disso, verificou-se que quanto menor a porosidade do filtro de entrada, maior foi o número de bolhas de ar dentro da coluna, o que facilitou a remoção de óleo devido a uma maior possibilidade de haver interação entre as bolhas de ar e as gotículas de óleo. Comparando as vazões de ar, notou-se que quanto maior a vazão de ar, maior o número de bolhas de ar dentro da coluna, o que facilitou a remoção da fase oleosa.

Outro trabalho realizado para verificar a existência de arraste mecânico foi desenvolvido por Romanholi (2010). Foi realizado um ensaio em laboratório para avaliar a ocorrência de arraste de um sólido de um meio quando nele é borbulhado algum gás. Utilizou-se glicose, pois este composto não vaporiza. Foi borbulhado ar comprimido em uma solução de água-etanol-glicose a 30 °C. Foram usadas as vazões de 1, 0,5 e 0,2 vvm para o ar.

Na Figura 2.22 tem-se o esquema do sistema usado para identificação de arraste de um sólido de uma solução por um gás de arraste.

Figura 2.22. Esquema do sistema usado para identificação de arraste de um sólido de uma solução por um gás de arraste.



Fonte: Romanholi (2010).

Identificou-se a presença de glicose nas três amostras coletadas, na corrente de saída do trocador de calor, o que comprovou a existência de arraste mecânico de sólidos de uma solução atravessada por uma corrente gasosa.

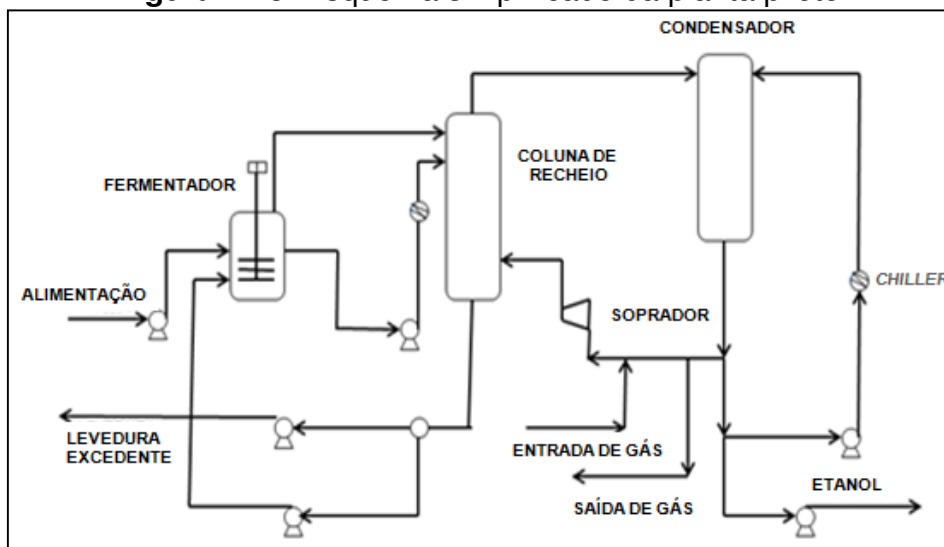
2.5.5. UTILIZAÇÃO DE *STRIPPING* PARA O ARRASTE DE ETANOL

Taylor *et al.* (1997) utilizaram a técnica de *stripping* num processo de fermentação extrativa com simultânea produção e separação do etanol da dorna, sendo o arraste de etanol realizado pelo próprio dióxido de carbono produzido durante a fermentação. Com isso, a concentração de etanol no meio não se torna elevada, evitando a inibição das leveduras e permitindo, portanto, a alimentação com um mosto mais concentrado, aumentando a produtividade de etanol com o mesmo volume de vinho.

Para a realização dos testes, os autores construíram uma planta (Figura 2.23) que consiste de um fermentador de 14 L, uma coluna de recheio, um condensador e um trocador de calor. Neste processo, o fermentador foi alimentado com aproximadamente 560 g.L^{-1} de glicose, 100 g.L^{-1} de água de maceração do milho e o fermento. Este conteúdo do fermentador era continuamente enviado para o topo de uma coluna de recheio, juntamente com o dióxido de carbono produzido na fermentação que entrava na base desta coluna com o auxílio de um soprador. Para se trabalhar com um volume constante no fermentador, foi conectado um tubo no fermentador que, com a ajuda de uma bomba, mandava o excesso de vinho para a

coluna de recheio. O dióxido de carbono passava em contra-corrente com o vinho, arrastando o etanol que era condensado em um condensador e um trocador de calor. Uma parte do vinho que saía da coluna era removido e a outra retornava para o fermentador. Praticamente todo o etanol que foi arrastado pelo dióxido de carbono foi recuperado no condensador e no trocador de calor, pois foram utilizadas temperaturas negativas na faixa de -15 a -20 °C.

Figura 2.23. Esquema simplificado da planta piloto.



Fonte: Adaptado de Taylor *et al.* (1997).

Os autores observaram que se deve ter bastante cuidado com a assepsia do sistema para que não ocorra o entupimento dos recheios da coluna devido ao crescimento de leveduras e micro-organismos indesejáveis, sendo necessário lavar o sistema em intervalos de 3 a 4 dias.

Os autores encontraram produtividades entre 14 e 17 $\text{g}_{\text{etanol}} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ e o rendimento encontrado foi igual ao máximo teoricamente possível ($0,511 \text{ g}_{\text{etanol}} / \text{g}_{\text{glicose}}$).

Pham *et al.* (1989) estudaram um processo de fermentação extrativa com simultânea produção e separação de etanol utilizando o *stripping* para eliminar a inibição pelo produto e melhorar a produtividade do processo fermentativo. O arraste do etanol foi realizado em um fermentador do tipo coluna de bolhas utilizando o próprio dióxido de carbono produzido na fermentação. Primeiramente os autores estudaram o desempenho do arraste de etanol em colunas de bolhas utilizando uma solução hidroalcoólica com concentração de $80 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$. A coluna de

bolhas possuía um diâmetro interno de 5 ou 10 cm e altura total de 105 cm. Um tubo com 16 orifícios de 0,05 cm de diâmetro cada foi utilizado como distribuidor de gás. Os volumes de solução hidroalcoólica foram de 1,25 e 5,00 L para as colunas de 5 e 10 cm de diâmetro interno, respectivamente. Para a coluna com diâmetro interno de 5 cm, as variáveis de processo utilizadas foram vazão de dióxido de carbono de 6, 10, 15 e 20 L.min⁻¹ e temperatura de 20, 30 e 37 °C. Para a coluna com diâmetro interno de 10 cm utilizou-se vazão de dióxido de carbono de 20 L.min⁻¹ e temperatura de 30 °C.

Os resultados experimentais indicaram forte dependência do arraste de etanol com a vazão de dióxido de carbono e com a temperatura, ou seja, a extração de etanol aumentou com o aumento da temperatura do meio e da vazão específica de gás, que é a razão entre a vazão volumétrica do gás e o volume de meio.

Os autores utilizaram a Equação 2.24 para representar o comportamento do *stripping* na coluna de bolhas, assumindo que não há resistência nas películas estagnadas de gás e de líquido.

$$\ln\left(\frac{C_{ET}}{C_{ET,0}}\right) = -v_m \times \left(\frac{\gamma \times P_{SAT,ET}}{R \times T}\right) \times \left(\frac{Q}{V}\right) \times t \quad (2.24)$$

onde C_{ET} é a concentração de etanol na fase líquida (mol_{ET}.L⁻¹), $C_{ET,0}$ é a concentração de etanol inicial na fase líquida (mol_{ET}.L⁻¹), v_m é o volume molar da fase líquida (L.mol⁻¹), γ é o coeficiente de atividade da fase líquida, $P_{SAT,ET}$ é a pressão de saturação do etanol (atm), R é a constante universal dos gases ideais (L.atm.K⁻¹.mol⁻¹), T é a temperatura da fase líquida (K), Q é a vazão volumétrica do gás (L.min⁻¹), V é o volume da fase líquida (L) e t é o tempo (min).

Os dados experimentais foram consistentes com os valores teóricos calculados pela Equação 2.24.

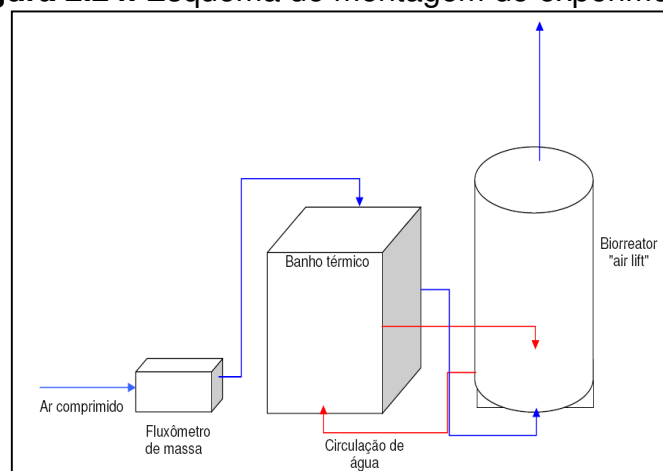
Os autores estudaram também o processo de fermentação contínua juntamente com o *stripping* e foi observado que a inibição da levedura pelo etanol foi eliminada devido ao arraste do etanol, ocorrendo aumento de 27% da produtividade em etanol (de 10,4 para 13,2 g.L⁻¹.h⁻¹).

Silva (2007) estudou a remoção do etanol de uma solução hidroalcoólica através da separação por *stripping*, utilizando como gás de arraste o ar

comprimido ou o dióxido de carbono, variando-se a temperatura da solução e a vazão do gás de arraste.

A Figura 2.24 mostra o esquema de montagem, onde as linhas azuis correspondem ao fluxo de gás e as linhas vermelhas indicam o fluxo de água. O ar comprimido passa pelo banho térmico para que entre no biorreator com uma temperatura próxima da que está ocorrendo o experimento. A Figura 2.25 apresenta uma foto dos equipamentos utilizado no experimento.

Figura 2.24. Esquema de montagem do experimento.



Fonte: Silva (2007).

Figura 2.25. Fotografia ilustrando os equipamentos utilizados no experimento.



Fonte: Silva (2007).

No experimento foi utilizado álcool etílico comercial na concentração de 96% em volume. Este foi diluído em água destilada para que a solução obtida fosse, em porcentagem de etanol, próxima do vinho delevedurado que segue para a destilaria. Foi utilizado cerca de 470 gramas de etanol em 6 L de solução.

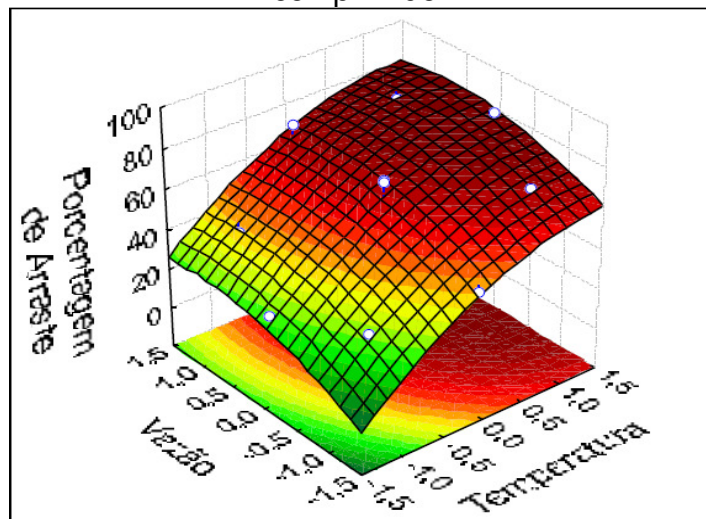
Após 360 minutos de experimento foi calculado o Fator de Arraste (F_A) de etanol na solução, que é definido como a razão entre a massa de etanol que deixou o sistema e a massa inicial de etanol no extrator. A Tabela 2.5 e a Figura 2.26 mostram o Fator de Arraste em função da temperatura do meio e da vazão de ar.

Tabela 2.5. Fator de Arraste em função da temperatura e da vazão de ar comprimido.

Temperatura (°C)	Vazão (vvm)	Fator de Arraste (%)
70,0	0,60	81,52
65,6	0,88	76,58
55,0	1,00	71,39
55,0	0,60	70,00
65,6	0,32	69,50
55,0	0,60	68,61
55,0	0,60	57,10
55,0	0,20	42,73
44,8	0,88	40,79
44,8	0,32	31,19
40,0	0,60	26,11

Fonte: Silva (2007)

Figura 2.26. Fator de Arraste em função da temperatura e da vazão de ar comprimido.



Fonte: Silva (2007).

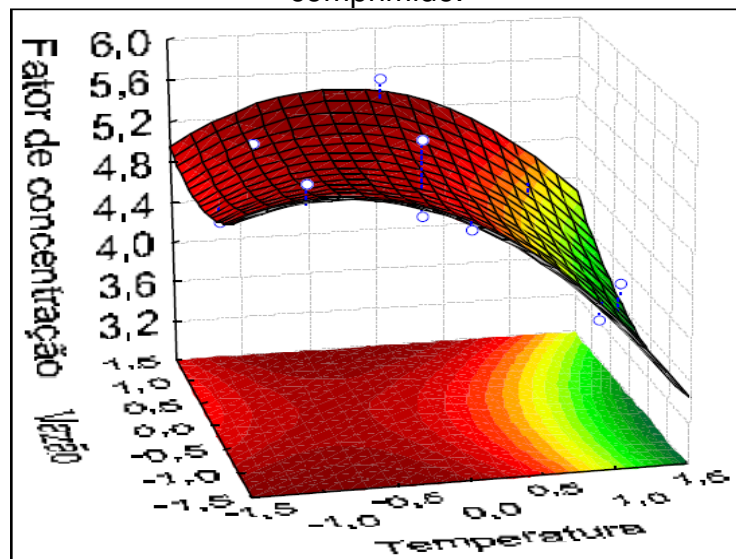
O autor observou que o F_A aumentou com o aumento da temperatura do meio e da vazão de ar comprimido, porém a variação da temperatura mostrou-se mais determinante no F_A do que a vazão de ar. Foi realizado apenas um experimento utilizando dióxido de carbono como gás de arraste e foi obtido um F_A

menor do que com ar comprimido, podendo-se concluir que o dióxido de carbono arrasta menos etanol do que o ar comprimido.

O autor obteve também o Fator de Concentração (F_C) que é definido como a razão entre a concentração de etanol arrastado pela concentração inicial. Tal medida é importante pela possibilidade de se poder verificar por quantas vezes foi multiplicada a concentração de etanol inicial. A Figura 2.27 mostra o F_C em função da temperatura e da vazão.

O aumento da temperatura apresentou um efeito significativo no F_C , porém de forma negativa. O F_C mostrou-se mais alto para temperaturas intermediárias. A vazão de ar tornou-se mais relevante nas regiões de temperaturas mais altas.

Figura 2.27. Fator de Concentração em função da temperatura e da vazão de ar comprimido.



Fonte: Silva (2007).

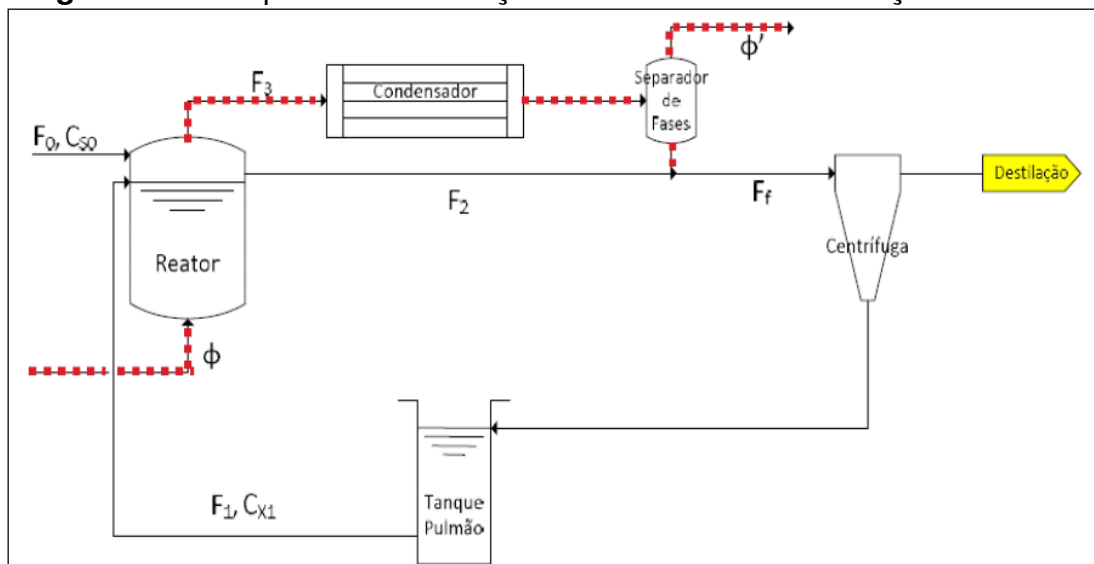
Como mostrado na Figura 2.26, com o aumento da temperatura foi retirada uma maior quantidade de etanol do meio, porém, através de Figura 2.27, observou-se que em temperaturas elevadas ocorreu o declínio do F_C , significando que juntamente com o etanol foi arrastada uma grande quantidade de água.

O F_C obtido através do experimento com dióxido de carbono mostrou-se superior do que com ar comprimido. Concluiu-se que o CO_2 , apesar de não ter sido muito eficiente no arraste de etanol, apresentou grande eficiência no que se

refere ao Fator de Concentração, ou seja, o dióxido de carbono pareceu selecionar melhor os componentes durante o processo de extração.

Romanholi (2010) desenvolveu um simulador para uma fermentação juntamente com a operação de *stripping*. Pretendeu-se, através da simulação, demonstrar a possibilidade de se alimentar a dorna com altas concentrações de sacarose se o reator for submetido à passagem de uma corrente gasosa, ou seja, submetida à operação de *stripping*, uma vez que o arraste de etanol da dorna minimiza os efeitos inibitórios do etanol. A Figura 2.28 apresenta o esquema de fermentação contínua utilizado para a simulação.

Figura 2.28. Esquema da simulação do sistema de fermentação contínua.



Fonte: Romanholi (2010).

De acordo com o esquema mostrado na Figura 2.28, a dorna de fermentação operando em regime permanente é alimentada com as correntes F_0 e F_1 , sendo, a primeira com concentração de substrato igual a C_{S0} e a segunda com concentração de células igual a C_{X1} . Com o intuito de se arrastar etanol do reator, uma corrente Φ de gás de arraste é alimentada à dorna. A corrente F_3 gasosa de saída carrega consigo vapores das substâncias líquidas presentes na dorna (etanol e água), além de gotículas líquidas. Ao passar pelo condensador e pelo separador de fases, o gás sai pela corrente Φ' e os vapores condensados se unem ao líquido carregado, dando origem à corrente de fundo do separador de fases, com as vazões mássicas m_{AG} e m_{ET} , respectivamente de água e de etanol. A corrente F_2 é utilizada para manter o nível do reator constante, e contém células, substrato, etanol e água

nas mesmas proporções que estas substâncias são encontradas na dorna. As correntes F_2 e de fundo do separador de fases se unem e geram a corrente F_f , que, após a recuperação das células em uma centrífuga é enviada à destilação. As células são encaminhadas a um tanque pulmão, que é mantido à concentração C_{X1} .

Para a simulação utilizou-se equações ajustadas para os arrastes de água e etanol a partir dos resultados experimentais obtidos por Silva (2007)

Na Figura 2.29 se observa a interface do programa desenvolvido para a solução do problema proposto.

Figura 2.29. Interface do programa desenvolvido.

Parâmetros Cinéticos	Características do Sistema	Respostas
μ_{max} (h ⁻¹) 0,341	V_{REATOR} (L) 100	C_{S2} (g/L) 2,72
K_S (g/L) 3,04	F_0 (L/h) 5	C_{S2f} (g/L) 2,53
C^* (g/L) 100	C_{S0} (g/L) 281	C_{E2} (g/L) 86,62
$Y_{P/S}$ 0,42	F_1 (L/h) 0,56	C_{E2f} (g/L) 105,16
$Y_{X/S}$ 0,057	C_{X1} (g/L) 200	C_{X2} (g/L) 36,84
$Y_{P/X}$ 7,37	T (°C) 30	Φ_{final} (VVM) 3,05
	Φ (VVM) 3	F_2 (L/h) 5,17
	D (h) 0,06	F_f (L/h) 5,56
		m_a (g/h) 210,54
		m_{ET} (g/h) 136,47
Estimativas Iniciais	Resolver	
$C_{S2,i}$ (g/L) 0,708		
$C_{E2,i}$ (g/L) 71,068		
$C_{X2,i}$ (g/L) 32,749		

Fonte: Romanholi (2010).

Fixou-se o volume do reator ($V_{REATOR}=100$ L) e a temperatura do meio ($T=30$ °C). Utilizou-se a equação de Levenspiel (Tabela 2.2) como modelo cinético, adotando-se: $\mu_{max}=0,341$ h⁻¹, $K_S=3,04$ g.L⁻¹, $C_p^*=100,0$ g.L⁻¹ e $n=1$.

Com base nas condições de operação das dornas de fermentação industrial, adotou-se uma razão $F_0:F_1$ de 9:1 e uma concentração C_{X1} de 200 g.L⁻¹. Estabeleceu-se um fluxo máximo de gás de 3 vvm. Fixado um valor para F_0 , determinou-se o maior valor possível para C_{S0} de maneira que a conversão de substrato dentro do reator fosse de pelo menos 99% para cada valor de fluxo gasoso. Trabalhou-se em três diferentes taxas de diluição (0,06, 0,08 e 0,10 h⁻¹).

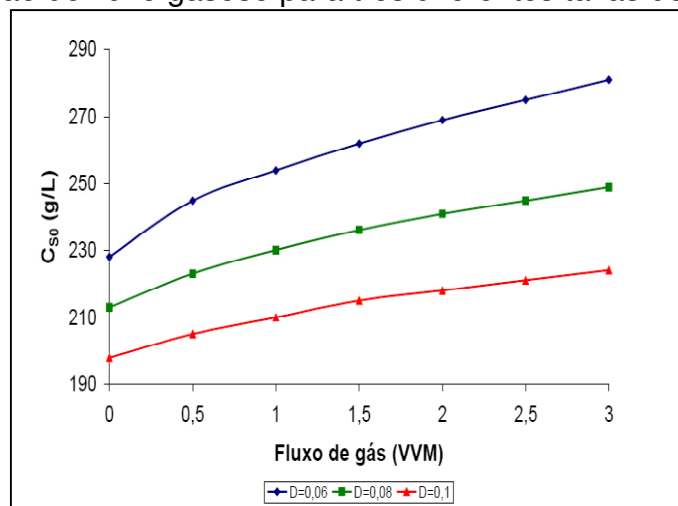
Os dados de concentração máxima de sacarose na corrente de entrada (C_{S0}), obtidos nesta simulação, encontram-se na Tabela 2.6 e na Figura 2.30.

Tabela 2.6. Dados de C_{S0} obtidos com a simulação da fermentação contínua associada à operação de *stripping*.

Φ (vvm)	$D=0,06 \text{ h}^{-1}$	$D=0,08 \text{ h}^{-1}$	$D=0,1 \text{ h}^{-1}$
	$(F_0 = 5 \text{ L.h}^{-1})$	$(F_0 = 7 \text{ L.h}^{-1})$	$(F_0 = 9 \text{ L.h}^{-1})$
$C_{S0} \text{ (g.L}^{-1}\text{)}$			
0	228	213	198
0,5	245	223	205
1	254	230	210
1,5	262	236	215
2	269	241	218
2,5	275	245	221
3	281	249	224

Fonte: Romanholi (2010).

Figura 2.30. Gráfico da concentração máxima de sacarose na corrente de entrada em função do fluxo gasoso para três diferentes taxas de diluição.



Fonte: Romanholi (2010).

Analisando os dados da Tabela 2.6 e da Figura 2.30 foi possível constatar que, para cada taxa de diluição, quanto maior o fluxo de gás, maior foi a carga de sacarose máxima possível na corrente de alimentação. Devido aos efeitos inibitórios do etanol, em condições convencionais, as cargas máximas de sacarose em F_0 foram iguais a 228, 215 e 198 g.L^{-1} , respectivamente, para as taxas de diluição de 0,06, 0,08 e 0,10 h^{-1} .

Na Tabela 2.7 encontra-se a variação da carga de sacarose com o fluxo máximo de 3 vvm em relação ao processo convencional (0 vvm).

Tabela 2.7. Variação da carga de sacarose na condição de fluxo gasoso máximo (3 vvm) em relação ao processo convencional (0 vvm).

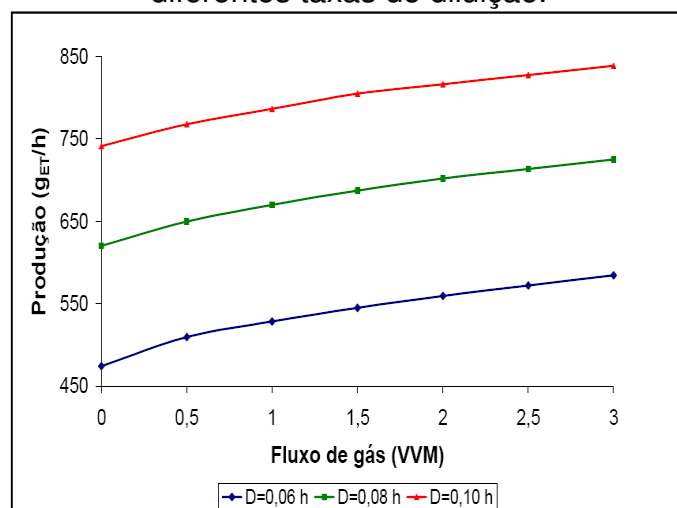
D (h)	Variação da Carga (%)
0,06	23,25
0,08	16,90
0,10	13,13

Fonte: Romanholi (2010).

As variações das cargas de sacarose foram mais significativas para as menores taxas de diluição, pois, quanto menor a taxa de diluição, maior será o intervalo de tempo do substrato dentro da dorna, possibilitando o consumo de uma maior parcela do mesmo, ou seja, aumentando sua conversão.

Conforme o esperado, maiores cargas de sacarose na alimentação resultaram em maiores produções de etanol. A Figura 2.31 ilustra esta afirmação.

Figura 2.31. Gráfico da produção de etanol em função do fluxo gasoso para três diferentes taxas de diluição.



Fonte: Romanholi (2010).

A Tabela 2.8 mostra a concentração de etanol na corrente F_f nas condições extremas: sem fluxo gasoso (0 vvm) e com fluxo gasoso máximo (3 vvm).

Tabela 2.8. Concentração de etanol na corrente F_f para diferentes taxas de diluição nas condições extremas de fluxo gasoso.

D (h)	$\Phi = 0$ VVM	$\Phi = 3$ VVM
	C_P (g.L ⁻¹)	
0,06	85,33	105,16
0,08	79,72	93,18
0,10	74,10	83,83

Fonte: Romanholi (2010).

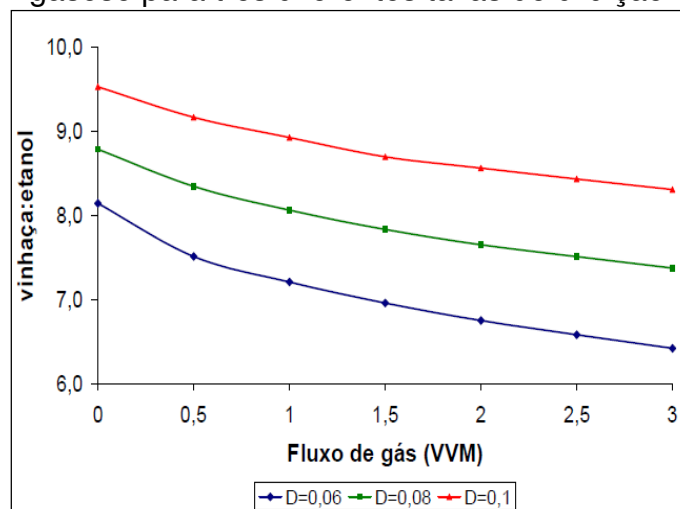
Como a corrente que está sendo enviada à destilação está agora mais concentrada em etanol, pode-se afirmar que a proporção vinhaça:etanol diminuirá, conforme apresentado na Tabela 2.9 e na Figura 2.32.

Tabela 2.9. Razão volumétrica vinhaça:etanol em função do fluxo gasoso para três diferentes taxas de diluição.

Φ (vvm)	$D=0,06 \text{ h}^{-1}$	$D=0,08 \text{ h}^{-1}$	$D=0,1 \text{ h}^{-1}$
	$(F_0 = 5 \text{ L.h}^{-1})$	$(F_0 = 7 \text{ L.h}^{-1})$	$(F_0 = 9 \text{ L.h}^{-1})$
	Razão volumétrica Vinhaça:Etanol		
0	8,1	8,8	9,5
0,5	7,5	8,3	9,2
1	7,2	8,1	8,9
1,5	7,0	7,8	8,7
2	6,8	7,7	8,6
2,5	6,6	7,5	8,4
3	6,4	7,4	8,3

Fonte: Romanholi (2010).

Figura 2.32. Gráfico da razão volumétrica vinhaça:etanol (v/v) em função do fluxo gasoso para três diferentes taxas de diluição.



Fonte: Romanholi (2010).

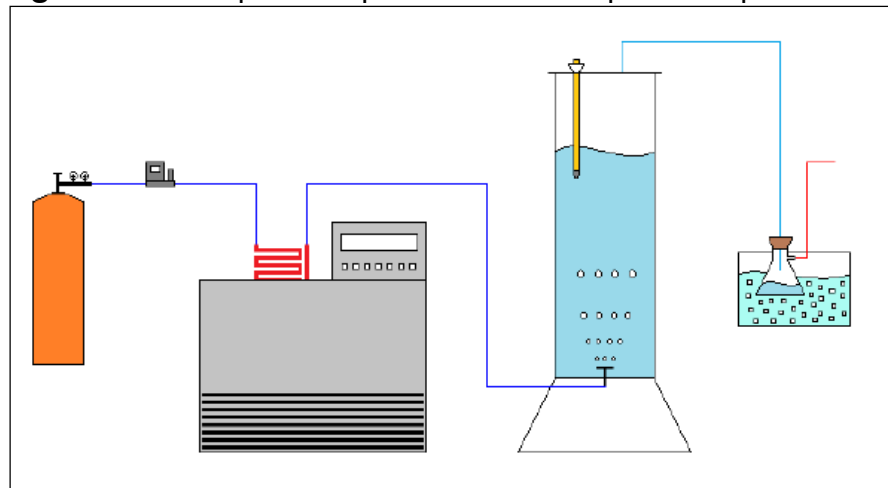
A diminuição da razão vinhaça:etanol ocorreu nas mesmas proporções do aumento da carga máxima de sacarose na corrente de entrada.

A simulação de um equipamento operando em regime permanente com a passagem de um gás de arraste pela dorna mostrou a superioridade do sistema proposto. A retirada do etanol durante a fermentação possibilitou maiores cargas de sacarose na corrente de alimentação (chegando até a 23,25% em baixas taxas de diluição) e, conseqüentemente, uma maior produção de etanol. Além disso, neste

sistema a corrente enviada à destilação está mais concentrada em etanol do que no sistema comum, o que faz diminuir o volume de vinhaça gerado em relação a um mesmo volume de etanol produzido e, com isso, reduz-se o consumo de vapor na etapa de destilação.

Esperança *et al.* (2012) avaliaram as influências de diferentes variáveis de operação na retirada de etanol de uma solução hidroalcoólica, empregando-se dióxido de carbono como gás de arraste. Na Figura 2.33 está representado um esquema do aparato experimental utilizado.

Figura 2.33. Esquema representativo do aparato experimental.



Fonte: Esperança *et al.* (2012).

Os experimentos foram realizados utilizando-se solução hidroalcoólica a 10 °GL, em reator pneumático do tipo coluna de bolhas com volume útil de 3 a 5 L, isolado termicamente com lã de rocha e espuma de poliuretano. Empregou-se, como gás de arraste, dióxido de carbono armazenado em torpedos. Ao deixar o torpedos, o CO₂ passou por um fluxômetro de massa e então percorreu uma serpentina imersa em um banho, chegando posteriormente à coluna. Além disso, utilizou-se um sistema de condensação do etanol arrastado, composto por um Kitassato recheado de esferas de vidro, imerso em um banho de gelo, conforme mostrado na Figura 2.33.

Inicialmente carregou-se o reator com a solução hidroalcoólica, bombeando-a em circuito fechado fazendo passar por uma serpentina imersa em um banho termostático, de maneira que fosse alcançada a temperatura inicial desejada para cada ensaio. Prosseguiu-se então com o borbulhamento do gás de

arraste, passando na entrada por um medidor/controlador de fluxo mássico e por uma serpentina de aço inox, também imersa em um banho termostaticado, de maneira a se controlar a vazão e a temperatura do gás alimentado no reator. À medida que se desenvolvia o arraste, o gás carregando consigo etanol e água deixava o reator através de um escape na tampa, no qual estava conectado um kitassato recheado com esferas de vidro e imerso em um banho de gelo, para captação do etanol por condensação.

Os autores utilizaram um planejamento fatorial para verificar as influências das seguintes variáveis independentes: temperatura inicial da solução hidroalcoólica ($T_{SOL,0}$), vazão específica do gás ($\Phi_{GÁS}$), temperatura do gás de arraste ($T_{GÁS}$) e relação altura-diâmetro (h/D). Os parâmetros de desempenho observados foram: Fator de Arraste (F_A), Fator de Concentração (F_C) e Fator de Redução de Temperatura (F_T).

Os significados das variáveis respostas, F_A e F_C , já foram descritos anteriormente no trabalho realizado por Silva (2007). O F_T representa a relação entre a diferença da temperatura inicial e final pela temperatura inicial.

A Tabela 2.10 apresenta as variáveis independentes e os seus respectivos níveis.

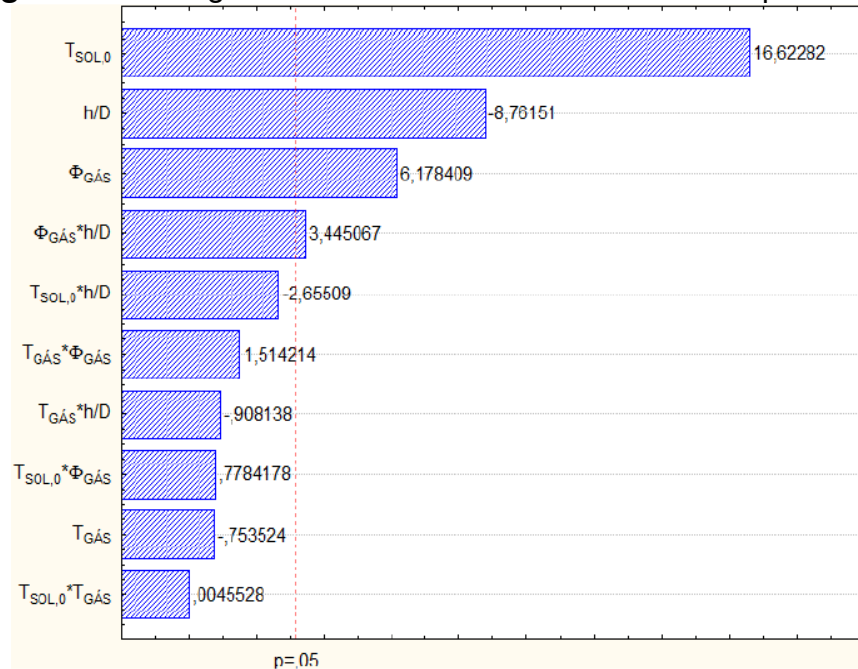
Tabela 2.10. Valores reais e codificados das variáveis independentes.

Variáveis	Código	Níveis		
		-1	0	+1
Temperatura inicial da solução (°C)	X_1	30	45	60
Temperatura do CO ₂ (°C)	X_2	30	45	60
Vazão específica de CO ₂ (vvm)	X_3	0,1	0,3	0,5
Relação h/D (-)	X_4	1,96	2,61	3,26

Fonte: Esperança *et al.* (2012).

Na Figura 2.34 tem-se o diagrama de Pareto da análise estatística para o F_T , utilizando-se um intervalo de confiança de 95%.

Figura 2.34. Diagrama de Pareto da análise estatística para o F_T .



Fonte: Esperança *et al.* (2012).

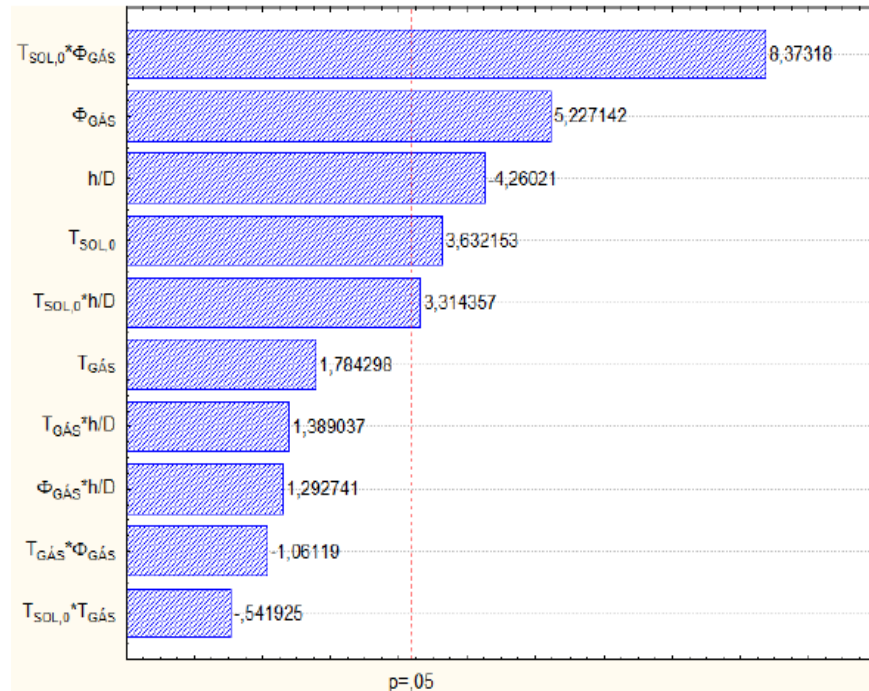
A variável com maior influência sobre F_T foi a temperatura inicial da solução, seguida da relação altura-diâmetro do reator e da vazão específica de gás de arraste. Os efeitos da temperatura inicial da solução ($T_{SOL,0}$) e da vazão de gás ($\Phi_{GÁS}$) sobre o F_T foram positivos, ou seja, um incremento positivo nessas variáveis proporcionará uma maior redução da temperatura. No caso da vazão específica de gás, esse comportamento ocorre, pois uma maior vazão gera um maior arraste de moléculas do meio e, conseqüentemente, uma maior quantidade de energia será retirada da solução para promover esse arraste. Em relação à temperatura inicial da solução, ao se iniciar o processo de *stripping* com uma temperatura maior, maior será a pressão de vapor do sistema, e conseqüentemente, uma maior quantidade de etanol e água passará da fase líquida para a fase vapor, arrastando uma maior quantidade de energia do sistema e diminuindo a temperatura da solução.

A relação h/D apresentou um comportamento negativo, ou seja, um aumento da relação h/D proporciona uma menor variação da temperatura no sistema. Este fenômeno ocorre, pois neste estudo não houve a manutenção de um volume constante. Logo, um valor maior para a relação h/D representa um maior volume de solução e, conseqüentemente, uma maior massa. Portanto, para um volume maior de solução, seria necessário retirar uma quantidade de energia muito

maior para promover a mesma variação de temperatura, do que aquela necessária para um volume de solução inferior.

Na Figura 2.35 tem-se o diagrama de Pareto da análise estatística para o F_A , utilizando-se um intervalo de confiança de 95%.

Figura 2.35. Diagrama de Pareto da análise estatística para o F_A .



Fonte: Esperança *et al.* (2012).

Através do diagrama de Pareto da análise estatística para o F_A , os autores notaram que a interação $T_{SOL,0} * \Phi_{GÁS}$ foi o fator mais determinante para o arraste de etanol no processo, tendo um efeito positivo sobre o F_A . Em seguida, tem-se os efeitos das variáveis $\Phi_{GÁS}$, h/D , $T_{SOL,0}$, e $T_{SOL,0} * h/D$, em escala decrescente, como fatores importantes no arraste de etanol da solução. Dentre as variáveis isoladas, a $\Phi_{GÁS}$ foi a mais significativa, apresentando um efeito positivo sobre o F_A , pois uma maior vazão específica de CO_2 significa um maior volume de gás em contato com a solução hidroalcoólica e, conseqüentemente, com o etanol.

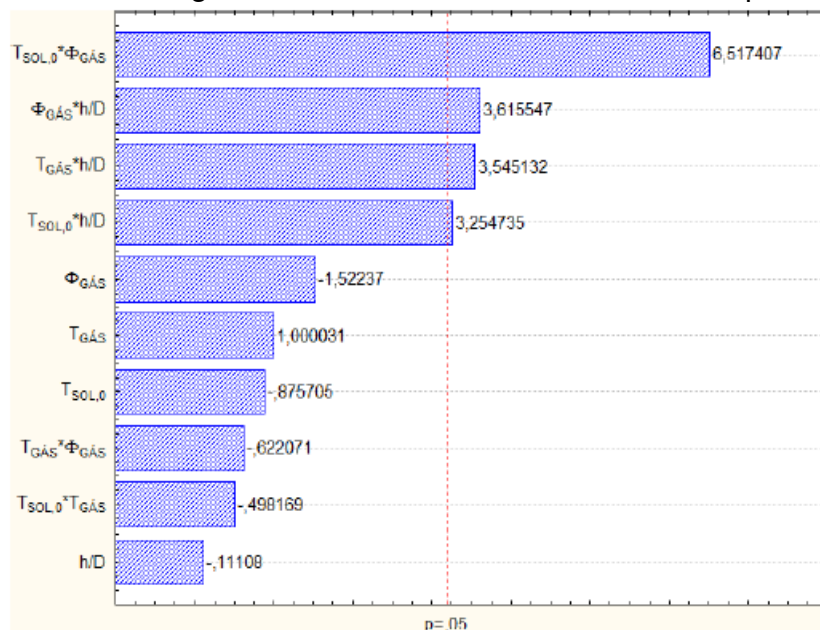
Em relação à razão h/D , verificou-se um comportamento negativo sobre o F_A , sendo que era esperado um efeito positivo, uma vez que para h/D maiores, o tempo de residência do gás de arraste no interior da coluna seria maior, aumentando o tempo de contato entre a fase gasosa e o etanol e permitindo que

uma maior massa de etanol fosse arrastada, ou o equilíbrio líquido-vapor fosse efetivamente alcançado.

A $T_{SOL,0}$ apresentou uma influência positiva sobre o F_A , o que era esperado, pois o aumento da temperatura implica em uma maior pressão de saturação do líquido, aumentando assim, a fração de etanol na fase gasosa. Logo, tem-se uma maior vaporização em temperaturas maiores.

Na Figura 2.36 tem-se o diagrama de Pareto da análise estatística para o F_C , utilizando-se um intervalo de confiança de 95%.

