

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

Fabricio Menezes de Souza

**ANÁLISE DA VIABILIDADE TÉCNICA E ECONÔMICA DA INTEGRAÇÃO DO
PROCESSO DE RECUPERAÇÃO DE ETANOL POR ARRASTE (*STRIPPING*)
COM CO₂ NA INDÚSTRIA SUCROENERGÉTICA**

São Carlos - SP

2021

FABRICIO MENEZES DE SOUZA

**ANÁLISE DA VIABILIDADE TÉCNICA E ECONÔMICA DA INTEGRAÇÃO DO
PROCESSO DE RECUPERAÇÃO DE ETANOL POR ARRASTE (*STRIPPING*)
COM CO₂ NA INDÚSTRIA SUCROENERGÉTICA**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de São Carlos, como parte das exigências para obtenção do título de mestre em Engenharia Química, área de concentração em Pesquisa e Desenvolvimento de Processos Químicos.

Orientador: Prof. Dr. Antonio José Gonçalves da Cruz

Co-orientador: Prof. Dr. João Paulo S. Queiroz

São Carlos - SP

2021



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química

Folha de Aprovação

Defesa de Dissertação de Mestrado do candidato Fabricio Menezes de Souza, realizada em 29/04/2021.

Comissão Julgadora:

Prof. Dr. Antonio Jose Gonçalves da Cruz (UFSCar)

Prof. Dr. João Paulo Silva Queiroz (UFSCar)

Profa. Dra. Cássia Maria de Oliveira (IFSP - Matão)

Prof. Dr. Alberto Colli Badino Junior (UFSCar)

Profa. Dra. Simone de Carvalho Miyoshi (UFSCar)

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

O Relatório de Defesa assinado pelos membros da Comissão Julgadora encontra-se arquivado junto ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química.

DEDICATÓRIA

Aos meus pais, Nilza e Ednilson, minha base e inspiração.

Dedico.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus pela força e sustento em momentos tão difíceis.

Agradeço ao meu orientador, Prof. Dr. Antonio, pelos ensinamentos e dedicação que foram essenciais para o desenvolvimento deste trabalho. Ao meu co-orientador, Prof. Dr. João Paulo, agradeço pela ajuda com as simulações.

Agradeço aos professores Dr. Alberto Colli Badino e Dr. Everado César da Costa Araújo que contribuíram com inúmeras discussões e ensinamentos fundamentais para a conclusão deste trabalho.

Agradeço aos colegas de laboratório do Kyatera e do laboratório de Fermentação que tornaram cada café (ou chá) momentos agradáveis de descontração e colaboração. Em especial agradeço à Simone de Carvalho Miyoshi pelas contribuições no Aspen, ao Gustavo Batista pela contribuição nas análises econômicas e ao Kaio César da Silva Rodrigues pelas discussões e ajuda experimental.

Agradeço aos meus amigos da graduação, da pós-graduação e do tempo de escola pelo companheirismo e carinho que tornava cada dia melhor.

Agradeço a minha família por todo apoio. Em especial agradeço às minhas avós Lourdes (*in memorian*) e Neuci (*in memorian*) pelo exemplo de força e coragem de se lutar por uma vida melhor.

Agradeço aos meus pais, Nilza e Ednilson, pelo amor incondicional e pelo exemplo de seres humano a se seguir. Obrigado por estarem sempre presentes apesar da distância. Ao meu irmão, Leonardo, pelo respeito, carinho e amizade.

RESUMO

O Brasil é o maior produtor mundial de etanol a partir da cana-de-açúcar, o que o coloca em uma posição privilegiada no *ranking* de produtores de bioenergia, pois o etanol é um importante biocombustível na matriz energética de fontes renováveis. Atualmente, por meio de incentivos do Governo Federal, como o programa Renovabio, espera-se um aumento da eficiência do processo produtivo e uma redução dos subprodutos gerados. Para atingir esses objetivos, produzir um vinho mais concentrado em etanol na etapa de fermentação é uma boa estratégia. Entretanto, no processo de produção, o próprio etanol é um limitador, uma vez que acima de determinada concentração ele provoca a inibição da etapa de fermentação. Uma forma de contornar este problema é retirar o etanol do meio fermentativo à medida que este é formado. Dessa forma, este trabalho analisou a remoção do etanol das dornas por arraste com dióxido de carbono (CO₂) e sua recuperação da corrente de arraste por absorção com monoetilenoglicol e a integração desse processo em uma destilaria anexa e autônoma, em escala industrial, utilizando um simulador de processos químicos. Em uma destilaria autônoma, o processo integrado de produção e recuperação aumentou a energia elétrica produzida em 9,4% quando comparado ao processo convencional, além de reduzir a quantidade de vinhaça produzida em 0,5 L por L etanol e aumentar em 1,07% de eficiência de recuperação de açúcares na forma de etanol. Esses resultados tornaram a fermentação extrativa viável economicamente quando empregadas baixas vazões específicas de gás de arraste no processo. A recuperação de etanol da corrente de arraste e o gasto de energia para comprimir a corrente de CO₂ mostraram ser os principais fatores que impactam a viabilidade econômica do processo estudado, sendo que o primeiro impacta positivamente e o segundo negativamente.

Palavras chaves: Biorrefinaria, bioetanol, usina, eficiência de processo, remoção de etanol e recuperação de etanol.

TECHNICAL AND ECONOMIC VIABILITY ASSESSMENT OF AN INTEGRATED PROCESS OF FERMENTATION AND ETHANOL RECOVERY BY CARBON DIOXIDE GAS STRIPPING IN THE SUCROENERGETIC INDUSTRY

ABSTRACT

Brazil is the world's largest sugarcane ethanol producer which puts the country in a stand-out position among the bioenergy producers. Ethanol is an important biofuel in the renewable energy matrix. In 2017, the Brazilian Government launched the National Biofuel Policy, named "RenovaBio". With this program, it is expected an increase in production process efficiency and a reduction in the by-product generated. To achieve these goals, producing a more concentrated wine in the fermentation stage is a good strategy. However, in the fermentation process, ethanol itself is a limiter, since it is a toxic compound to the yeasts, which reduces or even stops the cell growth rate when high concentrations are achieved. To overcome this problem, ethanol can be produced and removed from the fermentation medium as it is formed. Thus, the objective of this work was to analyze ethanol removal from the fermentation broth using the carbon dioxide stripping technique. The ethanol removed by the carbon dioxide stream is recovered by absorption using monoethylene glycol. This integrated process (removal and recovery process) was implemented and evaluated in an industrial autonomous and annex distillery implemented in the Aspen Plus process simulator. The implementation of extractive fermentation in the conventional ethanol production process increased the electric energy production by 9.4% besides reduced the amount of vinasse by 0.5 liters per liter of ethanol compared to the conventional autonomous distillery. Furthermore, the sugar recovery as ethanol was increased by 1.07%. These results showed that extractive fermentation becomes economically feasible when low specific stripping gas flow rates are used in the process. However, the recovery of the entrained ethanol and the requirement of the energy to compress the carbon dioxide stream were the main factors that impact the process viability. The first one had a positive impact whereas the second one exhibit a negative impact.

Keywords: Biorefinery, bioethanol, process efficiency, ethanol removal and ethanol recovery.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Consumo de energia do mundo ao longo do tempo (A) e sua distribuição por fontes em 2019 (B). _____	14
Figura 2. Consumo de energia no Brasil em 2019 e a sua distribuição por fontes _____	15
Figura 3. Diagrama de blocos de uma unidade produtora de etanol anexa. _____	19
Figura 4. Diagrama de blocos de etapa de cristalização e centrifugação. _____	25
Figura 5. Diagrama esquemático da etapa de fermentação. _____	27
Figura 6. Esquema representativo das colunas de destilação _____	28
Figura 7. O consumo de vapor e a produção de vinhaça em função do teor alcoólico do vinho. _____	30
Figura 8. Fluxograma geral do processo de produção de etanol, açúcar e energia elétrica a partir da cana-de-açúcar (indústria sucroenergética) _____	38
Figura 9. Fluxograma implementado no software Aspen Plus da etapa de cogeração. _____	41
Figura 10. Fluxograma implementado no software Aspen Plus da etapa de tratamento de caldo _____	43
Figura 11. Esquema de construção de um evaporador no software Aspen Plus. _____	45
Figura 12. Fluxograma implementado do software Aspen Plus da etapa de evaporação em múltiplo efeitos. _____	45
Figura 13. Elevação do ponto de ebulição da solução _____	47
Figura 14. Fluxograma da etapa de cristalização implementado no software Aspen Plus. _____	48
Figura 15. Fluxograma implementado no software Aspen Plus da etapa fermentação. _____	50
Figura 16. Fluxograma implementado no software Aspen Plus da etapa de destilação _____	52
Figura 17. Fluxograma implementado no software Aspen Plus da etapa de desidratação. _____	54
Figura 18. Sistema de resfriamento e captação de água. _____	55
Figura 19. Esquema representativo das dornas em um processo convencional. _____	56
Figura 20. Interpolador para vazão de mosto como função da concentração de substrato. _____	60

Figura 21. Fluxograma implementado no Aspen Plus da etapa de fermentação extrativa.	61
Figura 22. Desenho esquemático das dornas em fermentação extrativa.	70
Figura 23. Conversão em função da concentração de substrato na alimentação para diferentes vazões específicas de arraste (φ).	71
Figura 24. Vazão de gás sujo (CO_2 , etanol e água) para 99% de recuperação do etanol utilizando uma corrente de 72,2ton/h de MEG.	73
Figura 25. Fluxograma da modificação da desidratação.	75
Figura 26. Perfis de concentração do etanol no topo e fundo da coluna C em função da alimentação de monoetilenoglicol.	76
Figura 27. Energia requerida nos refeedores das colunas C e R em função da vazão de MEG puro utilizado.	76
Figura 28. Energia consumida no refeedor da coluna C e vazão de MEG requerida para atingir as especificações de topo e fundo.	77
Figura 29. Fração de água e perda de MEG no topo da Coluna R.	78
Figura 30. Comparação entre os diferentes cenários simulados.	80
Figura 31. Comparação entre os cenários da destilaria anexa.	83
Figura 32. Comparação entre o valor presente líquido dos diferentes investimentos	85
Figura 33. Valor presente líquido ao longo do tempo de investimento da fermentação extrativa na destilaria autônoma	86
Figura 34. Contornos da superfície de resposta do VPL em função da vazão específica de CO_2 e do tempo de investimento.	87
Figura 35. Análise de sensibilidade das variáveis econômicas.	87
Figura 36. Análise de sensibilidade das variáveis econômicas (porcentagem do VPL)	88
Figura 37. Valor presente líquido aplicação da fermentação extrativa operando com e sem uma etapa removedora de água	89

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Composição média da cana-de-açúcar. _____	20
Tabela 2. Componentes utilizados na simulação. _____	39
Tabela 3. Composição média da palha de cana-de-açúcar. _____	40
Tabela 4. Dados de solubilidade do açúcar em soluções com diferentes purezas. _____	47
Tabela 5. Fatores de multiplicação dos custos básicos de equipamentos estimados pelo Aspen Plus para obtenção dos custos diretos totais. _____	63
Tabela 6. Fatores de multiplicação do custo direto para obtenção dos custos diretos indiretos. _____	64
Tabela 7. Custos de insumos e produtos. _____	64
Tabela 8. Parâmetros econômicos utilizados na análise de fluxo de caixa. _____	65
Tabela 9. Principais resultados das simulações dos casos base. _____	67
Tabela 10. Principais integrações energéticas dos processos convencionais. _____	68
Tabela 11. Dados de dimensionamento dos fermentadores. _____	68
Tabela 12. Volume das dornas para as destilarias autônomas e anexas convencionais. _____	69
Tabela 13. Vazão de MEG requerida no absorvedor. _____	73
Tabela 14. Principais resultados obtidos na simulação da destilaria autônoma com a fermentação extrativa. _____	79
Tabela 15. Principais integrações energéticas da destilaria autônoma convencional e extrativa. _____	81
Tabela 16. Consumo de água pela planta e energia removida na fermentação. _____	81
Tabela 17. Principais resultados obtidos na simulação da destilaria anexa com a fermentação extrativa. _____	82
Tabela 18. Análise preliminar dos custos e receitas da fermentação extrativa. _____	84
Tabela 19. Custo de capital para os cenários simulados. _____	84

LISTA DE QUADROS

Quadro 1. Equipamentos, módulos e parâmetros da etapa de cogeração implementados no simulador de processos Aspen Plus _____	42
Quadro 2. Equipamentos, módulos e parâmetros do tratamento de caldo implementados no simulador de processos Aspen Plus _____	44
Quadro 3. Equipamentos, módulos e parâmetros da evaporação implementados no simulador de processos Aspen Plus _____	46
Quadro 4. Equipamentos, módulos e parâmetros da cristalização implementados no simulador de processos Aspen Plus _____	49
Quadro 5. Equipamentos, módulos e parâmetros empregados na etapa de fermentação implementados no simulador de processos Aspen Plus _____	51
Quadro 6. Equipamentos, módulos e parâmetros da destilação implementados no simulador de processos Aspen Plus _____	53
Quadro 7. Equipamentos, módulos e parâmetros da desidratação implementado no simulador de processos Aspen Plus _____	54
Quadro 8. Equipamentos, módulos e parâmetros da cristalização implementados no simulador de processos Aspen Plus _____	55
Quadro 9. Equipamentos, módulos e parâmetros da fermentação extrativa. _____	62

LISTA DE SÍMBOLOS

ART	- Açúcares redutores totais
CBIO	- Crédito de decarbonização
COGE	- Cogeração
COL-C	- Coluna de desidratação C
COL-R	- Coluna de desidratação R
C_p	- Concentração de produto
C_{pe}^*	- Concentração máxima de etanol
CRIST	- Cristalização
C_s	- Concentração de substrato
C_w	- Concentração de água
C_x	- Concentração de células
DESID	- Desidratação
DEST	- Destilação
ETA	- Captação e resfriamento de água
EVAP	- Evaporação
EXTR	- Extração de caldo
F	- Vazão Volumétrica
FERM	- Fermentação
j	- índices referentes as correntes de saída
k	- índices referentes as correntes de entrada
K_{is}	- Constante de inibição pelo substrato
K_p	- Coeficiente de arraste de etanol
K_s	- Constante de Monod
K_w	- Coeficiente de arraste de água
MEG	- Monoetilenoglicol
n	- Parâmetros de inibição de Levenspiel
TC	- Tonelada de cana-de-açúcar
TIR	- Taxa de retorno de investimento
TMAR	- Taxa mínima de atratividade
TRAT	- Tratamento de caldo
V	- Volume das dornas
VBA	- Visual basic for applications
VPL	- Valor presente líquido
VVM	- Volume por minuto de gás por Volume de reação
Y_{ps}	- Coeficiente de rendimento de substrato a produto
Y_{xs}	- Coeficiente de rendimento de substrato a células

Letras Gregas

μ	- Velocidade específica de crescimento celular
μ_m	- Velocidade específica máxima de crescimento celular
ϕ	- Vazão específica de gás
ρ	- densidade

SUMÁRIO

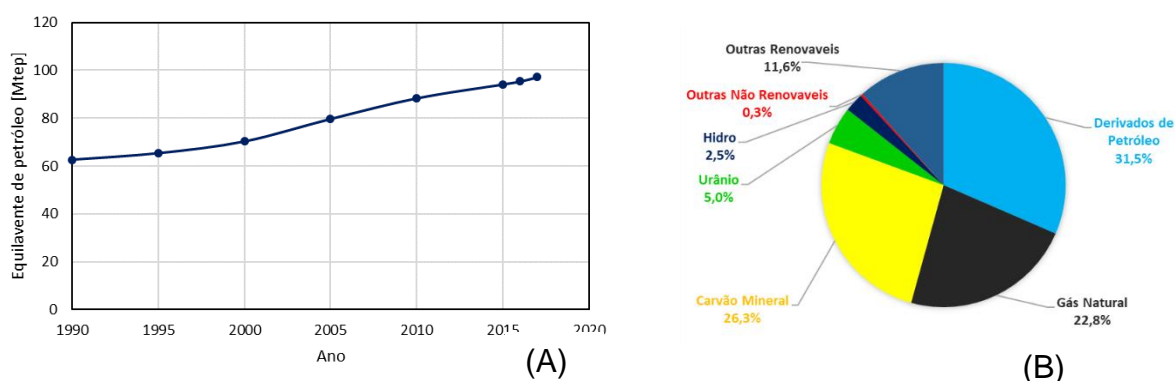
1. INTRODUÇÃO	14
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	18
2.1 PROCESSO DE PRODUÇÃO DO ETANOL NO BRASIL	18
2.1.1 Limpeza e Extração	19
2.1.2 Geração de vapor e energia (Cogeração)	21
2.1.3 Tratamento de Caldo	22
2.1.3 Evaporação	22
2.1.4 Cristalização e Centrifugação	23
2.1.5 Fermentação	25
2.1.6 Destilação e Desidratação	27
2.2 FERMENTAÇÕES COM ALTO TEOR ALCOÓLICO	31
2.2.1 Fermentação extrativa por arraste de etanol (<i>stripping</i>)	31
2.3 SIMULADOR DE PROCESSO	34
3. OBJETIVOS	37
3.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	37
4. METODOLOGIA	38
4.1 SIMULAÇÃO DE UMA INDÚSTRIA SUCROENERGÉTICA (CASO BASE)	38
4.1.1 Componentes e modelo termodinâmico	38
4.1.2 Limpeza e extração	40
4.1.3 Cogeração	40
4.1.4 Tratamento de caldo	43
4.1.5 Evaporação	45
4.1.6 Cristalização	46
4.1.7 Fermentação	50
4.1.8 Destilação	52
4.1.9 Desidratação	54
4.1.10 ETA – Captação e resfriamento de água	55
4.2 DIMENSIONAMENTO DA FERMENTAÇÃO	56
4.3 FERMENTAÇÃO EXTRATIVA	58
4.3.1 Fermentação extrativa em VBA	58
4.3.2 Implementação da fermentação extrativa no Aspen	61
4.4 ANÁLISE ECONÔMICA INCREMENTAL	62
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES	66

5.1 RESULTADOS DA SIMULAÇÃO DO CASO BASE _____	66
5.2 APLICAÇÃO DA FERMENTAÇÃO EXTRATIVA _____	69
5.2.1 Análises dos reatores em fermentação extrativa _____	69
5.2.2 Dimensionamento do absorvedor operando com MEG _____	72
5.2.3 Modificação das colunas de desidratação _____	74
5.3 INTEGRAÇÃO DO PROCESSO CONVENCIONAL COMO O EXTRATIVO _	78
5.3.1 Fermentação extrativa aplicada a destilaria autônoma. _____	79
5.3.1 Fermentação extrativa aplicada a destilaria anexa. _____	82
6. CONCLUSÃO _____	91
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS _____	93
APÊNDICE A _____	100

1. INTRODUÇÃO

O mundo tem vivenciado uma crescente demanda por energia. Apenas em 2017 houve um aumento de 10% no consumo de energia em comparação a 2010 e em sua maioria essa demanda vem sendo suprida por fontes não renováveis. Essas decorrências são observadas na Figura 1 que apresenta o consumo de energia do mundo ao longo dos anos (Figura 1 A) e sua distribuição por fontes no ano de 2019 (Figura 1 B), sendo esses dados obtidos da Agência Internacional de Energia em 2020 e do Ministério de Minas e Energia em 2020.

Figura 1. Consumo de energia do mundo ao longo do tempo (A) e sua distribuição por fontes em 2019 (B).



Fonte: IAE, 2020 e Ministério de Minas e Energia, 2020.

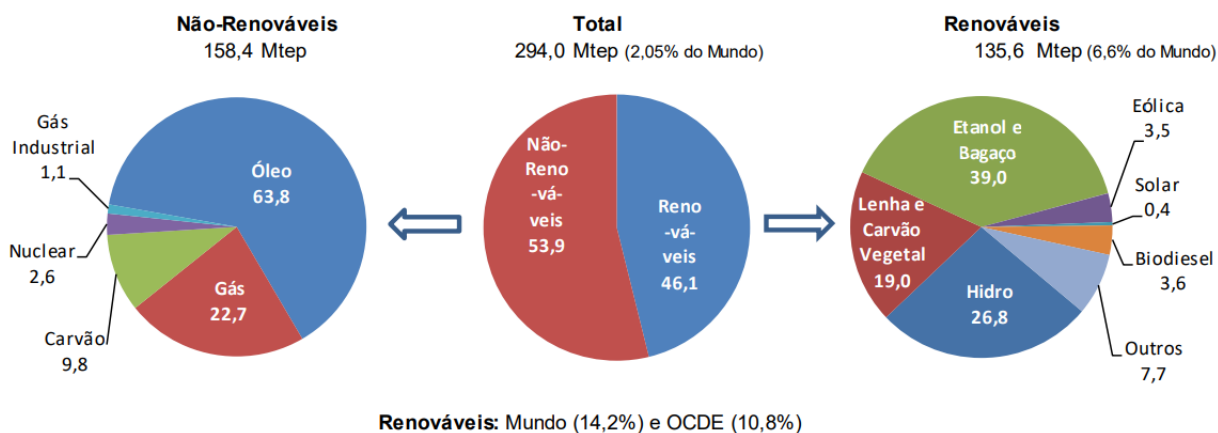
O principal gás resultante da queima dos combustíveis não renováveis é o dióxido de carbono (CO_2). O CO_2 não é reinserido no ciclo de carbono na mesma proporção em que vem sendo gerado, ocasionando um desequilíbrio na atmosfera e proporcionando o que se conhece como efeito estufa (Baes Jr., Goeller, Rotty, 1977; IPCC, 2013). Esse fato abre um grande espaço para discussões a respeito da implicação da utilização dos combustíveis não renováveis no aquecimento global.

Nesse sentido, o mundo tem-se mobilizado para mitigar o aquecimento global. Em 2015, na Conferência das Nações Unidas sobre Mudanças Climáticas (COP21), realizou-se o encontro de Paris no qual se estabeleceu normas para a emissão de gases do efeito estufa e metas para sua redução entre os países participantes

(Rhodes, 2016). Como forma de cumprir essas metas acordadas durante a COP21 cada país estabeleceu suas próprias estratégias e programas. Por exemplo, a União Europeia estabeleceu o programa Horizon 2020 e o Brasil o programa Renovabio (European Commission, 2020; ANP, 2020a).

Diferente do panorama mundial, o Brasil apresenta em sua matriz energética uma elevada porcentagem de combustíveis renováveis, 46,1%, conforme observa-se na Figura 2. A elevada porcentagem de biocombustíveis está diretamente relacionada ao fato do Brasil ser o maior produtor mundial de etanol a partir da cana-de-açúcar (Renewable Fuels Association, 2020) e pela geração de energia elétrica por meio de hidrelétricas. Segundo Baeyens *et al.* (2015) uma das principais alternativas ao uso de combustíveis fósseis é a utilização do etanol produzido a partir de biomassas, como a cana-de-açúcar e o milho.

Figura 2. Consumo de energia no Brasil em 2019 e a sua distribuição por fontes



Fonte: Ministério de Minas e Energia, 2020.

