

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA



Gabriel de Castro Fonseca

**Modelagem e simulação de uma destilaria
autônoma de produção de etanol de
primeira geração (E1G)**

SÃO CARLOS
2014

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA



Gabriel de Castro Fonseca

Modelagem e simulação de uma destilaria autônoma de produção de etanol de primeira geração (E1G)

Dissertação apresentada à Coordenação do
Programa de Pós-Graduação em Engenha-
ria Química da Universidade Federal de
São Carlos para a obtenção do título de
Mestre em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Antonio José Gonçalves da Cruz
Co-orientadora: Prof.^a Dr.^a Caliane Bastos Borba Costa

SÃO CARLOS
2014

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

F676ms Fonseca, Gabriel de Castro.
Modelagem e simulação de uma destilaria autônoma de
produção de etanol de primeira geração (E1G) / Gabriel de
Castro Fonseca. -- São Carlos : UFSCar, 2014.
90 f.

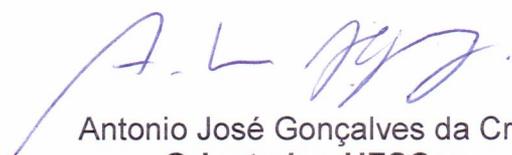
Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de São
Carlos, 2014.

1. Fermentação. 2. Etanol. 3. Modelagem computacional
e simulação. 4. Bioprocesso. 5. Biorrefinarias. I. Título.

CDD: 660.28449 (20^ª)

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE **GABRIEL DE CASTRO FONSECA** APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS, EM 24 DE MARÇO DE 2014.

BANCA EXAMINADORA:



Antonio José Gonçalves da Cruz
Orientador, UFSCar



Argimiro Resende Secchi
UFRJ



Marcelo Perencin de Arruda Ribeiro
UFSCar

*À traça que primeiro roer as
frias páginas desta dissertação,
dedico, com saudosas lembranças,
esta trabalhadeira toda.*

AGRADECIMENTOS

Agradeço aos meus pais, Dilermando e Neuza, que tornaram tudo isso possível. À minha namorada, Margarete, pelo apoio em todos os momentos e aos meus colegas de laboratório, Felipe, Pedro, Victor, Karina, Cássia, Herbert, Izaquiel e Harminder que tornaram as horas de trabalho bem mais agradáveis.

Agradeço aos meus orientadores, Antonio J. G. Cruz e Caliane B. B. Costa por tudo o que me ensinaram e pelas críticas construtivas quando eu teimava em não aprender, bem como a todos os professores do DEQ que sempre me trataram com respeito e profissionalismo.

Aos professores Argimiro R. Secchi e Rafael P. Soares, pela valiosa ajuda sempre que tive problema com o *software* e ao profissional de T. I. Eudoro Lemos, para quando o problema era com o *hardware*.

Aos colegas Felipe F. Furlan e Anderson R. A. Lino, que aprenderam junto comigo e depois me ensinaram mais um pouco e compartilharam muitos modelos que usei neste trabalho.

À CAPES e à FAPESP pelo apoio financeiro.

*“Eu juntei os instrumentos de vida à minha volta,
de forma a poder infundir uma centelha do ser
na coisa sem vida que jazia a meus pés”*

Victor Frankenstein (Mary Shelly – Frankenstein)

RESUMO

Na produção de etanol a maioria das operações realizadas em uma destilaria autônoma é conduzida de forma contínua. A etapa de fermentação, contudo, pode ser projetada para operar de forma contínua ou semi-contínua. A operação contínua em estado estacionário (após a partida do processo) pode ser facilmente acoplada às outras operações unitárias do processo. Por outro lado, na operação semi-contínua, cada dorna de fermentação opera em estado não estacionário, havendo a necessidade de se projetar um conjunto de dornas para que a etapa de fermentação seja acoplada ao processo, o que pode ser complicado. Este trabalho teve como objetivo implementar no simulador de processos EMSO modelos matemáticos das duas configurações industriais da etapa de fermentação: um sistema de fermentação composto por seis biorreatores em que cada dorna opera no modo batelada alimentada e um sistema composto por quatro biorreatores em série operados em regime permanente. O processo foi modelado em nível macroscópico com base nas equações de balanço material para células, substrato e produto. Modelos cinéticos que levam em consideração inibição pelo substrato e pelo produto foram utilizados. As duas configurações foram adicionadas a um modelo de destilaria autônoma desenvolvido previamente no simulador EMSO, no qual a etapa de fermentação era representada por modelo baseado na conversão estequiométrica. No processo descontínuo, a solução dos balanços de massa e energia nos fermentadores tornaram possível observar a evolução temporal dos valores de variáveis como as concentrações de levedura, açúcar e etanol em seus interiores, o volume de solução nos fermentadores e a taxa de remoção de calor necessária para manter suas temperaturas constantes. A destilaria autônoma simulada processa 500 t/h de cana-de-açúcar com teores de sacarose variáveis. Para um teor de 13% de sacarose, foram obtidos 338,0 t/h de vinho de levedurado na operação contínua com 8,3% em massa de etanol, que resultaram na produção de 30,1 t/h de etanol hidratado com 93,5% de álcool etílico em massa. Na operação descontínua foram obtidos 417,5 t/h de vinho de levedurado (6,3% de etanol em massa), que resultaram em 27,9 t/h de etanol hidratado (93,5% em massa). Nas duas configurações implementadas foram realizadas simulações para avaliar a influência do teor de sacarose (11 a 15% em massa de sacarose) na entrada do processo na resposta do processo. Os resultados dessas simulações foram comparados

com os obtidos para o modelo de conversão estequiométrica nas mesmas condições. Em relação às três configurações avaliadas na etapa de fermentação concluiu-se que o modelo de conversão estequiométrica pode ser empregado nas simulações, sendo principalmente indicado para estudos de otimização da destilaria autônoma com operação semi-contínua, pois tem convergência mais rápida. Contudo, vale lembrar que os efeitos de inibição não são reproduzidos na etapa de fermentação por este modelo, devendo estudos preliminares serem realizados empregando o modelo matemático implementado na configuração contínua ou descontínua.

Palavras-chave: Etanol, Fermentação, Simulação de processos, Bioproc-
cesso, Biorrefinaria.

ABSTRACT

Most of the operations in an autonomous distillery for production of ethanol are carried on in a continuous fashion. The fermentation stage, however, may be projected to work either continuously or semicontinuously. The steady-state continuous operation (after the start-up) may be easily coupled to other unit operations of the process. On the other hand, in the semicontinuous operation, each fermentation vat operates in unsteady state, thus it is necessary to design a set of vats that enables the coupling between the fermentation and the process, which may be challenging. This study intended to implement mathematical models in EMSO process simulator of both industrial configurations of the fermentation process: a system of six parallel fed-batch bioreactors and a system of four continuous steady-state bioreactors in series. The process was modeled at macroscopic level based on the material balances for cells, substrate and product. Kinetic models accounting for product and substrate inhibition were used. Both configurations were added to a previously built model of a complete autonomous distillery in which the fermentation stage was represented by a stoichiometric conversion model. In the fed-batch process, due to the solution of mass and energy balances in the fermenters, it was possible to observe the temporal evolution of variables such as the concentrations of yeast, sugar and ethanol in their interiors, the volume of solution in each fermenter and the rate of heat removal needed in order to keep the fermenters' temperatures constant. The simulated autonomous distillery processes 500 t/h of cane with varying levels of sucrose. For a content of 13 % sucrose, 338.0 t/h of centrifugated wine were obtained in the continuous operation, containing 8.3 % by weight of ethanol, which resulted in the production of 30.1 t/h of hydrate ethanol containing 93.5 % ethyl alcohol in weight. In fed-batch operation, 417.5 t/h of centrifugated wine (6.3 % ethanol by weight), which resulted in 27.9 t/h of hydrous ethanol (93.5 % by mass). In both configurations, simulations were performed to evaluate the influence of the sucrose content in the process input (11 to 15 % by weight of sucrose) over the process response. The results of these simulations were compared to those obtained for the model of stoichiometric conversion under the same conditions. Regarding the three evaluated configurations for the fermentation stage, it was observed that the model of stoichiometric conversion can be properly employed in the simulations,

being mostly suitable for optimization studies of the autonomous distillery with semi-continuous operation due to its fast convergence. However, it is worth mentioning that the inhibitory effects are not reproduced in the fermentation step for this model, thus preliminary studies should be performed using the mathematical model implemented in continuous or discontinuous configuration.

Keywords: Ethanol, Fermentation, Process Simulation, Bioprocess, Biorefinery.

NOMENCLATURA

A	Área de troca térmica em um evaporador, m^2 .
Bx	Brix, fração de sólidos solúveis em uma solução.
C_i	Concentração de uma substância, kg/m^3 .
C_i^*	Concentração crítica de uma substância, kg/m^3 .
c_p	Capacidade térmica específica da solução, $kJ/kg \cdot K$.
e_{pe}	Elevação do ponto de ebulição, K .
F	Vazão mássica, kg/h .
\dot{G}	Taxa de formação de glicose no reator estequiométrico, kg/h .
h	Entalpia específica de líquido, kJ/kg .
H	Entalpia específica de vapor, kJ/kg .
k_{C_i}	Constante de resposta exponencial para a concentração de uma substância, m^3/kg .
k_D	Constante de morte celular, h^{-1} .
κ_i	Constante de velocidade de reação de uma substância, h^{-1} .
k_I	Constante de inibição pelo substrato, kg/m^3 .
k_P	Constante de inibição pelo produto, kg/m^3 .
k_S	Constante de meia-velocidade de crescimento celular, kg/m^3 .
κ	Constante de velocidade, $h^{-1} \cdot (kg/m^3)^{-m}$
M	Massa de solução no fermentador, kg .
\mathcal{M}	Massa molar, $kg/kmol$.
m	Número real usado como expoente.

n	Número real usado como expoente.
$n(u)$	Aproximação de função retangular para ajustar comportamento de válvula, adimensional.
\dot{Q}	Taxa de transferência de calor, kW.
r_i	Velocidade de formação de uma substância por reação química, $\text{kg}/\text{m}^3 \cdot \text{h}$.
t	Tempo, h.
T	Temperatura, K.
T_{sp}	Temperatura do <i>set-point</i> , K.
U	Coefficiente global de transferência de calor, $\text{W}/\text{m}^2 \cdot \text{K}$.
$u(t)$	Função periódica usada para ajustar comportamento da válvula, adimensional.
\mathcal{V}	Volume de solução no fermentador, m^3 .
X	Conversão de uma reação química, adimensional.
$Y_{P/S}$	Coefficiente global de rendimento produto/substrato, adimensional.
$Y_{X/P}$	Coefficiente global de rendimento células/produto, adimensional.
$Y_{X/S}$	Coefficiente global de rendimento células/substrato, adimensional.
z_i	Fração mássica de um componente.

Caracteres Gregos

α	Razão entre o tempo em que uma válvula permanece aberta e o seu período total.
ϵ	Valor numérico usado para aproximação de função retangular, adimensional.
μ	Velocidade específica de crescimento celular, h^{-1} .
μ_{max}	Velocidade específica de crescimento celular máxima, h^{-1} .
ρ	Densidade, kg/m^3 .
τ	Período de uma válvula, h.
$\Delta_R H$	Calor de reação da fermentação alcoólica, kJ/kg .

φ Fase de uma válvula, h.

Subscritos e Sobrescritos

\mathcal{E} Subscrito relativo a uma corrente de entrada.

P Subscrito relativo a etanol.

ref Subscrito relativo a um valor de referência.

S Subscrito relativo a uma corrente de saída.

S Subscrito relativo a substrato.

sac Subscrito relativo a sacarose.

X Subscrito relativo a células.

Siglas e Abreviações

1G (Etanol de) primeira geração.

2G (Etanol de) segunda geração.

AEAC Álcool etílico anidro combustível.

AEHC Álcool etílico hidratado combustível.

ANP Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis.

ART Açúcares redutores totais.

CNA Confederação da Agricultura e da Pecuária do Brasil.

CONAB Companhia Nacional de Abastecimento.

DIEESE Departamento Intersindical de Estatística e Estudos Socioeconômicos.

EAD Equação algébrico-diferencial.

EDO Equação diferencial ordinária.

EMSO *Environment for Modeling, Simulation and Optimisation.*

EPE Empresa de Pesquisas Energéticas.

IAPWS *International Association for the Properties of Water and Steam.*

RFA *Renewable Fuels Association.*

UNICA União da Indústria de Cana-de-Açúcar.

LISTA DE FIGURAS

1	Evolução da produção de cana, açúcar e álcool entre as safras 1993/94 e 2012/13.	p. 2
2	Diagrama de blocos de destilaria autônoma de álcool.	p. 11
3	Fluxograma simplificado de unidade de fermentação e colunas de destilação em planta de produção de etanol hidratado.	p. 19
4	Rota bioquímica do catabolismo da glicose.	p. 21
5	Algumas possíveis configurações para processos fermentativos. a) Contínua em série; b) Contínua paralela e em série; c) Batelada alimentada; d) Batelada-contínua.	p. 26
6	Esquema simplificado de unidade de fermentação industrial.	p. 27
7	Alguns sistemas de fermentação contínua. a) Andrietta (1994) e Usina Guarani; b) Usina Santa Adélia; c) Proposta da Fermentec.	p. 29
8	Configuração do processo de destilação do álcool hidratado.	p. 31
9	Esquema das correntes de entrada e saída no evaporador.	p. 39
10	Função periódica (a) e aproximação de função retangular (b) para $\alpha = [0, 2; 0, 4; 0, 6; 0, 8]$, $\varphi = 0$ e $\epsilon = 1, 0 \times 10^{-5}$	p. 46
11	Esquema das correntes de entrada e saída na centrífuga.	p. 47
12	Captura de tela do fluxograma de processo com fermentadores contínuos construído no EMSO.	p. 51
13	Esquema simplificado do processo completo.	p. 52
14	Diagrama de blocos do processo de fermentação por batelada alimentada.	p. 56
15	Perfis de volume dos Fermentadores 1 e 2 em um período de 12 h de operação.	p. 62

16	Volume e concentrações de substrato, etanol e células no Fermentador 2 ao longo de um ciclo de fermentação.	p. 62
17	Perfis de volume e de taxa de calor retirada do Fermentador 2 em um período de 12 h de operação.	p. 65
18	Variação dos volumes de líquido em Cuba 1, Cuba 2 e Tanque em um período de 12 h de operação.	p. 65
19	Diagrama de blocos do processo de fermentação contínuo.	p. 68
20	Perfis de concentrações de substrato, células e etanol no mosto e nos fermentadores.	p. 70
21	Conversão cumulativa de substrato e taxa de remoção de calor necessária para manter temperatura constante em 303 K em cada fermentador. . .	p. 70
22	Concentrações de etanol, células e substrato na saída da unidade de fermentação batelada alimentada com pé-de-cuba de 330 m ³ e usando o modelo de Ghose e Tyagi (1979) (B) e o modelo de conversão estequiométrica (E) para diferentes concentrações de sacarose na cana.	p. 74
23	Variação do volume e da fração mássica de substrato no interior de um fermentador com pé-de-cuba de 330 m ³ em um período de 12 h de operação para diferentes concentrações de sacarose na cana-de-açúcar. . . .	p. 74
24	Concentrações de etanol, células e substrato na saída da unidade de fermentação batelada alimentada com pé-de-cuba de cuba de 110 m ³ e usando o modelo de Ghose e Tyagi (1979) (B) e o modelo de conversão estequiométrica (E) para diferentes concentrações de sacarose na cana.	p. 77
25	Variação do volume e da fração mássica de substrato no interior de um fermentador com pé-de-cuba de 110 m ³ em um período de 12 h para diferentes concentrações de sacarose na cana-de-açúcar.	p. 77
26	Concentrações de etanol, células e substrato na saída da unidade de fermentação contínua usando o modelo de Lee, Pollard e Coulman (1983) (C) e o modelo de conversão estequiométrica (E) para diferentes concentrações de sacarose na cana.	p. 79

- 27 Concentrações de etanol, células e substrato na saída da unidade de fermentação contínua usando o modelo de Ghose e Tyagi (1979) (C) e o modelo de conversão estequiométrica (E) para diferentes concentrações de sacarose na cana. p. 79
- 28 Concentrações de etanol, células e substrato na saída da unidade de fermentação contínua com tempo de residência 50% maior usando o modelo de Ghose e Tyagi (1979) (C) e o modelo de conversão estequiométrica (E) para diferentes concentrações de sacarose na cana. p. 80

LISTA DE TABELAS

1	Composição básica da cana-de-açúcar.	p. 12
2	Composição básica do caldo da cana-de-açúcar.	p. 16
3	Lista de variáveis presentes nos modelos primitivos das correntes materiais.	p. 35
4	Lista de substâncias na corrente multicomponente.	p. 36
5	Valores dos parâmetros do modelo cinético de Ghose e Tyagi (1979) e dos balanços de massa e energia usados para a simulação do processo batelada alimentada.	p. 42
6	Valores dos parâmetros do modelo cinético de Lee, Pollard e Coulman (1983) e dos balanços de massa e energia usados para a simulação do processo contínuo.	p. 43
7	Configurações e especificações do processo de destilação simulado no Aspen Plus.	p. 48
8	Especificações da corrente Cana	p. 53
9	Especificações das válvulas.	p. 58
10	Diagrama de ocupação dos seis fermentadores em paralelo em um período de 12 h.	p. 60
11	Condições iniciais usadas nos fermentadores.	p. 60
12	Condições iniciais nos pré-fermentadores (cubas) e no tanque-pulmão.	p. 60
13	Vazões e composições médias das correntes de entrada e saída na Centrífuga no processo batelada alimentada.	p. 64
14	Vazões e composições médias das correntes de entrada e saída das Colunas de destilação no processo batelada alimentada.	p. 64
15	Distribuição de volumes ocupados no sistema de fermentadores e percentual do volume total para cada um.	p. 67

16	Vazões e composições das correntes de entrada e saída da Centrífuga no processo contínuo.	p. 71
17	Vazões e composições médias das correntes de entrada e saída das Colunas de destilação no processo contínuo.	p. 71
18	Fração mássica de sacarose encontrada no mosto em função da fração mássica média de sacarose na cana-de-açúcar.	p. 73

SUMÁRIO

1	Introdução	p. 1
1.1	Motivação	p. 1
1.2	Objetivos	p. 4
1.3	Estrutura do trabalho	p. 4
2	Revisão Bibliográfica	p. 5
2.1	Usinas de etanol em trabalhos de simulação	p. 5
2.2	Simuladores de processos	p. 9
2.3	Produção de etanol em destilarias autônomas	p. 10
2.3.1	Coleta e recepção	p. 11
2.3.2	Extração do caldo	p. 13
2.3.3	Aproveitamento do bagaço	p. 15
2.3.4	Tratamentos do caldo	p. 16
2.3.5	Concentração	p. 18
2.3.6	Fermentação e destilação	p. 18
2.4	Fermentação alcoólica	p. 19
2.4.1	Bioquímica	p. 20
2.4.2	Fatores que influenciam a fermentação	p. 22
2.4.3	Cinética	p. 23
2.4.4	Processos de produção	p. 25
	Batelada alimentada	p. 26
	Fermentação contínua	p. 27

2.5	Destilação etanol-água	p. 30
2.6	Considerações finais	p. 33
3	Metodologia	p. 34
3.1	Simulador de processos EMSO	p. 34
3.2	Correntes materiais	p. 35
3.3	Preparação	p. 37
3.4	Evaporador	p. 38
3.5	Fermentadores	p. 40
3.5.1	Batelada alimentada	p. 41
3.5.2	Fermentação contínua	p. 42
3.5.3	Conversão estequiométrica	p. 43
3.6	Válvulas	p. 45
3.7	Centrífuga	p. 46
3.8	Colunas de destilação	p. 47
3.9	Demais equipamentos e acessórios	p. 49
3.10	Simulação da destilaria completa	p. 50
4	Processo de fermentação em batelada alimentada	p. 55
4.1	Simulação – fermentação batelada alimentada	p. 55
4.2	Resultados e discussão – fermentação batelada alimentada	p. 59
5	Processo de fermentação contínuo	p. 67
5.1	Simulação – fermentação contínua	p. 67
5.2	Resultados e discussão – fermentação contínua	p. 69
6	Comparações com modelo de conversão	p. 72
6.1	Comparação entre o modelo de conversão e o modelo de fermentação por batelada alimentada	p. 75

6.2	Comparação entre o modelo de conversão e o modelo de fermentação contínua	p. 76
7	Conclusões	p. 81
7.1	Sugestões para trabalhos futuros	p. 83
	Referências Bibliográficas	p. 84

1 INTRODUÇÃO

1.1 Motivação

A indústria sucroalcooleira é de grande importância para a economia brasileira. Em 2007 foi responsável por mais de 3,6 milhões de empregos diretos e indiretos (DIEESE, 2007) e em 2009 sua cadeia produtiva movimentou 65,8 bilhões de reais, contribuindo com cerca de 2% do PIB nacional naquele ano (CNA, 2012). Na safra 2012/13 o país produziu 38,3 milhões de toneladas de açúcar e 23,6 bilhões de litros de etanol (CONAB, 2013a). O etanol também tem grande importância para a matriz energética brasileira, já que em março de 2013, 58% da frota nacional de veículos de ciclo Otto já funcionava com tecnologia bicombustível (*flex-fuel*) (UNICA, 2013), ou seja, que é capaz de usar como combustível gasolina ou etanol hidratado ou a mistura de ambos em qualquer proporção. Ademais, a gasolina comum consumida no Brasil utiliza 25% de etanol anidro em sua composição como aditivo.

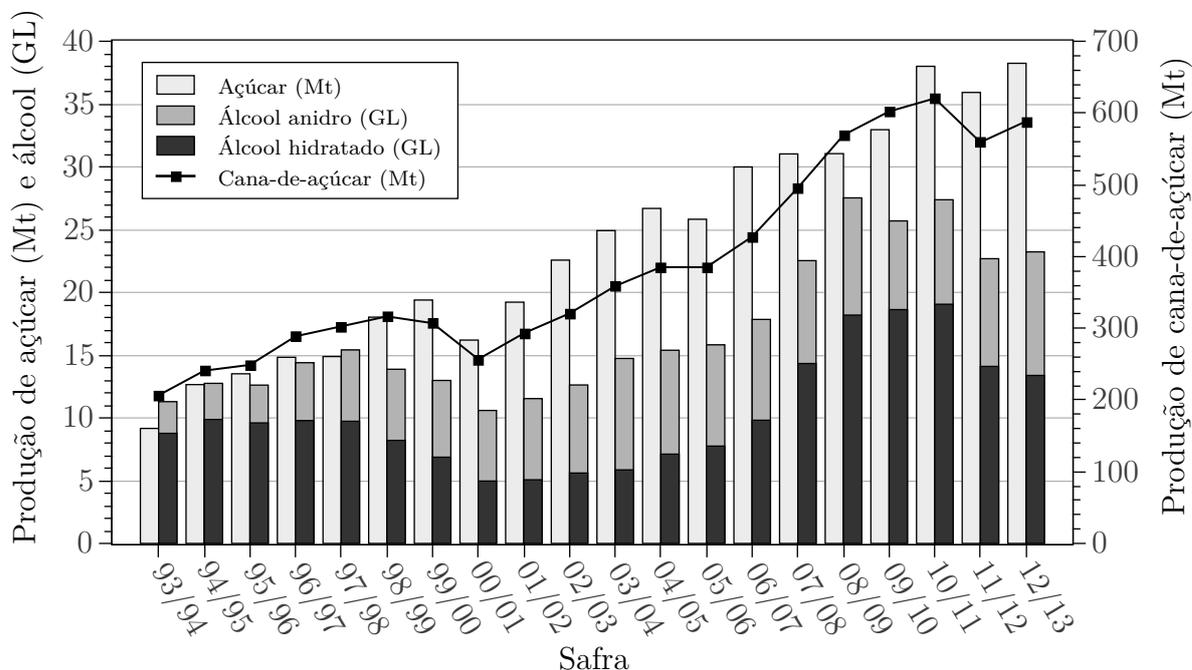
O uso do etanol como combustível é de tal importância que, em 2011, ele foi responsável por 4,7% de toda a energia consumida no Brasil. Além disso, devido à queima do bagaço, o processo de produção de álcool é autossuficiente em energia e capaz de gerar excedentes a serem vendidos para a rede elétrica, de modo que, também em 2011, 6,5% da energia elétrica e 11,9% do total de energia consumidos no país tiveram origem na queima do bagaço (EPE, 2012). A substituição da gasolina pelo etanol permitiu que entre 1975 e 2000 o Brasil evitasse a emissão do equivalente a 110 milhões de toneladas de CO₂ na atmosfera, uma vez que, cada metro cúbico de etanol utilizado em substituição à gasolina contribui na redução líquida de emissões de gases estufa em 2,46 t CO₂ equivalente (MCT, 2004).

A maioria das instalações agroindustriais utilizadas pelo setor sucroalcooleiro no Brasil são usinas integradas de açúcar e álcool, com flexibilidade para alterar a proporção em que fabrica esses dois produtos dentro de um intervalo pré-definido con-

forme a situação do mercado no momento. Este trabalho foca na modelagem e simulação de uma destilaria autônoma de etanol devido à sua maior simplicidade. Futuros trabalhos, no entanto, poderiam implementar o processo de produção de açúcar em conjunto com a destilaria para simular uma usina integrada.

A Figura 1 mostra a evolução da produção de cana, açúcar e álcool nas últimas vinte safras. Atualmente o Brasil é o maior produtor mundial de açúcar, com grande vantagem sobre a Índia, segundo maior produtor (UNICA, 2014). E embora tenha perdido para os Estados Unidos da América a condição de maior produtor mundial de etanol em 2006 (RFA, 2012), o Brasil continua sendo o maior exportador mundial desse produto e conta com a vantagem competitiva de ter sua produção baseada na fermentação da cana-de-açúcar, em vez de milho, como é o caso dos EUA. Essas duas matérias-primas são classificadas respectivamente como açucarada e amilácea. As matérias-primas açucaradas, ao contrário das amiláceas, dispensam tratamento de sacarificação para disponibilizar açúcares fermentáveis, o que as torna mais vantajosas energética e economicamente (MUSSATTO et al., 2010).

Figura 1: Evolução da produção de cana, açúcar e álcool entre as safras 1993/94 e 2012/13.



Fonte: Adaptada de UNICA (2014).

Muita preocupação tem sido dirigida ao perigo de a produção de biocombustíveis competir com a produção de alimentos, levando a um aumento no preço dos alimentos e agravando problemas sociais como a desnutrição. Todavia, no caso específico

de São Paulo, onde estão localizadas mais do que 60% das plantações de cana-de-açúcar brasileiras, o crescimento da área de cana plantada entre 1990 e 2005 não afetou significativamente as áreas agrícolas dedicadas à produção de alimento. A expansão da área agrícola dedicada à cana ocorreu principalmente em substituição a áreas dedicadas à pecuária extensiva, e mesmo com redução na área dedicada a pastagens, tem-se observado um crescimento na população bovina no estado (GOLDEMBERG; COELHO; GUARDA-BASSI, 2008).

No Brasil a cultura da cana ocupava 6,2 milhões de hectares de terras agricultáveis em 2009, enquanto que as pastagens respondiam por cerca de 200 milhões de hectares (ESCOBAR et al., 2009). Além disso, a densidade do gado se encontra por volta de 100 cabeças por km^2 , o que é um valor muito baixo em comparação ao praticado em países desenvolvidos, que pode superar as 250 cabeças por km^2 (LORA et al., 2006), de maneira que há margem para que ganhos de produtividade nesse setor liberem mais terras tanto para a produção de alimentos quanto de biocombustíveis.

Apesar do dinamismo econômico e todas as vantagens naturais de que o setor desfruta no Brasil, grande parte das usinas produtoras de açúcar e álcool utiliza processos com tecnologias com décadas de idade e não necessariamente otimizados. Nesse contexto, o desenvolvimento de estratégias de simulação do processo como um todo pode ser útil na indicação de melhorias tanto do ponto de vista da lucratividade, quanto do ponto de vista do impacto ambiental. Para suprir essa necessidade surgiu o projeto da Biorrefinaria Virtual de Cana-de-Açúcar (BONOMI, 2011), um projeto colaborativo envolvendo vários grupos de pesquisa que visa simular uma unidade industrial produtora de açúcar, álcool e energia elétrica usando o ambiente EMSO de modelagem, simulação e otimização de processos.

Este trabalho se insere no contexto desse projeto maior e oferece contribuições na forma de modelos de fermentadores batelada alimentada e contínuos com várias opções de cinéticas, além de modelos dos principais equipamentos envolvidos no processo de fermentação alcoólica. Ao mesmo tempo, este trabalho tira proveito da biblioteca de modelos construída de forma cooperativa por outros pesquisadores para a Biorrefinaria Virtual, atualizando-os para as normas mais recentes desse projeto quando necessário. Foram construídas simulações de destilarias autônomas com unidades de fermentação reproduzindo as configurações mais básicas encontradas na indústria. Os resultados obtidos nesses casos foram comparados com os resultados de uma outra simulação que representava os fermentadores através de modelos de conversão estequiométrica, que não levam

em consideração os efeitos que a inibição pelo produto ou pelo substrato podem causar no rendimento da reação.

1.2 Objetivos

O objetivo desta dissertação foi construir modelos de fermentadores para operação batelada alimentada e contínua usando modelos cinéticos fenomenológicos, simular duas destilarias autônomas que produzem álcool hidratado com base nesses fermentadores e comparar os resultados obtidos aos de uma simulação que faz uso de modelos de conversão estequiométrica para a fermentação, visando tirar conclusões sobre em que circunstâncias é mais vantajoso utilizar os modelos cinéticos fenomenológicos ou os modelos de conversão.

1.3 Estrutura do trabalho

Esta dissertação encontra-se estruturada em sete capítulos, sendo este capítulo de Introdução o primeiro deles.

No Capítulo 2 é apresentada a revisão bibliográfica, abordando as pesquisas na literatura que dizem respeito aos tópicos estudados neste trabalho, com ênfase sobre a modelagem e simulação dos processos de fermentação aplicados em usinas brasileiras.

O Capítulo 3 trata da metodologia, apresenta o *software* utilizado para este trabalho e discute os modelos matemáticos que foram concebidos para os equipamentos mais importantes criados para a simulação dos processos idealizados.

O Capítulo 4 e o Capítulo 5 mostram as condições nas quais foram realizadas as simulações e os resultados e discussões referentes a um exemplo simulação para o processo batelada alimentada e o processo contínuo respectivamente.

O Capítulo 6 mostra a comparação entre os resultados obtidos com as simulações envolvendo modelos cinéticos rigorosos e o modelo de conversão estequiométrica.

Finalmente, o Capítulo 7 traz as conclusões acerca dos resultados, bem como sugestões que podem ser deixadas para trabalhos futuros visando dar continuidade aos estudos empreendidos aqui.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Usinas de etanol em trabalhos de simulação

A simulação é uma ferramenta de suma importância na Engenharia Química, uma vez que representa uma alternativa de baixo custo para a criação e verificação de projetos, melhor compreensão de processos complexos e fortemente integrados, para comparação de diferentes rotas tecnológicas, otimização, e para implementação de sistemas de controle. Devido à versatilidade dessa ferramenta, ela é amplamente utilizada em todos os setores da indústria e o sucroalcooleiro não é uma exceção, de modo que se pode encontrar na literatura uma grande quantidade de trabalhos de simulação envolvendo destilarias anexas ou autônomas de produção de etanol 1G e com objetivos variados.

Via de regra, esses trabalhos representam a etapa de fermentação do caldo através de modelos de conversão estequiométrica, isto é, modelos em que um grau de conversão é estipulado pelo usuário e as cinéticas das reações químicas e bioquímicas são desprezadas. É nesse ponto que o trabalho desenvolvido nesta dissertação busca se diferenciar da maioria, usando modelos cinéticos para representar o processo de fermentação e implementando tanto a operação batelada alimentada quanto a contínua numa simulação abrangente da usina autônoma de etanol.