Figura 2.36. Diagrama de Pareto da análise estatística para o F_C .



Fonte: Esperança *et al.* (2012).

Com base na Figura 2.36, os autores observaram que nenhuma variável isolada apresentou significado estatístico sobre o F_C . Entretanto, ao associar-se a outra variável nos termos de interação, todas as variáveis do processo apareceram como importantes, sendo que a relação h/D apresentou efeito significativo em três dos quatro termos de interação. Isso sugere que a razão h/D é o fator mais importante para promover a concentração de etanol.

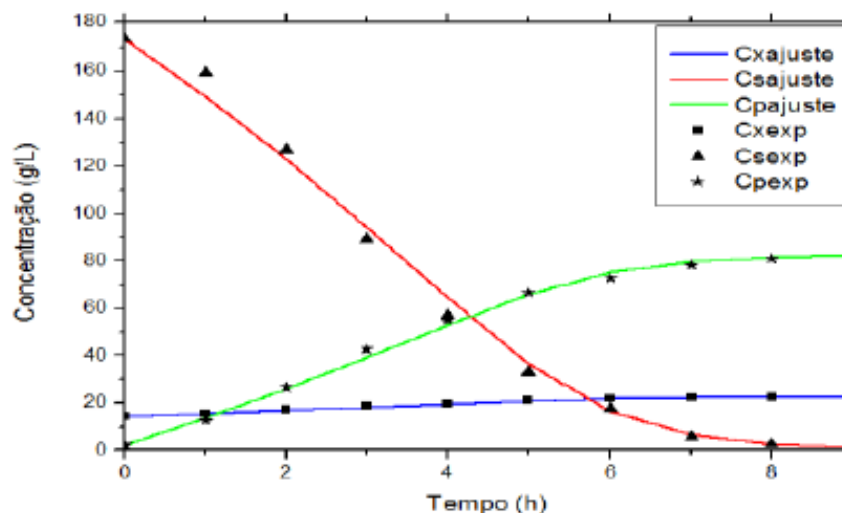
Os autores concluíram que é possível promover a remoção de etanol empregando-se a operação de *stripping* e, além disso, um fator de grande importância observado foi a redução da temperatura do meio, o que seria uma grande vantagem para as usinas, pois o controle da temperatura das dornas é de muito importância, porém bastante complicado, principalmente em dias com

temperatura ambiente elevada. Portanto, o *stripping*, além de remover o etanol contribuiria para que não fossem atingidos níveis de temperatura nas dornas que prejudiquem o processo de fermentativo.

Recentemente, Sonego *et al.* (2014) avaliaram a produção de etanol por fermentação extrativa em batelada empregando CO₂ como gás de arraste em biorreator coluna de bolhas de 5 L de capacidade útil. Os autores realizaram uma fermentação convencional (sem arraste) em batelada em duplicata para a modelagem do processo e obtenção dos parâmetros cinéticos. Na sequência realizaram simulações das fermentações extrativas iniciando a etapa de extração na 3^a e 4^a hora de cultivo.

Os autores utilizaram como modelo de crescimento, o modelo cinético de Andrews-Levenspiel, que considera as inibições de substrato e produto. Os valores obtidos para os parâmetros do modelo cinético foram: $Y_{X/S}=0,046$ g_X/g_S, $Y_{P/S}=0,46$ g_P/g_S, $\mu_{max}=0,50$ h⁻¹, $K_S=24,6$ g.L⁻¹, $K_{iS}=30,4$ g.L⁻¹, $C_{Pmax} = 85,0$ g.L⁻¹ e $n=0,89$. Houve um excelente ajuste do modelo aos valores experimentais de concentrações de substrato (C_S), biomassa (C_X) e etanol (C_P), conforme mostrado na Figura 2.37.

Figura 2.37. Variação das concentrações de biomassa, substrato e etanol ao longo da fermentação convencional em batelada.



Fonte: Sonego *et al.* (2014).

Os resultados da simulação da fermentação extrativa com arraste de etanol por CO₂ mostraram o efeito positivo da remoção do etanol ao longo da fermentação por meio do aumento da velocidade de consumo do substrato. O uso

da fermentação extrativa possibilitou ganhos em produtividade de 25,0% (3ª hora) e 21,4% (4ª hora) para a fermentação extrativa em batelada em relação à convencional sem extração, pois foi possível o consumo de todo substrato em menores intervalos de tempo em comparação com a fermentação convencional. Portanto, a fermentação extrativa com CO₂ foi eficaz para diminuir o efeito inibidor do etanol sobre a levedura, tornando o processo mais produtivo.

Neste contexto, a operação de *stripping* surge como alternativa promissora para superar a limitação da fermentação alcoólica, devido à toxicidade do etanol para as leveduras durante o processo fermentativo. Além de remover o etanol espera-se que ocorra uma redução da temperatura do meio durante a operação de *stripping*, pois parte do etanol e da água são vaporizados, ocorrendo a retirada de calor da fase líquida (caldo de fermentação), sendo de grande interesse para as usinas.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

De forma a avaliar o efeito das condições de operação no processo de arraste de etanol do vinho delevedurado e durante a fermentação extrativa, o trabalho foi dividido em quatro etapas.

- **Etapa 1:** Arraste de etanol do vinho delevedurado utilizando CO₂ como gás de arraste. Nesta etapa, a temperatura inicial do vinho e a vazão específica de dióxido de carbono foram mantidas constantes durante todo o processo de *stripping*. Esta etapa teve como objetivo avaliar as condições de operação com vistas a obter os melhores desempenhos em termos de arraste de etanol;

- **Etapa 2:** Arraste de etanol do vinho delevedurado utilizando CO₂ como gás de arraste. Nesta etapa a vazão específica de dióxido de carbono permaneceu constante ao longo do tempo e não houve controle da temperatura do vinho que variou ao longo do *stripping* a partir da temperatura inicial de cada ensaio. Esta etapa teve como objetivo a avaliação das condições de operação no resfriamento da dorna;

- **Etapa 3:** Recuperação do etanol removido na corrente de gás de arraste. Esta etapa teve como objetivo avaliar o desempenho de um sistema preliminar de recuperação de etanol arrastado por CO₂;

- **Etapa 4:** Arraste de etanol simultaneamente com o processo fermentativo. Esta etapa teve como objetivo a avaliação da fermentação alcoólica extrativa utilizando CO₂ como gás de arraste.

3.1. ETAPAS 1 e 2

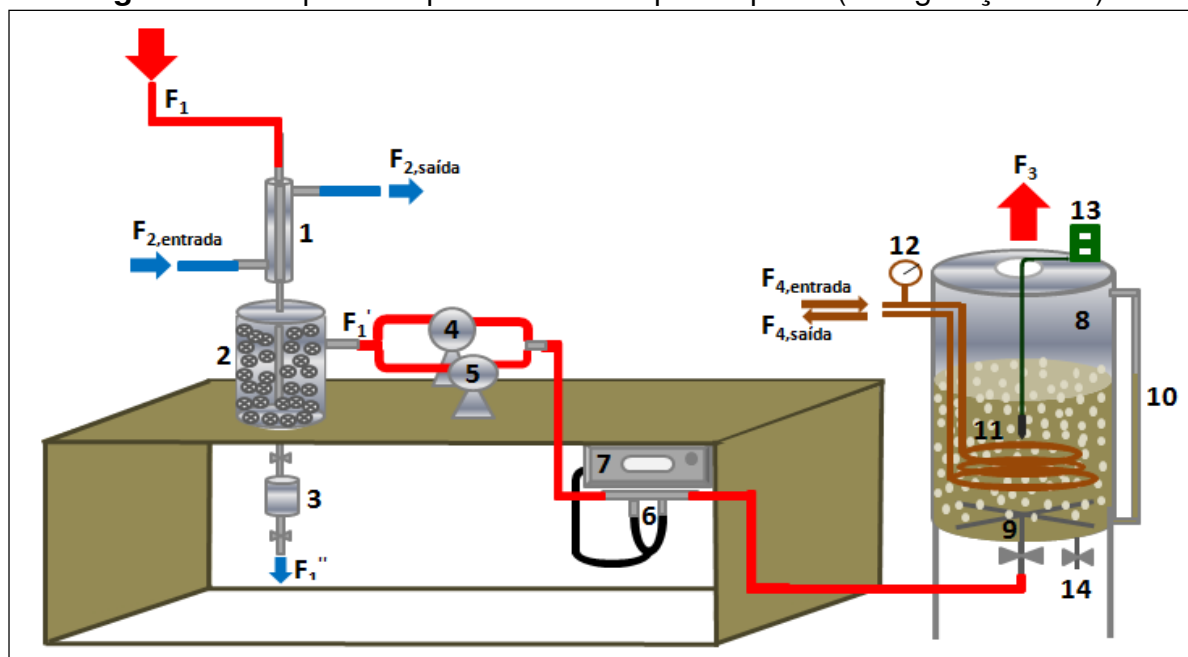
Conforme descrito anteriormente, nas Etapas 1 e 2 foram realizados ensaios para arrastar o etanol do vinho delevedurado utilizando o dióxido de carbono como gás de arraste, diferindo apenas quanto ao tratamento dado à temperatura do vinho ao longo do *stripping* de acordo com o objetivo proposto. Como os procedimentos e métodos utilizados para a realização dos experimentos de ambas as etapas foram semelhantes, optou-se por demonstrá-los em um único tópico.

3.1.1. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.1.1.1. CONFIGURAÇÃO EXPERIMENTAL nº 1

Os experimentos foram realizados em uma planta piloto instalada na unidade industrial “A” localizada no Estado de São Paulo. Na Figura 3.1 é apresentado um esquema representativo da planta piloto (configuração nº 1).

Figura 3.1. Esquema representativo da planta piloto (configuração nº 1).



Fonte: Acervo da autora.

O gás de arraste (dióxido de carbono) alimentado pela corrente F_1 foi capturado no topo da torre de lavagem de gases da unidade industrial, com o auxílio de duas bombas de vácuo ou dois compressores ligados em paralelo (equipamentos nº 4 e nº 5). Inicialmente, os ensaios foram realizados utilizando-se as bombas de vácuo e, posteriormente, com o intuito de aumentar a vazão do gás de arraste, as bombas foram substituídas por compressores. No entanto, como a corrente F_1 apresentava alta umidade, o que poderia danificar os equipamentos, esta corrente passou, primeiramente, por um trocador de calor casco e tubo (equipamento nº 1), onde trocou calor com a água proveniente das torres de resfriamento da unidade industrial (correntes $F_{2,entrada}$ e $F_{2,saida}$) e então o CO_2 foi enviado para um tanque de recheio (equipamento nº 2) que também auxiliou na condensação da água existente

no gás. A água condensada foi armazenada em um reservatório (equipamento nº 3) e descartada de hora em hora (corrente F_1) através de uma válvula. A seguir, o dióxido de carbono (corrente F_1) passou pelas duas bombas de vácuo ou dois compressores (equipamentos nº 4 e nº 5) e, posteriormente, por uma placa de orifício (equipamento nº 6), onde a queda de pressão foi determinada por um medidor de pressão eletrônico (equipamento nº 7). Dessa forma, tendo-se a queda de pressão e com o auxílio de uma equação de conversão, foi possível determinar a vazão de CO_2 enviada para o tanque isolado de vinho (equipamento nº 8) em formato cilíndrico (diâmetro do tanque=0,62 m e altura do tanque=0,87 m). Nos experimentos foi utilizado um volume útil inicial de vinho delevedurado de 95 L (altura de vinho=0,45 m e relação $h/D=0,73$). Como gás de arraste, utilizou-se o dióxido de carbono que foi borbulhado uniformemente no tanque de vinho com ajuda de um distribuidor de gás tipo “cruzeta” (equipamento nº 9) composto por 6 hastes com comprimento de 0,3 m cada, sendo que cada haste possuía 10 orifícios. Os orifícios do distribuidor tipo “cruzeta” apresentavam aproximadamente 1,0 mm de diâmetro e 0,03 m de espaçamento entre eles ao longo do comprimento das hastes do distribuidor. Além do distribuidor de gás, o tanque de vinho possuía um medidor de nível acoplado (equipamento nº 10), serpentina de cobre no interior (equipamento nº 11), termômetro na entrada da serpentina (equipamento nº 12) para controlar a temperatura de entrada do líquido composto por flegmaça e água (correntes $F_{4,entrada}$ e $F_{4,saida}$), um termômetro digital para acompanhar a temperatura do vinho e a temperatura ambiente (equipamento nº 13) e uma válvula para amostragem (equipamento nº 14).

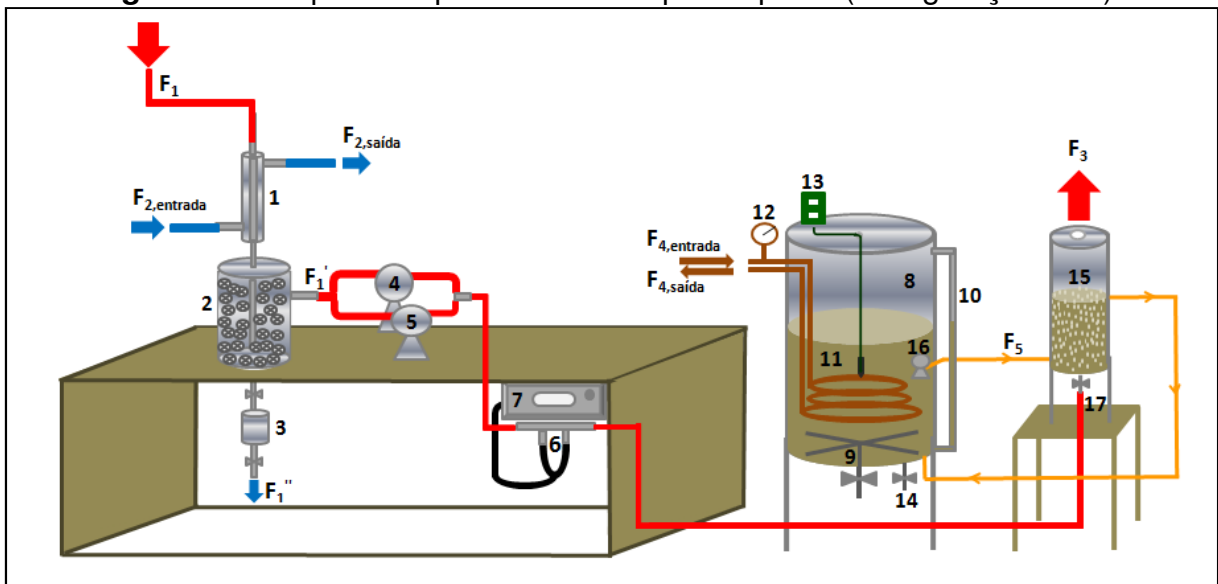
Cada ensaio teve duração de 8 horas e, durante este período foram monitoradas as seguintes variáveis:

- Concentração de etanol no tanque de vinho;
- Temperatura do vinho;
- Temperatura ambiente;
- Temperatura do dióxido de carbono;
- Volume da solução remanescente no tanque;
- Vazão específica de CO_2 .

3.1.1.2. CONFIGURAÇÃO EXPERIMENTAL nº 2

Com o intuito de aumentar ainda mais a vazão específica de dióxido de carbono, que é a razão entre a vazão volumétrica de dióxido de carbono e o volume de meio, foram realizados ensaios em um tanque isolado em formato cilíndrico de menor capacidade (diâmetro do tanque=0,26 m e altura do tanque=0,77m) com volume útil de 19 L (altura de vinho=0,40m e relação $h/D=1,54$), acoplado ao tanque principal, conforme mostrado na Figura 3.2.

Figura 3.2. Esquema representativo da planta piloto (configuração nº 2).



Fonte: Acervo da autora.

Optou-se pela redução do volume de meio para o aumento da vazão específica de dióxido de carbono, pois a vazão volumétrica de dióxido de carbono com o uso dos dois compressores ligados em paralelo já havia atingido o seu limite máximo.

No esquema representativo da Figura 3.2 (configuração nº 2), o vinho delevedurado do tanque principal (volume útil de 95 L) (equipamento nº 8) foi continuamente enviado ao tanque menor de 19 L pela corrente F_5 (equipamento nº 15), com o auxílio de uma bomba submersa (equipamento nº 16), a uma vazão de $6 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$, sendo essa a máxima vazão obtida pela bomba. O dióxido de carbono, que antes era injetado na base do tanque principal (nº 9), foi injetado na base do tanque

menor (nº 17). Os outros equipamentos representados na Figura 3.2 já foram descritos na Figura 3.1.

A configuração nº 2 foi utilizada somente para avaliar o arraste de etanol em maiores vazões específicas de CO₂, portanto os ensaios foram realizados considerando apenas as condições da Etapa 1.

3.1.2. PLANEJAMENTO ESTATÍSTICO

Com o intuito de se identificar as variáveis operacionais mais importantes no processo de *stripping*, utilizou-se um planejamento fatorial para duas variáveis independentes, temperatura inicial do vinho (T_0) e vazão específica do CO₂ (Φ_{CO_2}), conforme descrito por Rodrigues & lemma (2009).

Na Tabela 3.1 estão apresentadas as variáveis independentes e os seus respectivos níveis, sendo que o código X_2 representa a vazão específica de CO₂ obtida através do uso das duas bombas de vácuo na configuração nº 1, X_3 representa a vazão específica de CO₂ obtida através do uso dos dois compressores na configuração nº 1 e X_4 representa a vazão específica de CO₂ utilizada na configuração nº 2.

Tabela 3.1. Valores originais e codificados das variáveis independentes.

Variáveis	Código	Níveis		
		-1	0	+1
T_0 (°C)	X_1	33	49	65
Φ_{CO_2} (vvm)	X_2	0,10	0,20	0,30
Φ_{CO_2} (vvm)	X_3	0,50	0,75	1,00
Φ_{CO_2} (vvm)	X_4			5,00

Nos ensaios utilizando a configuração nº 2 foi considerada a mesma vazão absoluta adotada na configuração nº 1 para obter a vazão específica de 1,0 vvm, porém, como o volume de vinho no tanque menor onde o gás de arraste foi injetado correspondia a 20% do valor do tanque principal, houve um aumento de 5 vezes na vazão específica de alimentação de CO₂.

Na Tabela 3.2 tem-se a matriz do planejamento fatorial para as menores vazões específicas de CO₂ da configuração nº 1. A Tabela 3.3 mostra a

matriz do planejamento fatorial para as maiores vazões específicas de CO₂ da configuração nº 1.

Tabela 3.2. Matriz do planejamento fatorial empregando as menores vazões específicas de CO₂ da configuração nº 1.

Ensaio	X₁	X₂
1	-1	-1
2	-1	+1
3	+1	-1
4	+1	+1
5	0	0
6	0	0
7	0	0

Tabela 3.3. Matriz do planejamento fatorial empregando as maiores vazões específicas de CO₂ da configuração nº 1.

Ensaio	X₁	X₃
8	-1	-1
9	-1	+1
10	+1	-1
11	+1	+1
12	0	0
13	0	0
14	0	0

As matrizes das Tabelas 3.2 e 3.3 foram utilizadas nas Etapas 1 e 2.

Na Tabela 3.4 têm-se as condições dos ensaios realizados na configuração nº 2 e considerando-se somente a Etapa 1.

Tabela 3.4. Condições de operação dos ensaios realizados na configuração nº 2.

Ensaio	T₀ (°C)	Φ_{CO2} (vvm)
15	33	5,0
16	65	5,0

Como variáveis resposta foram calculados os valores do Fator de Arraste (F_A), Fator de Concentração (F_C) e Fator de Redução de Temperatura (F_T), definidos de acordo com as Equações 3.1, 3.2 e 3.3, respectivamente.

$$F_A = \frac{m_{ET,0} - m_{ET,i}}{m_{ET,0}} \times 100 = \frac{C_{ET,0} \times V_0 - C_{ET,i} \times V_i}{C_{ET,0} \times V_0} \times 100 \quad (3.1)$$

$$F_C = \frac{\frac{C_{ET,0} \times V_0 - C_{ET,i} \times V_i}{V_0 - V_i}}{C_{ET,0}} \quad (3.2)$$

$$F_T = \frac{|T_0 - T_i|}{T_0} \times 100 \quad (3.3)$$

onde F_A é o fator de arraste (%), F_C é o fator de concentração (-), F_T é o fator de redução de temperatura (%), $m_{ET,0}$ é a massa de etanol inicial na fase líquida (g_{ET}), $m_{ET,i}$ é a massa de etanol no tempo i na fase líquida (g_{ET}), $C_{ET,0}$ é a concentração de etanol inicial na fase líquida ($g_{ET} \cdot L^{-1}$), $C_{ET,i}$ é a concentração de etanol no tempo i na fase líquida ($g_{ET} \cdot L^{-1}$), V_0 é o volume inicial da fase líquida (L), V_i é o volume no tempo i da fase líquida (L), T_0 é a temperatura inicial da fase líquida ($^{\circ}C$), T_i é a temperatura no tempo i da fase líquida ($^{\circ}C$) e $i=1, \dots, 8$ h é o tempo de operação.

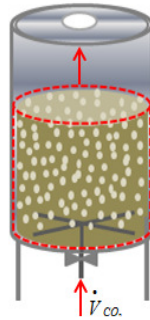
3.1.3. MODELAGEM MATEMÁTICA E SIMULAÇÃO

Os resultados de quantidade de etanol arrastada e de variação da temperatura do meio ao longo da operação de *stripping*, obtidos através dos experimentos, foram comparados com os dados simulados pelo modelo proposto. A modelagem matemática utilizada para a simulação será descrita nos próximos itens.

3.1.3.1. VOLUME DE CONTROLE (VC)

Foi proposto um modelo para a operação de *stripping* baseado nos balanços de massa, na forma molar, para o etanol e para a água e no balanço de energia. Na Figura 3.3 está ilustrado o volume de controle utilizado para modelar a operação de *stripping*.

Figura 3.3. Volume de controle utilizado para modelar a operação de *stripping*.



Fonte: Acervo da autora.

A modelagem foi realizada admitindo-se como volume de controle a dispersão (a fase líquida juntamente com as bolhas de dióxido de carbono) de uma coluna de *stripping*. Considerou-se que a fase líquida era composta por uma solução hidroalcoólica, pois não se encontram na literatura os dados referentes ao componente vinho de levedurado, necessários para a modelagem e adotou-se dióxido de carbono como gás de arraste.

3.1.3.2. BALANÇO DE MASSA (BM)

Como premissa da modelagem, considerou-se que o arraste da solução etanol-água durante a operação de *stripping* ocorreu em equilíbrio termodinâmico, ou seja, houve apenas a vaporização dos componentes da fase líquida para as bolhas, até que essas ficassem saturadas e deixassem o sistema. O arraste mecânico não foi considerado na modelagem devido à sua complexidade.

A Equação Geral de Balanço de Massa para o etanol é dada pela Equação 3.4. Nos cálculos são utilizadas as seguintes nomenclaturas: “ET” para o etanol e “AG” para a água.

$$SAI(ET) = ENTRA(ET) + REAGE(ET) - ACUMULA(ET) \quad (3.4)$$

Considerando-se que durante o *stripping* não ocorre reação química e nem alimentação de líquido no tanque, os termos $ENTRA(ET)$ e $REAGE(ET)$ são iguais à zero. Logo a Equação 3.4 torna-se:

$$ACUMULA(ET) = -SAI(ET) \quad (3.5)$$

O termo referente ao acúmulo de etanol no tanque é descrito pela Equação 3.6.

$$ACUMULA (ET) = \frac{dn_{ET}}{dt} \quad (3.6)$$

onde n_{ET} é o número de mols de etanol presente na dispersão (mol_{ET}).

O termo de saída de mols de etanol do líquido, mostrado na Equação 3.7, é expresso em função da vazão molar total que deixa a dispersão (\dot{n}_T) e da fração molar de etanol na fase gasosa (y_{ET}).

$$SAI(ET) = \dot{n}_T \times y_{ET} \quad (3.7)$$

onde \dot{n}_T é a vazão molar total que deixa a dispersão ($\text{mol}_T \cdot \text{h}^{-1}$) e y_{ET} é a fração molar de etanol na fase gasosa ($\text{mol}_{ET} \cdot \text{mol}_T^{-1}$).

A vazão molar total (\dot{n}_T) é a somatória das vazões molares de CO_2 (\dot{n}_{CO_2}), de etanol (\dot{n}_{ET}) e de água (\dot{n}_{AG}) que deixam a dispersão, conforme apresentado na Equação 3.8.

$$SAI(ET) = \left(\dot{n}_{\text{CO}_2} + \dot{n}_{ET} + \dot{n}_{AG} \right) \times y_{ET} \quad (3.8)$$

onde \dot{n}_{CO_2} é a vazão molar de dióxido de carbono que deixa a dispersão ($\text{mol}_{\text{CO}_2} \cdot \text{h}^{-1}$), \dot{n}_{ET} é a vazão molar de etanol que deixa a dispersão ($\text{mol}_{ET} \cdot \text{h}^{-1}$) e \dot{n}_{AG} é a vazão molar de água que deixa a dispersão ($\text{mol}_{AG} \cdot \text{h}^{-1}$).

Sendo,

$$\dot{n}_{\text{CO}_2} = \frac{\dot{V}_{\text{CO}_2}}{\tilde{V}_{\text{CO}_2}} \quad (3.9)$$

onde \dot{V}_{CO_2} é a vazão volumétrica do dióxido de carbono ($L_{CO_2} \cdot h^{-1}$) e \tilde{V}_{CO_2} é o volume molar do dióxido de carbono ($L_{CO_2} \cdot mol_{CO_2}^{-1}$).

Para simplificar os cálculos, adotou-se que a vazão molar de dióxido de carbono na saída é igual à vazão molar de dióxido de carbono na entrada, ou seja, considerou-se desprezível a variação do volume molar do dióxido de carbono com a variação da temperatura na entrada e na saída.

Substituindo-se as Equações 3.6, 3.8 e 3.9 na Equação 3.5, tem-se:

$$\frac{dn_{ET}}{dt} = - \left(\frac{\dot{V}_{CO_2}}{\tilde{V}_{CO_2}} + n_{ET} + n_{AG} \right) \times y_{ET} \quad (3.10)$$

Empregando-se o mesmo raciocínio, o balanço de massa na forma molar para a água é descrito na Equação 3.11.

$$\frac{dn_{AG}}{dt} = - \left(\frac{\dot{V}_{CO_2}}{\tilde{V}_{CO_2}} + n_{ET} + n_{AG} \right) \times y_{AG} \quad (3.11)$$

onde n_{AG} é o número de mols de água presente na dispersão (mol_{AG}) e y_{AG} é a fração molar de água na fase gasosa ($mol_{AG} \cdot mol_T^{-1}$).

O volume molar do dióxido de carbono (\tilde{V}_{CO_2}) foi calculado a partir da Equação dos Gases Ideais (Equação 3.12), devido ao fator de compressibilidade (Z) do dióxido de carbono ser praticamente igual a 1 nas faixas de temperatura e pressão adotadas, conforme mostrado no Anexo A.

$$\tilde{V}_{CO_2} = \frac{R \times T_{CO_2,e}}{P} \quad (3.12)$$

sendo R a constante universal dos gases ideais ($0,08206 \text{ L} \cdot \text{atm} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$), $T_{CO_2,e}$ a temperatura do dióxido de carbono na entrada (K) e P a pressão do sistema (1 atm).

As frações molares de etanol e água, na fase vapor, foram calculadas a partir da “Lei de Raoult Modificada” para o cálculo do Equilíbrio Líquido-Vapor (ELV) (SMITH *et al.*, 2011), conforme mostrados nas Equações 3.13 e 3.14.

$$y_{ET} = \frac{x_{ET} \times \gamma_{ET} \times P_{SAT,ET}}{P} \quad (3.13)$$

$$y_{AG} = \frac{x_{AG} \times \gamma_{AG} \times P_{SAT,AG}}{P} \quad (3.14)$$

onde x_{ET} é a fração molar de etanol na dispersão ($\text{mol}_{ET} \cdot \text{mol}_T^{-1}$), x_{AG} é a fração molar de água na dispersão ($\text{mol}_{AG} \cdot \text{mol}_T^{-1}$), γ_{ET} é o coeficiente de atividade do etanol na fase líquida, γ_{AG} é o coeficiente de atividade da água na fase líquida, $P_{SAT,ET}$ é a pressão de saturação do etanol (kPa), $P_{SAT,AG}$ é a pressão de saturação da água (kPa) e P é a pressão do sistema (101,325 kPa).

Utilizou-se a “Lei de Raoult Modificada”, pois foram considerados os desvios da idealidade da solução hidroalcoólica através da adição do coeficiente de atividade (γ). Quando se trabalha com etanol em uma solução aquosa diluída, a volatilidade do etanol torna-se maior do que a predita pela Lei de Raoult. Isto ocorre devido às diferenças estruturais das moléculas de água e etanol. A molécula de água é altamente polar, enquanto que a molécula de etanol apresenta uma parte polar e outra parte apolar, ou seja, enquanto parte da molécula do etanol tem afinidade pela água, a outra parte tem aversão. Quando se tem uma solução hidroalcoólica diluída, o etanol fica rodeado por moléculas de água e, por possuir uma estrutura diferente da água, a tendência é que a molécula de etanol seja “expulsa” da solução e, com isso, a sua volatilidade aumenta (SALVAGNINI *et al.*, s.d.).

Giordano (1985) estudou várias equações para calcular os coeficientes de atividade para o sistema etanol-água. As equações estudadas foram as de Van Laar, Margules, Redlich-kister, Wilson, NRTL e UNIQUAC. As equações que apresentaram os melhores resultados para o sistema etanol-água foram as equações UNIQUAC e de Van Laar. Com base nos resultados apresentados por Giordano (1985), adotou-se, neste trabalho, a equação de Van Laar por ser

matematicamente mais simples que a UNIQUAC. A Equação de Van Laar foi usada devido a sua simplicidade e por apresentar um bom ajuste dos dados experimentais para baixas frações molares de etanol.

Na sequência têm-se as equações de Van Laar utilizadas para determinar os coeficientes de atividade do sistema binário etanol-água.

$$\ln \gamma_{ET} = A_{ET,AG} \times \left(\frac{x_{AG} \times A_{AG,ET}}{(x_{AG} \times A_{AG,ET}) + (x_{ET} \times A_{ET,AG})} \right)^2 \quad (3.15)$$

$$\ln \gamma_{AG} = A_{AG,ET} \times \left(\frac{x_{ET} \times A_{ET,AG}}{(x_{ET} \times A_{ET,AG}) + (x_{AG} \times A_{AG,ET})} \right)^2 \quad (3.16)$$

onde $A_{AG,ET}$ e $A_{ET,AG}$ são os parâmetros da equação de Van Laar.

Na Tabela 3.5 encontram-se os parâmetros da Equação de Van Laar em função da temperatura do meio (T) que, de acordo com Giordano (1985), melhor se ajustaram ao sistema etanol-água.

Tabela 3.5. Parâmetros da Equação de Van Laar em função de T(K).

$A_{ET,AG} = -3,570 + 3995.T^{-1} - 0,742.10^6.T^{-2}$	283K < T < 473K
$A_{AG,ET} = -0,865 + 1012.T^{-1} - 0,136.10^6.T^{-2}$	283K < T < 473K

Fonte: Giordano (1985).

As pressões de saturação do etanol e da água foram calculadas utilizando a Equação de Antoine, conforme mostrado na Equação 3.17 (SMITH *et al.*, 2011).

$$\ln P_{SAT,i} = A_i - \frac{B_i}{T + C_i} \quad (3.17)$$

sendo $P_{SAT,i}$ a pressão de saturação do componente i (kPa), A_i , B_i e C_i as constantes da Equação de Antoine ($^{\circ}$ C) e T a temperatura da dispersão ($^{\circ}$ C).

A Tabela 3.6 apresenta os valores das constantes da Equação de Antoine (SMITH *et al.*, 2011).

Tabela 3.6. Constantes da Equação de Antoine ($P_{SAT,i}$ em kPa, T em °C).

i	A_i	B_i	C_i	Faixa de aplicação
AG	16,3872	3885,70	230,170	1°C<T<200°C
ET	16,8958	3795,17	230,918	3°C<T<96°C

Fonte: Smith *et al.* (2011).

Para o cálculo do equilíbrio líquido-vapor do CO₂ e da solução hidroalcoólica utilizou-se a Lei de Henry dada pela Equação 3.18 (SMITH *et al.*, 2011).

$$y_{CO_2} = \frac{x_{CO_2} \times H_e}{P} \quad (3.18)$$

onde y_{CO_2} é a fração molar de dióxido de carbono na fase gasosa ($\text{mol}_{CO_2} \cdot \text{mol}_T^{-1}$), x_{CO_2} é a fração molar de dióxido de carbono na dispersão ($\text{mol}_{CO_2} \cdot \text{mol}_T^{-1}$), H_e é a constante de Henry (atm) e P é a pressão do sistema (atm).

Adotou-se a Lei de Henry, pois o uso da Lei de Raoult para uma espécie i requer um valor para $P_{SAT,i}$ na temperatura de utilização e assim não é apropriado para uma espécie cuja temperatura crítica é inferior à temperatura da utilização, como é o caso do dióxido de carbono (SMITH *et al.*, 2011). A temperatura crítica (T_C) do dióxido de carbono está mostrada na Tabela A.3 do Anexo A.

Dalmolin *et al.* (2006) estudaram a solubilidade do dióxido de carbono em misturas binárias (água-CO₂ e etanol-CO₂) e ternárias (água-etanol-CO₂). Os autores determinaram as constantes de Henry (H_e) das misturas ternárias em diferentes temperaturas (15 a 50 °C) e frações molares de etanol (0,1 a 0,9). Como os experimentos realizados na planta piloto possuíam frações molares de etanol em torno de 0,03, bem abaixo de 0,1 que é o menor valor de fração molar de etanol estudado por Dalmolin *et al.* (2006), optou-se neste trabalho pelos valores de H_e da mistura binária água-CO₂, pois 0,03 está mais próximo de 0 do que de 0,1. Os pesquisadores encontraram valores de H_e para o sistema água-CO₂ variando de 1231 a 2901 atm, para temperaturas de 15 a 50 °C, respectivamente. Na Equação 3.19 está representada a equação obtida através de um ajuste linear dos valores de H_e encontrados por Dalmolin *et al.* (2006), sendo T em °C e H_e em atm.

$$H_e = 47,665 \times T + 482,360 \quad (R^2 = 0,995) \quad (3.19)$$

As frações molares de etanol, água e dióxido de carbono na dispersão, estão representadas nas Equações 3.20, 3.21 e 3.22, respectivamente.

$$x_{ET} = \frac{n_{ET}}{n_{ET} + n_{AG} + n_{CO_2}} \quad (3.20)$$

$$x_{AG} = \frac{n_{AG}}{n_{ET} + n_{AG} + n_{CO_2}} \quad (3.21)$$

$$x_{CO_2} = \frac{n_{CO_2}}{n_{ET} + n_{AG} + n_{CO_2}} \quad (3.22)$$

sendo n_{CO_2} o número de mols de dióxido de carbono na dispersão (mol_{CO_2}).

Para os cálculos considerou-se que:

$$x_{ET} + x_{AG} + x_{CO_2} = 1 \quad (3.23)$$

$$y_{ET} + y_{AG} + y_{CO_2} = 1 \quad (3.24)$$

3.1.3.3. BALANÇO DE ENERGIA (BE)

Aplicando-se um Balanço Global de Energia na dispersão, tem-se a Equação 3.25, sendo “E” a nomenclatura utilizada para indicar a energia do sistema.

$$ACUMULA (E) = ENTRA (E) - SAI (E) \quad (3.25)$$

De uma forma geral, a variação da energia total do sistema em função do tempo é a soma das variações das energias interna (E_{int}), cinética (E_C) e

potencial (E_P) e considerando várias correntes entrando e saindo do sistema aberto tem-se:

$$ACUMULA(E): \frac{dE}{dt} = \frac{dE_{int}}{dt} + \frac{dE_C}{dt} + \frac{dE_P}{dt} \quad (3.26)$$

$$ENTRA(E): \dot{E}_e = \sum_{i=1}^n \dot{n}_i \left(\hat{H}_i + \hat{E}_{Ci} + \hat{E}_{Pi} \right) + \dot{Q} + \dot{W}_e \quad (3.27)$$

$$SAI(E): \dot{E}_s = \sum_{j=1}^m \dot{n}_j \left(\hat{H}_j + \hat{E}_{Cj} + \hat{E}_{Pj} \right) \quad (3.28)$$

sendo E é a energia do sistema (J), E_{int} é a energia interna (J), E_P é a energia potencial (J), E_C é a energia cinética (J), \dot{E}_e é a energia que entra no sistema ($J.h^{-1}$), \dot{E}_s é a energia que deixa o sistema ($J.h^{-1}$), \dot{n}_i é a vazão molar da corrente i na entrada do sistema ($mol.h^{-1}$), \dot{n}_j é a vazão molar da corrente j na saída do sistema ($mol.h^{-1}$), \hat{H}_i é a entalpia específica da corrente i na entrada do sistema ($J.mol^{-1}$), \hat{H}_j é a entalpia específica da corrente j na saída do sistema ($J.mol^{-1}$), \hat{E}_{Ci} é a energia cinética específica da corrente i na entrada do sistema ($J.mol^{-1}$), \hat{E}_{Cj} é a energia cinética específica da corrente j na saída do sistema ($J.mol^{-1}$), \hat{E}_{Pi} é a energia potencial específica da corrente i na entrada do sistema ($J.mol^{-1}$), \hat{E}_{Pj} é a energia potencial específica da corrente j na saída do sistema ($J.mol^{-1}$), \dot{Q} é o calor transferido por unidade de tempo ($J.h^{-1}$) e \dot{W}_e é o trabalho de eixo por unidade de tempo ($J.h^{-1}$).

Substituindo as Equações 3.26, 3.27 e 3.28 na Equação 3.25, tem-se:

$$\frac{dE}{dt} = \frac{dE_{int}}{dt} + \frac{dE_C}{dt} + \frac{dE_P}{dt} = \sum_{i=1}^n \dot{n}_i \left(\hat{H}_i + \hat{E}_{Ci} + \hat{E}_{Pi} \right) + \dot{Q} + \dot{W}_e - \sum_{j=1}^m \dot{n}_j \left(\hat{H}_j + \hat{E}_{Cj} + \hat{E}_{Pj} \right) \quad (3.29)$$

Considerando-se que:

- 1) Não há variações de energias cinética e potencial com o tempo;
- 2) Há uma única corrente de entrada ($\dot{n}_i = \dot{n}_{i,CO_2}$) e três correntes de saída ($\sum \dot{n}_j = \dot{n}_{j,CO_2} + \dot{n}_{j,ET} + \dot{n}_{j,AG}$). A corrente \dot{n}_{i,CO_2} é a vazão molar de

dióxido de carbono na entrada do sistema (mol.h^{-1}), \dot{n}_{j,CO_2} é a vazão molar de dióxido de carbono na saída do sistema (mol.h^{-1}), $\dot{n}_{j,\text{ET}}$ (ou apenas \dot{n}_{ET}) é a vazão molar de etanol na saída do sistema (mol.h^{-1}) e $\dot{n}_{j,\text{AG}}$ (ou apenas \dot{n}_{AG}) é a vazão molar de água na saída do sistema (mol.h^{-1}). As correntes de dióxido de carbono na entrada e na saída são iguais ($\dot{n}_{i,\text{CO}_2} = \dot{n}_{j,\text{CO}_2} = \dot{n}_{\text{CO}_2}$);

- 3) As variações das energias cinética e potencial entre as correntes de entrada e saída podem ser desprezadas;
- 4) Não há trabalho de eixo ($\dot{W}_e = 0$).

Com base nas considerações anteriores, a Equação 3.29 torna-se:

$$\frac{dE_{\text{int}}}{dt} = \left(\dot{n}_i \hat{H}_i - \sum \dot{n}_j \hat{H}_j \right) + \dot{Q} \quad (3.30)$$

Aplicando-se a regra da cadeia, tem-se:

$$\frac{dE_{\text{int}}}{dT} \times \frac{dT}{dt} = \left(\dot{n}_i \hat{H}_i - \sum \dot{n}_j \hat{H}_j \right) + \dot{Q} \quad (3.31)$$

Como:

$$\frac{dE_{\text{int}}}{dT} = n \frac{d\hat{E}_{\text{int}}}{dT} \quad (3.32)$$

$$\frac{d\hat{E}_{\text{int}}}{dT} = C_v \quad (3.33)$$

onde \hat{E}_{int} é a energia interna específica (J.mol^{-1}), n é a quantidade de mols totais da dispersão (mols), C_v é a capacidade calorífica da dispersão a volume constante ($\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$) e T é a temperatura da dispersão (K).

Logo:

$$\frac{dT}{dt} = \frac{\left(\dot{n}_i \hat{H}_i - \sum \dot{n}_j \hat{H}_j \right) + \dot{Q}}{n \times C_v} \quad (3.34)$$

Considerações:

- A variação de entalpia do sistema ocorre devido à variação da entalpia entre as correntes de entrada e saída de CO₂ ($\Delta \dot{H}_{CO_2}$) e, também, pela entalpia de vaporização da solução hidroalcoólica ($\Delta \dot{H}_{VAP}$);
 - \dot{Q} é o calor trocado entre o vinho e o ambiente externo através da parede da coluna (\dot{Q}_{PAREDE});
 - C_v é a capacidade calorífica da solução hidroalcoólica.
- Desta forma, obtém-se a Equação 3.35.

$$\frac{dT}{dt} = \frac{\Delta \dot{H}_{CO_2} + \Delta \dot{H}_{VAP} - \dot{Q}_{PAREDE}}{n \times C_v} \quad (3.35)$$

Os termos à direita da Equação 3.35 são descritos através das Equações 3.36, 3.37 e 3.38.

$$\Delta \dot{H}_{CO_2} = \dot{n}_{CO_2} \times \Delta \hat{H}_{CO_2} = \dot{n}_{CO_2} \times C_{P,CO_2} \times (T_{CO_2,e} - T) \quad (3.36)$$

$$\Delta \dot{H}_{VAP} = \dot{n} \times \Delta \hat{H}_{VAP} \quad (3.37)$$

$$\dot{Q}_{PAREDE} = U \times A \times (T - T_{EXT}) \quad (3.38)$$

sendo $\Delta \dot{H}_{CO_2}$ a variação de entalpia entre as correntes de entrada e saída de dióxido de carbono ($J \cdot h^{-1}$), $\Delta \hat{H}_{CO_2}$ a variação de entalpia específica entre as correntes de

entrada e saída de dióxido de carbono ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$), C_{P,CO_2} a capacidade calorífica do dióxido de carbono à pressão constante ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$), $T_{\text{CO}_2,e}$ a temperatura do dióxido de carbono na entrada ($^{\circ}\text{C}$ ou K), T a temperatura da dispersão ($^{\circ}\text{C}$ ou K), $\Delta\hat{H}_{\text{VAP}}$ a entalpia de vaporização da solução hidroalcoólica ($\text{J}\cdot\text{h}^{-1}$), $\Delta\hat{H}_{\text{VAP}}$ a entalpia específica de vaporização da solução hidroalcoólica ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$), \dot{n} a vazão molar de etanol e água que deixa o sistema ($\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}$), \dot{Q}_{PAREDE} o calor perdido pela parede do tanque ($\text{J}\cdot\text{h}^{-1}$), U o coeficiente global de troca de calor ($\text{J}\cdot\text{h}\cdot\text{m}^{-2}\cdot^{\circ}\text{C}^{-1}$), “ A ” a área de troca térmica (m^2), T_{EXT} a temperatura ambiente ($^{\circ}\text{C}$ ou K).