Em um cenário que o Brasil é pioneiro na produção de biocombustíveis, o governo incentiva expandir essa produção e garantir a regularidade no abastecimento através de programas como o RenovaBio. Esse programa consiste em certificar as unidades produtoras de biocombustíveis em termos de créditos de descarbonização (CBIO). Esses créditos refletem a eficiência dos processos da planta produtora por meio de uma medida da redução da quantidade de CO₂ que é emitida para a atmosfera em comparação à gasolina e são ativos que podem ser negociados na bolsa de

valores (ANP, 2020a). Cada CBIO equivale a 1 tonelada equivalente de CO₂ que deixa de ser emitido para a atmosfera.

A indústria sucroalcooleira, por exemplo, que até o momento tinha como principais produtos o açúcar, o etanol e a energia elétrica, passa agora a incorporar o que se pode chamar de um quarto possível produto: o CBIO, ou seja, a eficiência do processo passa a ser produto passível de venda. Logo, a busca por eficiência nos processos é algo amplamente almejado pelas indústrias, em especial à do etanol.

Existem diversas formas de tornar o processo de produção de etanol mais eficiente como, por exemplo, reduzir as perdas de açúcares e etanol durante o processo (sejam essas perdas físicas ou (bio)químicas) ou reduzir o consumo de energia (na forma de vapor ou elétrica) na planta.

Uma etapa cujo o impacto é importante na eficiência energética da planta é a destilação do vinho (mistura composta basicamente por etanol e água) para obtenção do etanol concentrado. Essa etapa consome de 2,0 a 3,2 kg de vapor por litro de etanol produzido (Barreto e Duarte-Coêlho, 2009). Esta relação está diretamente ligada à concentração de etanol no vinho - quanto maior a concentração de etanol, menor será este valor.

Como possível alternativa para reduzir o custo energético da destilação está a produção de um vinho mais concentrado em etanol. No entanto, essa não é uma tarefa fácil, pois altas concentrações de etanol têm efeito tóxico para as leveduras, bem como efeitos de inibição da fermentação pelo produto já são sentidas em concentrações moderadas de etanol. O etanol age como inibidor não-competitivo no metabolismo, inibindo completamente o crescimento celular em concentrações de aproximadamente 95 g/L (Maiorella *et al.*, 1983). Como consequência, a concentração máxima de etanol no meio fermentativo fica por volta de 11%(v/v) (aproximadamente 86 g/L). Esse fato acaba por limitar a concentração de açúcares utilizada no mosto na faixa de 180 g/L (Amorim *et al.*, 2011; Basso *et al.*, 2011).

Dessa forma, uma alternativa para processar maior quantidade de açúcares na etapa de fermentação é a remoção do etanol do meio à medida que este é formado. A literatura tem apresentado diversas maneiras de fazê-lo, dentre as quais o *stripping* com CO₂ apresentou resultados relevantes em escala de bancada e escala piloto (Taylor *et al.*, 1995; Sonogo *et al.*, 2014; Silva *et al.*, 2015; Sonogo *et al.*,

2016; Rodrigues *et al.*,2017; Rodrigues *et al.*, 2018), porém não se conhece a sua aplicação em um processo industrial. Assim, o objetivo desse trabalho foi realizar uma avaliação técnica e econômica do processo de recuperação de etanol removido da dorna de fermentação por *stripping* com dióxido de carbono. Uma unidade produtora de etanol foi implementada no simulador de processos ASPEN PLUS e foram comparados os resultados do processo convencional com o processo onde se utiliza o *stripping*.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste item apresenta-se uma revisão do processo de produção de etanol, das maneiras de realizar a remoção do etanol e dos simuladores de processo que podem ser empregados, além dos principais parâmetros de processo.

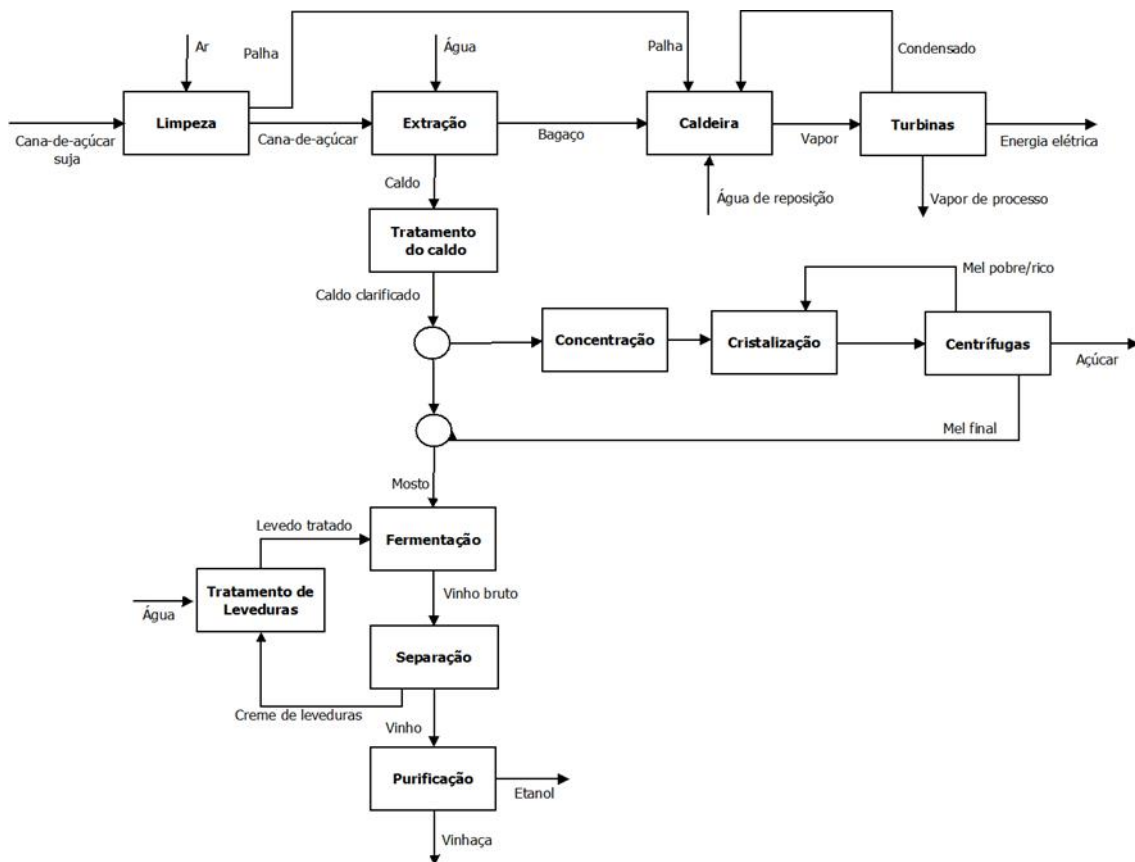
2.1 PROCESSO DE PRODUÇÃO DO ETANOL NO BRASIL

A produção de etanol no Brasil pode ocorrer em plantas anexas ou autônomas. A origem da matéria-prima (mosto) determina se a destilaria é anexa ou autônoma. Em uma destilaria anexa, o mosto tem como insumo principal o “mel esgotado” subproduto da produção de açúcar. Já na destilaria autônoma, o mosto é constituído do caldo extraído da cana-de-açúcar (Amorim, Basso e Lopes, 2009).

Em 2007, segundo o portal Nova Cana (2020), cerca de 68% das unidades produtoras brasileiras eram anexas, 28% autônomas e 4% produtoras apenas de açúcar. As unidades produtoras de etanol anexas apresentam maior taxa interna de retorno à medida que mais matéria-prima é desviada para a produção de açúcar, sendo que as unidades que apresentam flexibilidade de produção são ainda mais rentáveis. Além disso, a estratégia de aproveitar a maior flexibilidade das usinas anexas para produzir etanol é uma alternativa interessante para reduzir os impactos ambientais no processo (Cavalett *et al.*, 2012).

A produção de açúcar e etanol integradas é caracterizada pelos principais macroprocessos: limpeza e extração, geração de vapor e energia, tratamento de caldo, evaporação (ou concentração), cristalização, centrifugação, fermentação e destilação. Enquanto a produção exclusiva de etanol não apresenta a etapa de cristalização e centrifugação. Na Figura 3 é apresentado um diagrama de blocos esquemático dos processos em unidade anexa (produtora de etanol, açúcar e energia).

Figura 3. Diagrama de blocos de uma unidade produtora de etanol anexa.



2.1.1 Limpeza e Extração

A etapa de limpeza e extração consiste em receber a cana-de-açúcar proveniente do campo, remover as sujeiras mais grosseiras (como terra, palha e possíveis partes metálicas) através de ventiladores (ou lavagem com água, porém é bem menos usual com a colheita mecanizada) e posteriormente separar o caldo da cana, rico em açúcares, das fibras (Hugot, 1986; Rein, 2013).

A cana-de-açúcar que chega ao processo é composta majoritariamente por água, fibras, açúcares, impurezas e cinzas. Na Tabela 1 é apresentada sua composição média.

Tabela 1. Composição média da cana-de-açúcar.

Componente	Composição mássica (%)
Água	69,86
Sacarose	14,03
Glicose	1,30
Terra/Cinza	1,15
Ácido orgânico	0,66
Celulose	5,92
Hemicelulose	3,50
Lignina	3,17
Cinzas	0,40

Fonte: Rocha *et al.*, 2012.

A extração dos açúcares pode ocorrer em moendas ou difusores, sendo particular a cada unidade, e em geral os difusores apresentam cerca 0,5% a mais de eficiência de extração que as moendas, porém necessitam de mais água de embebição (Rein, 1995). Para que o processo tenha uma boa eficiência de extração (entre 96-97%) são necessárias etapas preliminares responsáveis por cortar e abrir a fibra da cana (isso ocorre em moinhos de facas e martelos), essa etapa é chamada de preparo de cana (Rein, 1995; Rein, 2013; Hugot, 1986).

Com as fibras abertas a cana segue para a moenda ou difusor, nessa etapa adiciona-se água contracorrente ao processo de tal forma a aumentar a eficiência de extração. A literatura recomenda que a quantidade de água adicionada esteja entre 190-230% da quantidade de fibras, isso leva a um valor entre 25-30% m/m da quantidade total de cana que entra no processo (Rein, 2013). A temperatura dessa água também é um fator muito importante para a extração, sendo a temperatura de 70°C a mais recomendada (Castro e Andrade, 2007).

Ainda na etapa de extração, o bagaço que sai na última etapa passa por rolos de prensagem perfurados para secagem final, atingindo cerca de 50% de umidade (Hugot, 1996), então o bagaço é encaminhado para a unidade de cogeração. O caldo com as impurezas segue para o tratamento de caldo onde será purificado.

2.1.2 Geração de vapor e energia (Cogeração)

Na etapa de cogeração o bagaço proveniente da extração é queimado na presença de excesso de ar em fornos chamados caldeira. Dentro deste equipamento existe um conjunto de tubos nos quais a água circula e troca calor com a combustão que está ocorrendo do lado externo. Esse tipo de equipamento é conhecido como caldeira aquatubular.

O excesso de ar é importante para que haja a combustão total do bagaço. No entanto quanto maior o excesso menor será a eficiência da caldeira. Para a faixa de umidade do bagaço em 50% utiliza-se cerca de 20% de excesso de ar (Rein, 2013). Outra variável muito importante na eficiência da caldeira é a temperaturas de escape dos gases de combustão, sendo recomendados valores entre 160-180 °C (Rein, 2013).

Existem alguns arranjos que otimizam a troca térmica do processo como, por exemplo, os gases de exaustão que aquecem o ar que será injetado, a água é preaquecida com os gases de exaustão e segue para uma região do forno de temperatura mais branda para que seja evaporada e o vapor produzido passa pelas regiões de maior temperatura para seja superaquecido (Rein, 2013).

Caldeiras mais modernas e eficientes conseguem produzir vapor em pressões mais elevadas, chegando até 100 bares de pressão (Dias, 2011a). Quanto maior a pressão do vapor, mais vantajoso é o processo de produção de energia.

O vapor de elevada pressão segue para turbinas de contrapressão, condensação ou extração. Essas turbinas são utilizadas conforme a necessidade de vapor pelo processo. Nas turbinas de contrapressão o escape é um vapor de baixa pressão, geralmente utilizado nas demandas de aquecimento do processo. As turbinas com tomadas de extração servem para suprir a demanda do processo por vapor de alta pressão. Por fim, na turbina de condensação o escape é um condensado de baixa temperatura, sendo assim, esse tipo de turbina é capaz de produzir mais energia por tonelada de vapor que as outras mencionadas, pois opera com pressão de escape mais baixa. Portanto, esse tipo de turbina é utilizado para aumentar a produção de energia.

2.1.3 Tratamento de Caldo

O caldo extraído nas moendas ou difusores apresenta muita sujeira e precisa ser limpo para seguir para os processos posteriores. Nesta etapa o caldo é preaquecido e passa por uma etapa química na qual adiciona-se hidróxido de cálcio para corrigir o pH e reagir com espécies que não interessam ao processo (como por exemplo os complexos de ferro que dão cor ao caldo) (Castro e Andrade, 2007).

Com a etapa química algumas impurezas são precipitadas e serão removidas nos decantadores. Porém antes deste processo o caldo caleado (ou seja, com o pH corrigido) é aquecido até a temperatura de ebulição (ou próximo dela) e segue para um tambor de flash no qual a pressão é reduzida para a ambiente de tal forma que os gases dissolvidos assim como parte da água são eliminados na fase vapor (Rein, 2013; Hugot, 1986; Castro e Andrade, 2007).

O líquido sujo segue para o decantador no qual as impurezas são decantadas e saem por baixo numa mistura chamada de lodo, enquanto o caldo clarificado sai lateralmente. O lodo do fundo do decantador apresenta uma grande quantidade de caldo (com açúcares) e que precisa ser recuperado. Esse processo ocorre em filtros do tipo prensa ou rotativos, sendo o segundo mais utilizado. Nestes filtros o caldo filtrado volta para o início do processo de tratamento, enquanto a torta formada é enviada para ser utilizada como adubo no campo (Rein, 2013; Hugot, 1986; Castro e Andrade, 2007).

Paralelamente existe um processo de produção de hidróxido de cálcio na qual a cal virgem é hidratada com água quente (geralmente condensado de vapores). O resultado de processo é conhecido como de leite de cal e segue para ser utilizado na clarificação.

2.1.3 Evaporação

O caldo clarificado que sai do tratamento possui uma fração mássica de sólidos solúveis (denominada de brix) em torno de 13-15%. Este é um valor baixo para a produção açúcar ou etanol, sendo necessária a concentração desse caldo para valor

de 65^obrix para a produção de açúcar e aproximadamente 20^obrix para a produção de etanol (Dias, 2011).

Esta importante etapa ocorre em evaporadores e emprega-se vapor de escape (proveniente das turbinas de contrapressão) como fluido de aquecimento e evaporação. Além do caldo concentrado, esse processo também tem como produto um vapor de pressão mais baixa do que o vapor de escape chamado de vapor vegetal.

O vapor vegetal pode ser utilizado para evaporar uma parte do próprio caldo, isso ocorre em evaporadores de múltiplos efeitos. Na produção de açúcar, geralmente utilizam-se 5 efeitos, o vapor gerado no primeiro é utilizado como vapor de aquecimento no segundo efeito e assim por diante. Contudo para que haja a troca térmica é necessário que os equipamentos estejam em diferentes pressões, sendo usual a aplicação de vácuo no último efeito (Araujo, 2009). O vácuo além de possibilitar a troca térmica da evaporação permite que se trabalhe a temperaturas mais brandas, garantindo que o açúcar presente não se inverta ou degrade pelas reações de Maillard ou outras reações de degradação (Rein, 2013).

A utilização dos múltiplos efeitos reduz a demanda de vapor de escape do processo, pois para cada 1 kg de vapor utilizado aproximadamente N (número de efeitos) kg de vapor vegetal são produzidos (Araujo, 2009; Hugot, 1986) (permitindo que mais vapor possa ser processado nas turbinas de condensação). Ainda como uma forma de integrar energeticamente o processo, uma parte dos vapores vegetais produzidos são desviados (“sangrados”) para suprir as demandas energéticas do processo. Devido à pressão mais baixa e, conseqüentemente, a temperatura, utiliza-se até o vapor do terceiro efeito (V3) para esse propósito.

2.1.4 Cristalização e Centrifugação

O caldo evaporado na etapa anterior é conhecido como xarope. Este apresenta a concentração de sacarose próxima da saturação, o que demanda uma área de troca térmica na etapa de cristalização necessária apenas para uma pequena evaporação do xarope e pelo fenômeno de cristalização de fato. Na produção de açúcar emprega-

se evaporadores com tubos de maior diâmetro chamados de cozedores, que ajuda na circulação do meio muito viscoso.

A produção de açúcar pode ocorrer de maneira contínua ou em batelada, no entanto o esquema seguido em ambas abordagens é o mesmo. Este processo pode ser de duas massas ou três, sendo o primeiro amplamente empregado no Brasil.

O processo de duas massas inicia com a formação da massa B. Em um sistema contendo mel A, na concentração de saturação, adiciona-se uma suspensão de pequenos cristais de açúcar em etanol (Castro, 2019). Dessa forma a sacarose do meio começa a se depositar na superfície destes cristais de tal forma que eles aumentem de tamanho. A concentração do meio é uma variável muito importante, pois quando a concentração ultrapassa a zona lábil (região na qual a concentração é cerca de 1,2 vezes de saturação) novos cristais de sacarose são formados espontaneamente ao invés de ser incorporada aos adicionados no início, gerando uma irregularidade de tamanhos (Rein, 2013). Essa massa é armazenada e será utilizada como ponto de partida do cozimento B.

No cozimento B a sacarose presente no mel A, que é adicionado ao meio, deposita-se nos cristais da massa B à medida que a concentração, através da evaporação da mistura, fique na região lábil. Assim os cristais vão aumentando de tamanho até que seja possível centrifugá-los. Então a massa B, agora com cristais de açúcar de tamanho maiores, aguarda ser centrifugada em tanques pulmão chamados cristalizadores B. A massa passa por centrifugas contínuas na qual uma massa rica em cristais, o magma, é separado do meio pobre em sacarose e rico em açúcares não cristalizáveis (glicose e frutose) e outras impurezas, conhecido como mel final. Em uma destilaria anexa o mel final é enviado para a fermentação (Castro, 2019; Rein, 2013; Hugot, 1986).

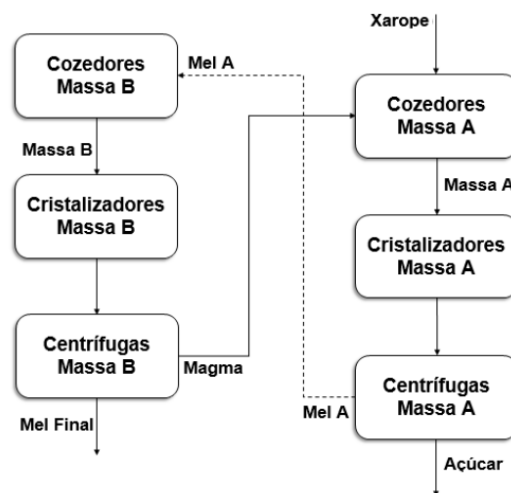
O magma é ponto de partida para a produção da massa A. Em cozedores de massa A se inicia carregando como uma parte de magma e, em seguida, adiciona-se o xarope (rico em sacarose), mantendo a evaporação pela adição de vapor vegetal na calandra. Esse processo ocorre até atingir o volume útil do cozedor. Se o processo ocorrer em batelada, a massa é dividida em outro cozedor e alimentação de xarope continua de forma a garantir o tamanho final do cristal de açúcar. Esse processo de

dividir a massa para atingir a especificação do tamanho de cristal também ocorre na massa B para processos em batelada (Castro, 2019; Rein, 2013; Hugot, 1986).

Com a massa A formada, ela também segue para cristalizadores de massa A (tanque pulmão) alimentando as centrifugas de açúcar que, diferentemente das anteriores, operam em batelada. Nesta etapa os cristais são completamente separados do meio e como forma de garantir a especificação do açúcar este é lavado com um jato de água condensada ainda na centrifugação, resultando um mel rico em sacarose (mel A) como subproduto desta etapa. Portanto, como forma de reaproveitamento, este mel volta para a etapa de cristalização na massa B (Castro, 2019; Rein, 2013; Hugot, 1986).

Os processos descritos anteriormente são esquematizados no diagrama de blocos apresentado na Figura 4.

Figura 4. Diagrama de blocos de etapa de cristalização e centrifugação.



Fonte: Adaptado de Castro *et al.*, 2019.

2.1.5 Fermentação

A etapa de fermentação inicia-se pela formação do mosto, solução de açúcares que alimenta a fermentação. Para unidades apenas produtoras de etanol o mosto é formado pelo caldo clarificado que é evaporado até que se atinja uma concentração

entre 18-25 brix, enquanto em unidades produtoras de açúcar o mosto é composto pela mistura do caldo clarificado com o mel final de forma a atingir os mesmos 18-25 brix (Amorim, Basso e Lopes, 2009). Às vezes é necessário a adição de água (tratada ou condensada) para atingir este objetivo (Amorim, Basso e Lopes, 2009).

O mosto vem de processos anteriores com a temperatura elevada sendo necessária uma etapa de resfriamento para que ele atinja a temperatura da fermentação, que é em torno de 31-34 °C.

Em seguida o mosto segue para dornas no qual é misturado com o fermento e então os açúcares presentes começam a ser metabolizados pelas leveduras transformando-os em etanol. A concentração de açúcares impacta diretamente na quantidade de etanol formado, o que acaba limitando a concentração de alimentação (mosto) em cerca de 180 g/L equivalente de glicose, uma vez que o etanol é um inibidor da fermentação em concentrações acima de 86 g/L de etanol (equivalente a aproximadamente 11 °GL) inviabilizam a continuação da fermentação (Maiorella *et al.*, 1983; Amorim *et al.*, 2011; Basso *et al.*, 2011).

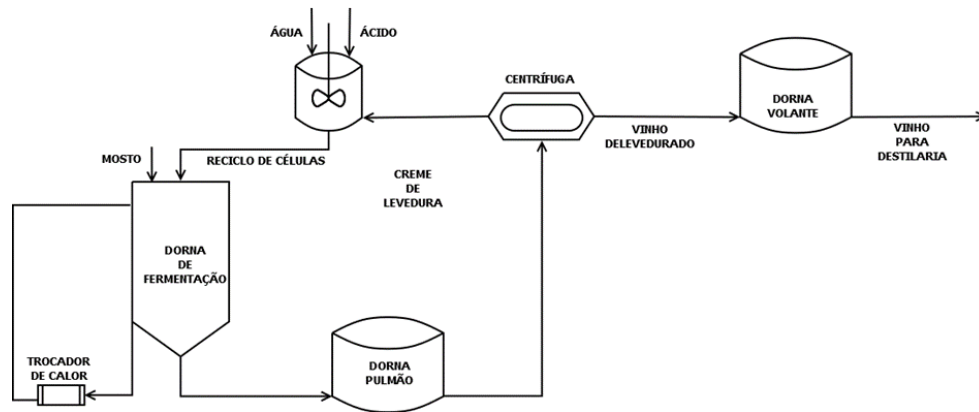
O fermentador pode operar de forma semicontínua (denominada de “batelada” na indústria) ou contínua, sendo a primeira utilizada em 83% das destilarias brasileiras (Godoy *et al.*, 2008). No processo semicontínuo, adiciona-se o fermento pré-tratado e, em seguida, alimenta-se o mosto. A etapa de alimentação leva de 4 a 6 h. Após esse período, a mistura de fermento e mosto segue para a fermentação em batelada por mais 4 a 6 h, até que todo o açúcar seja consumido (Pereira, Badino e Cruz, 2018). Na fermentação contínua, adiciona-se o fermento e o mosto e retira-se o meio fermentado constantemente.