Bem, Koike e Passarini (2003) criaram um simulador baseado em planilha eletrônica (Microsoft Excel) que permite a previsão de produção de uma planta de produção de açúcar e álcool de cana e que aponta a combinação mais econômica entre esses dois produtos em função de seus valores no mercado. A simulação é baseada principalmente no balanço por componente dos açúcares redutores totais (ART) através de volumes de controle correspondendo a cada equipamento do processo onde haja desaparecimento de ART por perdas ou por reação química e se vale de muitos cálculos empíricos para avaliar as perdas de açúcares em cada estágio. Balanços de energia e de massa não relacionadas a ART são avaliados com menos rigor. Os autores destacam a importância da escolha da planilha de cálculo pela facilidade de manuseio que ela proporciona, tornando-a acessível

a um número maior de usuários.

Kwiatkowski et al. (2006) implementaram no simulador de processos Super-Pro Designer uma usina de etanol de milho com moagem a seco para criar uma ferramenta de pesquisa útil à avaliação de novas tecnologias de processo e produtos derivados de amido. O simulador dimensiona e quantifica automaticamente as demandas energéticas dos principais equipamentos do processo, uma vez especificada a condição de operação. Com isso os autores puderam fazer a análise dos custos de capital e operacionais além de estimativas de lucratividade e testes de sensibilidade a fatores econômicos importantes. Os modelos de processo e de custos foram deixados disponíveis para pesquisa não comercial e fins educacionais mediante requisição aos autores.

Wukovits et al. (2007) simularam uma planta de produção de etanol a partir do trigo com o simulador de processos IPSEpro visando projetar um processo integrado energeticamente através do aproveitamento de resíduos de biomassa vegetal pela combustão da palha do trigo e de biogás produzido a partir da fermentação da vinhaça. Sua implementação inclui as etapas de moagem, maceração, liquefação, sacarificação, fermentação (com modelo de conversão estequiométrica), destilação e digestão anaeróbia da vinhaça. Uma câmara de combustão simples e um ciclo de potência com turbina a gás foram modelados e usados como rotas alternativas. Os autores concluíram que a queima do biogás pode suprir as necessidades energéticas de uma unidade com capacidade de produção superior a 100 Mt/ano. Quando usado para cogeração de eletricidade, embora gere menos calor, o biogás produz uma quantidade considerável de eletricidade e a queima de parte da palha do trigo é suficiente para cobrir as demandas térmicas mesmo de uma unidade pequena.

Quintero et al. (2008) realizaram um estudo comparativo das tecnologias de produção de bioetanol a partir da cana-de-açúcar e do milho tendo em vista as particularidades da Colômbia, cujo governo tem feito esforços recentemente para aumentar a significância do álcool combustível em sua matriz energética. Os autores agregaram indicadores econômicos e de impacto ambiental em um índice para determinar qual matéria-prima seria mais adequada. A cana-de-açúcar se mostrou bastante vantajosa em comparação com o milho, com a ressalva de que pequenas instalações produzindo etanol de milho e outras culturas amiláceas como a mandioca ou a batata poderiam causar um impacto social e econômico mais positivo em comunidades rurais de pequenos agricultores, uma vez que estes não possuem os recursos financeiros e tecnológicos para implementar destilarias de cana-de-açúcar em condições de competir com os grandes produtores. Para

as análises ambientais e econômicas, os autores fizeram simulações da usina de etanol de cana-de-açúcar e da usina de milho utilizando o simulador Aspen Plus e o processo de fermentação foi conduzido utilizando um reator de conversão estequiométrica.

Dias et al. (2010) simularam a produção de etanol anidro a partir de cana-de-açúcar em uma usina autônoma usando SuperPro Designer e uma planilha eletrônica para os modelos não disponíveis no simulador. Fizeram análises dos custos de produção do etanol em vários cenários visando avaliar a influência da cogeração de energia elétrica pela queima de bagaço e palha de cana na redução dos custos de produção do álcool. A fermentação foi implementada através de um modelo de conversão estequiométrica.

Paternina (2011) simulou um processo de fermentação extrativa a vácuo acoplado a uma unidade de absorção para recuperação do etanol arrastado com os gases liberados no processo de fermentação utilizando o *software* Aspen Plus. A fermentação extrativa foi comparada ao processo convencional (com modelo de conversão estequiométrica) e foram ambos implementados no módulo de modelagem personalizada do programa, *Aspen Custom Modeler*, que permite criar modelos que não se encontram disponíveis na base de dados do simulador. A autora concluiu que a fermentação extrativa permite rendimentos superiores ao convencional, o que é explicado pela atenuação de efeitos de inibição com a retirada de produto durante a fermentação.

Gomez (2011) estudou diferentes arranjos operacionais de dornas de fermentação para uma planta piloto móvel, incluindo os processos batelada alimentada, contínuo em série, contínuo em paralelo e batelada-contínuo (BatCon) onde três fermentadores batelada alimentada operam em paralelo e alimentam de forma contínua um quarto fermentador posicionado a jusante. O autor usou o simulador de processos Aspen Plus e rotinas desenvolvidas em Fortran para modelar a etapa de fermentação usando modelos cinéticos, que não estão disponíveis na biblioteca de modelos padrão do simulador. O maior rendimento foi encontrado no sistema contínuo em série e o menor no batelada alimentada.

Vučurović et al. (2012) modelaram o processo de produção de etanol anidro a partir do caldo cru de beterraba para avaliar os custos de investimento, de produção e de operação de uma usina. Foram examinadas as influências dos preços do açúcar de beterraba e da levedura, a influência do reciclo de biomassa na economia do processo e a viabilidade do processo. Os autores concluíram através de um estudo de sensibilidade que os custos dos insumos são bastante significativos no processo e também obtiveram a porcentagem ótima de biomassa a ser recirculada para o caso em estudo. A simulação foi

realizada no *software* SuperPro Designer e a fermentação foi implementada com o uso de modelos de conversão estequiométrica.

Uma grande quantidade de trabalhos recentes na literatura implementam simulações completas ou parciais de processos de produção de etanol 1G no contexto de avaliar a viabilidade de plantas industriais que invistam na produção conjunta de etanol de primeira e de segunda geração. Alguns exemplos são apresentados adiante.

Dias (2008) usou o *software* Hysys para simular a produção de etanol a partir de cana-de-açúcar (E1G) e de bagaço (E2G) com pré-tratamento *organosolv* em uma destilaria autônoma visando analisar o consumo de energia de cada processo e investigar oportunidades de melhoria nos mesmos. A simulação do processo de produção de álcool 1G abrange os processos de limpeza da cana, extração dos açúcares, tratamento, concentração e esterilização do caldo, fermentação (com modelo de conversão estequiométrica), destilação e desidratação. Entre as melhorias propostas pela autora para o processo 1G são o uso de um sistema de limpeza a seco para a cana, uso de evaporadores de múltiplo efeito, esterilização do caldo e fermentação à temperatura de 28°C, mais baixa do que as temperaturas usadas comumente.

Furlan et al. (2012) simularam uma planta de produção de etanol a partir do bagaço de cana-de-açúcar usando o simulador de processos EMSO. Os autores tiveram como objetivo otimizar a utilização de bagaço de cana tendo a opção de direcionar diferentes frações do mesmo para hidrólise, venda ou cogeração em função dos preços do álcool e da energia no mercado em quatro diferentes cenários. A simulação inclui também uma unidade autônoma de produção de etanol 1G e contém modelos de limpeza da cana, moagem, tratamento do caldo, concentração, fermentação (com modelo de conversão estequiométrica) e destilação, além de todo o aparato para cogeração de energia.

Dias et al. (2012) propuseram melhorias ao processo de produção de etanol de cana-de-açúcar 1G com o objetivo de minimizar o consumo de energia e assim reduzir a quantidade de bagaço e palha necessários como combustível, deixando mais biomassa disponível para hidrólise e produção de etanol 2G. O simulador Aspen Plus foi usado para estudar os vários aperfeiçoamentos testados pela equipe (por exemplo, recuperação de palha, concentração de caldo em evaporadores de múltiplo efeito, desidratação do álcool usando peneiras moleculares, etc.) e o processo de segunda geração foi integrado aos cenários aperfeiçoados, cujos resultados mostraram que a quantidade de material lignocelulósico disponível para hidrólise podia ser aumentado significativamente com as melhorias recomendadas. Os modelos dos fermentadores são do tipo estequiométrico.

Palacios-Bereche et al. (2013) fizeram uma análise exergética de uma planta industrial de etanol de cana-de-açúcar 1G a que um processo de hidrólise enzimática de bagaço é integrado. Entre os diferentes casos que foram simulados, há o caso base que é essencialmente uma usina convencional, sem hidrólise. Os autores concluíram que a introdução da hidrólise enzimática do bagaço aumenta a eficiência exergética global do processo. O simulador utilizado para o trabalho foi o Aspen Plus com modelos de conversão estequiométrica para os fermentadores.

Mosqueira-Salazar et al. (2013) estudaram o aumento no consumo de água em uma usina de etanol de cana-de-açúcar de primeira geração devido à introdução de um processo de produção de etanol 2G a partir de bagaço hidrolisado. Os autores procuraram identificar oportunidades para reutilizar água e minimizar retiradas e com isso conseguiram manter o consumo de água da usina simulada dentro dos limites exigidos pela Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. O trabalho utilizou o mesmo simulador desenvolvido por Palacios-Bereche et al. (2013).

Este trabalho difere dos encontrados na literatura por realizar simulações de uma usina autônoma 1G de etanol de cana-de-açúcar usando modelos fenomenológicos de reatores em operação batelada alimentada e contínua. Os resultados dessas simulações foram comparados aos obtidos a partir de uma simulação que usa um modelo de conversão estequiométrica para avaliar de que maneira os termos de inibição presentes nos modelos cinéticos interferem no resultado final.

2.2 Simuladores de processos

Simuladores de processos são ferramentas computacionais destinadas à resolução de problemas complexos de engenharia de processos químicos. Um simulador de processos consiste de *(i)* uma função principal executiva que controla os cálculos de um fluxograma de processo criado pelo usuário e acompanha o fluxo de informação através das sub-rotinas, *(ii)* uma biblioteca de modelos de equipamentos, *(iii)* um banco de dados e sub-rotinas para cálculos de propriedades termodinâmicas, e *(iv)* um banco de dados e sub-rotinas para cálculos de custos e dimensionamento (TOWLER; SINNOTT, 2007).

Pode-se dividir os simuladores de processos em dois tipos básicos conforme o papel desempenhado pela função executiva e a forma como seus modelos são implementados: os sequenciais-modulares, os orientados a equações (também chamados globais ou simultâneos) e os híbridos. Nos simuladores que seguem a arquitetura orientada a equa-

ções os modelos de equipamentos constituem blocos de construção para uma lista que inclui todas as variáveis e equações associadas ao processo e, uma vez que o sistema esteja especificado adequadamente, a função executiva convoca um procedimento numérico que resolve todas as equações simultaneamente. Pode-se citar como exemplos de simuladores de processos orientados a equações o gPROMS e o EMSO.

Na arquitetura sequencial-modular, os modelos são construídos como sub-rotinas que incluem não apenas as equações que definem a unidade, mas também o próprio método para resolvê-las. A função executiva estabelece uma ordem de resolução para as operações unitárias, levando em conta os *loops* causados pela existência de ciclos. Cada equipamento é resolvido individualmente e seguindo a sequência do processo e os *loops* são resolvidos iterativamente. Os *softwares* Aspen Plus e CHEMCAD são exemplos de simuladores sequenciais-modulares.

A abordagem orientada a equações tem como vantagens uma flexibilidade muito maior para construir, modificar e especificar os modelos, além de ter convergência mais fácil para problemas com muitos ciclos ou fortemente integrados; no entanto os simuladores sequenciais-modulares têm a vantagem de poder dispor de algoritmos especializados para solucionar problemas que poderiam oferecer dificuldades numéricas a *solvers* convencionais. Contudo, os simuladores sequenciais-modulares estão limitados a resolver problemas apenas em estado-estacionário.

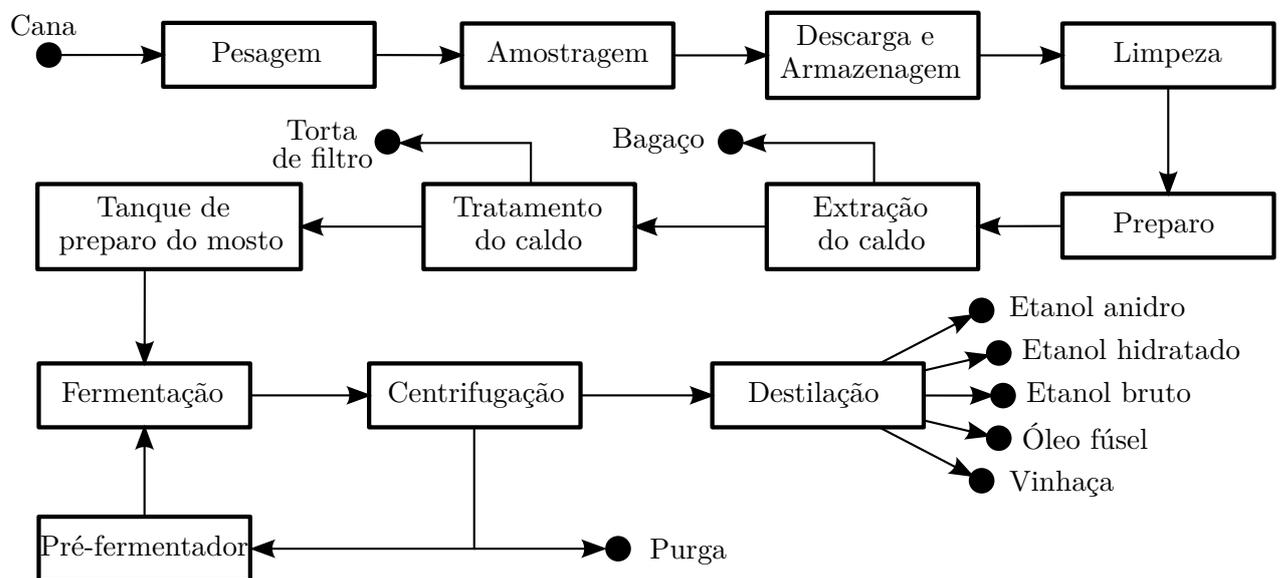
Devido a essa limitação, atualmente a maioria dos simuladores de processo originalmente desenvolvidos como sequenciais-modulares segue uma abordagem híbrida, ao menos para resolver problemas dinâmicos, que busca conciliar as virtudes de ambas as categorias. Nessa abordagem são incluídas bibliotecas de sub-rotinas adaptadas tanto para a resolução sequencial-modular quanto para a orientada a equações e o resultado da simulação em estado estacionário é usado para inicializar a simulação dinâmica (TOWLER; SINNOTT, 2007). Simuladores de processos híbridos incluem o Aspen HYSYS, PRO/II e UniSim Design.

2.3 Produção de etanol em destilarias autônomas

Em 2012 havia um total de 402 unidades de produção de açúcar e álcool no Brasil. Desse total, 257 eram usinas mistas, ou seja, de açúcar e álcool; 127 eram destilarias autônomas e 18 tinham como único produto o açúcar (CONAB, 2013b). As unidades mistas têm como vantagem a capacidade de priorizar a fabricação do produto

com melhor relação custo/benefício no momento, embora sua flexibilidade para alternar entre açúcar e etanol seja limitada a um intervalo de produção para o qual a unidade foi projetada. Além disso, essas usinas podem reaproveitar o melaço residual da fabricação do açúcar no processo de produção de álcool. Este trabalho, no entanto, se concentra nas destilarias autônomas, conforme descritas por Dias (2008). A Figura 2 mostra um diagrama de blocos que descreve as principais operações presentes em uma destilaria autônoma convencional. Essas operações são examinadas em mais detalhes no restante deste capítulo.

Figura 2: Diagrama de blocos de destilaria autônoma de álcool.



Fonte: Elaborada pelo autor.

2.3.1 Coleta e recepção

A cana-de-açúcar, *Saccharum spp.* é uma gramínea originária do Sudeste Asiático e que no Brasil é a principal matéria-prima para a produção de açúcar, álcool e de aguardentes como rum e cachaça. É composta por um sistema radicular de folhas e colmos, e nos colmos a planta estoca grandes quantidades de sacarose. Sua composição média é informada na Tabela 1. A cana é colhida ao atingir a maturação ideal, entre 14 e 18 meses após o seu plantio (COPERSUCAR¹, 1999 apud PINTO, 2010) e sua colheita pode ser realizada de forma manual ou por colheitadeiras mecânicas. Geralmente a colheita é precedida por um estágio de queima. Quando a colheita é feita de forma manual, com facões, a queima previne que os trabalhadores rurais se cortem com as

¹COPERSUCAR, Centro de tecnologia – caderno Copersucar, Série industrial nº20, revisado 1999

afiadas folhas da planta. Quando é mecanizada, o benefício da queima é aumentar o rendimento das colhedoras e reduzir o arraste de terra e o desgaste dos equipamentos.

Tabela 1: Composição básica da cana-de-açúcar.

Componente	Teor (% em massa)
Água	73 – 76
Sólidos totais*	24 – 27
Sólidos solúveis	10 – 16
Fibras (base seca)	11 – 16

* Inclui sólidos solúveis e fibras.

Fonte: Reproduzido de Dias (2008).

A queima, no entanto, tem a desvantagem de lançar uma grande quantidade de material particulado no ar, que pode ser correlacionada com um aumento no número de internações de pessoas por problemas respiratórios nas regiões em que essa prática é conduzida, sobretudo de crianças e idosos (ARBEX et al., 2004). Também favorece a compactação do solo e reduz seu teor de matéria orgânica e sua porosidade (SOUZA et al., 2005), aumenta as perdas de açúcares e destrói a palha, que protege o solo da erosão e do crescimento de outras espécies vegetais indesejadas. O excedente de palha também poderia ser utilizada como combustível para geração de vapor e energia elétrica na usina ou como matéria-prima para etanol de segunda geração. No estado de São Paulo, a Lei Estadual 11.241, de 19 de setembro de 2002 (SÃO PAULO, 2002), fixou prazo até 2021 para a eliminação dessa prática em áreas com mais de 150 ha e declividade inferior a 12% e até 2031 nas demais áreas.

A cana coletada normalmente é transportada para a fábrica por caminhões, lá os caminhões são pesados e o peso da cana é obtido subtraindo-se o peso do caminhão vazio. De dentro do caminhão também são retiradas amostras de cana para análise de sua composição em laboratório, uma vez que é o teor de açúcar encontrado nas amostras que determina o valor do pagamento oferecido ao fornecedor por quilograma de cana. O tráfego de caminhões é controlado de maneira a reduzir o tempo de espera entre a colheita e o processamento para diminuir os riscos de contaminação bacteriana e deterioração da sacarose. Pelo mesmo motivo o tempo de armazenagem da cana no pátio após ser descarregada pelos caminhões deve ser tão curto quanto possível, embora uma porção deva ser mantida em estoque para prevenir eventuais falhas ou interrupções no sistema de transporte.

A cana a ser processada é posicionada em mesas alimentadoras, onde é transportada em esteiras que a conduzem para a lavagem. Mesas horizontais ou com

inclinações baixas possuem grande capacidade de alimentação, mas permite a formação de camadas de cana altas e irregulares, o que diminui a eficiência da lavagem. Mesas de grande inclinação, até cerca de 45° , por outro lado, precisam operar a uma velocidade maior, mas formam camadas de cana mais baixas e regulares.

A lavagem é importante para remover materiais estranhos à planta como terra, areia e outras impurezas recolhidas durante a colheita que podem prejudicar os processos de produção de açúcar e álcool e a vida útil dos equipamentos. Geralmente a lavagem se dá com água em circuito fechado, mas esse processo tem a desvantagem de provocar perdas consideráveis de açúcares (até 2%), principalmente quando a cana é colhida mecanicamente, já que ela chega à usina picada e, portanto, com maior área superficial. Para evitar essas perdas e também economizar água, a lavagem vem sendo substituída gradativamente por operações de limpeza a seco, principalmente onde a colheita é mecanizada. Utilizam-se como alternativas, por exemplo, ventiladores, sistemas mecânicos e mesas com fundo perfurado (DIAS, 2008).

A cana limpa então é conduzida para o sistema de preparo, onde passa por um ou dois conjuntos de facas, onde são niveladas e cortadas em pedaços menores, para em seguida serem esmagadas em aparelhos chamados desfibradores. O desfibradores consistem em um conjunto de martelos oscilantes acoplados a um rotor. Os martelos giram de forma a forçar a passagem da cana por uma pequena abertura ao longo da placa desfibradora e no processo eles abrem as fibras da cana. Essa etapa tem por objetivo facilitar a extração dos açúcares nas moendas.

2.3.2 Extração do caldo

Após o preparo, a altura do colchão de cana é uniformizada pelo espalhador, um equipamento posicionado no limiar entre as esteiras metálicas da mesa de distribuição e uma correia transportadora de borracha. A correia passa por um eletroímã que visa retirar objetos metálicos que possam estar misturados à cana, e que poderiam danificar os rolos da moenda (CAMARGO; USHIMA, 1990).

O método convencional para a extração do caldo é a moagem, processo em que a cana desfibrada é esmagada entre um conjunto de rolos em rotação para extração do líquido. São usadas duas moendas independentes para evitar paradas no caso de quebra de um equipamento ou de uma manutenção programada. As moendas exigem uma alimentação uniforme para evitar o risco de paradas, que são altamente prejudiciais à usina (IANNONI; MORABITO, 2002). Cada moenda contém de quatro a sete ternos, que

são unidades individuais de extração formadas por quatro rolos montados numa estrutura chamada “castelo”. Os rolos são classificados como de pressão, de entrada, de saída e superior.

Os ternos da moenda tradicionalmente são acionados por turbinas a vapor, mas há uma tendência de migração para ternos de acionamento elétrico, que é mais eficiente energeticamente. Conforme observa-se na Tabela 1, a cana possui de cinco a sete partes de água para cada parte de fibra, porém já no primeiro terno essa proporção cai para 2 a 2,5 partes de água por parte de fibra. Assim, é necessário umedecer o bagaço entre os ternos para dissolver o açúcar remanescente e permitir que mais caldo seja deslocado da cana moída. Entre os dois últimos ternos se adiciona água de embebição a 50°C proveniente do condensado dos evaporadores. A moenda tipicamente apresenta uma eficiência de extração próxima de 95 %, podendo chegar perto de 98 % (BEM; KOIKE; PASSARINI, 2003). A moagem tem ainda o objetivo secundário de produzir um bagaço final em condições de ser queimado rapidamente nas caldeiras, já que ele tem a importante função de gerar energia e vapor para a usina. No último terno da moenda obtém-se o caldo cru e bagaço com cerca de 50 % de umidade.

A principal alternativa à moagem é a extração do açúcar por lixiviação em equipamentos chamados difusores, entre os quais os principais tipos são os de contracorrente e os de leito móvel, que são na verdade equipamentos de extração em contracorrente que operam em estágios (REIN, 1995). Em ambos os casos, o princípio básico é que os açúcares da cana sejam extraídos por um fluxo de água a uma temperatura entre 70°C e 80°C. Essa extração ocorre de duas maneiras: por lixiviação, no caso das células de cana abertas; e por osmose, no caso das que não foram rompidas durante o preparo. Obtém-se caldo em uma corrente e bagaço úmido em outra, que passa por uma pequena moenda para retirada da água e dos açúcares residuais. As vantagens dos difusores em relação às moendas são menores custos operacionais, menor consumo de energia (10 kW·h/t de cana contra 15 kW·h/t de cana nas moendas) e possibilidade de conseguir a extração de até 99 % da sacarose. Entre as desvantagens estão um investimento inicial mais alto, maiores tempos de partida e de parada, formação de um bagaço mais úmido e a necessidade de um preparo mais cuidadoso da cana, já que a lixiviação é muito mais eficiente do que a osmose para extrair os açúcares (PELLEGRINI; JUNIOR, 2011).

2.3.3 Aproveitamento do bagaço

Seja qual for o processo de extração utilizado, tipicamente, grandes quantidades de bagaço de cana são obtidas. O bagaço é um material de natureza lignocelulósica com alto poder calorífico, de forma que o principal aproveitamento dedicado a esse co-produto é a queima visando produzir vapor e energia elétrica para consumo interno da usina. Até o final da década de 1990, normalmente as caldeiras em usinas de álcool eram projetadas para operar à pressão de 22 bar. O vapor produzido aciona as turbinas que movimentam as moendas e outros equipamentos na planta, além de gerar eletricidade. Após usado, ele deixa as turbinas a 2,5 bar e posteriormente é utilizado para trocas térmicas nas etapas de tratamento, concentração e separação. Todavia, a energia liberada pela conversão térmica até mesmo de uma fração do bagaço produzido geralmente é suficiente para fornecer toda a energia necessária para o processo, de maneira que em algumas usinas acumulam-se grandes excedentes de bagaço.

A partir da crise no setor elétrico enfrentada pelo Brasil em 2001, a busca pela diversificação da matriz energética do país se intensificou e as usinas de açúcar e álcool encontraram a oportunidade de participar no processo de produção de eletricidade não apenas para uso interno, mas também para a rede elétrica geral. Com isso, os projetos mais recentes passaram a investir em equipamentos de maior eficiência energética e caldeiras de maior pressão, operando a 65 bar ou até 90 bar. Essa geração de caldeiras permite que, além de satisfazer suas próprias necessidades energéticas, as usinas de açúcar e álcool funcionem efetivamente com verdadeiras usinas termelétricas, queimando biomassa para produzir energia que pode ser vendida para abastecer a rede elétrica.

Outros destinos importantes para o excesso de bagaço são a hidrólise para produção de etanol celulósico, produção de enzimas ou a venda para servir como forragem animal (PANDEY et al., 2000). O etanol celulósico, em particular, é uma aplicação que vem atraindo bastante interesse recentemente, em grande parte devido à preocupação com uma possível redução na oferta de alimentos devido à concorrência com os biocombustíveis, sobretudo em países com pouca disponibilidade de terras agricultáveis. No caso da cultura canavieira, o etanol 2G poderia ser feito a partir do bagaço e da palha recolhida após o corte da cana, mas a viabilidade econômica dessa tecnologia ainda encontra obstáculos como, por exemplo, o custo dos pré-tratamentos necessários para recuperar os açúcares polimerizados na celulose e hemicelulose e o preço pelo qual a usina pode vender eletricidade para a rede, que pode ser mais vantajoso do que a produção de álcool.

Tabela 2: Composição básica do caldo da cana-de-açúcar.

Componente	Teor (% em massa)
Água	75 – 88
Sólidos totais*	12 – 25
Sacarose	10 – 21
Açúcares redutores	0,3 – 2,5
Não-açúcares orgânicos	0,5 – 1,5
Não-açúcares inorgânicos	0,2 – 0,7

Inclui sacarose, açúcares redutores, e não-açúcares.

Fonte: Reproduzido de Dias (2008).

2.3.4 Tratamentos do caldo

O caldo obtido da moagem geralmente tem composição dentro das faixas apresentadas na Tabela 2, e depende de fatores como a variedade da planta, estado de maturação, clima, idade, solo, adubação, etc (DIAS, 2008). O principal componente do caldo para o processo é a sacarose, que, após inversão, constituirá o substrato utilizado pelas leveduras (*Saccharomyces cerevisiae*) no processo de fermentação alcoólica. Para assegurar o bom andamento desse processo é importante a etapa de tratamento do caldo, visando reduzir a presença de impurezas e ajustar o pH e a concentração de sacarose de forma a minimizar efeitos de inibição indesejáveis.

O caldo passa primeiramente por um tratamento físico em peneiras e hidrociclones para remoção das impurezas mais grosseiras do caldo, como areia, argila e fragmentos do bagaço moído (bagacilho), que a essa altura correspondem a uma fração de entre 0,1 % e 1,0 % do caldo, visando aumentar a eficiência e vida útil dos decantadores, filtros, bombas e outros equipamentos. As peneiras são responsáveis por remover os sólidos insolúveis de maior granulometria, enquanto os hidrociclones removem as partículas mais pesadas restantes por separação centrífuga. É comum haver arraste de açúcares no material obtido do primeiro hidrociclone, por isso esse material passa por uma lavagem e é mandado para um segundo hidrociclone para o açúcar ser recuperado.

Em seguida vem uma etapa de tratamento químico visando principalmente a correção do pH para evitar a decomposição da sacarose e a remoção das impurezas mais finas, presentes na forma de compostos solúveis, insolúveis ou em suspensão, o que é feito principalmente através de operações de coagulação, floculação e sedimentação das impurezas. O lodo obtido na sedimentação ainda contém certa quantidade de sacarose que é recuperada por filtração, comumente em tambor rotativo.

A cana-de-açúcar recém colhida tem pH variável entre 5,0 e 5,6, podendo ser ainda mais ácido no caso da cana em deterioração ou queimada. Em meio ácido, a sacarose se hidrolisa formando os monossacarídeos glicose e frutose, que por sua vez podem se decompor, em meios fortemente ácidos, a hidroximetil-furfural, em seguida a ácidos carboxílicos (levulínico e fórmico) e finalmente a dióxido de carbono. Em meios alcalinos, a sacarose se mantém estável até temperaturas próximas de 80°C (que são ultrapassadas pelo caldo), mas se decompõe a furfural, 5-hidroximetil-2-furfural, metil gioxil, gliceraldeído, dioxiacetona, acetona, ácido láctico e outros compostos a temperaturas superiores (MANTELATTO, 2005), por isso é de grande importância controlar o pH do caldo para evitar perda de açúcares.

O tratamento químico tem início com a adição de ácido fosfórico ao caldo visando atingir concentrações de fosfatos na faixa entre 200 ppm e 300 ppm (CAMARGO; USHIMA, 1990). Os fosfatos permitem obter altas taxas de sedimentação e um lodo mais concentrado, o que torna sua filtração mais simples; além disso elimina a coloração do caldo, o que é importante para o processo de fabricação do açúcar, embora não interfira na qualidade do etanol produzido. A seguir o caldo é aquecido a 70°C, quando se adiciona hidróxido de cálcio ao caldo para elevar seu pH até um valor entre 7,0 e 7,5. Esse procedimento é chamado calagem e tem por objetivo neutralizar os ácidos orgânicos e fosfatos em solução, que formam sais insolúveis de cálcio que se precipitam após o novo aquecimento até 105°C a que o caldo é submetido logo em seguida. O principal sal formado é o fosfato de cálcio, que ao precipitar arrasta consigo material coloidal e em suspensão.

Na sequência o caldo passa por um balão *flash* a temperatura atmosférica para eliminação de gases não-condensáveis que de outra maneira formariam bolhas de ar na superfície dos flocos e dificultariam sua precipitação. Após a passagem pelo *flash*, a temperatura do caldo é reduzida a aproximadamente 98°C e sofre a adição de um polímero floculante, normalmente uma poliacrilamida de elevada massa molecular (DIAS, 2008), e segue para os decantadores, onde será removido o lodo contendo as impurezas depositadas. O lodo pode arrastar quantidades de açúcares consigo, que são recuperados através de filtração em filtros rotatórios. É adicionada água de lavagem ao filtro para aumentar a recuperação dos açúcares, no entanto isso causa perdas de energia, pois a corrente de filtrado sai a temperatura ambiente e precisa ser reaquecida antes ser misturada à corrente de caldo para não prejudicar o processo de decantação; além de aumentar sua diluição e portanto aumentar a quantidade de água que necessita ser evaporada nos evaporadores. A torta de filtro é espalhada na lavoura como fertilizante.

2.3.5 Concentração

Terminado o tratamento, o caldo deixa o decantador com concentração entre 14 °Bx e 17 °Bx, ou seja, fração mássica de 14 % a 17 % em sólidos solúveis totais (JESUS, 2004), e é necessário passar por uma etapa de concentração e esterilização para evitar que a fermentação atinja um grau alcoólico muito baixo, o que aumentaria os custos energéticos na etapa de destilação adiante. Em destilarias autônomas é comum a concentração ocorrer em evaporadores de um único efeito (CAMARGO; USHIMA, 1990), embora a utilização de múltiplos efeitos tenham a vantagem de reduzir a demanda de vapor no processo (DIAS et al., 2012). Quando a concentração é realizada em evaporadores de múltiplo efeito, tipicamente são usados cinco ou seis estágios e a forma de operação mais comum é em co-corrente; ou seja, com vapor e caldo fluindo na mesma direção, embora também seja possível encontrar unidades que optem por configurações contra-corrente ou mistas.