Substituindo-se as Equações 3.36, 3.37 e 3.38 na Equação 3.35 obtém-se a Equação 3.39.

$$\frac{dT}{dt} = \frac{\dot{n}_{\text{CO}_2} \times C_{P,\text{CO}_2} \times (T_{\text{CO}_2,e} - T) + \dot{n} \times \Delta\hat{H}_{\text{VAP}} - U \times A \times (T - T_{\text{EXT}})}{n \times C_V} \quad (3.39)$$

O cálculo da capacidade calorífica da solução hidroalcoólica a volume constante (C_V) está demonstrado na Equação 3.40.

$$C_V = x_{\text{ET}} \times C_{V,\text{ET}} + x_{\text{AG}} \times C_{V,\text{AG}} \quad (3.40)$$

onde $C_{V,\text{ET}}$ é a capacidade calorífica do etanol a volume constante ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$) e $C_{V,\text{AG}}$ é a capacidade calorífica da água a volume constante ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$).

Na Tabela 3.7 estão representadas as capacidades caloríficas das substâncias puras.

Tabela 3.7. Capacidade calorífica das substâncias puras ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$).

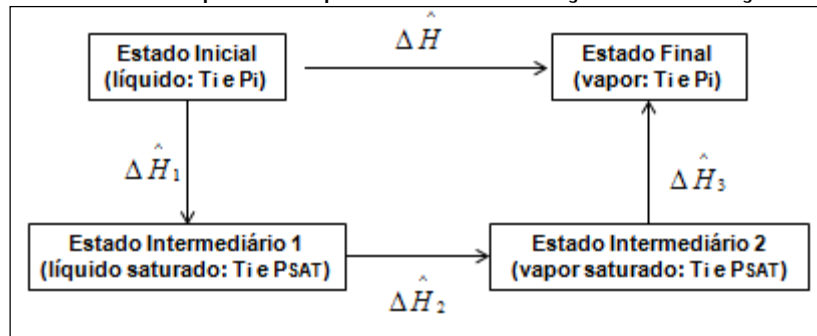
$C_{V,\text{AG}}$	75,52
$C_{V,\text{ET}}$	117,47

Fonte: Perry *et al.* (1997).

As capacidades caloríficas foram consideradas constantes no intervalo de temperatura utilizado neste estudo.

Para a determinação do $\Delta\hat{H}_{\text{VAP}}$ utilizou-se o conceito de caminho hipotético, conforme descrito na Figura 3.4.

Figura 3.4. Caminho hipotético para a determinação da variação de entalpia.



Partindo-se de um estado inicial em que o líquido encontra-se a uma temperatura inicial (T_i) e uma pressão inicial (P_i), deseja-se atingir um estado final em que o sistema esteja no estado vapor nas mesmas condições de temperatura e pressão. Portanto, $\Delta \hat{H}$ é calculada pela equação 3.41.

$$\Delta \hat{H} = \Delta \hat{H}_1 + \Delta \hat{H}_2 + \Delta \hat{H}_3 \quad (3.41)$$

As variações de entalpia a direita da igualdade na Equação 3.41 são calculadas a partir das Equações 3.42, 3.43 e 3.44.

$$\Delta \hat{H}_1 = \hat{V} \cdot \Delta P \quad (3.42)$$

$$\Delta \hat{H}_2 = \Delta \hat{H}_{vap}(P_{SAT}, T_i) \quad (3.43)$$

$$\Delta \hat{H}_3 = 0 \quad (3.44)$$

Como $\hat{V} \cdot \Delta P \ll \Delta \hat{H}_{vap}$, a Equação 3.41 resulta na Equação 3.45.

$$\Delta \hat{H} = \Delta \hat{H}_{vap} \quad (3.45)$$

A entalpia específica de vaporização da solução hidroalcoólica ($\Delta \hat{H}_{VAP}$) foi calculada através da Equação 3.46.

$$\Delta \hat{H}_{VAP} = x_{ET} \times \Delta \hat{H}_{VAP,ET} + x_{AG} \times \Delta \hat{H}_{VAP,AG} + \Delta \hat{H}_m \quad (3.46)$$

onde $\Delta \hat{H}_{VAP,ET}$ é a entalpia específica de vaporização do etanol ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$), $\Delta \hat{H}_{VAP,AG}$ é a entalpia específica de vaporização da água ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$) e $\Delta \hat{H}_m$ é a entalpia específica de mistura ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$).

Na Tabela 3.8 têm-se as entalpias específicas de vaporização das substâncias puras.

Tabela 3.8. Entalpia específica de vaporização das substâncias puras ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$).

$\Delta \hat{H}_{VAP,ET}$	38.560
$\Delta \hat{H}_{VAP,AG}$	43.300

Fonte: NIST (2011).

A entalpia da mistura (a 25 °C) foi calculada com base na Equação 3.47 e seus parâmetros se encontram na Tabela 3.9 (BOYNE *et al.*, 1967).

$$\Delta \hat{H}_m = (x_{ET} \times (1 - x_{ET}) \sum_{n=0}^5 B(n)(1 - 2x_{ET})^n) \quad (3.47)$$

Tabela 3.9. Parâmetro da Equação 3.47.

B(0)	1580
B(1)	1785
B(2)	3487
B(3)	3187
B(4)	1957

Fonte: Boyne *et al.* (1967).

A Tabela 3.10 apresenta a equação da capacidade calorífica do dióxido de carbono à pressão constante utilizada na determinação do $\Delta \hat{H}_{CO_2}$.

Tabela 3.10. Capacidade calorífica do CO_2 ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$).

C_{P,CO_2}	38,04
--------------	-------

Fonte: Perry *et al.* (1997).

O valor do coeficiente global de troca de calor (U) foi determinado experimentalmente através das medidas de variações das temperaturas do meio e ambiente no tanque contendo apenas água e totalmente fechado.

Para o seu cálculo foram utilizadas as seguintes equações:

$$\frac{dE_{\text{int}}}{dt} = n \times C_{V,AG} \frac{dT}{dt} = -U \times A \times (T - T_{EXT}) \quad (3.48)$$

$$\int_{T_0}^T \frac{1}{(T - T_{EXT})} \times dT = - \int_0^{t_0} \frac{U \times A}{n \times C_{V,AG}} \times dt \quad (3.49)$$

$$\frac{T - T_{EXT}}{T_0 - T_{EXT}} = e^{-\frac{U \times A}{n \times C_{V,AG}} \times t} \quad (3.50)$$

sendo n é o número total de mols da fase líquida (mol_T).

Através dos valores experimentais de $(T - T_{EXT}) / (T_0 - T_{EXT})$ em função do tempo (t) foi possível obter um ajuste exponencial com elevado R² e estimar o valor do coeficiente global de troca de calor (U). Na tabela 3.11 têm-se os valores de U estimados para cada temperatura inicial de vinho.

Tabela 3.11. Valores do coeficiente global de troca de calor (U) para cada temperatura inicial de vinho (T₀).

T ₀ (°C)	U (kJ.°C ⁻¹ .m ⁻² .h ⁻¹)
33	11,24
49	14,81
65	19,92

3.1.3.4. TÉCNICA DE RESOLUÇÃO

Para a resolução do sistema de Equações Diferenciais Ordinárias (EDO's), composto pelas Equações 3.10, 3.11 e 3.39, empregou-se o método de Runge-Kutta de 4^a ordem, implementado na planilha de cálculo Excel 2003 (Microsoft), conforme descrito por Moura (2007), empregando-se um incremento na variável independente tempo de 0,1 h.

Neste método, utilizam-se apenas os valores iniciais das variáveis (x_0, y_0) e um incremento (h) na variável independente (x) para a resolução da EDO. Tem-se que, dada uma Equação Diferencial Ordinária genérica conforme a Equação 3.51.

$$\frac{dy}{dx} = f(x, y) \quad (3.51)$$

Calcula-se o valor dos termos x_{i+1} e y_{i+1} , conforme apresentado nas Equações 3.52 e 3.53, respectivamente.

$$x_{i+1} = x_i + h \quad (3.52)$$

$$y_{i+1} = y_i + \frac{1}{6}(f_{1,i} + 2.f_{2,i} + 2.f_{3,i} + f_{4,i}) \quad (3.53)$$

onde:

$$f_{1,i} = h \times f(x_i, y_i) \quad (3.54)$$

$$f_{2,i} = h \times f(x_i + h/2, y_i + f_{1,i}/2) \quad (3.55)$$

$$f_{3,i} = h \times f(x_i + h/2, y_i + f_{2,i}/2) \quad (3.56)$$

$$f_{4,i} = h \times f(x_i + h, y_i + f_{3,i}) \quad (3.57)$$

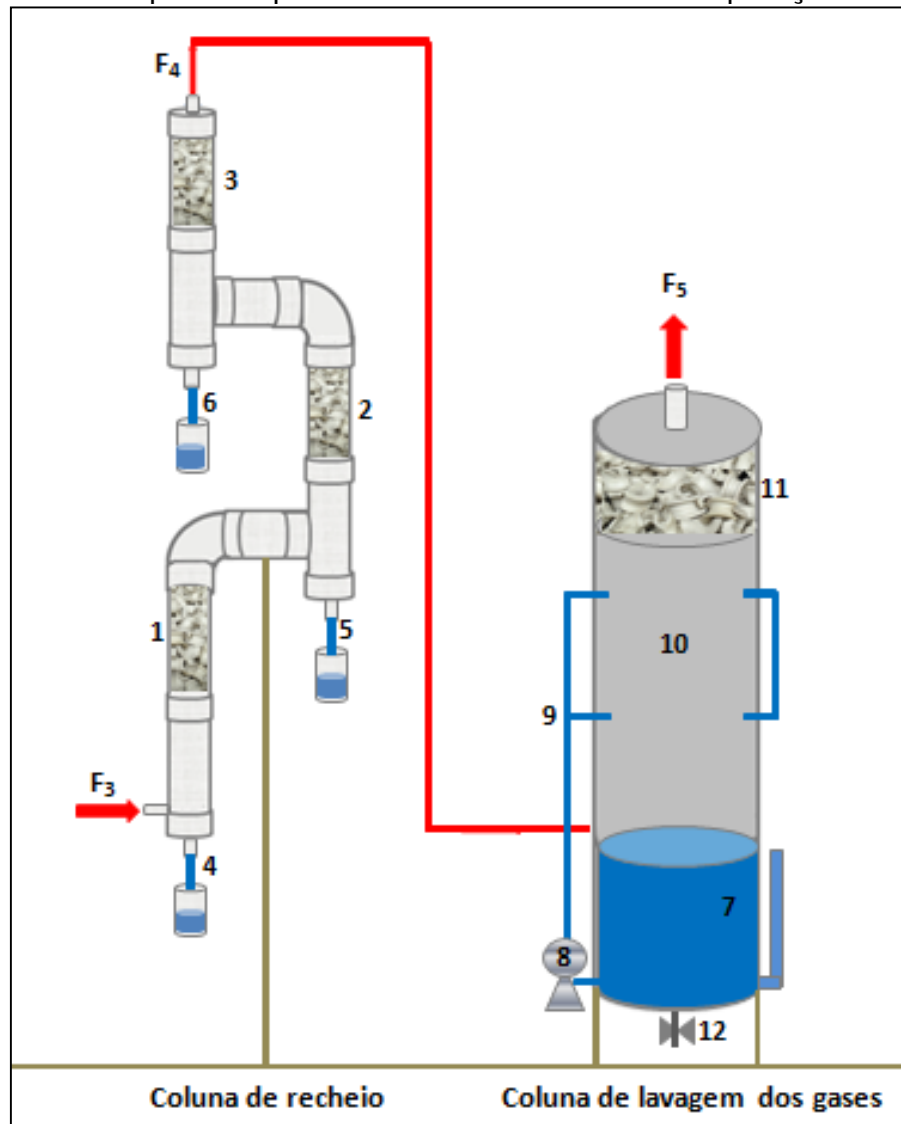
3.2. ETAPA 3

A Etapa 3 teve como objetivo avaliar o desempenho de um sistema de recuperação de etanol arrastado pela corrente de dióxido de carbono.

3.2.1. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Na Figura 3.5 é apresentado um esquema representativo do sistema de recuperação de etanol que foi utilizado neste trabalho.

Figura 3.5. Esquema representativo do sistema de recuperação de etanol.



Fonte: Acervo da autora.

Pela Figura 3.5 nota-se que o sistema de recuperação de etanol utilizado nos ensaios era composto por duas colunas: a coluna de recheio e a coluna de lavagem dos gases. A coluna de recheio foi construída com material PVC e possuía três regiões com recheio tipo sela (regiões nº 1, 2 e 3; altura=0,12 m e diâmetro=0,10 m). A coluna de lavagem dos gases (altura=1,20 m e diâmetro=0,37 m) era composta por uma região para armazenar a água de lavagem (região nº 7; altura=0,38 m), uma bomba para recircular a água de lavagem (equipamento nº 8) a uma vazão de 1,6 L/min, seis bicos formadores de névoa (equipamento nº 9), uma região de lavagem dos gases (região nº 10; altura=0,72m), uma região contendo o recheio tipo sela (região nº 11; altura=0,10 m) e uma válvula para amostragem (equipamento nº 12).

Os tempos de residência do dióxido de carbono nas colunas de lavagem de CO₂ da planta piloto e do processo industrial foram parecidos, sendo de 0,8 e 1,0 min para a planta piloto e o processo industrial, respectivamente. Além disso, a vazão de recirculação da água de lavagem foi seis vezes maior na planta piloto do que no processo industrial.

O sistema de recuperação de etanol da corrente de gás de arraste, mostrado na Figura 3.5, foi acoplado ao final do sistema apresentado na Figura 3.1 (configuração nº 1). Nos ensaios realizados, a corrente de dióxido de carbono contendo etanol e água, deixava o tanque de vinho (corrente F₃ da Figura 3.1) e era enviada, primeiramente, para a coluna de recheio, mostrada na Figura 3.5, onde as partículas líquidas de etanol e água arrastadas mecanicamente (sublação) eram separadas após se chocarem com os recheios (regiões nº 1, 2 e 3). O líquido separado foi coletado conforme indicado pelas regiões de números 4, 5 e 6. A corrente F₄ (saída da coluna de recheio), foi enviada para a coluna de lavagem dos gases (região nº 10), onde ocorreu a condensação dos vapores de água e etanol. Na sequência o gás de arraste deixou a coluna, representado pela corrente F₅, após passar pelos recheios (região nº 11).

Na Tabela 3.12 têm-se as condições de operação dos ensaios realizados para verificar a eficiência do sistema de recuperação de etanol da corrente de dióxido de carbono.

Tabela 3.12. Condições de operação dos ensaios da Etapa 3.

Ensaio	T ₀ (°C)	Φ _{CO₂} (vvm)
1.1	33	1,0
1.2		
2.1	65	1,0
2.2		

Nos ensaios desta etapa, a temperatura do vinho e a vazão específica de dióxido de carbono foram mantidas constantes durante todo o processo de *stripping*.

Cada ensaio teve duração de 8 h, sendo durante este período monitoradas as seguintes variáveis:

- Concentração de etanol no tanque de vinho;
- Temperatura do vinho;
- Volume da solução remanescente no tanque;
- Vazão específica de CO₂;
- Volume e concentração de etanol do líquido removido nas três regiões de coleta da coluna de recheio;
- Volume e concentração de etanol da água de lavagem da coluna de lavagem dos gases.

3.2.2. CÁLCULO DA EFICIÊNCIA DO SISTEMA DE RECUPERAÇÃO

A eficiência do sistema de recuperação de etanol (η), após 8 h de *stripping*, foi calculada de acordo com a Equação 3.58.

$$\eta = \frac{m_{ET,recuperada}}{m_{ET,removida}} \times 100 \quad (3.58)$$

Sendo, η a eficiência do sistema de recuperação de etanol (%), $m_{ET,removida}$ a massa de etanol total removida pelo CO₂ do vinho delevudado (g_{ET}) e $m_{ET,recuperada}$ a massa de etanol total recuperada (g_{ET}), considerando as duas colunas (de recheio e de lavagem do gás de arraste).

3.3. ETAPA 4

A Etapa 4 teve como objetivo avaliar a fermentação alcoólica extrativa utilizando CO₂ como gás de arraste.

3.3.1. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

O sistema utilizado nas fermentações alcoólicas foi o mesmo demonstrado na Figura 3.1, juntamente com o sistema de recuperação de etanol da Figura 3.5. Para a realização das fermentações, foi adaptado ao tanque (equipamento nº 8 da Figura 3.1) uma bomba para promover a recirculação do meio fermentativo, com uma vazão de reciclo de 4 L/min, com o intuito de garantir a homogeneização do meio ao longo do processo. O volume total de caldo de fermentação (95 L) corresponde a uma escala aproximadamente 10.000 vezes menor que a industrial. Inicialmente foram realizados ensaios fermentativos convencionais (sem extração), em duplicata para poder comparar com as fermentações extrativas.

O texto que segue detalha os procedimentos utilizados para a realização da fermentação convencional em escala piloto, buscando reproduzir a escala industrial. Primeiramente foi adicionado à dorna 29 L de creme de levedura tratado, obtido diretamente do processo industrial, sendo que este volume correspondeu a 30,5% do volume útil final da dorna fermentação. Para auxiliar no controle da contaminação bacteriana foi adicionado, juntamente com o creme de levedura, 15 mL de dióxido de cloro, que é um biocida muito utilizado contra bactérias contaminantes da fermentação alcoólica. Na sequência, acrescentaram-se a cada 30 min, o volume de 5,5 L de mosto obtido diretamente do processo industrial (mistura de melão e caldo) até completar o volume final de 95 L, o que correspondeu a um tempo de enchimento de 6 h. Na sequência houve um tempo de espera de 2,0 h até o completo consumo dos açúcares fermentescíveis. A temperatura do meio fermentativo foi mantida próxima de 33° C através da circulação de água pela serpentina de cobre da dorna. Amostras de 30 mL foram retiradas a cada 1 h para posteriores análises de concentração celular, concentração de açúcares e de etanol.

No sistema de fermentação alcoólica convencional foram monitoradas as seguintes variáveis:

- Concentração celular;
- Concentração de açúcares (sacarose, glicose e frutose);
- Concentração de etanol;
- Temperatura do meio fermentativo;
- Temperatura ambiente;
- Volume e concentração de etanol do líquido removido na coluna de recheio;
- Volume e concentração de etanol da água da coluna de lavagem dos gases;
- Vazão e temperatura da água de resfriamento na entrada e saída da serpentina de cobre.

O mesmo procedimento utilizado na fermentação alcoólica convencional (sem extração) foi adotado para a fermentação extrativa (em duplicata), porém, na fermentação extrativa foi iniciada a alimentação de dióxido de carbono na 3ª hora de processo com uma vazão específica constante de alimentação de 1 vvm. A escolha da alimentação de CO₂ na 3ª hora foi baseada na simulação estudada por Sonogo *et al.* (2014), pois foi o instante onde se atingiu a maior produtividade. No sistema de fermentação alcoólica extrativa, além das variáveis descritas no processo de fermentação convencional, foram também monitoradas a temperatura e a vazão específica do dióxido de carbono ao longo dos experimentos.

3.3.2. CÁLCULO DO CALOR REMOVIDO PELA ÁGUA DE RESFRIAMENTO (\dot{Q}_{AG})

Conforme descrito, a temperatura das fermentações, convencionais e extrativas, foi mantida próxima de 33 °C através da circulação da água de resfriamento na serpentina de cobre contida no interior do tanque. O cálculo do calor removido, por unidade de tempo, pela água de resfriamento (\dot{Q}_{AG}) foi realizado utilizando a Equação 3.59 com base no balanço de energia utilizando a serpentina de cobre como volume de controle.

$$\dot{Q}_{AG} = \left(\frac{\dot{V}_{AG} \times \rho_{AG}}{PM_{AG}} \right) \times C_{P,AG} \times (T_{AG,s} - T_{AG,e}) \quad (3.59)$$

sendo \dot{Q}_{AG} o calor removido por unidade de tempo pela água de resfriamento ($J.h^{-1}$), \dot{V}_{AG} a vazão volumétrica de água ($L_{AG}.h^{-1}$), ρ_{AG} a densidade de água a 25 °C ($997,08 \text{ g}_{AG}.L_{AG}^{-1}$), PM_{AG} a massa molar da água ($18 \text{ g}_{AG}.mol_{AG}^{-1}$), $C_{P,AG}$ a capacidade calorífica da água à pressão constante ($75,52 \text{ J}.mol^{-1}.K^{-1}$), $T_{AG,s}$ a temperatura da água na saída da serpentina (°C) e $T_{AG,e}$ a temperatura da água na entrada da serpentina (°C).

3.4. MÉTODOS ANALÍTICOS

3.4.1. ETAPAS 1, 2 e 3

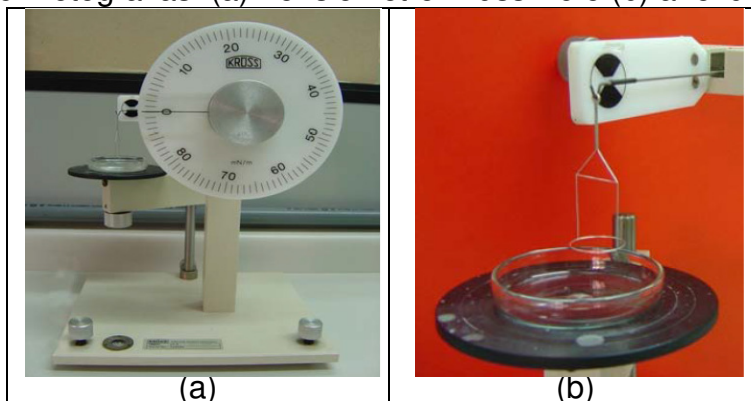
3.4.1.1 DETERMINAÇÃO DO TEOR ALCOÓLICO

O teor alcoólico presente nas amostras foi determinado através da medida de densidade e expresso em °GL a 20 °C, após uma destilação prévia de 25 mL da amostra em um microdestilador de álcool (modelo TE012, Tecnal). O teor alcoólico foi medido em um densímetro digital (modelo DMA 48, Anton Paar).

3.4.1.2. DETERMINAÇÃO DA TENSÃO SUPERFICIAL

As medidas de tensão superficial do vinho foram realizadas em um tensiômetro Krüss K6, com precisão de $0,5 \text{ mN}.m^{-1}$, pelo método do anel de Du Noüy, utilizando um anel de platina. Usou-se um vinho com teor alcoólico de 8,5 °GL e encontrou-se os valores de tensão superficial de 49, 47 e 43 $\text{mN}.m^{-1}$, para as temperaturas de 33, 49 e 65 °C, respectivamente. Valores das tensões superficiais do vinho e da solução hidroalcoólica (Tabela 2.4), com o mesmo teor alcoólico foram próximos. Na Figura 3.6 têm-se fotografias do tensiômetro e do anel de platina utilizados.

Figura 3.6. Fotografias: (a) Tensiômetro Krüss K6 e (b) anel de Du Noüy.



3.4.2. ETAPA 4

3.4.2.1. DETERMINAÇÃO DAS CONCENTRAÇÕES

A concentração celular foi determinada por análise termogravimétrica da biomassa seca após centrifugação da amostra a 3200 rpm por 10 min e lavagem do precipitado 2 vezes com água destilada. A secagem do precipitado foi feita em uma balança analisadora de umidade por infra-vermelho (modelo IV 2000, Gehaka).

As concentrações dos açúcares (sacarose, glicose e frutose) e do etanol foram determinadas empregando HPLC (Waters), equipado com detector de índice de refração. Foi utilizada coluna Sugar-Pak (300 x 6,5 mm, 10 μ m, Waters) operada a 80 °C. Água ultrapura foi usada como eluente a uma vazão de 0,5 mL.min⁻¹. Os padrões foram soluções de sacarose, glicose, frutose e etanol com concentrações de 0,1 a 8 g.L⁻¹.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. ETAPA 1

Nos ensaios realizados na Etapa 1, a temperatura inicial do vinho (T_0) e a vazão específica de dióxido de carbono (Φ_{CO_2}) foram mantidas constantes durante todo o processo de *stripping*.

4.1.1. CONFIGURAÇÃO EXPERIMENTAL nº 1

Na Tabela 4.1 têm-se as condições de operação utilizadas em cada experimento da Etapa 1 na configuração nº 1. Nos ensaios de 1 a 7, foram utilizadas faixas menores de vazões específicas de dióxido de carbono e, para os ensaios de 8 a 14, adotaram-se intervalos maiores de vazões específicas de CO_2 .

Tabela 4.1. Condições de operação utilizadas em cada ensaio.

Ensaio	X_1	T_0 (° C)	X_2	Φ_{CO_2} (vvm)
Nº 1	-1	33	-1	0,10
Nº 2	-1	33	+1	0,30
Nº 3	+1	65	-1	0,10
Nº 4	+1	65	+1	0,30
Nº 5	0	49	0	0,20
Nº 6	0	49	0	0,20
Nº 7	0	49	0	0,20
Ensaio	X_1	T_0 (° C)	X_3	Φ_{CO_2} (vvm)
Nº 8	-1	33	-1	0,50
Nº 9	-1	33	+1	1,00
Nº 10	+1	65	-1	0,50
Nº 11	+1	65	+1	1,00
Nº 12	0	49	0	0,75
Nº 13	0	49	0	0,75
Nº 14	0	49	0	0,75

As Tabelas 4.2 e 4.3 apresentam os resultados experimentais de teor alcoólico (°GL) e do volume do vinho (V), respectivamente, ao longo do tempo para os 14 experimentos indicados na Tabela 4.1.

Tabela 4.2. Valores de °GL (% v.v⁻¹) ao longo do tempo.

Ensaio							
t (h)	Nº 1	Nº 2	Nº 3	Nº 4	Nº 5	Nº 6	Nº 7
0	9,76	9,87	8,91	8,40	9,96	9,93	9,07
1	9,73	9,77	8,72	8,00	9,82	9,79	8,94
2	9,70	9,67	8,52	7,60	9,68	9,66	8,81
3	9,67	9,57	8,32	7,20	9,54	9,52	8,67
4	9,64	9,48	8,13	6,80	9,41	9,38	8,54
5	9,61	9,38	7,93	6,40	9,27	9,25	8,41
6	9,58	9,28	7,74	6,00	9,13	9,11	8,28
7	9,55	9,18	7,54	5,60	8,99	8,97	8,14
8	9,52	9,08	7,34	5,20	8,85	8,84	8,01

t (h)	Nº 8	Nº 9	Nº 10	Nº 11	Nº 12	Nº 13	Nº 14
0	10,50	10,29	9,27	9,87	9,69	9,03	9,99
1	10,32	9,96	8,51	7,44	9,17	8,49	9,37
2	10,15	9,63	7,76	5,52	8,66	7,96	8,74
3	9,97	9,30	7,01	4,05	8,15	7,43	8,12
4	9,79	8,97	6,25	2,94	7,64	6,89	7,49
5	9,62	8,64	5,50	2,14	7,13	6,36	6,87
6	9,44	8,31	4,75	1,57	6,62	5,82	6,25
7	9,26	7,98	4,00	1,15	6,10	5,29	5,62
8	9,09	7,65	3,24	0,83	5,59	4,76	5,00

Tabela 4.3. Valores de V (L) ao longo do tempo.

Ensaio							
t (h)	Nº 1	Nº 2	Nº 3	Nº 4	Nº 5	Nº 6	Nº 7
0	95,00	95,00	95,12	95,10	95,00	95,05	95,02
1	94,97	94,89	94,75	94,32	94,84	94,88	94,85
2	94,94	94,78	94,39	93,54	94,67	94,70	94,68
3	94,91	94,67	94,02	92,76	94,51	94,53	94,51
4	94,87	94,56	93,66	91,99	94,35	94,35	94,34
5	94,84	94,45	93,30	91,21	94,18	94,18	94,17
6	94,81	94,34	92,93	90,43	94,02	94,00	93,99
7	94,78	94,23	92,57	89,65	93,86	93,83	93,82
8	94,75	94,12	92,20	88,87	93,70	93,65	93,65

t (h)	Nº 8	Nº 9	Nº 10	Nº 11	Nº 12	Nº 13	Nº 14
0	95,08	94,97	94,55	95,11	94,84	94,91	94,98
1	94,90	94,50	93,05	90,39	93,93	94,02	94,01
2	94,71	94,03	91,56	86,38	93,03	93,12	93,04
3	94,52	93,55	90,07	83,09	92,13	92,23	92,07
4	94,34	93,08	88,58	80,51	91,23	91,33	91,10
5	94,15	92,61	87,09	78,63	90,33	90,44	90,14
6	93,97	92,14	85,60	77,47	89,43	89,54	89,17
7	93,78	91,67	84,11	77,02	88,53	88,65	88,20
8	93,60	91,20	82,62	77,00	87,62	87,76	87,23

Tendo-se o teor alcoólico (Tabela 4.2) e a densidade do etanol (ρ_{ET}) determinou-se a concentração de etanol (Tabela 4.4) ao longo do tempo, conforme mostrado na Equação 4.1.

$$C_{ET} = {}^{\circ}GL \times \rho_{ET} / 100 \quad (4.1)$$

onde C_{ET} é a concentração de etanol ($g_{ET} \cdot L^{-1}$), ${}^{\circ}GL$ é o teor alcoólico (% v.v⁻¹) e ρ_{ET} é a densidade do etanol a 20 °C ($\rho_{ET} = 789,0 g_{ET} \cdot L_{ET}^{-1}$).

Tabela 4.4. Valores da C_{ET} ($g_{ET} \cdot L^{-1}$) ao longo do tempo.

Ensaio							
t (h)	Nº 1	Nº 2	Nº 3	Nº 4	Nº 5	Nº 6	Nº 7
0	77,01	77,89	70,31	66,31	78,57	78,35	71,56
1	76,77	77,11	68,76	63,15	77,48	77,27	70,52
2	76,54	76,33	67,22	59,99	76,39	76,19	69,47
3	76,31	75,54	65,67	56,83	75,30	75,11	68,43
4	76,07	74,76	64,13	53,67	74,21	74,03	67,39
5	75,84	73,98	62,58	50,51	73,12	72,95	66,34
6	75,61	73,19	61,04	47,35	72,03	71,88	65,30
7	75,37	72,41	59,49	44,19	70,94	70,80	64,25
8	75,14	71,63	57,95	41,03	69,85	69,72	63,21

t (h)	Nº 8	Nº 9	Nº 10	Nº 11	Nº 12	Nº 13	Nº 14
0	82,83	81,21	73,10	77,89	76,43	71,22	78,85
1	81,44	78,60	67,16	58,69	72,39	67,01	73,92
2	80,05	76,00	61,22	43,56	68,35	62,80	68,99
3	78,65	73,40	55,29	31,93	64,31	58,59	64,06
4	77,26	70,80	49,35	23,23	60,27	54,38	59,13
5	75,87	68,20	43,41	16,90	56,23	50,17	54,20
6	74,48	65,60	37,47	12,38	52,19	45,96	49,27
7	73,08	63,00	31,53	9,11	48,16	41,75	44,35
8	71,69	60,40	25,59	6,52	44,12	37,54	39,42

Utilizando os valores das Tabelas 4.3 e 4.4 foi possível determinar os valores dos parâmetros de desempenho Fator de Arraste (F_A) e Fator de Concentração (F_C) ao longo do tempo, de acordo com as Equações 3.1 e 3.2. Os valores de F_A e F_C ao longo do *stripping* encontram-se nas Tabelas 4.5 e 4.6, respectivamente.

Tabela 4.5. Valores de F_A (%) ao longo do tempo.

Ensaio							
t (h)	Nº 1	Nº 2	Nº 3	Nº 4	Nº 5	Nº 6	Nº 7
0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
1	0,34	1,12	2,57	5,54	1,56	1,56	1,64
2	0,67	2,24	5,13	11,01	3,11	3,11	3,27
3	1,01	3,35	7,66	16,40	4,66	4,66	4,89
4	1,34	4,47	10,19	21,71	6,20	6,21	6,51
5	1,68	5,58	12,69	26,94	7,74	7,75	8,13
6	2,01	6,68	15,18	32,10	9,28	9,28	9,74
7	2,35	7,79	17,65	37,18	10,81	10,81	11,34
8	2,68	8,89	20,10	42,18	12,33	12,33	12,94

t (h)	Nº 8	Nº 9	Nº 10	Nº 11	Nº 12	Nº 13	Nº 14
0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
1	1,87	3,68	9,57	28,38	6,18	6,80	7,21
2	3,74	7,34	18,89	49,20	12,27	13,49	14,29
3	5,60	10,96	27,95	64,19	18,25	20,06	21,24
4	7,45	14,54	36,75	74,76	24,14	26,53	28,06
5	9,30	18,10	45,30	82,06	29,92	32,88	34,76
6	11,14	21,63	53,59	87,05	35,60	39,12	41,33
7	12,97	25,12	61,63	90,53	41,18	45,25	47,77
8	14,80	28,58	69,41	93,20	46,67	51,27	54,09

Tabela 4.6. Valores de F_C (-) ao longo do tempo.

Ensaio							
t (h)	Nº 1	Nº 2	Nº 3	Nº 4	Nº 5	Nº 6	Nº 7
0	-	-	-	-	-	-	-
1	10,20	9,72	6,72	6,78	9,07	8,47	9,09
2	10,20	9,71	6,70	6,73	9,06	8,45	9,07
3	10,20	9,70	6,68	6,68	9,05	8,44	9,06
4	10,19	9,69	6,66	6,64	9,03	8,43	9,04
5	10,19	9,68	6,63	6,59	9,02	8,41	9,03
6	10,19	9,67	6,61	6,54	9,01	8,40	9,01
7	10,18	9,66	6,59	6,49	8,99	8,39	9,00
8	10,18	9,65	6,57	6,44	8,98	8,37	8,98

t (h)	Nº 8	Nº 9	Nº 10	Nº 11	Nº 12	Nº 13	Nº 14
0	-	-	-	-	-	-	-
1	9,59	7,42	6,07	5,72	6,51	7,22	7,07
2	9,57	7,39	5,99	5,36	6,45	7,16	7,00
3	9,56	7,36	5,91	5,08	6,40	7,10	6,94
4	9,54	7,33	5,83	4,87	6,35	7,04	6,88
5	9,52	7,30	5,75	4,74	6,30	6,98	6,82
6	9,51	7,26	5,67	4,69	6,24	6,92	6,75
7	9,49	7,23	5,58	4,76	6,19	6,86	6,69
8	9,47	7,20	5,50	4,97	6,14	6,80	6,63

Na Tabela 4.7 encontram-se os valores de F_A e F_C obtidos após 8 horas de *stripping* para cada ensaio.

Tabela 4.7. Valores de F_A (%) e F_C (-) após 8 horas de *stripping* para cada ensaio.

Ensaio	X_1	T_0 (° C)	X_2	Φ_{CO_2} (vvm)	F_A (%)	F_C (-)
Nº 1	-1	33	-1	0,10	2,68	10,18
Nº 2	-1	33	+1	0,30	8,89	9,65
Nº 3	+1	65	-1	0,10	20,10	6,57
Nº 4	+1	65	+1	0,30	42,18	6,44
Nº 5	0	49	0	0,20	12,33	8,98
Nº 6	0	49	0	0,20	12,33	8,37
Nº 7	0	49	0	0,20	12,94	8,98
Ensaio	X_1	T_0 (° C)	X_3	Φ_{CO_2} (vvm)	F_A (%)	F_C (-)
Nº 8	-1	33	-1	0,50	14,80	9,47
Nº 9	-1	33	+1	1,00	28,58	7,20
Nº 10	+1	65	-1	0,50	69,41	5,50
Nº 11	+1	65	+1	1,00	93,20	4,97
Nº 12	0	49	0	0,75	46,67	6,14
Nº 13	0	49	0	0,75	51,27	6,80
Nº 14	0	49	0	0,75	54,09	6,63

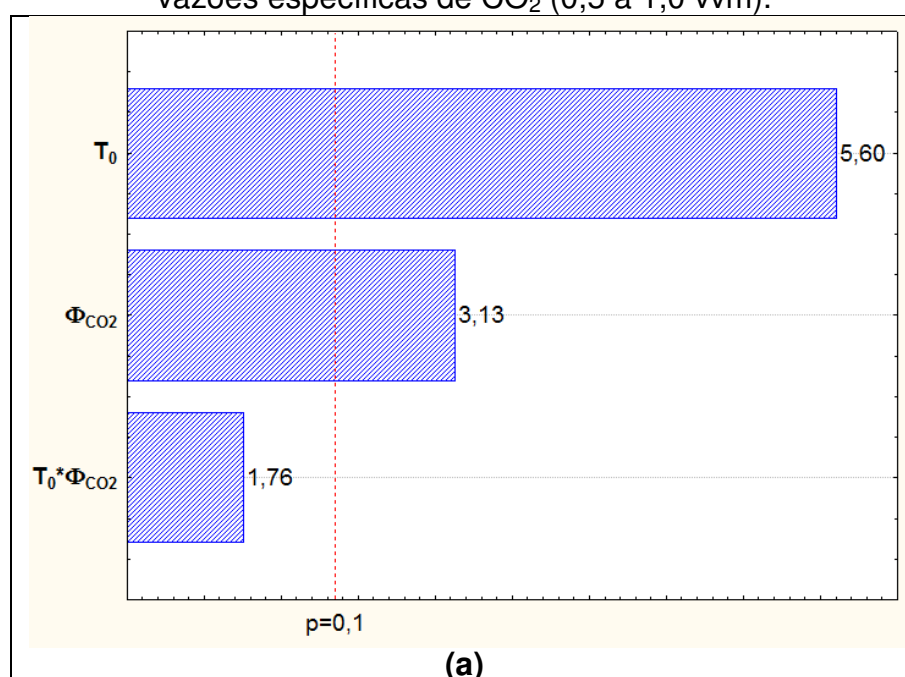
Analisando-se os dados de F_A da Tabela 4.7 é possível observar que o maior valor obtido para este parâmetro de desempenho foi de 93,20%, o qual se refere ao Ensaio nº 11 ($T_0=65$ °C e $\Phi_{CO_2}=1$ vvm), sendo o F_C para este experimento próximo de 5,0. O F_C demonstra quantas vezes a concentração inicial de etanol no vinho foi multiplicada na corrente de *stripping*. Considerando um vinho com concentração inicial de 10 °GL, pode-se dizer que, de acordo com os resultados obtidos no Ensaio nº 11, uma grande quantidade de etanol do vinho será arrastada ($F_A=93,20\%$) e a sua concentração na corrente de saída será em torno de 50 °GL ($F_C=5,0$). Como a concentração de etanol na corrente de flegma, ou seja, na saída da primeira coluna de destilação é, também, próxima de 50 °GL, a operação de *stripping* poderia, em tese, substituir a primeira coluna de destilação, diminuindo, portanto, o consumo de vapor na destilaria. Dados industriais indicam que o consumo de vapor, apenas na primeira coluna de destilação, gira em torno de 2,0 kg de vapor por litro de etanol produzido. Na unidade industrial “A”, este consumo de vapor na primeira coluna da destilaria representa em torno de 17% de todo vapor necessário para o processo industrial, para a produção de açúcar e etanol. Para que a substituição da primeira coluna seja viável, primeiramente é necessário encontrar as condições de temperatura do meio e vazão do gás de arraste, para que o valor F_A

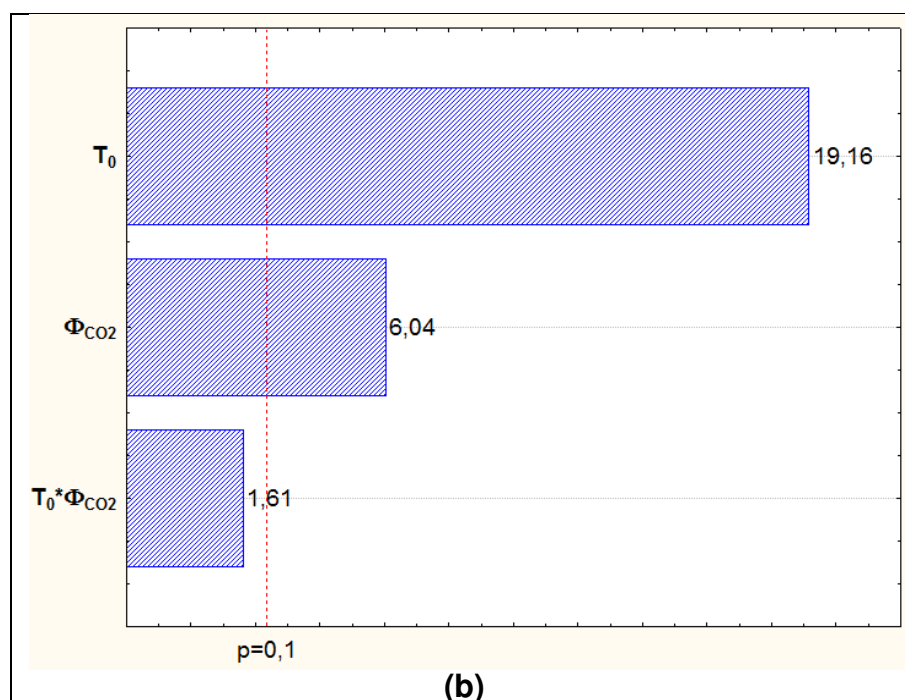
fique o mais próximo possível de 100% e, também, determinar o valor do F_C neste ponto, o qual deve ser próximo ou maior que 5 para que a concentração de etanol na corrente gasosa seja próxima da concentração de etanol no flegma. Além disso, é necessário incluir no estudo de viabilidade a recuperação do etanol que sai juntamente com o dióxido de carbono, pois antes de enviar o etanol para a segunda coluna de destilação, é preciso recuperá-lo da corrente de CO_2 .

Analisando-se apenas os testes realizados a 33 °C, nos Ensaios nº 1, 2, 8 e 9 (Tabela 4.7) o F_A variou de 2,68 a 28,58%, dependendo da vazão empregada. Sabendo-se, portanto, que há a inibição da atuação das leveduras em concentrações de etanol acima de 10 °GL, o *stripping* poderia ser utilizado durante a fermentação alcoólica para diminuir a concentração de etanol do meio e, com isso, contribuir para a redução da inibição pelo produto.

Com base nos valores de F_A , após 8 horas de *stripping* (Tabela 4.7), foi possível plotar os Diagramas de Pareto para as menores e maiores de vazões específicas de CO_2 , conforme ilustrado na Figura 4.1. Adotou-se um intervalo de confiança de 90%.

Figura 4.1. Diagramas de Pareto das análises estatísticas para o F_A empregando faixas com (a) menores vazões específicas de CO_2 (0,1 a 0,3 vvm) e (b) maiores vazões específicas de CO_2 (0,5 a 1,0 vvm).