A etapa de fermentação emprega o método Melle-Boinot, no qual as leveduras empregadas na fermentação do mosto são recicladas no próximo ciclo de fermentação do processo (Lopes *et al.*, 2016).

O vinho bruto composto pelo meio fermentado e as leveduras passam por centrifugas que separam o fermento do meio. A fase mais concentrada em leveduras é denominada de creme. Este segue para as cubas nas quais o fermento é diluído com água fria, tratado em meio ácido (pH em torno de 2,0 e 2,5) e aguarda pelo novo ciclo de fermentação (entre 1-2h) (Lopes *et al.*, 2016). O vinho de levedurado é

encaminhado para o tanque pulmão denominado de dorna volante. Um diagrama descritivo do processo é apresentado na Figura 5.

Figura 5. Diagrama esquemático da etapa de fermentação.



Fonte: Adaptado de GOMES, 2020.

O reciclo de células ocorre de forma exaustiva (cerca de dois ciclos de fermentação por dia, durante 200 dias de safra), as leveduras ficam expostas a condições “estressantes” como contaminação bacteriana, presença dos ácidos acético e láctico, altas concentrações de etanol, temperatura alta e presença de leveduras selvagens, afetando diretamente a produção (Lopes *et al.* 2016 e Vasconcelos, 2012).

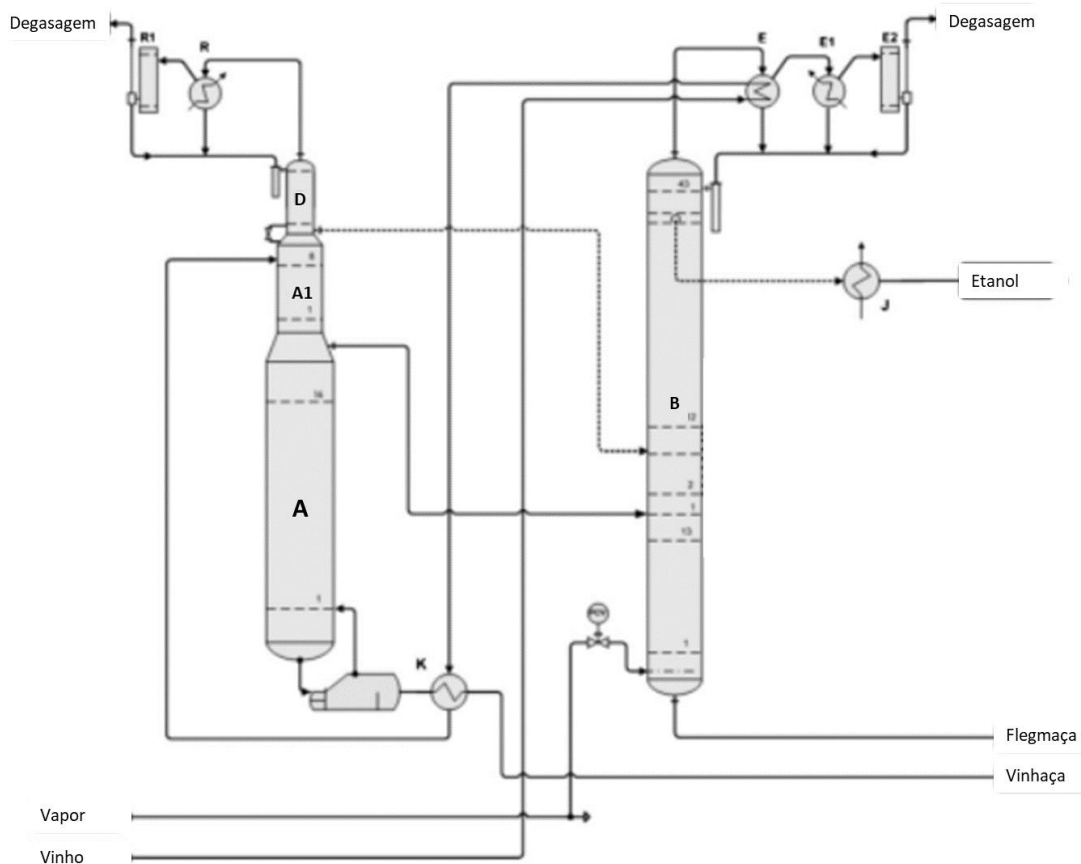
Outro produto de grande relevância formado durante fermentação é o dióxido de carbono (CO_2) e à medida que este deixa a dorna ele arrasta consigo uma fração do etanol e da água presentes no meio. Caso essa corrente não for recuperada afeta diretamente a eficiência de fermentação reduzindo-a. Dessa forma, processos bem regulados ocorrem em dornas fechadas e o CO_2 produzido passa por um absorvedor, operando com água em contra-corrente, para recuperar o etanol arrastado.

2.1.6 Destilação e Desidratação

O vinho delevedurado armazenado na dorna volante segue para colunas de destilação que separam o etanol do meio. Nesta etapa existem importantes

integrações energéticas que reduzem o consumo de energia. A Figura 6 apresenta um esquema representativo das colunas utilizadas na destilação do vinho.

Figura 6. Esquema representativo das colunas de destilação



Fonte: Adaptado de Batista *et al.* 2012.

O vinho é alimentado numa série de colunas associadas denominadas A-A1-D. No topo da coluna D sai o álcool de segunda, uma mistura de etanol e água com cerca de 90% de pureza. Nesta mistura saem as frações presentes no vinho que são mais voláteis que o etanol. É nessa corrente que ocorre a remoção dos gases incondensáveis (como o CO₂) que prejudicam a troca térmica. Esta parte da coluna possui menor diâmetro e trabalha com altas razões de refluxo. O fundo desta coluna produz a flegma líquida que alimenta a coluna B (Batista *et al.* 2012).

A coluna A1 é responsável por receber o vinho como líquido de topo e estratificá-lo. O líquido da base desta coluna serve como refluxo para a coluna A. A flegma é o vapor de topo da coluna A, rica em água e etanol, e serve como alimentação para a coluna B. Na base da coluna A sai a vinhaça, uma corrente composta basicamente por água e as impurezas solúveis e insolúveis presentes no vinho. Como medida de eficiência da estratificação, a vinhaça deve apresentar um teor alcoólico menor que 0,2% m/m (Batista *et al.* 2012).

A série de colunas A-A1-D é geralmente aquecida com vapor vegetal proveniente do primeiro efeito da evaporação (V1). O aquecimento da base da coluna A pode ocorrer de forma direta, por “borbotagem”, ou indireta, pelo uso de refervedores. Plantas antigas geralmente utilizam a “borbotagem” como aquecimento e, como resultado, produzem mais vinhaça.

A flegma na forma líquida e vapor alimentado na coluna B é retificada também utilizando o vapor denominado de V1 como fluido de aquecimento (direto ou indireto). No fundo dessa coluna sai a flegmaça que é constituída basicamente por água e um residual máximo de etanol de 0,2% m/m.

Como forma de integrar energeticamente o processo, o etanol condensado no topo da coluna B troca calor com vinho (nos condensadores E) e, posteriormente, o vinho troca calor com a vinhaça da base da coluna A (nos aquecedores K) (Batista *et al.* 2012).

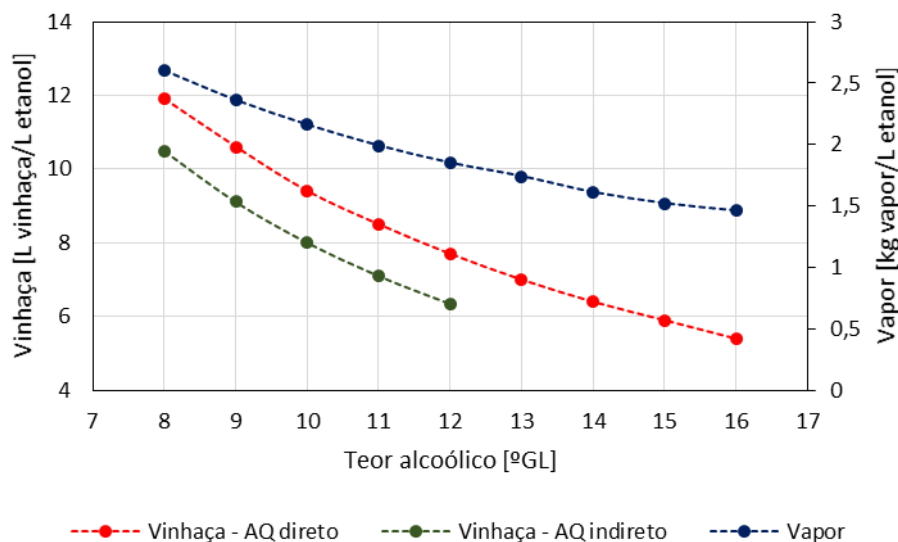
A quantidade de vapor utilizado e a quantidade de vinhaça produzida por litro de etanol está diretamente relacionada com a concentração de etanol presente no vinho bruto. Quanto mais concentrado o vinho, menor será essa relação (Lopes *et al.*, 2016; Ruiz, 2015). A

Figura 7 apresenta a relação entre essas variáveis.

O etanol produzido na destilação (topo da coluna B) apresenta em média uma composição de 93,5% m/m, atingindo as normas previstas pela ANP (Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, 2020b). Contudo, para ser adicionado à gasolina combustível é necessário que a concentração esteja acima de 99% m/m. Caso contrário, devido à presença significativa de água, irá formar uma

mistura ternária que apresenta duas fases líquidas distintas, inviabilizando sua aplicação como combustível (Gil, García e Rodríguez, 2014).

Figura 7. O consumo de vapor e a produção de vinhaça em função do teor alcoólico do vinho.



Fonte: Lopes *et al.*, 2016 e Ruiz, 2015.

O etanol e água formam uma mistura azeotrópica, o que limita a concentração do etanol na corrente de topo da coluna B. Para se atingir a especificação de etanol anidro, geralmente utilizado na mistura com a gasolina, necessita-se de processos auxiliares que modifiquem a mistura de tal forma que este ponto de azeotropia deixe de existir.

Tais processos comumente utilizados são a destilação azeotrópica, na qual um solvente é adicionado à mistura e há a formação de duas fases líquidas; as peneiras moleculares, cuja separação do etanol da água ocorre pelo tamanho das moléculas, ficando a água retida na peneira; e a destilação extrativa, na qual um solvente com mais afinidade com uma das duas espécies é utilizado para remoção do ponto de azeotropia (Bastidas, Gil e Rodríguez, 2010).

Operacionalmente, na destilação extrativa utiliza-se duas colunas e monoetilenoglicol (MEG) como solvente. A primeira coluna é denominada de coluna C sendo responsável por separar o etanol da água utilizando o MEG como solvente.

A segunda coluna (denominada de coluna R) é responsável por recuperar este solvente. Como o MEG é um solvente com ponto de ebulição muito alto necessita-se de condições de operação especiais nessas colunas. Ambas colunas são aquecidas utilizando vapor de pressão elevada (para garantir a troca térmica) e na coluna R utiliza-se vácuo para reduzir a temperatura do refeedor, permitindo utilizar o mesmo vapor de aquecimento da coluna C (Bastidas, Gil, Rodríguez, 2010).

2.2 FERMENTAÇÕES COM ALTO TEOR ALCOÓLICO

Como já mencionado nesta revisão, a fermentação alcoólica é limitada pela quantidade de etanol no meio. Com o objetivo de contornar esta dificuldade, diversos estudos na literatura propõem técnicas para aumentar o teor alcoólico ao final da fermentação, indo de propostas de melhoramentos genéticos e seleção de leveduras etanol-resistentes a diferentes técnicas de processo.

Dentre as técnicas de processo, a remoção do inibidor da fermentação à medida que este é formado tem apresentado resultados promissores quando comparados aos obtidos em fermentações convencionais. Alguns destes processos são a extração líquido-líquido, que consiste na remoção contínua do produto com o auxílio de um solvente (Minier e Goma, 1982; Schugerl, 2000; Lemos, 2017; Lemos, 2020), a extração a vácuo, que proporciona a remoção de etanol de um processo fermentativo acoplado a um tanque flash (Atala, 2004; Mariano *et al.* 2008), remoção do inibidor por membranas (Nakao *et al.*, 1987) e a remoção de etanol da fermentação por *stripping* (Taylor *et al.*, 1995; Sonogo *et al.*, 2014; Silva *et al.*, 2015; Sonogo *et al.*, 2016; Rodrigues *et al.*, 2017; Rodrigues *et al.*, 2018).

2.2.1 Fermentação extrativa por arraste de etanol (*stripping*)

O arraste do etanol do meio fermentativo utilizando gases tem se destacado na literatura com diversos trabalhos investigando e aprimorando a técnica. Em 1995, Taylor *et al.* propuseram uma fermentação contínua (em fermentador de 2 L) com a retirada de etanol do meio através de uma coluna de *stripping* com CO₂ e recuperação

desse etanol por condensação. O sistema operou por 150 dias sem contaminação e obteve 100% de conversão da glicose alimentada a 200 g/L e 90% da glicose alimentada a 600 g/L.

O aumento de escala afetou positivamente o processo proposto por Taylor *et al.*, em 1996. Ampliando a escala do experimento para um fermentador de 14 L, atingiu-se a conversão de 100% da glicose alimentada a 600 g/L e conseguiu-se arrastar aproximadamente 10 L etanol/dia, resultando em uma produtividade em etanol de 15,8 g/L/h.

A fermentação extrativa também pode ser aplicada em processos industriais gerando um aumento do processamento de mosto e, consecutivamente, no consumo de açúcares e da produtividade em etanol. A produção de etanol a partir de amido de milho em escala piloto foi realizada em um reator de 70 L acoplado a uma coluna de *stripping*, o etanol foi recuperado por condensação e o CO₂ reciclado para o processo. Permitindo que se processasse 40% m/v de sólidos (maior que os 32% habituais), atingindo uma conversão de 95% e um rendimento em etanol de 88% (Taylor *et al.* 2010). Almeida *et al.* (2021) não observaram diferença estatisticamente significativa nos coeficientes de arraste do *stripping* estimados em escala de bancada e escala piloto, e constataram que estes valores estavam em consonância com os apresentados por Sonego *et al.* (2014), evidenciando a capacidade de aumento de escala dos processos.

O tipo de gás utilizado no arraste não afeta a performance do processo. Taylor *et al.* (2010) concluíram que a troca de mais de 90% do CO₂ por ar ou nitrogênio não gerou mudanças significativas na performance da fermentação extrativa. Estudos mostraram também que a injeção de dióxido de carbono na fermentação extrativa não modificou o pH do meio quando comparado com a fermentação convencional (Sonego *et al.*, 2014).

Um passo importante para o entendimento e ampliação desse tipo de processo é o emprego da modelagem, pois permite avaliar novos cenários. Sonego *et al.* (2014) modelaram matematicamente a remoção de etanol do meio hidroalcolico, obtendo um sistema de equações diferenciais lineares de primeira ordem e ajustando parâmetros representativos do modelo. Na sequência, modelaram

a fermentação extrativa em batelada pelo modelo cinético híbrido de Andrews–Levenspiel, que descreveu bem o sistema.

A partir de otimizações utilizando modelos matemáticos, Sonogo *et al.* (2014) determinaram que o momento de início do *stripping* é um parâmetro importante em fermentações em batelada, resultando em um aumento de 25% de produtividade em etanol comparada à convencional. Isto ocorre quando o início da remoção de etanol aconteceu a partir de da terceira hora de processo ou por volta de 40 g/L de etanol.

Motivado por esses resultados, Sonogo *et al.* (2016) avaliaram a remoção de etanol por CO₂ em uma fermentação alcoólica em batelada alimentada, com o objetivo de reproduzir de forma mais próxima o processo industrial brasileiro, relatando resultados de produtividade 33% maiores quando comparados à fermentação em batelada alimentada convencional, além de concentração total de etanol de 14% (v/v). Avaliou-se também, através de otimização, o tempo de alimentação de mosto, sendo o período de 5 h mais apropriado para a redução da inibição por substrato. Um modelo matemático representativo do sistema foi proposto e os parâmetros desse modelo ajustados com base nos dados experimentais.

Os processos de fermentação contínuos, ainda que menos utilizados, representam uma parcela importante da produção brasileira de etanol. Rodrigues *et al.* (2017) modelaram a fermentação extrativa operada de forma contínua e realizaram simulações com base no modelo matemático ajustado, alcançando uma produtividade de 10,79 g/L/h e concentração total de etanol de 22,2% (v/v). Este valor foi muito maior que o valor encontrado em condições industriais.

Nesse cenário, observa-se que a fermentação extrativa tem um grande potencial econômico/industrial e, portanto, garantir a eficiência do processo de recuperação do etanol é um ponto primordial. Entretanto, processos baseados na recuperação por condensação do etanol requer temperaturas de operação muito baixas, por volta de 2-3°C, (Shihadeh *et al.*, 2013 e Ponce *et al.*, 2016) e por adsorção requerem etapas de regeneração das colunas, geralmente realizada com vapor, (Hashi, Tezel e Thibault, 2010) o que podem acarretar em aumento de custos de produção. Como alternativa, Rodrigues *et al.* (2018) propuseram a absorção do etanol extraído da fermentação por monoetilenoglicol (MEG), atingindo uma eficiência experimental de recuperação de 93,1% em uma série de dois absorvedores.

Cabe lembrar que um dos produtos da indústria sucroalcooleira é o etanol anidro, que pode ser produzido a partir do etanol hidratado por destilação extrativa ou azeotrópica ou adsorção em zeólitas (Bastidas, Gil, Rodríguez, 2010). A destilação extrativa utiliza uma mistura de etanol hidratado e monoetilenoglicol (MEG) para produzir etanol anidro (Bastidas, Gil, Rodríguez, 2010). Dessa forma, o etanol recuperado por MEG poderia ser utilizado na alimentação dessa coluna.

A redução da temperatura do meio também é uma consequência importante durante a operação de *stripping*. Silva *et al.* (2015) verificaram que o fator de redução de temperatura, em escala de bancada e piloto, é fortemente influenciado pela temperatura inicial do meio e positivamente influenciado pela vazão específica de CO₂. Concluiu-se também, que na escala piloto 78% da redução de temperatura é devida à vaporização do vinho (solução composta majoritariamente por água e etanol), ou seja, as condições entálpicas do gás de *stripping* pouco afetam processo.

Em concordância com estes resultados, Almeida *et al.* (2021) verificaram que aplicação da fermentação extrativa em escala piloto foi capaz de aumentar a produtividade em etanol e, concomitantemente, reduzir a necessidade de água de resfriamento em 62,7% quando utilizada uma vazão de específica de CO₂ de 1vvm. Essa redução no consumo de água foi atribuída a vaporização do etanol do meio aquoso pelo uso do *stripping*; à medida que a vazão de arraste aumenta, esse efeito acentua-se. Estes resultados mostram-se promissores quando a fermentação extrativa é vislumbrada, pois acarreta na redução da demanda por água de resfriamento durante a fermentação.

2.3 SIMULADOR DE PROCESSO

O emprego de simulações para análise tanto de processos já existentes quanto novos é um passo muito importante, pois permite analisar modificações em plantas sem a necessidade de realizá-las fisicamente, minimizando gastos e eliminando possíveis prejuízos. Além disso, as simulações permitem avaliar o processo em diferentes escalas a partir de informações obtidas em estudos realizados em escala de bancada (Longati *et al.*, 2018).

Na literatura são encontrados diversos exemplos de aplicação da simulação de processos com diferentes simuladores. Como exemplo, a modelagem e análise de biorrefinarias têm sido realizadas em *softwares* de simulação como o Aspen Plus (*Advanced System for Process ENgineering*), EMSO (*Environment for Modeling Simulation and Optimization*) e SuperPro Design (Dias *et al.*, 2012; Furlan *et al.*, 2012; Longati *et al.*, 2018; Dias *et al.*, 2010).

Dentre estes simuladores, o Aspen Plus é um *software* comercial desenvolvido originalmente pelo Instituto de Tecnologia de Massachusetts, comercializado pela Aspen Tech e amplamente difundido.

O Aspen Plus é capaz de simular e de modelar processos químicos através da especificação das correntes em termos de matéria e de energia e das operações unitárias envolvidas. O software apresenta blocos programados com operações unitárias que podem ser integradas em fluxogramas, dentre eles: colunas de destilação, bombas, reatores, trocadores de calor, separadores, divisores de correntes etc. Em conjunto com os blocos, existe uma base de dados com propriedades físicas de diversos componentes e modelos termodinâmicos implementados que também são utilizados para estimar essas propriedades. Ao implementar o processo no ambiente de simulação e escolher o modelo termodinâmico mais adequado, os algoritmos de convergência resolverão equações de balanço de massa e energia (Al-Malah, 2017).

O simulador Aspen Plus emprega como padrão na resolução do fluxograma abordagem sequencial modular, isto é, um processo é composto por diversos blocos que são resolvidos sequencialmente e individualmente, até que uma malha de convergência externa e global seja atingida (Schefflan, 2011). Contudo, o software também apresenta a possibilidade de empregar a abordagem orientada a equações na simulação do sistema, o que resulta na resolução simultânea de todas as equações do modelo.

Nesse contexto, observa-se que a fermentação extrativa, nos modos batelada alimentada ou contínuo, bem como a recuperação do etanol por MEG possuem potencial econômico para implementação na indústria sucroalcooleira brasileira, uma vez que além de melhorar a produtividade, têm como consequência a diminuição da quantidade de vapor utilizada na destilação, do volume de vinhaça produzido e da quantidade de água de resfriamento requerida. Porém, ainda não se sabe se é

possível aplicá-la em escala em industrial e obter tais ganhos e nem quais são os gargalos do processo. Dessa maneira, este trabalho buscou contribuir no entendimento da integração da fermentação extrativa aplicada a uma indústria sucroenergética, utilizando ferramentas de simulação de processos e tendo como métrica de avaliação variáveis econômicas como o valor presente líquido (VPL) e o tempo de retorno de investimento (*payback*).

3. OBJETIVOS

Este trabalho teve como objetivo avaliar, através de simulações, a viabilidade técnica e econômica, da implantação da fermentação extrativa com arraste do etanol por CO₂ e sua recuperação com MEG na indústria sucroenergética.

3.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- i. Implementar unidades produtoras de etanol, açúcar e energia a partir de cana-de-açúcar no ambiente de simulação do Aspen Plus;
- ii. Construir um modelo de fermentação extrativa com CO₂ em linguagem VBA no *software* Microsoft Office Excel;
- iii. Incrementar o processo de fermentação extrativa no processo convencional utilizando o modelo construído em Excel e o ambiente de simulação do Aspen Plus;
- iv. Dimensionar o absorvedor para recuperação do etanol arrastado utilizando MEG;
- v. Verificar a possibilidade de utilizar as colunas de destilação extrativa para recuperação de etanol e MEG;
- vi. Identificar cenários no qual o processo seja tecnicamente possível;
- vii. Verificar a viabilidade econômica destes cenários.