O caldo é concentrado até 18 °Bx a 22 °Bx. Em destilarias autônomas isso é feito diretamente passando todo o caldo pelos evaporadores. Em destilarias anexas, os evaporadores concentram o caldo até um valor mais baixo e a concentração final é corrigida para o valor desejado misturando-se o caldo concentrado ao melaço residual do processo de produção de açúcar, com concentração entre 65 °Bx e 70 °Bx.

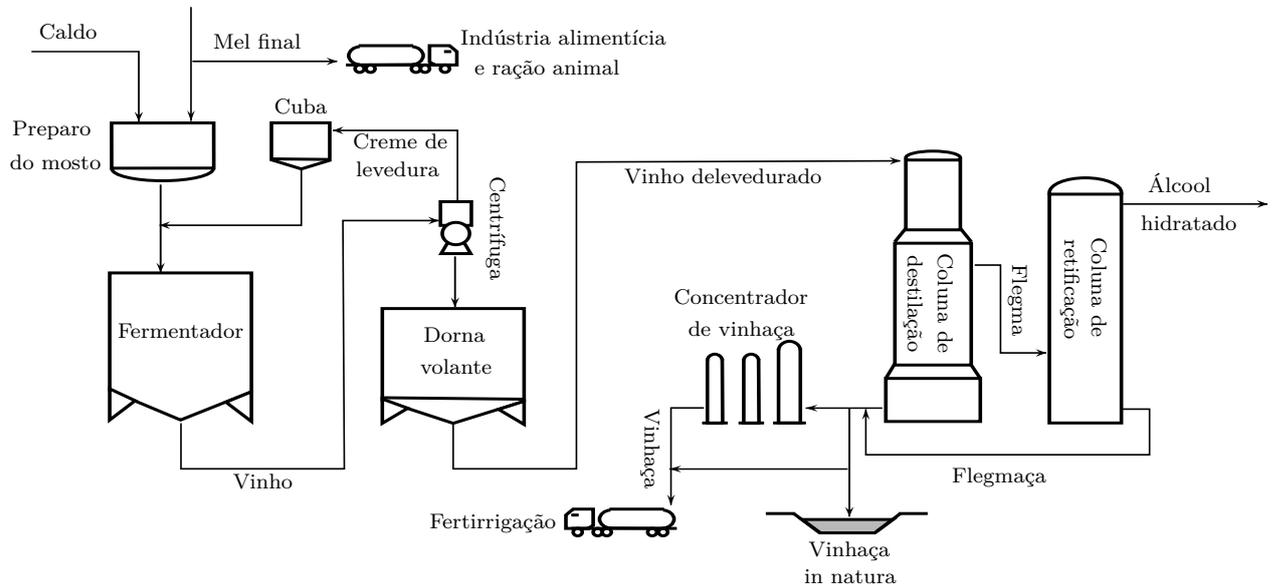
O caldo concentrado é esterilizado por tratamento de pasteurização HTST (*hot temperature/short time*), em que o caldo é aquecido e mantido a 130 °C por meia-hora e então é resfriado subitamente até a temperatura de fermentação, a cerca de 32 °C. A partir de então, o caldo esterilizado passa a ser chamado de mosto fermentescível, ou apenas mosto, e é encaminhado para a fermentação.

2.3.6 Fermentação e destilação

Em destilarias autônomas o mosto é produzido apenas a partir do caldo da cana. Em destilarias anexas, a fábrica de açúcar disponibiliza parte do melaço obtido da centrifugação do açúcar para preparação do mosto. O mosto é direcionado para um fermentador onde é convertido a vinho, que, em processos do tipo batelada alimentada com reciclo de células, é centrifugado e se divide em correntes de vinho delevudado e creme de levedura. A primeira das correntes é destilada a álcool hidratado, álcool anidro e, em algumas usinas, álcool neutro (álcool anidro ou hidratado com teores mínimos de impurezas) e gera como efluentes vinhaça e flegmaça, além dos subprodutos óleo fúsel e álcool de segunda. Um fluxograma simplificado de uma destilaria anexa típica é apre-

sentado na Figura 3. Os processos de fermentação e destilação são discutidos com mais profundidade nas Seções 2.4 e 2.5.

Figura 3: Fluxograma simplificado de unidade de fermentação e colunas de destilação em planta de produção de etanol hidratado.



Fonte: Elaborada pelo autor.

2.4 Fermentação alcoólica

O etanol (ou álcool etílico) é sintetizado principalmente através de duas vias; a primeira denominada “química”, na qual é obtido através da hidratação do eteno; e a segunda, “bioquímica”, em que é obtido da fermentação de açúcares presentes em biomassa vegetal por microrganismos — e nesse caso é também conhecido como *bioetanol* (LIMA; BASSO; AMORIM, 2007). O bioetanol pode ainda ser classificado como de primeira (1G) ou segunda geração (2G) a depender de sua fonte: o etanol 1G é produzido a partir da fermentação da glicose e da frutose, dois isômeros com fórmulas moleculares $C_6H_{12}O_6$, obtidas diretamente de biomassas açucaradas ou amiláceas; o etanol 2G é produzido a partir dos mesmos açúcares, mas obtidos através da hidrólise de materiais lignocelulósicos.

No Brasil a rota bioquímica é, com larga margem, a de maior impacto econômico e as principais fontes de açúcares fermentescíveis utilizadas como insumos para o etanol 1G são o caldo obtido da moagem da cana-de-açúcar e, em destilarias anexas, o melaço — nome genérico dado aos resíduos da fabricação de açúcar que contêm açúcares redutores e sacarose não cristalizada. O etanol 2G pode ser produzido a partir do bagaço da cana, mas com a tecnologia atual seu custo ainda é relativamente alto (CARDONA;

QUINTERO; PAZ, 2010). O caldo da cana contém teor médio de sacarose entre 10 % e 21 % e de açúcares redutores entre 0,3 % e 2,5 % em massa (DIAS, 2008), já os melaços contêm em geral até 62 % de açúcares (LIMA; BASSO; AMORIM, 2007). Ambas as fontes de açúcar contêm ainda água, sais minerais em altas concentrações e outras impurezas como cinzas e matérias nitrogenadas.

2.4.1 Bioquímica

A levedura *Saccharomyces cerevisiae* é o microrganismo mais empregado industrialmente no processo de produção do bioetanol. Esses microrganismos são chamados anaeróbios facultativos, pois eles são capazes de produzir energia tanto de forma aeróbia quanto anaeróbia a depender das condições do ambiente. Em ambas as situações, a levedura hidrolisa a molécula de sacarose através da enzima invertase, produzindo glicose e frutose, conforme a Equação (2.1).



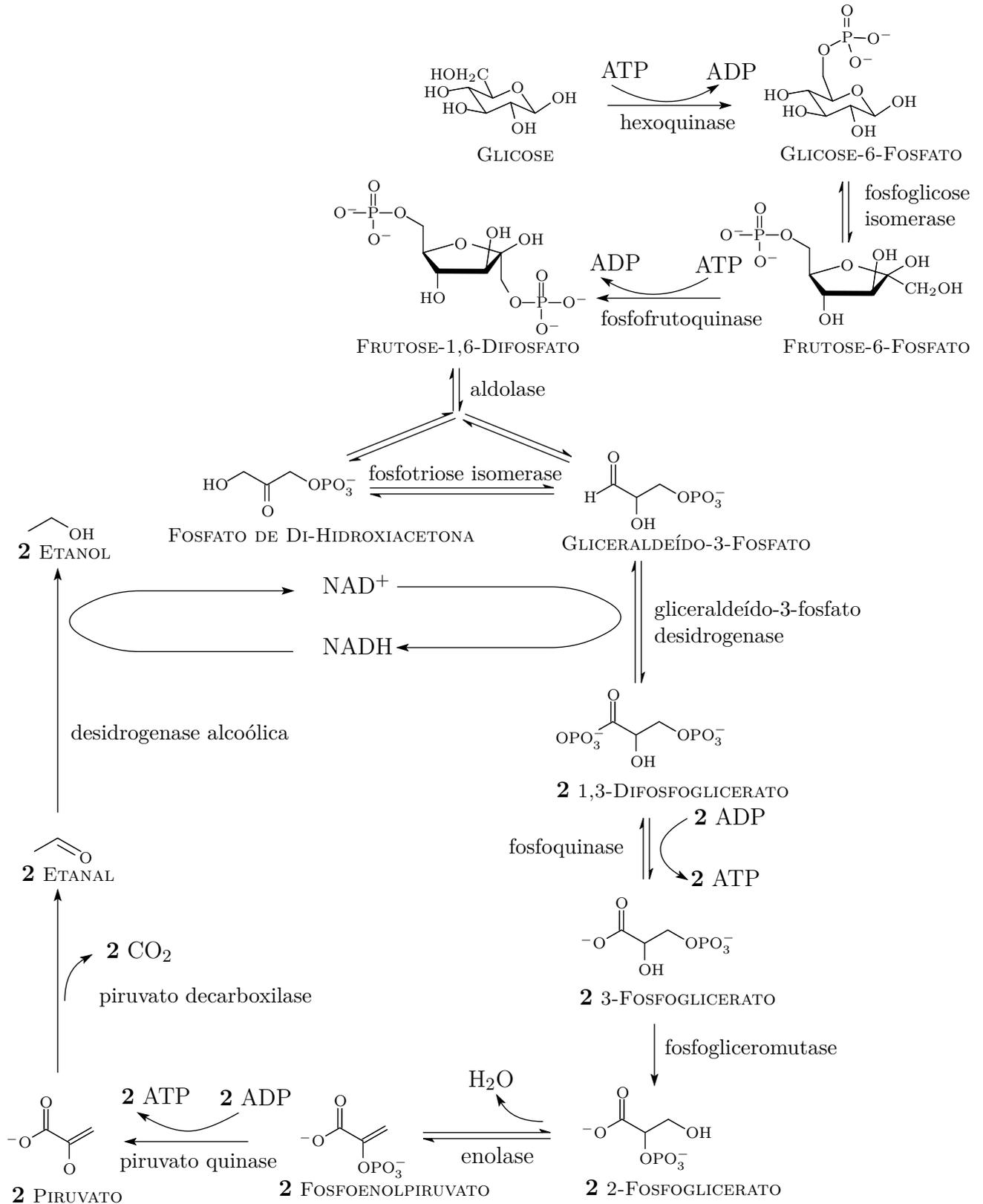
A glicose e a frutose passam por uma cadeia de dez reações enzimáticas, chamada glicólise, que produz piruvato e rende dois ATP em energia (LIMA; BASSO; AMORIM, 2007). Na presença de oxigênio, o piruvato entra na cadeia respiratória e gera 36 ATP adicionais, mas em condições de anaerobiose ele é decomposto a etanal e gás carbônico e o etanal é convertido a etanol através da enzima desidrogenase alcoólica. Nenhum ATP adicional é produzido na fermentação. A rota bioquímica completa da fermentação alcoólica da glicose pode ser examinada na Figura 4, ou de forma resumida na Equação (2.2).



A Equação (2.2) teria rendimento de 0,511 g de etanol por grama de glicose na proporção estequiométrica, no entanto ocorrem outras reações paralelas que levam à formação de subprodutos como glicerol, ácido acético, ácido succínico, álcool amílico e isoamílico, diversos outros compostos orgânicos e também biomassa celular. Mesmo assim, observam-se em processos de fermentação alcoólica em escala industrial conversões de glicose em etanol ao redor de 90 % (AMORIM; LEAO, 1996).

O glicerol é o principal subproduto orgânico da fermentação e sua formação

Figura 4: Rota bioquímica do catabolismo da glicose.



Fonte: Adaptada de Bruice (2010).

excessiva pode ser relacionada a situações de estresse para as leveduras, provocado, por exemplo, por concentrações muito elevadas de açúcar ou sais no mosto, temperatura muito elevada ou contaminação bacteriana. Embora seja um subproduto indesejado, sua formação é importante para a manutenção do crescimento das células, onde atua como osmorregulador, reduzindo a permeabilidade da membrana celular em situações de grande pressão osmótica (ARRUDA; RODRIGUES; FELIPE, 2007).

2.4.2 Fatores que influenciam a fermentação

A *Saccharomyces cerevisiae* é um microrganismo com alta tolerância à acidez, de forma que no processo de tratamento do fermento ela é tratada em solução aquosa de ácido sulfúrico em unidades chamadas cubas ou pré-fermentadores. Nas cubas as leveduras são mantidas a pH de 2,0 a 3,2 durante aproximadamente uma hora para reduzir a contaminação do fermento por outras variedades microbianas. A fermentação alcoólica propriamente dita é conduzida em um pH na faixa de 4,0 a 5,0, que além de inibir a ação de microrganismos contaminantes, traz rendimentos alcoólicos mais elevados, devido à baixa produção de glicerol (DARÉ, 2008).

É exatamente a robustez da *Saccharomyces cerevisiae* que torna seu uso vantajoso em relação à *Zymomonas mobilis*, uma bactéria com várias vantagens em relação à levedura, como boa tolerância ao etanol, alto rendimento, alta produtividade e baixa formação de biomassa. *Escherichia coli* geneticamente modificada também é uma alternativa interessante, com capacidade de fermentar uma grande variedade de açúcares. No entanto, essas bactérias são extremamente sensíveis e exigem pH aproximadamente neutro combinado a condições estéreis de mosto, o que compromete o seu uso em escala industrial (LIN; TANAKA, 2006).

A temperatura também é uma variável que interfere sobremaneira no rendimento do processo fermentativo. A temperatura ótima para a produção de etanol por *Saccharomyces cerevisiae* se encontra na faixa entre 26 °C e 35 °C. As leveduras são capazes de produzir álcool com alto rendimento a temperaturas mais elevadas, até 40 °C, mas a temperaturas tão altas a produtividade é prejudicada por uma maior inibição pelo produto, além de se favorecer a contaminação bacteriana e haver maior formação de espuma (AMORIM; LEO, 1996).

Contaminação bacteriana é um fator que prejudica a fermentação alcoólica não apenas porque as os microrganismos invasores competem com as *S. cerevisiae* pelo substrato, mas também porque eles produzem substâncias inibidoras do seu crescimento

e podem causar floculação das leveduras. As principais contaminantes do processo de fermentação alcoólica são bactérias lácticas e por isso as concentrações de ácido láctico e acético são medidas periodicamente para controle dos níveis de infecção e em presença desses ácidos orgânicos, as leveduras sofrem estresse e produzem menos etanol e biomassa (MARTINS, 2009). As bactérias contaminantes são combatidas com substâncias químicas como peróxido de hidrogênio e metabissulfito de potássio ou com antibióticos, como penicilina, além do meio acidificado (SKINNER; LEATHERS, 2004).

A cinética da fermentação é afetada também pela presença do próprio etanol e do açúcar no meio. Para concentrações alcoólicas acima de 15 g/L o efeito da inibição pelo produto se torna significativo; idem para o efeito de inibição pelo substrato a concentrações de açúcares maiores do que 150 g/L (PORTO, 2005), razão pela qual a alimentação de mosto para as dornas tem influência direta na produtividade e deve ser controlada com cuidado.

Outros fatores que podem interferir na qualidade do processo de fermentação incluem, por exemplo, a qualidade da matéria prima utilizada, presença de aditivos químicos e antibióticos, íons em solução, floculação celular, qualidade da centrifugação, limpeza e assepsia (DIAS, 2008).

2.4.3 Cinética

A fermentação de açúcares redutores é um processo metabólico que envolve uma grande quantidade de reações enzimáticas dentro de um microrganismo vivo. Isso representa uma grande dificuldade para se criar uma modelagem rigorosa desse tipo de sistema, tanto pela enorme complexidade do processo, quanto pela dificuldade experimental em se levantar a quantidade de parâmetros cinéticos suficiente para descrevê-lo. Esses desafios induzem os engenheiros bioquímicos a buscarem modelos matemáticos mais simples e aproximados para obter uma expressão para a velocidade específica de crescimento celular.

Segundo Dutta (2008), classificam-se os modelos cinéticos de fermentação conforme as características da população e dos componentes celulares. Quanto ao tratamento dado à população, um modelo pode ser segregado, quando as células formam uma mistura heterogênea; ou não-segregado, quando a cultura se espalha uniformemente na solução. Quanto aos componentes celulares o modelo é classificado como estruturado, quando considera a existência de múltiplos componentes celulares; ou não-estruturados, quando as células são representadas por um único componente.

Os modelos não-estruturados e não-segregados são encontrados mais frequentemente na literatura. O modelo mais simples é o representado pela equação de Monod (1949), que representa o crescimento de uma população microbiana a partir de um substrato limitante sem efeitos de inibição.

$$\mu = \mu_{max} \cdot \frac{C_S}{K_S + C_S} \quad (2.3)$$

O metabolismo microbiano, porém, frequentemente é afetado pela concentração de substrato, produto ou mesmo de outros micro-organismos da mesma espécie na solução, resultando em diferentes fenômenos de inibição de suas atividades enzimáticas. Existe uma grande quantidade de modelos na literatura abordando diferentes tipos de inibição e diferentes formas como eles interferem na velocidade específica de crescimento celular. Alguns deles são mostradas nas Equações (2.4) a (2.10).

Modelo de Aiba, Shoda e Nagatani (1968):

$$\mu = \frac{\mu_{max} \cdot C_S}{k_S + C_S} \cdot \exp(-k_{C_P} \cdot C_P) \quad (2.4)$$

Modelo de Aiba e Shoda (1969):

$$\mu = \frac{\mu_{max} \cdot C_S}{k_S + C_S} \cdot \left(\frac{k_P}{k_P + C_P} \right) \quad (2.5)$$

Modelo de Ghose e Tyagi (1979):

$$\mu = \frac{\mu_{max} \cdot C_S}{k_S + C_S + \frac{C_S^2}{k_I}} \cdot \left(1 - \frac{C_P}{C_P^*} \right) \quad (2.6)$$

Modelo de Han e Levenspiel (1988):

$$\mu = \frac{\mu_{max} \cdot C_S}{k_S + C_S} \cdot \left(1 - \frac{C_S}{C_S^*} \right)^m \cdot \left(1 - \frac{C_P}{C_P^*} \right)^n \quad (2.7)$$

Modelo de Jin et al.² (1981), citado por Dourado et al. (1987):

$$\mu = \frac{\mu_{max} \cdot C_S}{k_S + C_S} \cdot \exp(-k_{C_P} \cdot C_P - k_{C_S} \cdot C_S) \quad (2.8)$$

Modelo de Lee, Pollard e Coulman (1983):

$$\mu = \frac{\mu_{max} \cdot C_S}{k_S + C_S} \cdot \left(1 - \frac{C_X}{C_X^*} \right)^m \cdot \left(1 - \frac{C_P}{C_P^*} \right)^n \quad (2.9)$$

Modelo de Levenspiel (1980):

$$\mu = \frac{\mu_{max} \cdot C_S}{k_S + C_S} \cdot \left(1 - \frac{C_P}{C_P^*} \right) \quad (2.10)$$

²JIN, C. K.; CHIANG, H. L.; WANG, S. S. Steady state analysis of the enhancement in ethanol productivity of a continuous fermentation process employing a protein-phospholipid complex as a protecting agent. *Enzyme and Microbial Technology*, v. 3, n. 3, p. 249-257, 1981.

Um exemplo de cinética estruturada encontrada na literatura é o modelo de Daré (2008), que classifica as células em dois tipos distintos: as células ativas, que consomem açúcar e produzem etanol durante a fermentação, sofrem uma mudança de estágio fisiológico durante o tratamento do fermento, quando permanecem durante um longo período na ausência de substrato e entram em estado “de fome” ou famélico. As células famélicas constituem todo o inóculo no princípio da batelada e levam um certo período para se readaptarem ao estado ativo quando o mosto é alimentado novamente. Esse modelo usa a cinética de Levenspiel (1980) para expressar a velocidade de reação das células ativas e uma segunda cinética para expressar a velocidade de conversão de células famélicas (C_{X_1}) em ativas (C_{X_2}), como mostra a Equação (2.11). Como a conversão de células ativas em famélicas acontece na ausência de substrato durante o tratamento do fermento, a sua cinética não é importante para este trabalho e pode ser desprezada.

$$\mu_1 = \frac{\mathfrak{K} \cdot C_{X_1}^m}{k_{S_1} + C_{X_1}} \cdot \frac{1}{C_{X_2}} \quad (2.11)$$

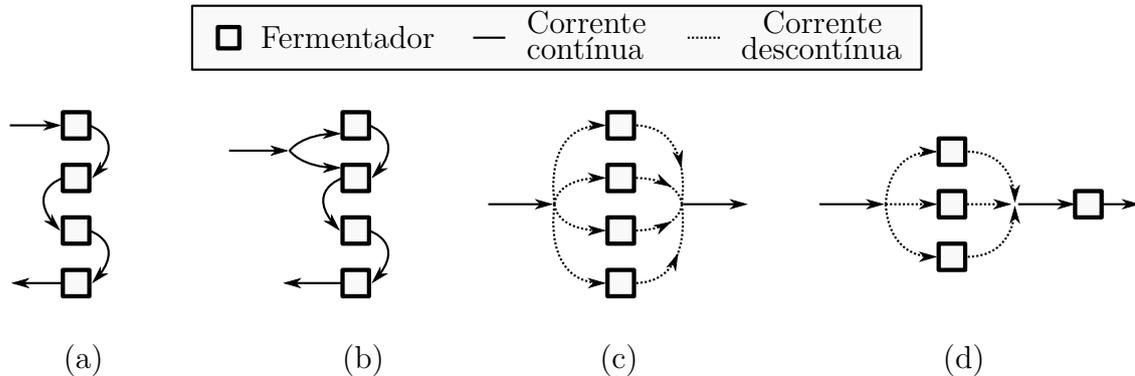
2.4.4 Processos de produção

Várias configurações operacionais para o processo de fermentação em escala industrial são possíveis, o mais primitivo deles é o processo batelada simples, sem reciclo de células. Esse tipo de processo é muito lento devido às etapas de limpeza e preparação dos fermentadores e a cada nova batelada o inóculo é substituído. Na década de 1930 surgiu no França o processo Melle-Boinot, que introduziu o conceito de fermentação batelada alimentada com reciclo e tratamento de células e é até hoje a configuração predominante nas usinas brasileiras, presente em 75 % das destilarias (BASSO; BASSO; ROCHA, 2011).

A principal alternativa ao processo batelada é a fermentação contínua, em que geralmente se usa um sistema com até sete reatores distribuídos e interconectados em uma variedade de maneiras diferentes, sendo a mais simples a distribuição em série. Existe ainda uma configuração mista que combina a batelada alimentada e a contínua, que é o processo batelada contínuo (abreviado “BatCon” ou “ConBat”, a depender da referência), muito útil para destilarias que necessitam de ampliação e já possuem o processo em batelada (AMORIM, 1996).

A Figura 5 ilustra algumas configurações possíveis para os fermentadores, omitindo os reciclos de células. As configurações batelada alimentada e contínua em série são estudadas com mais detalhes no restante desta seção.

Figura 5: Algumas possíveis configurações para processos fermentativos. a) Contínua em série; b) Contínua paralela e em série; c) Batelada alimentada; d) Batelada-contínua.



Fonte: Elaborada pelo autor.

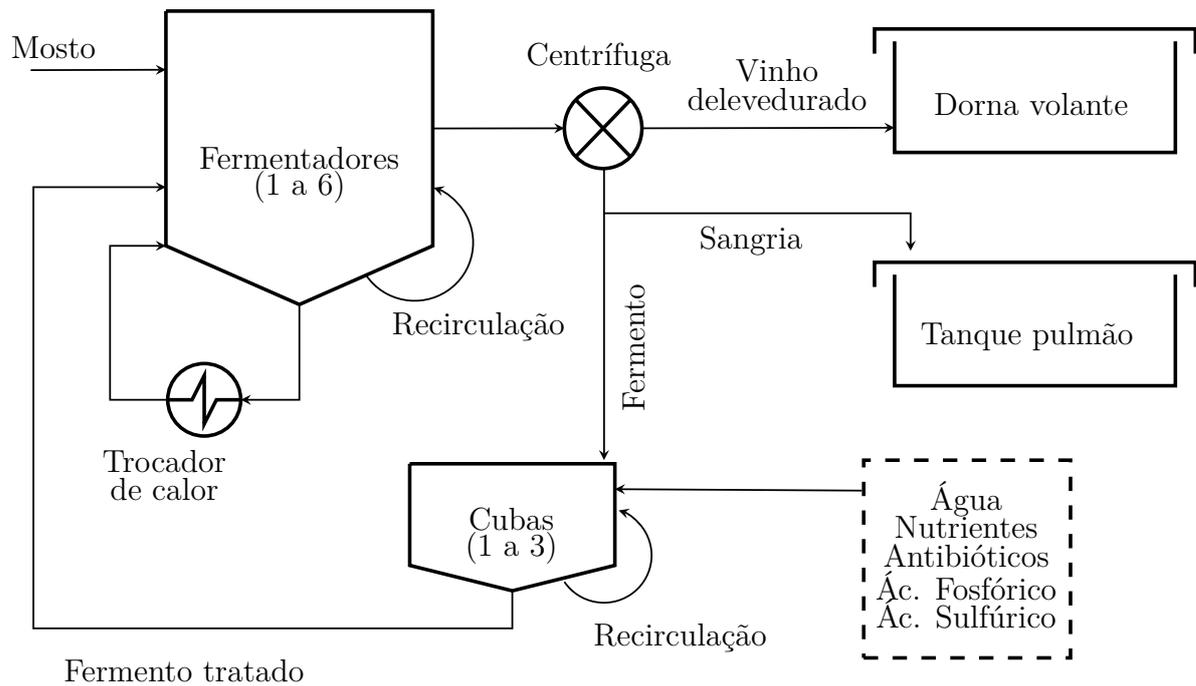
Batelada alimentada

O método mais amplamente utilizado para a produção de álcool no país é o processo Melle-Boinot, que emprega tanques de fermentação – ou fermentadores – operando em regime descontínuo alimentado (chamado simplesmente de “batelada” no jargão da indústria) e recirculação e tratamento de levedura, mostrado de forma simplificada na Figura 6.

O processo descontínuo tende a ser mais asséptico, uma vez que ao final de cada “batelada” o reator pode ser esterilizado e o meio de cultura trocado (LIMA; BASSO; AMORIM, 2007), procedimento que minimiza a possibilidade de contaminações e evita que pressões de seleção favoreçam linhagens mutantes de levedura com produtividades menores (SHULER; KARGI, 2002). Esse processo também tem grande flexibilidade de operação, permitindo controlar a concentração de substrato no fermentador através da utilização de diferentes vazões de enchimento de modo a, por exemplo, deslocar o metabolismo microbiano para uma via metabólica mais desejável ou minimizar a inibição pelo substrato adicionando o açúcar nos momentos mais propícios durante a fermentação (CARVALHO; SATO, 2001).

Como a maior parte das operações da biorrefinaria acontecem em estado estacionário, a fermentação batelada precisa ser adaptada ao restante do processo. Para isso faz-se uso de vários fermentadores trabalhando em paralelo, mas defasados um em relação ao outro de maneira que as correntes a montante e a jusante desses reatores possam ser mantidas aproximadamente constantes, uma vez que diferentes fermentadores estarão em etapas diferentes do processo e sempre haverá ao menos um pronto para ser alimentado ou descarregado.

Figura 6: Esquema simplificado de unidade de fermentação industrial.



Fonte: Adaptada de MARTINS et al., 2010.

Ao produto da reação fermentativa dá-se o nome de vinho, que é conduzido imediatamente para uma operação de decantação ou, mais frequentemente, centrifugação. O precipitado da centrifugação é chamado creme de levedura, um líquido com alta concentração de microrganismos em suspensão. Parte do creme de levedura é purgado do processo, geralmente sendo aproveitado como ração animal, o restante passa por um tratamento ácido e é reinoculado no sistema de reatores para uma nova fermentação.

O sobrenadante da centrifugação é chamado vinho delevedurado, uma solução que contém água e etanol com teores de etanol que variam entre 7% e 12% em volume. Também estão presentes em percentuais baixos os álcoois amílico, isoamílico, propílico, butílico e isobutílico, glicerina, aldeídos, ácidos orgânicos e inorgânicos, furfurool e ésteres. Apesar do pouco volume, esses produtos têm grande impacto na qualidade do destilado (LIMA; BASSO; AMORIM, 2007). O vinho delevedurado é armazenado em dornas volantes, que regularizam a vazão de vinho encaminhada para destilação, uma etapa operada em regime contínuo.

Fermentação contínua

O processo contínuo de fermentação alcoólica se caracteriza pela operação do fermentador mantida em estado estacionário. Assim como no processo descontínuo, o

vinho produzido passa por centrifugação e o creme de levedura sedimentado é recirculado para o sistema. Embora alguns trabalhos na literatura cite muitas vantagens (e também desvantagens) em relação ao processo Melle-Boinot, o processo contínuo é utilizado por uma minoria das usinas brasileiras.

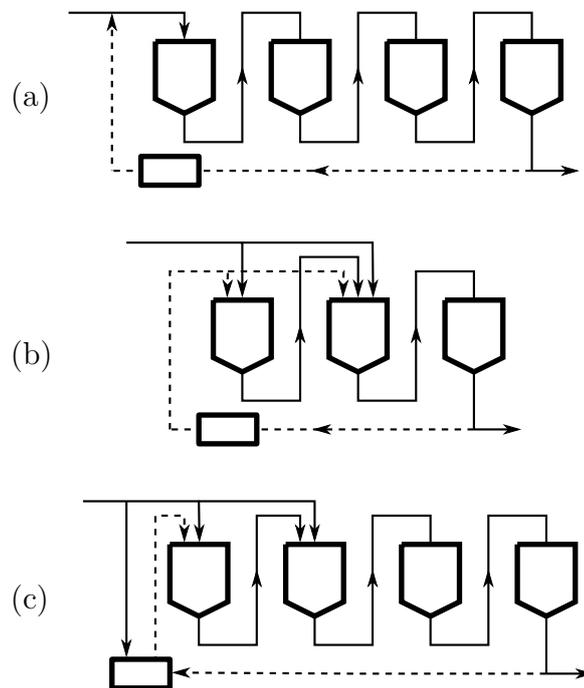
Entre as vantagens do processo contínuo pode-se enumerar maior produtividade volumétrica, uniformidade do produto, redução do tempo de limpeza e esterilização das dornas, maior facilidade de controle automático e custos mais reduzidos na refrigeração. Em compensação há menor rendimento alcoólico e maior susceptibilidade a infecções bacterianas ou seleção de linhagens mutantes não interessantes ao processo fermentativo em operações muito longas. Além disso, essa modalidade de operação exige um conhecimento mais detalhado do comportamento do micro-organismo no meio, uma vez que a produtividade é mais sensível a variáveis como temperatura, pH, viabilidade celular e concentrações de açúcar, álcool e biomassa, de forma que são necessários sistemas de controle mais sofisticados, o que afeta os custos iniciais e de operação do processo (FACCIOTTI, 2001).

Segundo Andrietta (1994), entre concentrações de substrato de 20 g/L e 120 g/L, o modelo de reator ideal que prevê a maior produtividade volumétrica para a conversão de hexoses em etanol seria o de um reator tubular, porém a produção de grandes volumes de gás carbônico pelos microrganismos impossibilita a formação de um perfil de escoamento uniforme em circunstâncias reais, o que descaracteriza o comportamento de reator tubular ideal. No entanto, para reações de ordem positiva, o comportamento de um reator de tubular ideal pode ser aproximado pelo de um conjunto suficientemente grande de reatores de mistura perfeita dispostos em série (LEVENSPIEL, 2000).