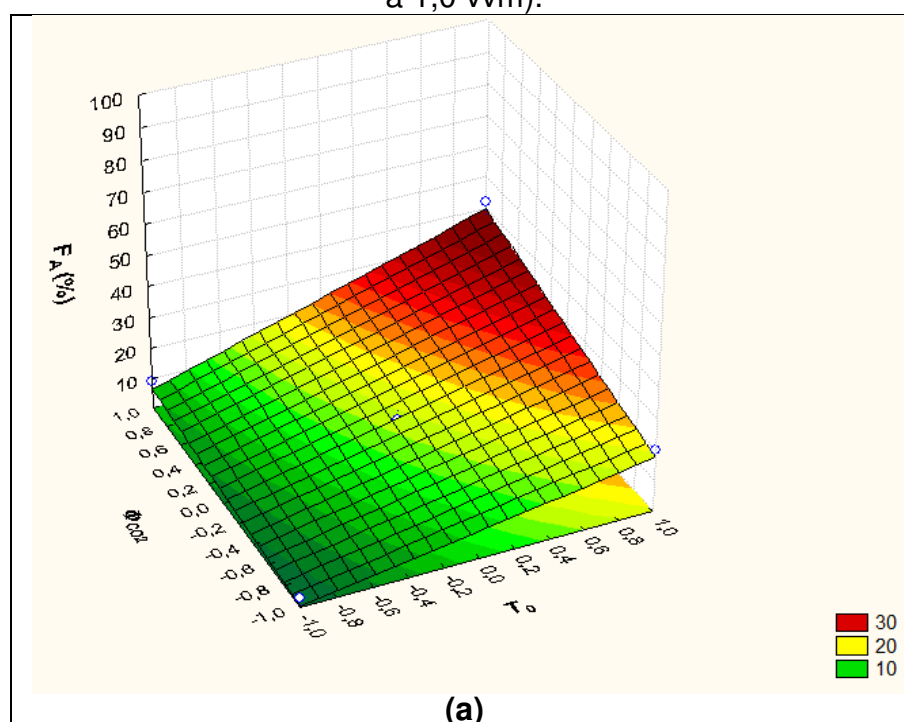
Observa-se na Figura 4.1 que a temperatura do vinho foi a variável que mais influenciou no arraste de etanol, tendo um efeito positivo sobre o F_A . Este resultado era esperado, pois com o aumento da temperatura do vinho, a pressão de saturação do etanol se eleva e, conseqüentemente, ocorre um aumento da fração de etanol na fase gasosa, gerando, portanto, uma maior vaporização. O aumento da temperatura do vinho provoca também uma redução na tensão superficial, pois com a maior energia cinética do meio, as moléculas passam menos tempo próximas uma das outras e as forças intermoleculares ficam menos efetivas, o que facilita a saída de moléculas de etanol do líquido para a fase vapor, favorecendo a vaporização. Além disso, com a diminuição da tensão superficial, tem-se o aumento dos efeitos molhante, espalhante e penetrante do etanol, os quais contribuem para uma maior velocidade de absorção do etanol nas bolhas até que o equilíbrio seja atingido e, também, provavelmente auxiliam na sublação, pois se supõe que seja formada uma película líquida na superfície da bolha composta basicamente por etanol, por este possuir efeitos molhante e espalhante maiores do que a água. Ambos, aumento da pressão de saturação e diminuição da tensão superficial, contribuem para um maior arraste de etanol através da vaporização (arraste termodinâmico) e da sublação (arraste mecânico). Nota-se, também, que a vazão específica de dióxido de carbono foi significativa, tendo um efeito positivo sobre o F_A , sendo, porém, menos significativa do que a temperatura do vinho. Este resultado mostra-se coerente, pois

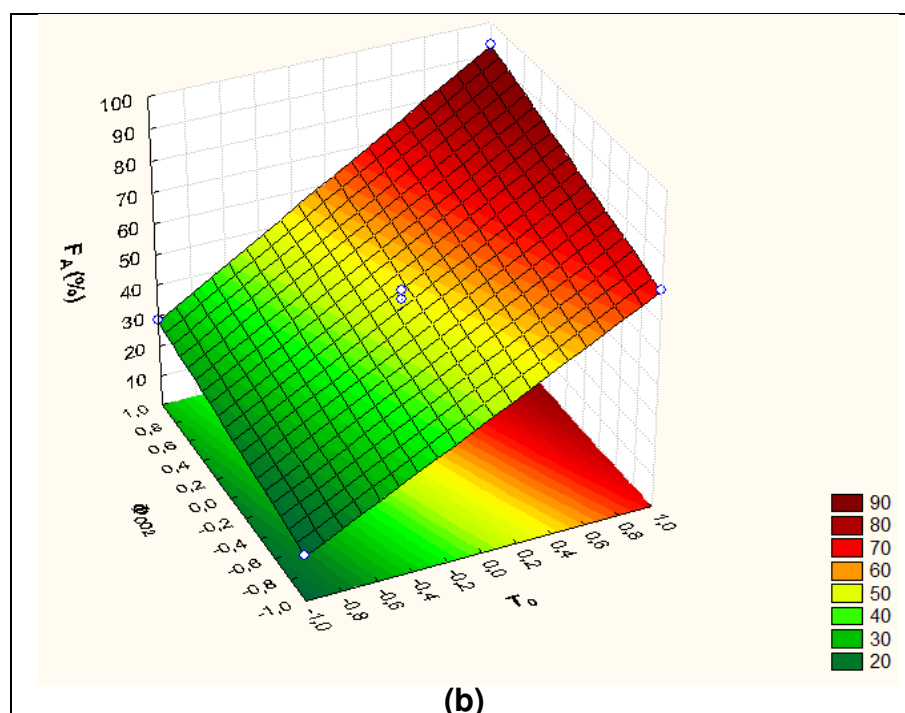
ao se elevar a vazão específica de dióxido de carbono, ocorre um aumento na agitação do meio, diminuindo a espessura da película estagnada da fase líquida devido ao aumento do número de Reynolds e, com isso, tem-se um aumento da transferência de massa na película estagnada até que o equilíbrio entre as fases seja atingido. Além disso, há a fragmentação das bolhas de gás em um número maior de bolhas com menor diâmetro, aumentando, portanto, a área interfacial de transferência de massa, ou seja, a área de contato entre as bolhas e o vinho, promovendo um maior arraste de massa de etanol.

Conforme citado por Santana (1994), além das resistências das camadas limites, nos processos de borbulhamento, fatores ligados à hidrodinâmica das bolhas tais como forma, dimensões, velocidade de ascensão, perfis de velocidade, forças de arraste, tempo de residência têm influencia direta nas taxas de transferência. O conhecimento da hidrodinâmica é extremamente importante, porém, existe uma complexidade no comportamento do movimento das bolhas ou gotas.

Na Figura 4.2 encontram-se os gráficos de Fator de Arraste (F_A) em função da temperatura do vinho e da vazão específica de CO_2 .

Figura 4.2. Fator de Arraste (F_A) em função da temperatura do vinho e da vazão específica de dióxido de carbono empregando faixas com (a) menores vazões específicas de CO_2 (0,1 a 0,3 vvm) e (b) maiores de vazões específicas de CO_2 (0,5 a 1,0 vvm).



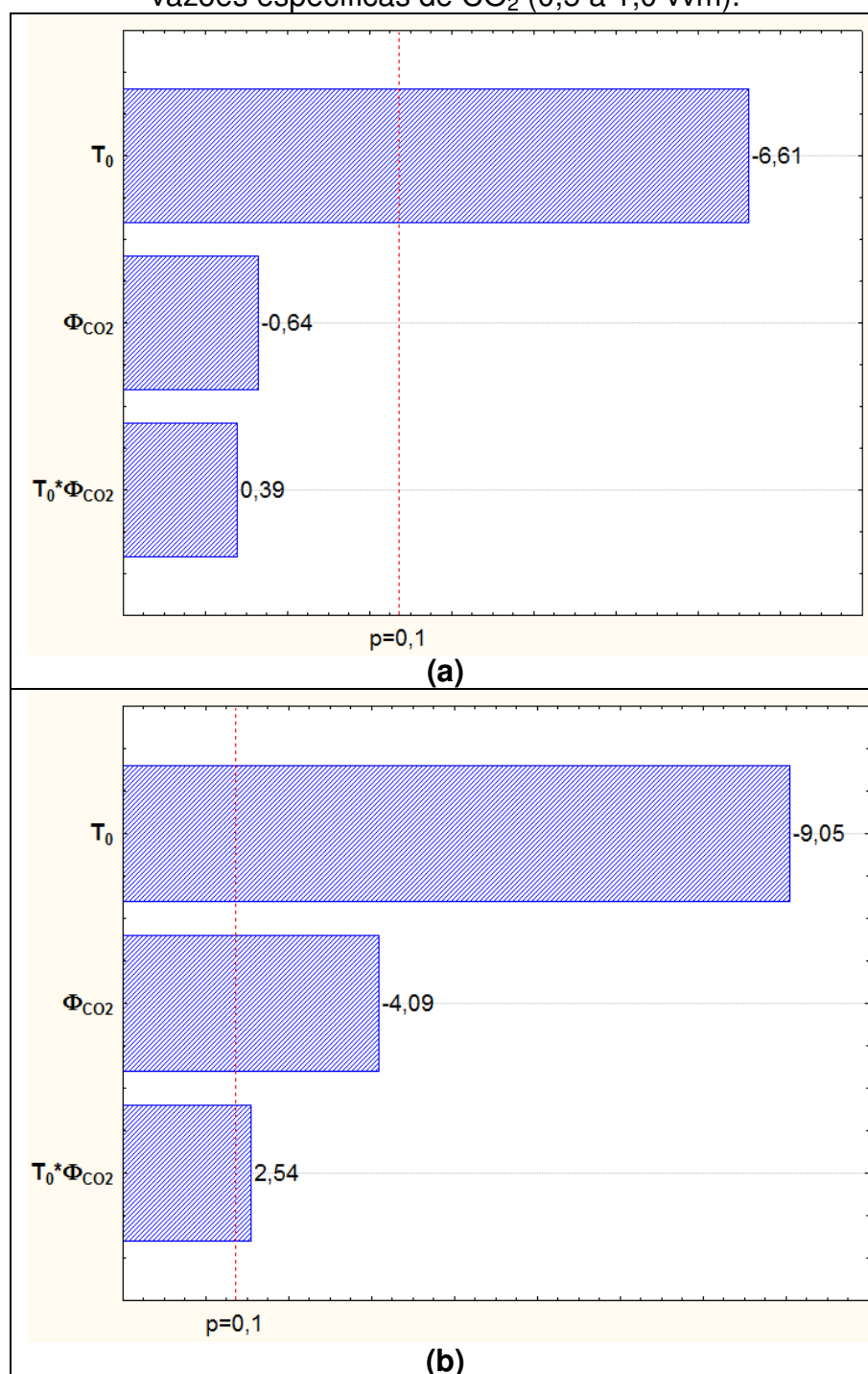


Observa-se, na Figura 4.2 que ambos os gráficos apresentaram perfis muito parecidos. O F_A aumentou com o aumento da temperatura de vinho e da vazão específica de dióxido de carbono, no entanto, a temperatura do vinho mostrou-se mais determinante do que a vazão específica de dióxido de carbono, confirmando os resultados dos Diagramas de Pareto da Figura 4.1. Verifica-se que o F_A foi muito maior para os ensaios com faixas maiores de vazões específicas de CO_2 (Figura 4.2 (b)), o que era esperado, pois como já comentado, com o aumento da vazão de dióxido de carbono, a transferência de massa do etanol através da película líquida é facilitada, até que o equilíbrio seja atingido e tem-se, também, o aumento da área de contato entre as bolhas e o vinho, contribuindo para um maior arraste de massa de etanol.

As influências positivas das variáveis, temperatura do vinho e da vazão específica de dióxido de carbono, no F_A também haviam sido observadas por Silva (2007) e Esperança *et al.* (2012), os quais realizaram os seus experimentos em escala laboratorial.

Com base nos dados de F_C da Tabela 4.7, após 8 horas de *stripping* foi possível plotar os Diagramas de Pareto para as faixas menores e maiores de vazões específicas de CO_2 , conforme mostrados na Figura 4.3. Adotou-se um intervalo de confiança de 90%.

Figura 4.3. Diagrama de Pareto das análises estatísticas para o F_C empregando faixas com (a) menores vazões específicas de CO_2 (0,1 a 0,3 vvm) e (b) maiores de vazões específicas de CO_2 (0,5 a 1,0 vvm).

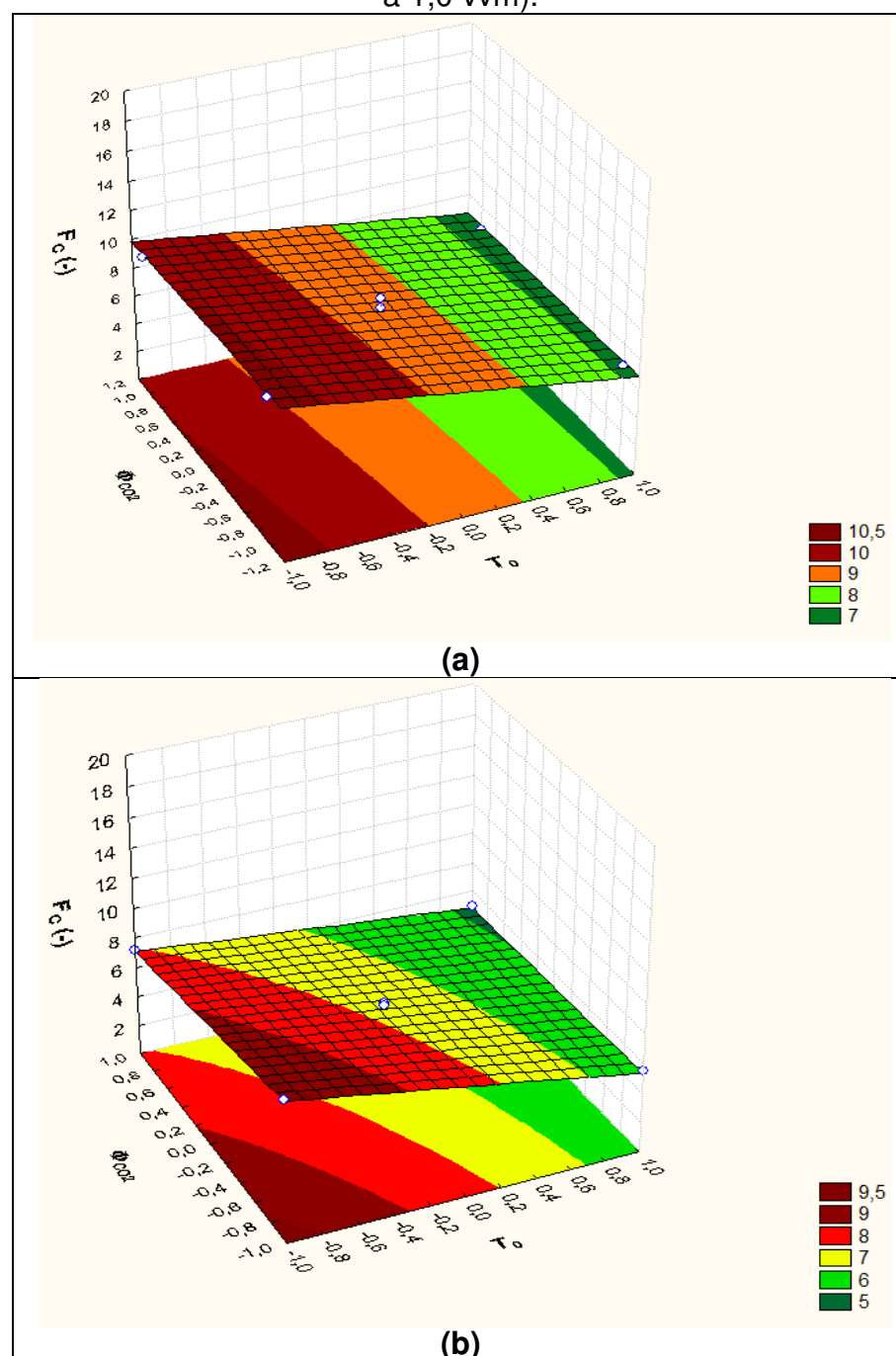


Na Figura 4.3 verifica-se que o F_C foi fortemente influenciado pela temperatura do vinho, tendo, no entanto, um efeito negativo. Nota-se, também, que a vazão específica de dióxido de carbono nos ensaios realizados em faixas maiores foi significativa, apresentando um efeito negativo sobre o F_C . A diminuição do F_C com o aumento da temperatura do vinho e da vazão específica de dióxido de

carbono ocorre, pois, além de arrastar uma maior quantidade de etanol, conforme mostrado anteriormente através do F_A , há também o arraste de uma maior quantidade de água, gerando uma corrente de saída mais diluída.

Na Figura 4.4 têm-se os gráficos de Fator de Concentração em função da temperatura do vinho e da vazão específica de CO_2 .

Figura 4.4. Fator de Concentração (F_C) em função da temperatura do vinho e da vazão específica de dióxido de carbono empregando (a) menores vazões específicas de CO_2 (0,1 a 0,3 vvm) e (b) maiores de vazões específicas de CO_2 (0,5 a 1,0 vvm).



Comparando-se os gráficos da Figura 4.4, pode-se verificar que eles possuem perfis parecidos. O F_C diminuiu com o aumento da temperatura do vinho e, no caso dos ensaios realizados em faixas maiores de vazões específicas (Figura 4.4 (b)), houve uma diminuição do F_C com o aumento da vazão específica, confirmando os resultados dos Diagramas de Pareto da Figura 4.3. Observa-se, também, que o F_C foi menor para os ensaios com vazões específicas de gás de arraste maiores, Figura 4.4 (b).

Assim como o arraste de etanol é influenciado pela temperatura do vinho e pela vazão específica de CO_2 , o arraste da água segue o mesmo raciocínio, portanto, seria esperado, ao longo do tempo, um F_C constante, pois a temperatura do meio e a vazão específica de gás de arraste permaneceram constantes durante todo o experimento. No entanto, não é o que se nota nos resultados da Tabela 4.6, onde ocorre a diminuição do F_C com o tempo. Pode-se supor, portanto, que o F_C é influenciado também pela concentração de etanol do meio (fase líquida). Nota-se, na Tabela 4.4 que a concentração de etanol do vinho diminui com o tempo e, com isso, o vinho torna-se mais diluído. Supõe-se que a menor quantidade de etanol no meio ao longo do tempo gera um menor arraste de etanol, o que favorece o arraste de água, ocasionando uma diminuição do F_C com o passar do tempo.

Para comprovar a influência da concentração do etanol no arraste de etanol, foi realizado um estudo, com base nos dados experimentais para determinar a vazão mássica instantânea de arraste de etanol da fase líquida para fase gasosa (\dot{m}_{ET}). Tendo-se a concentração de etanol (Tabela 4.4) e o volume de vinho remanescente no tanque (Tabela 4.3) determinou-se a massa de etanol ao longo do tempo, conforme mostrado na Equação 4.2.

$$m_{ET} = C_{ET} \times V \quad (4.2)$$

sendo m_{ET} a massa de etanol na fase líquida (g_{ET}).

Na Tabela 4.8 estão os valores da massa de etanol (m_{ET}) no vinho ao longo do tempo.

Tabela 4.8. Valores de m_{ET} (g_{ET}) ao longo do tempo.

Ensaio							
t (h)	Nº 1	Nº 2	Nº 3	Nº 4	Nº 5	Nº 6	Nº 7
0	7.316	7.400	6.687	6.305	7.465	7.447	6.800
1	7.291	7.317	6.515	5.956	7.348	7.331	6.689
2	7.267	7.234	6.344	5.611	7.232	7.215	6.578
3	7.242	7.152	6.175	5.271	7.117	7.100	6.467
4	7.217	7.069	6.006	4.936	7.002	6.985	6.357
5	7.193	6.987	5.839	4.606	6.887	6.871	6.247
6	7.168	6.905	5.672	4.281	6.772	6.756	6.138
7	7.144	6.823	5.507	3.961	6.658	6.642	6.029
8	7.119	6.742	5.343	3.646	6.544	6.529	5.920

t (h)	Nº 8	Nº 9	Nº 10	Nº 11	Nº 12	Nº 13	Nº 14
0	7.876	7.712	6.911	7.408	7.248	6.760	7.489
1	7.728	7.428	6.250	5.305	6.800	6.300	6.949
2	7.581	7.146	5.606	3.763	6.359	5.848	6.419
3	7.435	6.867	4.980	2.653	5.925	5.404	5.898
4	7.289	6.590	4.371	1.870	5.499	4.967	5.387
5	7.143	6.316	3.781	1.329	5.079	4.537	4.886
6	6.998	6.044	3.207	959	4.668	4.115	4.394
7	6.854	5.775	2.652	702	4.263	3.701	3.911
8	6.710	5.508	2.114	504	3.866	3.294	3.438

Na sequência, para cada ensaio foi ajustada uma equação polinomial de 2ª ordem para relacionar a massa de etanol arrastada (m_{ET}) com o tempo ($m_{ET}=f(t)$), sendo que todas as equações apresentaram coeficiente de correlação (R^2) acima de 0,99. A derivada negativa da equação ajustada ($-dm_{ET}/dt$) fornece a vazão mássica instantânea de arraste de etanol da fase líquida para a gasosa (\dot{m}_{ET}). Esses resultados encontram-se na Tabela 4.9.

Tabela 4.9. Valores de \dot{m}_{ET} ($g_{ET}.h^{-1}$)

Ensaio							
t (h)	Nº 1	Nº 2	Nº 3	Nº 4	Nº 5	Nº 6	Nº 7
0	25,10	84,76	177,08	364,04	119,14	118,98	113,99
1	25,08	84,59	175,93	359,03	118,78	118,59	113,63
2	25,07	84,41	174,79	354,01	118,41	118,21	113,26
3	25,05	84,24	173,64	349,00	118,05	117,82	112,90
4	25,04	84,06	172,49	343,99	117,69	117,44	112,53
5	25,02	83,89	171,35	338,97	117,33	117,05	112,17
6	25,01	83,72	170,20	333,96	116,96	116,67	111,80
7	24,99	83,54	169,05	328,95	116,60	116,28	111,44
8	24,98	83,37	167,91	323,93	116,24	115,90	111,08

t (h)	Nº 8	Nº 9	Nº 10	Nº 11	Nº 12	Nº 13	Nº 14
0	151,23	293,44	701,72	3.026,80	468,26	480,17	565,01
1	150,70	290,94	683,67	2.387,41	460,84	472,49	555,27
2	150,18	288,44	665,62	1.830,92	453,41	464,81	545,53
3	149,65	285,94	647,56	1.357,34	445,99	457,13	535,79
4	149,12	283,44	629,51	966,66	438,56	449,45	526,06
5	148,59	280,94	611,46	658,88	431,14	441,77	516,32
6	148,07	278,44	593,41	434,00	423,71	434,09	506,58
7	147,54	275,94	575,36	292,02	416,29	426,41	496,84
8	147,01	273,44	557,31	232,94	408,86	418,73	487,10

Com os dados da tabela 4.9 e com o auxílio da ferramenta *Solver* do *Excel*, foi possível determinar uma equação relacionando a vazão instantânea de arraste de etanol (\dot{m}_{ET}) com a temperatura do vinho (T_0), vazão de gás de arraste (Φ_{CO_2}) e concentração de etanol (C_{ET}) na fase líquida, conforme mostra a Equação 4.3.

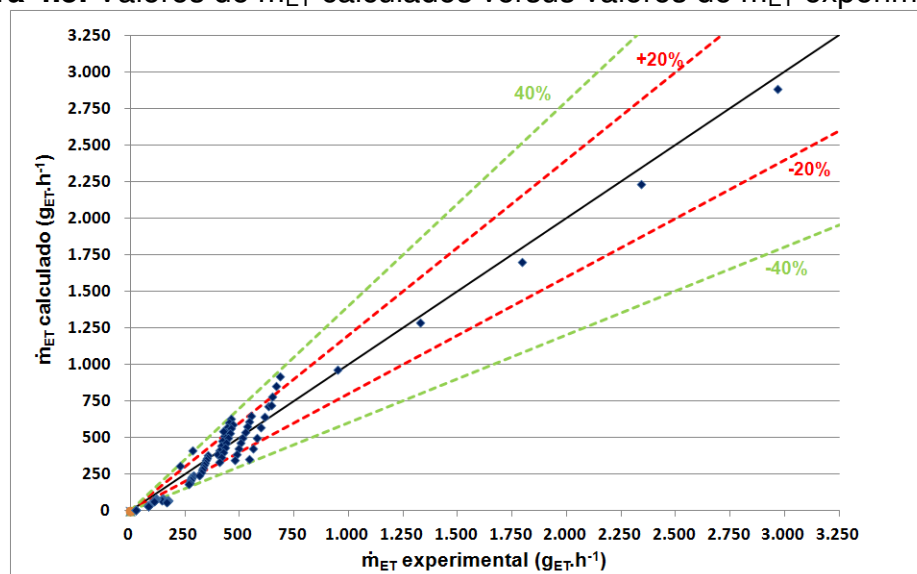
$$\dot{m}_{ET} = 0,00001 \times T_0^{3,719} \times \phi_{CO_2}^{1,570} \times C_{ET}^{0,907} \quad (4.3)$$

Observa-se que a T_0 foi a variável que mais influenciou a \dot{m}_{ET} . As variáveis Φ_{CO_2} e C_{ET} também foram significativas, porém com menor intensidade do que a T . Através da Equação 4.3 é possível confirmar que, além da temperatura e da vazão específica de dióxido de carbono, a concentração de etanol no meio, também, influenciou na vazão de arraste de etanol, interferindo nos parâmetros F_A e no F_C . É importante ressaltar que a Equação 4.3 é específica para as condições operacionais e sistema experimental (planta piloto) empregados nesse estudo.

Na Figura 4.5 tem-se um gráfico com os valores de \dot{m}_{ET} calculados utilizando a Equação 4.3 *versus* os valores de \dot{m}_{ET} experimentais (Tabela 4.9).

Analisando-se os dados experimentais e calculados da vazão de arraste de etanol, mostrados na Figura 4.5, é possível verificar que a maior parte dos valores calculados concordou com os experimentais dentro de uma faixa de desvios de 40%.

Figura 4.5. Valores de \dot{m}_{ET} calculados versus valores de \dot{m}_{ET} experimentais.



4.1.2. CONFIGURAÇÃO EXPERIMENTAL nº 2

Conforme já citado anteriormente, para os ensaios da configuração nº 2 foi considerado a mesma vazão absoluta adotada na configuração nº 1 para obter a vazão específica de 1,0 vvm, porém, na configuração nº 2 o vinho do tanque principal (volume útil de 95 L) recirculou por um tanque de capacidade de cerca de 20% (volume útil de 19 L) em relação ao tanque principal, sendo o gás de arraste injetado diretamente no tanque menor e, com isso, houve um aumento da vazão específica de alimentação de aproximadamente cinco vezes.

Na Tabela 4.10 têm-se as condições de operação utilizadas em cada ensaio da Etapa 1 na configuração nº 2.

Tabela 4.10. Condições de operação utilizadas em cada ensaio.

Ensaio	X_1	T_0 (° C)	X_4	Φ_{CO_2} (vvm)
Nº 15	-1	33	+1	5,0
Nº 16	+1	65	+1	5,0

As Tabelas 4.11 e 4.12 apresentam os resultados experimentais de teor alcoólico (°GL) e do volume total do vinho (V), respectivamente, ao longo do tempo para os experimentos indicados na Tabela 4.10.

Tabela 4.11. Valores de °GL (% v.v⁻¹) ao longo do tempo.

Ensaio		
t (h)	N° 15	N° 16
0	9,67	9,77
1	9,29	8,45
2	8,92	7,24
3	8,58	6,15
4	8,26	5,17
5	7,95	4,31
6	7,67	3,56
7	7,41	2,93
8	7,17	2,42

Tabela 4.12. Valores de V (L) ao longo do tempo.

Ensaio		
t (h)	N° 15	N° 16
0	95,00	95,00
1	94,79	92,36
2	94,57	89,90
3	94,35	87,62
4	94,13	85,53
5	93,91	83,62
6	93,69	81,90
7	93,47	80,36
8	93,24	79,02

Tendo-se o teor alcoólico (Tabela 4.11) e a densidade do etanol (ρ_{ET}) determinou-se a concentração de etanol (Tabela 4.13) ao longo do tempo, conforme mostrado na Equação 4.1.

Tabela 4.13. Valores de C_{ET} (g_{ET}.L⁻¹) ao longo do tempo.

Ensaio		
t (h)	N° 15	N° 16
0	76,29	77,07
1	73,26	66,64
2	70,40	57,12
3	67,69	48,51
4	65,15	40,81
5	62,76	34,01
6	60,54	28,12
7	58,48	23,14
8	56,58	19,06

Utilizando os valores das Tabelas 4.12 e 4.13 foi possível determinar os valores do parâmetro de desempenho Fator de Arraste (F_A) ao longo do tempo, de acordo com a Equação 3.1. Os valores de F_A ao longo do *stripping* encontram-se na Tabela 4.14.

Tabela 4.14. Valores de F_A (%) ao longo do tempo.

t (h)	Ensaio	
	N° 15	N° 16
0	0,00	0,00
1	4,19	15,94
2	8,16	29,87
3	11,89	41,95
4	15,40	52,34
5	18,69	61,16
6	21,75	68,55
7	24,60	74,61
8	27,22	79,43

Na Tabela 4.15 encontram-se os valores do fator de Arraste (F_A) após 8 h de *stripping* para cada ensaio.

Tabela 4.15. Valores de F_A (%) após 8 horas de *stripping* para cada ensaio.

Ensaio	X_1	T_0 (° C)	X_2	Φ_{CO_2} (vvm)	F_A (%)
N° 15	-1	33	+1	5,0	27,22
N° 16	+1	65	+1	5,0	79,43

Comparando-se os valores de F_A dos ensaios nº 15 e 16 (Tabela 4.15) com os valores dos ensaios nº 9 e 11 (Tabela 4.7), respectivamente, que representam os testes realizados adotando-se as mesmas vazões absolutas de CO_2 , observa-se que o aumento da vazão específica de gás de arraste, de 1,0 para 5,0 vvm, reduziu o valor do F_A , sendo de 28,58 para 27,22% a 33 °C e de 93,20 para 79,43 a 65 °C. Com base nos dados apresentados, observou-se que o uso da vazão específica de dióxido de carbono igual a 5,0 vvm num volume menor de operação não foi viável para o controle do teor alcoólico das dornas, o que minimizaria a inibição das leveduras e, também, para a retirada de etanol do vinho de levedurado, o que poderia ser uma alternativa à destilação, reduzindo o consumo de vapor da planta.

4.2. ETAPA 2

4.2.1. CONFIGURAÇÃO EXPERIMENTAL nº 1

Na Etapa 2 não houve controle da temperatura e, portanto, a temperatura do vinho variou ao longo da operação de *stripping*, a partir da temperatura inicial (T_0) de cada ensaio. A vazão específica de dióxido de carbono (Φ_{CO_2}) desejada permaneceu constante ao longo do tempo.

Na Tabela 4.16 têm-se as condições de operação utilizadas em cada experimento da Etapa 2 na configuração nº 1. Nos ensaios de 1 a 7, foram utilizadas faixas menores de vazões específicas de dióxido de carbono e, para os ensaios de 8 a 14, adotaram-se intervalos maiores de vazões específicas de CO_2 .

Tabela 4.16. Condições de operação utilizadas em cada ensaio.

Ensaio	X_1	T_0 (° C)	X_2	Φ_{CO_2} (vvm)
Nº 1	-1	33	-1	0,10
Nº 2	-1	33	+1	0,30
Nº 3	+1	65	-1	0,10
Nº 4	+1	65	+1	0,30
Nº 5	0	49	0	0,20
Nº 6	0	49	0	0,20
Nº 7	0	49	0	0,20

Ensaio	X_1	T_0 (° C)	X_3	Φ_{CO_2} (vvm)
Nº 8	-1	33	-1	0,50
Nº 9	-1	33	+1	1,00
Nº 10	+1	65	-1	0,50
Nº 11	+1	65	+1	1,00
Nº 12	0	49	0	0,75
Nº 13	0	49	0	0,75
Nº 14	0	49	0	0,75

As Tabelas 4.17, 4.18 e 4.19 apresentam os resultados experimentais de teor alcoólico (°GL), do volume (V) e temperatura do vinho (T), respectivamente, ao longo do tempo para os 14 experimentos.

Tabela 4.17. Valores de $^{\circ}\text{GL}$ (% v.v⁻¹) ao longo do tempo.

Ensaio							
t (h)	N^o 1	N^o 2	N^o 3	N^o 4	N^o 5	N^o 6	N^o 7
0	9,62	9,64	10,28	9,72	9,40	10,51	9,79
1	9,55	9,59	10,09	9,37	9,29	10,34	9,63
2	9,49	9,54	9,93	9,06	9,19	10,20	9,50
3	9,44	9,49	9,79	8,80	9,10	10,08	9,39
4	9,39	9,44	9,66	8,58	9,02	9,99	9,30
5	9,35	9,39	9,56	8,41	8,96	9,91	9,23
6	9,32	9,34	9,48	8,27	8,91	9,86	9,20
7	9,30	9,29	9,41	8,18	8,87	9,84	9,18
8	9,28	9,24	9,37	8,14	8,84	9,83	9,18

t (h)	N^o 8	N^o 9	N^o 10	N^o 11	N^o 12	N^o 13	N^o 14
0	9,83	9,51	9,86	9,80	10,21	10,19	9,17
1	9,70	9,22	9,37	8,94	9,78	9,79	8,83
2	9,58	8,95	8,93	8,20	9,39	9,43	8,51
3	9,45	8,71	8,55	7,57	9,05	9,11	8,21
4	9,32	8,49	8,23	7,05	8,75	8,81	7,94
5	9,19	8,30	7,97	6,65	8,49	8,55	7,70
6	9,06	8,14	7,76	6,37	8,27	8,32	7,48
7	8,94	8,00	7,60	6,19	8,10	8,12	7,29
8	8,81	7,89	7,50	6,13	7,96	7,96	7,13

Tabela 4.18. Valores de V (L) ao longo do tempo.

Ensaio							
t (h)	N^o 1	N^o 2	N^o 3	N^o 4	N^o 5	N^o 6	N^o 7
0	95,00	95,00	95,04	95,00	95,00	95,00	95,00
1	94,97	94,95	94,81	94,43	94,88	94,76	94,88
2	94,94	94,90	94,60	93,93	94,75	94,55	94,75
3	94,91	94,85	94,40	93,50	94,63	94,38	94,61
4	94,87	94,80	94,21	93,13	94,50	94,23	94,48
5	94,84	94,75	94,03	92,83	94,38	94,13	94,34
6	94,81	94,70	93,86	92,59	94,25	94,05	94,20
7	94,78	94,65	93,70	92,42	94,13	94,01	94,05
8	94,75	94,60	93,55	92,31	94,00	94,00	93,90

t (h)	N^o 8	N^o 9	N^o 10	N^o 11	N^o 12	N^o 13	N^o 14
0	95,00	95,01	95,00	95,00	94,61	94,96	94,69
1	94,89	94,74	93,88	93,65	94,06	94,32	94,10
2	94,76	94,49	92,92	92,47	93,54	93,74	93,57
3	94,63	94,25	92,13	91,47	93,06	93,22	93,08
4	94,48	94,03	91,50	90,65	92,61	92,77	92,64
5	94,31	93,81	91,03	90,00	92,19	92,37	92,25
6	94,14	93,61	90,73	89,53	91,81	92,04	91,91
7	93,95	93,43	90,60	89,24	91,46	91,77	91,62
8	93,75	93,25	90,63	89,13	91,14	91,56	91,38

Tabela 4.19. Valores de T (°C) ao longo do tempo.

Ensaio							
t (h)	Nº 1	Nº 2	Nº 3	Nº 4	Nº 5	Nº 6	Nº 7
0	33,0	33,0	65,0	65,0	49,0	49,0	49,0
1	32,1	32,0	60,8	59,1	46,5	46,2	46,5
2	31,5	31,0	57,1	54,7	44,6	44,2	44,6
3	31,0	30,3	53,8	51,6	43,0	42,6	42,9
4	30,6	29,8	51,8	48,7	41,7	41,0	41,5
5	30,3	29,4	49,9	46,5	40,6	39,9	40,2
6	30,0	29,2	48,1	44,6	39,5	38,6	39,2
7	29,8	29,0	46,6	43,1	38,6	37,8	38,2
8	29,6	28,9	45,4	41,7	37,8	37,0	37,5

t (h)	Nº 8	Nº 9	Nº 10	Nº 11	Nº 12	Nº 13	Nº 14
0	33,0	33,0	65,0	65,0	49,0	49,0	49,0
1	31,8	30,9	57,1	52,7	44,5	44,4	43,0
2	30,8	29,5	51,4	46,7	41,7	40,9	39,0
3	30,1	28,6	47,2	42,8	39,4	37,9	36,2
4	29,6	28,2	44,1	40,0	37,6	35,9	34,2
5	29,3	28,1	41,7	37,9	36,4	34,1	32,6
6	28,9	28,1	39,6	36,5	35,6	32,5	31,5
7	28,6	28,1	37,9	35,5	34,8	31,1	30,5
8	28,3	28,1	36,7	34,6	34,1	30,2	29,7

Tendo-se o teor alcoólico (Tabela 4.17) e a densidade do etanol (ρ_{ET}) determinou-se a concentração de etanol (Tabela 4.20) ao longo do tempo pela Equação 4.1.

Tabela 4.20. Valores da C_{ET} ($g_{ET} \cdot L^{-1}$) ao longo do tempo.

Ensaio							
t (h)	Nº 1	Nº 2	Nº 3	Nº 4	Nº 5	Nº 6	Nº 7
0	77,39	76,05	81,09	76,67	74,17	82,92	77,27
1	76,85	75,65	79,64	73,92	73,28	81,62	76,00
2	76,37	75,26	78,35	71,50	72,49	80,50	74,93
3	75,94	74,86	77,22	69,44	71,79	79,56	74,05
4	75,57	74,47	76,24	67,71	71,19	78,80	73,36
5	75,27	74,07	75,43	66,32	70,68	78,23	72,86
6	75,01	73,68	74,77	65,28	70,27	77,83	72,56
7	74,82	73,28	74,28	64,58	69,95	77,61	72,45
8	74,69	72,88	73,94	64,22	69,72	77,57	72,53

t (h)	Nº 8	Nº 9	Nº 10	Nº 11	Nº 12	Nº 13	Nº 14
0	77,59	75,03	77,76	77,32	80,56	80,38	72,39
1	76,57	72,71	73,90	70,56	77,17	77,27	69,64
2	75,55	70,60	70,47	64,69	74,12	74,43	67,11
3	74,54	68,69	67,49	59,73	71,40	71,84	64,78
4	73,52	66,98	64,95	55,66	69,02	69,51	62,66
5	72,52	65,48	62,85	52,49	66,97	67,45	60,75
6	71,51	64,19	61,20	50,22	65,25	65,64	59,04
7	70,51	63,10	59,98	48,85	63,87	64,09	57,54
8	69,52	62,22	59,20	48,38	62,82	62,81	56,25

Utilizando os valores das Tabelas 4.18, 4.19 e 4.20, foi possível determinar os valores dos parâmetros de desempenho Fator de Arraste (F_A), Fator de Concentração (F_C) e Fator de Redução de Temperatura (F_T) ao longo do tempo, de acordo com as Equações 3.1, 3.2 e 3.3. As Tabelas 4.21, 4.22 e 4.23 apresentam os valores de F_A , F_T e F_C , respectivamente.

Tabela 4.21. Valores do F_A (%) ao longo do tempo.

Ensaio							
t (h)	Nº 1	Nº 2	Nº 3	Nº 4	Nº 5	Nº 6	Nº 7
0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
1	0,73	0,57	2,02	4,16	1,33	1,82	1,77
2	1,39	1,14	3,82	7,78	2,52	3,37	3,29
3	1,97	1,71	5,41	10,86	3,59	4,68	4,56
4	2,47	2,28	6,79	13,43	4,52	5,73	5,59
5	2,90	2,85	7,96	15,47	5,33	6,52	6,36
6	3,26	3,42	8,93	17,02	6,01	7,07	6,89
7	3,54	3,99	9,69	18,06	6,56	7,37	7,18
8	3,75	4,56	10,25	18,61	6,99	7,43	7,22

t (h)	Nº 8	Nº 9	Nº 10	Nº 11	Nº 12	Nº 13	Nº 14
0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
1	1,44	3,36	6,09	10,05	4,76	4,51	4,39
2	2,88	6,42	11,35	18,56	9,03	8,59	8,39
3	4,32	9,19	15,83	25,63	12,82	12,26	12,03
4	5,77	11,65	19,55	31,32	16,14	15,51	15,32
5	7,22	13,83	22,54	35,69	19,00	18,37	18,25
6	8,67	15,71	24,84	38,79	21,40	20,84	20,83
7	10,13	17,31	26,44	40,65	23,36	22,94	23,09
8	11,59	18,62	27,37	41,30	24,88	24,66	25,01

Tabela 4.22. Valores do F_T (%) ao longo do tempo.

Ensaio							
t (h)	Nº 1	Nº 2	Nº 3	Nº 4	Nº 5	Nº 6	Nº 7
0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
1	2,73	3,03	6,46	9,08	5,10	5,71	5,10
2	4,55	6,06	12,15	15,85	8,98	9,80	8,98
3	6,06	8,18	17,23	20,62	12,24	13,06	12,45
4	7,27	9,70	20,31	25,08	14,90	15,71	15,31
5	8,18	10,91	23,23	28,46	17,14	18,57	17,96
6	9,09	11,52	26,00	31,38	19,39	21,22	20,00
7	9,70	12,12	28,31	33,69	21,22	22,86	22,04
8	10,30	12,42	30,15	35,85	22,86	24,49	23,47

t (h)	Nº 8	Nº 9	Nº 10	Nº 11	Nº 12	Nº 13	Nº 14
0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
1	3,64	6,36	12,15	18,92	9,18	9,39	12,24
2	6,67	10,61	20,92	28,15	14,90	16,53	20,41
3	8,79	13,33	27,38	34,15	19,59	22,65	26,12
4	10,30	14,55	32,15	38,46	23,27	26,73	30,20
5	11,21	14,85	35,85	41,69	25,71	30,41	33,47
6	12,42	14,85	39,08	43,85	27,35	33,67	35,71
7	13,33	14,85	41,69	45,38	28,98	36,53	37,76
8	14,24	14,85	43,54	46,77	30,41	38,37	39,39

Tabela 4.23. Valores do F_C (-) ao longo do tempo.

Ensaio							
t (h)	Nº 1	Nº 2	Nº 3	Nº 4	Nº 5	Nº 6	Nº 7
0	-	-	-	-	-	-	-
1	22,20	10,85	8,68	7,00	10,07	7,14	13,45
2	21,06	10,84	8,41	6,94	9,58	7,12	12,33
3	19,91	10,84	8,13	6,88	9,09	7,11	11,23
4	18,77	10,84	7,84	6,82	8,59	7,10	10,18
5	17,63	10,84	7,54	6,77	8,10	7,08	9,15
6	16,49	10,84	7,22	6,71	7,61	7,07	8,15
7	15,36	10,84	6,89	6,64	7,12	7,06	7,18
8	14,22	10,83	6,55	6,57	6,64	7,06	6,24

t (h)	Nº 8	Nº 9	Nº 10	Nº 11	Nº 12	Nº 13	Nº 14
0	-	-	-	-	-	-	-
1	12,12	12,16	5,15	7,05	8,18	6,70	7,07
2	11,50	11,90	5,18	6,97	8,00	6,70	7,07
3	10,94	11,62	5,23	6,90	7,82	6,71	7,06
4	10,44	11,34	5,30	6,83	7,63	6,72	7,07
5	9,98	11,04	5,40	6,78	7,43	6,75	7,08
6	9,55	10,73	5,53	6,74	7,22	6,79	7,10
7	9,16	10,41	5,70	6,70	7,01	6,83	7,12
8	8,81	10,08	5,94	6,68	6,78	6,89	7,15

Na Tabela 4.24 encontram-se os valores de F_A , F_T e F_C após 8 h de *stripping* para cada ensaio.