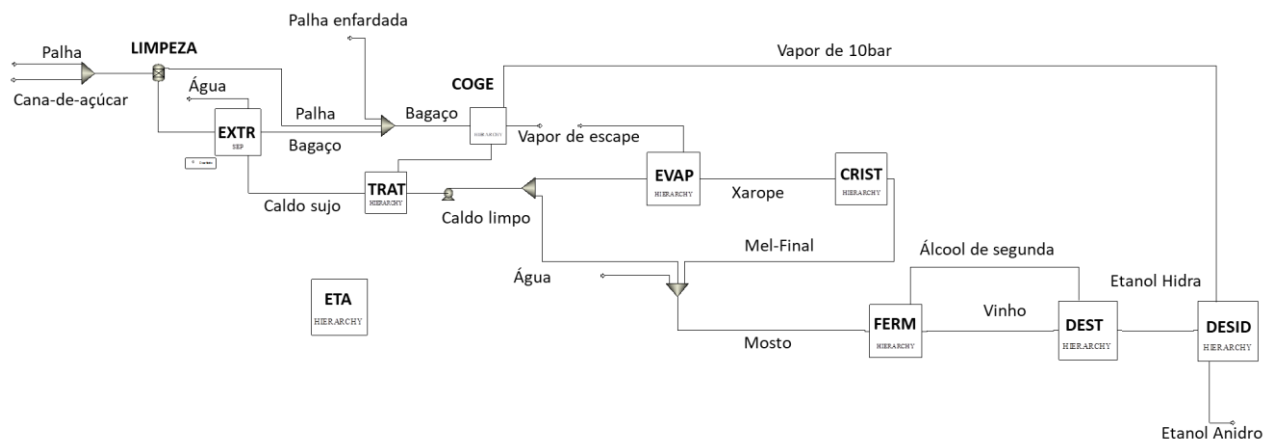
4. METODOLOGIA

Neste tópico serão descritas as etapas na construção da simulação do processo convencional de produção de etanol, açúcar e energia e as modificações na fermentação.

4.1 SIMULAÇÃO DE UMA UNIDADE SUCROENERGÉTICA (CASO BASE)

A simulação de uma unidade sucroenergética foi construída no Aspen Plus conforme apresentado na Figura 8. Para manter a organização do fluxograma utilizou-se blocos hierárquicos com cada um das subunidades: extração, cogeração, tratamento de caldo, evaporação, cristalização, fermentação, destilação, desidratação e tratamento de água.

Figura 8. Fluxograma geral do processo de produção de etanol, açúcar e energia elétrica a partir da cana-de-açúcar (indústria sucroenergética)



4.1.1 Componentes e modelo termodinâmico

Os componentes utilizados na simulação são descritos na Tabela 2. Utilizou-se o banco de dados do *software* para seleção das substâncias, com exceção da lignina

e levedura. Para essas substâncias utilizou-se pseudo-componentes com os dados de massa molar, calor e volume específico do sólido e entalpia de formação disponibilizados por Wooley e Putsche (1996).

Tabela 2. Componentes utilizados na simulação.

Componente	Tipo	Nome do Componente	Alias
H2O	Convencional	Água	H2O
SACAROSE	Convencional	Sacarose	C12H22O11
GLICOSE	Convencional	Glicose	C6H12O6
FRUTOSE	Convencional	Frutose	C6H12O6-N1
ETANOL	Convencional	Etanol	C2H6O-2
CO2	Convencional	Dióxido de Carbono	CO2
O2	Convencional	Oxigênio	O2
N2	Convencional	Nitrogênio	N2
NH3	Convencional	Amônia	H3N
ACET-AC	Convencional	Ácido Acético	C2H4O2-1
GLICEROL	Convencional	Glicerol	C3H8O3
MEG	Convencional	Etileno glicol	C2H6O2
SULFU-AC	Convencional	Ácido Sulfúrico	H2SO4
PHOSP-AC	Convencional	Ácido fosfórico	H3PO4
CELULOSE	Sólido	Celulose	CELLULOSE
LIGNINA	Sólido		C10H11,6O3,9
HEMICELU	Sólido	Ácido Glutárico	C5H8O4
CINZAS	Sólido	Óxido de potássio	K2O
SAIS	Convencional	Cloreto de potássio	KCL
ORG-ACID	Convencional	Ácido transaconítico	C6H6O6
SOLO	Sólido	Dióxido de silício	SiO2
LEVEDURA	Sólido		CHXOXNX
CAO	Sólido	Óxido de Cálcio	CAO
CA(OH)2	Convencional	Hidróxido de cálcio	CA(OH)2
CA3(PO4)2	Sólido	Fosfato de cálcio	CA3(PO4)2
ACUCAR	Sólido	Sacarose	C12H22O11
H2	Convencional	Hidrogênio	H2
ALDEIDO	Convencional	Acetaldeído	C2H4O-1

O modelo termodinâmico escolhido para as simulações foi o NRTL (*Non-random two-liquid model*) para cálculo da fase líquida e gás ideal para a fase vapor, seguindo a abordagem de trabalhos reportados na literatura (Dias, 2011; Batista *et al.* 2012).

4.1.2 Limpeza e extração

A base de cálculo utilizada é equivalente a uma planta brasileira de produção de etanol com capacidade média de 4.000.000 TC/safra. Considerou-se uma safra de 200 dias com 100% do tempo em operação. Adicionalmente, é alimentada também no processo uma porcentagem de 4,35% m/m de palha em relação a cana-de-açúcar, representando as impurezas vegetais. A água de embebição entra a 60°C e 1 bar e é equivalente a 27 kg/TC (ANA, 2009). A composição da cana-de-açúcar é apresentada na Tabela 1 e a composição da palha na Tabela 3.

Tabela 3. Composição média da palha de cana-de-açúcar.

Componente	Composição mássica (%)
Celulose	46,05
Hemicelulose	27,2
Lignina	24,67
Cinzas	2,08

Fonte: Bonomi *et al.* (2012).

A etapa de limpeza foi modelada como um bloco SEP considerando uma remoção de 70% da impureza vegetal (palha) que entra, enquanto extração também foi modelada por um bloco SEP na qual a corrente de bagaço apresenta 50% de umidade (fração de divisão da água determinada por *design spec*), 4% das frações solúveis (sacarose, glicose, sais) e 98% das frações sólidas (Palacios-Bereche *et al.*, 2013).

4.1.3 Cogeração

O sistema de cogeração foi construído conforme o apresentado no fluxograma da Figura 9. O sistema de geração de energia é constituído por um reator de combustão. As equações das reações que ocorrem neste reator são as de 1 a 5. Os equipamentos e parâmetros utilizados no módulo de cogeração são descritos no

Quadro 1. Em todos equipamentos que utilizam apenas água, optou-se o pelo modelo termodinâmico STEAMNBS (Haar, Gallagher e Kell, 1984), definindo-o localmente.

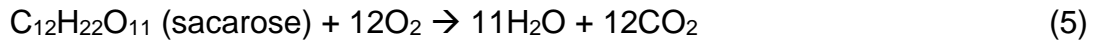
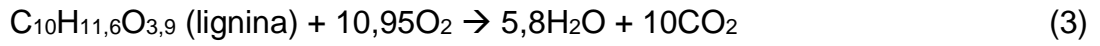
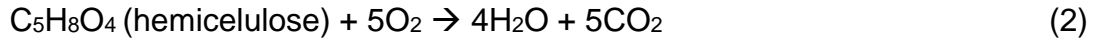
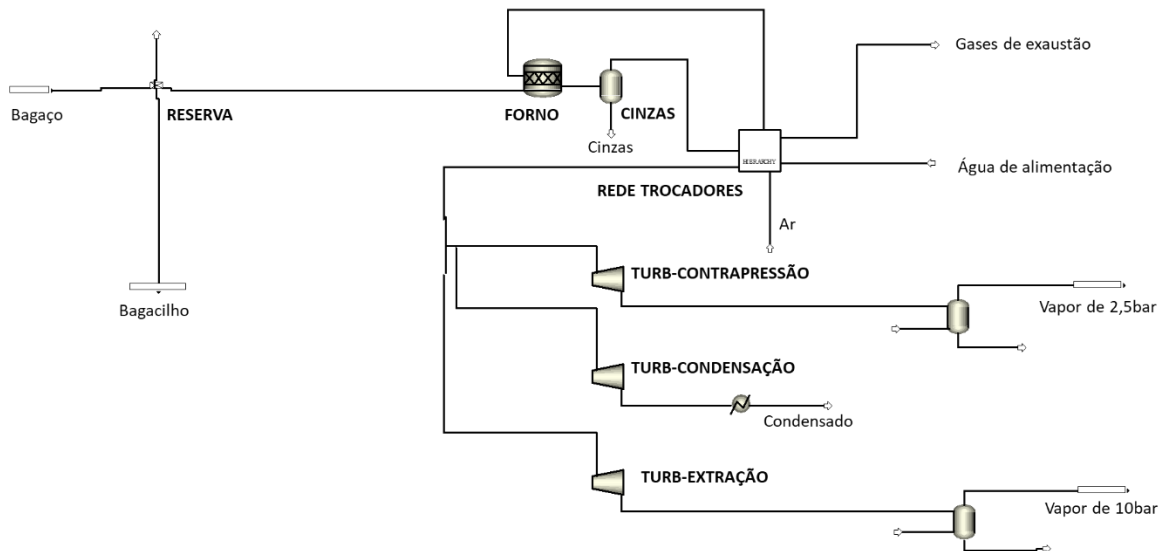


Figura 9. Fluxograma implementado no software Aspen Plus da etapa de cogeração.



Quadro 1. Equipamentos, módulos e parâmetros da etapa de cogeração implementados no simulador de processos Aspen Plus.

Equipamento	Módulo do Aspen	Parâmetros	Referência para parâmetros
Reserva	FSPLIT	5% do bagaço para a reserva e 6kg/ton de cana para o tratamento de caldo	Castro e Andrade (2007)
Forno	RSTOIC	Reator sem perda de carga e com perda de 13% da energia gerada no bloco (-79,797MW). Reações de 1 a 5 com 100% de conversão. Ar em excesso de 20%.	Dias (2011) Rein (2013)
Cinzas	FLASH2	Isobárico e adiabático.	-
Rede de trocadores	HEATER	Evaporação da água com os gases de saída. Aquecimento (na região intermediária) do ar de alimentação em 270°C. Super aquecimento do vapor a 485°C (com gases direto da fornalha). Exaustão dos gases a 170°C. Alimentação de água fria a 67 bar. Ajuste das temperaturas e da vazão de alimentação por <i>design spec</i> .	Palacios-Bereche <i>et al.</i> , 2013 Bonomi <i>et al.</i> (2012)
Div-Vap	FSPLIT	Vazão de vapor de escape (2,5 bar) e 10 bar requerido pelo processo.	-
Turbinas	COMPR	Pressão de escape de 2,5 bar na turbina de contrapressão, 10 bar na de extração e 0,1 bar na de condensação. Eficiência isentrópica de 80% e mecânica de 98,2%.	Pina <i>et al.</i> (2017)
Dessuper	FLASH2	Isobárico e adiabático. Adição de água (por <i>design spec</i>) para que o vapor de escape esteja saturado.	-

4.1.4 Tratamento de caldo

A Figura 10 mostra o fluxograma do tratamento de caldo. Os parâmetros e modelos utilizados na etapa de tratamento de caldo são descritos no Quadro 2. As reações que ocorrem nesta etapa são as representadas pelas equações 6 e 7.

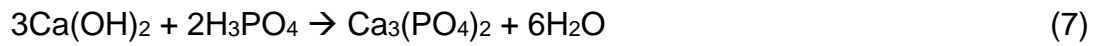
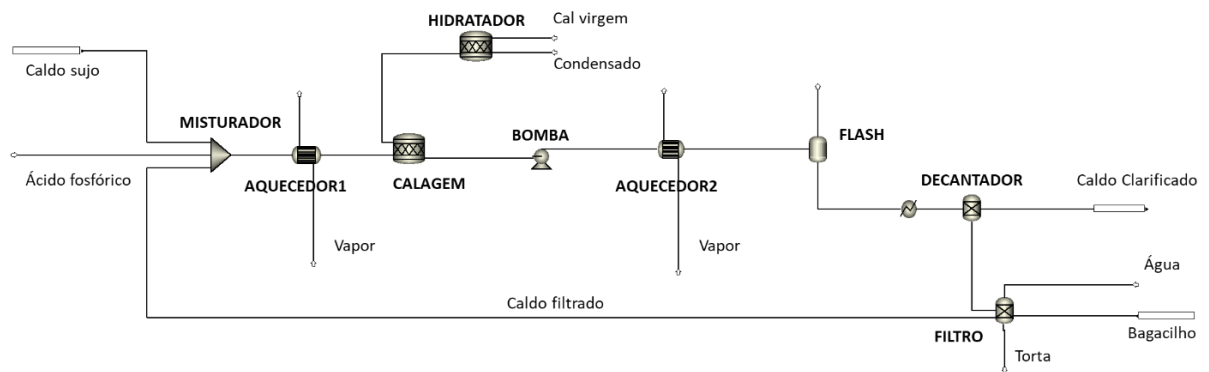


Figura 10. Fluxograma implementado no software Aspen Plus da etapa de tratamento de caldo



Quadro 2. Equipamentos, módulos e parâmetros do tratamento de caldo implementados no simulador de processos Aspen Plus.

Equipamento	Módulo do Aspen	Parâmetros	Referência para parâmetros
Misturador	MIXER	Quantidade ácido fosfórico adicionando suficiente para reagir como todo Ca(OH)_2 .	-
Aquecedor1	HEATX	Trocador sem perda de carga e fração de vapor 0 na saída do fluido quente. Ajuste da vazão de vapor (1,7 bar) para que a saída de caldo estivesse a 70°C.	Bonomi <i>et al.</i> (2012)
Hidratador	RSTOIC	Reator adiabático e sem perda de carga. Conversão de 100% da reação da equação 6. Vazão de condensado ajustada para concentração final de 4,7% em massa de hidróxido. Quantidade CaO de 0,5 kg/TC.	Palacios-Bereche <i>et al.</i> (2013)
Calagem	RSTOIC	Reator adiabático e sem perda de carga. Conversão de 100% da reação da equação 7.	-
Bomba	PUMP	Isentrópica e com pressão de descarga de 2,5 bar.	-
Aquecedor2	HEATX	Trocador sem perda de carga e fração de vapor 0 na saída do fluido quente. Ajuste da vazão de vapor (1,7 bar) para que a saída de caldo estivesse a 105°C.	Palacios-Bereche <i>et al.</i> (2013)
Flash	FLASH2	Flash sem perda de carga e adiabático.	-
Perda de energia do decantador	HEATER	Temperatura de saída do fluido a 97°C.	Ensinas (2008)
Decantador	SEP	Remoção de 100% das frações sólidas e 9% de sólido no lodo.	Bonomi <i>et al.</i> (2012)
Filtro	SEP	Remoção de 93,94% das frações sólidas e perda de 1,8% dos açúcares. Umidade da torta ajustada para formação de 30kg torta/TC. Remoção de todo ácido orgânico na torta. Adição de 30 kg/TC de água a 60°C. Adição de 6 kg de bagaço/TC.	Castro e Andrade (2007)

4.1.5 Evaporação

Na etapa de evaporação construiu-se um evaporador base como uma associação de equipamentos dentro de um bloco hierárquico (Figura 11) e utilizou-se este bloco para construir a evaporação (Figura 12). A vazão de vapor adicionada na evaporação ocorreu de tal forma que o vinho bruto possuísse concentração de etanol de 11% v/v na destilaria autônoma e que o caldo desviado para o açúcar possuísse 60°brix na saída da evaporação.

Figura 11. Esquema de construção de um evaporador no software Aspen Plus.

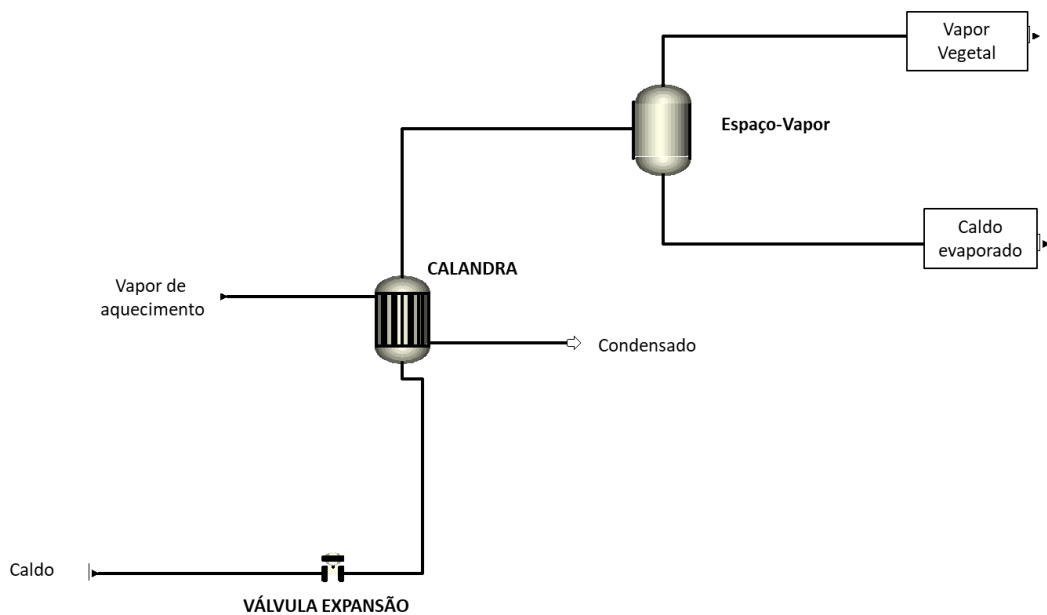
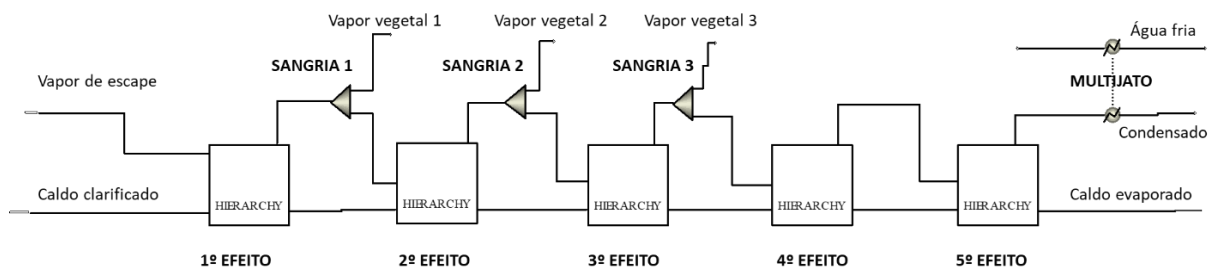


Figura 12. Fluxograma implementado do software Aspen Plus da etapa de evaporação em múltiplo efeitos.



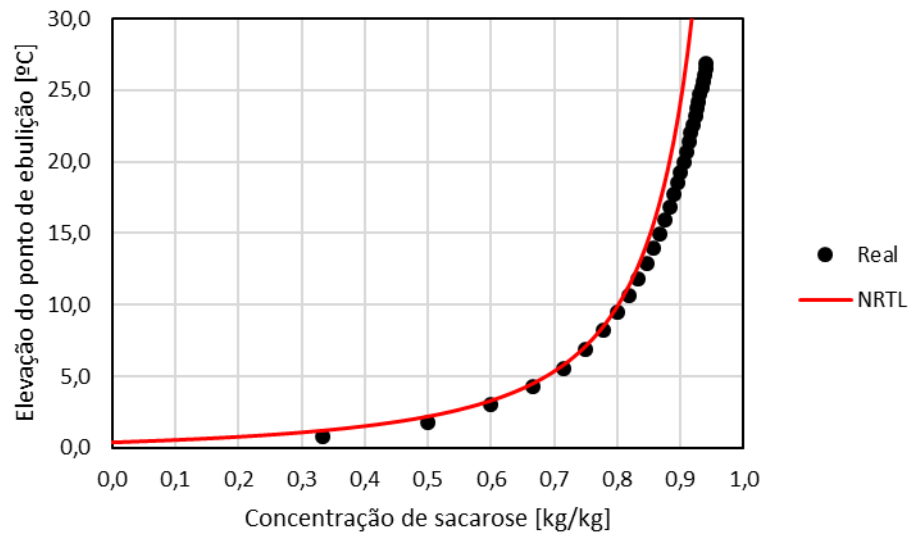
Quadro 3. Equipamentos, módulos e parâmetros da evaporação implementados no simulador de processos Aspen Plus.

Equipamento	Módulo do Aspen	Parâmetros	Referência para parâmetros
Evaporador	VALVE	Pressão do espaço vapor (evaporação).	-
Evaporador	HEATX	Sem perda de carga e fração de vapor na corrente de saída do fluido quente igual ao 0.	-
Evaporador	FLASH2	Sem perda de carga e adiabático.	-
1ºEfeito	HIERARCHY	Pressão espaço vapor de 1,70 bar.	Comunicação pessoal
2ºEfeito	HIERARCHY	Pressão espaço vapor de 1,30 bar.	Comunicação pessoal
3ºEfeito	HIERARCHY	Pressão espaço vapor de 0,90 bar.	Comunicação pessoal
4ºEfeito	HIERARCHY	Pressão espaço vapor de 0,50 bar.	Comunicação pessoal
5ºEfeito	HIERARCHY	Pressão espaço vapor de 0,25 bar.	Comunicação pessoal
Sangria 1	FSPLIT	Vazão de vapor de 1,70 bar demandado pelo processo.	-
Sangria 2	FSPLIT	Vazão de vapor de 1,30 bar demandado pelo processo.	-
Sangria 3	FSPLIT	Vazão de vapor de 0,90 bar demandado pelo processo.	-
Multijato	HEATER	Fração de vapor 0 e sem perda de carga.	-
Multijato	HEATER	Sem perda de carga e carga térmica da condensação. Ajuste da vazão de água para que a temperatura de saída fosse 45°C.	-

4.1.6 Cristalização

O modelo termodinâmico utilizado nessa etapa continuou sendo o NRTL, com os parâmetros do banco de dados do Aspen Plus, pois conforme apresentado na Figura 13 o modelo prevê bem a elevação do ponto de ebulição na região de trabalho (entre 81 e 87ºbrix). Considerou-se que os sais presentes (cloreto de potássio) formam uma solução ideal.

Figura 13. Elevação do ponto de ebulição da solução



Na etapa de cristalização foi necessário realizar alguns ajustes nos parâmetros termodinâmicos para que as simulações representassem bem a realidade. Como sugestão da AspenTech, corrigiu-se a entalpia de formação do sólido do açúcar, através de um *design spec*, de tal forma que a entalpia de cristalização da substância fosse de 7,8 kcal/mol a 57°C conforme descrito por Honig (1969). O novo valor da entalpia formação do sólido do açúcar foi de -488.877 cal/mol.

A curva de solubilidade utilizada nessa etapa foi obtida de Mathlouthi e Reiser (1995). Os dados utilizados são apresentados na Tabela 4.