O número de reatores de mistura perfeita necessários para aproximar o comportamento de reator tubular é função do modelo cinético utilizado. Com o modelo de Monod, esse comportamento pode ser aproximado satisfatoriamente com apenas dois reatores ligados em série, embora modelos mais complexos exijam uma quantidade maior. Para o modelo de Lee, Pollard e Coulman (1983), Andrietta (1994) recomenda quatro reatores de mistura perfeita com uma distribuição de volumes ocupados de 20,96 % para o primeiro fermentador, 26,72 % para o segundo, 31,56 % para o terceiro e 20,76 % para o quarto. A adição de um quinto fermentador representaria ganhos de rendimento muito pouco apreciáveis para justificar o investimento em um equipamento a mais.

Uma variedade de esquemas com graus variáveis de complexidade são empregados em diferentes destilarias brasileiras. Há margem para variação, por exemplo, no

Figura 7: Alguns sistemas de fermentação contínua. a) Andrietta (1994) e Usina Guarani; b) Usina Santa Adélia; c) Proposta da Fermentec.



Fonte: Adaptada de Amorim (1996).

número de fermentadores usados e seus respectivos volumes e na quantidade de fermentadores alimentados com mosto, inóculo ao mesmo tempo e até mesmo nas interconexões entre os tanques. Alguns desses esquemas são mostrados de forma simplificada na Figura 7. Na figura, os pentágonos representam fermentadores e os retângulos cubas de tratamento, as linhas tracejadas representam a corrente de creme de levedura e linhas cheias todas as outras correntes.

O esquema da Figura 7a corresponde à proposta de Andrietta (1994) e a um arranjo utilizado pelo grupo Guarani S.A. Este arranjo pode atingir rendimentos próximos ou iguais aos de configurações batelada alimentada e alto teor alcoólico, são mais baratos para automatizar e requerem baixo investimento no sistema de refrigeração das dornas, mas tem a desvantagem de ser de difícil assepsia, trazendo problemas de infecção frequentes (AMORIM, 1996).

O esquema da Figura 7b corresponde a um arranjo usado pela Usina Santa Adélia. Tem como pontos fortes um sistema compacto, pouco gasto em anti-espumante e automação pouco custosa, no entanto apresenta rendimentos de fermentação ligeiramente inferiores (não mais que 90%), não pode trabalhar a teores alcoólicos acima de 8,5%–9,0% sem comprometer a viabilidade celular, é sujeita a infecções devido à difícil assepsia e tem gastos elevados com ácido devido ao próprio problema com infecção e à floculação

causada pelo reciclo de impurezas (AMORIM, 1996)

O esquema da Figura 7c corresponde a um arranjo proposto pela Fermentec. Suas vantagens são a capacidade de atingir rendimentos alcoólicos tão altos quanto os da batelada alimentada (91 %–92 %) e alto teor alcoólico e baixos custos de refrigeração e automação. As desvantagens são dificuldade de assepsia e, por consequência, frequentes infecções (AMORIM, 1996).

2.5 Destilação etanol-água

A destilação é uma operação de separação de múltiplos estágios baseada nas diferenças de volatilidade dos componentes de uma mistura. Por isso mesmo, uma das possíveis complicações que podem prejudicar a técnica é a formação de azeótropos, isto é, a situação na qual, a temperatura e pressão constantes e fixas, as fases líquida e vapor em equilíbrio possuem composições iguais, tornando impossível separá-los por destilação simples. É exatamente o que ocorre no sistema etanol-água, que à temperatura de 78,2 °C, pressão de 1 atm e composição de 95,6 % de etanol em massa (ou 89 % em mol) forma um azeótropo (PRAUSNITZ; LICHTENTHALER; AZEVEDO, 1986). Apesar de impura, a mistura de etanol e água com concentração de álcool próximo à composição azeotrópica ainda é um produto com grande valor comercial.

É costumeiro chamar o etanol misturado com água em uma proporção próxima à azeotrópica de etanol ou álcool hidratado e o mais puro do que o azeótropo de etanol ou álcool anidro. Segundo a regulamentação da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP, 2005), dá-se o nome de “Álcool Etílico Hidratado Combustível”, AEHC, ao etanol destilado com teor alcoólico entre 92,6 % e 93,8 % em massa. O etanol destilado além da concentração azeotrópica e com teor alcoólico de no mínimo 99,3 % em massa é chamado “Álcool Etílico Anidro Combustível”, AEAC. O etanol anidro é obtido a partir do etanol hidratado através de um processo adicional, como a destilação azeotrópica, a destilação extrativa ou a adsorção em peneiras moleculares, por exemplo.

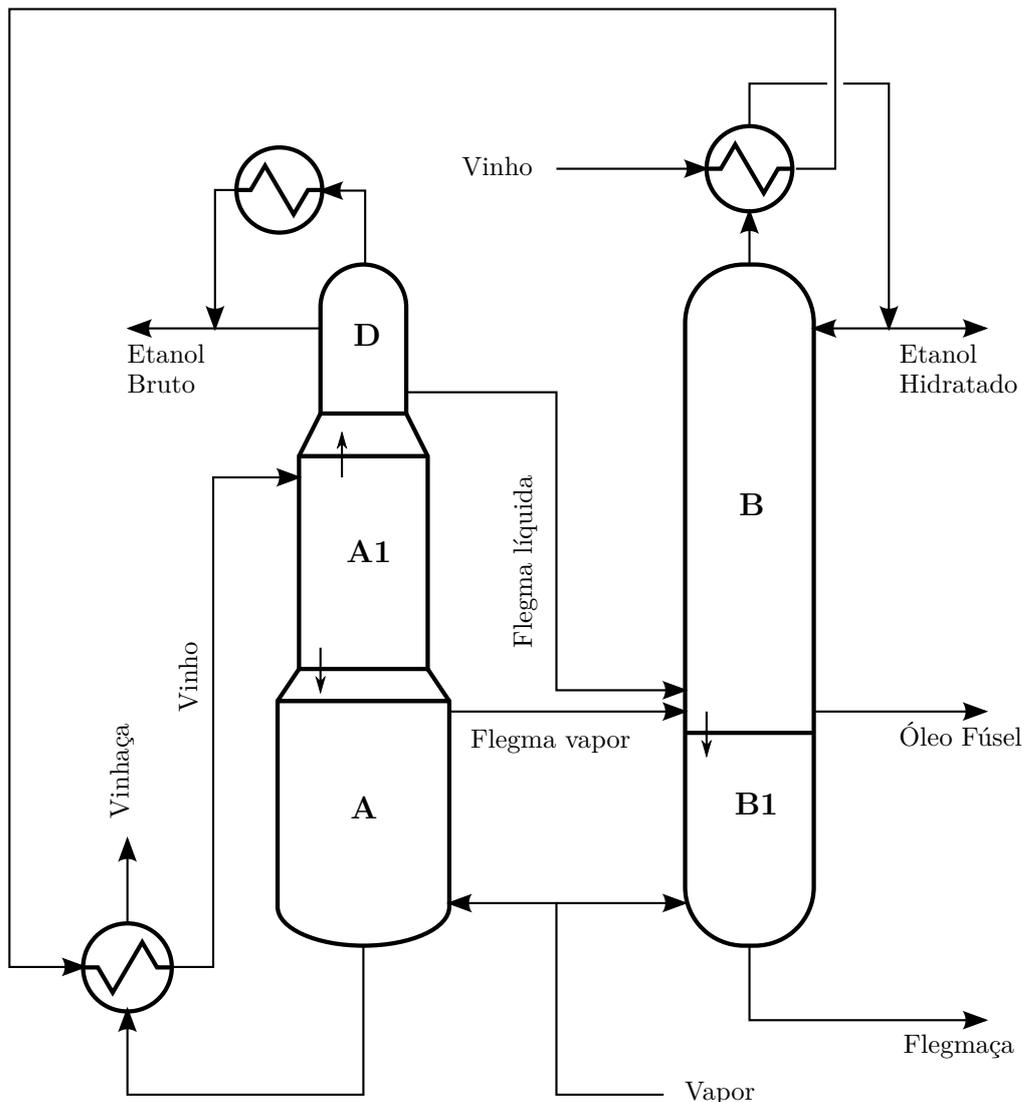
A configuração apresentada na Figura 8 é muito comum nas usinas brasileiras, embora não tenha sido originalmente concebida para esse processo, mas adaptada para a produção de álcool combustível. A coluna A é conhecida como coluna de esgotamento do vinho, A1 como coluna de depuração e D como coluna de concentração do álcool — o conjunto dessas três colunas é chamado no “chão de fábrica” de *coluna de destilação*

enquanto as colunas B1 e B são chamadas de *coluna de retificação* (SILVA, 2012).

A alimentação do vinho se dá no topo da coluna A1 a aproximadamente 93°C. Essa coluna geralmente possui oito pratos e tem por função purificar o vinho de substâncias mais voláteis (BATISTA, 2008). Os vapores produzidos na coluna A1 são alimentados ao fundo da coluna D, localizada imediatamente acima, e seu produto de fundo ao topo da coluna A, localizada imediatamente abaixo da A1.

A coluna D contém seis pratos e tem a função de concentrar os produtos mais voláteis do vinho. O vapor dela obtido é condensado e dividido em duas partes, uma é reciclada para a coluna e a outra é retirada como álcool de segunda. Do fundo da coluna D sai a flegma líquida que é alimentada ao fundo da coluna B.

Figura 8: Configuração do processo de destilação do álcool hidratado.



Fonte: Adaptada de DIAS, 2008.

A coluna A possui de 16 a 24 pratos. Próximo ao seu topo é obtido vapor de flegma com cerca de 40 % etanol em massa que alimenta o fundo da coluna B. No fundo da coluna A se produz vinhaça, geralmente usada para fertirrigação do canavial, embora possa ser submetida a biodigestão para produção de biogás.

A coluna B possui cerca de 40 pratos e se localiza acima da coluna B1. O etanol hidratado é obtido de uma saída lateral um prato abaixo topo e os vapores produzidos no alto da coluna são usados para pré-aquecimento do vinho, que em seguida troca calor com a vinhaça e é alimentado à coluna A1. Em uma saída lateral próxima ao fundo se recolhe o óleo fúsel, composto principalmente por água, etanol e álcoois de cadeia longa, sendo que o principal deles é o álcool isoamílico. A retirada do óleo fúsel é fundamental para a boa qualidade do destilado.

A coluna B1 é alimentada pelo produto de fundo da coluna B, contém 13 pratos e em seu fundo se obtém a flegmaça, que deve ter teor alcoólico preferencialmente inferior a 0,02 % em massa. Caso contrário pode ser necessário fazer reciclo da flegmaça para a coluna A1 para recuperação do etanol.

O simulador de processos EMSO dispõe de modelos rigorosos de coluna de destilação em sua biblioteca e Silva (2012) foi bem sucedido em usá-los para estudar um sistema ternário contendo etanol, água e álcool isoamílico nas colunas AA1D e em regime transiente. Furlan (2012) e Furlan et al. (2012), no entanto, observam que em estado estacionário a convergência de um problema de destilação multiestágio pode ser de difícil solução numérica ou exigir grande esforço computacional sem recorrer aos algoritmos especializados para inicialização e aceleração da convergência disponíveis em simuladores sequenciais-modulares. Eles contornam este problema utilizando um interpolador multilinear implementado como *plug-in* do EMSO em conjunto com uma tabela de inspeção gerada pelos resultados da simulação de uma coluna do tipo RADFRAC no simulador comercial Aspen Plus.

Outro *plug-in* foi desenvolvido por Ribeiro, Secchi e Biscaia Jr. (2010) para resolver modelos de colunas no EMSO pela simplificação do problema através de uma técnica de redução de ordem baseada em somas de resíduos ponderados. Técnicas de redução de ordem visam reduzir a complexidade do problema obtendo polinômios que interpolem apropriadamente o comportamento da solução a partir de um número de pontos significativamente menor do que o número de estágios da coluna. Ao mesmo tempo, visam reduzir o índice diferencial do sistema de EAD, que é um número utilizado como medida da dificuldade de solução numérica desse tipo de sistema e pode ser entendido como a

quantidade mínima de vezes que ele pode ser diferenciado até poder ser escrito em termos de equações diferenciais ordinárias. Sistemas com índice superior a 1 são considerados de índice elevado e não podem ser resolvidos diretamente por integradores convencionais, a não ser em alguns casos particulares (BRENNAN; CAMPBELL; PETZOLD, 1989).

2.6 Considerações finais

Este trabalho trata da simulação de uma destilaria autônoma de etanol. A pesquisa bibliográfica da Seção 2.1 apontou para vários trabalhos abordando o mesmo tema, porém pode-se assinalar que a grande maioria deles utiliza modelos simplificados, principalmente para a etapa de fermentação alcoólica, que frequentemente é modelada em termos de conversão estequiométrica, em vez de utilizar modelos cinéticos. Além disso, a maioria dos trabalhos de simulação usa caros simuladores comerciais e que geralmente são sequenciais-modulares ou híbridos, de forma que os modelos utilizados ficam ocultos e indisponíveis para serem visualizados e modificados pelos pesquisadores. Os modelos aqui desenvolvidos são para um simulador orientado a equações que, por sua própria natureza, oferece modelos de código aberto. Isso possibilita seu compartilhamento com outros usuários e estimula um processo colaborativo de desenvolvimento de modelos cada vez mais sofisticados.

3 METODOLOGIA

A Seção 3.1 deste Capítulo discute o *software* escolhido para modelagem e simulação. A Seção 3.2 trata da corrente material criada para carregar as principais variáveis de processo consideradas e as Seções 3.3 a 3.8 descrevem a modelagem dos equipamentos mais importantes. Os demais equipamentos modelados são comentados brevemente na Seção 3.9.

3.1 Simulador de processos EMSO

O EMSO, acrônimo para *Environment for Modeling, Simulation and Optimisation*, é o simulador de processos escolhido para a modelagem da biorrefinaria. É uma ferramenta para modelagem, simulação e otimização de processos dinâmicos que usa uma arquitetura orientada a equações. O *software* ainda tem por características a checagem automática da consistência das condições iniciais, graus de liberdade e unidades de medida do sistema. O EMSO também executa testes para aferir se o problema é solucionável, que são conduzidos por um método que reduz a zero o índice do sistema de equações algébrico-diferenciais (EAD) a ser resolvido, o que é possível devido ao seu sistema embutido de derivação simbólica (SOARES; SECCHI, 2003).

Outra característica importante do simulador é que é possível estendê-lo com rotinas externas escritas em C/C++ ou FORTRAN através de *plug-ins* que o tornam muito flexível (FURLAN, 2012). O EMSO ainda oferece uma biblioteca de modelos livre e de código aberto, além de permitir que o usuário crie seus próprios modelos através de uma linguagem de modelagem que segue um paradigma de orientação a objetos, permitindo explorar características de encapsulamento, herança e composição para criar códigos de fácil reuso e manutenção (RODRIGUES; SOARES; SECCHI, 2010). Esses modelos podem ser conectados para construir simulações em modo texto ou por uma interface gráfica de usuário intuitiva, o que facilita a construção de sistemas complexos através da conexão de blocos de construção muito mais simples.

Tabela 3: Lista de variáveis presentes nos modelos primitivos das correntes materiais.

Variável	Água Pura	Multicomponente
Vazão	mássica	mássica e molar
Fração	mássica	mássica e molar
Entalpia	mássica	mássica e molar
Entropia	mássica	nenhuma
Fração de vapor	mássica	mássica e molar
Temperatura	absoluta	absoluta
Pressão	absoluta	absoluta

3.2 Correntes materiais

Há duas famílias de modelos de correntes materiais que foram usadas na simulação, uma específica para água pura e outra para múltiplos componentes. Os modelos de água pura são empregados apenas nas aplicações onde há uso de vapor d'água puro, como na alimentação de vapor na calandra do evaporador ou nas colunas de destilação, enquanto que os modelos multicomponentes são usados nas demais operações. Em alguns casos, quando uma corrente que deveria conter apenas água pura vai ser misturada a uma corrente multicomponente, a corrente com água é definida como uma corrente multicomponente com fração mássica de água igual a uma unidade e de todos os demais componentes nulos. Cada família de modelos contém um modelo primitivo e alguns modelos derivados. O modelo primitivo contém apenas as variáveis e equações mais básicas necessárias para definir a corrente, enquanto que os modelos derivados contemplam casos particulares, como correntes em estado líquido, em estado vapor ou com uma fração de vapor especificada pelo usuário. A Tabela 3 mostra as variáveis presentes nos modelos básicos de correntes de água pura e multicomponente.

Dois modelos são derivados do modelo primitivo de água pura, um apenas para equilíbrio líquido-vapor e outro tanto para equilíbrio líquido-vapor quanto para líquido subresfriado ou vapor superaquecido. Esses modelos usam o *plug-in propterm* do EMSO para calcular a entalpia e a entropia da água conforme a formulação da *International Association for the Properties of Water and Steam* de 1997, ou IAPWS-97 (WAGNER et al., 2000), a partir da especificação das variáveis necessárias para fechar os graus de liberdade do problema entre pressão, temperatura e fração de vapor.

Para a corrente multicomponente se dispõe do *plug-in* para cálculo de dados termodinâmicos VRTerm, que contém um banco de dados com cerca de 2000 componentes puros. O problema com este *plug-in* é que ele foi projetado visando servir principal-

Tabela 4: Lista de substâncias na corrente multicomponente.

Número	Substância
1	Terra*
2	Glicose*
3	Celulose*
4	Lignina*
5	Hemicelulose*
6	Óxido de Potássio
7	Ácido Aconítico*
8	Cloreto de Potássio
9	Ácido Fosfórico
10	Hidróxido de Cálcio
11	Sacarose*
12	Etanol
13	Levedura*†
14	Água
15	Gás Carbônico
16	Glicerol
17	Ácido Succínico
18	Ácido Acético

*Componentes personalizadas.

†Fórmula elementar empírica.

Fonte: Elaborada pelo autor.

mente à modelagem e simulação de processos da indústria petroquímica, o que se traduz em uma lista de componentes carente de algumas substâncias importantes no processo de produção de etanol, como a sacarose, glicose e a biomassa de células de levedura. Além disso, há poucos modelos termodinâmicos disponíveis e a única opção utilizável para o cálculo do coeficiente de atividade de soluções líquidas polares é o modelo UNIFAC.

Esse problema foi parcialmente corrigido criando-se componentes personalizados e usando-se relações termodinâmicas empíricas, quando disponíveis, para avaliar seus efeitos sobre as propriedades da mistura. A lista de componentes considerados na corrente está mostrada na Tabela 4 e foi definida pelo grupo do projeto Biorrefinaria Virtual de Cana-de-Açúcar (BONOMI, 2011). Obviamente, essa lista não tem a intenção de ser completa, o leitor pode perceber a ausência de diversos componentes que estão presentes em algum momento no processo de fermentação alcoólica, como, por exemplo, antibióticos, microrganismos contaminantes e outros ácidos. Da mesma forma, nem todos os componentes que foram listados são usados de fato nos modelos desenvolvidos neste projeto, mas foram mantidos nas correntes materiais para manter a compatibilidade deste trabalho com outros desenvolvidos por participantes do projeto.

3.3 Preparação

Os modelos desenvolvidos para a representação dos equipamentos envolvidos nos estágios de preparação da cana e do caldo são todos caixas-pretas que fazem a separação total ou parcial de um ou mais componentes presentes na corrente de entrada. Esses modelos foram desenvolvidos por Furlan (2012) e foram aproveitados com pequenos ajustes para compatibilizá-los com a versão mais recente da corrente material.

Lavagem: O modelo do equipamento de lavagem é alimentado por uma corrente material representando a cana e uma corrente de água; tem como saídas uma corrente de cana limpa e uma de água com sujeira e as perdas de açúcar. O usuário deve especificar a quantidade de água consumida por tonelada de cana lavada, as perdas de açúcar na lavagem e a eficiência na retirada de sujeira. Há a possibilidade de ajustar quais componentes da corrente devem ser tratados pelo modelo como sujeira.

Moendas: Assim como o modelo do equipamento de lavagem, o de moenda possui duas entradas e duas saídas. Há uma entrada para cana e uma para água de embebição ou caldo misto vindo das moendas posteriores. A primeira moenda, que não necessita de embebição, é alimentada por uma pseudo-corrente com vazão nula. As saídas do modelo são bagaço moído e caldo. O usuário deve ajustar quais são os componentes separados pela moenda e especificar a umidade do bagaço, recuperação de açúcar, quantidade de impurezas no caldo, consumo energético por tonelada de cana e quantidade de água por tonelada de cana.

Tanque de calagem: O tanque de calagem é um ponto de mistura que une a corrente de caldo a uma corrente de leite de cal para posterior separação no sedimentador. O usuário especifica no modelo quantos quilogramas de hidróxido de cálcio devem ser usados por tonelada de caldo.

Tambor *flash*: O tambor *flash* possui uma entrada e duas saídas, sendo uma saída para a fase líquida e outra para a fase vapor. O usuário indica os componentes voláteis presentes na corrente, a temperatura, a pressão no tanque e a vazão ou fração mássica ou molar de um dos componentes em uma das correntes de saída. Devido à falta de dados termodinâmicos disponíveis para as propriedades de boa parte das substâncias presentes no caldo, não é possível usar um modelo rigoroso para cálculo do equilíbrio de fases, então

a composição das correntes líquida e vapor é definida unicamente pelo balanço de massa. Uma correlação empírica baseada no brix de cada corrente de saída é usada para calcular suas entalpias.

Decantador: No decantador o usuário designa os componentes que vão precipitar e especifica as perdas de açúcar, umidade do lodo e eficiência na remoção das impurezas. O modelo recebe uma corrente de entrada e fornece uma corrente de caldo clarificado e uma de lodo.

Filtro: O modelo de filtro conta com uma entrada e duas saídas, uma para a torta e outra para o filtrado contendo açúcar recuperado. O usuário determina que componentes ficarão retidos no filtro e especifica as perdas de açúcares, umidade da torta e eficiência da filtração.

3.4 Evaporador

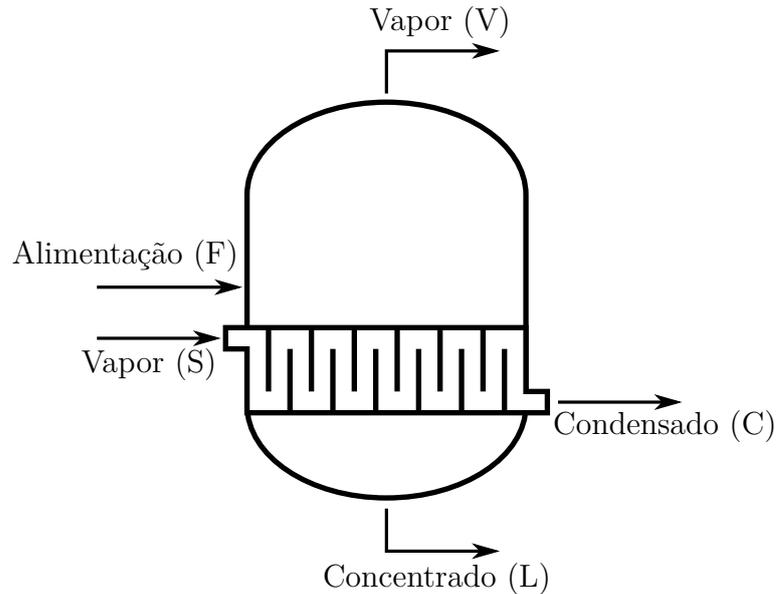
O evaporador recebe como entradas uma corrente de alimentação multicomponente e uma corrente de vapor de água. Suas saídas são uma corrente com a solução multicomponente concentrada, uma de vapor de água superaquecido e uma corrente de líquido condensado, conforme a Figura 9. Os subscritos usados nas Equações (3.1) a (3.10) correspondem aos identificadores representados entre parênteses na referida figura.

O modelo utilizado neste trabalho, baseado em Jesus (2004), assume estado estacionário, condição de mistura perfeita e perdas de calor para o ambiente desprezíveis. Espera-se que o usuário especifique a pressão no interior do evaporador e uma variável entre as três seguintes: área de troca de térmica, brix esperado ou vazão de vapor na saída.

A Equação (3.1) representa o balanço global de massa na calandra, enquanto que as Equações (3.2) a (3.4) correspondem respectivamente ao balanço global de massa, ao balanço de massa para a água e ao balanço massa para os demais componentes no interior do evaporador.

$$F_S = F_C \tag{3.1}$$

Figura 9: Esquema das correntes de entrada e saída no evaporador.



Fonte: Elaborada pelo autor.

$$F_F = F_L + F_V \quad (3.2)$$

$$F_F \cdot z_{F, \text{água}} = F_L \cdot z_{L, \text{água}} + F_V \quad (3.3)$$

$$F_F \cdot z_{F,i} = F_L \cdot z_{L,i} \quad i \neq \text{água} \quad (3.4)$$

A Equação (3.5) corresponde ao balanço de energia no interior do evaporador tal como foi implementado no simulador de processos e as Equações (3.6) e (3.7) são fórmulas empíricas para o cálculo das entalpias das correntes líquidas. A entalpia do vapor de aquecimento e do vapor que deixa o evaporador são calculadas pelo *plug-in* termodinâmico `propterm` com base em dados da formulação industrial de 1997 da IAPWS para os dados termodinâmicos da água (WAGNER et al., 2000). Os valores das entalpias de referência e da capacidade térmica específica da mistura de água e sólidos são, respectivamente, $h_{ref} = -0,04187 \text{ kJ/kg}$, $H_{ref} = -0,101856 \text{ kJ/kg}$ e $c_P = 4,187 \text{ kJ/kg}\cdot\text{K}$.

$$F_F \cdot (h_F + h_{ref}) + \dot{Q} = F_L \cdot (h_L + h_{ref}) + F_V \cdot (H_V + H_{ref}) \quad (3.5)$$

$$h_L = c_P \cdot (1 - 0,6 \cdot Bx_L) \cdot (T_L - 273,15 \text{ K}) \quad (3.6)$$

$$h_F = c_p \cdot (1 - 0,6 \cdot B_{x_F}) \cdot (T_F - 273,15 \text{ K}) \quad (3.7)$$

O calor transferido pelo efeito, a equação geral da troca de calor e a elevação do ponto de ebulição são dados pelas Equações (3.8) a (3.10).

$$\dot{Q} = F_S \cdot (H_S - h_C) \quad (3.8)$$

$$\dot{Q} = U \cdot A \cdot (T_C - T_L) \quad (3.9)$$

$$epe = \frac{B_{x_L} \cdot (0,3 + B_{x_L}) \cdot [0,22 \text{ K} + 0,0078 \cdot (T_{sat} - 273,15 \text{ K})]}{0,355 \cdot (1,036 - B_{x_L})} \quad (3.10)$$

3.5 Fermentadores

Foram implementados dois modelos de fermentador, um para a operação do tipo batelada alimentada e outro para em regime contínuo e estacionário. Um terceiro modelo, de conversão estequiométrica, estava previamente implementado (FURLAN et al., 2012). Foi feita a aproximação para a condição de mistura perfeita, considerou-se que a sacarose introduzida no biorreator pela corrente de entrada se converte muito rapidamente em glicose e frutose nos modelos com cinética e ambas as hexoses foram tratadas como se fossem uma única substância, chamada de substrato ou simplesmente de glicose no restante deste texto.

A reação de conversão de sacarose em substratos (ver Seção 3.5.3) também foi aproximada por uma cinética de primeira ordem cuja constante de velocidade está relacionada à conversão do reagente em produtos de acordo com a Equação (3.11). A escolha de um valor suficientemente alto para a conversão permite estimar um valor apropriado para a constante de velocidade usada na Equação (3.12).

$$\kappa_{sac} \cdot \tau = \frac{X_{sac}}{1 - X_{sac}} \quad (3.11)$$

A densidade, considerada constante, foi utilizada para converter as frações mássicas em concentrações nos fermentadores, para facilitar a inserção de condições iniciais expressas nessa grandeza.

Nem todos os subprodutos do processo de fermentação alcoólica listados na Tabela 4 realmente participam das reações químicas implementadas nos modelos batelada alimentada e contínuo. Na verdade, como mostram as Equações (3.12) a (3.15), apenas sacarose, hexoses, levedura e etanol foram considerados nas reações bioquímicas. Diferentes opções de modelos cinéticos foram disponibilizadas para escolha do usuário para o cálculo da velocidade específica de crescimento celular μ .

$$r_{sac} = -k_{sac} \cdot C_{sac} \quad (3.12)$$

$$r_S = -\frac{\mu \cdot C_X}{Y_{X/S}} + k_{sac} \cdot C_{sac} \quad (3.13)$$

$$r_X = (\mu - k_D) \cdot C_X \quad (3.14)$$

$$r_P = \frac{\mu \cdot C_X}{Y_{X/P}} \quad (3.15)$$

3.5.1 Batelada alimentada

O modelo de um reator de fermentação alcoólica do tipo batelada alimentada é baseado nas Equações (3.16) a (3.18), que correspondem respectivamente ao balanço de massa global, aos balanços de massa por componente e ao balanço de energia.

$$\frac{dM}{dt} = F_{\mathcal{E}}(t) - F_S(t) \quad (3.16)$$

$$\frac{dz_i}{dt} = \frac{F_{\mathcal{E}}(t)}{M} \cdot (z_{i,\mathcal{E}} - z_i) + \frac{r_i}{\rho} \quad (3.17)$$

$$M \cdot \frac{dT}{dt} = F_{\mathcal{E}}(t) \cdot (T_{\mathcal{E}} - T) + \frac{\mu \cdot C_X \cdot \mathcal{V} \cdot \Delta_R H}{c_P \cdot Y_{X/S}} + \frac{\dot{Q}}{c_P} \quad (3.18)$$

Na fermentação batelada alimentada, a taxa de calor retirada do fermentador, \dot{Q} , é dado pela Equação (3.19), onde $T_{sp} = 30^\circ\text{C}$ é a temperatura do *set-point*. Quando $T < T_{sp}$, a equação tem valor nulo, caso contrário ela tem um valor positivo alto o bastante para manter a temperatura próxima da desejada. Essa equação funciona como um controle proporcional da temperatura que oferece uma resposta instantânea a

Tabela 5: Valores dos parâmetros do modelo cinético de Ghose e Tyagi (1979) e dos balanços de massa e energia usados para a simulação do processo batelada alimentada.

Parâmetro	Valor
μ_{max}	0,36 h ⁻¹
k_S	0,48 kg/m ³
k_I	203,5 kg/m ³
k_D	0,0083 h ⁻¹
C_P^*	88,0 kg/m ³
$Y_{X/S}$	0,024
$Y_{X/P}$	0,054
$\Delta_R H$	216,71 kJ/kg
κ_{sac}	3,0 h ⁻¹ †

†Valor arbitrário. Foi definido apenas grande o bastante para a conversão de sacarose em glicose ocorrer rapidamente.

Fonte: Adaptada de Borges (2008)

variações quando $T > T_{sp}$.

$$\dot{Q} = \mathcal{V} \cdot (T - T_{sp} + |T - T_{sp}|) \cdot 5 \text{ kW/m}^3 \cdot \text{K} \quad (3.19)$$

Embora não sejam as únicas variáveis que dependem do tempo nos balanços referentes à fermentação batelada alimentada, as vazões $F_S(t)$ e $F_E(t)$ foram escritas explicitamente como funções do tempo para enfatizar sua diferença em relação às equações para a fermentação contínua e estacionária, em que essas vazões são constantes no tempo. Normalmente as vazões de entrada e de saída do fermentador têm comportamentos de função retangular; por exemplo, durante a fase de descarga a vazão de saída de vinho $F_S(t)$ salta de zero para um valor especificado e então volta a zero ao fim dessa fase. Informações mais detalhadas sobre esse tópico são oferecidas na Seção 3.6.

A cinética de Ghose e Tyagi (1979), representada pela Equação (2.6), foi empregada na simulação do processo batelada alimentada e em algumas simulações do processo contínuo. Os valores utilizados como parâmetros para a cinética e para os balanços de massa e energia nas simulações que se utilizam desse modelo encontram-se na Tabela 5.

3.5.2 Fermentação contínua

O modelo de fermentação contínua e em estado estacionário é semelhante ao modelo batelada alimentada, exceto pelas derivadas temporais serem igualadas a zero e

Tabela 6: Valores dos parâmetros do modelo cinético de Lee, Pollard e Coulman (1983) e dos balanços de massa e energia usados para a simulação do processo contínuo.