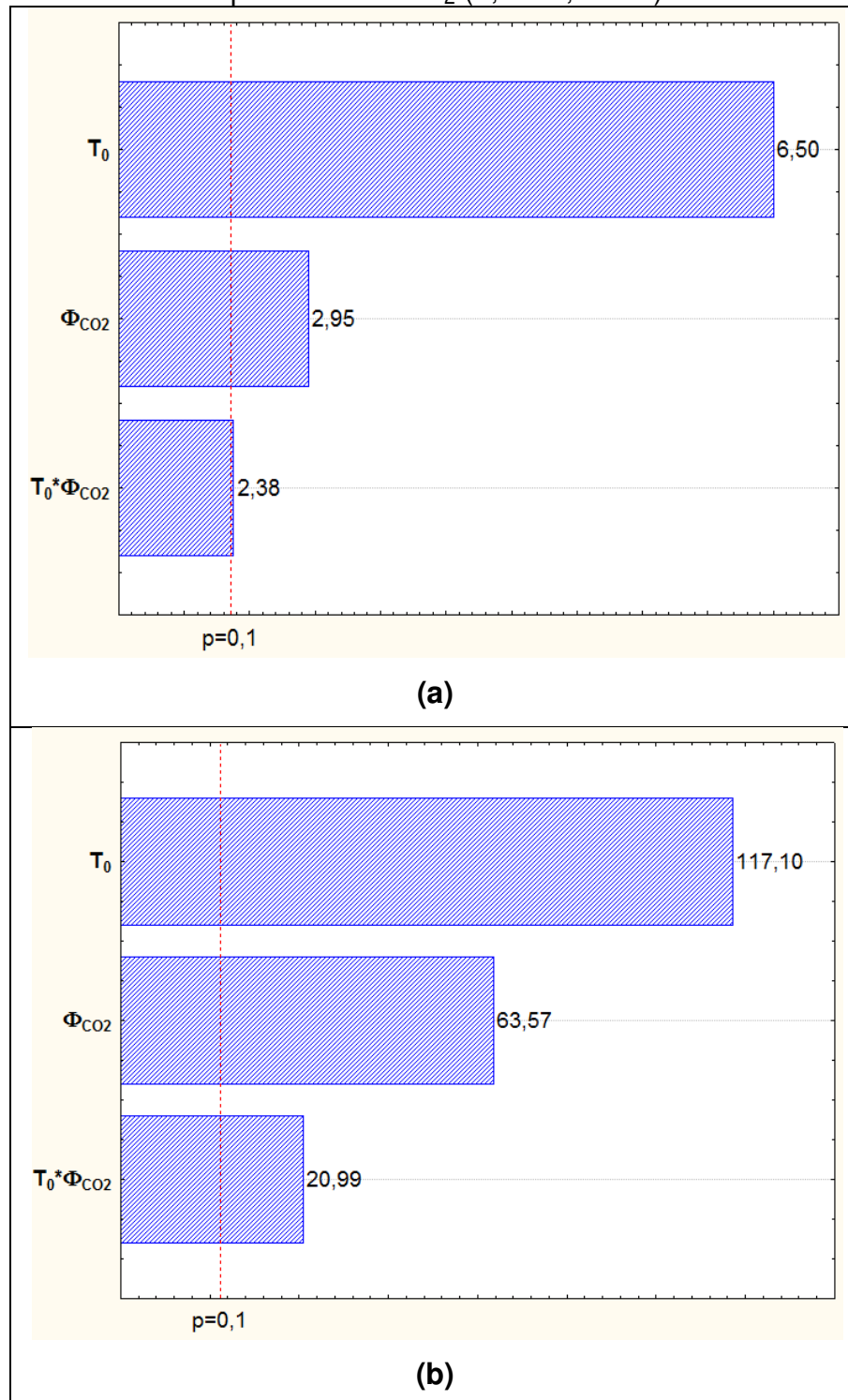
Tabela 4.24. Valores de F_A (%), F_T (%) e F_C (-) após 8 h de *stripping* para cada ensaio.

Ensaio	X_1	T_0 (° C)	X_2	Φ_{CO_2} (vvm)	F_A (%)	F_T (%)	F_C (-)
Nº 1	-1	33	-1	0,10	3,75	10,30	14,22
Nº 2	-1	33	+1	0,30	4,56	12,42	10,83
Nº 3	+1	65	-1	0,10	10,25	30,15	6,55
Nº 4	+1	65	+1	0,30	18,61	35,85	6,57
Nº 5	0	49	0	0,20	6,99	22,86	6,64
Nº 6	0	49	0	0,20	7,43	24,49	7,06
Nº 7	0	49	0	0,20	7,22	23,47	6,24
Ensaio	X_1	T_0 (° C)	X_3	Φ_{CO_2} (vvm)	F_A (%)	F_T (%)	F_C (-)
Nº 8	-1	33	-1	0,50	11,59	14,24	8,81
Nº 9	-1	33	+1	1,00	18,62	14,85	10,08
Nº 10	+1	65	-1	0,50	27,37	43,54	5,94
Nº 11	+1	65	+1	1,00	41,30	46,77	6,68
Nº 12	0	49	0	0,75	24,88	30,41	6,78
Nº 13	0	49	0	0,75	24,66	38,37	6,89
Nº 14	0	49	0	0,75	25,01	39,39	7,15

Comparando-se os dados de F_A obtidos quando se manteve controlada a temperatura do vinho, com os valores quando a temperatura do vinho não foi controlada (Tabelas 4.7 e 4.24), observa-se que os primeiros valores foram superiores que os segundos. Este fato pode ser justificado pela menor pressão de saturação do meio e maior tensão superficial do segundo caso (diminuição da temperatura ao longo do tempo). Examinando-se os dados de F_A da Tabela 4.24, verifica-se que o maior valor para este parâmetro de desempenho foi de 41,30%, referente ao Ensaio nº 11.

A partir dos dados de F_A da Tabela 4.24 plotou-se os Diagramas de Pareto para as faixas menores e maiores de vazões específicas de CO_2 , conforme mostrados na Figura 4.6. Adotou-se um intervalo de confiança de 90%.

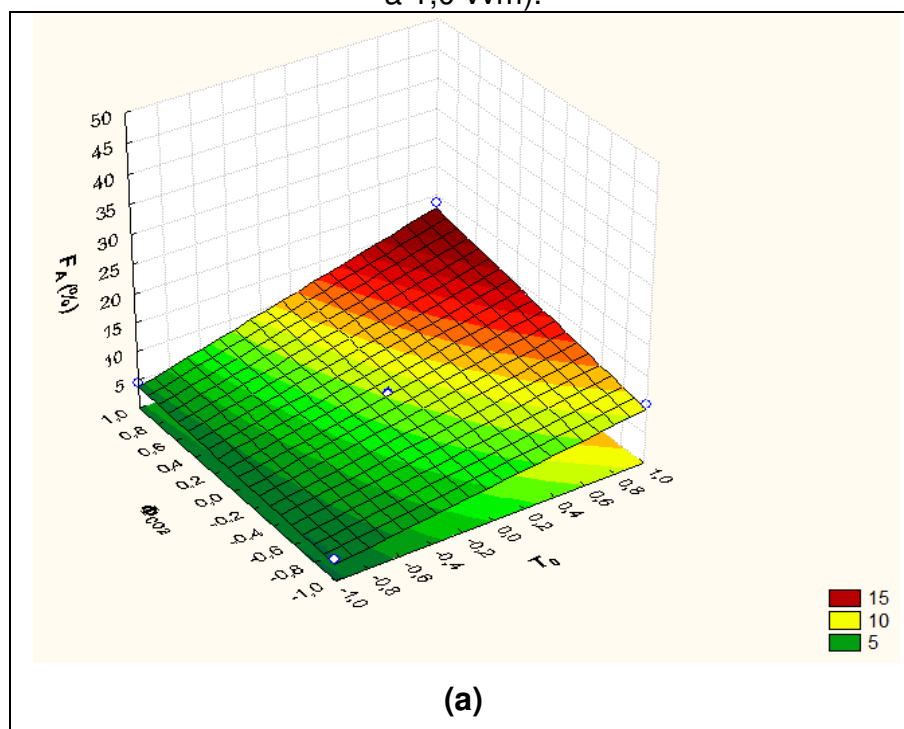
Figura 4.6. Diagrama de Pareto das análises estatísticas para o F_A empregando (a) menores vazões específicas de CO_2 (0,1 a 0,3 vvm) e (b) maiores de vazões específicas de CO_2 (0,5 a 1,0 vvm).

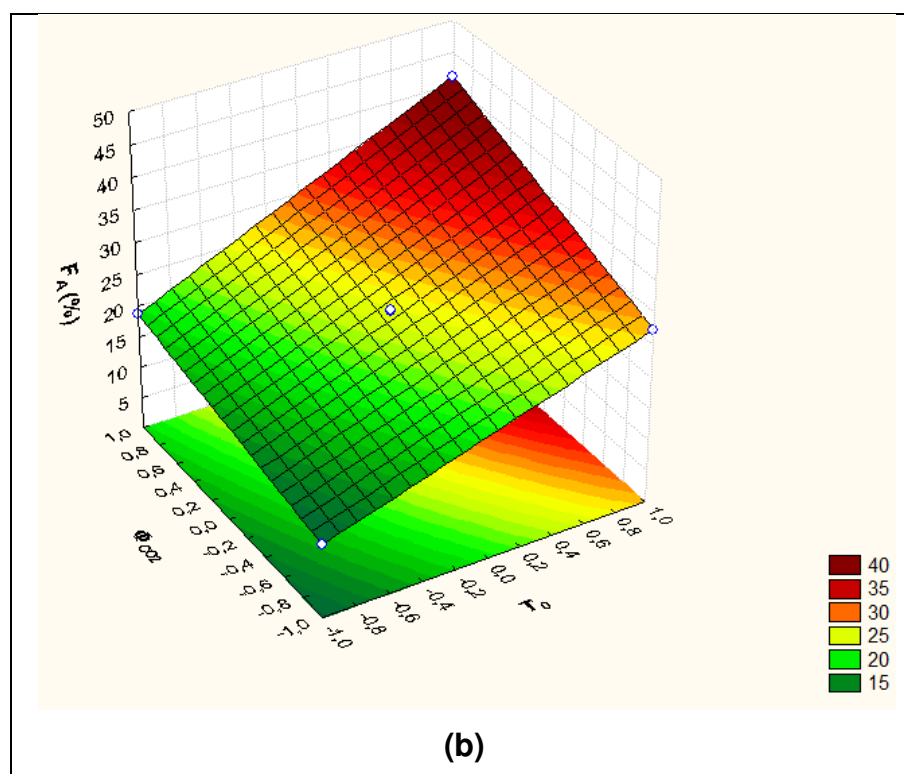


Verifica-se na Figura 4.6 que a temperatura inicial do vinho (T_0) foi a variável que mais influenciou no arraste de etanol, tendo um efeito positivo sobre o F_A . Observa-se também que a vazão específica de dióxido de carbono (Φ_{CO_2}) foi significativa no processo, apresentando um efeito positivo sobre o F_A , porém, com menor intensidade que a T_0 . Estes resultados foram semelhantes aos encontrados na análise estatística para o F_A quando a temperatura do vinho foi mantida constante ao longo da operação de *stripping* (Etapa 1). Portanto, pode-se considerar as explicações anteriores. Além das variáveis isoladas, a interação temperatura inicial do vinho e vazão específica de dióxido de carbono também foi significativa.

Na Figura 4.7 encontram-se os gráficos de Fator de Arraste (F_A) em função da temperatura inicial do vinho e da vazão específica de CO_2 .

Figura 4.7. Fator de Arraste (F_A) em função da temperatura inicial do vinho e da vazão específica de dióxido de carbono empregando (a) menores vazões específicas de CO_2 (0,1 a 0,3 vvm) e (b) maiores de vazões específicas de CO_2 (0,5 a 1,0 vvm).





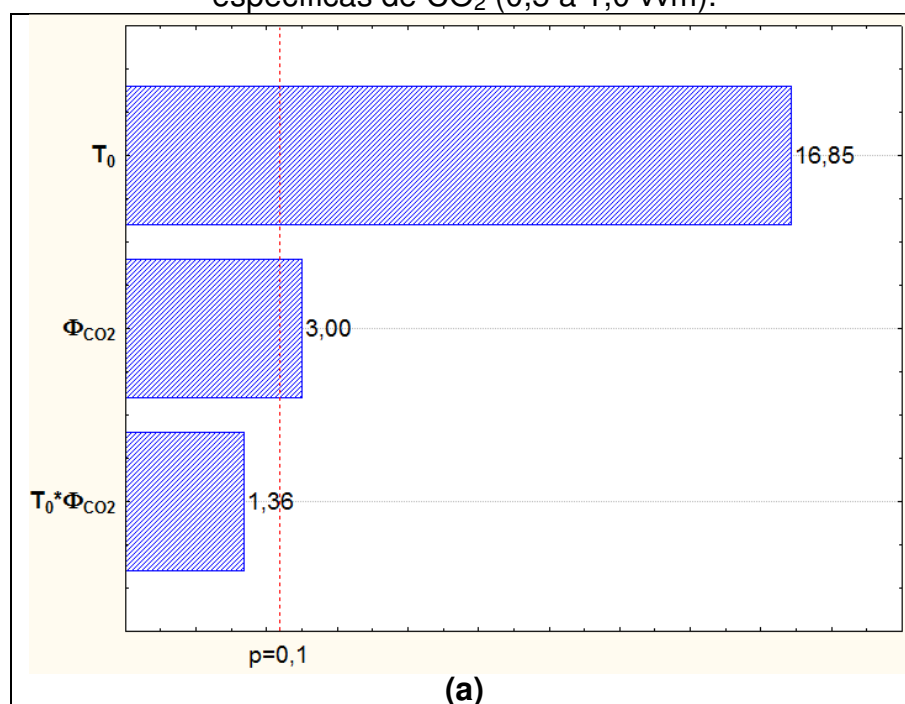
Observando a Figura 4.7 verifica-se que os gráficos apresentaram perfis similares, sendo que o F_A aumentou com o aumento da temperatura inicial de vinho (T_0) e da vazão específica de dióxido de carbono (Φ_{CO_2}), no entanto, T_0 mostrou-se mais determinante do que a Φ_{CO_2} no F_A , confirmando os resultados mostrados nos Diagramas de Pareto da Figura 4.6. O F_A foi maior para os ensaios com vazões específicas altas (Figura 4.7 (b)), pois como já mencionado, o aumento da vazão específica de dióxido de carbono gera uma maior transferência de massa entre as fases até que o equilíbrio seja atingido e aumenta a área de contato entre as bolhas e o vinho, contribuindo para o maior arraste de etanol.

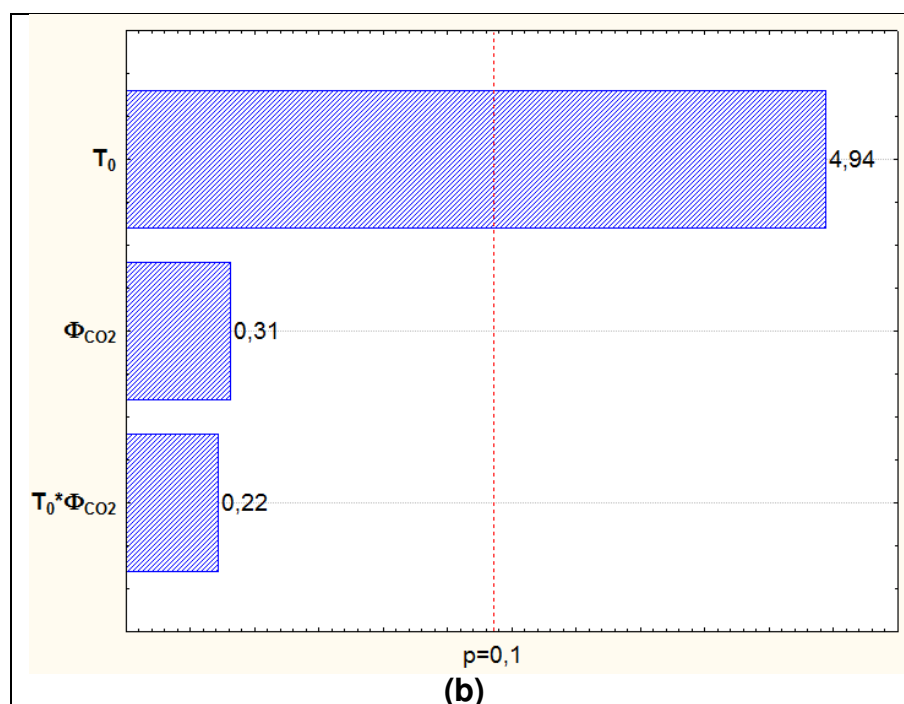
Analisando-se os dados de F_T da Tabela 4.24, verifica-se que houve a redução da temperatura em todos os experimentos, chegando a uma redução máxima de 46,77% no Ensaio nº 11. Nos testes realizados a 33 °C, Ensaios nº 1, 2, 8 e 9, o F_T variou de 10,30 a 14,85%, dependendo da vazão empregada. Sabendo-se que o processo fermentativo é exotérmico e que a temperatura adequada para a fermentação encontra-se entre 33 e 35 °C, a operação de *stripping* pode contribuir para o controle da temperatura da fermentação, o que seria de grande interesse para as usinas, pois este controle é fundamental e bastante difícil, principalmente em dias com elevada temperatura ambiente e em se tratando de enormes volumes a

serem resfriados. O controle da temperatura da fermentação é fundamental, pois o aumento da temperatura torna a levedura mais vulnerável à toxidez exercida pelo etanol produzido, ocorrendo à queda da viabilidade (LOPES e PARAZZI, 2007). Além disso, o controle da temperatura da fermentação é um fator extremamente importante para o controle da contaminação bacteriana (AMORIM *et al.*, 1996).

Utilizando-se os dados de F_T da Tabela 4.24, obteve-se os Diagramas de Pareto empregando-se faixas menores e maiores de vazões específicas de CO_2 , conforme mostrados na Figura 4.8. Adotou-se um intervalo de confiança de 90%.

Figura 4.8. Diagrama de Pareto das análises estatísticas para os F_T empregando (a) menores vazões específicas de CO_2 (0,1 a 0,3 vvm) e (b) maiores de vazões específicas de CO_2 (0,5 a 1,0 vvm).





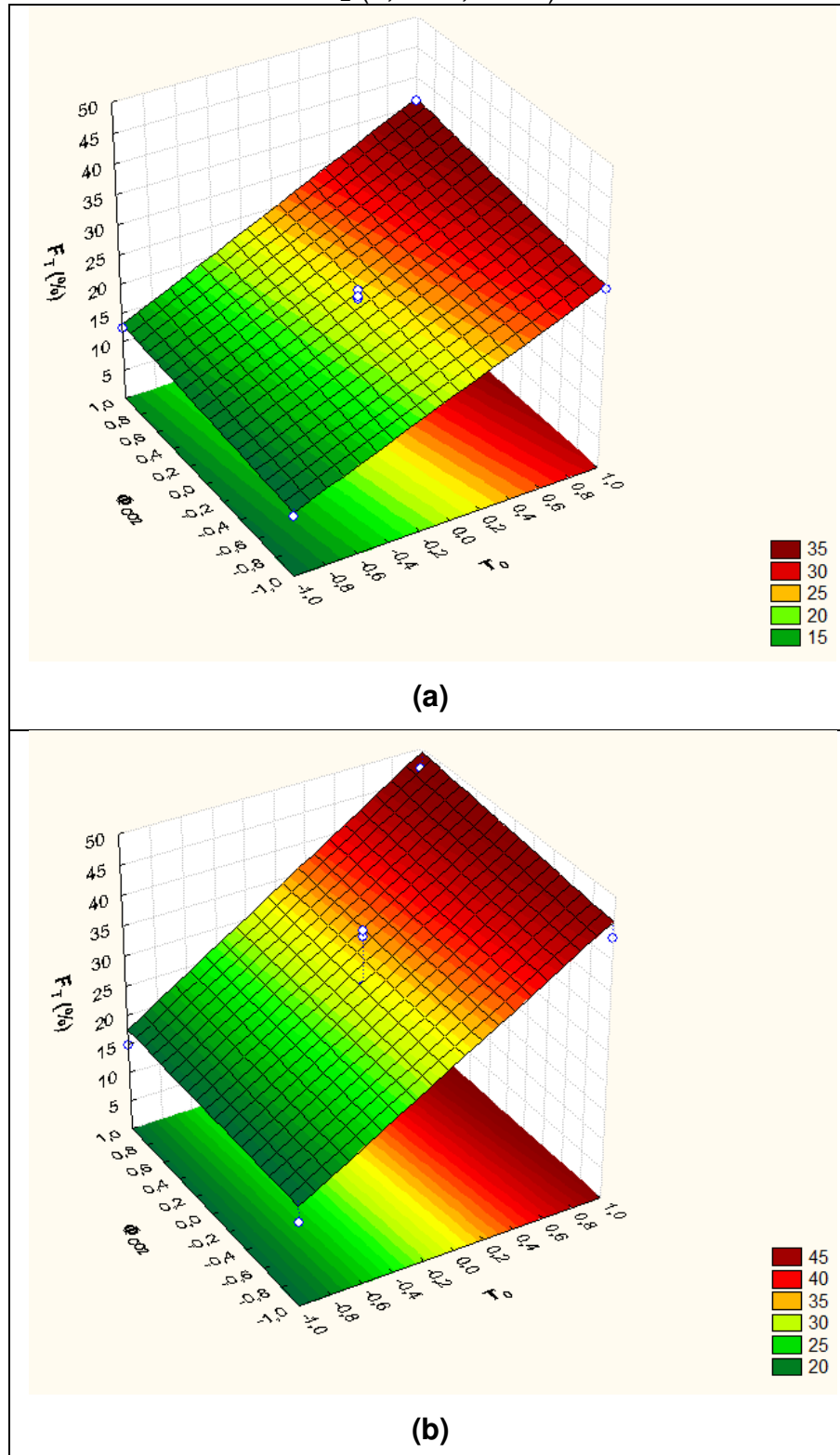
Na Figura 4.8 verifica-se que a temperatura inicial do vinho (T_0) foi a variável independente de maior influência no F_T , tendo um efeito positivo, ou seja, quanto maior a temperatura inicial do vinho, maior o valor de F_T . A influência positiva da temperatura inicial sobre o F_T havia sido observada em escala laboratorial por Esperança *et al.* (2012). Esse comportamento ocorre, pois quando se inicia o processo de *stripping* a uma temperatura inicial maior, aumenta-se a pressão de saturação do meio e, conseqüentemente, uma maior quantidade de moléculas de etanol e água passa da fase líquida para a fase vapor, ou seja, ocorre uma maior vaporização em temperaturas maiores, retirando-se com isso uma maior quantidade de energia do sistema e, portanto, diminuindo a sua temperatura. Além da temperatura inicial do vinho, nota-se que o F_T foi influenciado pela vazão específica de dióxido de carbono, porém, apenas quando se trabalhou em faixas menores de vazões específicas de CO_2 (Figura 4.8(a)). Esperança *et al.* (2012) utilizaram baixas vazões específicas de dióxido de carbono (0,1 a 0,5 vvm) em seus experimentos, em escala laboratorial e também verificaram que a vazão específica de CO_2 influenciou positivamente no F_T . O aumento da vazão específica de dióxido de carbono implica em um maior arraste de etanol, conforme mostrado na Figura 4.6, no entanto, há dois tipos de arraste, o arraste termodinâmico (vaporização) e o arraste mecânico (sublação), sendo que, a vaporização proporciona a diminuição da temperatura do meio, enquanto que na sublação, as moléculas do vinho são retiradas na forma

líquida e, conseqüentemente, não ocorre perda de energia interna do vinho. Conforme apresentado na Figura 4.8(b), a vazão específica de CO_2 não foi significativa para o F_T e observa-se através dos experimentos a $33\text{ }^\circ\text{C}$ (Ensaio nº 8 e 9) e a $65\text{ }^\circ\text{C}$ (Ensaio nº 10 e 11) da Tabela 4.24, que o ganho foi muito pequeno, quando se aumentou a vazão específica de 0,5 para 1,0 vvm. Pode-se supor que, para vazões elevadas, o equilíbrio não é atingido, pois o tempo de residência não é suficiente para que as bolhas de CO_2 fiquem saturadas de etanol e água e, com isso, o dióxido de carbono carrega consigo menores quantidades de vapores do que no equilíbrio, o que acarreta em uma menor retirada de energia do sistema. O maior arraste de etanol observado, através do F_A , com o aumento da vazão (Figura 4.6(b)) pode ser atribuído a sublação, devido a maior área de contato, fazendo com que o etanol molhe e se espalhe na superfície das bolhas e seja arrastado na forma líquida, sem retirar energia do meio. Para se explicar a influência da vazão específica de dióxido de carbono, demonstrada na Figura 4.8(a), sobre o F_T , pode-se admitir que quando utilizadas faixas menores de vazões de gás de arraste, o tempo de residência é suficiente para que as bolhas de CO_2 fiquem saturadas, ou seja, em equilíbrio, gerando o arraste através da vaporização, retirando energia do meio. Supõe-se que há, também, o arraste mecânico, porém, com pequena intensidade, pois se tem um menor número de bolhas com maior diâmetro, o que diminui a área de contato entre o vinho e as bolhas.

Este resultado é interessante, pois se o *stripping* fosse utilizado apenas para auxiliar no controle de temperatura das dornas, o ideal seria utilizar a menor vazão específica de dióxido de carbono (de modo a atingir o equilíbrio líquido-vapor), para que o etanol seja arrastado principalmente pela vaporização, já que a sublação não interfere na temperatura do meio.

Na Figura 4.9 encontram-se os gráficos de F_T em função da temperatura inicial do vinho e da vazão específica de CO_2 .

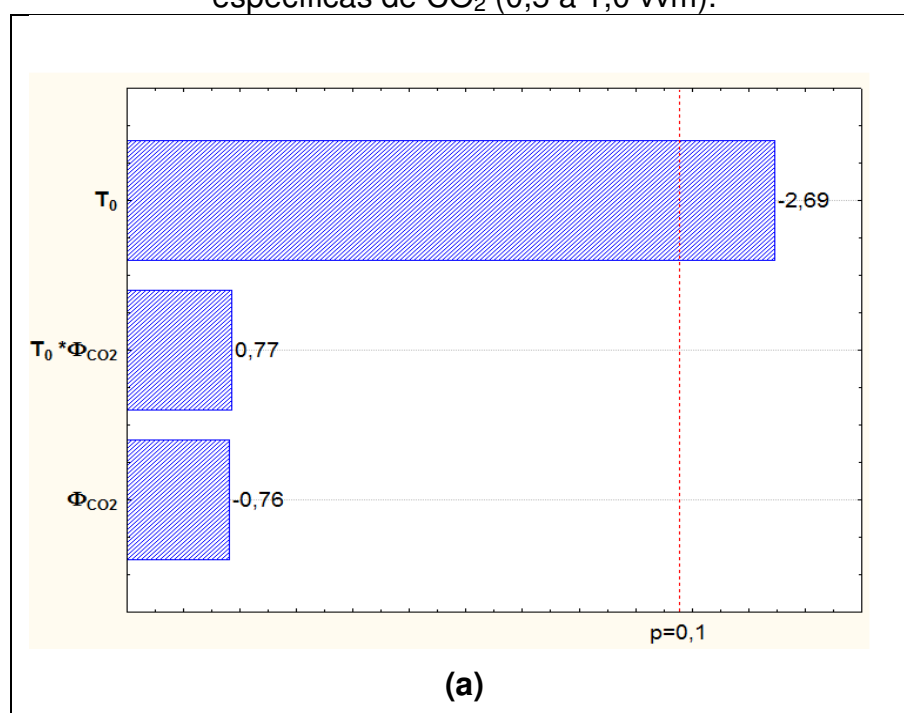
Figura 4.9. Fator de Redução de Temperatura (F_T) em função da temperatura inicial do vinho e da vazão específica de dióxido de carbono empregando (a) menores vazões específicas de CO_2 (0,1 a 0,3 vvm) e (b) maiores de vazões específicas de CO_2 (0,5 a 1,0 vvm).

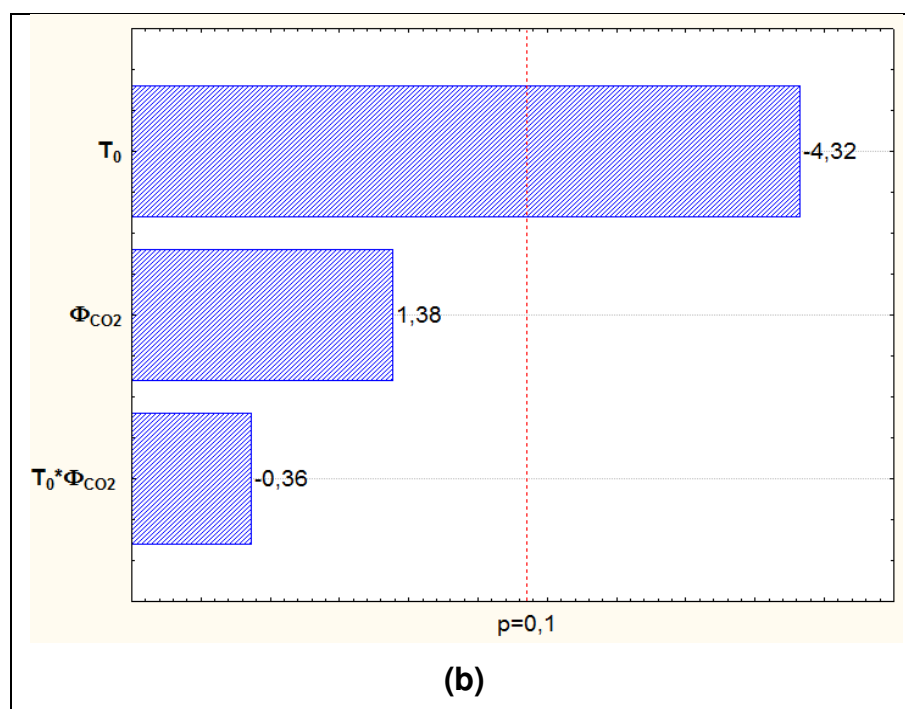


Os gráficos mostrados na Figura 4.9 possuem perfis muito parecidos. Nota-se que o F_T se eleva com o aumento da temperatura inicial do vinho e, no caso dos ensaios com faixas menores de vazões de CO_2 , o F_T aumenta, com o aumento da vazão específica de dióxido de carbono, porém com uma intensidade muito baixa, confirmando os diagramas de Pareto da Figura 4.8.

Os dados de F_C , apresentados na Tabela 4.24, mostraram que o maior valor para este parâmetro de desempenho, após 8 horas de *stripping*, foi de 14,22%, referente ao Ensaio nº 1. A Figura 4.10 mostra os Diagramas de Pareto para o F_C utilizando faixas menores e maiores de vazões específicas de CO_2 . Adotou-se um intervalo de confiança de 90%.

Figura 4.10. Diagrama de Pareto das análises estatísticas para os F_C empregando (a) menores vazões específicas de CO_2 (0,1 a 0,3 vvm) e (b) maiores de vazões específicas de CO_2 (0,5 a 1,0 vvm).



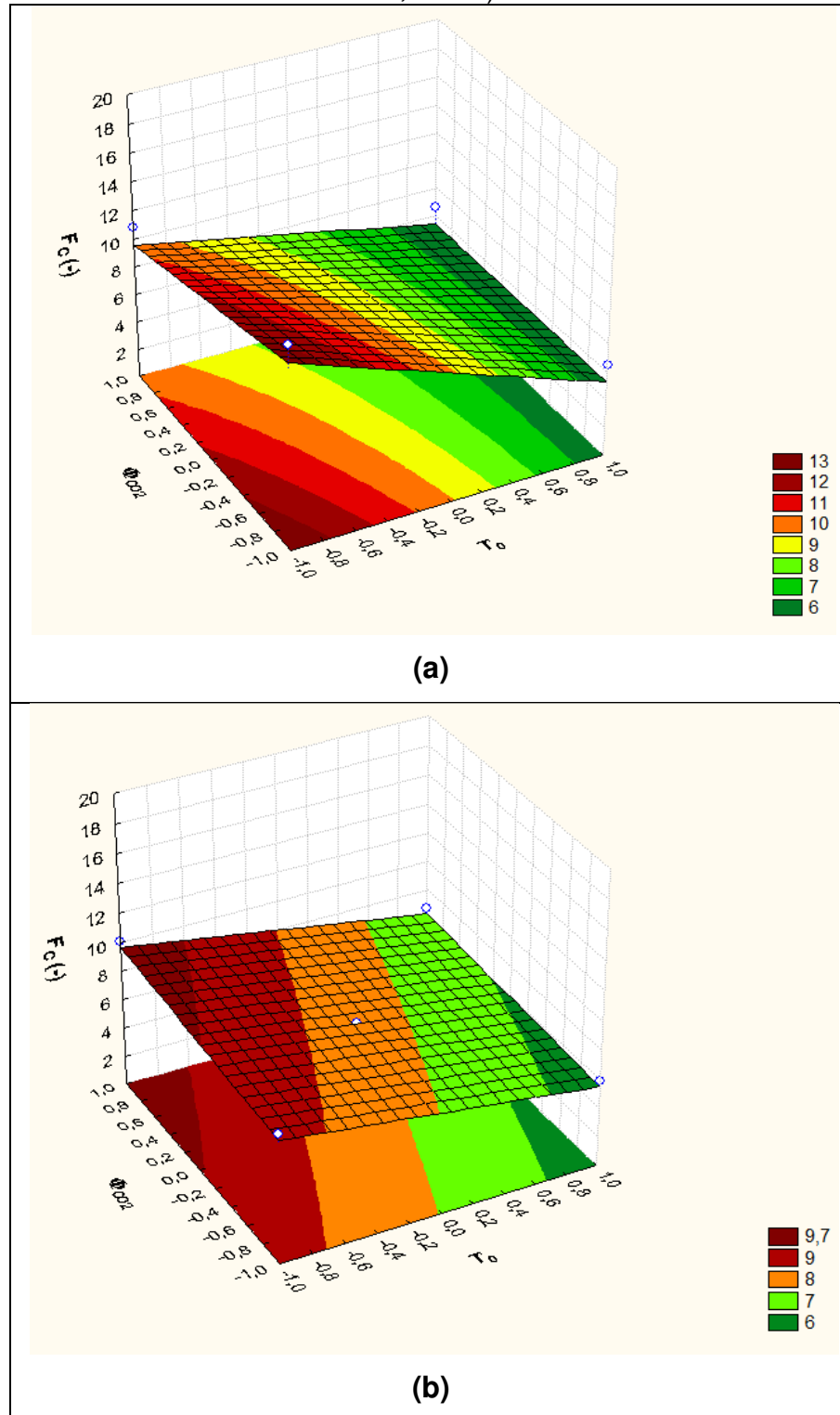


Na Figura 4.10 verifica-se que somente a temperatura inicial do vinho foi significativa, apresentando um efeito negativo sobre o F_C , ou seja, com o aumento da temperatura inicial ocorre o arraste de uma maior quantidade de água juntamente com o etanol, fazendo com que a corrente saia mais diluída.

Na Figura 4.11 têm-se os gráficos de Fator de Concentração (F_C) em função da temperatura inicial do vinho e da vazão específica de dióxido de carbono.

Comparando-se os gráficos na Figura 4.11, observa-se que eles possuem perfis similares. O F_C diminuiu com o aumento da temperatura inicial do vinho e variou pouco com a vazão específica de dióxido de carbono, conforme os Diagramas de Pareto da Figura 4.10.

Figura 4.11. Fator de Concentração em função da temperatura inicial do vinho e da vazão específica de dióxido de carbono empregando (a) menores vazões específicas de CO_2 (0,1 a 0,3 vvm) e (b) maiores de vazões específicas de CO_2 (0,5 a 1,0 vvm).



Na sequência serão mostrados alguns resultados obtidos através da simulação. No anexo B encontram-se os valores das temperaturas, ambiente (Tabela B.1) e do dióxido de carbono (Tabela B.2), ao longo do tempo, que foram utilizadas para a resolução da simulação.

As Tabelas 4.25 e 4.26 apresentam os valores simulados de massa de etanol (m_{ET}) e da temperatura do vinho (T), respectivamente, em função do tempo.

Tabela 4.25. Valores simulados de m_{ET} (g_{ET}) ao longo do tempo.

Ensaio							
t (h)	Nº 1	Nº 2	Nº 3	Nº 4	Nº 5	Nº 6	Nº 7
0	7.352	7.367	7.859	7.428	7.185	8.033	7.486
1	7.336	7.319	7.786	7.224	7.114	7.954	7.412
2	7.320	7.273	7.721	7.054	7.049	7.883	7.346
3	7.305	7.230	7.662	6.908	6.988	7.817	7.284
4	7.290	7.189	7.608	6.782	6.933	7.755	7.225
5	7.276	7.149	7.558	6.671	6.880	7.698	7.169
6	7.261	7.111	7.511	6.572	6.831	7.645	7.116
7	7.247	7.074	7.468	6.482	6.784	7.594	7.066
8	7.233	7.038	7.427	6.401	6.740	7.546	7.020

t (h)	Nº 8	Nº 9	Nº 10	Nº 11	Nº 12	Nº 13	Nº 14
0	7.517	7.270	7.533	7.491	7.773	7.783	6.990
1	7.437	7.122	7.209	6.898	7.513	7.521	6.747
2	7.362	6.991	6.948	6.477	7.293	7.304	6.548
3	7.292	6.871	6.734	6.161	7.105	7.119	6.381
4	7.226	6.761	6.554	5.911	6.940	6.959	6.237
5	7.163	6.657	6.401	5.706	6.793	6.818	6.112
6	7.102	6.559	6.267	5.533	6.660	6.693	5.999
7	7.044	6.467	6.149	5.383	6.537	6.580	5.898
8	6.988	6.378	6.042	5.251	6.424	6.479	5.804

Tabela 4.26. Valores simulados de T ($^{\circ}C$) ao longo do tempo.

Ensaio							
t (h)	Nº 1	Nº 2	Nº 3	Nº 4	Nº 5	Nº 6	Nº 7
0	33,0	33,0	65,0	65,0	49,0	49,0	49,0
1	32,5	32,1	62,4	60,8	47,3	47,3	47,4
2	32,1	31,3	60,1	57,4	45,8	45,8	46,0
3	31,7	30,7	58,0	54,4	44,5	44,4	44,7
4	31,4	30,1	56,2	51,8	43,4	43,2	43,5
5	31,2	29,6	54,5	49,6	42,3	42,1	42,4
6	30,9	29,2	53,0	47,6	41,4	41,1	41,4
7	30,7	28,9	51,6	45,8	40,5	40,1	40,5
8	30,5	28,5	50,3	44,2	39,7	39,2	39,6

t (h)	Nº 8	Nº 9	Nº 10	Nº 11	Nº 12	Nº 13	Nº 14
0	33,0	33,0	65,0	65,0	49,0	49,0	49,0
1	32,0	31,4	59,9	57,2	45,8	45,5	45,3
2	31,1	30,0	55,7	51,5	43,2	42,6	42,3
3	30,3	29,0	52,2	47,0	41,0	40,2	39,8
4	29,7	28,1	49,2	43,6	39,2	38,0	37,7
5	29,0	27,3	46,6	40,7	37,7	36,1	36,0
6	28,5	26,7	44,4	38,4	36,3	34,5	34,6
7	27,9	26,2	42,5	36,5	35,1	33,0	33,3
8	27,4	25,8	40,9	34,9	33,9	31,7	32,2

A massa de etanol (m_{ET}) experimental ao longo do tempo foi determinada a partir dos dados de concentração de etanol (Tabela 4.20) e o volume de vinho remanescente no tanque (Tabela 4.18), utilizando a Equação 4.2. Os valores experimentais da massa de etanol (m_{ET}) encontram-se na Tabela B.3 (Anexo B) e da temperatura do vinho (T) na Tabela 4.19.

No Anexo C encontram-se os perfis, experimentais e simulados de massa de etanol (m_{ET}) e temperatura do vinho (T) ao longo do *stripping* para os 14 ensaios da Etapa 2.

Nas Figuras 4.12 e 4.13 têm-se os valores previstos pela simulação do modelo proposto em função dos valores experimentais de massa de etanol (m_{ET}) e da temperatura do vinho (T), respectivamente, ao longo das 8 horas de *stripping*.

Figura 4.12. Valores de m_{ET} previstos pela simulação *versus* valores experimentais empregando (a) menores vazões específicas de CO_2 (0,1 a 0,3 vvm) e (b) maiores vazões específicas de CO_2 (0,5 a 1,0 vvm).