Tabela 4. Dados de solubilidade do açúcar em soluções com diferentes purezas.

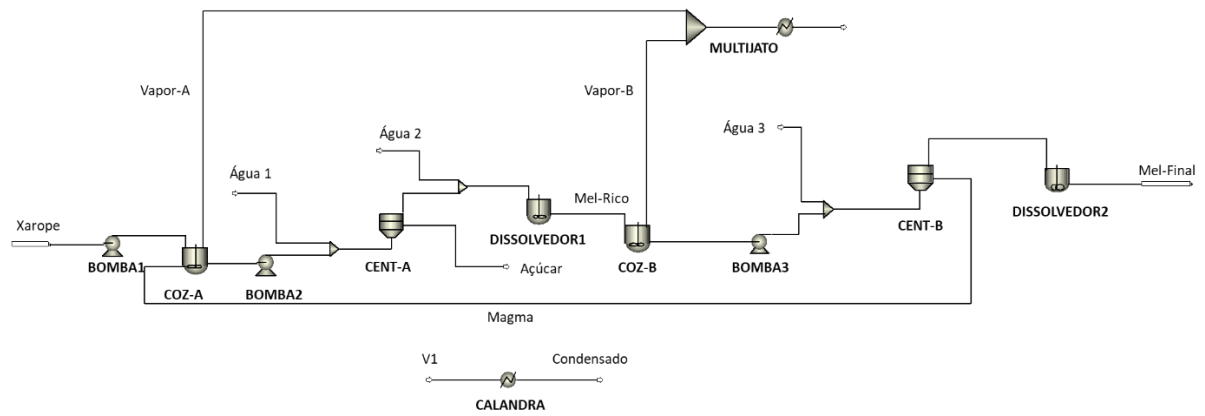
Temperatura [°C]	35	40	45	50	55	60	65	70	75	80	85	90
Pureza	Solubilidade [kg açúcar/kg água]											
85%	2,17	2,28	2,38	2,51	2,65	2,80	2,98	3,18	3,38	3,62	3,87	4,15
75%	2,23	2,32	2,46	2,60	2,75	2,94	3,14	3,37	3,64	3,94	4,28	4,65

Fonte: adaptado de Mathlouthi e Reiser (1995).

O fluxograma da cristalização foi construído conforme apresentado na Figura 14 e os parâmetros e modelos utilizados na etapa de cristalização são descritos no Quadro 4.

Tendo em consideração que o consumo de vapor nas etapas de secagem é desprezível (informação obtida a partir de dados de plantas industriais), omitiu-se essa etapa no fluxograma da cristalização.

Figura 14. Fluxograma da etapa de cristalização implementado no software Aspen Plus.

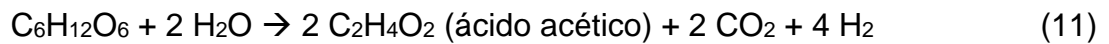
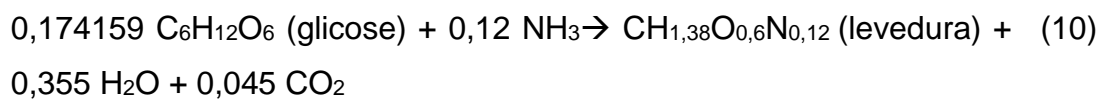
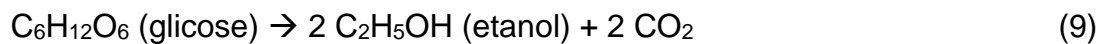
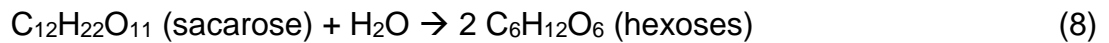


Quadro 4. Equipamentos, módulos e parâmetros da cristalização implementados no simulador de processos Aspen Plus.

Equipamento	Módulo do Aspen	Parâmetros	Referência para parâmetros
Bomba1	PUMP	Pressão de descarga 1 bar.	-
Bomba2	PUMP	Pressão de descarga 1 bar.	-
Bomba3	PUMP	Pressão de descarga 1 bar.	-
Coz-A	CRYSTALLIZER	Pressão de operação 0,16 bar e vazão de vapor retirada ajustada por <i>design spec</i> para que a massa cozida possuísse 50% de sólidos. Curva de solubilidade da Tabela 4 para 85% de pureza.	Castro (2019)
Coz-B	CRYSTALLIZER	Pressão de operação 0,16bar e vazão de vapor retirada ajustada por <i>design spec</i> para que a massa cozida possuísse 40% de sólidos. Curva de solubilidade da Tabela 4 para 75% de pureza.	Castro (2019)
Cent-A	CFUGE	Fração de sólidos na corrente sólida de 0,908 e fração de líquido na corrente líquida de 0,95.	Castro (2019)
Cent-B	CFUGE	Fração de sólidos na corrente sólida de 0,823 e fração de líquido na corrente líquida de 0,90.	Castro (2019)
Dissolver 1e 2	CRYSTALLIZER	Sem perda de carga e adiabático. Curva de solubilidade da Tabela 4.	-
Água 1	STREAM	Vazão de água ajustada por <i>design spec</i> para que o mel-A tenha 80°brix.	Castro (2019)
Água 2	STREAM	Vazão de água ajustada por <i>design spec</i> para que o mel-rico tenha 75°brix.	Castro (2019)
Água 3	STREAM	Vazão de água ajustada por <i>design spec</i> para que o mel-final tenha 80°brix.	Castro (2019)
Multijato	MIXER	Junta as correntes de vapor dos cristalizadores.	-
Multijato	HEATER	Sem perda de carga e temperatura de saída a 45°C.	-
Calandra	HEATER	Sem perda de carga e com as cargas térmicas dos cristalizadores. Ajuste da vazão de vapor por <i>design spec</i> para que a saída possuísse fração de vapor 0.	-

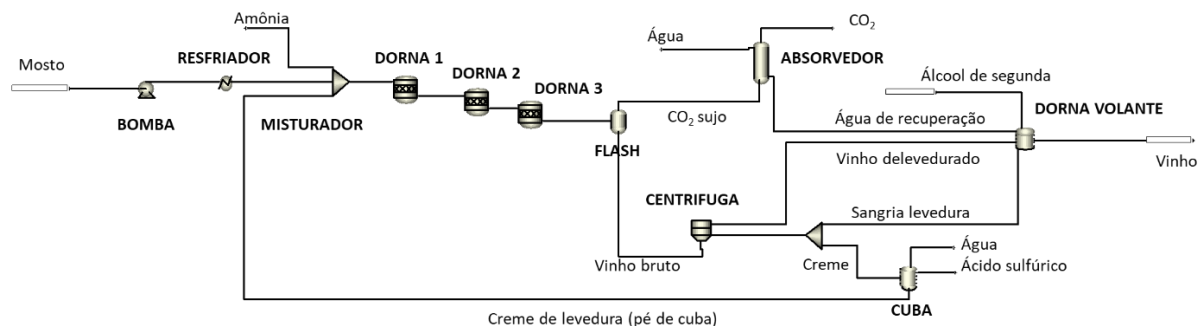
4.1.7 Fermentação

O processo de fermentação foi construído conforme apresentado na Figura 15 e modelos e parâmetros utilizados são descritos no Quadro 5. Nesta esta etapa do processo ocorrem as reações descritas pelas equações de 8 a 12.



Todas as reações poderiam ser representadas em um único equipamento no fluxograma do Aspen Plus, porém optou-se por dividi-las em 3 equipamentos. No primeiro implementou-se a reação de inversão da sacarose, no segundo as reações metabólicas (crescimento e formação de etanol), e no terceiro as reações de formação dos subprodutos (da própria levedura ou contaminações do meio). Essa divisão permitiu separar as informações e facilitou a integração com o Excel.

Figura 15. Fluxograma implementado no software Aspen Plus da etapa fermentação.



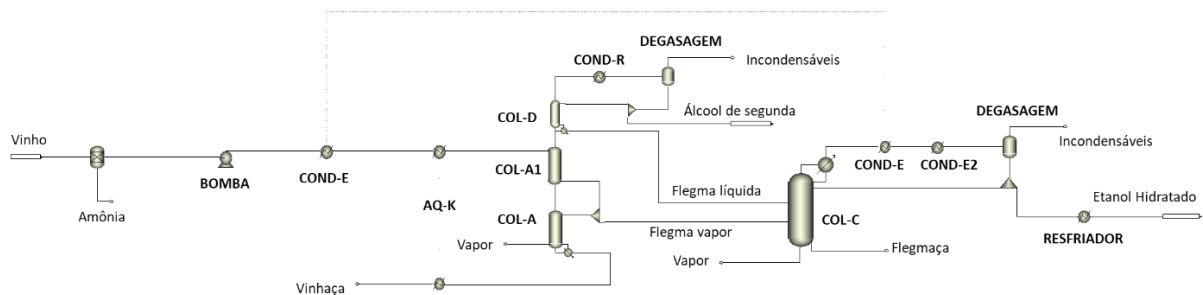
Quadro 5. Equipamentos, módulos e parâmetros empregados na etapa de fermentação implementados no simulador de processos Aspen Plus

Equipamento	Módulo do Aspen	Parâmetros	Referência para parâmetros
Bomba	PUMP	Pressão de descarga de 1bar.	-
Misturador	MIXER	Adição de amônio estequiométrica para a reação 10.	-
Dorna 1	RSTOIC	Reator isotérmico (34°C), sem perda de carga e 100% de conversão de sacarose na reação 8.	-
Dorna 2	RSTOIC	Reator isotérmico (34°C), sem perda de carga e 90,34% de conversão de glicose na reação 9 e 4,6% na reação 10.	Rodrigues <i>et al.</i> (2017) Veloso (2019)
Dorna 3	RSTOIC	Reator isotérmico (a 34°C), sem perda de carga e 33,3% de conversão de glicose na reação 11 e 99,9% na reação 12. As reações ocorrem em série.	-
Flash	FLASH2	Adiabático e sem perda de carga.	-
Absorvedor	RADFRAC	Coluna de 6 estágios sem condensador e nem refeedor. Adição de 1,5 mol de água/ mol de gás.	Dias (2011)
Centrifuga	CFUGE	Recuperação de 99% da fração sólida e 30% líquidos na corrente final.	Longati <i>et al.</i> (2018)
Sangria	FSPLIT	<i>Design spec</i> para definir o fracionamento da corrente de creme de maneira a manter 10% (m/m) de levedura no vinho bruto.	Longati <i>et al.</i> (2018)
Cuba	MIXER	Adição água de tal forma que o pé de cuba tenha 30% m/m de levedura. Adição de 0,00057% m/m de ácido sulfúrico 98% m/m.	Longati <i>et al.</i> (2018)
Dorna Volante	MIXER	Une todas as correntes contendo etanol para ser destilado.	-

4.1.8 Destilação

O fluxograma do processo de destilação foi construído como o apresentado na Figura 16 e os parâmetros estão descritos no Quadro 6. Neste processo existem duas importantes integrações energéticas que são representadas por linhas tracejadas indicando que os dois blocos representam um único trocador de calor. Este artifício de separar o lado quente e frio foi utilizado como forma de facilitar a convergência. Esta etapa do processo foi construída com base no trabalho de Batista *et al.* (2012).

Figura 16. Fluxograma implementado no software Aspen Plus da etapa de destilação.



Nessa etapa removeu-se o excedente de amônia, que foi adicionada como um artifício para representar o nitrogênio presente no caldo da cana-de-açúcar e possibilitar a representação da equação 10 que descreve a formação de células, através de um bloco sep (Ajuste).

No topo da coluna D, no bloco Degasagem, remove-se parte do CO₂ que ficou dissolvido no vinho.

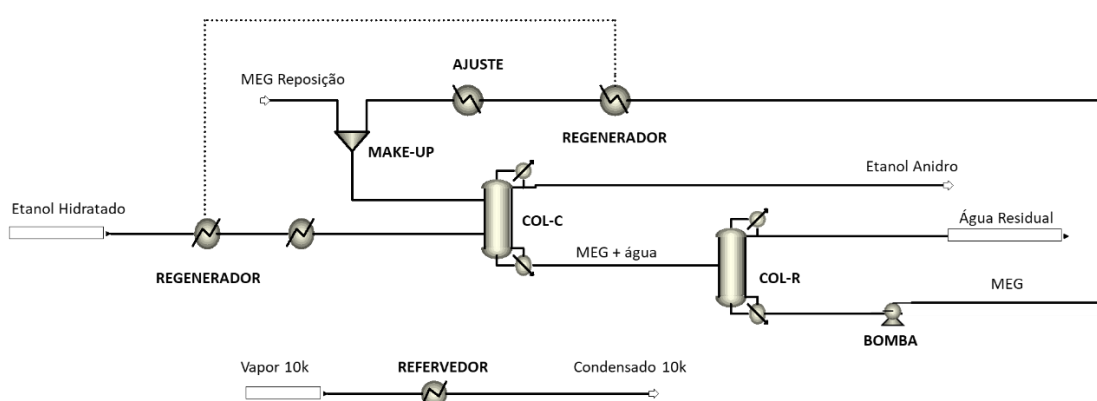
Quadro 6. Equipamentos, módulos e parâmetros da destilação implementados no simulador de processos Aspen Plus.

Equipamento	Módulo do Aspen	Parâmetros
Ajuste	SEP	Remove toda amônia não reagida (no processo real a fonte de nitrogênio é próprio caldo, logo não precisa ser removido).
Bomba	PUMP	Pressão de descarga de 2,5 bar.
Cond-E	HEATER	Aquece o vinho até 75°C e não tem perda de carga.
Cond-E	HEATER	Remove do vapor de etanol a calor necessário para aquecimento do vinho e não tem perda de carga.
Cond-E2	HEATER	Condensa o remanescente de etanol vapor e resfria até 45°C e não tem perda de carga.
AQ-K	HEATER	Resfria a vinhaça até 90°C e não possui perda de carga.
AQ-K	HEATER	Adiciona ao vinho pré-aquecido a carga térmica de resfriamento da vinhaça e não possui perda de carga.
Resfriador	HEATER	Resfria o etanol até 35°C e não tem perda de carga.
Col-A	RADFRAC	Apresenta 18 estágios sem condensador e nem refeedor. Eficiência de vaporização de 0,65. Alimentação de vapor na base (18) e no topo (1) o líquido proveniente da base da Col-A1. Ajuste da vazão de vapor que entra por <i>design spec</i> interno da coluna com objetivo que a fração de etanol no fundo seja de 0,002 (m/m).
Flegma Col-A	FSPLIT	Recebe a vazão de vapor do topo da coluna A e a divide entre as colunas A1 e B. Fração de divisão para a Col-B igual a 0,448.
Col-A1	RADFRAC	Apresenta 4 estágios sem condensador e nem refeedor. Eficiência de vaporização de 0,65. Alimentação de flegma vapor (proveniente do <i>splitter</i> da Col-A) na base (4) e no topo (1) o vinho quente.
Col-D	RADFRAC	Apresenta 6 estágios sem condensador e nem refeedor. Eficiência de vaporização de 0,65. Alimentação na base (6) com o vapor de topo da Col-A1 e no topo (1) o refluxo proveniente do <i>splitter</i> D-Div.
Cond-R	HEATER	Condensa e resfria o topo da coluna D até 45°C e não apresenta perda de carga.
Degasagem	FLASH2	Flash adiabático e sem perda e carga.
D-Div	FSPLIT	Recebe a corrente de líquido da degasagem e retorna 99,5% para coluna D como refluxo.
Col-B	RADFRAC	Apresenta 55 estágios sem condensador e nem refeedor. Eficiência de vaporização de 0,55. Alimentação de vapor na base (55), no topo (1) o refluxo proveniente do <i>splitter</i> B, no estágio 49 a flegma vapor e no 44 a flegma líquida. Ajuste da vazão de vapor que entra por <i>design spec</i> interno da coluna com objetivo que a fração de etanol no fundo seja de 0,002 (m/m).
Degasagem 2	FLASH2	Recebe a corrente proveniente do Cond-E2 em um Flash adiabático e sem perda e carga.
B-Div	FSPLIT	Recebe a corrente de líquido da degasagem 2 e retorna 80% para coluna D como refluxo (razão de refluxo de 4).

4.1.9 Desidratação

A etapa de desidratação do etanol foi modelada conforme o fluxograma da Figura 17 e os parâmetros e equipamentos do Quadro 7. A construção desta parte da simulação é baseada no trabalho de Bastidas, Gil e Rodríguez (2010).

Figura 17. Fluxograma implementado no software Aspen Plus da etapa de desidratação.



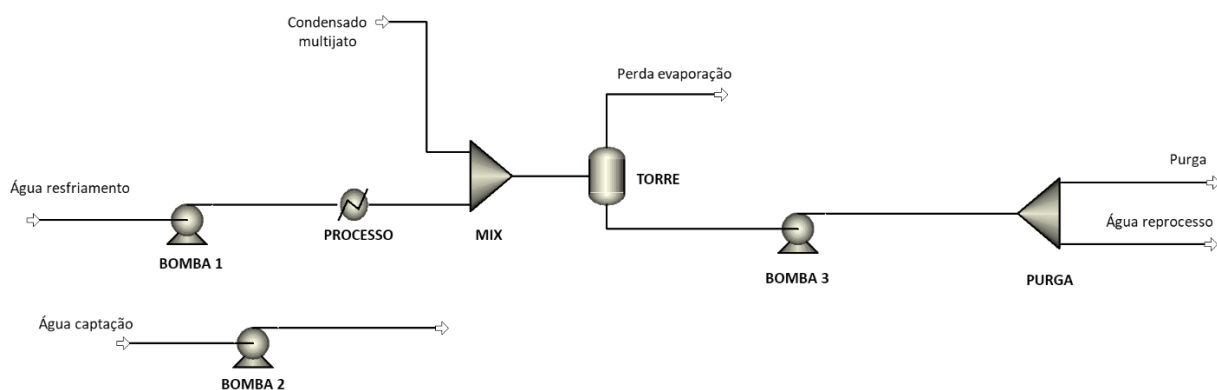
Quadro 7. Equipamentos, módulos e parâmetros da desidratação implementado no simulador de processos Aspen Plus.

Equipamento	Módulo do Aspen	Parâmetros
Regenerador	HEATER	Fração de vapor igual a 0 e sem perda de carga.
Regenerador	HEATER	Carga termina da saturação do etanol e sem perda de carga.
Ajuste	HEATER	Temperatura de 80°C e sem perda de carga.
Col-C	RADFRAC	Coluna com 21 estágios, razão molar de refluxo de 0,5, razão mássica entre destilado e alimentação de 0,43, pressão de 1 bar, alimentação do etanol hidratado no 14º estágio e o MEG no 3º.
Col-R	RADFRAC	Coluna com 12 estágios, razão molar de refluxo de 1, razão molar entre destilado e alimentação de 0,152, pressão de 0,26 bar e alimentação do fundo da Col-C no 6º.
Bomba	PUMP	Pressão de descarga de 1 bar.
MAKE-UP	MIXER	Une corrente de MEG recuperado com a de MEG de reposição. O cálculo da corrente de reposição é realizado em um <i>calculator</i> de tal forma que a razão molar entre a vazões totais de MEG e etanol alimentadas na Col-C seja de 0,8.
Refervedor	HEATER	Recebe as demandas de energia dos refervedores das colunas C e R e não apresenta perda de carga. Ajuste da vazão de vapor de 10 bar de tal forma que na saída do trocador tenha apenas líquido saturado (fração de vapor 0).

4.1.10 ETA – Captação e resfriamento de água

A etapa de captação e resfriamento de água foi modelada conforme o fluxograma da Figura 18 e os parâmetros e equipamentos do Quadro 8.

Figura 18. Sistema de resfriamento e captação de água.



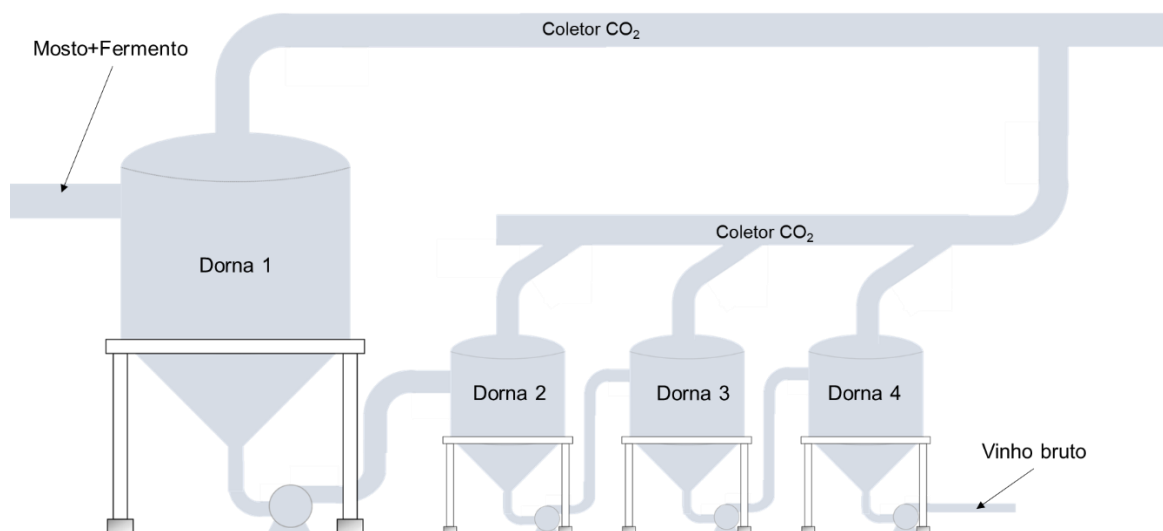
Quadro 8. Equipamentos, módulos e parâmetros da cristalização implementados no simulador de processos Aspen Plus.

Equipamento	Módulo do Aspen	Parâmetros	Referência para parâmetros
Bomba1	PUMP	Pressão de descarga 2,5 bar	-
Bomba2	PUMP	Pressão de descarga 2,5 bar	-
Bomba3	PUMP	Pressão de descarga 1 bar	-
Processo	HEATER	Sem perda de carga e com as cargas térmicas de resfriamento do processo. Utiliza-se um bloco <i>calculator</i> para capturar as informações e inseri-las neste bloco.	-
Torre	FLASH	Temperatura de saída a 30°C e perda de 10% da energia do bloco processo (interligado pelo <i>calculator</i>)	Green e Southard (2019)
Purga	FSLIPT	Fração de desvio de 5% da água resfriada (purga).	Turton <i>et al.</i> (2008)
Água de resfriamento	STREAM	Vazão de água é determinada por <i>design spec</i> de forma que a saída do bloco processo tenha 45°C	Comunicação pessoal
Água captação	STREAM	Vazão de água é determinada pela diferença entre a água de resfriamento e a de reprocesso	-

4.2 DIMENSIONAMENTO DA FERMENTAÇÃO

No dimensionamento da fermentação, depois de comunicações com pessoas do setor, optou-se por um sistema contínuo com 4 fermentadores (dornas). Para a cinética utilizou-se o modelo cinético híbrido de Andrews e Levenspiel com os parâmetros estimados por Veloso (2019) (equação 13). O rendimento para produto (Yps) utilizado foi o apresentado por Rodrigues *et al.* (2017). O esquema dos fermentadores é apresentado na Figura 19.