Parâmetro	Valor
μ_{max}	0,41 h ⁻¹
k_S	1,6 kg/m ³
C_P^*	103,0 kg/m ³
C_X^*	100,0 kg/m ³
$Y_{X/S}$	0,033
$Y_{X/P}$	0,074
$\Delta_R H$	216,71 kJ/kg
n	3
m	1
κ_{sac}	3,0 h ⁻¹ †

†Valor arbitrário. Foi definido apenas grande o bastante para a conversão de sacarose em glicose ocorrer rapidamente.

Fonte: Adaptada de Andrietta (1994)

os valores das vazões de entrada e saída serem constantes. As equações de balanço usadas no modelo estão expostas nas Equações (3.20) a (3.22).

$$F_{\mathcal{E}} = F_{\mathcal{S}} \quad (3.20)$$

$$F_{\mathcal{E}} \cdot z_{\mathcal{E}} - F_{\mathcal{S}} \cdot z_{\mathcal{S}} + r_i \cdot \mathcal{V} = 0 \quad (3.21)$$

$$F_{\mathcal{E}} \cdot (T_{\mathcal{E}} - T) + \frac{\mu \cdot C_X \cdot \mathcal{V} \cdot \Delta_R H}{c_P \cdot Y_{X/S}} + \frac{\dot{Q}}{c_P} = 0 \quad (3.22)$$

Além da cinética de Ghose e Tyagi (1979), foi utilizada também a cinética de Lee, Pollard e Coulman (1983), representada pela Equação (2.9), no modelo de fermentação contínua. As diferenças qualitativas entre os resultados obtidos a partir das simulações usando cada um desses modelos são discutidas na Seção 6.2. Os parâmetros utilizados para a cinética e os balanços de massa e energia usados nas simulações envolvendo a cinética de Lee, Pollard e Coulman (1983) estão expostos na Tabela 6.

3.5.3 Conversão estequiométrica

O modelo de conversão estequiométrica se baseia na série de reações químicas expressas nas Equações (3.23) a (3.25) e nos graus de conversão (base mássica) X_1 a X_3 de cada uma delas. Água e gás carbônico foram desprezados nos balanços de massa

por também não serem considerados nos modelos cinéticos.



Naturalmente, não contabilizar a água e o gás carbônico nos balanços de componentes deixa o balanço de massa desbalanceado. Tanto nos modelos cinéticos, quanto no modelo estequiométrico, os balanços de massa por componente contabilizam etanol, levedura, sacarose e glicose e a fração mássica de água é definida como a diferença entre a soma das frações desses quatro componentes e uma unidade.

Os balanços de massa no reator de conversão estequiométrica são escritos conforme mostram as Equações (3.27) a (3.30). A grandeza $\dot{\mathcal{G}}$, definida na Equação (3.26), expressa o acúmulo de glicose no fermentador.

$$\dot{\mathcal{G}} = \sum_{\mathcal{E}} (F \cdot z_{glicose}) + \sum_{\mathcal{E}} (F \cdot z_{sacarose}) \cdot 2 \cdot \frac{\mathcal{M}_{glicose}}{\mathcal{M}_{sacarose}} \cdot X_1 \quad (3.26)$$

Balanço de sacarose:

$$F_S \cdot z_{sacarose_S} = \sum_{\mathcal{E}} (F \cdot z_{sacarose}) \cdot (1 - X_1) \quad (3.27)$$

Balanço de glicose:

$$F_S \cdot z_{glicose_S} = (1 - X_2 - X_3) \cdot \dot{\mathcal{G}} \quad (3.28)$$

Balanço de etanol:

$$F_S \cdot z_{etanol_S} = \sum_{\mathcal{E}} (F \cdot z_{etanol}) + 2 \cdot \frac{\mathcal{M}_{etanol}}{\mathcal{M}_{glicose}} \cdot X_2 \cdot \dot{\mathcal{G}} \quad (3.29)$$

Balanço de células:

$$F_S \cdot z_{levedura_S} = \sum_{\mathcal{E}} (F \cdot z_{levedura}) + X_3 \cdot \dot{\mathcal{G}} \quad (3.30)$$

As conversões X_2 e X_3 estão relacionadas aos coeficientes globais de rendimento $Y_{P/S}$ e $Y_{X/S}$ de acordo com as Equações (3.31) e (3.32).

$$Y_{P/S} = 2 \cdot \frac{\mathcal{M}_{etanol}}{\mathcal{M}_{glicose}} \cdot X_2 \quad (3.31)$$

$$Y_{X/S} = X_3 \quad (3.32)$$

3.6 Válvulas

Os modelos de válvula bloqueiam ou liberam o fluxo de corrente através delas periodicamente e de forma automática. Estão todas conectadas às entradas ou às saídas dos fermentadores, onde cumprem um papel essencial para a implementação do sistema batelada alimentada.

Uma maneira simples de simular o comportamento de interrupção e liberação de corrente seria através de uma estrutura de seleção *if-else*, no entanto as descontinuidades introduzidas por essa abordagem provocam instabilidades numéricas que dificultam a convergência (CARVER, 1978). Em vez disso foi usada uma aproximação analítica para uma função retangular unitária, mostrada nas Equações (3.33) e (3.34).

$$u(t) = \cos(\pi \cdot \alpha) - \cos \left[\pi \cdot \left(2 \cdot \frac{t + \varphi}{\tau} - \alpha \right) \right] \quad (3.33)$$

$$n(u) = \frac{1}{2} \cdot \left[1 + \tanh \left(-\frac{u}{\epsilon} \right) \right] \quad (3.34)$$

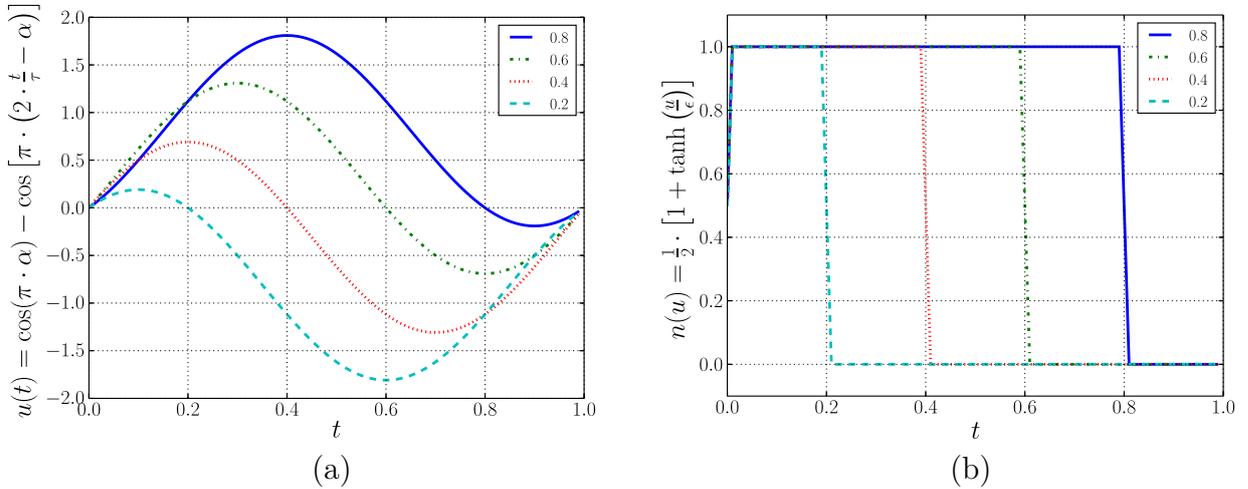
A função periódica $u(t)$ permite que a válvula seja usada durante um número arbitrário de ciclos e a função $n(u)$ aproxima seu valor ao de uma função retangular unitária que é multiplicada por um valor de vazão especificado na definição da válvula.

A constante ϵ tem um valor pequeno em relação aos valores típicos de $u(t)$ para tornar as "arestas" da função $n(u)$ mais abruptas, assim a aproximação da função retangular é avaliada como $n(u) \approx 1$, quando $u > 0$; $n(u) \approx 0$ quando $u < 0$ e $n(u) = \frac{1}{2}$ quando $u = 0$. No entanto, se esse valor for pequeno demais pode-se aumentar a rigidez do problema e provocar as mesmas instabilidades numéricas que buscava-se evitar em primeiro lugar ao optar-se por usar esse tipo de função, em vez de uma cláusula *if-else*.

O parâmetro φ dá a fase da função periódica e o parâmetro α representa a razão entre o tempo em que a válvula permanece aberta e o seu período total. A Figura 10 ilustra o comportamento das funções $u(t)$ e $n(u)$ para valores constantes de φ e ϵ .

É importante observar que as especificações das vazões das correntes devem ser feitas preferencialmente nas válvulas, em vez de nos equipamentos diretamente ligados a elas. A não observação dessa sugestão pode, em algumas ocasiões, levar a erros sutis nos equipamentos localizados a montante da válvula. Por exemplo, se a saída de um tanque é conectada a uma válvula e a vazão de saída do tanque é especificada, em vez da vazão que passa pela válvula enquanto ela está aberta, essa vazão de saída será constante

Figura 10: Função periódica (a) e aproximação de função retangular (b) para $\alpha = [0, 2; 0, 4; 0, 6; 0, 8]$, $\varphi = 0$ e $\epsilon = 1,0 \times 10^{-5}$.



Fonte: Elaborada pelo autor.

independente de a válvula estar aberta ou fechada, e o tanque perderá conteúdo sem que isso seja desejado e sem que esse conteúdo seja levado a jusante. Especificando a vazão apenas na válvula, ela mesma se encarregará de controlar a que momento a vazão na saída do tanque será nula ou terá o valor especificado.

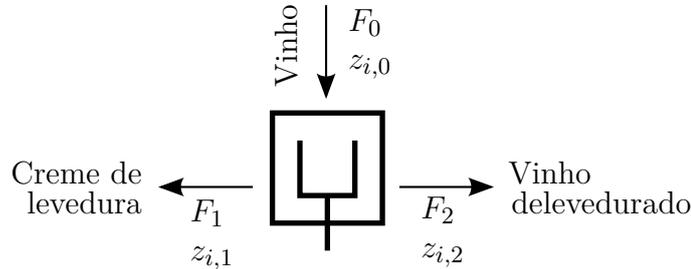
3.7 Centrífuga

A centrífuga, representada na Figura 11, é implementada como um modelo caixa-preta com uma entrada e duas saídas onde o usuário especifica a fração mássica de células que deseja ver retirada na corrente de creme de levedura e a concentração residual que espera encontrar na corrente de vinho de levedurado. Designou-se como valores *default* $z_{X,1} = 18,0\%$ e $z_{X,2} = 0,3\%$, para as frações mássicas de células na saída de creme de levedura (corrente 1) e de vinho de levedurado (corrente 2) respectivamente, mas o usuário pode especificar esses valores desde que obedeça às restrições $z_{X,0} < z_{X,1} \leq 1$ e $0 \leq z_{X,2} < z_{X,0}$.

O modelo calcula as vazões de ambas as correntes de saída através de um balanço de massa celular, mas desconsidera o balanço de energia, desprezando aumentos de temperatura no vinho. As frações mássicas dos demais componentes nas saídas são recalculadas de modo a manter a proporção relativa de um em relação ao outro igual à da entrada. As expressões para o cálculo das novas frações mássicas estão mostradas nas

Equações (3.35) e (3.36).

Figura 11: Esquema das correntes de entrada e saída na centrífuga.



Fonte: Elaborada pelo autor.

No creme de levedura ($z_{X,1}$ especificado pelo usuário):

$$z_{i,1} = \frac{z_{i,0}}{1 - z_{X,0}} \cdot (1 - z_{X,1}) \quad i \neq X \quad (3.35)$$

No vinho delevedurado ($z_{X,2}$ especificado pelo usuário):

$$z_{i,2} = \frac{z_{i,0}}{1 - z_{X,0} + z_{X,2}} \quad i \neq X \quad (3.36)$$

3.8 Colunas de destilação

Um modelo simplificado para o sistema de colunas de destilação AA1D e B1B foi utilizado no EMSO para operar em conjunto com um *plug-in* de interpolador multilinear de Furlan (2012) e Furlan et al. (2012), utilizado em alternativa ao modelo fenomenológico rigoroso das colunas de destilação.

Esse modelo chama o *plug-in* adicionado ao EMSO que tem acesso a uma tabela de inspeção gerada a partir dos resultados de uma grande quantidade de simulações conduzidas no simulador de processos sequencial-modular Aspen Plus usando um conjunto de colunas de destilação do tipo RADFRAC. Conforme explicado na Seção 2.2, simuladores de processo sequenciais-modulares têm como uma vantagem em relação aos orientados a equações, como o EMSO, a possibilidade de recorrer a algoritmos especializados para facilitar a convergência de problemas de difícil solução com *solvers* de uso geral.

Para uma dada corrente de alimentação ligada à entrada da coluna de destilação, o interpolador busca na tabela de inspeção os valores de entrada mais próximos aos dessa corrente e interpola os resultados para devolver ao modelo simplificado das colunas do EMSO as variáveis-resposta mais importantes. As demais variáveis são calculadas através de balanços de massa e energia incluídos no modelo.

Tabela 7: Configurações e especificações do processo de destilação simulado no Aspen Plus.

Coluna A	
Número de pratos	18
Pressão no topo (kPa)	139,3
Pressão no fundo (kPa)	152,5
Posição de retirada de vapor de flegma	17
Fração mássica de etanol na vinhaça	0,0002
Recuperação de etanol no vapor de flegma (%)	76
Coluna A1	
Número de pratos	8
Pressão no topo (kPa)	136,3
Pressão no fundo (kPa)	139,3
Coluna D	
Número de pratos	6
Pressão no topo (kPa)	133,8
Pressão no fundo (kPa)	136,3
Temperatura no condensador (°C)	35
Fração de álcool de segunda reciclado à coluna D	0,99
Coluna B, B1	
Número de pratos	45
Pressão no topo (kPa)	116,0
Pressão no fundo (kPa)	135,7
Posição de alimentação de vapor de flegma	23
Posição de alimentação de flegma líquida	23
Posição de retirada de óleo fúsel	26 e 4
Fração mássica de etanol no AEHC	0,935

Fonte: Reproduzida de DIAS, 2008.

O modelo simplificado recebe três correntes de entrada, que devem estar especificadas, e retorna seis correntes de saída. As correntes de entrada correspondem à corrente de vinho delevedurado vindo da centrífuga e a duas correntes de vapor para atender aos refeedores no fundo do trem de colunas. As correntes de saída incluem uma corrente de energia representando o calor trocado no condensador do segundo conjunto de colunas, as saídas para o condensado do vapor utilizado nos refeedores das colunas e as correntes de vinhaça, flegmaça, e etanol hidratado.

Naturalmente, as correntes de entrada devem estar completamente especificadas e o usuário deve especificar ainda uma variável *ad hoc* chamada “Mu” no modelo simplificado, uma fração com valor entre 0 e 1 que está relacionada com a eficiência nas trocas energéticas acontecendo nos refeedores e no condensador e com as perdas de energia para o ambiente.

As especificações da coluna RADFRAC usada para construir a tabela de inspeção foram reproduzidas de Dias (2008), deixando a fração mássica de etanol na entrada como a variável livre, com valores entre 5,0 % e 12,0 %. As principais configurações do processo de destilação simulado no Aspen Plus são mostradas na Tabela 7.

3.9 Demais equipamentos e acessórios

Além dos equipamentos principais descritos nas seções anteriores, foram desenvolvidos também modelos de equipamentos mais simples e acessórios. A não ser onde expresso em contrário, em nenhum desses modelos presume-se perda de carga ou alteração na temperatura entre a(s) entrada(s) e a(s) saída(s) do equipamento.

Fontes: As fontes são a origem das correntes materiais, tanto no caso da corrente multicomponente quanto no caso da corrente de água pura (ver Seção 3.2). Nelas o usuário especifica temperatura e pressão da corrente material, além da composição no caso da corrente multicomponente. A vazão da corrente material pode ser especificada, a não ser quando a fonte estiver conectada a uma válvula, pois nesse caso a especificação é feita nela própria.

Divisores de corrente: Foram implementados dois tipos de divisores de corrente, um com uma entrada e duas saídas e outro com uma entrada e seis saídas. O usuário deve especificar que fração da vazão total sairá de uma das duas saídas no primeiro caso

ou de cinco das seis saídas no segundo. Naturalmente, as composições das correntes em todas as saídas são iguais, apenas o balanço global de massa é computado.

Pontos de mistura: Assim como no caso dos divisores, foram implementados dois tipos de pontos de mistura, um com duas entradas e uma saída e outro com seis entradas e uma saída. O modelo com duas entradas computa os balanços de massa por componente e global. O modelo com seis entradas, na verdade, funciona como um relé: há sempre uma única entrada com vazão não nula conectada ao ponto de mistura e seu valor é simplesmente redirecionado para a saída.

Tanques: Os tanques são modelados com uma entrada e uma saída. O usuário deve inicializar a composição e a massa total de mistura em seu interior. Esses valores podem mudar ao longo do tempo dependendo das especificações das correntes que atravessam suas fronteiras. Fazem o papel de reservatório pulmão e de cuba de tratamento de creme de levedura.

Trocador de Calor: O modelo de trocador de calor é extremamente simples, foi implementado apenas para estado estacionário e apenas calcula quanto calor por unidade de tempo é preciso trocar para a corrente material sair à temperatura especificada. O balanço de energia é dado pela Equação (3.37)

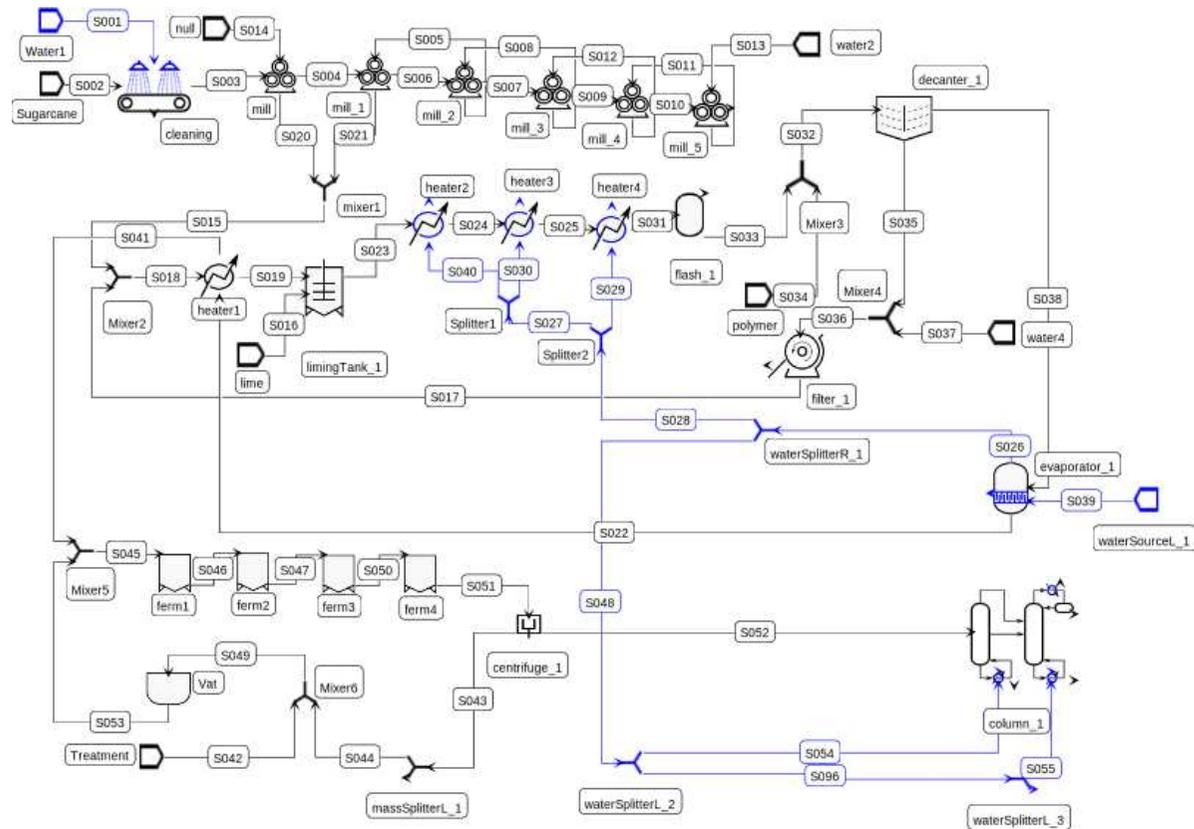
$$F_{\mathcal{E}} \cdot c_P \cdot (T_{\mathcal{E}} - T_S) + \dot{Q} = 0 \quad (3.37)$$

3.10 Simulação da destilaria completa

A Figura 12 é uma captura de tela do fluxograma de uma das simulações construídas conectando os modelos descritos neste capítulo uns aos outros através da interface gráfica do EMSO. O mesmo sistema é mostrado com mais clareza na Figura 13, que é um diagrama de blocos simplificado, omitindo nomes de corrente e os equipamentos para mistura e divisão de corrente. Os equipamentos usados na simulação são referenciados no texto de acordo com os nomes usados no diagrama de blocos em tipo *monoespaçado*.

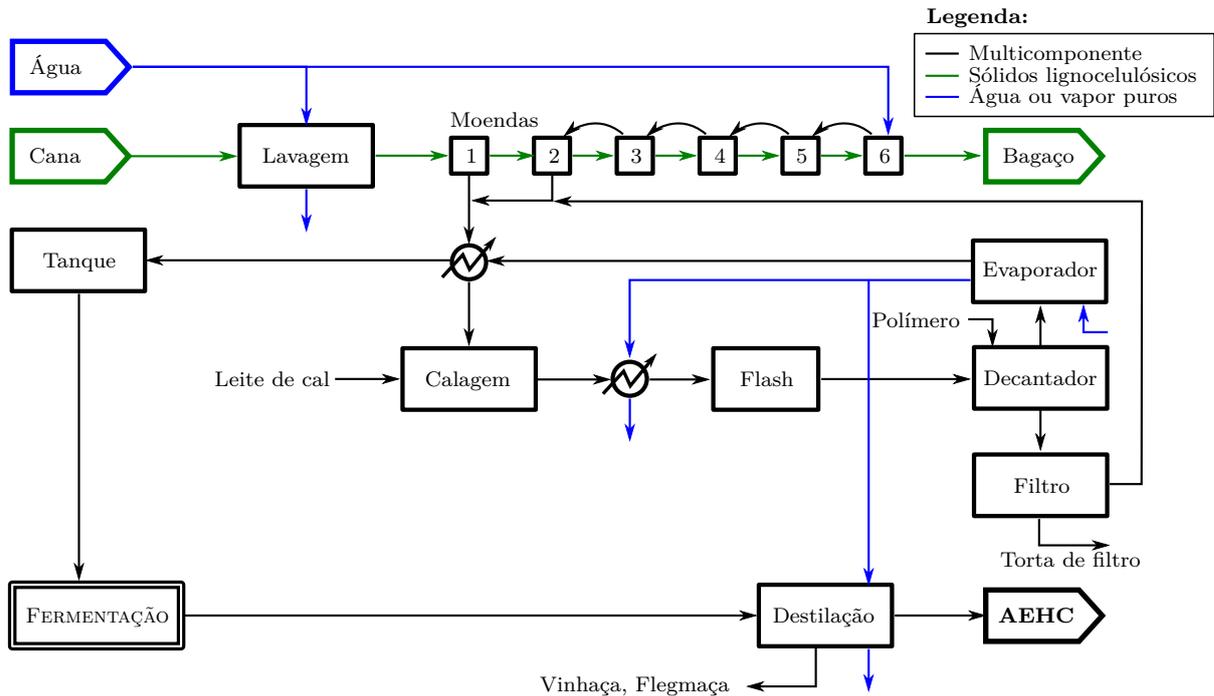
As simulações da destilaria autônoma foram todas construídas seguindo o padrão mostrado na Figura 13, alterando-se apenas a configuração da unidade de fer-

Figura 12: Captura de tela do fluxograma de processo com fermentadores contínuos construído no EMSO.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 13: Esquema simplificado do processo completo.



Fonte: Elaborada pelo autor.

mentação a cada caso estudado. Os Capítulos 4 e 5 se concentram, respectivamente, nas unidades de fermentação batelada alimentada e contínua estacionária e o Capítulo 6 trata da comparação entre ambos os modelos cinéticos e o modelo de conversão estequiométrica. Esta seção se dedicará a discutir as especificações usadas nos equipamentos restantes, que se baseiam nos valores usados nas simulações desenvolvidas nos trabalhos de Furlan et al. (2012) e Dias (2008).

A fonte de corrente **Cana** representa a cana-de-açúcar. Foi considerada a entrada de 500 toneladas de cana por hora com composição dada na Tabela 8. As frações de sacarose e água na cana variaram nas simulações que visavam estudar a diferença entre os resultados de simulações com modelos cinéticos e modelos estequiométricos.

Na etapa de **Lavagem** é removida terra da cana com eficiência especificada em 70%. Também é especificada perda de açúcares de 1,5% em massa e o consumo de água é definido como uma tonelada por tonelada de cana.

À lavagem se seguem seis **Moendas** onde ocorre remoção dos componentes terra, celulose, lignina, hemicelulose e óxido de potássio. Os modelos de **Moenda** recebem duas entradas, uma de cana limpa e outra de embebição. A primeira moenda não necessita de embebição, por isso ela é conectada a uma fonte de água com vazão nula, apenas para

Tabela 8: Especificações da corrente **Cana**.

Substância	Fração mássica
Terra	0,0060
Glicose	0,0060
Celulose	0,0500
Lignina	0,0275
Hemicelulose	0,0475
Óxido de Potássio	0,0207
Sacarose	0,11 – 0,15
Água	0,7323 – 0,6923

Fonte: Elaborada pelo autor.

atender a exigência do modelo de receber duas entradas. Em todos os equipamentos, a umidade do bagaço na saída é de 50 %, o caldo mantém 1,13 % de impurezas sólidas e o consumo de energia de cada máquina é de 16 kW·h por tonelada processada. A recuperação de açúcar no caldo é de 70 % na primeira moenda, 52,5 % na segunda e na terceira, 52 % na quarta e na quinta e 51 % na sexta e última moenda.

O caldo das **Moendas 3 a 6** é usado para embebição das **Moendas** anteriores. O da primeira e segunda são misturados e aquecidos num trocador de calor contra-corrente de 400 m² integrado com a saída de caldo concentrado do **Evaporador**. Na sequência o caldo é dirigido ao tanque de **Calagem**, onde é misturado a leite de cal, uma solução aquosa de hidróxido de cálcio a 10 % em massa. São usados dois quilogramas de leite cal por tonelada de caldo. O caldo é aquecido novamente em um conjunto de trocadores de calor integrados à saída de vapor do **Evaporador** e mandado para um tambor **Flash** onde há perda de uma pequena quantidade de vapor de água.

O caldo segue para o **Decantador**, onde ocorre mistura com polímero, não realmente existente na simulação como um componente individual da corrente. A corrente de polímero é na verdade uma corrente contendo apenas água a temperatura e pressão ambiente e à vazão de 3534 kg/h. No **Decantador** ocorre separação do que restou de terra, celulose, hemicelulose, lignina e óxido de potássio da corrente de cana, além do hidróxido de cálcio adicionado e de cloreto de potássio e ácido fosfórico, que não foram adicionados nessa simulação em particular. Especificou-se eficiência de 100 % na remoção desses sólidos, perdas de açúcares de 6,8 % e umidade do lodo de 50 %.

O clarificado do **Decantador** é dirigido ao **Evaporador** e o sedimento para um **Filtro**, onde é feita recuperação de açúcares. Considera-se 90 % de eficiência na remoção de sólidos, perda de açúcares de 5,6 % na torta de filtro e umidade de 70 % na torta. A solução filtrada é misturada à corrente de caldo obtido das **Moendas**.

O Evaporador de simples-efeito usado na simulação é especificado com área de $12\,000\text{ m}^2$, coeficiente global de troca térmica de $0,134\text{ kW}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}^{-1}$ e pressão de 1,5 bar. O brix de saída do Evaporador é deixado livre para variar de acordo com a vazão e a composição da entrada. O caldo concentrado passa por um trocador de calor já mencionado, por um Pulmão e finalmente pela Fermentação. Nas simulações com fermentadores contínuos e com fermentador estequiométrico, o tanque foi omitido, porque a simulação é feita em estado estacionário.

O vinho delevedurado produzido na unidade de Fermentação é dirigido às colunas de Destilação. O modelo das colunas, usando o interpolador de Furlan (2012), necessita da especificação apenas da variável ad hoc “Mu”, relacionada às perdas e à eficiência nas trocas de calor dos refeedores e condensador. Essa variável foi estipulada com valor de 0,57. Os refeedores das colunas são alimentados com vapor do Evaporador.

4 *PROCESSO DE FERMENTAÇÃO EM BATELADA ALIMENTADA*

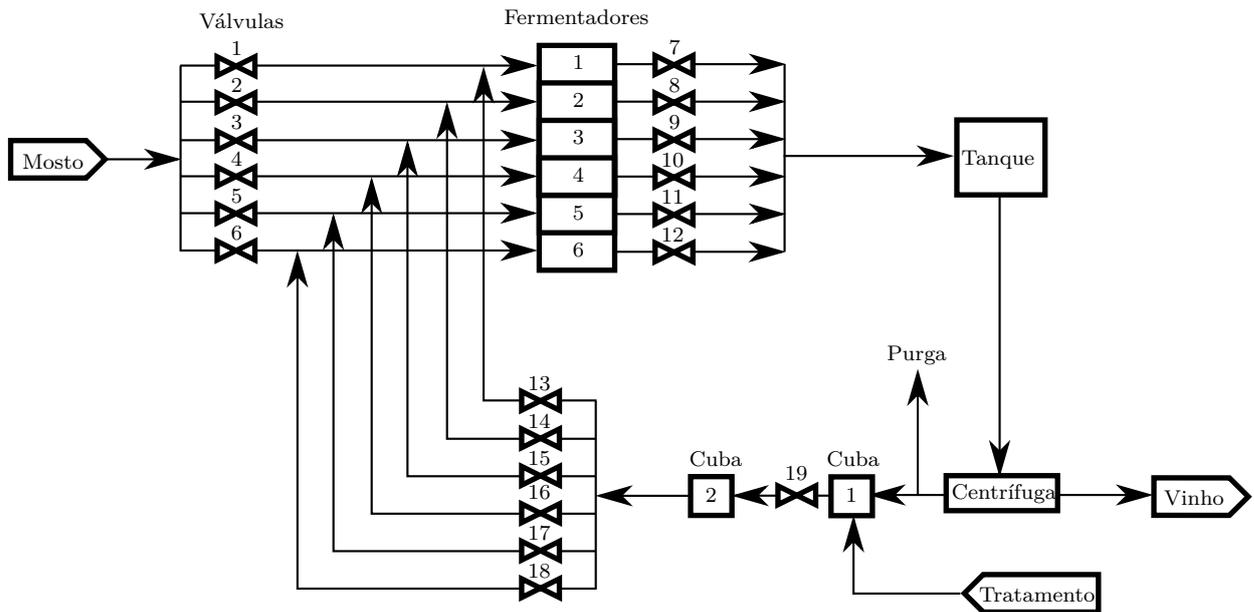
4.1 *Simulação – fermentação batelada alimentada*

A unidade de fermentação batelada alimentada foi construída no EMSO seguindo o modelo reproduzido na Figura 14. Os equipamentos usados na simulação são referenciados no texto de acordo com os nomes usados nesse diagrama de blocos e em tipo *monoespaçado* quando se fizer referência a um equipamento em particular.