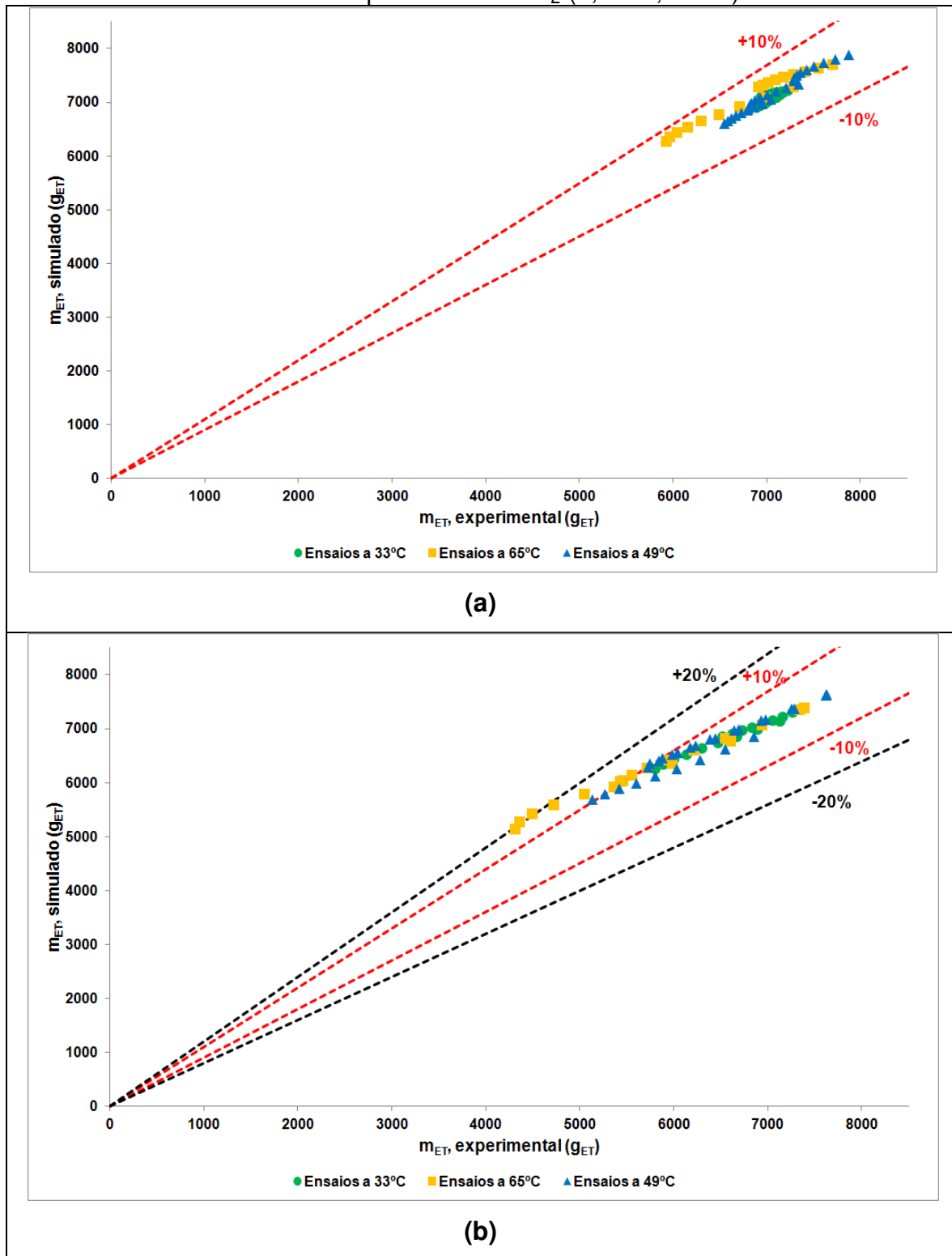
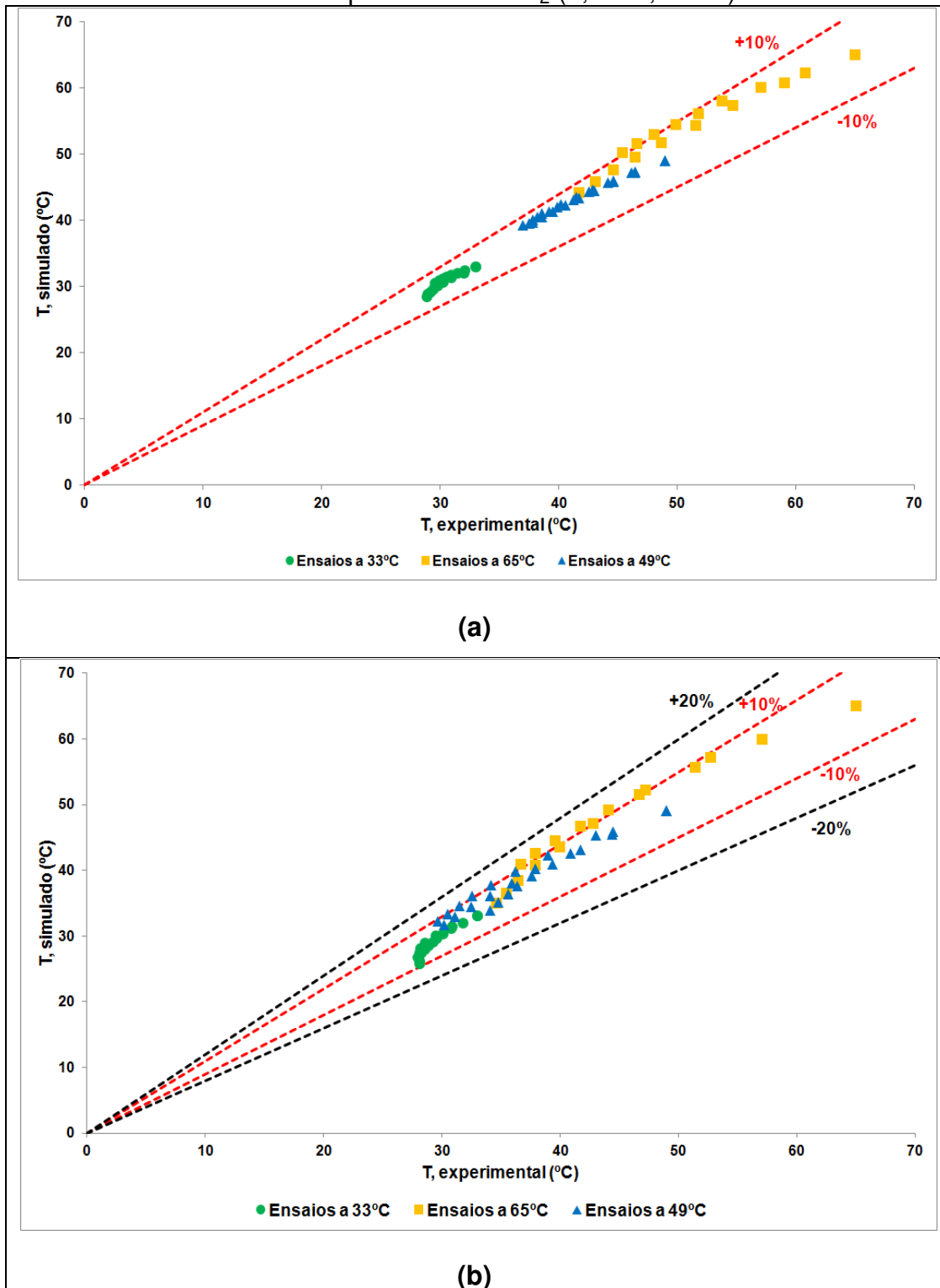


Figura 4.13. Valores de T previstos pela simulação *versus* valores experimentais empregando (a) menores vazões específicas de CO₂ (0,1 a 0,3 vvm) e (b) maiores de vazões específicas de CO₂ (0,5 a 1,0 vvm).



Analisando-se os resultados experimentais e simulados da massa de etanol (m_{ET}) e da temperatura do vinho (T), para as faixas menores de vazões específicas de CO_2 (Figuras 4.12(a) e 4.13(a)), observa-se que o modelo descreveu 100% e 95% dos dados de massa de etanol e temperatura do vinho ao longo do tempo, respectivamente, com erro inferior a 10%. Portanto, pode-se concluir que o modelo proposto para explicar o processo, o qual adota o equilíbrio líquido-vapor e não leva em consideração o arraste mecânico, é válido, confirmando conforme sugerido anteriormente, que o sistema estudado para a faixa de menores vazões específicas atingiu o equilíbrio e o efeito da sublação foi pequeno. Para a faixa de maiores de vazões específicas de gás de arraste (Figuras 4.12(b) e 4.13(b)), é possível notar que os desvios foram maiores, sendo que o modelo descreveu 97% e 100% dos dados de massa de etanol e temperatura do vinho, respectivamente, com erro inferior a 20%. Pode-se supor que, para a faixa de maiores vazões específicas de dióxido de carbono, o modelo proposto não atingiu o equilíbrio, devido ao menor tempo de residência das bolhas no vinho, ou seja, o tempo de residência não foi suficiente para que as bolhas de CO_2 saíssem saturadas de etanol e água, de acordo com as premissas do modelo. Com isso, as bolhas carregaram menores quantidades de vapores do que no equilíbrio, retirando menores quantidades de energia do sistema. Além disso, deve ser levado em consideração o efeito da sublação, o qual não foi considerado no modelo e, através dos resultados anteriores, supõe-se que seja significativo, principalmente para as faixas maiores de vazões específicas de dióxido de carbono.

4.3. ETAPA 3

Nas Tabelas 4.27, 4.28, 4.29 e 4.30 encontram-se os valores da massa de etanol no tanque de vinho delevedurado ($m_{ET,vinho}$), na coluna de recheio ($m_{ET,col_recheio (1)}$, $m_{ET,col_recheio (2)}$ e $m_{ET,col_recheio (3)}$) e na coluna de lavagem do CO_2 (m_{ET,lav_gas}), ao longo do tempo, para os Ensaios 1.1, 1.2, 2.1 e 2.2, respectivamente. A massa de etanol foi calculada utilizando-se os dados experimentais de volume e concentração de etanol (valores demonstrados no Apêndice D), conforme a Equação 4.2.

Tabela 4.27. Valores de m_{ET} (g_{ET}) ao longo do tempo do Ensaio 1.1 ($T_0=33\text{ }^\circ\text{C}$ e $\Phi_{CO_2}=1,0\text{ vvm}$).

t (h)	$m_{ET,vinho}$	$m_{ET,col\ recheio\ (1)^*}$	$m_{ET,col\ recheio\ (2)^*}$	$m_{ET,col\ recheio\ (3)^*}$	$m_{ET,lav\ gas}$
0	7.465,52	0,00	0,00	0,00	18,94
2	6.882,60	9,33	2,16	2,72	377,81
4	6.506,65	15,65	5,86	5,42	814,09
6	6.148,99	18,48	8,28	6,90	989,83
8	5.517,48	20,73	9,48	8,11	1.280,88

* (1), (2) e (3) indicam as regiões da coluna de recheio (Figura 3.5).

Tabela 4.28. Valores de m_{ET} (g_{ET}) ao longo do tempo do Ensaio 1.2 ($T_0=33\text{ }^\circ\text{C}$ e $\Phi_{CO_2}=1,0\text{ vvm}$).

t (h)	$m_{ET,vinho}$	$m_{ET,col\ recheio\ (1)}$	$m_{ET,col\ recheio\ (2)}$	$m_{ET,col\ recheio\ (3)}$	$m_{ET,lav\ gas}$
0	7.630,42	0,00	0,00	0,00	16,57
2	7.119,94	13,35	4,38	3,94	373,00
4	6.550,91	20,01	9,10	7,45	755,78
6	6.178,34	22,81	11,21	8,81	1.135,47
8	5.707,23	24,82	12,57	9,83	1.257,92

Tabela 4.29. Valores de m_{ET} (g_{ET}) ao longo do tempo do Ensaio 2.1 ($T_0=65\text{ }^\circ\text{C}$ e $\Phi_{CO_2}=1,0\text{ vvm}$).

t (h)	$m_{ET,vinho}$	$m_{ET,col\ recheio\ (1)}$	$m_{ET,col\ recheio\ (2)}$	$m_{ET,col\ recheio\ (3)}$	$m_{ET,lav\ gas}$
0	7.158,20	0,00	0,00	0,00	28,40
2	3.477,56	33,85	45,50	35,46	2.336,61
4	1.847,64	44,08	56,02	47,67	2.681,34
6	1.046,65	50,19	60,63	53,31	2.663,98
8	839,34	51,70	63,02	54,76	2.581,78

Tabela 4.30. Valores de m_{ET} (g_{ET}) ao longo do tempo do Ensaio 2.2 ($T_0=65\text{ }^\circ\text{C}$ e $\Phi_{CO_2}=1,0\text{ vvm}$).

t (h)	$m_{ET,vinho}$	$m_{ET,col\ recheio\ (1)}$	$m_{ET,col\ recheio\ (2)}$	$m_{ET,col\ recheio\ (3)}$	$m_{ET,lav\ gas}$
0	8.095,14	0,00	0,00	0,00	35,51
2	4.191,96	57,22	50,63	44,62	2.744,24
4	2.282,18	70,11	72,64	62,68	3.219,61
6	1.259,64	79,68	81,08	69,72	3.172,10
8	864,11	84,82	83,11	72,43	2.597,85

Na Tabela 4.31 encontram-se os resultados da quantidade de massa de etanol total removida do tanque de vinho de levedurado ($m_{ET,vinho}$) e total recuperada na coluna de recheio ($m_{ET,col_recheio(1)}$, $m_{ET,col_recheio(2)}$ e $m_{ET,col_recheio(3)}$) e na coluna de lavagem do gás de arraste (m_{ET,lav_gas}), após 8 horas de *stripping*. Os valores foram determinados de acordo com as Equações 4.4, 4.5 e 4.6.

$$m_{ET,vinho} = m_{ET,vinho(0h)} - m_{ET,vinho(8h)} \quad (4.4)$$

$$m_{ET,col_recheio} = m_{ET,col_recheio(8h)} - m_{ET,col_recheio(0h)} \quad (4.5)$$

$$m_{ET,lav_gas} = m_{ET,lav_gas(8h)} - m_{ET,lav_gas(0h)} \quad (4.6)$$

Tabela 4.31. Quantidade de $m_{ET,vinho}$ (g_{ET}), $m_{ET,col_recheio}$ (g_{ET}) e m_{ET,lav_gas} (g_{ET}) após 8 h de *stripping*.

Ensaio	$m_{ET,vinho}$	$m_{ET,col_recheio}$ (1)	$m_{ET,col_recheio}$ (2)	$m_{ET,col_recheio}$ (3)	m_{ET,lav_gas}
1.1	1.948,04	20,73	9,48	8,11	1.261,94
1.2	1.923,19	24,82	12,57	9,83	1.241,35
2.1	6.318,86	51,70	63,02	54,76	2.553,38
2.2	7.231,03	84,82	83,11	72,43	2.562,34

Na Tabela 4.32 têm-se a eficiência do sistema de recuperação de etanol (Equação 3.58) e os valores da massa de etanol total removida ($m_{ET,removida}=m_{ET,vinho}$) e da massa de etanol total recuperada ($m_{ET,recuperada}=m_{ET,col_recheio}$ (1) + $m_{ET,col_recheio}$ (2) + $m_{ET,col_recheio}$ (3) + m_{ET,lav_gas}).

Tabela 4.32. Eficiência do sistema de recuperação de etanol (η) após 8 h de *stripping*.

Ensaio	T_0 (°C)	Φ_{CO_2} (vvm)	$m_{ET,removida}$ (g _{ET})	$m_{ET,recuperada}$ (g _{ET})	η (%)
1.1	33	1,0	1.948,04	1.300,26	66,75
1.2			1.923,19	1.288,57	67,00
2.1	65	1,0	6.318,86	2.722,86	43,09
2.2			7.231,03	2.802,69	38,76

Verifica-se, na Tabela 4.32, que o sistema de recuperação proposto apresentou eficiência de recuperação de etanol média de 66,88% e 40,93% para os experimentos a 33 °C e 65 °C, respectivamente.

Através da Tabela 4.31, observa-se que a quantidade total de massa de etanol recuperada na coluna de recheio ($m_{ET,col_recheio}$), em todos os ensaios, foi substancialmente menor do que a massa de etanol recuperada na coluna de lavagem do CO₂ (m_{ET,lav_gas}). Considerando a massa de etanol total recuperada ($m_{ET,recuperada}$), mostrada na Tabela 4.32, a recuperação média na coluna de lavagem foi de 96,7% e 92,6%, a 33 °C e 65 °C, respectivamente. A recuperação de etanol na coluna de recheio poderia ser maior se houvesse maior número de regiões de

recheio, porém, ainda assim, seria bem menor do que o recuperado na coluna de lavagem dos gases, uma vez que a maior parte do arraste de etanol ocorreu por equilíbrio termodinâmico. Através desses resultados é possível confirmar, mesmo em pequeno grau, a existência do arraste mecânico, pois houve separação das partículas líquidas de etanol arrastadas mecanicamente nas regiões com o recheio.

Observa-se, através das Tabelas 4.29 e 4.30, que os valores da massa de etanol recuperada na coluna de lavagem do CO_2 ($m_{\text{ET,lav_gas}}$), ao longo do tempo, para os ensaios a $65\text{ }^\circ\text{C}$, atingiram pontos de máximo na 4ª hora e, após, houve decréscimo, ou seja, parte do etanol que havia sido recuperado na coluna de lavagem foi perdido. Além disso, concomitantemente, têm-se as máximas concentrações de etanol na coluna de lavagem do CO_2 ($C_{\text{ET, lav_gas}}$), as quais estão indicadas nas Tabelas D.5 e D.7 do Anexo D. Pode-se supor, portanto, que a partir da 4ª hora, o dióxido de carbono, ao passar pela coluna de lavagem, arrastou parte do etanol que havia sido recuperado, ou seja, ocorreu *stripping* na coluna de lavagem. Isso pode ser explicado devido à elevada concentração de etanol na água da coluna de lavagem, fazendo com que ocorra transferência parcial do etanol para a corrente gasosa, o qual acaba sendo arrastado pela corrente do CO_2 . Esse fenômeno não foi observado nos ensaios a $33\text{ }^\circ\text{C}$, pois a concentração de etanol na água da coluna de lavagem foi menor, devido ao menor arraste de etanol nessa temperatura. Sendo assim, pode-se supor que uma melhor eficiência de recuperação de etanol na coluna de lavagem do gás de arraste, poderia ser obtida através do aumento do volume de água de lavagem na coluna para que a concentração de etanol fosse menor, evitando a transferência de massa de etanol para a corrente de arraste.

Na unidade industrial “A”, a vazão de água da coluna de lavagem do dióxido de carbono é controlada para que a concentração de etanol fique em torno de 2 e 4 °GL, ou seja, em torno de 15 e 30 g.L^{-1} . Na planta piloto, supondo que toda massa de etanol removida do vinho (Tabela 4.32) seja recuperada na coluna de lavagem do gás de arraste quando se utiliza uma concentração de etanol na água de lavagem de 30 g.L^{-1} , seria necessário um volume de água em torno de 65 e 225 L para os ensaios a 33 e 65 °C, respectivamente. Na indústria, a água de lavagem do dióxido de carbono é enviada, juntamente com o vinho delevedurado, para a coluna

de destilação, sendo que o volume da água de lavagem utilizado representa em torno de 2,5% do volume de vinho delevedurado.

Foi sugerido anteriormente, com base no Ensaio nº 11 da Tabela 4.7, o uso do *stripping* para substituir a primeira coluna de destilação, porém, antes de enviar as partículas de etanol e água arrastadas para a segunda coluna de destilação, é necessário recuperá-las da corrente de gás de arraste. Supondo que, com a operação de *stripping*, todo o etanol do vinho delevedurado seja arrastado e, após, recuperado na coluna de lavagem do CO₂, sendo a concentração de etanol na água de lavagem mantida em 30 g.L⁻¹, que é o valor utilizado no processo industrial, calcula-se um volume de água, utilizado na lavagem do dióxido de carbono, três vezes maior do que o volume de vinho delevedurado produzido e, além disso, com uma concentração de etanol menor. Portanto, ao invés do vinho delevedurado, um elevado volume de água de lavagem com menor concentração seria enviada para a etapa da destilação, não sendo possível eliminar a primeira coluna de destilação e, além disso, por ser um maior volume com menor concentração de etanol, geraria maiores gastos com vapor e maior volume de vinhaça. Pode-se concluir que o uso da operação de *stripping* com recuperação do etanol da corrente de CO₂ utilizando a coluna de lavagem dos gases não é viável para a substituição da primeira coluna da destilação. Outros métodos de recuperação do etanol da corrente de CO₂ estão em estudo, como, por exemplo, o trabalho de Cardoso *et al.* (2014) que estudaram a recuperação de etanol da corrente de gás de arraste através do uso de soluções aquosas de glicerol e glicóis.

Conforme já mencionado, o *stripping* poderia também ser utilizado durante a fermentação alcoólica, contribuindo para a redução da inibição pelo produto e temperatura do meio fermentativo. Com base nos Ensaios nº 1, 2, 8 e 9, da Tabela 4.7, os quais foram realizados a 33 °C, houve um arraste de 2,68 a 28,58% de etanol, dependendo da vazão empregada. Considerando a maior vazão de operação de dióxido de carbono (1,0 vvm), a qual ocasionou em um arraste de etanol de 28,58% e adotando-se uma concentração de etanol na água de lavagem, igual à utilizada no processo industrial, ou seja, em torno de 30 g.L⁻¹, calcula-se um volume de água de lavagem do CO₂, o qual representa em torno de 70% do volume de vinho delevedurado gerado. Esta água de lavagem do CO₂ seria enviada, juntamente com o vinho delevedurado, para a coluna de destilação. Comparado ao

processo industrial, em que o volume da água de lavagem utilizado representa em torno de 2,5% do volume de vinho delevedurado, na operação de *stripping* há um elevado aumento na quantidade de água de lavagem do CO₂ que é enviada para a destilaria. Porém, para estudar a viabilidade dessa operação é necessária uma análise conjunta com os ganhos na fermentação, devido à redução da inibição pelo produto e da redução da temperatura do meio fermentativo, sendo que a temperatura da fermentação é um fator bastante complicado de ser controlado pelas usinas, principalmente em dias com temperatura ambiente elevada. Além disso, há a possibilidade de se utilizar outro sistema de recuperação, como, por exemplo, o trabalho desenvolvido por Cardoso *et al.* (2014).

4.4. ETAPA 4

Nesta etapa foi avaliada a produção de etanol através da fermentação extrativa em batelada alimentada empregando dióxido de carbono como gás de arraste. Primeiramente foi realizada a fermentação convencional (sem arraste) em duplicata e, na sequência, foi realizada a fermentação extrativa, em duplicata, iniciando a etapa de extração de etanol a partir da 3^a hora de cultivo.

Nas Tabelas 4.33 e 4.34 têm-se a variação das concentrações de açúcares (C_S), de biomassa (C_X) e de etanol (C_P) ao longo das fermentações, convencional e extrativa, respectivamente.

Tabela 4.33. Variação de C_S (g.L⁻¹), C_X (g.L⁻¹) e C_P (g.L⁻¹) ao longo da fermentação convencional em batelada alimentada (duplicata).

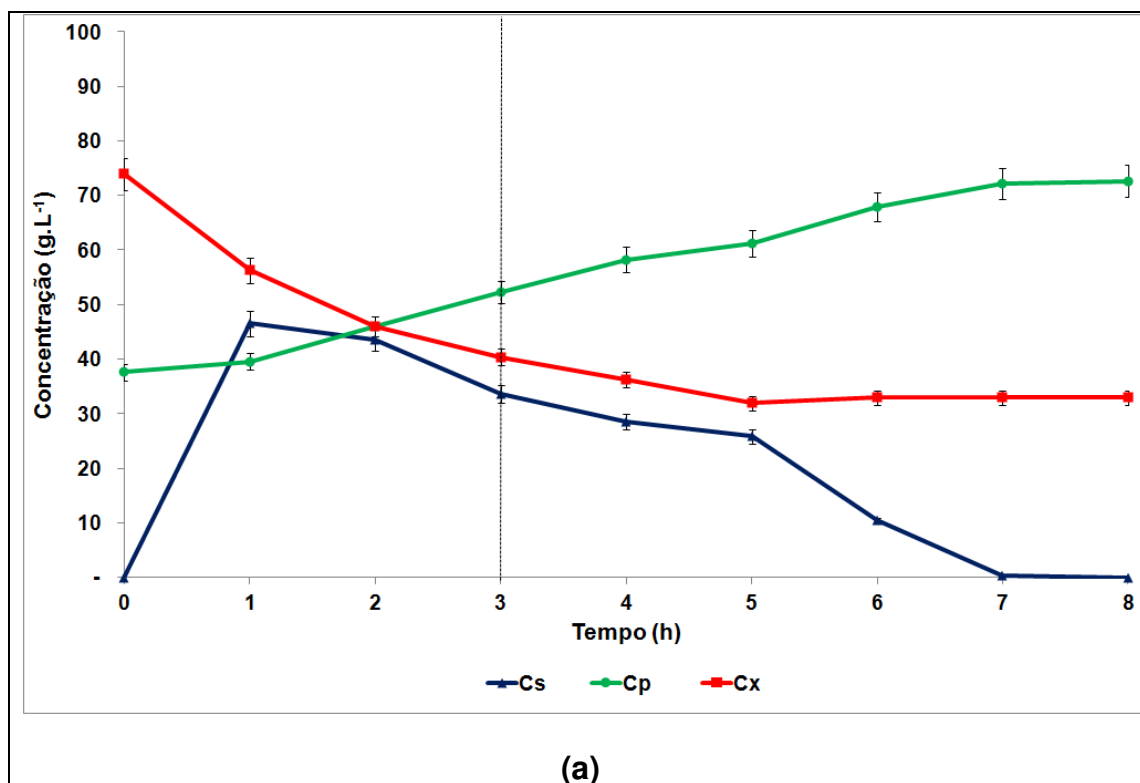
Tempo (h)	Convencional nº 1			Convencional nº 2		
	C_S	C_X	C_P	C_S	C_X	C_P
0	0,0	74,0	37,6	0,0	71,4	34,5
1	46,5	56,3	39,6	47,3	58,9	39,3
2	43,6	46,0	46,0	41,8	46,9	47,6
3	33,6	40,4	52,3	32,4	45,0	56,3
4	28,6	36,3	58,3	28,9	37,2	60,8
5	25,9	31,9	61,2	27,5	34,7	63,8
6	10,5	33,0	67,9	14,0	35,0	71,2
7	0,3	33,0	72,2	0,6	35,0	76,4
8	0,0	33,0	72,7	0,0	35,0	77,6

Tabela 4.34. Variação de C_S (g.L^{-1}), C_X (g.L^{-1}) e C_P (g.L^{-1}) ao longo da fermentação extrativa em batelada alimentada (duplicata).

Tempo (h)	Extrativa nº 1			Extrativa nº 2		
	C_S	C_X	C_P	C_S	C_X	C_P
0	0,0	63,0	30,1	0,0	70,6	32,2
1	51,7	41,3	34,7	48,8	48,4	37,1
2	49,6	36,1	41,7	50,4	41,5	42,4
3	42,9	35,8	47,7	41,2	36,7	48,9
4	34,7	35,3	52,7	31,1	35,3	53,1
5	23,2	34,7	56,7	21,0	34,7	57,6
6	6,9	35,0	61,2	6,0	34,0	62,3
7	0,3	35,0	65,9	0,2	34,0	63,4
8	0,0	35,0	63,8	0,0	34,0	62,2

Nas Figuras 4.14 e 4.15 estão representados os gráficos da variação da concentração de açúcares (C_S), de biomassa (C_X) e de etanol (C_P) ao longo das fermentações, convencional e extrativa, respectivamente.

Figura 4.14. Variação de C_S (g.L^{-1}), C_X (g.L^{-1}) e C_P (g.L^{-1}) ao longo da fermentação convencional em batelada alimentada, sendo (a) Convencional nº 1 e (b) Convencional nº 2.



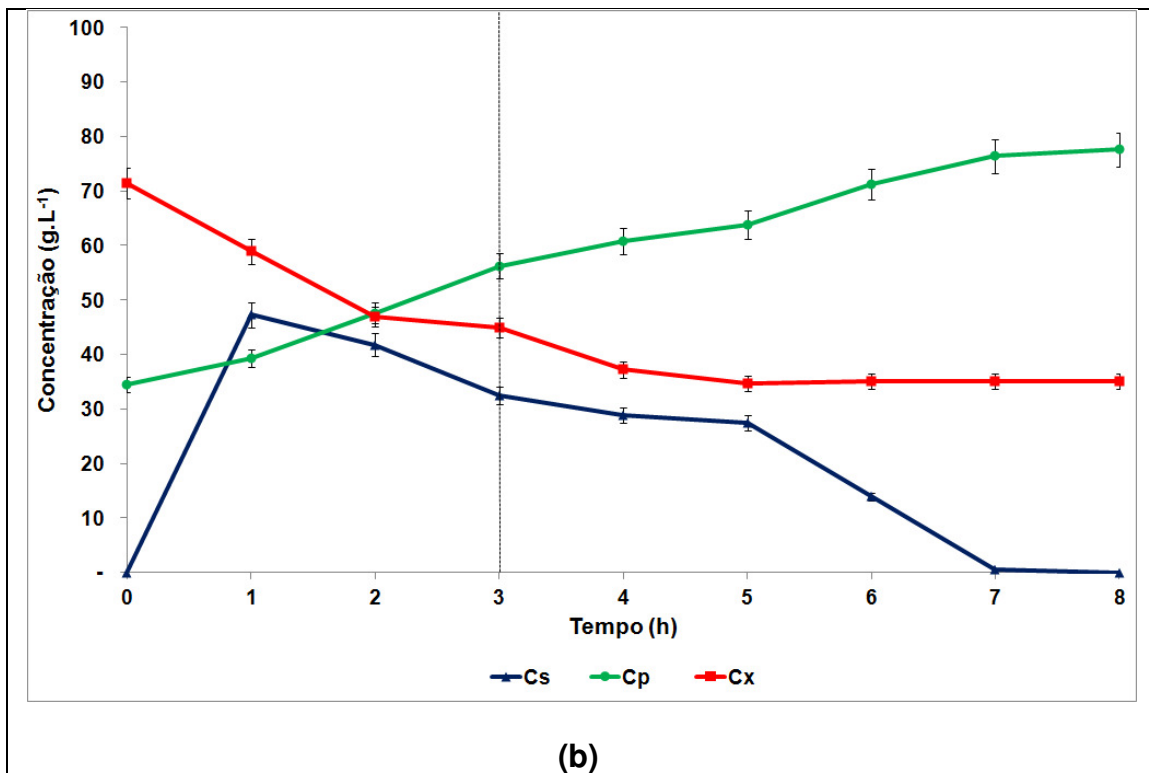
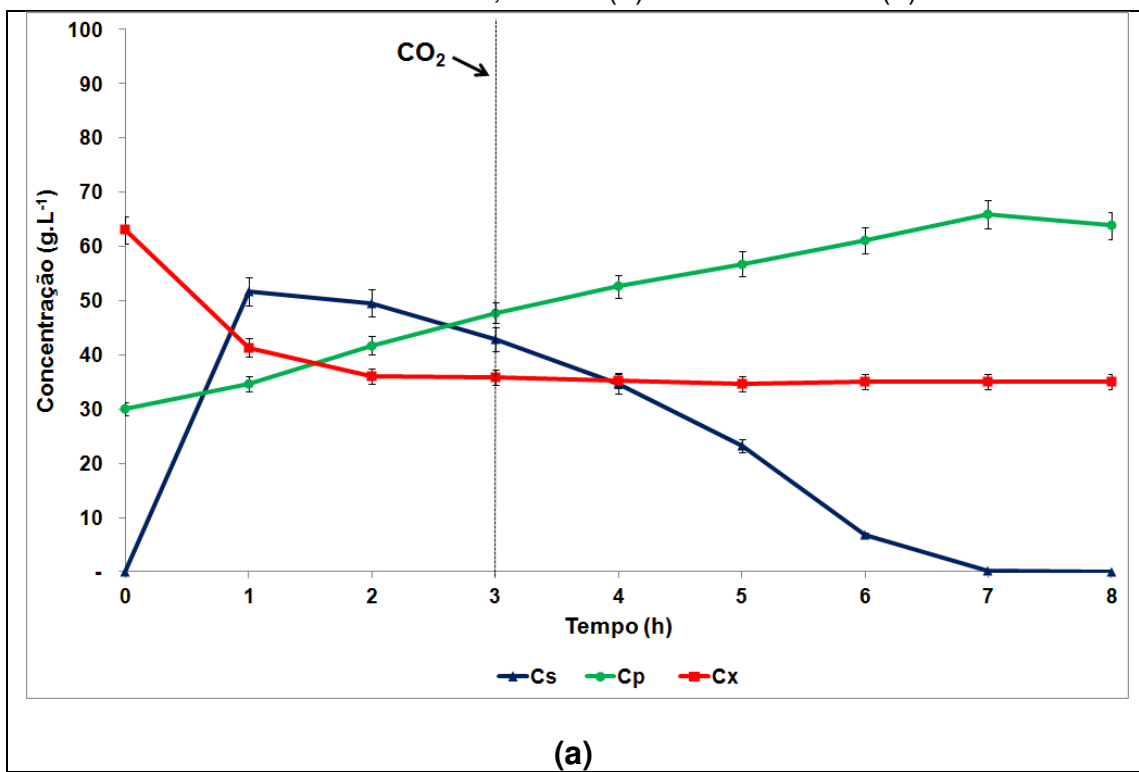
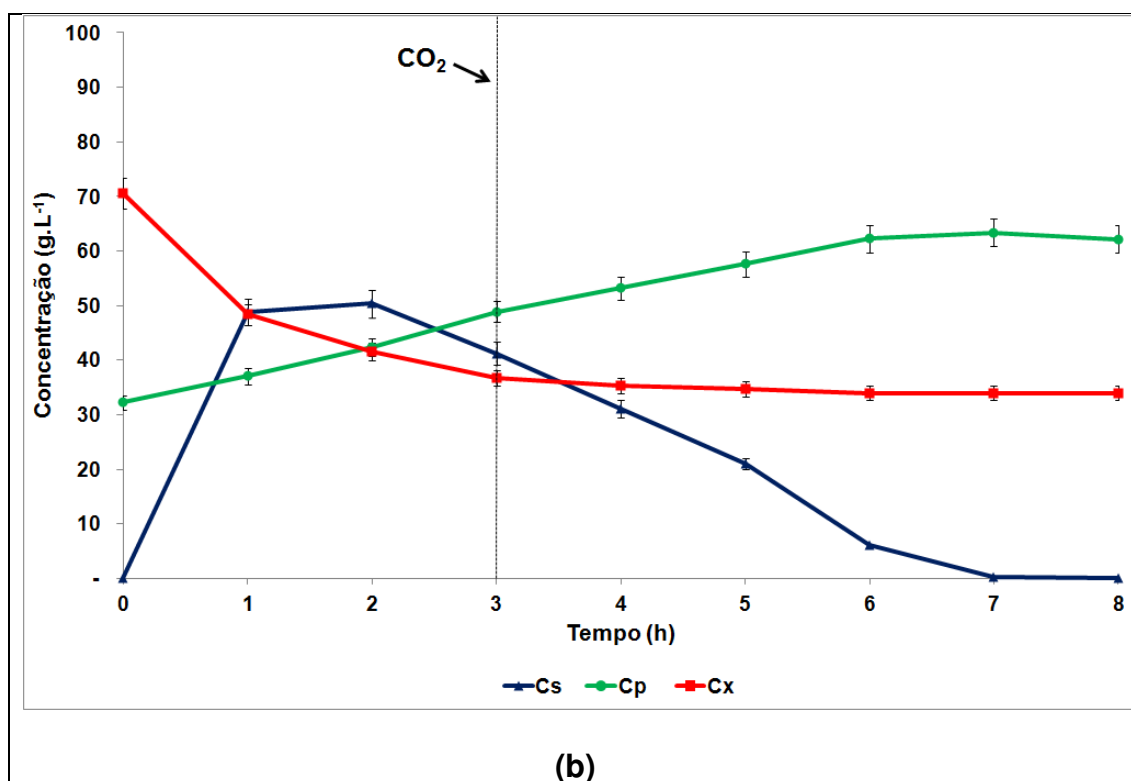


Figura 4.15. Variação de C_S (g.L⁻¹), C_X (g.L⁻¹) e C_P (g.L⁻¹) ao longo da fermentação extrativa em batelada alimentada, sendo (a) Extrativa n^o 1 e (b) Extrativa n^o 2.





Nas Figuras 4.14 e 4.15, nota-se que a concentração de substrato foi próxima de zero a partir da 7^a hora em ambas as fermentações, convencional e extrativa. Analisando-se os gráficos a partir da 3^a hora, instante em que foi adicionada a corrente de CO₂, é possível verificar que a queda da concentração de substrato do meio fermentativo foi mais acentuada na fermentação extrativa. Para comprovar essa observação, foi calculada a velocidade instantânea de consumo de substrato (r_s), em cada ensaio, nos intervalos de 3 a 6 horas, utilizando a Equação 4.7.

$$r_s = \frac{F}{V} \times C_{se} - \frac{dC_s}{dt} \quad (4.7)$$

onde r_s é a velocidade instantânea de consumo de substrato ($g_s \cdot L^{-1} \cdot h^{-1}$), F é a vazão de alimentação do substrato ($L \cdot h^{-1}$), V é o volume do fermentado (L), C_{se} é a concentração de substrato na alimentação ($g_s \cdot L^{-1}$), C_s é a concentração de substrato no meio fermentativo ($g_s \cdot L^{-1}$) e t é o tempo (h).

Para o cálculo do termo dC_s/dt da Equação 4.7, utilizou-se uma equação polinomial de 5^a ordem para relacionar a concentração de substrato (C_s) em função do tempo ($C_s=f(t)$), sendo que todas as equações apresentaram R^2 acima

de 0,99. Os valores das velocidades instantâneas de consumo de substrato encontram-se na Tabela 4.35.

Tabela 4.35. Valores de r_s ($g_s.L^{-1}.h^{-1}$)

t (h)	Convencional nº 1	Convencional nº 2	Extrativa nº 1	Extrativa nº 2
3	41,47	40,29	41,49	44,22
4	34,04	31,67	40,88	41,08
5	33,51	32,07	39,61	37,82
6	13,88	14,68	12,25	10,73

Pode-se afirmar, com base nos dados apresentados na Tabela 4.35, que houve um aumento da velocidade de consumo de substrato (r_s) na fermentação extrativa, principalmente nos intervalos de 3 a 5 h, provocada pela retirada de etanol do meio, o que reduziu a inibição da levedura pelo produto, porém, o aumento da r_s não foi suficiente para diminuir o tempo de fermentação, pois ambas apresentaram concentração de substrato próxima de zero na 7ª hora. Sonogo *et al.* (2014) simularam uma fermentação extrativa, com início do arraste na 3ª hora, considerando uma vazão específica de dióxido de carbono de 2 vvm, ou seja, duas vezes maior do que a utilizada neste trabalho, concluindo que houve redução no tempo total da fermentação em 1 h.

Nas fermentações convencional e extrativa, houve a remoção de uma parcela do etanol pela corrente de dióxido de carbono, porém, na convencional o arraste foi menor, pois ocorre somente pela remoção através do dióxido de carbono gerado pela própria fermentação e, no caso da extrativa, além do CO_2 gerado pela fermentação, foi injetada, na 3ª hora, uma corrente de CO_2 . Após, a corrente de dióxido de carbono foi enviada para a unidade de recuperação do etanol. Na Tabela 4.36 tem-se a massa de etanol recuperada nas colunas de recheio e de lavagem de CO_2 ($m_{ET,recuperada}$) e a massa de etanol contida no meio fermentativo ($m_{ET,ferm}$), após 8 h de ensaio. Foi determinada, também, a relação, em porcentagem, entre a $m_{ET,recuperada}$ e a $m_{ET,ferm}$.

Tabela 4.36. Relação entre a $m_{ET,recuperada}$ e a $m_{ET,ferm}$ (%).

	$m_{ET,ferm}$	$m_{ET,recuperada}$	%
Convencional nº 1	6.903	21,30	0,31
Convencional nº 2	7.376	18,94	0,26
Extrativa nº 1	6.064	429,64	7,09
Extrativa nº 2	5.907	423,00	7,16

Não é possível afirmar se todo etanol arrastado pela corrente de CO₂ foi recuperado no sistema de recuperação empregado, porém, através dos resultados da Tabela 4.36, pode-se concluir que é possível promover a remoção de etanol empregando-se a operação de *stripping*, reduzindo, portanto, o efeito inibidor do etanol sobre a levedura e aumentando a velocidade de consumo do substrato.

4.4.1. CALOR REMOVIDO PELA ÁGUA DE RESFRIAMENTO (\dot{Q}_{AG})

Nas Tabelas 4.37, 4.38 e 4.39 estão apresentados os tempos (t) em que foi necessário o uso da água de resfriamento e os valores das vazões volumétricas (\dot{V}_{AG}), temperatura de entrada ($T_{AG,e}$) e saída ($T_{AG,s}$) da água, respectivamente, durante as fermentações convencionais e extrativas.

Tabela 4.37. Valores de \dot{V}_{AG} (L.h⁻¹) nas fermentações convencionais e extrativas.

t (h)	Convencional nº 1	Convencional nº 2	Extrativa nº 1	Extrativa nº 2
3,0	36,0	36,0	-	-
3,5	36,0	36,0	-	-
4,0	36,0	36,0	33,0	-
4,5	36,0	36,0	30,0	27,0
5,0	36,0	36,0	21,0	24,0
5,5	36,0	36,0	18,0	18,0
6,0	36,0	36,0	18,0	24,0
6,5	-	36,0	-	-

Tabela 4.38. Valores de $T_{AG,e}$ (°C) nas fermentações convencionais e extrativas.

t (h)	Convencional nº 1	Convencional nº 2	Extrativa nº 1	Extrativa nº 2
3,0	27,1	26,3	-	-
3,5	27,5	26,9	-	-
4,0	28,0	27,2	27,1	-
4,5	28,2	27,3	27,3	27,7
5,0	28,5	27,5	27,4	27,5
5,5	28,7	27,3	27,6	28,2
6,0	28,6	27,2	27,7	28,5
6,5	-	27,4	-	-

Tabela 4.39. Valores de $T_{AG,s}$ ($^{\circ}\text{C}$) nas fermentações convencionais e extrativas.

t (h)	Convencional		Extrativa	
	nº 1	nº 2	nº 1	nº 2
3,0	31,7	31,9	-	-
3,5	31,9	31,9	-	-
4,0	32,1	32,1	32,3	-
4,5	32,4	32,6	32,0	31,0
5,0	32,7	32,5	31,3	32,3
5,5	33,0	32,6	31,7	32,1
6,0	33,1	32,7	31,8	32,5
6,5	-	32,7	-	-

Na Tabela 4.40 têm-se os valores do calor removido por unidade de tempo (\dot{Q}_{AG}) nas fermentações convencionais e extrativas. O cálculo está demonstrado na Equação 3.59 e foi utilizada a média dos valores experimentais da vazão volumétrica (Tabela 4.37) e das temperaturas de entrada (Tabela 4.38) e saída (Tabela 4.39) da água de resfriamento.

Tabela 4.40. Valores de \dot{Q}_{AG} ($\text{J}\cdot\text{h}^{-1}$) nas fermentações convencionais e extrativas.

Fermentação	V_{AG} ($\text{L}\cdot\text{h}^{-1}$)	$T_{AG,e}$ ($^{\circ}\text{C}$)	$T_{AG,s}$ ($^{\circ}\text{C}$)	\dot{Q}_{AG} ($\text{J}\cdot\text{h}^{-1}$)
Convencional nº 1	36,0	28,1	32,4	651.893
Convencional nº 2	36,0	27,1	32,4	788.780
Extrativa nº 1	24,0	27,4	31,8	441.767
Extrativa nº 2	23,3	28,0	32,2	413.372

Observando-se os dados da Tabela 4.40 é possível constatar que os valores do calor removido por unidade de tempo (\dot{Q}_{AG}) para manter a temperatura das fermentações controladas em torno de 33°C foram menores, em torno de 41%, nas fermentações extrativas em relação às convencionais, o que pode ser atribuído à passagem da corrente de dióxido de carbono, gerando a transferência de parte do etanol e da água da fase líquida para a fase gasosa, com retirada de calor do meio reacional. Além disso, pode-se verificar que os valores das vazões volumétricas foram menores, em torno de 34%, nas fermentações extrativas em relação às convencionais.