Figura 19. Esquema representativo das dornas em um processo convencional.



As equações de projeto desse tipo de reator (CSTR) são provenientes dos balanços materiais para o substrato, levedura e produto (neste caso o etanol) no estado estacionário (equações de 14 a 16).

$$\mu = \frac{\mu_m * C_s}{k_s + C_s + \frac{C_s^2}{k_{is}}} * \left(1 - \frac{C_p}{C_{pe}^*}\right)^n \quad (13)$$

$$C_{xk} * F_k - C_{xj} * F_j + \mu * C_{xj} * V = 0 \quad (14)$$

$$C_{sk} * F_k - C_{sj} * F_j - \frac{\mu * C_{xj} * V}{Y_{xs}} = 0 \quad (15)$$

$$C_{pk} * F_k - C_{pj} * F_j + \frac{\mu * C_{xj} * V * Y_{ps}}{Y_{xs}} = 0 \quad (16)$$

onde, C representa as concentrações, os índices s, p e x representam o substrato, produto (etanol) e as leveduras, respectivamente, e o índice k representa a entrada do reator e o j a saída; V é o volume útil do reator; F a vazão volumétrica; Y_{xs} é o coeficiente de rendimento de células por substrato; Y_{ps} é o coeficiente de rendimento de produto por substrato; μ é a velocidade específica de crescimento celular, μ_m é velocidade máxima de crescimento, k_s é constante de saturação, k_{is} é constante de inibição por substrato e C_{pe}^* e n são parâmetros de inibição pelo produto.

Para o estado estacionário de uma fermentação convencional assume-se a hipótese que as vazões volumétricas são constantes e iguais (equação 17).

$$F_k - F_j = 0 \quad (17)$$

O parâmetro C_{pe}^* do modelo utilizado limita a concentração de etanol no meio a ser menor do que o próprio C_{pe}^* . Devido a essa limitação necessitou-se de uma adaptação no que o modelo de tal forma que toda vez que a concentração de etanol no meio ultrapassasse C_{pe}^* o valor de μ deveria ser zero.

As concentrações de levedura utilizadas nos modelos cinéticos são estabelecidas em massa de levedura seca (base seca), logo precisa ser corrigida a concentração da obtida dos balanços de massa no simulador. Borzani e Vairo (1983) propuseram a equação 18 que correlaciona a concentração em base seca com a base úmida em v/v.

$$C_x \left[\frac{g}{L} \right] = 3,06 * C_x \left[\frac{V}{V} \right] \quad (18)$$

Com base nas simulações da unidade base foi possível obter dados de concentração, densidade e vazões e estes dados foram utilizados para estimar o volume das dornas de fermentação através da equação 19.

$$V = \frac{Y_{xs} * F * (C_{sk} - C_{sj})}{\mu * C_{xj}} \quad (19)$$

Estipulou-se uma conversão de açúcares de 98% na saída do último fermentador e utilizou-se os dados da simulação no Aspen Plus como entrada do sistema de fermentação. Essa conversão foi estabelecida com base em parâmetros industriais de maneira que a concentração final de ART do vinho não fosse superior à 0,5%. As concentrações intermediárias de substrato foram mantidas livres e com o solver do Microsoft Office Excel no método *Evolutionary* encontrou-se as concentrações que minimizavam a soma de volumes dos 4 fermentadores.

4.3 FERMENTAÇÃO EXTRATIVA

A fermentação extrativa foi modelada com base nos parâmetros cinéticos de fermentação propostos por Veloso (2019) e parâmetros de remoção de etanol propostos e descritos por Rodrigues *et al.* (2017). Esta etapa foi dividida em uma modelagem em linguagem VBA (*visual basic for applications*) no Microsoft Office Excel e uma modificação da fermentação convencional.

4.3.1 Fermentação extrativa em VBA

A fermentação extrativa foi implementada no regime transiente para cada dorna devido a facilidade de resolução das equações, importando só o momento que atinge o estado estacionário. Os modelos implementados são apresentados nas equações de 20 a 24. O volume foi considerado constante no estado estacionário.

$$\frac{dV}{dt} = 0 \quad (20)$$

$$F_j = \frac{\rho_k}{\rho_j} * F_k - \frac{(C_{pj} * k_p + C_{wj} * k_w) * V}{\rho_j} \quad (21)$$

$$\frac{dC_{xj}}{dt} = C_{xk} * \frac{F_k}{V} - C_{xj} * \frac{F_j}{V} + \mu * C_{xj} \quad (22)$$

$$\frac{dC_{sj}}{dt} = C_{sk} * \frac{F_k}{V} - C_{sj} * \frac{F_j}{V} - \frac{\mu * C_{xj}}{Y_{xs}} \quad (23)$$

$$\frac{dC_{pj}}{dt} = C_{pk} * \frac{F_k}{V} - C_{pj} * \frac{F_j}{V} - C_{pj} * k_p + \frac{\mu * C_{xj}}{Y_{xs}} * Y_{ps} \quad (24)$$

onde os índices s, p, x e w representam o substrato, etanol (produto), levedura e água, respectivamente; os índices k e j representam entrada e saída, respectivamente; k são as constantes específicas (por volume) de remoção de água (w) e etanol (p); ρ é a densidade do meio.

Como hipótese assumiu-se que as densidades das correntes de saída e entrada são constantes e iguais a 1 kg/L, tornando a equação 21 na 25.

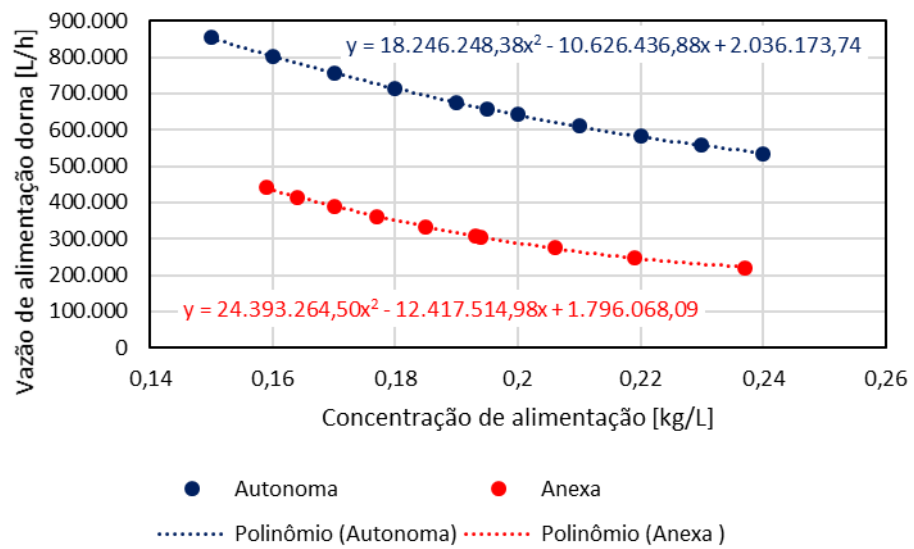
$$F_j = F_k - (C_{pj} * k_p + C_{wj} * k_w) * V \quad (25)$$

Para a resolução do sistema foi utilizado o método de Runge-Kutta de 4ª ordem. As rotinas de cálculo implementadas no VBA são descritas no apêndice A.

Como utilizou-se uma base de cálculo fixa (vazão mássica de cana-de-açúcar por safra) à medida que se concentra a corrente de mosto em açúcares, a vazão volumétrica dessa corrente diminui, o que afeta a taxa de diluição dos fermentadores, uma vez que estes possuem um volume fixo (determinados anteriormente). Dessa forma, necessitou-se de uma correlação entre a vazão volumétrica na alimentação e a concentração de substrato no mosto.

Dessa forma, na análise do efeito da concentração de substrato na alimentação das dornas na conversão total de açúcares foi empregado um polinômio interpolador que relacionava a concentração de açúcares com a vazão volumétrica da corrente de alimentação. Este interpolador foi construído variando as concentrações de alimentação da fermentação (nas simulações do caso base realizadas no Aspen Plus) e coletando os dados de vazão volumétrica. A Figura 20 ilustra o comportamento destas duas variáveis e apresenta a equação do interpolador.

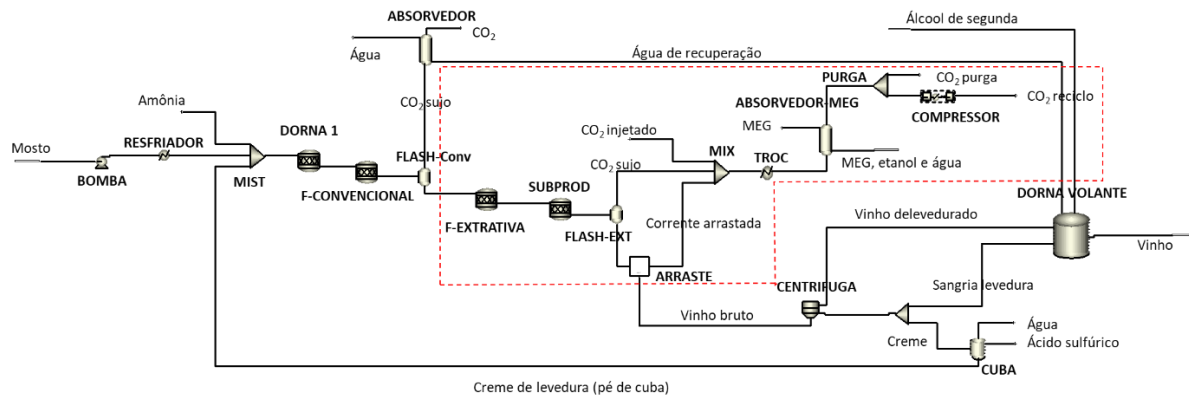
Figura 20. Interpolador para vazão de mosto como função da concentração de substrato.



4.3.2 Implementação da fermentação extrativa no Aspen

Para implementar a fermentação extrativa no simulador Aspen Plus modificou-se o processo convencional conforme apresentado na Figura 21 com destaque da modificação em tracejado vermelho.

Figura 21. Fluxograma implementado no Aspen Plus da etapa de fermentação extrativa.



Os parâmetros utilizados estão apresentados no Quadro 5 para os equipamentos em comum, para os novos estão descritos no Quadro 9. Vale ressaltar que os parâmetros da fermentação extrativa são provenientes da simulação em VBA.

Quadro 9. Equipamentos, módulos e parâmetros da fermentação extrativa.

Equipamento	Módulo do Aspen	Parâmetros
F-Convencional	RSTOIC	Opera a 34°C e sem perda de carga. Converte as reações 9 e 10 conforme as conversões calculadas em Excel.
F-Extrativa	RSTOIC	Opera a 34°C e sem perda de carga. Converte as reações 9 e 10 conforme as conversões calculadas em Excel.
Subprod	RSTOIC	Opera a 34°C e sem perda de carga. Converte a glicose não reagida em ácido acético e glicerol nas conversões de 33,3% e 99,9% das reações 11 e 12, respectivamente. Reações ocorrem em série.
Flash-Ext	FLASH2	Adiabático e sem perda de carga.
Arraste	SEP	Retira do vinho bruto a quantidade de água e etanol arrastados (calculado no Excel) excluído a quantidade já removida pelo Flash-Ext.
Mix	MIXER	Mistura as correntes para formar a corrente arrastada. A vazão de CO ₂ injetada é dependente da vazão específica de CO ₂ (ϕ) utilizada e do tamanho das dornas de fermentação extrativa.
Troc	HEATER	Ajusta a temperatura da corrente para 34°C.
Absorvedor	RADFRAC	Coluna de 8 estágio de equilíbrio, sem refeedor e nem condensador, MEG entra líquido na parte superior (1) e gás sujo (CO ₂ , etanol e água) entra na parte inferior (8). A vazão de MEG é a equivalente utilizada na desidratação do caso base.
Purga	FSPLIT	Remove a quantidade CO ₂ formado na fermentação.
Compressor	MCOMPR	2 Estágios de compressão com resfriamento a 40°C entre eles e pressão de descarga de 2,44 bar.

4.4 ANÁLISE ECONÔMICA INCREMENTAL

A análise econômica incremental do processo foi realizada com base nos conceitos de engenharia econômica, no qual se levou em consideração apenas os ganhos e prejuízos causados pela fermentação extrativa quando comparado aos casos base e o custo estimado de equipamentos para obter tais ganhos. Os parâmetros econômicos utilizados foram valor presente líquido (VPL) e tempo de retorno de investimento (*payback*). O *payback* descontado foi calculado como o tempo no qual o VPL é zerado e o *payback* como o tempo no qual o fluxo de caixa acumulativo zera.

Nesse trabalho, estimou-se os custos da coluna absorvedora, do compressor e das colunas de desidratação extras. As colunas de desidratação extras foram

estimadas de maneira que o excedente de vazão das colunas C e R fossem processadas em novas colunas, devido a necessidade de diâmetros maiores. O custo básico de cada equipamento foi estipulado utilizando o pacote econômico (*Aspen Process Economic Analyzer*) do *Aspen Plus V10*.

No entanto, é preciso determinar os demais custos associados aos equipamentos, como por exemplo instrumentação e controle. Nesse sentido, utilizou-se os multiplicadores apresentados na Tabela 5 para determinar o custo de instalação dos equipamentos, os quais junto com os custos básicos foram denominados de custo direto de capital. Como base de cálculo utilizou-se os custos básicos estimado pelo Aspen Plus. Para o compressor utilizou-se um fator de tropicalização (relacionado às taxas de importação de equipamentos dos Estados Unidos para o Brasil) referente a 75% dos custos diretos totais. Para as colunas de destilação este valor foi de 25%, pois assumiu-se que estas seriam produzidas no Brasil.

Tabela 5. Fatores de multiplicação dos custos básicos de equipamentos estimados pelo Aspen Plus para obtenção dos custos diretos totais.

Equipamento	Fator de multiplicação		Total
	Custos diretos	Tropicalização/Impostos	
Coluna Absorvedora	3,42	0,25	3,67
Compressor	3,61	0,75	4,36
Coluna de destilação	3,55	0,25	3,80

Fonte: Batista (Comunicação pessoal, 2021).

Os custos indiretos foram estimados com base nos custos diretos totais. A Tabela 6 apresenta os fatores levados em consideração e os seus respectivos índices de multiplicação.

Tabela 6. Fatores de multiplicação do custo direto para obtenção dos custos diretos indiretos.

Custo indireto	Fator de multiplicação
Execução de projeto	4%
Custo de Engenharia Básica	6%
Custo de Engenharia Detalhada	12%
Contingência	25%
Prédios de Administração	2%

Fonte: adaptado de Turton et al. (2008)

Os custos de insumos e produtos são apresentados na Tabela 7. Valores obtidos para datas anteriores a fevereiro de 2021 foram corrigidas pelo índice de inflação IPCA para essa data, esses valores foram apresentados com a correção já realizada. O custo da vinhaça foi estimado como sendo o custo de disposição desse subproduto do processo no campo (fertirrigação). Os parâmetros utilizados na análise de fluxo de caixa são apresentados na Tabela 8. Por serem poucos equipamentos implementados ao processo convencional, considerou-se que o tempo de implementação e pagamento seria de 1 ano. O tipo de processo também permitiu simplificar que o consumo de mão de obra extra seria de 0, uma vez que os funcionários antigos seriam capazes de operar os novos equipamentos (devido ao alto grau de automatização).

Tabela 7. Custos de insumos e produtos.

Insumo/Produto	Custo	Unidade	Referência
Água	0,11	R\$/m ³	Indústria sucroenergética do estado de São Paulo (2017)
MEG	15,42	R\$/kg	Indústria sucroenergética do estado de São Paulo (2017)
Energia Elétrica	339,86	R\$/MWh	Aneel (2021)
Etanol Anidro	3.118,74	R\$/ton	Cepea (2021)
Vinhaça	10,00	R\$/m ³	Ruiz (2015)

Tabela 8. Parâmetros econômicos utilizados na análise de fluxo de caixa.

Parâmetro econômico	Valor	Unidade
Tempo de construção da planta	1	ano
Custos diretos pagos no primeiro ano	1	primeiro ano
Custos indiretos pagos no primeiro ano	1	primeiro ano
Inflação esperada para o Brasil	4,3	% a.a.
Taxa mínima de atratividade (TMAR)	11	% a.a.
Impostos	34	% a.a.
Depreciação Linear	10	anos
Dias de produção	200	dias/ano
Produção efetiva	100	%
Manutenção Preventiva (capital reinvestido)	1	% do CTI ^a
Produção no ano zero	80	% da capacidade total
Aumento de produção anual	0,5	% a.a.
Capital de giro (em relação a renda bruta do próximo ano)	10	%
Custos de operações administrativas	0	%
Outros custos fixos	1,2	% do CTI ^a
Mão de obra	0	mi US\$ / ano
Treinamento mão de obra	0	mi US\$
Conversão R\$ de US\$ (2021)	5,45 ^b	R\$/US\$
Manutenção corretiva	1,5	% do CTI ^a

a: Capital Total Investido;

b: taxa de câmbio em fevereiro de 2021

Fonte: adaptado de Assis *et. al.* (2017)

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 RESULTADOS DA SIMULAÇÃO DO CASO BASE

Para o desenvolvimento deste trabalho foram construídas simulações de uma unidade convencional produtora de etanol e energia (destilaria autônoma) e de uma unidade convencional produtora de etanol, açúcar e energia (destilaria anexa), as quais serão utilizadas como cenários de comparação.

O primeiro cenário (denominado de Conv-Aut) representa uma destilaria autônoma operando de tal forma que fermentação apresente um vinho bruto final com concentração de etanol de 11^oGL. No segundo cenário (denominado de Conv-Anexa) tem-se uma destilaria anexa na qual a concentração de etanol vinho bruto é de 11^oGL. A divisão de caldo para açúcar e etanol na destilaria anexa foi realizada de maneira que o mix de produção fosse de 60%, ou seja, essa é a porcentagem de ART que entra na cana-de-açúcar e é transformado em açúcar cristal.

Foram escolhidos os cenários convencionais com alta de concentração de etanol no vinho bruto (11^aGL) devido à fermentação extrativa apresentar uma concentração residual de etanol no vinho bruto equivalente a essa concentração. Ainda que menos frequente industrialmente, essa concentração de etanol está dentro da faixa descrita na literatura (Amorim et al., 2011; Basso et al., 2011).

As simulações realizadas para os dois cenários bases apresentaram os resultados sumarizados na Tabela 9. Estes resultados serão utilizados para comparação entre os diferentes cenários simulados nesta dissertação.

Nota-se na Tabela 9 que o consumo específico de vapor e a produção específica de vinhaça estão dentro da faixa prevista na literatura, indicando que a modelagem utilizada é representativa de uma unidade real.

Para o processo proposto vislumbra-se principalmente a redução no consumo de vapor durante a destilação. Esse resultado interfere diretamente na produção de energia da planta, pois a menor necessidade de vapor, seja de escape ou vegetal, faz com que mais vapor de alta pressão (67 bar) seja desviado para a turbina de condensação ao invés da turbina de contrapressão e, como já mencionado, esta turbina produz mais energia por quilo de vapor alimentado.

Tabela 9. Principais resultados das simulações dos casos base.

Entradas/Saídas	Unidade	Conv-Aut	Conv-Anexa
Turbina contrapressão	[kW]	50.278	52.435
Turbina condensação	[kW]	60.037	65.021
Turbina extração	[kW]	5.675	2.178
Energia consumida compressor	[kW]	0	0
Energia disponível	[kW]	115.990	119.635
Vapor de escape	[kg/h]	281.247	293.315
Vapor de escape para evaporação	[kg/h]	225.756	293.315
Mosto	[kg/h]	527.319	219.877
ART mosto	[kg/kg]	0,243 (25,0°Brix)	0,245 (27,5°Brix)
Cs alimentação fermentação	[kg/L]	0,185	0,192
Vinho bruto	[kg/h]	671.104	283.168
Fração mássica de etanol	[kg/kg]	0,090 (10,8°GL)	0,090 (10,7°GL)
Etanol Hidratado (35°C)	[L/h]	77.108	32.403
Vinhaça (90°C)	[L/h]	636.869	260.986
Etanol Anidro (77°C)	[L/h]	78.467	33.142
Vinhaça/Etanol anidro	[L/L]	8,1	7,9
Vapor Vegetal/Etanol anidro	[kg/L]	2,18	2,18
Vapor 10bar/Etanol anidro	[kg/L]	0,66	0,67
Açúcar puro	[kg/h]	0,00	68.027
Vapor Vegetal/açúcar	[kg/kg]	0,00	1,14
Capitação de água	[m³/TC]	1,25	1,23
Rendimento geral do processo	[%]	84,44%	88,92%

Na utilização de um múltiplo efeito, quanto menos vapor é sangrado (desviado da etapa da evaporação para atender as demandas de aquecimento da planta), menor é a necessidade de vapor de escape, assim como a utilização de vapores menos “nobres” (pressão mais baixa) nas etapas de aquecimento.

É importante ressaltar que no cenário da destilaria autônoma convencional a evaporação não gera vapor suficiente para as demandas de aquecimento no tratamento de caldo e nem para a destilação, sendo necessário a utilização de vapor de escape para suprimir essa deficiência. A Tabela 10 apresenta a integração energética das plantas convencionais autônoma e anexa.

Tabela 10. Principais integrações energéticas dos processos convencionais.

Equipamento	Destilaria Autônoma		Destilaria Anexa	
	Vapor	Porcentagem	Vapor	Porcentagem
Aquecedor 1	V3	90%	V3	100%
Aquecedor 1	VESCAPE	10%	-	-
Aquecedor 2	VESCAPE	100%	V2	80%
Aquecedor 2	-	-	V1	20%
Coluna A	V1	100%	V1	100%
Coluna B	V1	100%	V1	100%
Cozedores	-	-	V1	100%

Observa-se na Tabela 10 que é possível melhorar a integração energética da destilaria autônoma à medida que mais vapor vegetal é produzido/economizado, levando a uma economia de vapor de escape e, conseqüentemente, uma maior produção de energia elétrica nas turbinas.

Para as análises posteriores é necessário definir o volume de trabalho das dornas. Para tanto, utilizou-se os resultados das simulações dos casos base e o modelo cinético de Andrews-Levenspiel com parâmetros cinéticos de Veloso (2019), conforme apresentado na seção 4.2 DIMENSIONAMENTO DA FERMENTAÇÃO da metodologia. A Tabela 11 apresenta os tempos de residência em cada reator (dorna) para o processo contínuo convencional com 98% de conversão dos açúcares.

Tabela 11. Dados de dimensionamento dos fermentadores.

Parâmetros	Unidade	Entrada (0)	Dorna 1	Dorna 2	Dorna 3	Dorna 4
Concentração de substrato	[g/L]	179,0	58,4	22,5	8,9	3,6
Concentração de leveduras	[g/L]	24,0	28,4	29,7	30,1	30,3
Concentração de Produto	[g/L]	4,0	59,8	76,4	82,7	85,1
Conversão	[%]	-	67%	87%	95%	98%
Consumo de substrato	[g/L/h]	-	41,1	21,8	9,3	3,8
tempo de residência	[h]	-	2,94	1,65	1,46	1,43

Utilizando a vazão de alimentação da primeira dorna fornecidos pelas simulações realizadas e os tempos de residências da Tabela 11 é possível estimar os volumes úteis de operação das dornas para a destilaria autônoma e anexa. O Volume total das dornas foram estipulados de tal maneira que equivalesse 70% do

volume final. Foi realizado também um arredondamento. A Tabela 12 apresenta os volumes de dornas para os casos convencionais.