A corrente de mosto é obtida das etapas anteriores do processo, mostrado na Figura 13. Para uma corrente de cana-de-açúcar com vazão de 500 t/h e contendo 13,0 % de sacarose, 0,6 % em glicose e frutose e 71,2 % em água na sua composição (ver Tabela 8), produz-se uma corrente de mosto com vazão e composição constantes e iguais a, respectivamente, 328 t/h e 18,7 % em sacarose, 0,8 % em glicose e frutose e 80,5 % em água. Para reduzir o tempo necessário para concluir a simulação a unidade de fermentação pode ser simulada separadamente usando esses dados como especificações em uma fonte de mosto. Esse procedimento reduz o tempo de execução da simulação em quase 60 %.

A usina completa com unidade de fermentação batelada alimentada gera um problema com 5462 variáveis e 5161 equações, 190 delas diferenciais. Em um computador com processador AMD Phenom II X4 955 e 3,8 GiB de RAM, foram necessários 82,6 minutos para concluir uma simulação dinâmica de um processo integrado entre 0 h e 26 h usando os *solvers sundials* para equações algébricas não-lineares e algébrico-diferenciais. Substituindo-se as etapas de tratamento da cana e do caldo por uma fonte material de mosto, o problema é reduzido para 3101 variáveis e 2980 equações, 190 delas diferenciais. No mesmo computador, para o mesmo intervalo de integração, foram necessários 35,4 minutos para concluir essa simulação.

Figura 14: Diagrama de blocos do processo de fermentação por batelada alimentada.



Fonte: Elaborada pelo autor.

O *solver sundials* usa algoritmos baseados em fórmulas de diferenciação reversa (*Backwards Differentiation Formulas*) com passo múltiplo, ou seja, fórmulas que retêm informações sobre pontos integrados anteriormente. Foi observado que grande parte do tempo consumido pela simulação é usado em momentos quando ocorrem grandes reduções no passo de integração. Por essa razão foram feitos testes com o integrador *pside*, que se baseia no método de Runge-Kutta de quarta ordem, com passo simples, o que reduz o número de operações matemáticas necessárias a cada integração do sistema. Apesar de não ser diretamente acessível pela sua plataforma gráfica de simulação do EMSO (chamada *Diagram* na linguagem empregada pelo *software*), pode ser invocado por sua plataforma de simulação em modo texto (*Flowsheet*). A simulação do problema simplificado, com as etapas de tratamento da cana e do caldo substituídas por uma fonte de corrente material de mosto, no mesmo computador e para o mesmo intervalo de integração consome 23,5 minutos quando o *solver pside* é utilizado.

A corrente de mosto é dividida em seis partes para ser encaminhada aos fermentadores. Como esses equipamentos operam em batelada alimentada, a vazão das correntes de alimentação são descontínuas. A qualquer momento haverá vazão de corrente através de apenas duas das seis saídas do ponto de divisão, conforme a válvula a que cada saída estiver conectada se encontrar aberta ou fechada.

As válvulas são numeradas de 1 a 19. As de 1 a 6 são responsáveis pela

alimentação de mosto nos seis fermentadores; de 7 a 12 controlam a descarga de vinho e de 13 a 18 são responsáveis pela inoculação de creme de levedura. A válvula 19 regula a vazão mássica entre as Cubas onde ocorre o tratamento do creme de levedura.

Todas as válvulas são especificadas com período de 12 horas, o tempo de um ciclo completo no sistema. Os tempos de abertura e as vazões que as atravessam enquanto abertas são iguais dentro de cada sexteto, com exceção da Válvula 7, conforme será explicado. As fases, responsáveis pela defasagem entre uma válvula e outra, são especificadas individualmente em cada válvula e a diferença entre o período (12 h) e o valor especificado para a fase informa em quanto tempo a válvula se abrirá pela primeira vez. Os valores usados para as especificações nas simulações do processo batelada alimentada são mostrados na Tabela 9.

O parâmetro ϵ (Seção 3.6) tem valor de $1,0 \times 10^{-5}$ em todas as válvulas, com exceção da válvula 7, ligada à saída do Fermentador 1. Usando-se o valor padrão do parâmetro nessa válvula, a simulação é interrompida por um erro no momento em que ela deveria se fechar³. A causa do problema não foi identificada, mas descobriu-se que o erro pode ser eliminado usando-se um valor maior para ϵ , que foi definido como $4,0 \times 10^{-2}$, um valor grande o bastante para a vazão de descarga do Fermentador 1 perder a característica de função retangular e se tornar curva.

A perda de volume do Fermentador 1, naturalmente, também é afetada pelo comportamento diferente da Válvula 7. Em todos os demais fermentadores, há descarga de 990,0 t/h por 1 h; no Fermentador 1 há descarga de uma vazão variável com valor máximo de 990,0 t/h por 1 h. Para emendar esse problema é preciso aumentar o valor máximo da vazão ou aumentar o tempo de descarga, de maneira que ao final da descarga, 990,0 t de vinho sejam eliminadas do Fermentador 1. Optou-se por aumentar o valor máximo da vazão de descarga para 1085,3 t/h. O perfil de volume no Fermentador 1 é ligeiramente diferente dos demais fermentadores, mas seus perfis de concentração e, conseqüentemente, a composição do vinho obtido, não foram afetados. O Tanque conectado à saída dos fermentadores também impede que essa vazão diferenciada afete as etapas seguintes do processo.

³ A mensagem de erro impressa no *console* do EMSO informa que a matriz jacobiana do sistema de equações que define o problema se torna singular no tempo de 35 998 s.

```
Event detected at time 35998 restarting the system...   Linear system is singular!
Error: RSoft NLA Solver - unrecoverable error on linear system solve.   Residuals
evaluation: 1   Linear system updates: 1   Linear system solutions: 1   Linear
system products: 0   System could not be reinitialized!   Checking bounds ...   No
variables at bounds.
```

Tabela 9: Especificações das válvulas.

Válvula	Abre em... (h)	Abertura (h)	Vazão (t/h)
1	1,0		
2	3,0		
3	5,0		
4	7,0	4,0	165,0
5	9,0		
6	11,0		
7	9,0	1,0	1085,3
8	11,0		
9	1,0		
10	3,0	1,0	990,0
11	5,0		
12	7,0		
13	0,0		
14	2,0		
15	4,0		
16	6,0	1,0	330,0
17	8,0		
18	10,0		

Fonte: Elaborada pelo autor.

As especificações escolhidas para as fases das válvulas permitem a construção do diagrama de ocupação dos fermentadores mostrado na Tabela 10. Em cada fermentador a etapa de inoculação dura uma hora, seguida por uma etapa de enchimento de mosto de quatro horas, três horas de batelada, uma hora de esvaziamento e três horas de limpeza e inatividade. Esses tempos foram escolhidos tomando como base os valores apresentados no trabalho de Martins et al. (2010) como representativos para unidades industriais.

Nenhuma especificação é necessária nos fermentadores batelada alimentada, mas é necessário inicializar sua massa ou volume, suas concentrações e sua temperatura para resolver os balanços de massa e energia das Equações (3.16) a (3.18). As condições iniciais utilizadas foram concebidas para outra simulação em condições diferentes e estão expostas na Tabela 11, mas elas têm pouca importância, uma vez que o primeiro ciclo de fermentação está sendo ignorado. A mesma temperatura (303 K) foi usada na inicialização de todos os tanques e fermentadores e na especificação de todas as correntes que entram na unidade de fermentação. O modelo cinético usado para a fermentação batelada alimentada nesta simulação é o de Ghose e Tyagi (1979), com os parâmetros dados pela Tabela 5.

A corrente de vinho deixa o sistema de fermentadores a uma vazão constante

e é direcionado a um **Tanque**, que regulariza a saída dos fermentadores antes que alcancem a **Centrífuga**. A saída do **Tanque** é definida com vazão de 495 t/h e especifica-se a saída de uma corrente da **Centrífuga** contendo fração mássica de 0,180 em biomassa celular e outra com o valor residual de 0,003. A primeira constitui a corrente de creme de levedura e a segunda a de vinho delevedurado.

No processo industrial o creme de levedura é tratado com uma solução de água, nutrientes, ácidos e antibióticos, com o objetivo de eliminar microrganismos contaminantes e providenciar aminoácidos e outros componentes bioquímicos necessários ao crescimento da população celular na etapa de fermentação. Nesta simulação, no entanto, o “tratamento” consiste apenas de uma corrente de água diluindo o creme de levedura. Apesar de ser apenas água, a corrente de tratamento é gerada na fonte multicomponente **Tratamento**, especificada com fração mássica de 1,0 em água e 0,0 em todos os outros componentes, vazão de 115,0 t/h, temperatura de 303 K e pressão de 1,0 atm. A porção de creme de levedura sangrada do processo antes do tratamento é de 37,5 %, valor calculado de modo a manter os volumes médios das cubas aproximadamente constantes durante o período no qual a simulação é realizada.

O creme de levedura misturado à solução de tratamento é levado às **Cubas**, também conhecidas no ambiente industrial como pré-fermentadores, onde o inóculo é tratado e periodicamente recirculado ao sistema de fermentadores. Nesta simulação foram usadas duas cubas em série. As condições iniciais do **Tanque** e das **Cubas** estão mostradas na Tabela 12.

A corrente de vinho delevedurado proveniente da **Centrífuga** é alimentada diretamente à coluna de destilação, que também recebe como entrada uma corrente de vapor oriunda do **Evaporador** para alimentar seus refeedores.

4.2 Resultados e discussão – fermentação batelada alimentada

Simulou-se a operação da unidade de fermentação por 36 h, ou seja, três ciclos de fermentação. As primeiras 12 h, correspondentes ao primeiro ciclo, foram descartadas e os resultados expostos nesta seção correspondem sempre ao de algum intervalo nas últimas 24 h, no caso dos gráficos, ou exatamente às últimas 12 h nos valores médios exibidos nas tabelas. Esse procedimento foi adotado para evitar gastar tempo demais com o ajuste preciso das condições iniciais de cada fermentador, cuba ou tanque, a cada nova

Tabela 10: Diagrama de ocupação dos seis fermentadores em paralelo em um período de 12h.

tempo (h)	Fermentador						
	1	2	3	4	5	6	
0-1	I	L	D	B	E	E	I Inoculação
1-2	E	L	L	B	B	E	E Enchimento
2-3	E	I	L	D	B	E	B Batelada
3-4	E	E	L	L	B	B	D Descarga
4-5	E	E	I	L	D	B	L Limpeza
5-6	B	E	E	L	L	B	
6-7	B	E	E	I	L	D	
7-8	B	B	E	E	L	L	
8-9	D	B	E	E	I	L	
9-10	L	B	B	E	E	L	
10-11	L	D	B	E	E	I	
11-12	L	L	B	B	E	E	

Fonte: Elaborada pelo autor.

Tabela 11: Condições iniciais usadas nos fermentadores.

Fermentador	Concentração (kg/m ³)*				massa (t)
	água	substrato	células	etanol	
1	819,6	0,4	8,4	65,9	0,0
2	836,1	79,8	7,4	36,7	341,3
3	820,7	79,8	4,4	42,1	828,8
4	804,7	34,3	4,8	59,5	1023,8
5	792,9	0,0	5,5	73,6	1023,8
6	792,8	0,0	5,4	73,6	0,0

*Os componentes não listados são inicializados com concentração igual a 0,0.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Tabela 12: Condições iniciais nos pré-fermentadores (cubas) e no tanque-pulmão.

	Volume (m ³)	Fração mássica*		
		água	células	etanol
Cuba	100	0,936	0,047	0,017
Tanque	10	0,885	0,003	0,0674

*As frações mássicas dos componentes não listados são inicializadas como 0,0.

Fonte: Elaborada pelo autor.

simulação uma vez que após um único ciclo os perfis de concentração nesses equipamentos se regularizam sozinhos.

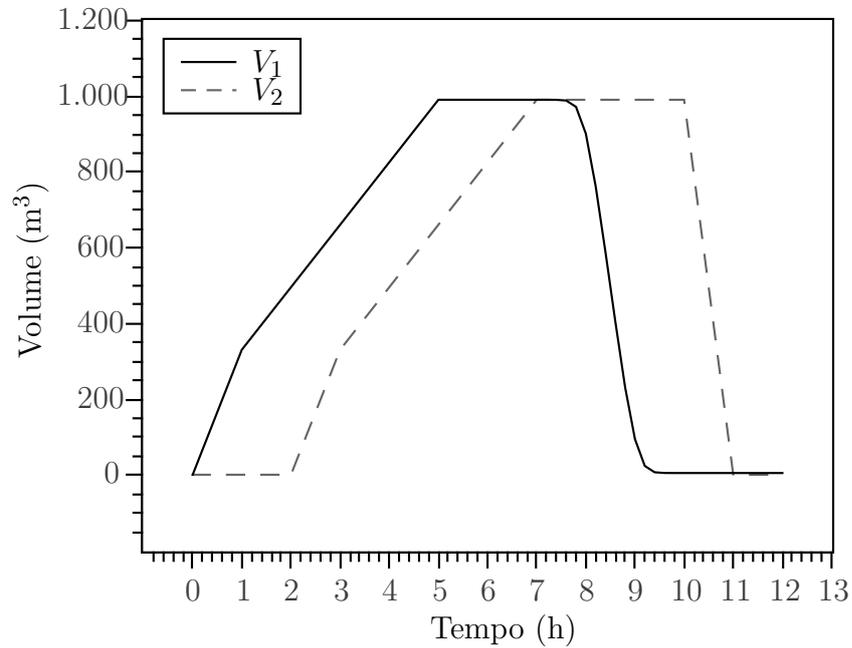
O **Fermentador 2** foi escolhido como referência devido a problemas de convergência da simulação que exigiram alterar o comportamento da descarga do **Fermentador 1**. A discussão sobre os perfis de concentração do **Fermentador 2** pode ser generalizada para os demais fermentadores, inclusive o **Fermentador 1**. O perfil de volume do **Fermentador 2** é idêntico ao dos **Fermentadores 3 a 6**; no entanto o perfil de volume do **Fermentador 1** é ligeiramente diferente, como mostrado na Figura 15. Pode-se observar como a descarga no **Fermentador 1**, entre 8 h e 9 h, ocorre de maneira suave, enquanto que no **Fermentador 2**, entre 10 h e 11 h, a descarga é abrupta.

A Figura 16 exhibe o volume e os perfis de concentração de substrato, células e etanol no **Fermentador 2** ao longo de um período completo de 12 h. Conforme as etiquetas no topo da figura explicitam, o período é constituído das etapas de inoculação do creme de levedura, enchimento de mosto, batelada, descarga e limpeza do fermentador. O período de tempo coberto por esse gráfico na simulação foi de 14 h a 26 h, mas sua abscissa no gráfico foi transladada para representar um período de 0 h a 12 h com o objetivo facilitar a generalização das observações referentes a ele para os demais fermentadores. A discussão a seguir referencia o tempo mostrado no gráfico, ou seja, após a translação.

A etapa de inoculação vai de 0 h a 1 h no **Fermentador 2** e caracteriza-se pela existência da corrente de entrada de creme de levedura. Nesse estágio observa-se um crescimento acentuado da concentração de células no fermentador e a formação do pé-de-cuba, representada pelo aumento do volume de solução no equipamento, que passa de zero a 330 m^3 . O gráfico mostra também uma queda abrupta na concentração de etanol, que se estabiliza no valor em que é encontrada na corrente de creme de levedura. O alto valor inicial da concentração de etanol se deve ao que seria a concentração na etapa de fermentação anterior.

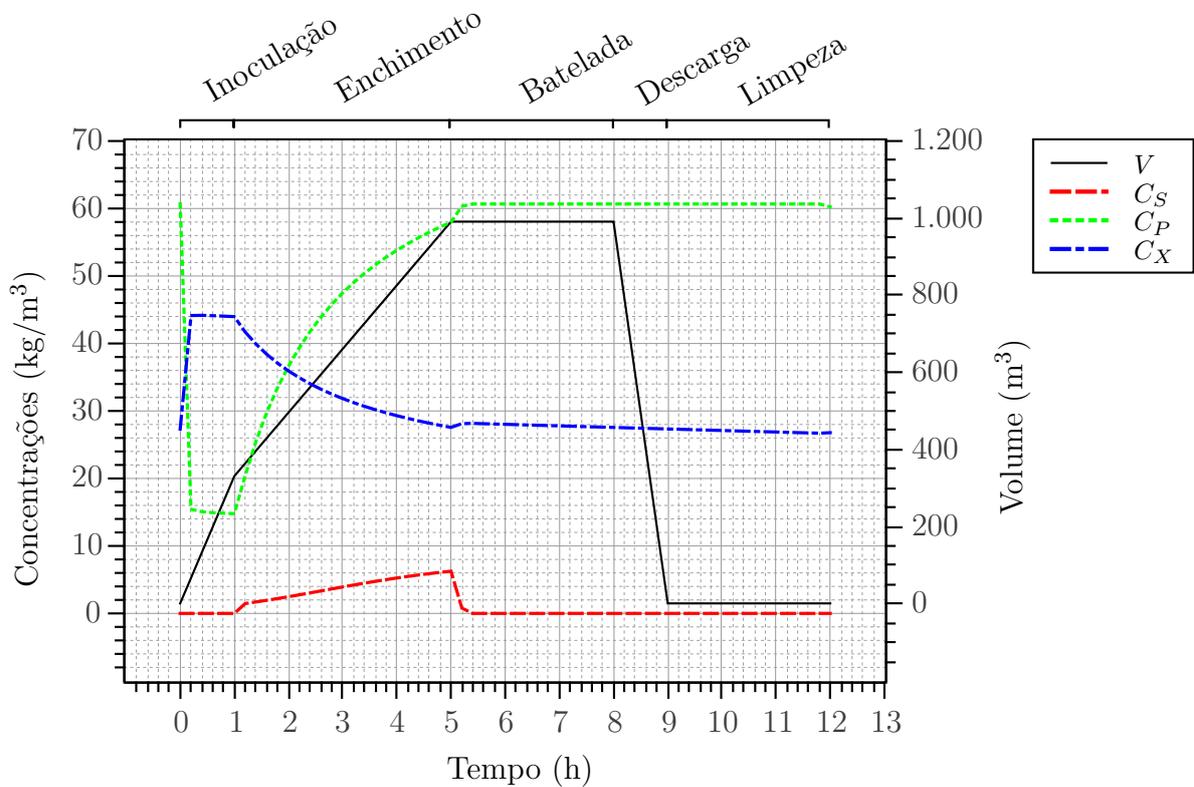
A etapa de enchimento vai de 1 h a 5 h e é marcada por um aumento na concentração de substrato, trazido pela corrente de mosto. Nesse estágio ocorre simultaneamente consumo do substrato para formação de etanol e biomassa celular e, embora o crescimento da concentração de etanol seja visível, a concentração de células diminui porque o efeito da diluição pela corrente de entrada é maior do que o do crescimento celular. O volume ocupado do fermentador é levado ao valor de $990,0 \text{ m}^3$ pela corrente de entrada de mosto.

Figura 15: Perfis de volume dos Fermentadores 1 e 2 em um período de 12 h de operação.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 16: Volume e concentrações de substrato, etanol e células no Fermentador 2 ao longo de um ciclo de fermentação.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Durante a etapa de batelada, entre 5 h e 8 h, não há correntes de entrada ou saída do tanque e o substrato consumido deixa de ser restituído, levando sua concentração a cair a um valor próximo a 0 kg/m^3 rapidamente, devido à alta concentração de levedura no meio. Nas condições da simulação estudada neste capítulo, as reações terminam pouco depois do princípio da etapa de batelada e as concentrações de etanol se estabilizam pouco acima dos $60,0 \text{ kg/m}^3$, enquanto a de células se mantém próxima de 28 kg/m^3 , com ligeira tendência de queda devido à existência de um coeficiente de morte celular não-nulo no balanço de massa. O final da reação poucos momentos após o princípio do período de batelada revela que as condições de operação dos fermentadores simulados neste trabalho estão distantes do ótimo, uma vez que um longo período de tempo é desperdiçado sem formação de produtos ou descarga do vinho. Essa condição afeta negativamente a produtividade do sistema, cujo valor é calculado em $4,40 \text{ kg/m}^3 \cdot \text{h}$. A produtividade pode ser melhorada reduzindo-se o tempo de batelada ou a quantidade de creme de levedura inoculada nos fermentadores.

A etapa de descarga vai de 8 h a 9 h e é quando o fermentador é esvaziado. Ao longo desse estágio não há mudanças visíveis nas concentrações, apenas uma queda brusca no volume. Essa é a solução que será encaminhada à centrífuga e posteriormente à destilação.

Finalmente, entre 9 h e 12 h ocorre a etapa de limpeza e o período de inatividade do fermentador. No modelo não se simula literalmente uma “limpeza” do fermentador com água, detergentes ou antibióticos, essa etapa representa apenas o tempo em que o fermentador permanece desocupado.

Os seis fermentadores usados na simulação têm perfis de concentrações semelhantes aos da Figura 16, a menos de pequenas variações devidas ao ajuste imperfeito das condições iniciais, mas essas variações somem após alguns ciclos de fermentação completos. Além disso, o **Tanque** que recolhe a descarga dos fermentadores amortecer variações nas concentrações de saída dos fermentadores e provê uma alimentação praticamente constante à entrada da **Centrífuga**. As vazões das correntes de saída e as composições tanto da corrente de entrada quanto das de saída da **Centrífuga** variam ligeiramente com o tempo. A Tabela 13 mostra os valores médios dessas variáveis nas correntes.

A Figura 17 mostra o perfil de taxa de calor retirada do **Fermentador 2** para manter a sua temperatura próxima ao *set-point* de 30°C . Junto ao perfil de taxa de remoção de calor está o perfil de volume, para mostrar que o período em que é preciso haver remoção de calor coincide com o período de enchimento de mosto, quando, conforme

Tabela 13: Vazões e composições médias das correntes de entrada e saída na **Centrífuga** no processo batelada alimentada.

Corrente	vazão (t/h)	Fração mássica*	
		células	etanol
Entrada	495,0	0,0307	0,0611
Creme de Levedura	77,5	0,1800	0,0517
Vinho de levedurado	417,5	0,0030	0,0628

*O restante da fração mássica é inteiramente água.

Tabela 14: Vazões e composições médias das correntes de entrada e saída das **Colunas de destilação** no processo batelada alimentada.

Corrente	vazão (t/h)	Fração mássica		
		etanol	água	células
Vinhaça	360,2	2×10^{-4}	0,996	0,004
Flegmaça	29,3	2×10^{-4}	1,000	0,000
Etanol Hidratado	27,9	0,935	0,065	0,000

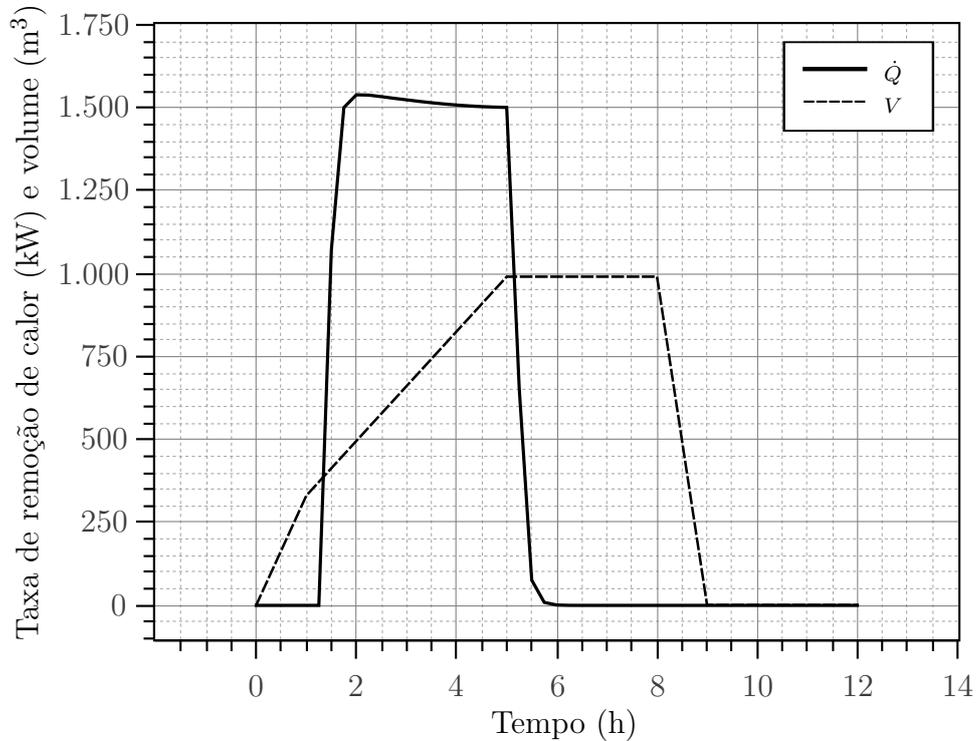
se observa da Figura 16, todas as reações bioquímicas envolvidas na fermentação ocorrem com maior intensidade nas condições impostas para esta simulação.

A vazão de saída do **Tanque** é constante e a de ambas as **Cubas** oscila periodicamente entre zero e 330,0 t/h. Suas entradas, todavia, sofrem pequenas oscilações com o tempo. A Figura 18 mostra a variação de volume de ambos ao longo de um período. Os volumes médios de todos os equipamentos permanecem praticamente constantes. Observa-se apenas um comportamento irregular no volume do **Tanque** entre 8 h e 9 h, devido à descarga no **Fermentador 1** fugir ao comportamento de função retangular, mas o padrão do perfil volumétrico do **Tanque** volta ao normal logo em seguida, ao receber a descarga do **Fermentador 2**.

A composição do fermento tratado também oscila nas **Cubas**, mas mantém frações mássicas sempre próximas a 0,053 em células e 0,015 em etanol. A composição no **Tanque**, em termos de fração mássica, é próxima de 0,003 em células e 0,061 em etanol, com uma vazão de saída de 495,0 t/h, que alimenta as **Colunas de destilação**.

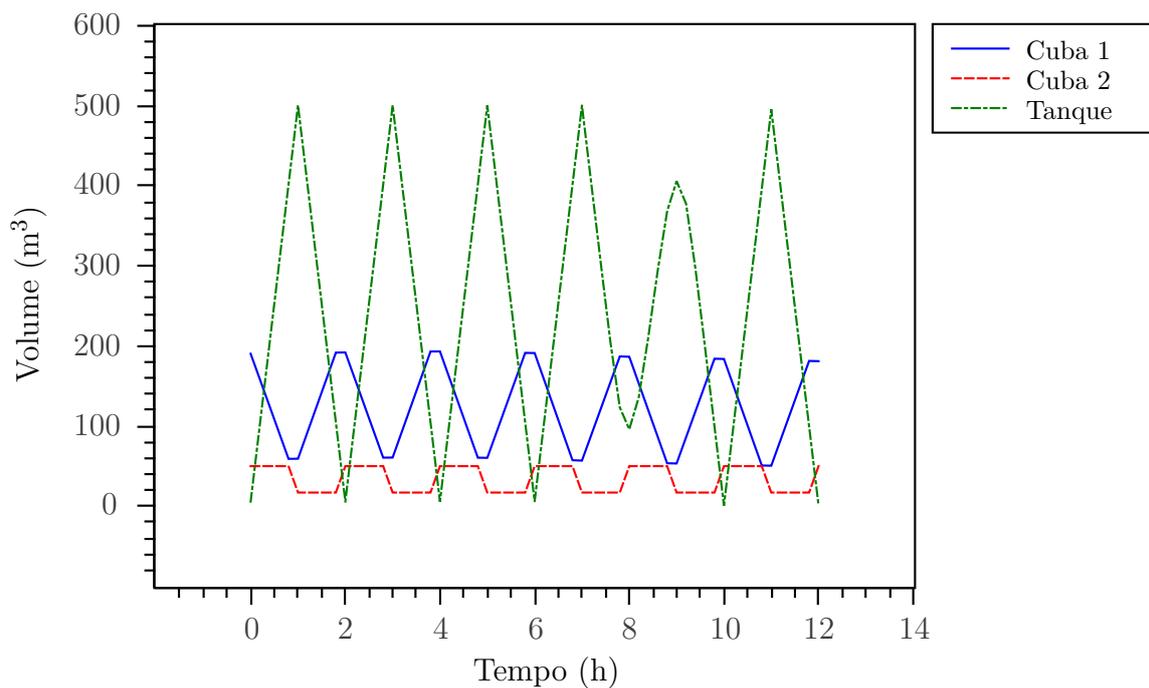
Nas colunas de **Destilação**, os resultados obtidos da simulação são mostrados na Tabela 14. O valor da fração mássica de etanol é rigorosamente constante. No entanto, os valores das vazões e das frações mássicas de células e água sofrem pequenas variações ao longo do tempo. Os valores apresentados na tabela para essas variáveis são médias. Em termos energéticos, as taxas de transferência de energia têm valores médios de 22,5 MW no refeedor da coluna AA1D, 233 kW no refeedor da coluna B1B e

Figura 17: Perfis de volume e de taxa de calor retirada do Fermentador 2 em um período de 12h de operação.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 18: Variação dos volumes de líquido em Cuba 1, Cuba 2 e Tanque em um período de 12h de operação.



Fonte: Elaborada pelo autor.

-53,4 MW no condensador das colunas B1B.

5 *PROCESSO DE FERMENTAÇÃO CONTÍNUO*

5.1 Simulação – fermentação contínua

A Figura 19 é um diagrama de blocos simplificado que ilustra a configuração da unidade de fermentação contínua implementada no EMSO. Uma captura de tela da destilaria autônoma completa com fermentadores contínuos foi mostrada na Figura 12. Assim como no Capítulo 4, os equipamentos usados na simulação serão referenciados no texto de acordo com os nomes usados na figura em tipo monoespaçado.

A cana-de-açúcar entra na destilaria à taxa de 500,0 t/h com 13,0 % em massa de sacarose, 71,2 % água e o restante da composição em concordância com a Tabela 8. Nessas condições, são produzidas cerca de 330,0 t/h de mosto, que chega ao sistema de fermentadores com composição mássica de 0,81 % em glicose, 18,67 % em sacarose e o restante em água.

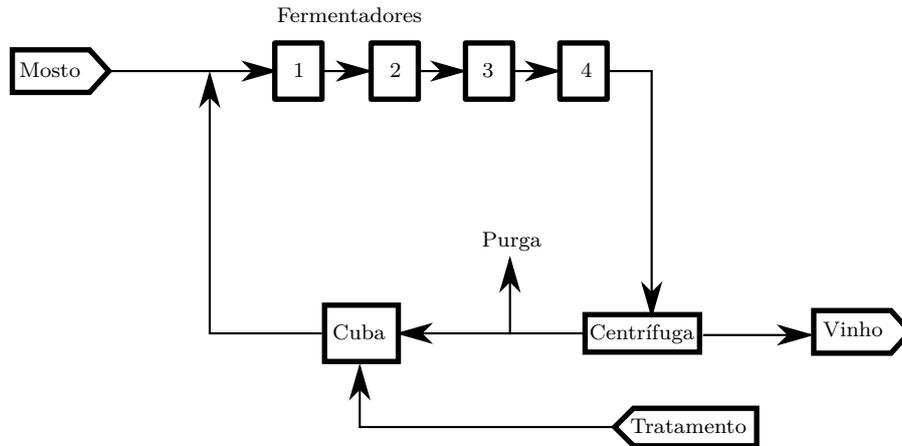
Os volumes do Fermentador 1 ao 4 estipulados para esta simulação totalizam 3800,0 m³ e eles estão mostrados na Tabela 15 junto com suas proporções relativas para comparação, que são ligeiramente diferentes das recomendadas por Andrietta porque cada volume foi aproximado para um valor inteiro e múltiplo de 100. O modelo cinético usado para a fermentação contínua nesta simulação foi o de Lee, Pollard e Coulman (1983).

Tabela 15: Distribuição de volumes ocupados no sistema de fermentadores e percentual do volume total para cada um.

Fermentador	Volume (m ³)	Percentual (%)
1	800	21,05
2	1000	26,32
3	1200	31,58
4	800	21,05

Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 19: Diagrama de blocos do processo de fermentação contínuo.



Fonte: Elaborada pelo autor.

O vinho que deixa o sistema de fermentadores é dirigido à **Centrífuga**. Especifica-se a saída de uma corrente contendo fração mássica de 0,18 em biomassa celular e outra com o valor residual de 0,003. A primeira constitui a corrente de creme de levedura, e a segunda a de vinho delevedurado. Uma fração de 10 % do creme de levedura é purgada e o restante é levado à **Cuba** e recirculado para o sistema de fermentadores.