O decréscimo da temperatura da água nas torres de resfriamento ocorre através do processo de evaporação da água, pois a mudança da fase líquida para vapor retira calor do meio e, com isso há a necessidade de reposição da água

evaporada constantemente. Durante a evaporação, o vapor de água não arrasta consigo os sais existentes na água, tornando-a mais concentrada, sendo, portanto, necessário realizar descargas para o controle da concentração de sais. As descargas dependem do ciclo de operação adotado, também conhecido como ciclo de concentração, que é a relação entre o sal contido na água do reservatório da torre de resfriamento e o sal que entra com a água de reposição, geralmente mantida entre 4 e 8. O aumento do ciclo de concentração reduz o consumo de água, porém aumenta o risco de formação de incrustações e de crescimento microbiano. A água de resfriamento necessita de tratamento para minimizar os efeitos das incrustações e corrosões, dos depósitos e bio-depósitos, gerando maior segurança e eficiência ao processo. A dosagem de produtos químicos (anti-incrustantes e inibidores de corrosão) é feita em relação à vazão de descarga. Nas torres de resfriamento a evaporação depende diretamente da vazão de recirculação e, portanto, se houver uma diminuição da vazão da água de resfriamento (vazão de recirculação) nos trocadores de calor, conforme foi mostrado nos ensaios da fermentação extrativa, quando comparado com a convencional, tem-se uma menor evaporação que, por sua vez, gera uma menor descarga de água e menores gastos com insumos. De acordo com os resultados, houve uma redução na vazão de recirculação de água na fermentação extrativa da ordem de 34%, o que indica uma potencial economia de 34% em anti-incrustantes e inibidores de corrosão. Supondo que o projeto industrial não seja alterado, o volume total de água do sistema será o mesmo e, como o controle microbiano depende do volume de água total, a diminuição da vazão de recirculação não geraria economia de bactericida. Além disso, a menor vazão de recirculação gera economia de energia no bombeamento da água.

Neste contexto a operação de *stripping* é uma alternativa promissora para superar a limitação da fermentação alcoólica, devido à toxicidade do etanol para as leveduras durante o processo fermentativo e, também, para a redução da temperatura do meio durante a operação de *stripping*, sendo de grande interesse para as usinas.

5. CONCLUSÕES

O Fator de Arraste (F_A) foi fortemente influenciado pela temperatura inicial do vinho (T_0), tendo um efeito positivo, pois se eleva a pressão de saturação da fase líquida e reduz a tensão superficial. Além disso, para a faixa de vazão específica de dióxido de carbono (Φ_{CO_2}) de 0,1 a 1,0 vvm, observou-se que a Φ_{CO_2} também influencia positivamente no F_A , devido a maior agitação e aeração do meio, o que provoca aumento da transferência de massa entre as fases e da área de contato entre as bolhas e o vinho. Portanto, o aumento de ambas as variáveis independentes, T_0 e Φ_{CO_2} , contribuíram para o aumento do arraste do etanol do vinho delevedurado. Com base nos resultados de F_A obtidos foi possível concluir que a operação de *stripping* é uma técnica promissora para ser utilizada tanto no controle da concentração de etanol, reduzindo a inibição pelo produto, como após a fermentação para a extração do etanol do vinho delevedurado, sendo uma alternativa à destilação, reduzindo o consumo de vapor da planta.

O Fator de Redução de Temperatura (F_T) foi fortemente influenciado pela temperatura inicial do vinho (T_0), tendo um efeito positivo, pois ocorre maior vaporização em maiores temperaturas, retirando maior quantidade de energia do sistema. A vazão específica de CO_2 (Φ_{CO_2}) influenciou positivamente no F_T , porém, apenas para as faixas menores de vazões específicas (0,1 a 0,3 vvm). Supõe-se que, para faixas maiores de Φ_{CO_2} (0,5 a 1,0 vvm), houve menor tempo de residência das bolhas no vinho e, com isso, o equilíbrio não foi atingido, acarretando em uma menor retirada de energia do sistema. Este resultado é interessante, pois se o *stripping* fosse utilizado apenas para auxiliar no controle da temperatura das dornas, o ideal seria utilizar a menor Φ_{CO_2} , de forma a garantir o equilíbrio líquido-vapor, para que o etanol seja arrastado principalmente pela vaporização, já que a sublação não interfere na temperatura do meio.

O Fator de Concentração (F_C) foi influenciado negativamente pela temperatura inicial do vinho (T_0), pois ocorre o arraste de uma maior quantidade de água juntamente com o etanol.

A simulação do modelo proposto mostrou-se válida para a faixa de menores vazões específicas de CO_2 (0,1 a 0,3 vvm), com erro inferior a 10%, podendo-se concluir que o sistema atingiu o equilíbrio e o efeito da sublação foi

desprezível. Porém, para as maiores vazões específicas de gás de arraste (0,5 a 1,0 vvm), os desvios foram maiores, com erro inferior a 20%, concluindo-se que o modelo não foi adequado, ou seja, o sistema não atingiu o equilíbrio e que o efeito da sublação foi significativo.

O sistema de recuperação de etanol da corrente de gás de arraste proposto apresentou eficiência de recuperação de etanol média de 66,88% e 40,93% para os ensaios a 33 °C e 65 °C, respectivamente, apresentando, portanto, um baixo desempenho. Porém, outros métodos de recuperação do etanol da corrente de CO₂ estão em estudo, como, por exemplo, a recuperação de etanol da corrente de gás de arraste através do uso de soluções aquosas contendo glicerol.

Os resultados da fermentação extrativa mostraram que houve a remoção de etanol do meio fermentativo através da passagem do dióxido de carbono, reduzindo o efeito inibidor do etanol sobre a levedura e aumentando a velocidade de consumo de substrato. O CO₂ ao passar pelo meio fermentativo, com uma vazão específica de 1,0 vvm, foi responsável pela redução da temperatura do meio em 41%. Além disso, houve o decréscimo dos valores das vazões volumétricas da água de resfriamento, em torno de 34%, nas fermentações extrativas quando comparadas com as convencionais, indicando uma potencial economia de 34% em insumos nas torres de resfriamento e, também, economia de energia no bombeamento desta água.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Determinar as condições operacionais para que o Fator de Arraste seja próximo de 100% e o Fator de Concentração maior ou igual a 5 e, com isso, encontrar as condições operacionais ótimas para a substituição da primeira coluna da destilação pelo processo de *stripping*.

Estudar outros sistemas de recuperação de etanol da corrente de dióxido de carbono.

Propor um equacionamento com base nos dados experimentais das fermentações convencionais e extrativas, para poder simular diferentes condições de operação e, com isso, estimar a máxima produtividade em etanol.

Realizar análise econômica para determinar a viabilidade da fermentação extrativa e também do uso do processo de *stripping*, após a fermentação para a remoção do etanol do vinho de levedurado para a substituição da primeira coluna da destilação.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AIBA, S.; SHODA, M.; NAGATANI, M. Kinetics of product inhibition in alcohol fermentation. *Biotechnology and Bioengineering*, v.10, p. 845-864, 1989.

ALVES, J. G. L. F. Estudo da influência da temperatura na cinética de crescimento anaeróbico de *Saccharomyces cerevisiae*. 69 p. Dissertação, UNICAMP, Campinas, 1996.

AMBIENTAL MS. Como funcionam os créditos de carbono, 2009. Disponível em: http://www.ambientalms.com.br/noticias_mostra.php?idnt=147. Acesso em: set. 2013.

AMORIM, H. V.; LOPES, M. L.; OLIVEIRA, J. V. C.; BUCKERIDGE, M. S.; GOLDMAN, G. H. Scientific challenges of bioethanol production in Brazil. *Applied Microbiology and Biotechnology*, v. 91, p. 1267-1275, 2011.

AMORIM, H. V. Fermentação alcoólica: ciência e tecnologia - Fermentec, Piracicaba, SP, 2005, 448 p.

AMORIM, H. V.; BASSO, L. C.; ALVES, D. M. G. Processos de produção de álcool. Controle e monitoramento. Fermentec/ FEALQ/ ESALQ-USP, 1996, 103 p. Apostila.

ANDRIETTA, M. G. S., STECKELBERG, C., ANDRIETTA, S. R. Bioetanol – Brasil, 30 anos na vanguarda. *MultiCiência*, p. 1-16, 2006. Disponível em: http://www.multiciencia.unicamp.br/artigos_07/a_02_7.pdf. Acesso em: 27 set. 2013.

ATALA, D. I. P. Montagem, instrumentação, controle e desenvolvimento experimental de um processo fermentativo extrativo de produção de etanol. 152 p. Tese, UNICAMP, Campinas, 2004.

BAILEY, J. E., OLLIS, D. F. *Biochemical Engineering Fundamentals*. 2. ed. New York: McGraw Hill, 1986, 391p.

BASTOS, R. G. *Tecnologia das Fermentações: Fundamentos de Bioprocessos*. EdUFSCar, 2010, 162 p.

BATISTA, F. R. M. Estudo do processo de destilação alcoólica contínua: simulação de plantas industriais de produção de álcool hidratado, álcool neutro e cachaça. Dissertação, UNICAMP, Campinas, 2008.

BIDARD, F.; BONY, M.; BLONDIN, B.; DEQUIN, S.; BARRE, P. (1995). The *Saccharomyces cerevisiae* FLO1 flocculation gene encodes a cell surface protein. *Yeast*, v. 11, p. 809-822, 1995.

BORGES, M. T. M. R. Química Tecnológica Geral. Tecnologia Sucoalcooleira. Coleção UAB-UFSCar, São Carlos, 2009.

BOYNE, J. A.; WILLIAMSON, A. G. Enthalpies of mixing of ethanol and water at 25° C. *Journal of Chemical and Engineering Data*, p. 318, 1967.

BRASIL. Resolução ANP n. 36, de 06/12/2005. Brasília. Publicado no Diário Oficial da União em 07/12/2005. Disponível em: http://nxt.anp.gov.br/NXT/gateway.dll/leg/resolucoes_anp/2005/dezembro/ranp%2036%20-%202005.xml. Acesso em: jul. 2013.

BRITO, R. P. Processo de destilação extrativa: modelagem dinâmica, simulação e avaliação de nova configuração. 213 p. Tese, UNICAMP, Campinas, 1997.

BRUNETTI, M. L.; DAGHETTA, A.; ZANDERIGHI, A. Tecnologie di Estrazione com Fluidi Supercritici. *Industrie Alimentari*, p. 593-603, 1985.

BUDAVARI, S.; O'NEIL, M. J.; SMITH A.; HECKELMAN, P. E. The Merck Index: an encyclopedia of chemicals, drugs and biological, 11 ed. Rahway, New Jersey, 1313 p., 1989.

CAMARGO, A. A. Instituto de pesquisas tecnológicas. Coord. Conservação de Energia na Indústria do Açúcar e do Álcool. São Paulo, IPT Publicação, 796 p., 1990.

CAMPESI, A. Avaliação da velocidade de cisalhamento média em biorreator convencional tipo tanque agitado e aerado. 104 p. Dissertação, UFSCar, São Carlos, 2007.

CAMPINAS, R. A. Vinhaça fornece potássio e provoca dor de cabeça, 2008. ProCana Brasil. Disponível em: <http://www.jornalcana.com.br/noticia/Jornal->

Cana/15313+Vinhaca-fornece-potassio-e-provoca-dor-de-cabeca. Acesso em: 26 set. 2013.

CARDOSO, V. M. I.; BERNARDO, A. L.; GIULIETTI, M. L. Absortion of ethanol vapor from carbon dioxide using glycerol aqueous solutions in a vigreux column. In: 2nd Brazilian bioenergy science and technology conference (BBEST). Campos do Jordão, 2014.

CHERUBIN, N. Novas tecnologias em fermentação: garantia de eficiência e ganhos na produção de etanol. Revista Idea News, v.122, p. 30-34, 2010.

COPERSUCAR, Centro de Tecnologia, Divisão industrial n. 20, 1999.

COPERSUCAR, Centro de Tecnologia, Divisão industrial n.1, 1987.

COSTA, S.J.; CARVALHO, J.M. Configurações de transação para o álcool na região Centro-Norte. Revista de política agrícola, Brasília, DF, Ano XVIII, n. 4, p. 100-112, 2009.

CRÉDITO de carbono: um grande aliado industrial. Caderno nacional, n. 100, p. 116-129, 2008.

DALMOLIN, E.; SKOVROINSKI, A.; BIASI, M. L.; CORAZZA, C.; DARIVA, J.; OLIVEIRA, V. Solubility of carbon dioxide in binary and ternary mistures with ethanol and water. Fluid Phase Equilibria, v. 245, p. 193-200, 2006.

DARÉ, R. M. Avaliação de coeficientes de rendimento e modelagem do processo fermentativo de produção de etanol. 67 p. Dissertação, UFSCar, São Carlos, 2008.

DIAS, M. O. S. Simulação do processo de produção de etanol a partir de açúcar e do bagaço visando a integração do processo de maximização da produção de energia e excedentes do bagaço. 282 p. Dissertação, UNICAMP, Campinas, 2008.

ESPERANÇA, M. N.; CRUZ, A. J. G.; MOURA, L. F.; SILVA, C. R.; BADINO, A. C. Avaliação das influências de variáveis de operação no arraste de etanol por CO₂. In: XIX Congresso Brasileiro de Engenharia Química, Búzios, 2012.

ETANOL, uma atitude inteligente. Disponível em: <http://www.etanolverde.com.br/index.php>. Acesso em 20 fev. 2014.

FERREIRA, J. P. M. Tensão superficial – sua natureza e efeitos. Disponível em: www.spq.pt/boletim/docs/BoletimSPQ_093_043_09.pdf. Acesso em: 22 out. 2013.

FLEX-FUEL Vehicles Run on a Green Future. Ethanol Summit 2013, Washington Post, 7 jun., 1 p, 2013.

GIORDANO, R. C. Termodinâmica do equilíbrio aplicada à destilação etanol-água. 233 p. Dissertação, UNICAMP, Campinas, 1985.

GOMEZ, P. A. A. Simulação de diferentes alternativas de arranjo de uma unidade de fermentação piloto móvel para a produção de etanol. 96 p. Dissertação, UNICAMP, Campinas, 2011.

HUANG, H.; RAMASWANY, S.; TSCHIRNER, U. W.; RAMARAO, B. V. A review of separation technologies in current and future biorefineries. *Separation and Purification Technology*, v. 62(1), p. 1-21, 2008.

IOST C. A. R.; RAETANO, C. G. Tensão superficial dinâmica e ângulo de contato de soluções aquosas com surfactantes em superfícies artificiais e naturais. *Eng Agríc, Jaboticabal*, v. 30, n.4, p. 670-680, 2010.

ITO, V. M. Otimização de colunas de destilação complexas. 158 p. Dissertação, UNICAMP, Campinas, 2002.

KRISHNA, R.; VAN BATEN, J. M. Mass transfer in bubbles columns. *Catalysis Today*, v. 79-80, p. 63-75, 2003.

LEWIS, W. K.; WHITMAN, W. G. Principles of gas absorption. *Industrial and Engineering Chemistry*, v.16, n.12, p. 825-833, 1924.

LOPES, C. H.; BORGES, M. T. M. R. Controle na fabricação de álcool. São Carlos, SP, Ed. UFSCar, 95 p., 2009.

LOPES, J. J. C.; PARAZZI, C. Fermentação alcoólica. Araras, SP, UFSCar / DTAISER, 26 p., 2007.

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

MACEDO, R. S. Fatores importantes na seleção de equipamentos. Revista Opiniões, 2005. Disponível em: <http://www.revistaopinioes.com.br/aa/materia.php?id=300>. Acesso em 18 set 2013.

MEIRELLES, A. J. A. Expansão da produção de bioetanol e melhoria tecnológica da destilação alcoólica. Workshop do Projeto Diretrizes de Políticas Públicas para a Agroindústria Canavieira do Estado de São Paulo: Produção de Etanol, EEL/USP, Lorena, 2006.

MORAES, T. N. Avaliação da transferência de metano no sentido gás-líquido a partir do biogás produzido em reator UASB. 77 p. Trabalho de Conclusão de Curso, Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, 2012.

MOURA, L. F. Excel para engenharia – Formas simples para resolver problemas complexos. Edufscar, São Carlos, 151 p., 2007.

NASCIMENTO, D. [200-]. Novas regras para a vinhaça. Tecnologia agrícola, [200-]

NETO, A. E.; NAKAHODO, T. Caracterização Físico-química da vinhaça – projeto nº 9500278. Relatório Técnico da Seção de Tecnologia da Tratamento de Águas do Centro de Tecnologia Copersucar, Piracicaba, 26 p., 1995.

NIST Chemistry Webbook. 2011. Disponível em : <http://webbook.nist.gov/chemistry/>. Acesso em: 21 set. 2014.

PERRY, R. H.; GREEN, D. W.; MALONEY, J. O. Perry's chemical engineers' handbook, 7. ed, Ney York: McGraw Hill, 1997.

REVISTA ALCOOLBRAS. Busca pela vanguarda. 2006. Disponível em: http://www.revistaalcoholbras.com.br/edicoes/ed_101/ed_101.html. Acesso em: 13 jul. 2014.

RODRIGUES, M. I.; IEMMA, A. F. Planejamento de experimentos e otimização de processos: uma sequencia de planejamentos. Ed. Casa do Pão, p. 95 – 119, 2005.

ROMANHOLI, T. M. Avaliação da pressurização autógena de CO₂ em fermentadores e simulação do arraste de etanol em dornas de operação contínua. 51 p. Trabalho de Conclusão de Curso, UFSCar, São Carlos, 2010.

SALVAGNINI, W. Não tenha medo do coeficiente de atividade. Disponível em: <http://collatio.tripod.com/regeq/regeq1wi.htm>. Acesso em: 11 nov. 2013.

SANTANA, E. M. Transferência de calor e massa em processos de borbulhamento. 239 p. Tese, UNICAMP, Campinas, 1994.

SATO, P. Como funcionam os créditos de carbono? Revista Escola, 2009. Disponível em: <http://revistaescola.abril.com.br/ciencias/fundamentos/como-funcionam-creditos-carbono-471948.shtml>. Acesso em: 30 set. 2013.

SCHUGERL, K. Integrated processing of biotechnology products. *Biotechnology Advances*, v, 18, p. 581-599, 2000.

SEED. Energia e mudanças do clima global – Gases do efeito estufa. Disponível em: <http://www.planetseed.com/relatedarticle/greenhouse-gases>. Acesso em: 26 jul. 2014.

SHULLER, M.L.; KARGI, F. *Bioprocess Engineering Basic Concepts*, 2 ed., Prentice-Hall, p. 515 – 518, 2002.

SILVA, P. H. O. Estudo da recuperação de etanol numa solução hidroalcoólica mediante passagem de dióxido de carbono e ar como gases de arraste. 47 p. Trabalho de Conclusão de Curso, UFSCar, São Carlos, 2007.

SILVA, A. J. N.; CABEDA, M. S. V. Soil compaction and compressibility parameters in relation to management systems an water content. *Rev. Bras. Ciência do Solo*, n. 30., 2006.

SILVA, J. H.; PATRÍCIO, A. A. R.; BARROS NETO, E. L.; DANTAS NETO, A. A.; DANTAS, T. N. C.; LIMA, L. M. O. Avaliação da influência do diâmetro das bolhas de ar em uma coluna de flotação utilizada para o tratamento de águas oleosas. In: VI Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica, UNICAMP/FEQ, 2005.

SILVA, F. H.; JESUS, C. D.; CRUZ, A. J. G.; BADINO, A. C. AnaBio 2.0: um programa para estimativa de parâmetros cinéticos e análise de biorreatores. *Anais do XV Simpósio Nacional de Bioprocessos*, Recife, v.T364, p. 1-7, 2005.

SMITH, J. M.; VAN NESS, H. C.; ABBOTT, M. M. *Introdução à termodinâmica da engenharia química*. Rio de Janeiro: LTC, 7ª edição, 626 p., 2011.

SONEGO, J. L. S.; LEMOS, D. A.; RODRIGUEZ, G. Y.; CRUZ, A. J. G.; BADINO, A. C. Extractive batch fermentation with CO₂ stripping for ethanol production in a bubble column bioreactor: experimental and modeling. *Energy&Fuels* (in press, doi: 10.1021/ef5018797), 2014.

STECKELBERG, C. Caracterização de leveduras de processos de fermentação alcoólica utilizando atributos de composição celular e características cinéticas. 202 p. Tese, UNICAMP, Campinas, 2001.

STUPIELLO, M. G. Avaliação de metodologia para estudo da ação de alguns antimicrobianos frente a bactérias Gram(+) isoladas da fermentação alcoólica. Dissertação, ESALQ/USP, Piracicaba, 1993.

TAYLOR, F.; KURANTZ, M. J.; GOLDBERG, N.; CRAIG JR, J. C. Effects of ethanol concentration and stripping temperature on continuous fermentation rate. *Appl Microbiol Biotechnol*, v. 48, p. 311-316, 1997.

UNICA (2012). Campanha publicitária “Etanol, o combustível completão” alavanca consumo de etanol em São Paulo. Disponível em: <http://www.unica.com.br/noticia/1863142892039218077/campanha-publicitaria-por-centoE2-por-cento80-por-cento9Cetanol-por-cento2C-o-combustivel>. Acesso em: 02 abr. 2014.

VAZQUEZ, G.; ALVAREZ, E.; NAVAZA, J. M. Surface tension of alcohol + water from 20 to 50^o C. *J. Chem. Eng.*, v. 40, p. 611-614, 1995.

VINHAÇA. Termo de referência para o workshop tecnológico. 2007. Disponível em: www.apta.sp.gov.br/cana/anexos/Termo_de_Referencia_Vinhaca.pdf. Acesso em: 26 set. 2013.

VUITIK, G.A. Estudo de parâmetros envolvidos na transferência de oxigênio em meio hídrico aerado por bolhas. Dissertação, USP, São Carlos, 2013,

ZARPELON, F. Fermentando. *Revista Stab: Açúcar, álcool e subprodutos*, v.28, n.4, p. 12-13, 2010.

WORKSHOP Tecnológico sobre Vinhaça (2007). Projeto FAPESP 2006/51725-1. Disponível em: [www.apta.sp.gov.br/cana/coletanea/Marcia_Mutton\[1\].doc](http://www.apta.sp.gov.br/cana/coletanea/Marcia_Mutton[1].doc). Acesso em: 26 set. 2013.

ANEXO A

As correlações generalizadas são usadas em muitas aplicações. As correlações do tipo desenvolvido por Pitzer e colaboradores para determinar o fator de compressibilidade (Z), para gases, são bastante populares.

A correlação para o fator de compressibilidade Z é:

$$Z = Z^0 + \omega \times Z^1 \quad (\text{A.1})$$

onde ω é o fator acêntrico, que é um parâmetro característico da estrutura molecular, e Z^0 e Z^1 são funções da temperatura reduzida T_R e da pressão reduzida P_R , sendo:

$$T_R = T/T_C \quad (\text{A.2})$$

$$P_R = P/P_C \quad (\text{A.3})$$

Das correlações tipo Pitzer disponíveis, a desenvolvida por Lee e Kesler tem maior aceitação. Ela é apresentada em forma de tabelas que fornecem os valores de Z^0 e Z^1 como função de P_R e T_R . A seguir têm-se as Tabelas A.1 e A.2 que apresentam os valores de Z^0 e Z^1 , respectivamente, e a Tabela A.3, onde se encontram os valores do fator acêntrico (ω), da temperatura crítica (T_C) e da pressão crítica (P_C) para o dióxido de carbono.

Nos experimentos utilizou-se T_R na faixa de 1,00 a 1,11, pois a T variou de 306 a 338 K e adotou-se uma P_R de 0,01, sendo P igual a 1,01325 bar.

Tabela A.1. Valores de Z^0 .

$P_r =$	0,0100	0,0500	0,1000	0,2000	0,4000	0,6000	0,8000	1,0000
T_r								
0,30	0,0029	0,0145	0,0290	0,0579	0,1158	0,1737	0,2315	0,2892
0,35	0,0026	0,0130	0,0261	0,0522	0,1043	0,1564	0,2084	0,2604
0,40	0,0024	0,0119	0,0239	0,0477	0,0953	0,1429	0,1904	0,2379
0,45	0,0022	0,0110	0,0221	0,0442	0,0882	0,1322	0,1762	0,2200
0,50	0,0021	0,0103	0,0207	0,0413	0,0825	0,1236	0,1647	0,2056
0,55	0,9804	0,0098	0,0195	0,0390	0,0778	0,1166	0,1553	0,1939
0,60	0,9849	0,0093	0,0186	0,0371	0,0741	0,1109	0,1476	0,1842
0,65	0,9881	0,9377	0,0178	0,0356	0,0710	0,1063	0,1415	0,1765
0,70	0,9904	0,9504	0,8958	0,0344	0,0687	0,1027	0,1366	0,1703
0,75	0,9922	0,9598	0,9165	0,0336	0,0670	0,1001	0,1330	0,1656
0,80	0,9935	0,9669	0,9319	0,8539	0,0661	0,0985	0,1307	0,1626
0,85	0,9946	0,9725	0,9436	0,8810	0,0661	0,0983	0,1301	0,1614
0,90	0,9954	0,9768	0,9528	0,9015	0,7800	0,1006	0,1321	0,1630
0,93	0,9959	0,9790	0,9573	0,9115	0,8059	0,6635	0,1359	0,1664
0,95	0,9961	0,9803	0,9600	0,9174	0,8206	0,6967	0,1410	0,1705
0,97	0,9963	0,9815	0,9625	0,9227	0,8338	0,7240	0,5580	0,1779
0,98	0,9965	0,9821	0,9637	0,9253	0,8398	0,7360	0,5887	0,1844
0,99	0,9966	0,9826	0,9648	0,9277	0,8455	0,7471	0,6138	0,1959
1,00	0,9967	0,9832	0,9659	0,9300	0,8509	0,7574	0,6355	0,2901
1,01	0,9968	0,9837	0,9669	0,9322	0,8561	0,7671	0,6542	0,4648
1,02	0,9969	0,9842	0,9679	0,9343	0,8610	0,7761	0,6710	0,5146
1,05	0,9971	0,9855	0,9707	0,9401	0,8743	0,8002	0,7130	0,6026
1,10	0,9975	0,9874	0,9747	0,9485	0,8930	0,8323	0,7649	0,6880
1,15	0,9978	0,9891	0,9780	0,9554	0,9081	0,8576	0,8032	0,7443
1,20	0,9981	0,9904	0,9808	0,9611	0,9205	0,8779	0,8330	0,7858
1,30	0,9985	0,9926	0,9852	0,9702	0,9396	0,9083	0,8764	0,8438
1,40	0,9988	0,9942	0,9884	0,9768	0,9534	0,9298	0,9062	0,8827
1,50	0,9991	0,9954	0,9909	0,9818	0,9636	0,9456	0,9278	0,9103
1,60	0,9993	0,9964	0,9928	0,9856	0,9714	0,9575	0,9439	0,9308
1,70	0,9994	0,9971	0,9943	0,9886	0,9775	0,9667	0,9563	0,9463
1,80	0,9995	0,9977	0,9955	0,9910	0,9823	0,9739	0,9659	0,9583
1,90	0,9996	0,9982	0,9964	0,9929	0,9861	0,9796	0,9735	0,9678
2,00	0,9997	0,9986	0,9972	0,9944	0,9892	0,9842	0,9796	0,9754

Fonte: Smith *et al.* (2011).

Tabela A.2. Valores de Z^1 .

$P_r =$	0,0100	0,0500	0,1000	0,2000	0,4000	0,6000	0,8000	1,0000
T_r								
0,30	-0,0008	-0,0040	-0,0081	-0,0161	-0,0323	-0,0484	-0,0645	-0,0806
0,35	-0,0009	-0,0046	-0,0093	-0,0185	-0,0370	-0,0554	-0,0738	-0,0921
0,40	-0,0010	-0,0048	-0,0095	-0,0190	-0,0380	-0,0570	-0,0758	-0,0946
0,45	-0,0009	-0,0047	-0,0094	-0,0187	-0,0374	-0,0560	-0,0745	-0,0929
0,50	-0,0009	-0,0045	-0,0090	-0,0181	-0,0360	-0,0539	-0,0716	-0,0893
0,55	-0,0314	-0,0043	-0,0086	-0,0172	-0,0343	-0,0513	-0,0682	-0,0849
0,60	-0,0205	-0,0041	-0,0082	-0,0164	-0,0326	-0,0487	-0,0646	-0,0803
0,65	-0,0137	-0,0772	-0,0078	-0,0156	-0,0309	-0,0461	-0,0611	-0,0759
0,70	-0,0093	-0,0507	-0,1161	-0,0148	-0,0294	-0,0438	-0,0579	-0,0718
0,75	-0,0064	-0,0339	-0,0744	-0,0143	-0,0282	-0,0417	-0,0550	-0,0681
0,80	-0,0044	-0,0228	-0,0487	-0,1160	-0,0272	-0,0401	-0,0526	-0,0648
0,85	-0,0029	-0,0152	-0,0319	-0,0715	-0,0268	-0,0391	-0,0509	-0,0622
0,90	-0,0019	-0,0099	-0,0205	-0,0442	-0,1118	-0,0396	-0,0503	-0,0604
0,93	-0,0015	-0,0075	-0,0154	-0,0326	-0,0763	-0,1662	-0,0514	-0,0602
0,95	-0,0012	-0,0062	-0,0126	-0,0262	-0,0589	-0,1110	-0,0540	-0,0607
0,97	-0,0010	-0,0050	-0,0101	-0,0208	-0,0450	-0,0770	-0,1647	-0,0623
0,98	-0,0009	-0,0044	-0,0090	-0,0184	-0,0390	-0,0641	-0,1100	-0,0641
0,99	-0,0008	-0,0039	-0,0079	-0,0161	-0,0335	-0,0531	-0,0796	-0,0680
1,00	-0,0007	-0,0034	-0,0069	-0,0140	-0,0285	-0,0435	-0,0588	-0,0879
1,01	-0,0006	-0,0030	-0,0060	-0,0120	-0,0240	-0,0351	-0,0429	-0,0223
1,02	-0,0005	-0,0026	-0,0051	-0,0102	-0,0198	-0,0277	-0,0303	-0,0062
1,05	-0,0003	-0,0015	-0,0029	-0,0054	-0,0092	-0,0097	-0,0032	0,0220
1,10	0,0000	0,0000	0,0001	0,0007	0,0038	0,0106	0,0236	0,0476
1,15	0,0002	0,0011	0,0023	0,0052	0,0127	0,0237	0,0396	0,0625
1,20	0,0004	0,0019	0,0039	0,0084	0,0190	0,0326	0,0499	0,0719
1,30	0,0006	0,0030	0,0061	0,0125	0,0267	0,0429	0,0612	0,0819
1,40	0,0007	0,0036	0,0072	0,0147	0,0306	0,0477	0,0661	0,0857
1,50	0,0008	0,0039	0,0078	0,0158	0,0323	0,0497	0,0677	0,0864
1,60	0,0008	0,0040	0,0080	0,0162	0,0330	0,0501	0,0677	0,0855
1,70	0,0008	0,0040	0,0081	0,0163	0,0329	0,0497	0,0667	0,0838
1,80	0,0008	0,0040	0,0081	0,0162	0,0325	0,0488	0,0652	0,0814
1,90	0,0008	0,0040	0,0079	0,0159	0,0318	0,0477	0,0635	0,0792
2,00	0,0008	0,0039	0,0078	0,0155	0,0310	0,0464	0,0617	0,0767

Fonte: Smith *et al.* (2011).

Tabela A.3. Propriedades características de algumas espécies puras.

	Massa molar	ω	T_c/K	P_c/bar
Nitrogênio	28,014	0,038	126,2	34,00
Ar [†]	28,851	0,035	132,2	37,45
Cloro	70,905	0,069	417,2	77,10
Monóxido de carbono	28,010	0,048	132,9	34,99
Dióxido de carbono	44,010	0,224	304,2	73,83
Dissulfeto de carbono	76,143	0,111	552,0	79,00
Sulfeto de hidrogênio	34,082	0,094	373,5	89,63
Dióxido de enxofre	64,065	0,245	430,8	78,84
Trióxido de enxofre	80,064	0,424	490,9	82,10
Óxido nítrico (NO)	30,006	0,583	180,2	64,80
Óxido nitroso (N ₂ O)	44,013	0,141	309,6	72,45
Cloreto de hidrogênio	36,461	0,132	324,7	83,10
Cianeto de hidrogênio	27,026	0,410	456,7	53,90
Água	18,015	0,345	647,1	220,55
Amônia	17,031	0,253	405,7	112,80
Ácido nítrico	63,013	0,714	520,0	68,90
Ácido sulfúrico	98,080	...	924,0	64,00

Fonte: Smith *et al.* (2011).

ANEXO B

Nas Tabelas B.1 e B.2 têm-se os valores das temperaturas, ambiente (T_{EXT}) e do dióxido de carbono (T_{CO_2}), respectivamente, ao longo do tempo para os experimentos da Etapa 2.

Tabela B.1. Valores de T_{EXT} ($^{\circ}C$) ao longo do tempo.

Ensaio							
t (h)	N^o 1	N^o 2	N^o 3	N^o 4	N^o 5	N^o 6	N^o 7
0	19,9	18,1	21,8	19,5	22,2	23,0	23,2
1	21,8	20,6	25,8	22,9	23,3	24,9	25,8
2	24,6	23,9	28,0	25,8	26,2	24,8	27,4
3	26,3	25,7	29,1	29,3	28,5	26,4	29,1
4	27,2	27,4	30,4	29,7	30,3	27,6	29,9
5	27,6	28,6	31,6	30,6	30,7	28,8	30,3
6	28,0	29,5	32,0	30,9	31,4	29,1	31,2
7	27,7	29,8	32,0	31,1	31,5	29,8	31,5
8	27,2	30,0	31,9	31,0	31,3	28,5	31,4

t (h)	N^o 8	N^o 9	N^o 10	N^o 11	N^o 12	N^o 13	N^o 14
0	25,4	22,0	26,3	24,4	28,8	22,5	20,0
1	27,0	24,1	27,1	28,2	30,4	23,9	21,6
2	28,0	25,6	28,8	29,5	33,0	25,0	23,9
3	29,2	27,4	29,7	30,8	35,0	26,3	26,3
4	29,8	29,2	30,6	31,4	35,1	26,6	27,7
5	29,9	30,8	32,2	32,3	35,6	28,0	28,8
6	29,9	31,7	32,1	32,7	35,9	22,7	29,2
7	29,8	32,3	32,3	33,1	35,5	25,0	29,3
8	29,2	31,9	32,7	33,4	29,7	25,5	29,1

Tabela B.2. Valores de T_{CO_2} ($^{\circ}C$) ao longo do tempo.

Ensaio							
t (h)	N^o 1	N^o 2	N^o 3	N^o 4	N^o 5	N^o 6	N^o 7
0	18,3	19,3	21,4	18,3	20,7	22,2	22,4
1	21,7	21,6	25,6	21,9	23,1	24,2	25,2
2	24,9	24,5	27,8	24,5	24,7	24,6	26,7
3	25,1	24,7	28,5	27,3	27,2	25,9	28,8
4	27,4	27,1	29,9	28,0	29,0	27,0	29,1
5	27,2	28,0	30,7	29,1	29,1	28,0	29,5
6	28,3	29,0	30,5	29,6	29,3	28,4	30,5
7	27,5	29,8	31,6	30,2	29,5	28,8	31,3
8	25,8	29,7	31,1	30,3	30,7	28,4	31,2

t (h)	N ^o 8	N ^o 9	N ^o 10	N ^o 11	N ^o 12	N ^o 13	N ^o 14
0	26,0	34,6	28,8	34,6	39,2	33,1	26,7
1	28,2	38,8	30,9	38,8	38,0	35,6	29,0
2	29,7	41,3	31,3	41,3	40,7	35,4	29,9
3	31,0	41,3	31,5	41,3	40,9	35,6	33,7
4	31,5	42,6	33,0	42,6	42,6	35,1	35,0
5	32,0	42,1	35,0	42,1	43,2	35,0	37,1
6	30,6	43,8	35,3	43,8	43,2	31,3	37,0
7	30,6	44,8	35,5	44,8	42,7	38,5	40,4
8	30,5	44,9	35,5	44,9	36,8	38,0	36,5

Tabela B.3. Valores de m_{ET} (g_{ET}) ao longo do tempo.

Ensaio							
t (h)	N ^o 1	N ^o 2	N ^o 3	N ^o 4	N ^o 5	N ^o 6	N ^o 7
0	7.352	7.367	7.859	7.428	7.185	8.033	7.486
1	7.299	7.325	7.700	7.118	7.090	7.887	7.354
2	7.250	7.283	7.559	6.850	7.004	7.762	7.240
3	7.208	7.241	7.434	6.621	6.928	7.657	7.145
4	7.170	7.199	7.325	6.430	6.860	7.573	7.068
5	7.139	7.157	7.233	6.278	6.802	7.509	7.010
6	7.113	7.115	7.157	6.164	6.754	7.464	6.970
7	7.092	7.073	7.097	6.086	6.714	7.440	6.949
8	7.077	7.031	7.053	6.045	6.683	7.436	6.945

t (h)	N ^o 8	N ^o 9	N ^o 10	N ^o 11	N ^o 12	N ^o 13	N ^o 14
0	7.517	7.270	7.533	7.491	7.773	7.783	6.990
1	7.409	7.025	7.074	6.738	7.402	7.432	6.683
2	7.301	6.803	6.678	6.100	7.071	7.115	6.403
3	7.192	6.602	6.341	5.571	6.776	6.829	6.149
4	7.084	6.423	6.060	5.145	6.518	6.576	5.919
5	6.974	6.265	5.835	4.818	6.296	6.353	5.715
6	6.865	6.128	5.662	4.585	6.109	6.161	5.534
7	6.756	6.012	5.541	4.446	5.957	5.998	5.376
8	6.646	5.916	5.471	4.397	5.839	5.864	5.242

ANEXO C

Nas figuras a seguir serão mostrados os perfis de massa de etanol (m_{ET}) e temperatura do vinho (T), simulados e experimentais, ao longo do *stripping* para os 14 ensaios da Etapa 2. Além dos perfis, estão indicados os coeficientes de variação dos dados experimentais que foram calculados utilizando os pontos centrais (triplicata) dos planejamentos fatoriais para as faixas menores e maiores de vazão específica de CO_2 .

Figura C.1. Perfis de m_{ET} (g_{ET}) e T ($^{\circ}C$) ao longo do Ensaio nº 1 ($T_0 = 33$ $^{\circ}C$ e $\Phi_{CO_2} = 0,1$ vvm).

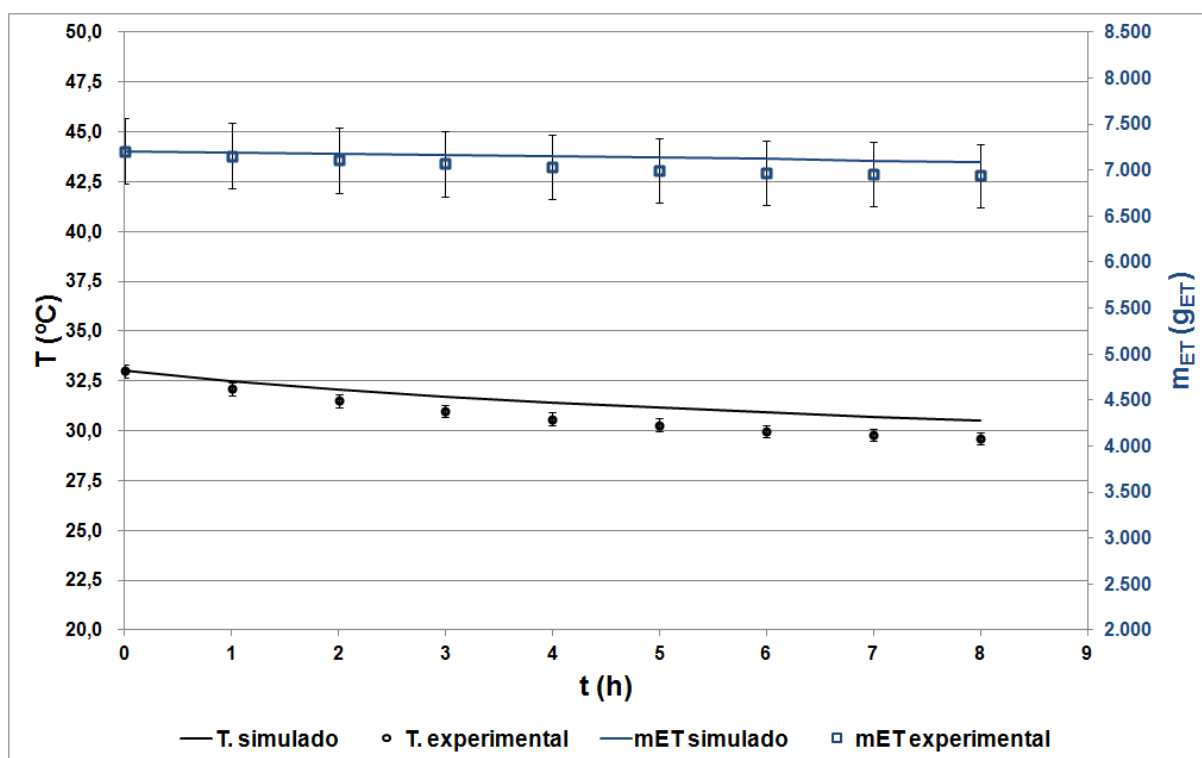


Figura C.2. Perfis de m_{ET} (g_{ET}) e T ($^{\circ}C$) ao longo do Ensaio n $^{\circ}$ 2 ($T_0 = 33$ $^{\circ}C$ e $\Phi_{CO_2} = 0,3$ vvm).

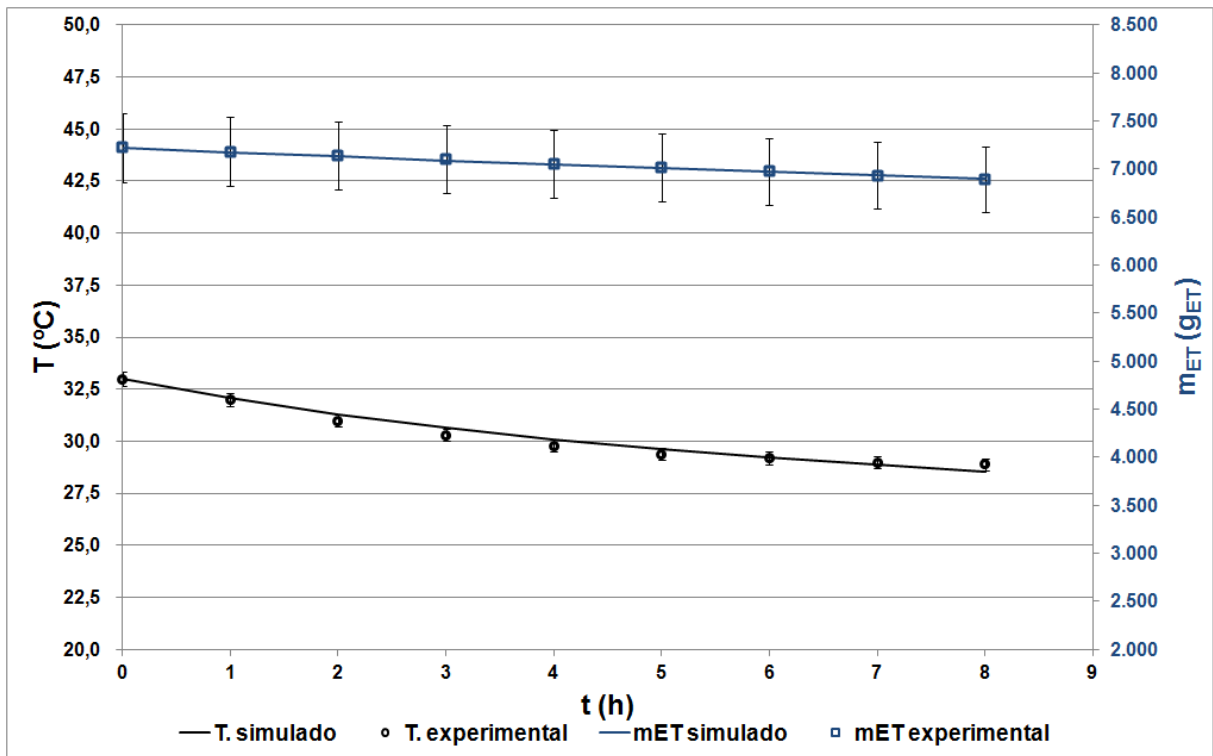


Figura C.3. Perfis de m_{ET} (g_{ET}) e T ($^{\circ}C$) ao longo do Ensaio n $^{\circ}$ 3 ($T_0 = 65$ $^{\circ}C$ e $\Phi_{CO_2} = 0,1$ vvm).