Tabela 12. Volume das dornas para as destilarias autônomas e anexas convencionais.

Destilaria	Dornas	Unidade	Dorna 1	Dorna 2	Dorna 3	Dorna 4
Autônoma	Volume útil	m ³	2.047	1.148	1.016	994
	Volume total	m ³	2.924	1.640	1.451	1.420
	Volume final	m ³	3.000	1.700	1.500	1.500
Anexa	Volume útil	m ³	909	510	451	441
	Volume total	m ³	1.298	728	644	631
	Volume final	m ³	1.300	800	700	700

5.2 APLICAÇÃO DA FERMENTAÇÃO EXTRATIVA

Neste item serão apresentadas as análises realizadas para integração do processo de fermentação extrativa como recuperação da corrente arrastada com MEG no processo convencional de produção etanol.

5.2.1 Análises dos reatores em fermentação extrativa

Um subproduto importante da fermentação é o dióxido de carbono (CO₂) e este está diretamente relacionado com a produção de etanol (equação 9). Para cada mol de etanol é formado 1 mol de CO₂, apresentando a relação de 0,95 kg_{etanol}/kg_{CO₂}.

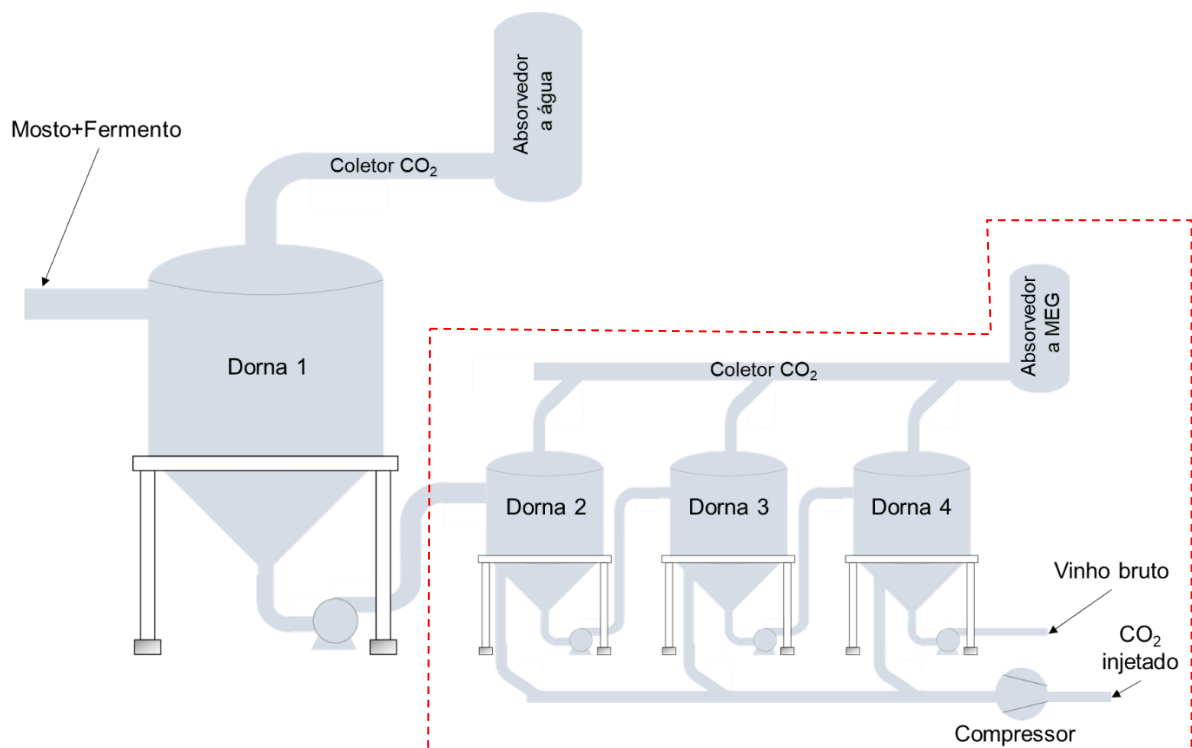
Uma das dificuldades da fermentação extrativa é justamente recuperar o etanol da corrente de arraste, rica em CO₂. Portanto, o emprego de altas vazões do gás na fermentação extrativa demanda absorvedores maiores e mais absorvente. Logo, não é viável aplicar a fermentação extrativa na primeira dorna, pois a maior parte do açúcar é convertido neste equipamento (por volta de 67%, como pode ser inferido na Tabela 11) e, conseqüentemente, há um maior desprendimento do gás nesta dorna.

Para a base de cálculo adotada neste trabalho são produzidas 584.089L/min (Conv-Aut) e 272.069L/min (Conv-Anexa) de dióxido de carbono, o que pode limitar muito a absorção. Dessa forma, a proposta é realizar a fermentação extrativa nos 3 últimos fermentadores, pois além de ter a formação mínima de CO₂ também

apresentam concentração de etanol maior, o que favorece a cinética de extração (do produto), uma vez que ela é de primeira ordem em relação ao etanol, conforme descrito na equação 23.

A Figura 22 apresenta o esquema de dornas adotado na fermentação extrativa. Na primeira dorna ocorre a fermentação de maneira convencional e a maior parte dos açúcares são convertidos, os gases que saem deste sistema vão para o um absorvedor convencional no qual os vapores de etanol são recuperados. Nas demais dornas ocorre a injeção de CO_2 para remover mais etanol e os gases de saída (CO_2 formado mais injetado) seguem para um segundo absorvedor para recuperação do etanol arrastado como monoetilenoglicol (MEG).

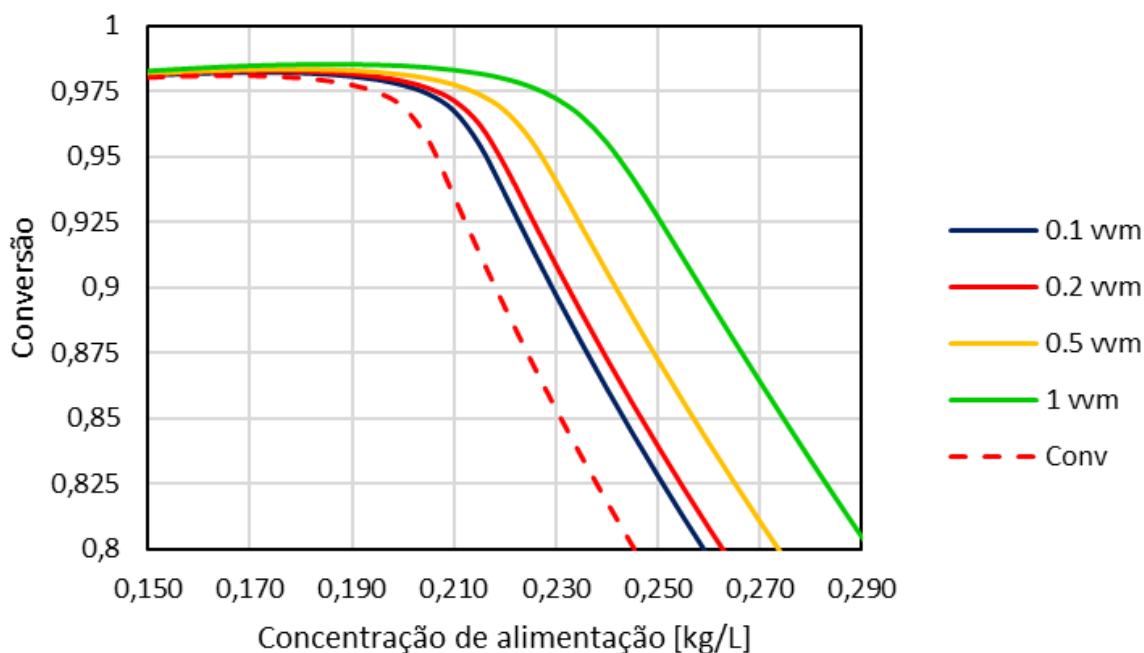
Figura 22. Desenho esquemático das dornas em fermentação extrativa.



O modelo cinético de remoção de etanol e água proposto por Rodrigues et al. (2017) possui dois principais parâmetros que determinam a performance do processo, que são a vazão específica de CO_2 injetado na dorna (ϕ , em vvm) e a temperatura (T) do meio de cultivo. Como a temperatura é uma variável fixa para a fermentação,

avaliou-se o efeito da vazão específica de arraste na conversão do sistema de reação para diferentes concentrações de alimentação, tais resultados são apresentados na Figura 23. A análise foi realizada para a destilaria autônoma.

Figura 23. Conversão em função da concentração de substrato na alimentação para diferentes vazões específicas de arraste (ϕ).



A fermentação extrativa aumenta a capacidade do sistema proposto de processar mais açúcares e manter a conversão estabelecida de 98%. Observa-se, na Figura 23, que ao aumentar a vazão específica de CO_2 injetado na dorna (ϕ), maior é a capacidade do sistema em processar açúcares mantendo a conversão constante. Isso ocorre, pois, o sistema arrasta mais etanol e água a medida que se injeta mais CO_2 e, conseqüentemente, fica com menos etanol dissolvido no meio, deixando a levedura menos inibida pelo produto, o que a possibilita de consumir mais açúcares.

Utilizando o algoritmo empregado para construção da Figura 19 e estabelecendo que a conversão do sistema deve ser 98% é possível determinar a concentração de alimentação para um sistema em fermentação extrativa, assim como a vazão arrastada (composta por CO_2 , água e etanol) e as concentrações de saída do

reator. Com base nessas informações pode-se integrar o processo convencional com o extrativo.

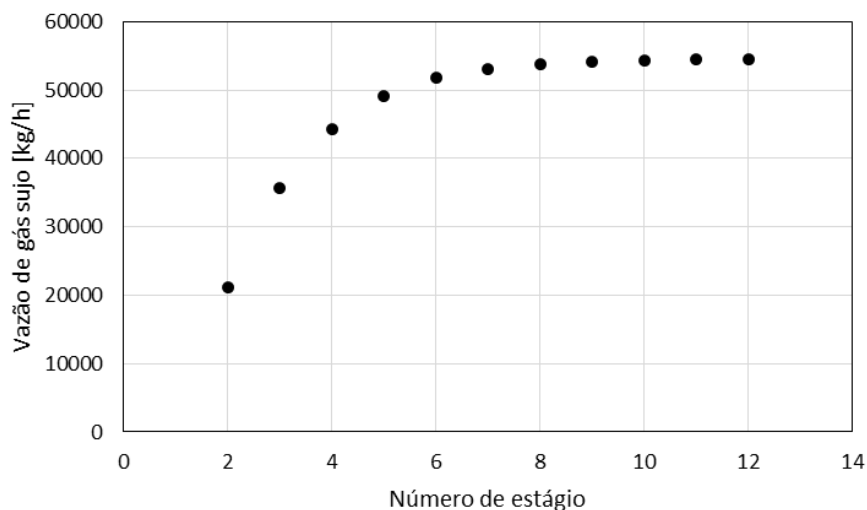
5.2.2 Dimensionamento do absorvedor operando com MEG

Para a determinação do número de estágios de equilíbrio requeridos na coluna de absorção é necessário realizar uma análise da capacidade de recuperação do etanol arrastado. Para um absorvedor operando com monoetilenoglicol (MEG) utilizou-se como vazão limite de solvente a quantidade de MEG empregada na coluna de desidratação do processo convencional. A literatura recomenda utilizar 0,8mol de MEG/mol de etanol hidratado (Bastidas, Gil e Rodríguez, 2010), limitando essa vazão a 72,2ton/h (para a base de cálculo utilizada nesse trabalho – Conv-Aut).

A Figura 24 foi construída avaliando a quantidade de gás sujo (mistura de CO₂, etanol e água arrastados na fermentação extrativa) que o absorvedor fosse capaz de processar de maneira a recuperar 99% do etanol arrastado para diferentes números de estágios de equilíbrio, mantendo-se a vazão e temperatura de MEG constantes em 72,2 tons/h e 34 °C. Conservou-se a composição do gás de arraste com as seguintes frações mássicas 0,9, 0,06 e 0,04 para CO₂, água e etanol, respectivamente (sendo uma estimativa inicial).

Observa-se na Figura 24 que a vazão de gás que o absorvedor consegue processar é limitada devido a própria termodinâmica do processo. Existe um ponto em que a vazão de 72,2 ton/h de MEG atinge a saturação de etanol e água. Infere-se também que a partir do 8^o estágio pouco se aumenta a capacidade de absorção. Portanto, este foi escolhido como o número de estágios da coluna utilizada neste processo.

Figura 24. Vazão de gás sujo (CO₂, etanol e água) para 99% de recuperação do etanol utilizando uma corrente de 72,2ton/h de MEG.



Com o absorvedor dimensionado realizou-se um cálculo integrando a fermentação extrativa modelada em VBA e o *flowsheet* do absorvedor no simulador Aspen Plus. Com isso determinou-se as frações mássicas do gás arrastado e então a mínima vazão de MEG que seria possível processar no absorvedor e obter 99% de recuperação do etanol. A Tabela 13 apresenta a vazão e composição do gás de arraste e a vazão de MEG requerida para diferentes vazões específicas de CO₂ utilizadas.

Tabela 13. Vazão de MEG requerida no absorvedor.

Φ [vvm]	Vazão corrente de arraste [kg/h]	Composição corrente de arraste			Vazão de MEG [kg/h]
		Etanol	Água	CO ₂	
0,1	58.394	0,054	0,062	0,883	84.170
0,2	94.104	0,042	0,048	0,910	129.630
0,5	201.327	0,032	0,035	0,933	261.714
1	380.345	0,028	0,030	0,942	480.397

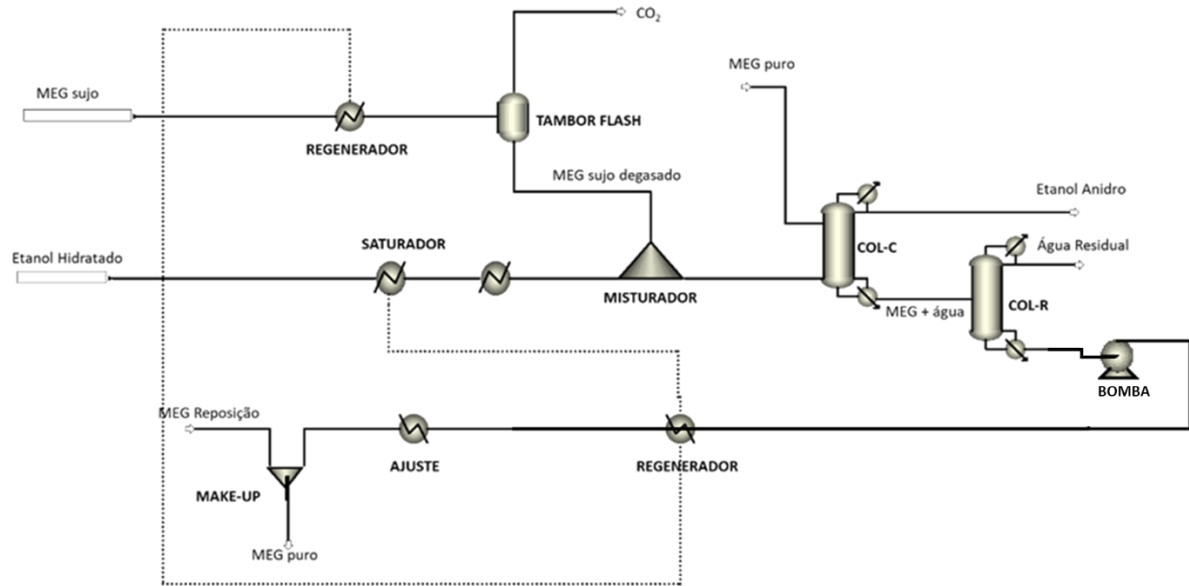
5.2.3 Modificação das colunas de desidratação

Com a fermentação extrativa e o absorvedor totalmente dimensionados realizou-se o estudo de como modificar a coluna de desidratação para receber e recuperar a corrente absorvida. Após análises de sensibilidade percebeu-se que não era possível alimentar a corrente de MEG sujo (corrente efluente líquida do absorvedor) no 3º estágio da coluna C, como é realizado no processo convencional, pois essa região da coluna possui baixa concentração de água e ao adicionar com uma corrente com concentração elevada da substância altera-se o equilíbrio e mais água é arrastada para a fase vapor impedindo que a corrente seja retificada para formação do etanol anidro.

Uma forma encontrada para resolver o problema de especificação na coluna foi utilizar uma corrente extra de MEG puro no 3º estágio, misturar a corrente de alimentação de etanol hidratado com a de MEG sujo e alimentá-la no 14º estágio. No processo de absorção uma quantidade de CO₂ é absorvida pela corrente líquida, o que pode atrapalhar a recuperação do etanol na coluna C (devido a presença de incondensáveis), logo é preciso remover parte do CO₂ antes de entrar no equipamento. Foi observado que quando expandida em tambor flash à temperatura de 105°C, a mistura desprende parte do CO₂ absorvido com uma perda mínima de etanol (quando necessário esse valor foi ajustado). Dessa maneira, o novo fluxograma proposto para a desidratação é o apresentado na Figura 25.

Para especificar as colunas modificadas necessita-se determinar 2 graus de liberdade em cada uma e a vazão de MEG puro utilizada. O primeiro grau de liberdade determinado para ambas as colunas foi a vazão de destilado de tal forma que todo etanol saísse como etanol anidro (fração mássica de 0,995) no topo da Col-C e toda água residual (da base da coluna C) saísse no topo da Col-R. O segundo grau de liberdade das colunas (a razão de refluxo molar) e a vazão de MEG puro foram determinadas com base em análises de sensibilidade da razão de refluxo e vazão de MEG na especificação do etanol anidro, na recuperação do etanol e na energia consumida.

Figura 25. Fluxograma da modificação da desidratação.



A Figura 26 apresenta o efeito da vazão de monoetilenoglicol puro na recuperação do etanol, expresso pela concentração de fundo da coluna C (ETOH-Resi), e na especificação do etanol anidro (ETOH-A) (para uma razão de refluxo fixa em 0,5 mol/mol). Nota-se que é necessária uma maior quantidade de MEG para que haja uma boa recuperação (fração de etanol no fundo menor do que $2,0 \times 10^{-6}$) do que para que o etanol seja especificado no topo da coluna, pontos em destaque.

A Figura 27 apresenta a energia consumida nos refeedores das colunas C e R em função da vazão de MEG puro alimentada na coluna C para razão de refluxo constante e igual a 0,5 e 0,75, respectivamente para cada coluna.

Figura 26. Perfis de concentração do etanol no topo e fundo da coluna C em função da alimentação de monoetilenoglicol.

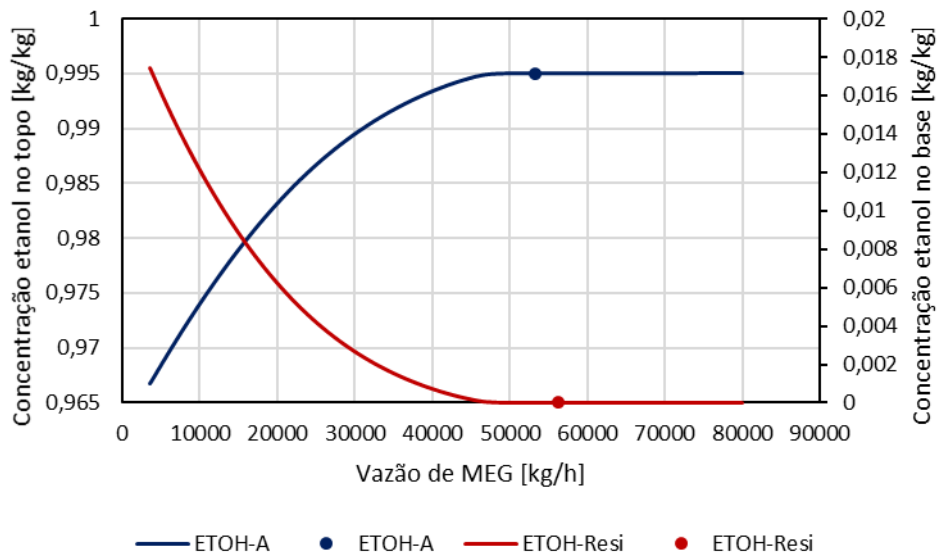
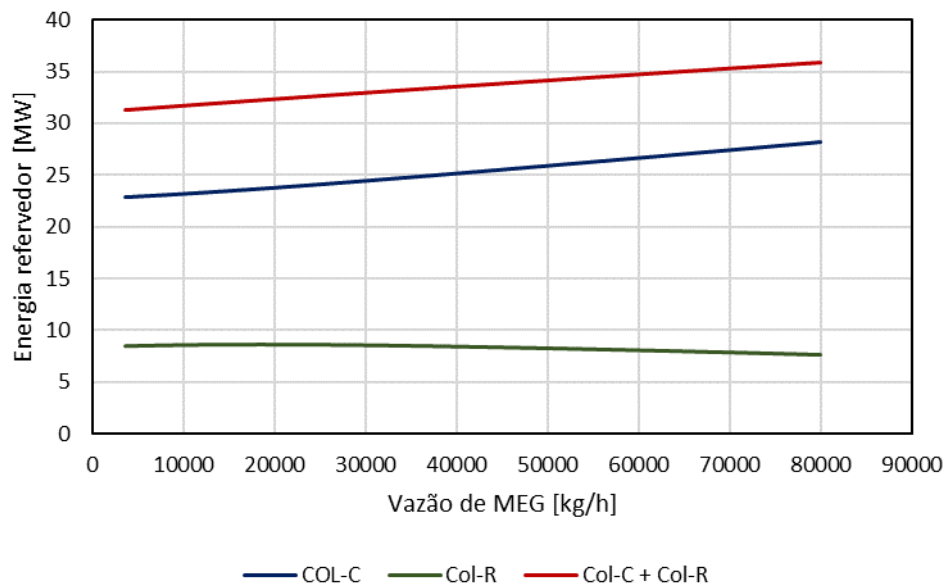


Figura 27. Energia requerida nos refeedores das colunas C e R em função da vazão de MEG puro utilizado.