Conforme explicado no Capítulo 4, no processo industrial o creme de levedura é tratado com uma solução de água, nutrientes, ácidos e antibióticos, mas no modelo simplificado desenvolvido neste trabalho, apenas água pura é considerada, embora numa corrente multicomponente. A corrente de **Tratamento** é especificada com fração mássica de 1,0 em água e 0,0 em todos os outros componentes, vazão de 15,0 t/h, temperatura de 303 K e pressão de 1,0 atm.

Como o sistema, por hipótese, opera em estado estacionário, não é necessário usar um tanque-pulmão para manter a vazão e a composição do vinho alimentando as colunas constantes, embora na prática industrial isso possa ser recomendável.

A usina completa com unidade de fermentação contínua em estado estacionário gera um problema com 3270 variáveis e 3037 equações. Em um computador com processador AMD Phenom II X4 955 e 3,8 GiB de RAM, foram necessários 1,3 segundos para concluir uma simulação usando o *solver* `sundials` para equações algébricas não-lineares.

5.2 Resultados e discussão – fermentação contínua

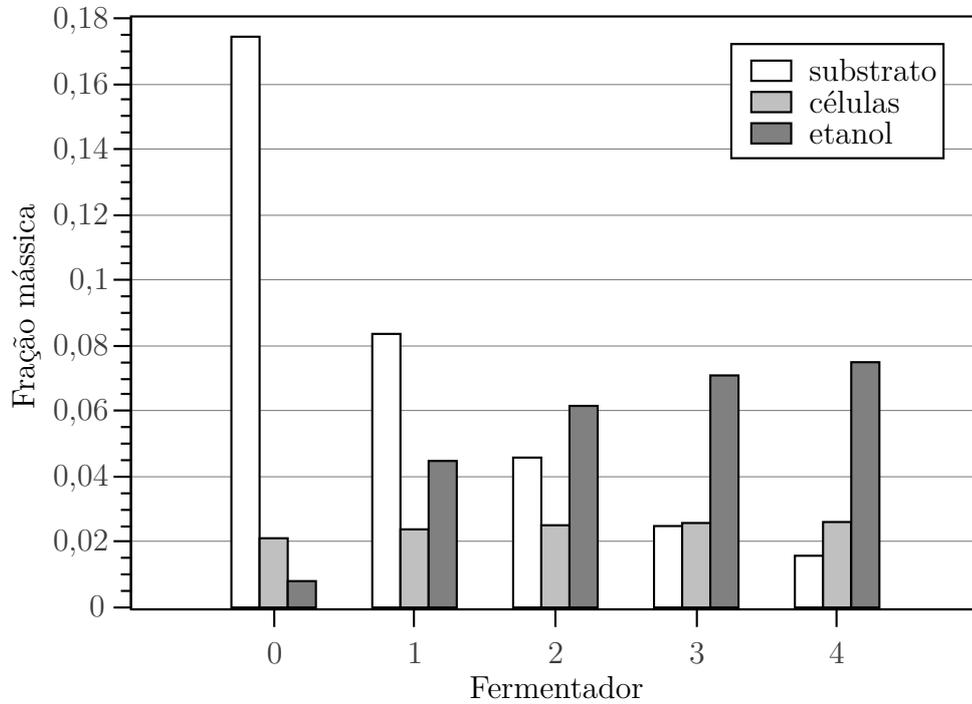
Tanto no sistema batelada alimentada quanto no contínuo, são produzidas 330,0 t/h de mosto com 18,67% em massa de sacarose. A corrente de inóculo, nas condições dessa simulação, tem vazão de 61,0 t/h com composição de 0,136 em células, 0,053 em etanol e 0,011 em substrato.

A Figura 20 mostra as concentrações de substrato, células e etanol em cada um dos fermentadores e também na corrente de mosto que é alimentada ao **Fermentador 1**. Nessa figura, a corrente de mosto, na verdade, contém sacarose, em vez de substrato (glicose e frutose), mas ela é convertida rapidamente uma vez dentro do primeiro fermentador. A figura mostra a concentração de substrato que haveria na corrente se toda a sacarose já estivesse convertida. Pela Equação (2.1) sabe-se que uma molécula de sacarose, com massa molecular de aproximadamente 342 g/mol, reage com uma molécula de água, com 18 g/mol, para formar uma molécula de glicose e uma de frutose, com 180 g/mol cada uma, de forma que a concentração de substrato pode ser obtida multiplicando uma dada concentração de sacarose por $\frac{360}{342} = \frac{20}{19}$.

A Tabela 16 exhibe as vazões e composições da corrente de entrada e das correntes que deixam a **Centrífuga**. Uma quantidade apreciável de substrato não reagido permanece na corrente de vinho delevedurado, o que não é desejável. A causa desse problema e o que fazer para preveni-lo é discutido em mais detalhes no Capítulo 6. A Figura 21 mostra a conversão cumulativa de substrato em cada fermentador, que, conforme observado, é relativamente baixa, e também a taxa de remoção de calor necessária para manter os fermentadores a temperatura constante. O conjunto de fermentadores tem produtividade de 7,70 kg/m³·h.

A Tabela 17 exhibe os valores das vazões e concentrações das correntes de saída das **Colunas de destilação**. Em termos energéticos, as taxas de transferência de energia têm valores médios de 24,2 MW no refeedor da coluna AA1D, 270 kW no refeedor da coluna B1B e -46,6 MW no condensador das colunas B1B.

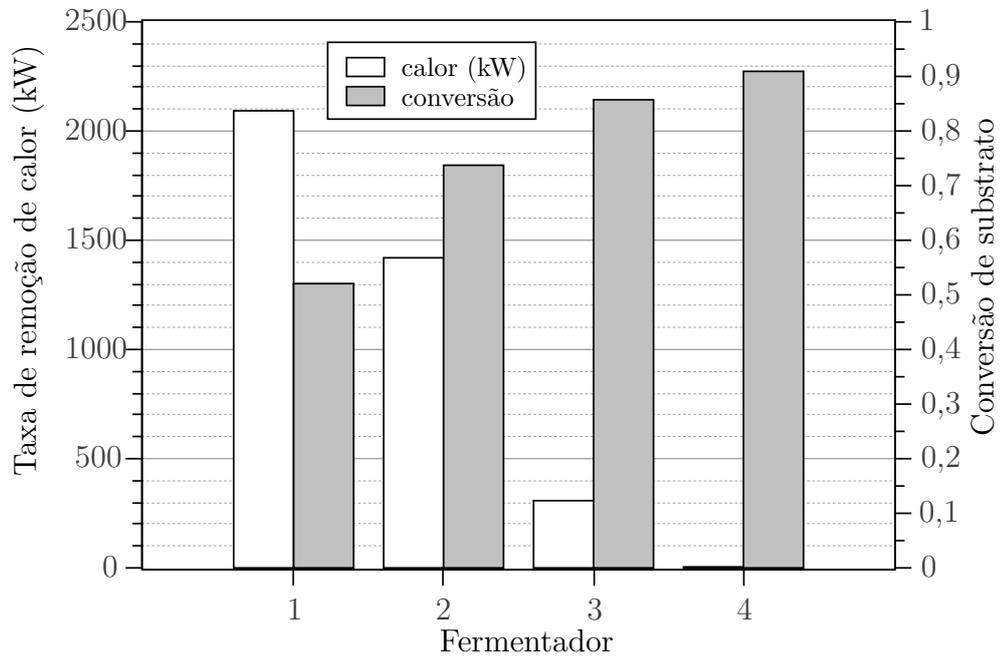
Figura 20: Perfis de concentrações de substrato, células e etanol no mosto e nos fermentadores.



*A posição 0 na abscissa não corresponde a um fermentador, mas à corrente de mosto. Nesse caso a concentração de substrato corresponde à concentração de sacarose multiplicada por $\frac{20}{19}$.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 21: Conversão cumulativa de substrato e taxa de remoção de calor necessária para manter temperatura constante em 303 K em cada fermentador.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Tabela 16: Vazões e composições das correntes de entrada e saída da Centrífuga no processo contínuo.

Corrente	Vazão (t/h)	Fração mássica*		
		células	etanol	glicose
Entrada	388,8	0,026	0,074	0,014
Crema de Levedura	50,8	0,180	0,068	0,014
Vinho de levedurado	338,0	0,003	0,083	0,018

*O restante da fração mássica é água

Tabela 17: Vazões e composições médias das correntes de entrada e saída das Colunas de destilação no processo contínuo.

Corrente	Vazão (t/h)	Fração mássica			
		etanol	água	células	substrato
Vinhaça	283,3	2×10^{-4}	0,975	0,004	0,020
Flegmaça	24,6	2×10^{-5}	1,000	0,000	0,000
Etanol Hidratado	30,1	0,935	0,065	0,000	0,000

6 COMPARAÇÕES COM MODELO DE CONVERSÃO

Este capítulo pretende responder à questão sobre até que ponto modelos de fermentação por conversão estequiométrica são capazes de reproduzir de forma satisfatória os resultados obtidos em fermentadores implementados com modelos cinéticos.

O modelo de conversão estequiométrica tem como vantagens a facilidade de implementação e uso e a necessidade de um tempo muito pequeno para convergir (cerca de 1,3 segundos em um computador com processador AMD Phenom II X4 955 e 3,8 GiB de RAM), o que possibilita sua aplicação em problemas de otimização. Sua principal desvantagem é não levar em consideração efeitos de inibição pelo produto ou pelo substrato, que podem ter grande impacto sobre o rendimento da fermentação caso as condições de operação do fermentador sejam descuidadas ou a destilaria não controle a composição do mosto.

O modelo contínuo em estado-estacionário tem convergência tão rápida quanto o modelo estequiométrico e não sofre o problema de ignorar efeitos de inibição, mas é representativo apenas de cerca de 30% das destilarias brasileiras.

O modelo de fermentação batelada tem como principais inconvenientes o longo tempo de simulação (entre 30 e 40 minutos para simular a destilaria inteira por uma batelada de 12 h ou entre 10 e 20 minutos caso seja simulada apenas a unidade de fermentação) e a maior complexidade de utilização, já que o usuário pode precisar fornecer dezenas de condições iniciais para o simulador. A simulação de pelo menos uma batelada completa antes de aferir os resultados é importante para que a vazão e a composição da corrente de saída do sistema de fermentadores se estabilizem num valor aproximadamente constante, caso as condições iniciais em cada fermentador e cada tanque não tenham sido ajustados cuidadosamente no início da simulação. E, de qualquer maneira, para fazer esse ajuste cuidadoso, geralmente é preciso rodar o simulador previamente por pelo menos um período para as mesmas condições que a nova simulação. A vantagem do

modelo batelada alimentada é oferecer uma visão detalhada do processo de fermentação, servindo como uma ferramenta útil para a concepção e o teste de projetos de unidade de fermentação com diferentes características de operação, como tempo de enchimento, tempo de batelada, tamanho do pé-de-cuba, eficiência da centrífuga, etc.

Tabela 18: Fração mássica de sacarose encontrada no mosto em função da fração mássica média de sacarose na cana-de-açúcar.

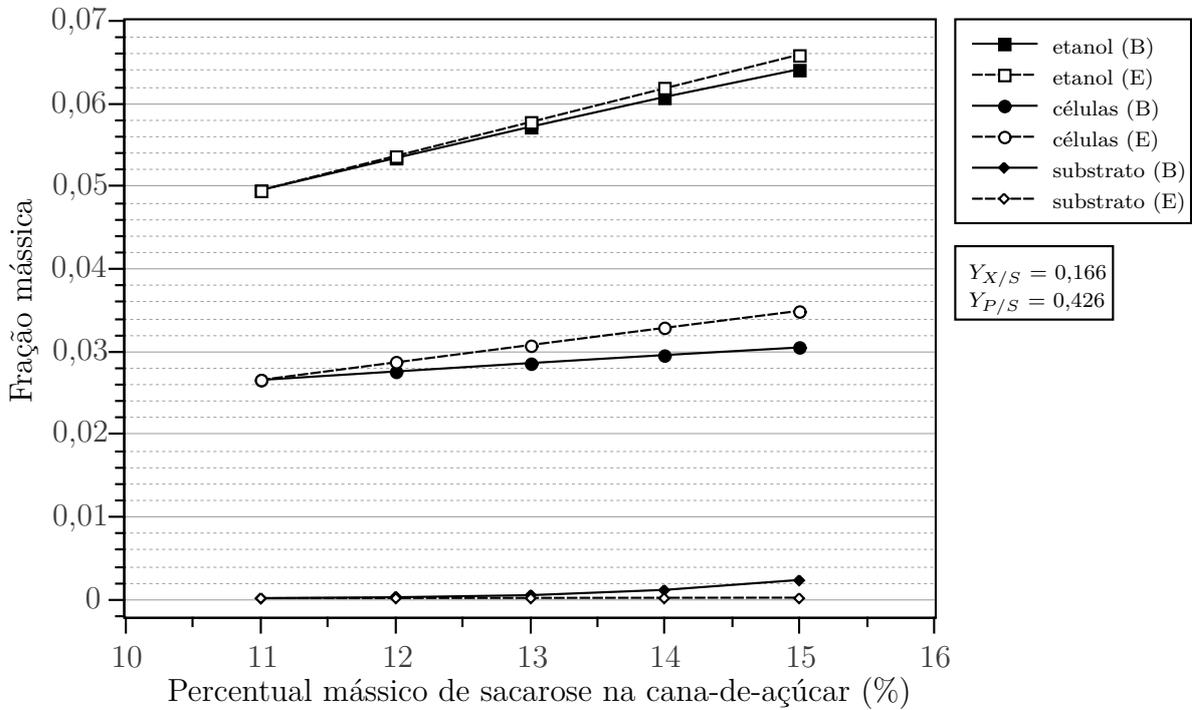
Cana-de-Açúcar	Mosto
0,11	0,1582
0,12	0,1725
0,13	0,1867
0,14	0,2008
0,15	0,2150

Fonte: Elaborada pelo autor.

Foram feitas simulações de destilarias autônomas com unidades de fermentação batelada alimentada e contínua usando dois modelos cinéticos diferentes e variando a concentração média de sacarose na cana alimentada ao processo entre 11 % e 15 %. Em cada um dos casos, usou-se um modelo de conversão estequiométrica para se descobrir para que valores dos coeficientes globais de rendimento ($Y_{X/S}$ e $Y_{P/S}$) a saída do modelo de conversão seria idêntica à saída do modelo cinético para a cana com 11 % em sacarose. Em seguida, mantendo-se os valores desses coeficientes constantes, observou-se de que maneira os resultados dos diferentes modelos divergiam ou não à medida em que a concentração de sacarose na cana aumentasse.

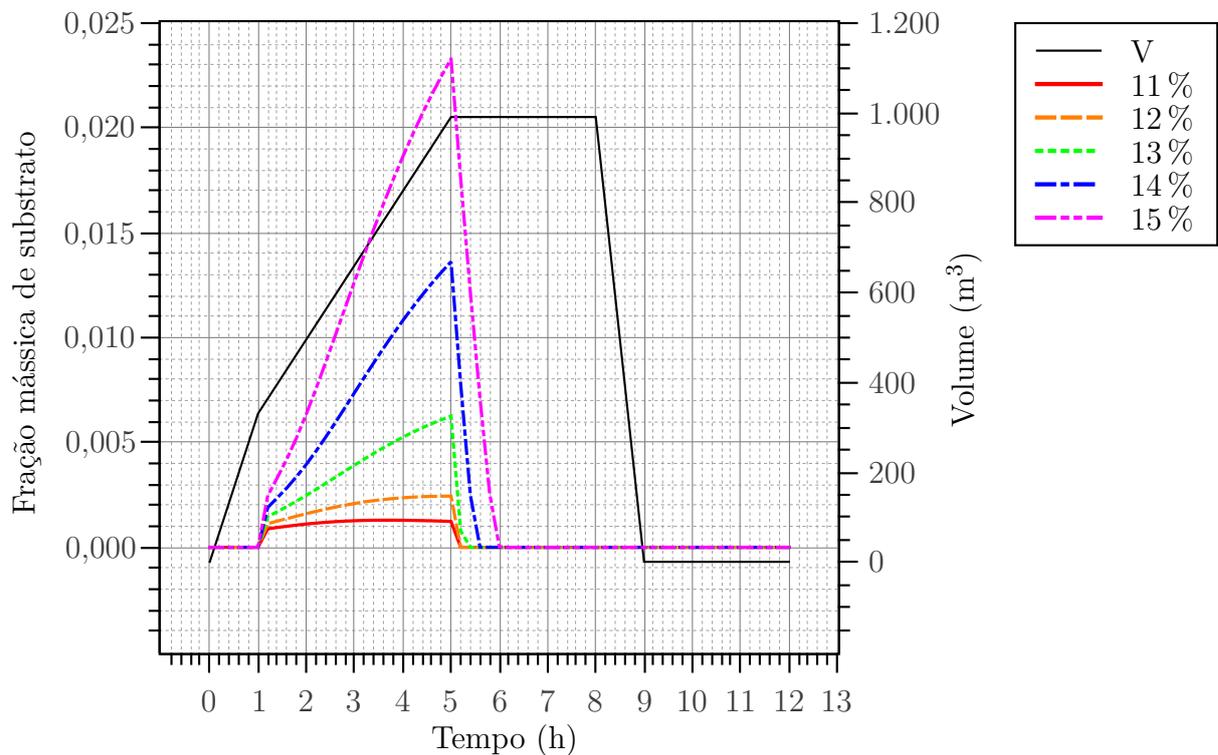
Nos cenários estudados, não se considera o controle da concentração de açúcar no mosto, uma vez que o brix do caldo na saída do evaporador não é especificado. Como ficará demonstrado, em alguns casos é importante para a destilaria manter a concentração de açúcar no mosto constante. Sem controle, a concentração de sacarose no mosto varia de forma praticamente linear com o aumento da concentração de sacarose na cana. A Tabela 18 mostra que fração mássica de sacarose é encontrada no mosto em função da fração mássica média de sacarose da cana-de-açúcar. Pode-se observar que, para essa faixa de valores, as razões entre as frações mássicas de sacarose no mosto e na cana variam entre 1,433 e 1,438.

Figura 22: Concentrações de etanol, células e substrato na saída da unidade de fermentação batelada alimentada com pé-de-cuba de 330 m³ e usando o modelo de Ghose e Tyagi (1979) (B) e o modelo de conversão estequiométrica (E) para diferentes concentrações de sacarose na cana.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 23: Variação do volume e da fração mássica de substrato no interior de um fermentador com pé-de-cuba de 330 m³ em um período de 12 h de operação para diferentes concentrações de sacarose na cana-de-açúcar.



Fonte: Elaborada pelo autor.

6.1 Comparação entre o modelo de conversão e o modelo de fermentação por batelada alimentada

A Figura 22 mostra a comparação entre os resultados obtidos pelas simulações de fermentadores de conversão estequiométrica (E) e batelada alimentada (B) usando o modelo de Ghose e Tyagi (1979) nas mesmas condições descritas no Capítulo 4, mas com concentração de sacarose na cana variável. Essa cinética considera efeitos de inibição pelo produto e pelo substrato. Pode-se observar que os resultados obtidos por ambos os modelos são muito semelhantes, a diferença nas concentrações de etanol mesmo para a condição com 15 % de sacarose na cana é de menos do que 3 %. Essa diferença se torna mais significativa em relação às concentrações de células e de substrato, no entanto é preciso considerar que o erro da aproximação do reator batelada alimentada por um reator estequiométrico está sendo superestimado pelo fato de ter-se escolhido 11 %, e não o ponto central, como o ponto onde os resultados são igualados.

Além disso, como as concentrações de etanol, células e substrato previstas pelo modelo cinético aumentam de forma praticamente linear conforme aumenta a concentração de sacarose na cana alimentada ao processo, seria possível encontrar uma aproximação ainda melhor do que a aproximação pelo ponto central através de uma regressão linear. Calculando os valores de $Y_{X/S}$ e $Y_{P/S}$ que fazem o modelo de conversão coincidir com a reta de regressão, seria possível obter a melhor aproximação possível do reator batelada alimentada. No entanto, neste trabalho será feita apenas uma análise qualitativa de como a inibição afeta a adequação do modelo estequiométrico para reproduzir o comportamento dos modelos cinéticos.

Observa-se na Figura 22 que as concentrações de produtos (etanol e células) encontradas na saída da unidade de fermentação batelada alimentada com modelo cinético se tornam inferiores às concentrações previstas pelo modelo de conversão estequiométrica, o que é o esperado havendo efeitos de inibição que reduzam a velocidade de geração desses componentes. Reciprocamente, a concentração de reagente (glicose e frutose) supera a prevista pelo modelo de conversão, demonstrando que uma pequena porção de substrato fica sem reagir. A pouca diferença entre os valores das concentrações obtidas pelos dois modelos mostra que o reator batelada alimentada é mais robusto em relação a efeitos de inibição, não havendo grandes perdas de produtividade quando o mosto chega com grande concentração de açúcares. A razão para isso é demonstrada na Figura 23, onde pode-se perceber que o açúcar adicionado ao reator durante a fase de enchimento de mosto é consumido rapidamente, chegando a valores próximos de zero pouco depois do

fim da alimentação. Este exemplo é um caso extremo em que as três horas de batelada após o enchimento de mosto são praticamente desnecessárias e embora fosse desejável projetar um fermentador mais produtivo no qual a reação seja concluída perto do fim do período de batelada, caso a concentração de sacarose no mosto não seja controlada, é importante garantir algum período de folga entre o fim da reação e o fim do período de batelada justamente para garantir que o rendimento alcoólico do fermentador permaneça alto mesmo em condições operacionais em que os efeitos de inibição sejam grandes.

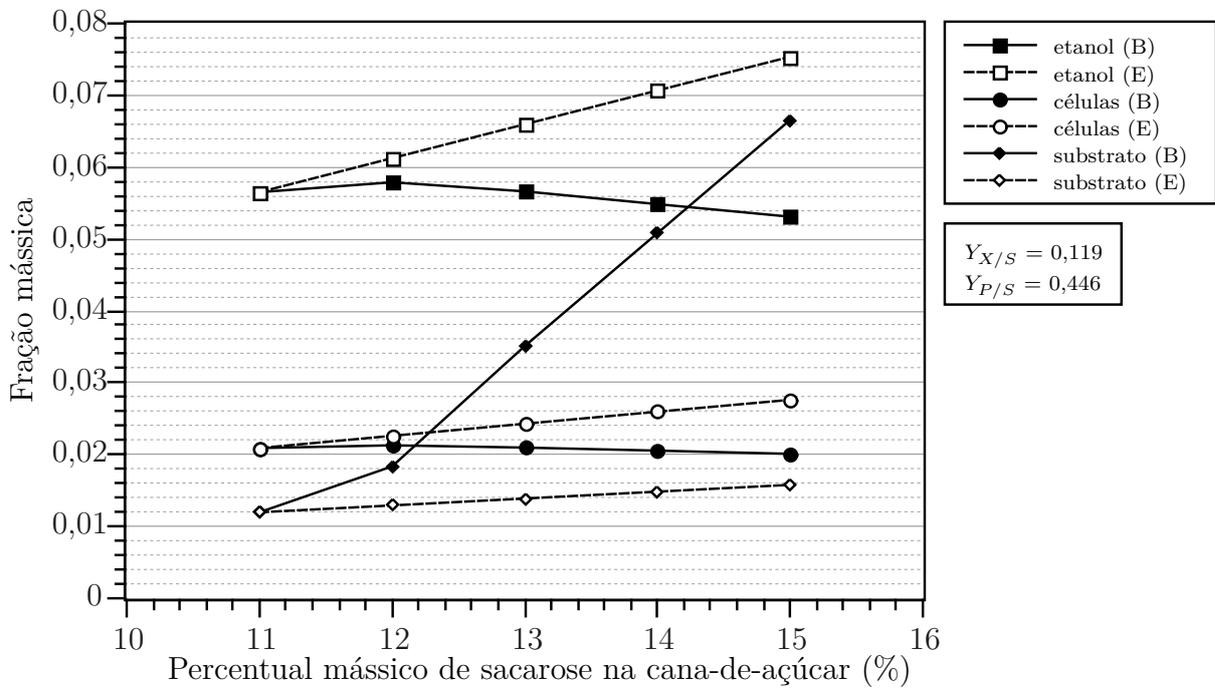
As Figuras 24 e 25 mostram uma operação descuidada de um fermentador batelada alimentada, com um pé-de-cuba dois terços menor. Nesse caso os efeitos de inibição se tornam relevantes e há uma grande perda de produtividade com o aumento do teor de sacarose na cana, se a concentração do mosto não for controlada. Conforme pode-se observar, nessa condição, com menos células inoculadas ao meio, a fração mássica de substrato no fermentador alcança valores muito maiores, o que torna os efeitos de inibição mais relevantes e o tempo de batelada não é suficiente para todo o substrato ser convertido antes do estágio de descarga do vinho. A inibição pelo substrato é tão forte que após a concentração de sacarose na cana chegar a 12%, a concentração de etanol na saída do fermentador passa a ficar cada vez menor e grandes concentrações de açúcar se acumulam no biorreator.

6.2 Comparação entre o modelo de conversão e o modelo de fermentação contínua

A Figura 26 mostra as concentrações de etanol, células e substrato na saída de um conjunto de quatro fermentadores em série em uma unidade de fermentação contínua no estado estacionário. Nessa simulação foi usado o modelo cinético de Lee, Pollard e Coulman (1983), nas condições descritas no Capítulo 5. Essa cinética considera efeitos de inibição pelo produto e pela concentração celular. Na Figura 27 foi feita uma simulação semelhante, mas usando o modelo de Ghose e Tyagi (1979), com os mesmos parâmetros usados nas simulações com unidade de fermentação do tipo batelada alimentada.

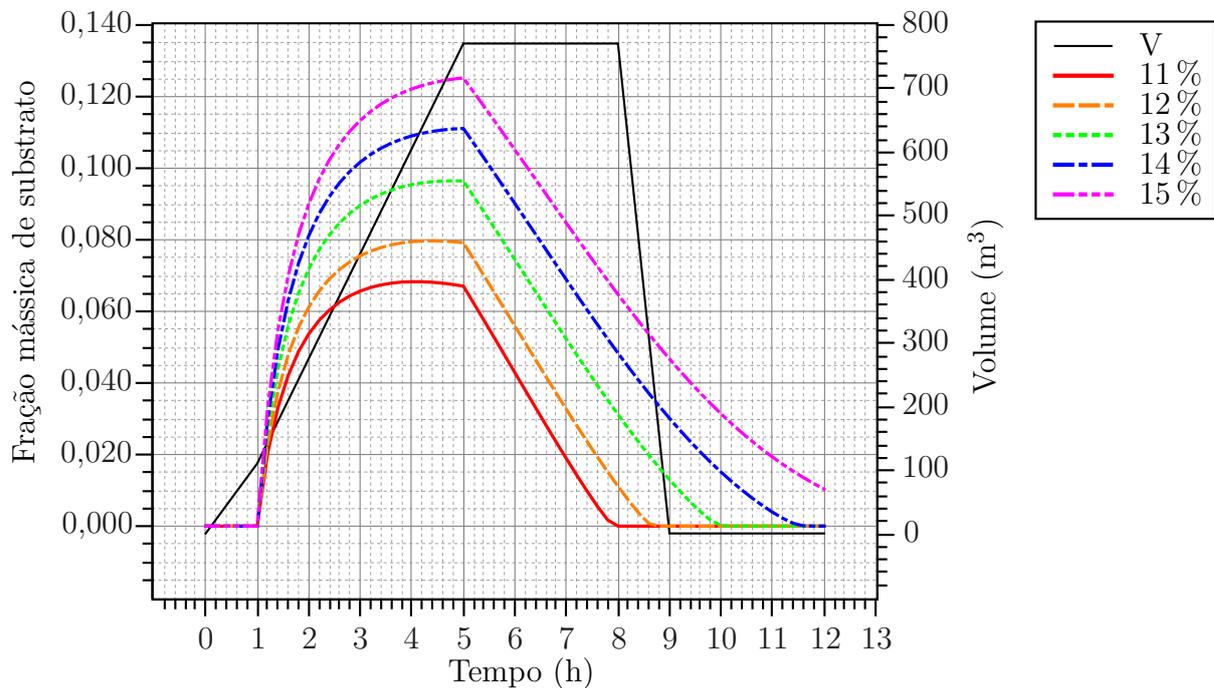
O termo de inibição pelo produto no modelo de Lee, Pollard e Coulman tem expoente cúbico, de maneira que o efeito da concentração de etanol sobre a velocidade da reação é muito maior do que no modelo de Ghose e Tyagi, por isso observa-se na Figura 26 (cinética de Lee, Pollard e Coulman) que a concentração de etanol passa a divergir da prevista pelo modelo de conversão já a partir do percentual mássico de 12% de sacarose

Figura 24: Concentrações de etanol, células e substrato na saída da unidade de fermentação batelada alimentada com pé-de-cuba de cuba de 110 m³ e usando o modelo de Ghose e Tyagi (1979) (B) e o modelo de conversão estequiométrica (E) para diferentes concentrações de sacarose na cana.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 25: Variação do volume e da fração mássica de substrato no interior de um fermentador com pé-de-cuba de 110 m³ em um período de 12 h para diferentes concentrações de sacarose na cana-de-açúcar.

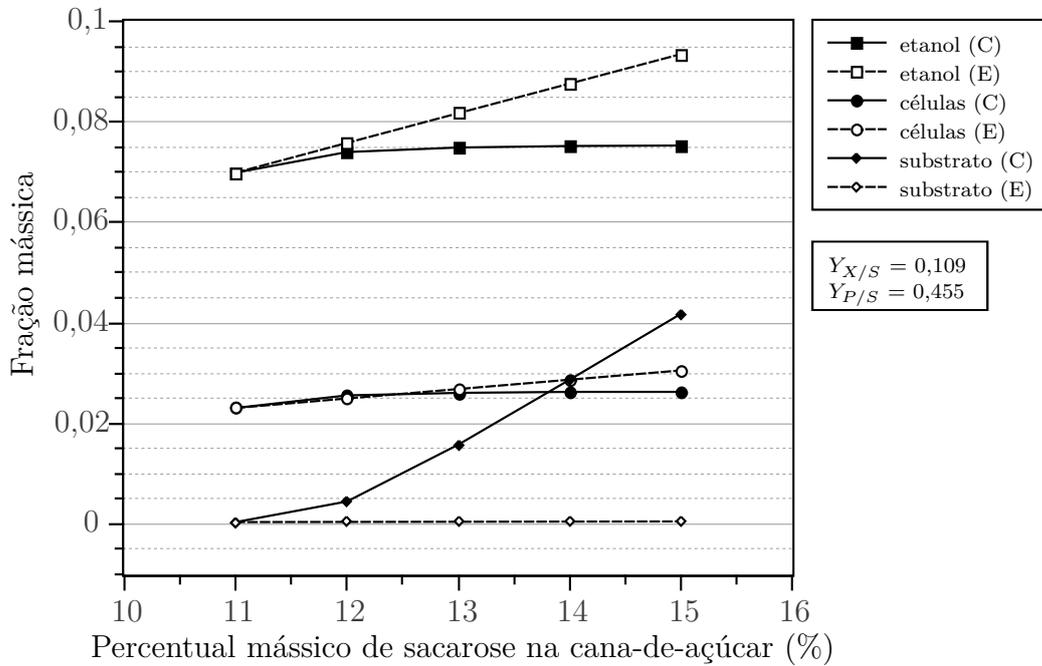


Fonte: Elaborada pelo autor.

na cana-de-açúcar e fica estagnada daí em diante. Na Figura 27, a concentração de etanol prevista pelo modelo de Ghose e Tyagi fica próxima da prevista pelo modelo de conversão até 13 %, em compensação a partir daí ela passa a decrescer, em vez de somente estagnar, pois nesse modelo cinético existe também um termo de inibição pelo substrato.