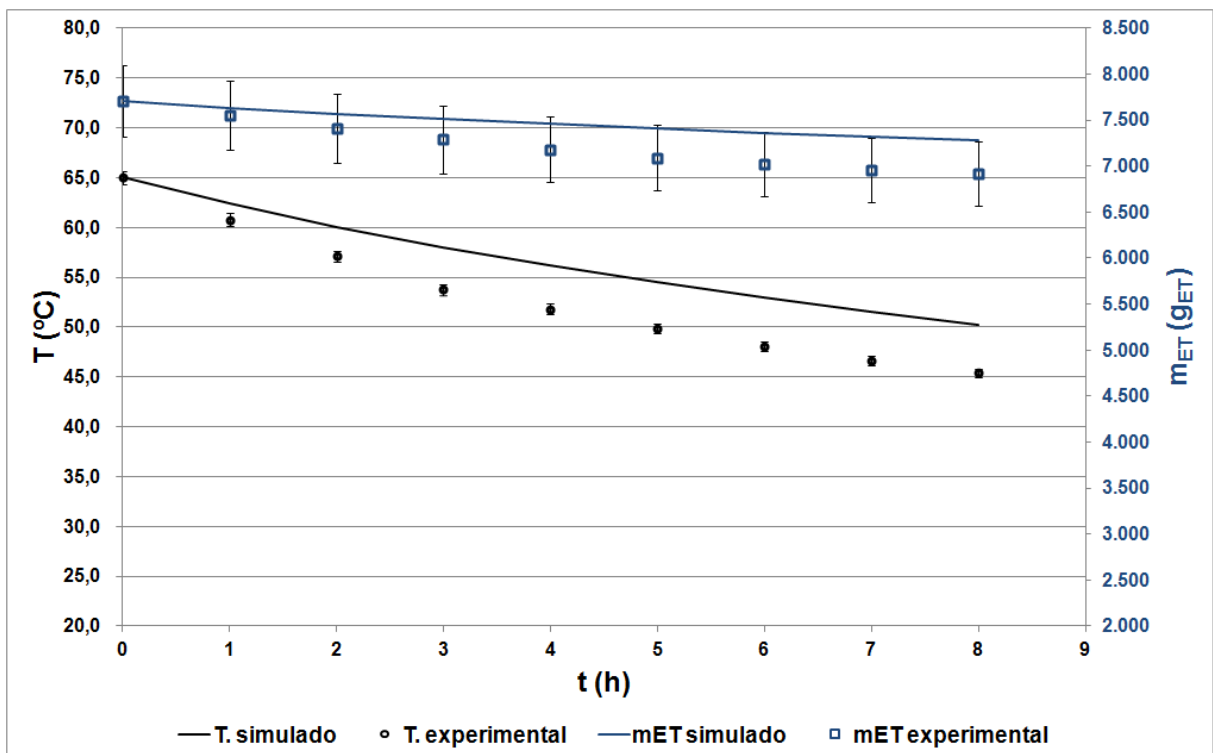


Figura C.4. Perfis de m_{ET} (g_{ET}) e T (°C) ao longo do Ensaio nº 4 ($T_0 = 65$ °C e $\Phi_{CO_2} = 0,3$ vvm).

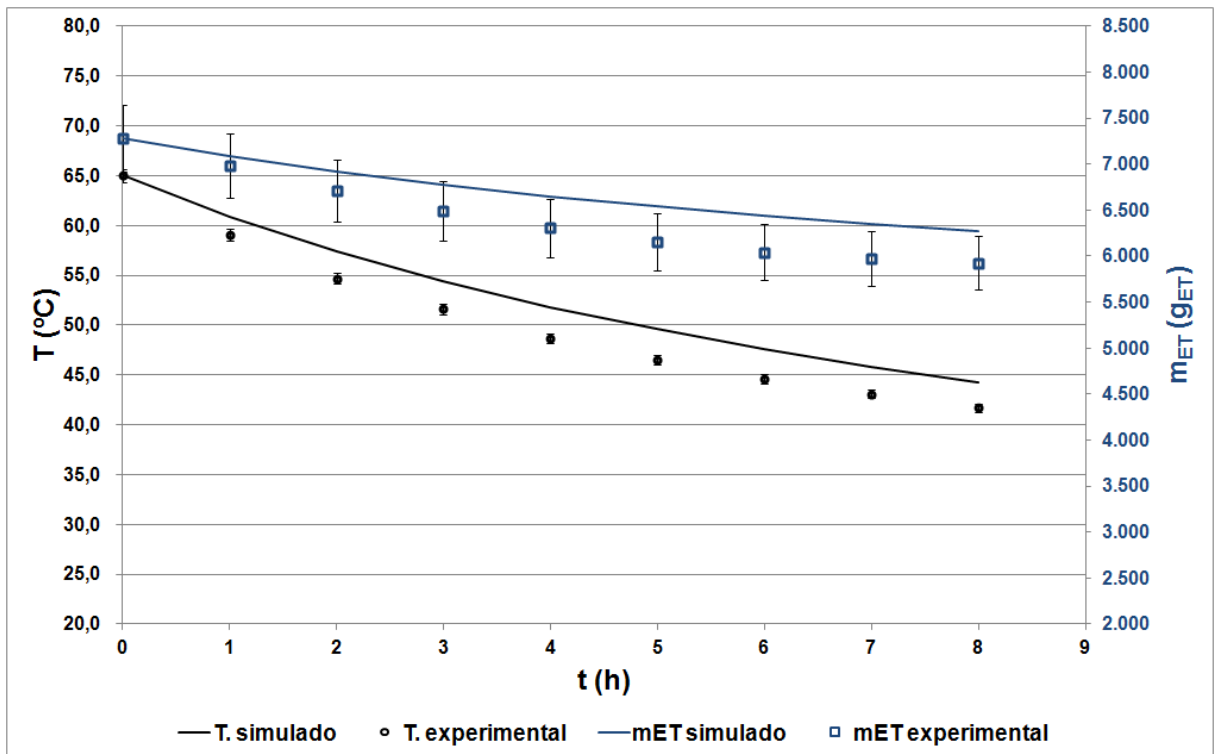


Figura C.5. Perfis de m_{ET} (g_{ET}) e T (°C) ao longo do Ensaio nº 5 ($T_0 = 49$ °C e $\Phi_{CO_2} = 0,2$ vvm).

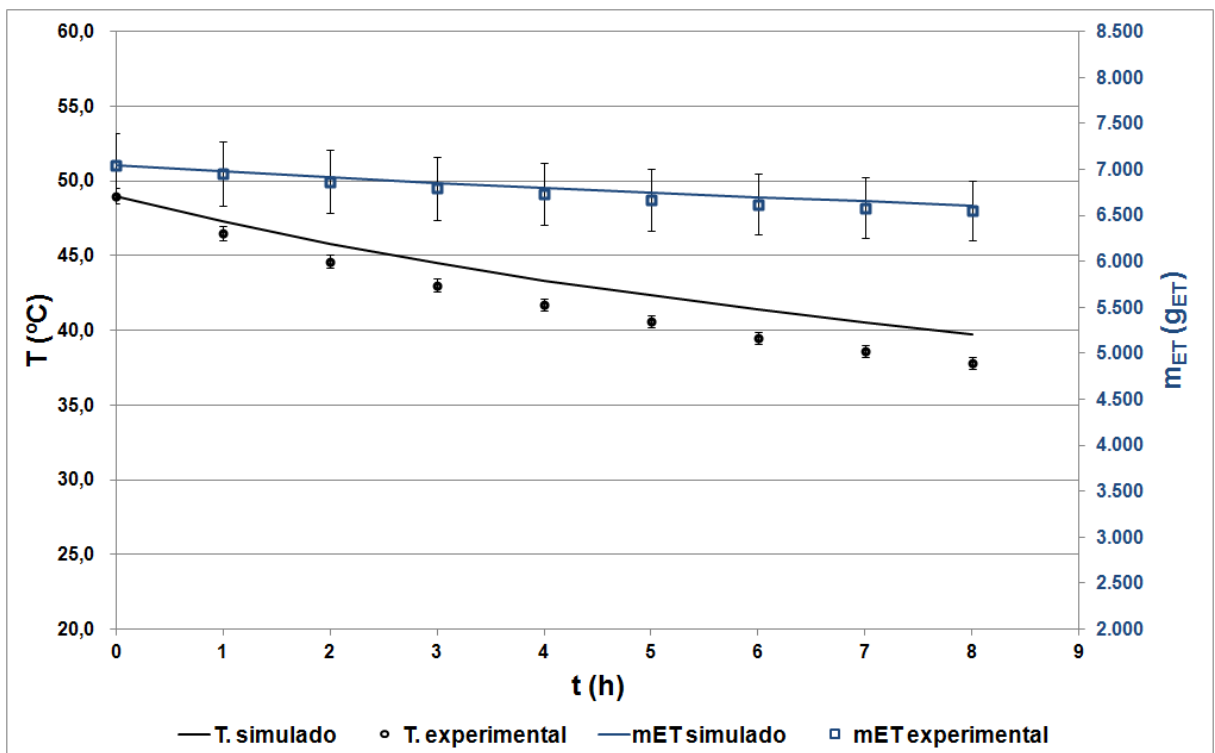


Figura C.6. Perfis de m_{ET} (g_{ET}) e T (°C) ao longo do Ensaio nº 6 ($T_0 = 49$ °C e $\Phi_{CO_2} = 0,2$ vvm).

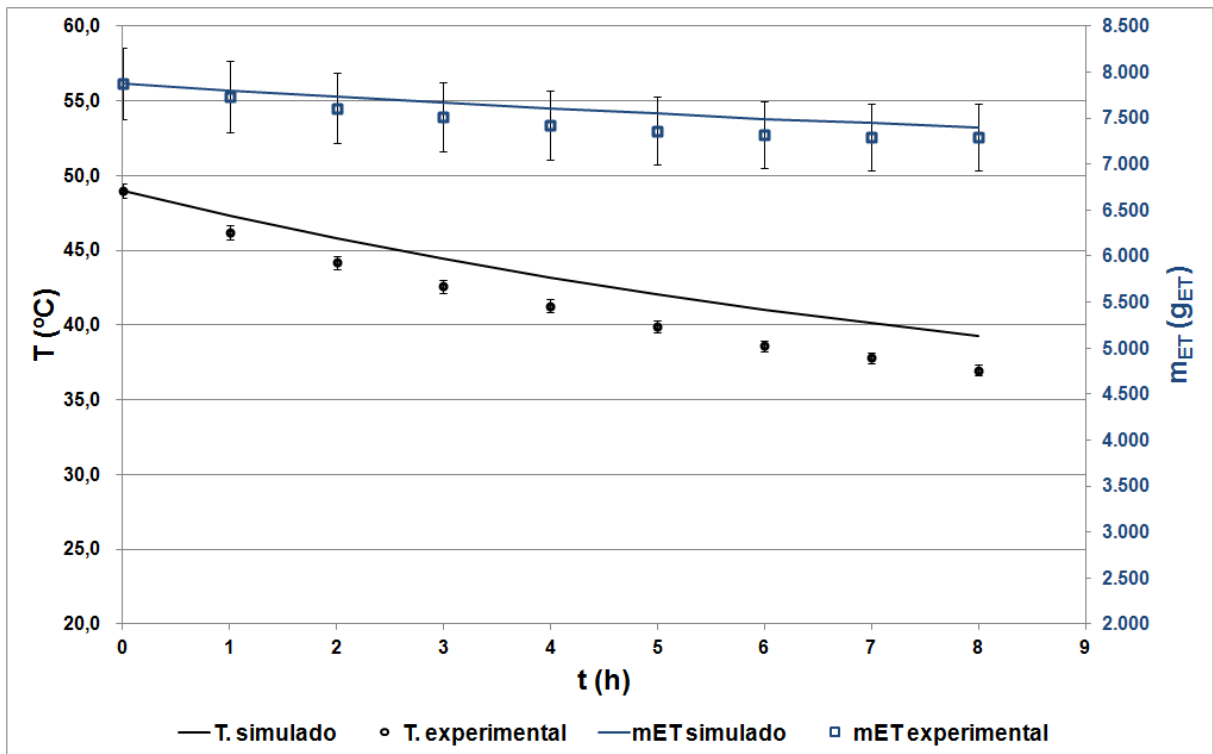


Figura C.7. Perfis de m_{ET} (g_{ET}) e T (°C) ao longo do Ensaio nº 7 ($T_0 = 49$ °C e $\Phi_{CO_2} = 0,2$ vvm).

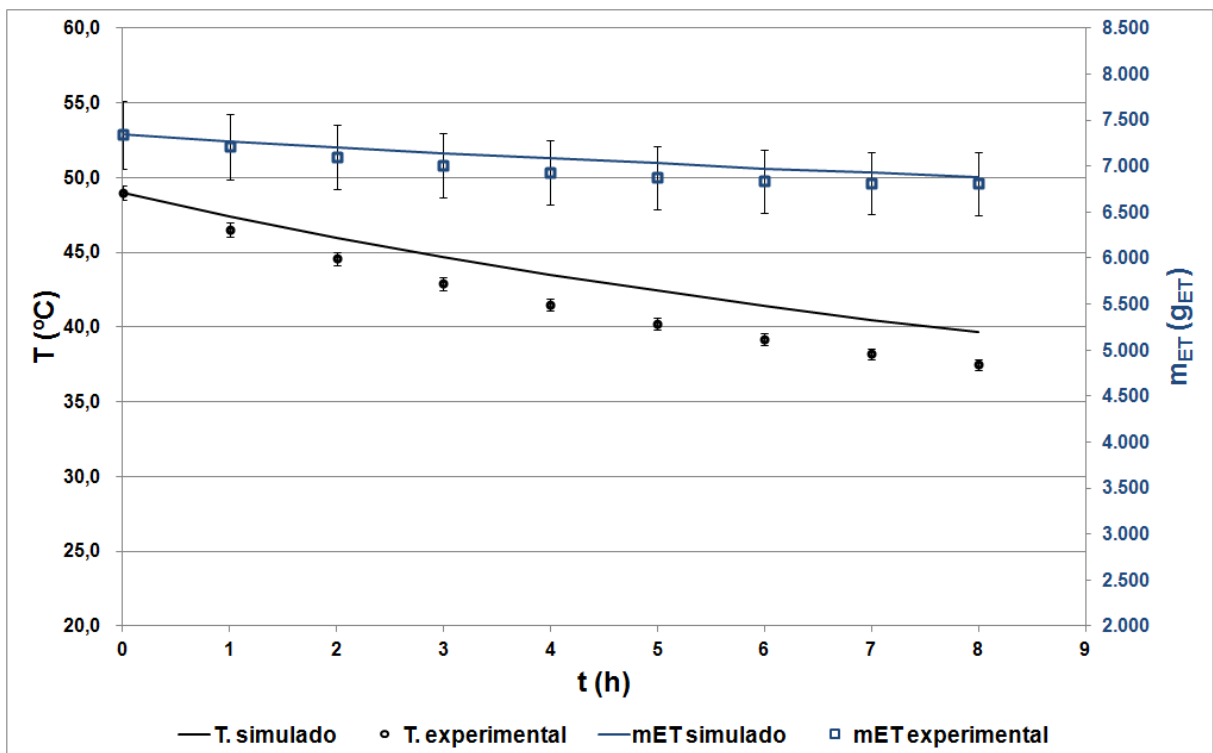


Figura C.8. Perfis de m_{ET} (g_{ET}) e T ($^{\circ}C$) ao longo do Ensaio n^o 8 ($T_0 = 33$ $^{\circ}C$ e $\Phi_{CO_2} = 0,5$ vvm).

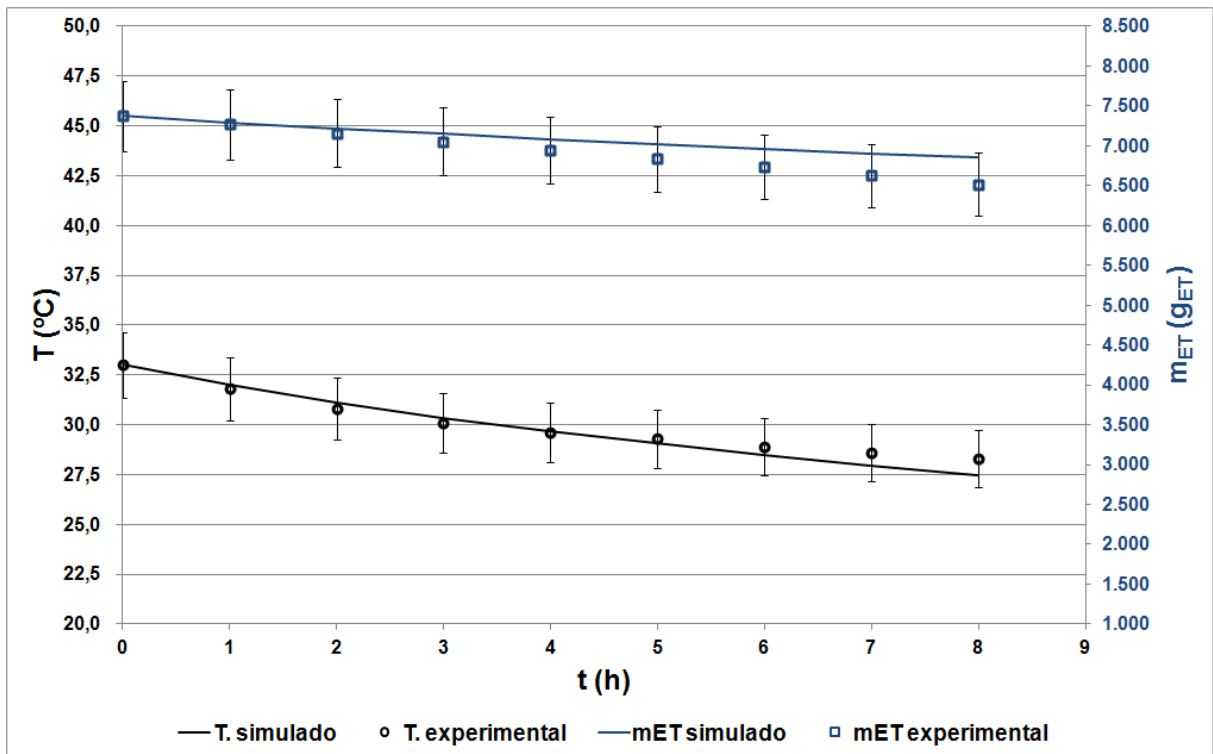


Figura C.9. Perfis de m_{ET} (g_{ET}) e T ($^{\circ}C$) ao longo do Ensaio n^o 9 ($T_0 = 33$ $^{\circ}C$ e $\Phi_{CO_2} = 1,0$ vvm).

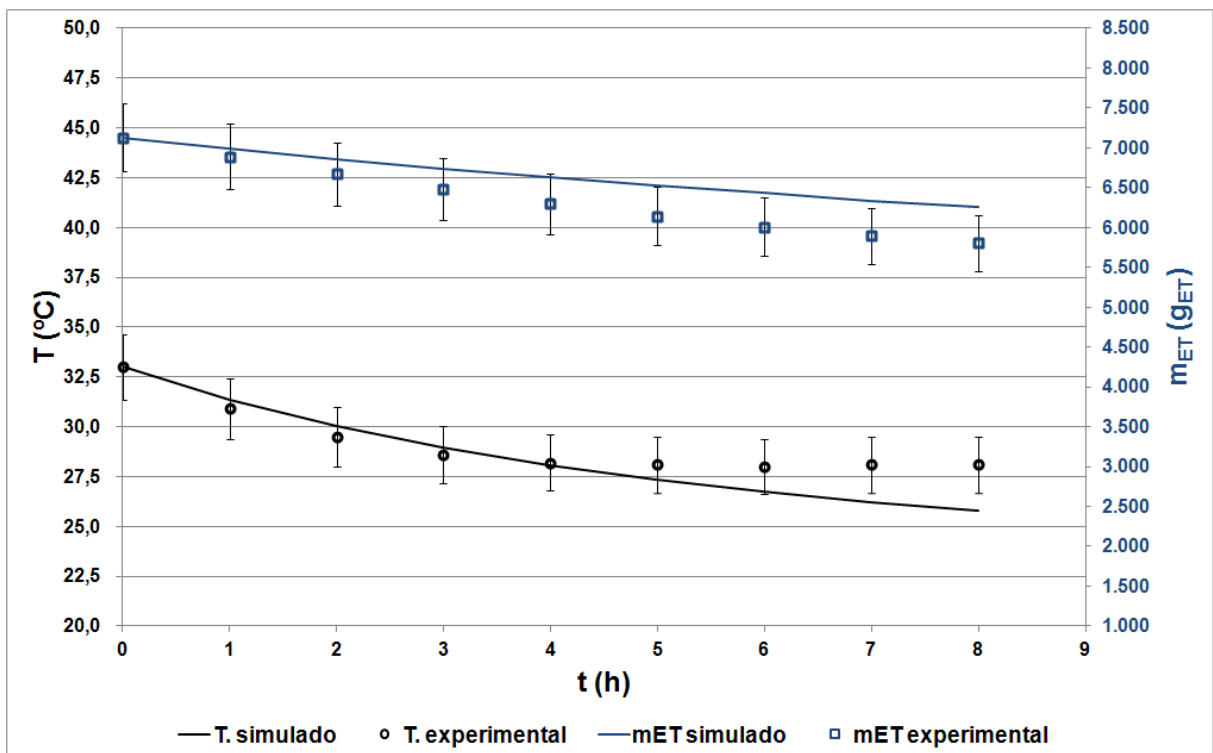


Figura C.10. Perfis de m_{ET} (g_{ET}) e T (°C) ao longo do Ensaio nº 10 ($T_0 = 65$ °C e $\Phi_{CO_2} = 0,5$ vvm).

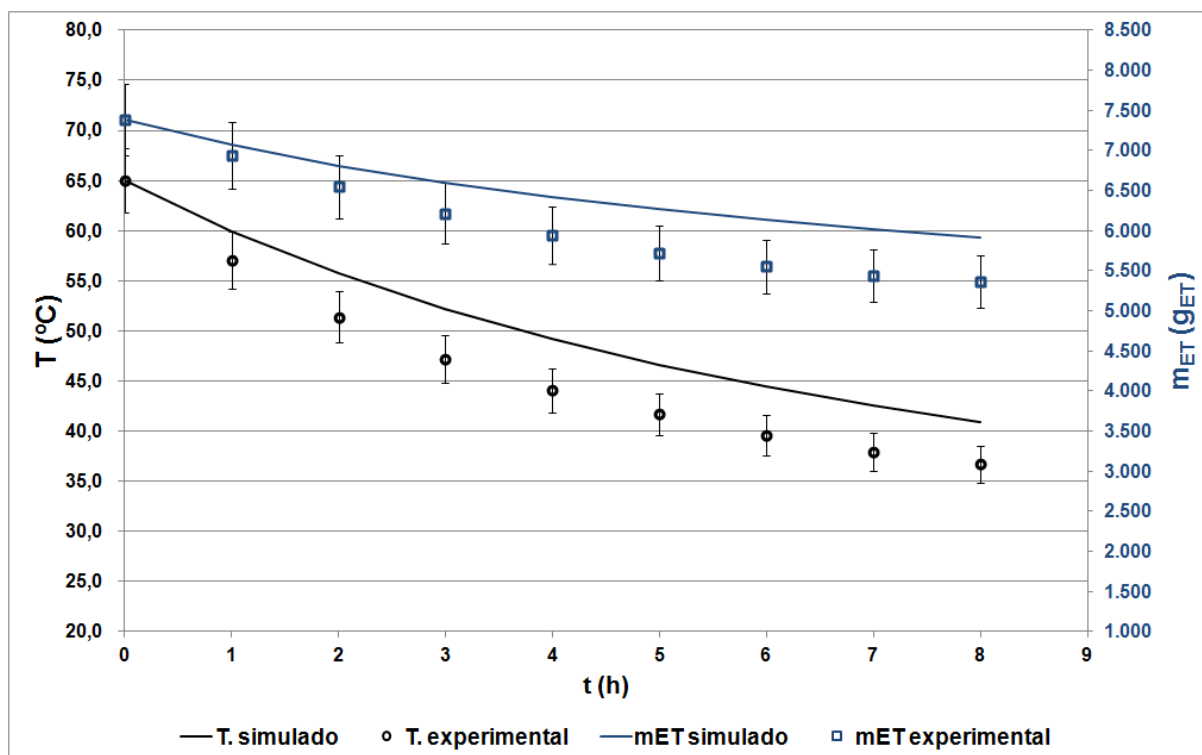


Figura C.11. Perfis de m_{ET} (g_{ET}) e T (°C) ao longo do Ensaio nº 11 ($T_0 = 65$ °C e $\Phi_{CO_2} = 1,0$ vvm).

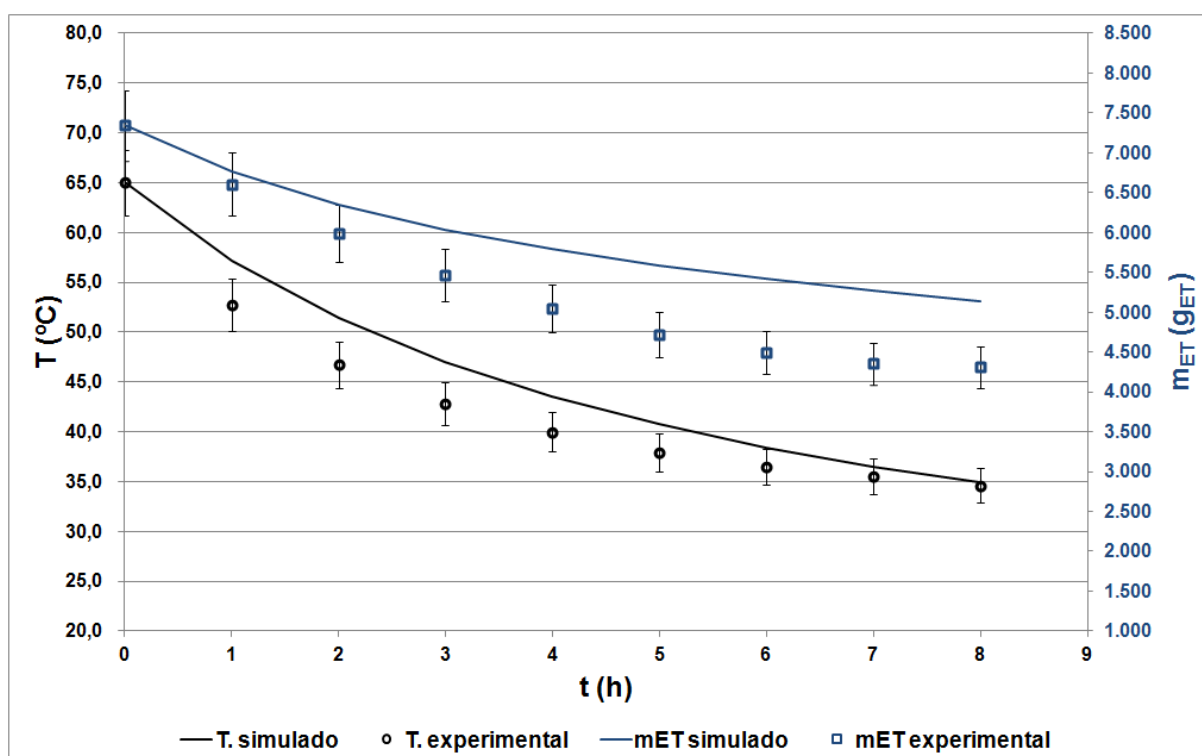


Figura C.12. Perfis de m_{ET} (g_{ET}) e T ($^{\circ}C$) ao longo do Ensaio n $^{\circ}$ 12 ($T_0 = 49$ $^{\circ}C$ e $\Phi_{CO_2} = 0,75$ vvm).

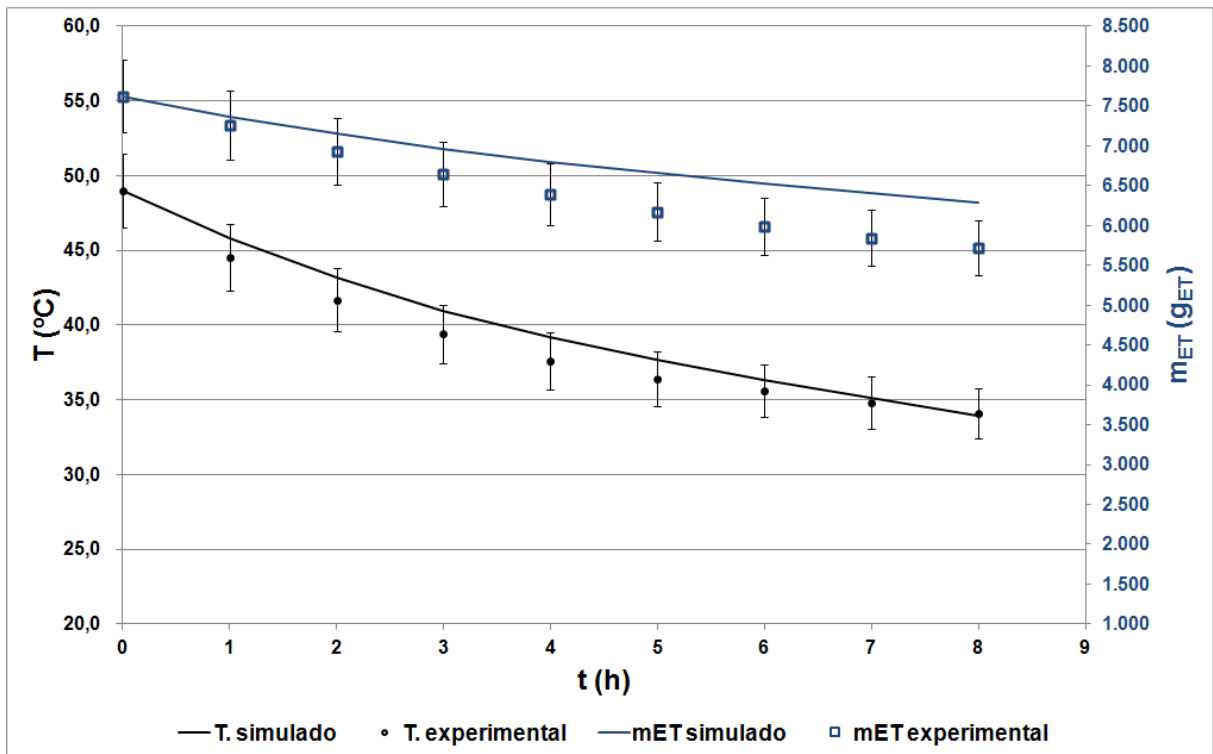


Figura C.13. Perfis de m_{ET} (g_{ET}) e T ($^{\circ}C$) ao longo do Ensaio n $^{\circ}$ 13 ($T_0 = 49$ $^{\circ}C$ e $\Phi_{CO_2} = 0,75$ vvm).

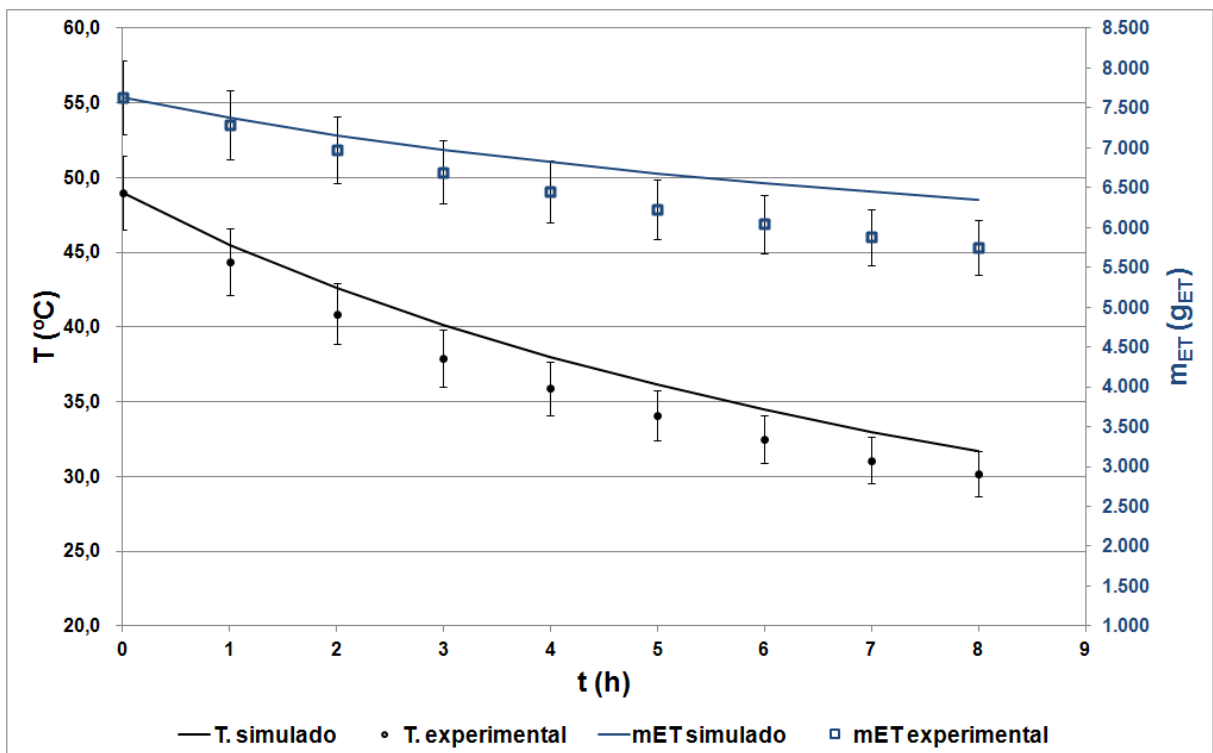
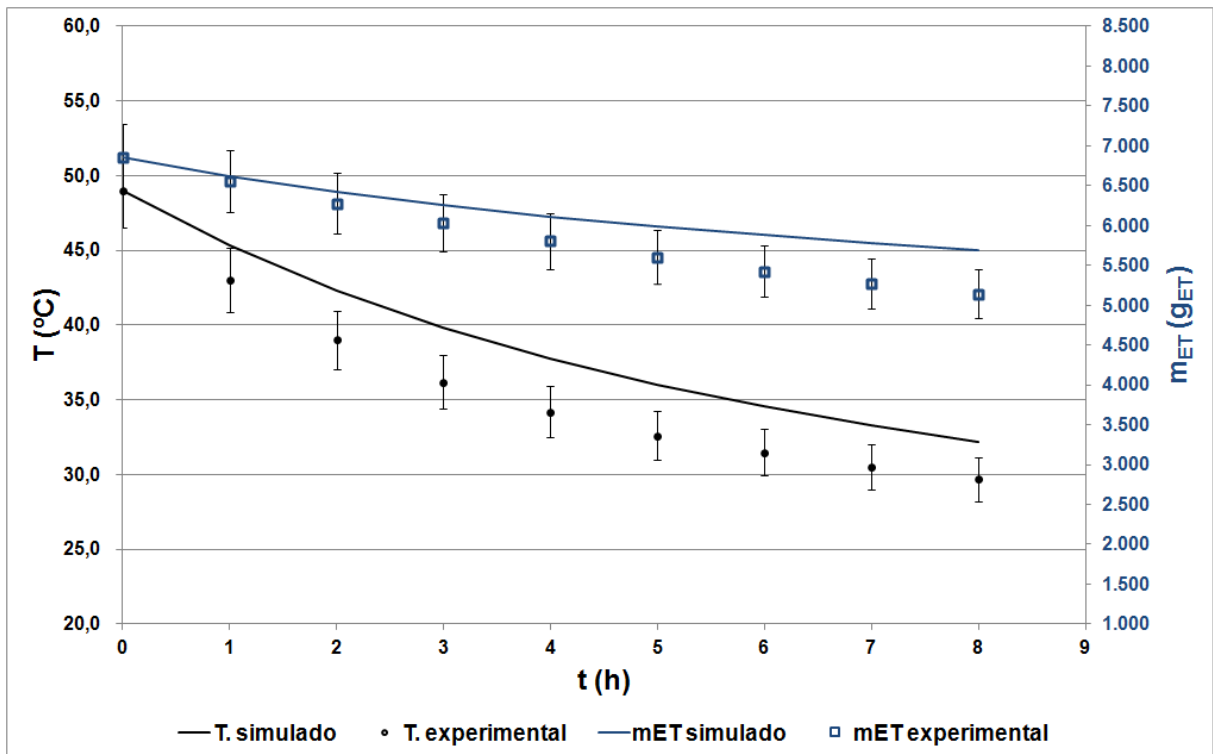


Figura C.14. Perfis de m_{ET} (g_{ET}) e T ($^{\circ}C$) ao longo do Ensaio n $^{\circ}$ 14 ($T_0 = 49$ $^{\circ}C$ e $\Phi_{CO_2} = 0,75$ vvm).



ANEXO D

Nas Tabelas D.1 e D.2 estão demonstrados os valores de concentração de etanol (C_{ET}) e volume (V) ao longo do *stripping*, respectivamente, para o Ensaio nº 1.1.

Tabela D.1. Valores de C_{ET} ($g_{ET}.L^{-1}$) ao longo do tempo para o Ensaio nº 1.1.

t (h)	$C_{ET,vinho}$	$C_{ET,col\ recheio\ (1)}$	$C_{ET,col\ recheio\ (2)}$	$C_{ET,col\ recheio\ (3)}$	$C_{ET,lav\ gas}$
0	78,58	-	-	-	0,63
2	73,22	103,70	134,81	135,88	12,39
4	69,59	97,83	112,77	125,97	26,43
6	66,12	90,14	108,90	116,88	32,03
8	59,65	84,60	103,09	109,55	41,19

Tabela D.2. Valores de V (L) ao longo do tempo para o Ensaio nº 1.1.

t (h)	V_{vinho}	$V_{col\ recheio\ (1)}$	$V_{col\ recheio\ (2)}$	$V_{col\ recheio\ (3)}$	$V_{lav\ gas}$
0	95,00	0,000	0,000	0,000	30,00
2	94,00	0,090	0,016	0,020	30,50
4	93,50	0,160	0,052	0,043	30,80
6	93,00	0,205	0,076	0,059	30,90
8	92,50	0,245	0,092	0,074	31,10

Nas Tabelas D.3 e D.4 estão demonstrados os valores de concentração de etanol (C_{ET}) e volume (V) ao longo do *stripping*, respectivamente, para o Ensaio nº 1.2.

Tabela D.3. Valores de C_{ET} ($g_{ET}.L^{-1}$) ao longo do tempo para o Ensaio nº 1.2.

t (h)	$C_{ET,vinho}$	$C_{ET,col\ recheio\ (1)}$	$C_{ET,col\ recheio\ (2)}$	$C_{ET,col\ recheio\ (3)}$	$C_{ET,lav\ gas}$
0	80,32	-	-	-	0,55
2	75,74	114,06	146,16	151,52	12,23
4	70,06	104,24	135,86	137,96	24,46
6	66,43	96,67	126,01	125,86	36,45
8	61,70	91,93	117,48	119,84	40,32

Tabela D.4. Valores de V (L) ao longo do tempo para o Ensaio nº 1.2.

t (h)	V_{vinho}	$V_{col\ recheio\ (1)}$	$V_{col\ recheio\ (2)}$	$V_{col\ recheio\ (3)}$	$V_{lav\ gas}$
0	95,00	0,000	0,000	0,000	30,00
2	94,00	0,117	0,030	0,026	30,50
4	93,50	0,192	0,067	0,054	30,90
6	93,00	0,236	0,089	0,070	31,15
8	92,50	0,270	0,107	0,082	31,20

Nas Tabelas D.5 e D.6 estão demonstrados os valores de concentração de etanol (C_{ET}) e volume (V) ao longo do *stripping*, respectivamente, para o Ensaio nº 2.1.

Tabela D.5. Valores de C_{ET} ($g_{ET}.L^{-1}$) ao longo do tempo para o Ensaio nº 2.1.

t (h)	$C_{ET,vinho}$	$C_{ET,col\ recheio\ (1)}$	$C_{ET,col\ recheio\ (2)}$	$C_{ET,col\ recheio\ (3)}$	$C_{ET,lav\ gas}$
0	75,35	-			0,95
2	40,55	69,50	146,78	141,84	67,14
4	22,88	50,84	108,77	110,86	74,48
6	13,57	40,74	87,49	90,05	72,59
8	11,36	32,51	72,60	73,02	69,59

Tabela D.6. Valores de V (L) ao longo do tempo para o Ensaio nº 2.1.

t (h)	V_{vinho}	$V_{col\ recheio\ (1)}$	$V_{col\ recheio\ (2)}$	$V_{col\ recheio\ (3)}$	$V_{lav\ gas}$
0	95,00	0,000	0,000	0,000	30,00
2	85,75	0,487	0,310	0,250	34,80
4	80,75	0,867	0,515	0,430	36,00
6	77,13	1,232	0,693	0,592	36,70
8	73,88	1,590	0,868	0,750	37,10

Nas Tabelas D.7 e D.8 estão demonstrados os valores de concentração de etanol (C_{ET}) e volume (V) ao longo do *stripping*, respectivamente, para o Ensaio nº 2.2.

Tabela D.7. Valores de C_{ET} ($g_{ET}.L^{-1}$) ao longo do tempo para o Ensaio nº 2.2.

t (h)	$C_{ET,vinho}$	$C_{ET,col\ recheio\ (1)}$	$C_{ET,col\ recheio\ (2)}$	$C_{ET,col\ recheio\ (3)}$	$C_{ET,lav\ gas}$
0	85,21	-	-	-	1,18
2	48,60	107,56	166,54	167,10	77,09
4	28,09	73,72	128,80	128,43	86,32
6	16,25	61,34	106,69	104,38	83,48
8	11,68	52,68	88,04	87,47	67,30

Tabela D.8. Valores de V (L) ao longo do tempo para o Ensaio nº 2.2.

t (h)	V_{vinho}	$V_{col\ recheio\ (1)}$	$V_{col\ recheio\ (2)}$	$V_{col\ recheio\ (3)}$	$V_{lav\ gas}$
0	95,00	0,000	0,000	0,000	30,00
2	86,25	0,532	0,304	0,267	35,60
4	81,25	0,951	0,564	0,488	37,30
6	77,50	1,299	0,760	0,668	38,00
8	74,00	1,610	0,944	0,828	38,60