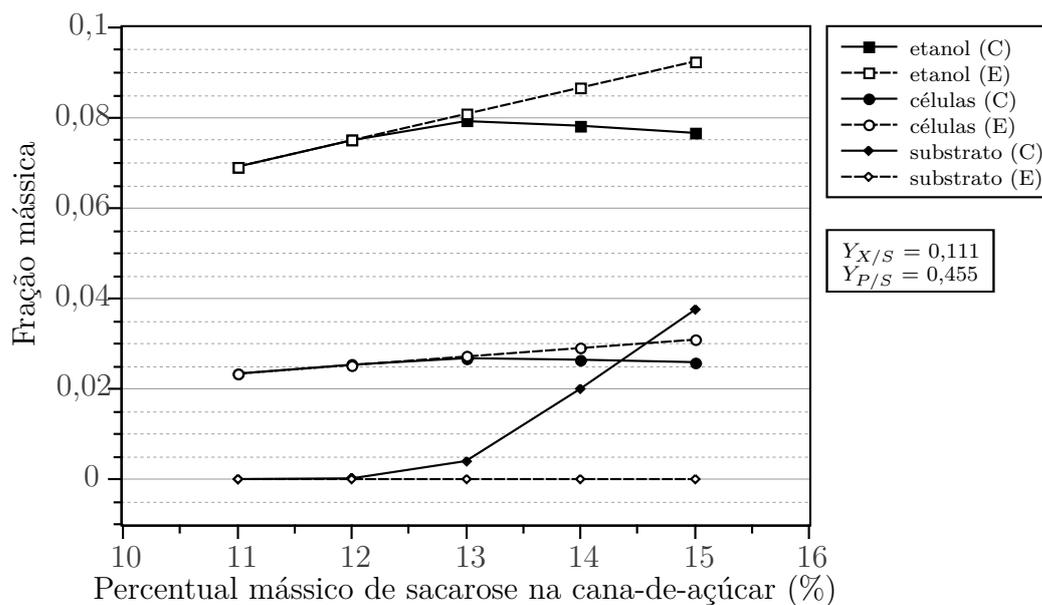
Ao contrário do observado na unidade de fermentação batelada alimentada, onde, havendo um pé-de-cuba e um tempo de batelada grande o bastante, o sistema é robusto em relação ao aumento na concentração de sacarose na cana-de-açúcar e, conseqüentemente, no mosto, o sistema contínuo é bastante sensível a variações na composição do mosto, razão pela qual é preciso promover um controle mais rígido da sua concentração. Um fator que interfere na sensibilidade do sistema é o tempo de residência do sistema de fermentadores. Nas simulações das Figuras 26 e 27 o tempo de residência é de 9,57 h. A Figura 28 mostra uma simulação usando o modelo de Ghose e Tyagi nas mesmas condições que as simulações anteriores, mas com os volumes dos fermentadores aumentados em 50 %, o que provocou um aumento no tempo de residência do sistema na mesma proporção. Observa-se nesse caso que as concentrações de etanol no modelo cinético e no modelo de conversão se mantêm próximas mesmo para uma entrada de cana-de-açúcar com 14 % de sacarose em média, enquanto que na simulação com tempo de residência menor elas começam a se diferenciar a 13 %.

Figura 26: Concentrações de etanol, células e substrato na saída da unidade de fermentação contínua usando o modelo de Lee, Pollard e Coulman (1983) (C) e o modelo de conversão estequiométrica (E) para diferentes concentrações de sacarose na cana.



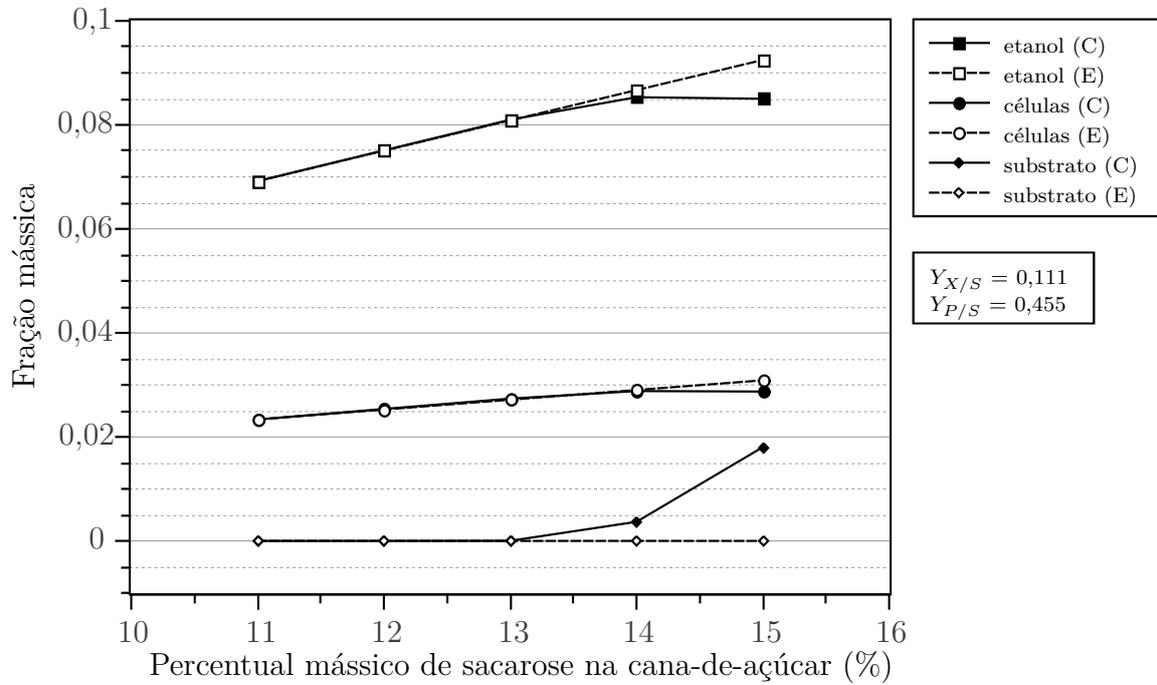
Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 27: Concentrações de etanol, células e substrato na saída da unidade de fermentação contínua usando o modelo de Ghose e Tyagi (1979) (C) e o modelo de conversão estequiométrica (E) para diferentes concentrações de sacarose na cana.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 28: Concentrações de etanol, células e substrato na saída da unidade de fermentação contínua com tempo de residência 50% maior usando o modelo de Ghose e Tyagi (1979) (C) e o modelo de conversão estequiométrica (E) para diferentes concentrações de sacarose na cana.



Fonte: Elaborada pelo autor.

7 CONCLUSÕES

Foram construídos modelos para fermentadores em operação batelada alimentada e contínua no estado estacionário usando modelos cinéticos para a reação de fermentação alcoólica com base na literatura científica. Também foram criados modelos para outros equipamentos importantes nesses processos, como centrífuga, válvula de comportamento periódico, tanque e acessórios. Os modelos de corrente material, fermentação por conversão estequiométrica, coluna de destilação e os demais equipamentos ligados às etapas de recepção da cana-de-açúcar e preparo do caldo e do mosto foram adaptados a partir de modelos já existentes desenvolvidos completamente por terceiros ou em parceria com terceiros. Esses modelos foram usados na simulação de três destilarias, uma com unidade de fermentação batelada alimentada com seis fermentadores em paralelo; uma de unidade de fermentação contínua em estado estacionário com quatro fermentadores em série; e outra com um único fermentador com modelo de conversão.

O trabalho foi bem sucedido no objetivo inicial de implementar essas simulações, embora algumas dificuldades tenham sido encontradas no processo, como a que forçou o uso de um parâmetro com valor diferente em uma das válvulas na unidade de fermentação batelada alimentada que afetou ligeiramente os perfis de volume em um dos biorreatores e no tanque-pulmão a jusante dele, embora esse problema não afete significativamente a vazão e a composição da corrente que deixa o sistema de fermentadores. Outra dificuldade importante encontrada especificamente com a simulação da batelada alimentada é o grande tempo necessário para executar a simulação, seja da destilaria autônoma completa ou apenas da unidade de fermentação, o que dificulta seu uso em aplicações de otimização, para as quais o uso de modelos de conversão é mais vantajoso. No entanto, sem considerar os efeitos de inibição presentes em processos de fermentação reais, a otimização dos modelos de conversão pode se afastar dos pontos factíveis do sistema. Nesse caso a simulação da unidade de fermentação com os modelos cinéticos pode ser usado para verificação dos resultados da otimização.

O trabalho também comparou os modelos cinéticos de fermentação, tanto

em reatores com operação batelada alimentada quanto contínua em estado estacionário, com os modelos mais simples de conversão estequiométrica, visando verificar se os modelos de conversão podem ser empregados adequadamente em substituição aos modelos cinéticos.

Em comparação aos modelos cinéticos usados junto aos modelos de fermentadores batelada alimentada, os modelos de conversão se mostraram muito mais rápidos e simples de utilizar. Os modelos de conversão também podem apresentar resultados muito próximos aos obtidos com o modelo mais detalhado, pois o reator batelada alimentada se mostrou pouco sensível à composição do mosto, contanto que opere com um pé-de-cuba e um tempo de batelada apropriados. Isso acontece porque, mesmo que a velocidade da reação de fermentação se reduza em decorrência dos efeitos de inibição, efeitos dessa diminuição só serão perceptíveis se a etapa de descarga do vinho ocorrer antes de a concentração de substrato chegar a valores próximos de zero, assim o tempo de batelada isola a qualidade do vinho de efeitos de inibição e a operação do fermentador pode ser planejada de maneira a tirar proveito dessa característica para toda a faixa na qual a concentração do mosto poderia variar nas circunstâncias normais de operação da fábrica.

Os fermentadores contínuos não desfrutam dessa mesma vantagem e são extremamente sensíveis à composição do mosto alimentado. Até certo ponto, o aumento do teor de açúcar no mosto implica em uma maior produtividade no reator, mas além de uma concentração ótima, os efeitos de inibição pelo produto e pelo substrato podem causar estagnação ou mesmo redução da produtividade. Esse problema pode ser atenuado projetando fermentadores com tempos de residência elevados ou simplesmente controlando a composição do mosto na entrada do sistema de fermentadores.

Como os efeitos de inibição se tornam significativos em uma unidade de fermentação contínua em estado estacionário sem controle da composição do mosto, o modelo de conversão estequiométrica é pouco apropriado para prever os resultados obtidos pelo modelo cinético. No entanto, a utilização de modelos cinéticos na fermentação contínua é muito mais simples do que no modelo batelada alimentada e o tempo de execução da simulação nesse caso é tão curto quanto na simulação com modelo de conversão estequiométrica. Assim, pode-se concluir que os modelos de conversão estequiométrica são apropriados para substituir uma unidade de fermentação batelada alimentada, mas para uma unidade de fermentação contínua em estado estacionário é mais vantajoso usar os modelos cinéticos. Mesmo que se faça controle da composição do mosto, os modelos cinéticos no fermentador contínuo em estado estacionário são tão rápidos e têm operação

e uso tão simples quanto o modelo de conversão.

7.1 Sugestões para trabalhos futuros

Várias simplificações são necessárias durante o trabalho de modelagem por motivos variados. Os principais pontos em que os modelos desenvolvidos neste trabalho podem ser aperfeiçoados são discutidos nesta seção.

Em primeiro lugar, os modelos de fermentação alcoólica implementados consideram a participação de apenas quatro componentes nas reações bioquímicas: sacarose, glicose, células e etanol. A frutose é considerada idêntica à glicose e tratada como a mesma substância. No entanto, vários outros componentes que participam das reações foram desconsiderados, como gás carbônico, água e subprodutos importantes da fermentação alcoólica, como glicerol e outros álcoois e ácidos orgânicos.

Os parâmetros cinéticos da fermentação são frequentemente incertos e o EMSO oferece ferramentas que facilitam a realização de testes de sensibilidade paramétrica, o que torna os modelos de fermentadores desenvolvidos neste trabalho interessantes para realizar testes de sensibilidade com as cinéticas implementadas ou outras que podem ser adicionadas facilmente ao código.

Havia a intenção de adaptar os modelos de colunas de destilação desenvolvidos por Ribeiro, Secchi e Biscaia Jr. (2010), baseados em técnicas de resíduos ponderados, para uso com as correntes materiais deste trabalho. Estes modelos seriam uma opção interessante ao modelo de coluna de destilação disponível, baseado em interpolação multilinear de uma tabela de resultados gerada pelo simulador Aspen Plus, e, embora as adaptações necessárias tenham sido realizadas, avaliou-se que não haveria tempo hábil durante este trabalho de mestrado para arranjá-las na configuração dos conjuntos de colunas AA1D e B1B usados no processo de produção de etanol.

Em relação ao fluxograma do processo, futuros trabalhos podem expandi-lo adicionando os equipamentos do processo de cogeração de energia e possivelmente a fábrica de açúcar e destilaria de etanol de segunda geração.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AIBA, S.; SHODA, M. Reassessment of the product inhibition in alcohol fermentation. *J. Ferment. Technol*, v. 47, n. 12, p. 790–794, 1969.
- AIBA, S.; SHODA, M.; NAGATANI, M. Kinetics of product inhibition in alcohol fermentation. *Biotechnology and Bioengineering*, Wiley Online Library, v. 10, n. 6, p. 845–864, 1968.
- AMORIM, H. V. *Processos de produção de álcool: Controle e monitoramento*. 2. ed. Piracicaba, SP: Fermentec/FEALQ/ESALQ, 1996. 96 p.
- AMORIM, H. V.; LEAO, R. M. *Fermentação Alcoólica: Ciência e Tecnologia*. Piracicaba: Fermentec, 1996. 433 p.
- ANDRIETTA, S. R. *Modelagem, simulação e controle de fermentação alcoólica contínua em escala industrial*. Tese (Doutorado) — Unicamp, Campinas, SP, 1994.
- ANP (Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis). *Resolução ANP Nº36, de 6.12.2005 - DOU 7.12.2005*. Brasília, 2005.
- ARBEX, M. A.; CANÇADO, J. E. D.; PEREIRA, L. A. A.; BRAGA A. L. F.; SALDIVA, P. H. N. Queima de biomassa e efeitos sobre a saúde. *J Bras Pneumol*, SciELO Brasil, v. 30, n. 2, p. 158–75, 2004.
- ARRUDA, P. V.; RODRIGUES, R.; FELIPE, M. Glicerol: um subproduto com grande capacidade industrial e metabólica. *Revista Analytica*, v. 26, p. 56–62, 2007.
- BASSO, L. C.; BASSO, T. O.; ROCHA, S. N. Biofuel production: Recent developments and prospects. In: _____. Rijeka: InTech, 2011. cap. 5, p. 85–100.
- 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 (Mestrado) — Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP, 2008.
- BEM, A. J. D.; KOIKE, G. H.; PASSARINI, L. C. Modelagem e simulação para o processo industrial de fabricação de açúcar e álcool. *Minerva*, v. 3, n. 1, p. 33–46, 2003.
- BONOMI, A. M. F. L. J. *Simulação da biorrefinaria de cana-de-açúcar de 1ª geração na plataforma EMSO*. 2011. Processo FAPESP 2011/51902–9.
- BORGES, P. C. S. *Otimização dinâmica da fermentação alcoólica no processo em batelada alimentada*. Dissertação (Mestrado) — Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, MG, 2008.

- BRENNAN, K. E.; CAMPBELL, S. L.; PETZOLD, L. R. *Numerical solution of initial value problems in differential-algebraic equations*. New York: North Holland, 1989.
- BRUICE, P. Y. *Organic chemistry*. 6. ed. Nova Jérsei: Prentice Hall, 2010. 1263 p. ISBN 9780321663139.
- CAMARGO, C.; USHIMA, A. *Conservação de energia na indústria do açúcar e do álcool: manual de recomendações*. São Paulo: Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo, 1990. (Publicação IPT).
- CARDONA, C.; QUINTERO, J.; PAZ, I. Production of bioethanol from sugarcane bagasse: Status and perspectives. *Bioresource Technology*, v. 101, n. 13, p. 4754 – 4766, 2010. Special Issue on Lignocellulosic Bioethanol: Current Status and Perspectives.
- CARVALHO, J. C. M.; SATO, S. Fermentação descontínua. In: _____. *Biotecnologia Industrial*. São Paulo: Edgard Blücher, 2001. v. 2, cap. 10, p. 193–204.
- CARVER, M. B. Efficient integration over discontinuities for dae systems. *Mathematics and Computers in Simulation*, v. 20, p. 190–196, 1978.
- CNA (Confederação da Agricultura e da Pecuária do Brasil). *Análise do PIB das cadeias produtivas de algodão, cana-de-açúcar, soja, pecuária de corte e de leite no Brasil*. Brasília: 2012. <<http://www.canaldoprodutor.com.br/sites/default/files/pib-cadeias-produtivas-web.pdf>>. [Online; acessado em 10 de março de 2014].
- CONAB (Companhia Nacional de Abastecimento). *Acompanhamento da safra brasileira – cana-de-açúcar*. 2013. <http://www.conab.gov.br/01alaCMS/uploads/arquivos/13_04_09_10_30_34_boletim_cana_portugues_abril_2013_4o_lev.pdf>. [Online; acessado em 30 de setembro de 2013].
- CONAB (Companhia Nacional de Abastecimento). *Perfil do setor do açúcar e do álcool no Brasil*. 2013. <http://www.conab.gov.br/01alaCMS/uploads/arquivos/13_10_02_11_28_41_perfil_sucro_2012.pdf>. [Online; acessado em 17 de janeiro de 2014].
- DARÉ, R. M. *Avaliação de coeficientes de rendimento e modelagem do processo fermentativo de produção de etanol*. Dissertação (Mestrado) — Universidade Federal de São Carlos, São Carlos – SP, 2008.
- DIAS, M. O.; CUNHA, M. P.; JESUS, C. D. F.; SCANDIFFIO, M. I. G.; ROSSELL, C. E. V.; MACIEL FILHO, R.; BONOMI, A. Simulation of ethanol production from sugarcane in Brazil: economic study of an autonomous distillery. In: PIERUCCI, S.; FERRARIS, G. B. (Ed.). *20th European Symposium on Computer Aided Process Engineering*. Nápolis: Elsevier, 2010, (Computer Aided Chemical Engineering, v. 28). p. 733 – 738.
- DIAS, M. O.; JUNQUEIRA, T. L.; JESUS, C. D. F. ROSSELL, C. E. V.; MACIEL FILHO, R.; BONOMI, A. Improving second generation ethanol production through optimization of first generation production process from sugarcane. *Energy*, v. 43, n. 1, p. 246 – 252, 2012.

DIAS, M. O. S. *Simulação do processo de produção de etanol a partir do açúcar e do bagaço visando a integração do processo e a maximização da produção de energia e excedentes do bagaço*. Dissertação (Mestrado) — Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP, 2008.

DIEESE (Departamento Intersindical de Estatística e Estudos Socioeconômicos). *Desempenho do setor sucroalcooleiro brasileiro e seus trabalhadores*. São Paulo, Fevereiro 2007. <www.dieese.org.br/esp/estpesq30_setorSucroalcooleiro.pdf>. (Estudos e Pesquisas, 30). [Online; acessado em 3 de outubro de 2012].

DOURADO, A.; GOMA, G.; ALBUQUERQUE, U.; SEVELY, Y. Modeling and static optimization of the ethanol production in a cascade reactor. i. modeling. *Biotechnology and bioengineering*, Wiley Online Library, v. 29, n. 2, p. 187–194, 1987.

DUTTA, R. *Fundamentals of Biochemical Engineering*. New Delhi: Ane Books India, 2008. 292 p. ISBN 9783540779001.

EPE (Empresa de Pesquisas Energéticas). *Balanço energético nacional – Resultados preliminares, ano base 2011*. Ministério de Minas e Energia. 2012. <https://ben.epe.gov.br/downloads/Resultados_Pre_BEN_2012.pdf>. [Online; acessado em 15 de maio de 2013].

ESCOBAR, J. C.; LORA, E. S.; VENTURINI, O. J.; YÁÑEZ, E. E.; CASTILLO, E. F.; ALMAZAN, O. Biofuels: environment, technology and food security. *Renewable and sustainable energy reviews*, Elsevier, v. 13, n. 6, p. 1275–1287, 2009.

FACCIOTTI, M. C. R. Fermentação contínua. In: _____. *Biotecnologia Industrial*. São Paulo: Edgard Blücher, 2001. v. 2, cap. 12, p. 223–246.

FURLAN, F. F. *Desenvolvimento de ambiente integrado para simulação e otimização estática da produção de etanol a partir de bagaço de cana-de-açúcar por rota bioquímica*. Dissertação (Mestrado) — Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, SP, 2012.

FURLAN, F. F.; COSTA, C. B. B.; FONSECA, G. C.; SOARES, R. P.; SECCHI, A. R.; CRUZ, A. J. G.; GIORDANO, R. C. Assessing the production of first and second generation bioethanol from sugarcane through the integration of global optimization and process detailed modeling. *Computers & Chemical Engineering*, v. 43, p. 1 – 9, 2012.

GHOSE, T. K.; TYAGI, R. D. Rapid ethanol fermentation of cellulose hydrolysate. ii. product and substrate inhibition and optimization of fermentor design. *Biotechnology and Bioengineering*, Wiley Online Library, v. 21, n. 8, p. 1401–1420, 1979.

GOLDEMBERG, J.; COELHO, S. T.; GUARDABASSI, P. The sustainability of ethanol production from sugarcane. *Energy Policy*, v. 36, n. 6, p. 2086 – 2097, 2008.

GOMEZ, P. A. A. *Simulação de diferentes alternativas de arranjo de uma unidade de fermentação piloto móvel para a produção de etanol*. Dissertação (Mestrado) — Universidade Estadual de Campinas, 2011.

HAN, K.; LEVENSPIEL, O. Extended monod kinetics for substrate, product, and cell inhibition. *Biotechnology and Bioengineering*, Wiley Online Library, v. 32, n. 4, p. 430–447, 1988.

- IANNONI, A. P.; MORABITO, R. Analysis of the logistics supply system of sugar cane: a case study using discrete simulation. *Gestão & Produção*, SciELO Brasil, v. 9, n. 2, p. 107–127, 2002.
- JESUS, C. D. F. *Validação da simulação dinâmica das etapas de evaporação e cristalização da produção de açúcar com dados obtidos em plantas industriais*. Tese (Doutorado) — Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2004.
- KWIATKOWSKI, J. R.; MCALOON, A. J.; TAYLOR, F.; JOHNSTON, D. B. Modeling the process and costs of fuel ethanol production by the corn dry-grind process. *Industrial Crops and Products*, v. 23, n. 3, p. 288 – 296, 2006.
- LEE, J. M.; POLLARD, J. F.; COULMAN, G. A. Ethanol fermentation with cell recycling: computer simulation. *Biotechnology and bioengineering*, Wiley Online Library, v. 25, n. 2, p. 497–511, 1983.
- LEVENSPIEL, O. The monod equation: a revisit and a generalization to product inhibition situations. *Biotechnology and bioengineering*, Wiley Online Library, v. 22, n. 8, p. 1671–1687, 1980.
- LEVENSPIEL, O. *Engenharia das Reações Químicas*. São Paulo: Edgard Blücher, 2000.
- LIMA, U. A.; BASSO, L. C.; AMORIM, H. V. Produção de etanol. In: _____. *Biotecnologia Industrial*. São Paulo: Edgard Blücher, 2007. v. 3, cap. 1, p. 1–40.
- LIN, Y.; TANAKA, S. Ethanol fermentation from biomass resources: current state and prospects. *Applied microbiology and biotechnology*, Springer, v. 69, n. 6, p. 627–642, 2006.
- LORA, B. A.; MONTEIRO, M. B.; ASSUNÇÃO, V.; FRIGERIO, R. Levantamento georreferenciado da expansão da cultura de cana-de-açúcar no estado de são paulo. *Centro Nacional de Referência em Biomassa–CENBIO, Instituto de Eletrotécnica e Energia da Universidade de São Paulo, São Paulo*, 2006.
- MANTELATTO, P. E. *Estudo do processo de cristalização de soluções impuras de sacarose de cana-de-açúcar por resfriamento*. Dissertação (Mestrado) — Universidade Federal de São Carlos, São Carlos – SP, 2005.
- MARTINS, C. A. P. *Avaliação do efeito do inóculo e do perfil de alimentação do mosto na produção em escala piloto e industrial de etanol*. Dissertação (Mestrado) — Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, SP, 2009.
- MARTINS, C. A. P.; GIORDANO, R. C.; BADINO, A. C.; CRUZ, A. J. G. Efeito da concentração do inóculo e do perfil de alimentação do mosto na produção de etanol. In: *XVIII Congresso Brasileiro de Engenharia Química*. Foz do Iguaçu: 2010.
- MCT (Ministério da Ciência e Tecnologia). *Comunicação nacional inicial do Brasil à convenção–quadro das Nações Unidas sobre mudança do Clima*. novembro 2004. <<http://www.mct.gov.br/index.php/content/view/4004.html>>. [Online; acessado em 10 de janeiro de 2014].
- MONOD, J. The growth of bacterial cultures. *Annual Reviews in Microbiology*, Annual Reviews 4139 El Camino Way, PO Box 10139, Palo Alto, CA 94303-0139, USA, v. 3, n. 1, p. 371–394, 1949.

MOSQUEIRA-SALAZAR, K. J.; PALACIOS-BERECHE, R.; CHÁVEZ-RODRÍGUEZ, M.; SEABRA, J.; NEBRA, S. A. Reduction of water consumption in an integrated first- and second-generation ethanol plant. *Energy for Sustainable Development*, v. 17, n. 5, p. 531 – 535, 2013.

MUSSATTO, S. I.; DRAGONE, G.; GUIMARÃES, P. M. R.; SILVA, J. P. A.; CARNEIRO, L. M.; ROBERTO, I. C.; VICENTE, A.; DOMINGUES, L.; TEIXEIRA, A. J. Technological trends, global market, and challenges of bio-ethanol production. *Biotechnology Advances*, v. 28, n. 6, p. 817 – 830, 2010.

PALACIOS-BERECHE, R.; MOSQUEIRA-SALAZAR, K. J.; MODESTO, M.; ENSINAS, A. V.; NEBRA, S. A.; SERRA, L. M.; LOZANO, M. A. Exergetic analysis of the integrated first- and second-generation ethanol production from sugarcane. *Energy*, v. 62, n. 0, p. 46 – 61, 2013.

PANDEY, A.; SOCCOL, C. R.; NIGAM, P.; SOCCOL, V. T. Biotechnological potential of agro-industrial residues. i: sugarcane bagasse. *Bioresource Technology*, v. 74, n. 1, p. 69 – 80, 2000. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S096085249900142X>>.

PATERNINA, L. M. C. *Modelagem e simulação do processo de fermentação extrativa a vácuo com uma câmara de flash e separação do CO₂ utilizando uma coluna de absorção*. Dissertação (Mestrado) — Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP, 2011.

PELLEGRINI, L. F.; JUNIOR, S. de O. Combined production of sugar, ethanol and electricity: Thermo-economic and environmental analysis and optimization. *Energy*, v. 36, n. 6, p. 3704 – 3715, 2011.

PINTO, F. H. P. B. *Etanol celulósico: Um estudo de viabilidade econômico-financeira*. Dissertação (Mestrado) — Universidade de São Paulo, São Paulo, SP, 2010.

PORTO, L. M. *Modelagem de processo industrial de fermentação alcoólica contínua com reatores de mistura ligados em série*. Dissertação (Mestrado) — Universidade Estadual de Campinas, Campinas – SP, 2005.

PRAUSNITZ, J. M.; LICHTENTHALER, R. N.; AZEVEDO, E. G. *Molecular thermodynamics of fluid phase equilibria*. 2. ed. Englewood Cliffs: Prentice-Hall, 1986.

QUINTERO, J.; MONTOYA, M. I.; SÁNCHEZ, O. J.; GIRALDO, O. H.; CARDONA, C. A. Fuel ethanol production from sugarcane and corn: Comparative analysis for a colombian case. *Energy*, v. 33, n. 3, p. 385 – 399, 2008.

REIN, P. A comparison of cane diffusion and milling. *Proceedings of the South African Sugar Technologists' Association. Sugar Limited, La Lucia*, 1995.

RFA (Renewable Fuel Association). *Accelerating industry innovation – 2012 ethanol industry outlook*. 2012. <http://ethanolrfa.3cdn.net/d4ad995ffb7ae8fbfe_1vm62ypzd.pdf>. [Online; acessado em 1 de outubro de 2013].

RIBEIRO, L. D.; SECCHI, A. R.; BISCAIA JR., E. C. A new technique of model order reduction based on weighted residuals in discrete domain. *ESCAPE 20 (2010)*, v. 1, p. 1639–1644, 2010.

RODRIGUES, R.; SOARES, R. P.; SECCHI, A. R. Teaching chemical engineering using emso simulator. *Computer Applications in Engineering Education*, v. 18, p. 607–618, 2010.

SHULER, M. L.; KARGI, F. *Bioprocess Engineering: Basic Concepts*. New Jersey: Prentice Hall PTR, 2002.

SILVA, J. I. S. *Simulação dinâmica do processo de destilação de bioetanol em simulador baseado em equações (EMSO)*. Dissertação (Mestrado) — Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, SP, 2012.

SKINNER, K. A.; LEATHERS, T. D. Bacterial contaminants of fuel ethanol production. *Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology*, Springer, v. 31, n. 9, p. 401–408, 2004.

SOARES, R. P.; SECCHI, A. R. EMSO: A new environment for modeling, simulation and optimisation. *Computer Aided Chemical Engineering*, v. 14, p. 947–952, 2003.

SOUZA, Z. M.; PRADO, R. M.; PAIXÃO, A. C. S.; CESARIN, L. G. Harvest systems and residue management of sugarcane. *Pesquisa Agropecuária Brasileira*, SciELO Brasil, v. 40, n. 3, p. 271–278, 2005.

SÃO PAULO (Estado). *Lei nº 11. 241 de 19 de setembro de 2002*. setembro 2002.

TOWLER, G.; SINNOTT, R. *Chemical Engineering Design: Principles, Practice and Economics of Plant and Process Design*. Oxford, UK: Elsevier Science, 2007. 1320 p.

UNICA (União da Indústria de Cana-de-Açúcar). *Estimativa da safra 2013/2014*. abril 2013. <<http://www.unica.com.br/download.php?idSecao=17&id=12655382/>>. [Online; acessado em 15 de maio de 2013].

UNICA (União da Indústria de Cana-de-Açúcar). *UNICADATA*. 2014. <<http://www.unicadata.com.br/>>. [Online; acessado em 16 de janeiro de 2014].

VUČUROVIĆ, D. G.; DODIĆ, S. N.; POPOV, S. V.; DODIĆ, J. M., GRAHOVAC. Process model and economic analysis of ethanol production from sugar beet raw juice as part of the cleaner production concept. *Bioresource Technology*, v. 104, n. 0, p. 367 – 372, 2012.

WAGNER, W.; COOPER, J. R.; DITTMAN, A.; KIJIMA, J.; KRETZSCHMAR, H. J.; KRUSE, A.; MAREŠ, R.; OGUCHI, K.; SATO, H.; STÖCKER, I.; ŠIFNER, O.; TAKAISH, I. Y.; TANISHITA, I.; TRÜBENBACH, J.; WILLKOMMEN, T. The IAPWS industrial formulation 1997 for the thermodynamic properties of water and steam. *Journal of Engineering for Gas Turbines and Power*, ASME, v. 122, n. 1, p. 150–184, 2000. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1115/1.483186>>.

WESTERBERG, A. W.; BENJAMIN, D. R. Thoughts on a future equation-oriented flowsheeting system. *Computers & Chemical Engineering*, v. 9, n. 5, p. 517 – 526, 1985.

WUKOVITS, W.; PFEFFER, M.; LIEBMANN, B.; FRIEDL, A. Integration of the bio-ethanol process in a network of facilities for heat and power production from renewable sources using process simulation. In: PLEȘU, V.; AGACHI, P. Ș. (Ed.). *17th*

European Symposium on Computer Aided Process Engineering. Bucureste: Elsevier, 2007, (Computer Aided Chemical Engineering, v. 24). p. 1295 – 1300.