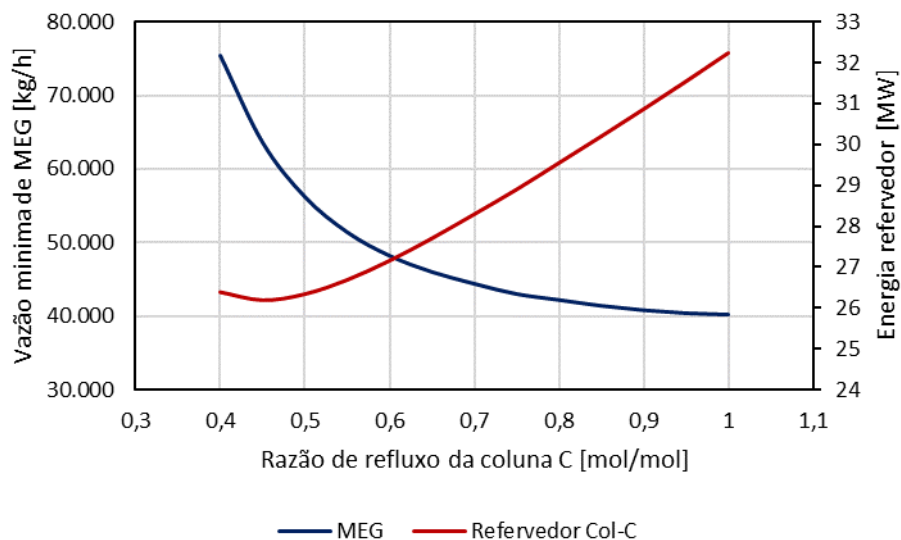


O efeito da vazão de MEG, conforme apresentado na Figura 27, é pronunciável na energia consumida nos refeedores destas colunas, em especial na coluna C na qual o aumento no consumo de energia é diretamente proporcional ao aumento da vazão de MEG utilizada. No entanto, essa relação é inversamente proporcional para

a coluna R, porém esse efeito é muito mais pronunciável na Col-C que na Col-R. Logo uma otimização da vazão de solvente utilizado na primeira coluna já é suficiente para garantir o mínimo consumo de energia em relação a vazão de MEG utilizada no processo.

Além de atender às especificações, a coluna deve consumir a menor quantidade possível de energia. Para tanto é recomendável utilizar baixas razões de refluxo. Assim, a Figura 28 apresenta as demandas por energia e MEG na coluna C para diferentes razões de refluxo de tal forma que as especificações do etanol no fundo e topo da coluna sejam respeitadas.

Figura 28. Energia consumida no refeedor da coluna C e vazão de MEG requerida para atingir as especificações de topo e fundo.

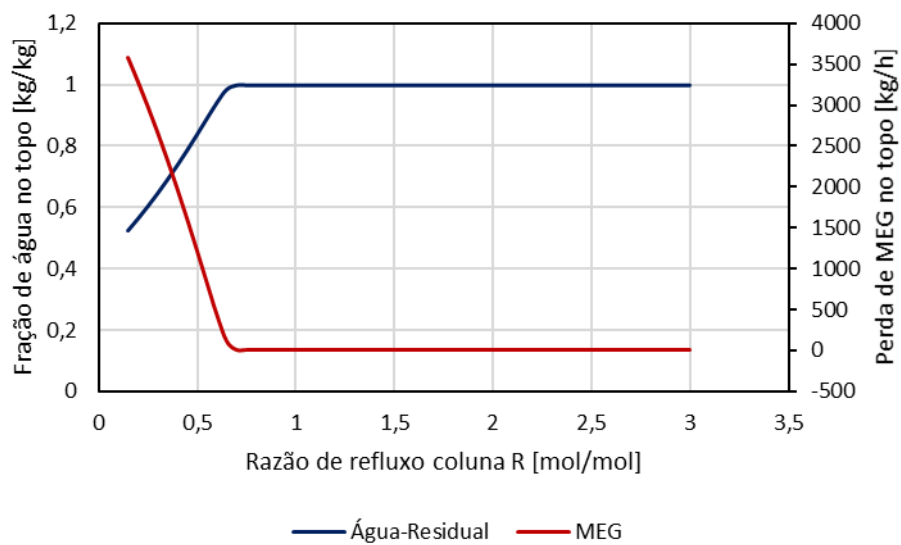


Na Figura 28 observa-se que conforme a razão de refluxo é aumentada necessita-se de menos MEG, porém a quantidade de energia requerida aumenta e o intuito é reduzi-la, logo é mais vantajoso operar o sistema com a menor razão de refluxo possível e uma maior a quantidade de solvente, pois minimiza-se o consumo de energia em ambas as colunas. Dessa forma a razão e refluxo da coluna C foi determinada como 0,45 molar e a vazão de MEG puro como 63.600 kg/h.

Após a coluna C estar totalmente dimensionada foi possível determinar o grau de liberdade restante para a coluna R. A Figura 29 apresenta o efeito da razão de

refluxo na fração mássica de água e na perda de massa de solvente no topo da coluna R. Nota-se que para uma razão de 0,75 a coluna apresenta uma performance constante na qual a fração de água é maior do que 0,999 e que a perda de MEG é menor do que 0,10 kg/h, sendo este um bom ponto de operação, pois baixo refluxo requer menos energia.

Figura 29. Fração de água e perda de MEG no topo da Coluna R.



5.3 INTEGRAÇÃO DO PROCESSO CONVENCIONAL COM O EXTRATIVO

Com a metodologia desenvolvida no item 5.2 APLICAÇÃO DA FERMENTAÇÃO EXTRATIVA, pode se aplicar a fermentação extrativa (FE) para diferentes vazões específicas de CO₂ (0,1, 0,2 e 0,5vvm) nos dois cenários de produção (destilaria anexa e autônoma). Os resultados para cada caso são apresentados e discutidos nos itens seguintes.

5.3.1 Fermentação extrativa aplicada a destilaria autônoma

A Tabela 14 sumariza os principais resultados obtidos da simulação da fermentação extrativa aplicada à destilaria autônoma.

Tabela 14. Principais resultados obtidos na simulação da destilaria autônoma com a fermentação extrativa.

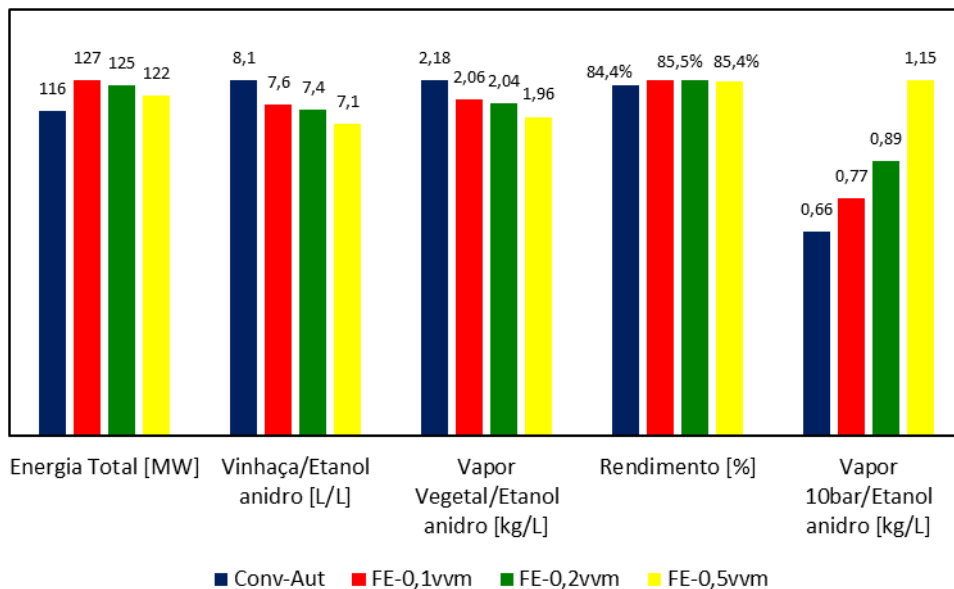
Entradas/Saídas	Unidade	Conv-Aut	FE-0,1vvm	FE-0,2vvm	FE-0,5vvm
Turbina contrapressão	[kW]	50.278	48.717	48.331	46.971
Turbina condensação	[kW]	60.037	72.168	70.594	68.029
Turbina extração	[kW]	5.675	6.752	7.852	10.223
Energia consumida compressor	[kW]	0	716	1.432	3.580
Energia Elétrica disponível	[kW]	115.990	126.920	125.345	121.643
Vapor de escape	[kg/h]	281.247	272.523	270.391	262.749
Vapor de escape para evaporação	[kg/h]	225.756	229.195	232.160	237.262
Mosto	[kg/h]	527.319	515.665	507.551	492.563
ART mosto	[kg/kg]	0,243 (25,0°Brix)	0,248 (25,5°Brix)	0,252 (25,9°Brix)	0,260 (26,7°Brix)
Cs alimentação fermentação	[kg/L]	0,185	0,194	0,198	0,206
Vinho bruto	[kg/h]	671.104	651.372	636.701	606.482
Fração mássica de etanol	[kg/kg]	0,090 (10,8°GL)	0,090 (10,8°GL)	0,091 (10,85°GL)	0,091 (10,85°GL)
Etanol Hidratado (35°C)	[L/h]	77.108	73.906	72.824	69.663
Vinhaça (90°C)	[L/h]	636.869	600.526	587.087	560.106
Etanol Anidro (77°C)	[L/h]	78.467	79.304	78.917	78.615
Vinhaça/Etanol anidro	[L/L]	8,1	7,6	7,4	7,1
Vapor Vegetal/Etanol anidro	[kg/L]	2,18	2,06	2,04	1,96
Vapor 10bar/Etanol anidro	[kg/L]	0,66	0,77	0,89	1,15
Açúcar puro	[kg/h]	0,00	0	0	0
Vapor Vegetal/açúcar	[kg/kg]	0,00	0,00	0,00	0,00
Capitação de água	[m³/TC]	1,25	1,51	1,47	1,49
Rendimento geral do processo	[%]	84,44%	85,51%	85,51%	85,40%

Na Figura 30 é apresentado um gráfico comparativo entres os principais indicadores dos cenários simulados.

Da Tabela 14 nota-se que a técnica proposta foi capaz de aumentar a capacidade do sistema de processar mais açúcares sem reduzir a conversão global, como resultado disso produziu-se um mosto mais concentrado em sacarose e

hexoses e, conseqüentemente, obteve uma maior disponibilidade de vapor vegetal para a planta.

Figura 30. Comparação entre os diferentes cenários simulados.



A fermentação extrativa também foi capaz de aumentar a produção de energia elétrica em comparação ao cenário convencional. Esse aumento acontece principalmente pela redução do consumo de vapor vegetal na destilação e pelo excesso de vapor vegetal produzido na evaporação que permite a utilização de vapores menos nobres no aquecimento do caldo e, conseqüentemente, a redução no consumo de vapor de escape, devido ao princípio de Rillieux (Hugot, 1986). Na Tabela 15 é observada essa melhoria na integração energética da planta em comparação ao cenário convencional, onde o aquecedor 1 passa operar totalmente com vapor vegetal 3 e aumenta-se a porcentagem do aquecedor 2 que opera com vapor vegetal 2.

Outro resultado importante é a redução na produção de vinhaça, um subproduto que tem um custo de disposição final (relacionado ao seu transporte) de R\$10,00/m³, logo a produção de um volume menor gera a redução deste custo. Além disso a fermentação extrativa aumentou em 1% na eficiência geral do processo, como pode visualizado na Figura 30. O que é explicado pela redução na produção de vinhaça, que carrega consigo 0,002 (m/m) de etanol e pela redução da perda de etanol na degasagem da coluna A.

Tabela 15. Principais integrações energéticas da destilaria autônoma convencional e extrativa.

Equipamento	Vapor	Porcentagem			
		Conv-Aut	FE-0,1vvm	FE-0,2vvm	FE-0,5vvm
Aquecedor 1	V3	90%	100%	100%	100%
Aquecedor 1	VESCAPE	10%	-	-	-
Aquecedor 2	VESCAPE	100%	85%	75%	50%
Aquecedor 2	V2	-	15%	25%	50%
Coluna A	V1	100%	100%	100%	100%
Coluna B	V1	100%	100%	100%	100%

A Tabela 16 apresenta os valores da energia removida das dornas utilizando água de resfriamento (de tal modo que a temperatura do meio seja de 34°C) e quantidade de água captada pela planta para reabastecer o circuito fechado de água nas torres de resfriamento. São apresentados também os valores do aumento no consumo de água e da redução na energia removida das dornas (com água de resfriamento) com relação ao caso convencional.

Tabela 16. Consumo de água pela planta e energia removida na fermentação.

Cenários	Captação de água		Energia removida da fermentação	
	[m³/TC]	Aumento	[kW]	Redução
Conv-Aut	1,25	-	29.294	-
FE-0,1vvm	1,51	20,9%	26.150	10,7%
FE-0,2vvm	1,47	17,4%	25.405	13,3%
FE-0,5vvm	1,49	19,0%	25.654	12,4%

Observa-se a partir dos dados apresentados na Tabela 16, que a quantidade de água captada no processo na fermentação extrativa é maior. Isso é um resultado direto do maior consumo de monoetilenoglicol que precisa ser resfriado para retornar ao processo de absorção e desidratação. A fermentação extrativa ocasiona uma redução no consumo de água para resfriamento das dornas, devido remoção do calor metabólico pela evaporação da água e etanol do vinho para a corrente de arraste, porém, este efeito não supera o aumento do consumo de água devido ao resfriamento da corrente de MEG.

Em todos os parâmetros de performance de processo, como visto na Figura 30, a fermentação extrativa se mostra superior ao processo convencional com exceção da relação entre vapor de 10 bar por litro de etanol anidro. Isso ocorre devido ao fato das colunas de desidratação serem alimentadas com uma maior quantidade de MEG e água nesse tipo de processo.

5.3.1 Fermentação extrativa aplicada a destilaria anexa

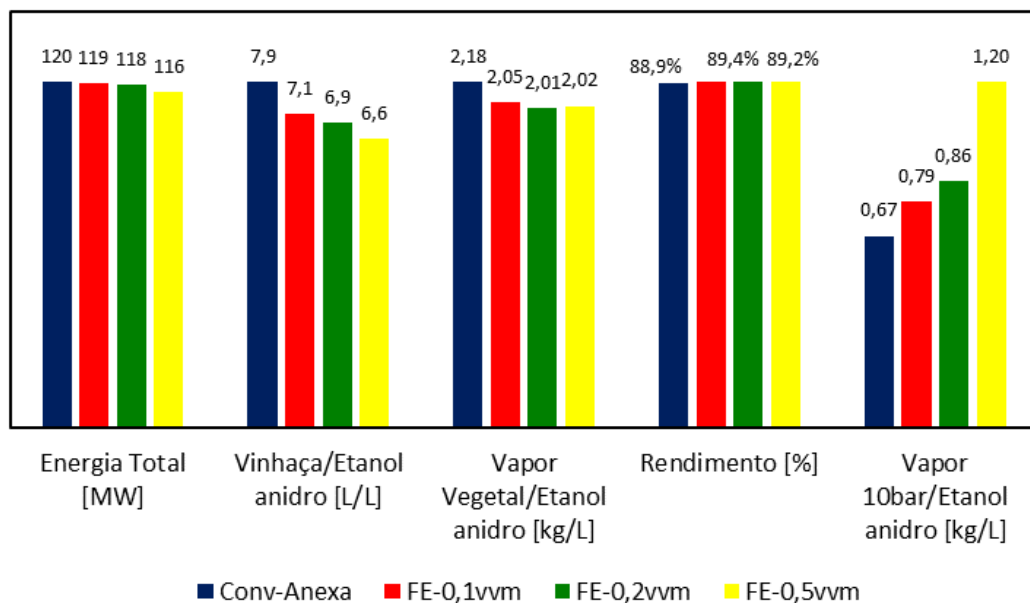
A Tabela 17 sumariza os principais resultados obtidos da simulação da fermentação extrativa aplicado a destilaria anexa. Na Figura 31 é apresentado um gráfico comparativo entres os principais indicadores dos cenários simulados.

Tabela 17. Principais resultados obtidos na simulação da destilaria anexa com a fermentação extrativa.

Entradas/Saídas	Unidade	Conv-Anexa	FE-0,1vvm	FE-0,2vvm	FE-0,5vvm
Turbina contrapressão	[kW]	52.435	51.846	51.653	51.115
Turbina condensação	[kW]	65.021	64.774	64.427	62.086
Turbina extração	[kW]	2.178	2.670	2.942	4.270
Energia consumida compressor	[kW]	0	335	670	1.676
Energia disponível	[kW]	119.635	118.956	118.352	115.795
Vapor de escape	[kg/h]	293.315	290.021	288.941	285.930
Vapor de escape para evaporação	[kg/h]	293.315	290.021	288.941	285.930
Mosto	[kg/h]	219.877	210.391	206.388	198.056
ART mosto	[kg/kg]	0,245 (27,5°Brix)	0,256 (28,8°Brix)	0,261 (29,3°Brix)	0,272 (30,6°Brix)
Cs alimentação fermentação	[kg/L]	0,192	0,204	0,209	0,220
Vinho bruto	[kg/h]	283.168	264.581	257.249	241.294
Fração mássica de etanol	[kg/kg]	0,090 (10,7°GL)	0,093 (11,0°GL)	0,093 (11,0°GL)	0,095 (11,3°GL)
Etanol Hidratado (35°C)	[L/h]	32.403	30.878	30.355	28.780
Vinhaça (90°C)	[L/h]	260.986	237.888	231.214	217.225
Etanol Anidro (77°C)	[L/h]	33.142	33.343	33.339	33.082
Vinhaça/Etanol anidro	[L/L]	7,9	7,1	6,9	6,6
Vapor Vegetal/Etanol anidro	[kg/L]	2,18	2,05	2,01	2,02
Vapor 10bar/Etanol anidro	[kg/L]	0,67	0,79	0,86	1,20
Açúcar puro	[kg/h]	68.027	68.030	68.030	68.030
Vapor Vegetal/açúcar	[kg/kg]	1,14	1,14	1,14	1,14
Capitação de água	[m ³ /TC]	1,23	1,23	1,23	1,24
Rendimento	[%]	88,92%	89,42%	89,36%	89,17%

Assim como na destilaria autônoma a fermentação extrativa na destilaria anexa aumentou a capacidade de processamento de açúcares no processo, reduziu a quantidade de vinhaça produzida e aumentou o rendimento do processo. No entanto, a produção de energia foi desfavorecida. Uma explicação para este fato é que a economia de vapor de escape na planta anexa é muito inferior ao apresentado na planta autônoma, isso acontece porque a destilaria anexa já está na sua máxima integração energética, ou seja, toda economia de vapor advém apenas da redução do consumo de vapor vegetal na destilação. Logo, o consumo de vapor nas colunas de desidratação e no compressor superam essa economia.

Figura 31. Comparação entre os cenários da destilaria anexa.



5.4 ANÁLISE ECONÔMICA INCREMENTAL DOS PROCESSOS EXTRATIVOS

No item 5.3 INTEGRAÇÃO DO PROCESSO CONVENCIONAL COM O EXTRATIVO, observou-se que todos os processos são possíveis de se realizar tecnicamente e apresentam ganhos, sejam eles de rendimento, redução de vinhaça ou aumento na produção de energia. No entanto, a aplicação desses novos processos necessita de equipamentos novos (absorvedores e compressores) e da expansão dos

já existentes (colunas de desidratação). Logo, uma análise econômica incremental foi realizada para determinar os cenários viáveis do ponto de vista econômico.

A Tabela 18 apresenta uma análise rápida dos ganhos e perdas financeiras anuais (em dólar) do processo extrativo comparado ao convencional (o qual foi assumido como viável economicamente). Com base nesta tabela é possível eliminar o cenário FE-0,5vvm da destilaria anexa, pois este já apresenta prejuízo anual comparado à destilaria anexa convencional.

Tabela 18. Análise preliminar dos custos e receitas da fermentação extrativa.

Receitas/Despesas anuais	Custos/Ganhos (em US\$/1000)					
	Destilaria Autônoma			Destilaria Anexa		
	FE-0,1vvm	FE-0,2vvm	FE-0,5vvm	FE-0,1vvm	FE-0,2vvm	FE-0,5vvm
Energia Elétrica	3.272	2.800	1.692	-203	-384	-1.149
Vinhaça	320	438	676	203	262	385
Etanol Anidro	2.006	2.006	1.804	934	812	463
Capitação de água	-21	-17	-19	-0,3	-1	-1
MEG	-511	-715	-2.125	-124	-331	-1.263
Total Anual	5.066	4.512	2.029	810	359	-1.564

Para que a análise completa fosse realizada foi necessário estimar o custo de capital (CAPEX) dos cenários conforme descrito no item 4.4 ANÁLISE ECONÔMICA da metodologia. A Tabela 19 apresenta os custos diretos e indiretos de capital para cada cenário.

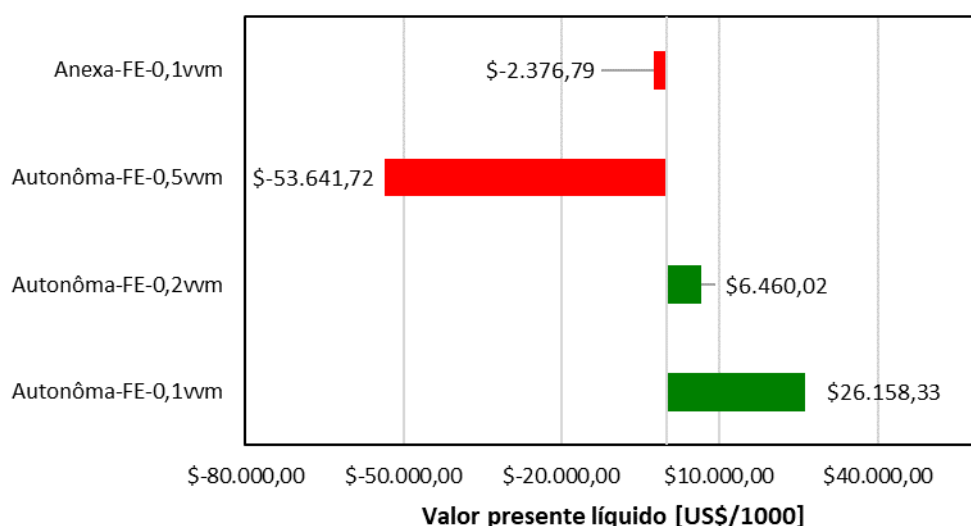
Tabela 19. Custo de capital para os cenários simulados.

Cenário	Custo Capital (CAPEX)		
	Direto	Indireto	Total
Autônoma-FE-0,1vvm	\$ 8.150.041	\$ 3.993.520	\$ 12.143.562
Autônoma-FE-0,2vvm	\$ 17.332.087	\$ 8.492.723	\$ 25.824.810
Autônoma-FE-0,5vvm	\$ 41.536.543	\$ 20.352.906	\$ 61.889.448
Anexa-FE-0,1vvm	\$ 5.232.609	\$ 2.563.978	\$ 7.796.587

Após uma análise de fluxo de caixa rigorosa, conforme descrita na metodologia, obteve-se o valor presente líquido para os 25 anos de vida útil da planta. A Figura 32 apresenta um gráfico comparativo entres os VPLs de cada investimento (cenário).

Pode-se afirmar, pela Figura 32, que os cenários Anexa-FE-0,1vvm e Autônoma-FE-0,5vvm em toda sua vida útil nunca atingirão a viabilidade econômica com 11%a.a. de taxa interna de retorno. Na destilaria autônoma esse resultado está relacionado a elevada vazão de CO₂ injetada no sistema que eleva os custos operacionais (energia para destilação e compressão) e os custos de capital (equipamentos grandes). Já na destilaria anexa, a inviabilidade econômica do processo está muito relacionada aos custos operacionais de energia que são gerados quando utilizado a fermentação extrativa, a economia em vinhaça e aumento em rendimento não pagam esses custos.

Figura 32. Comparação entre o valor presente líquido dos diferentes investimentos



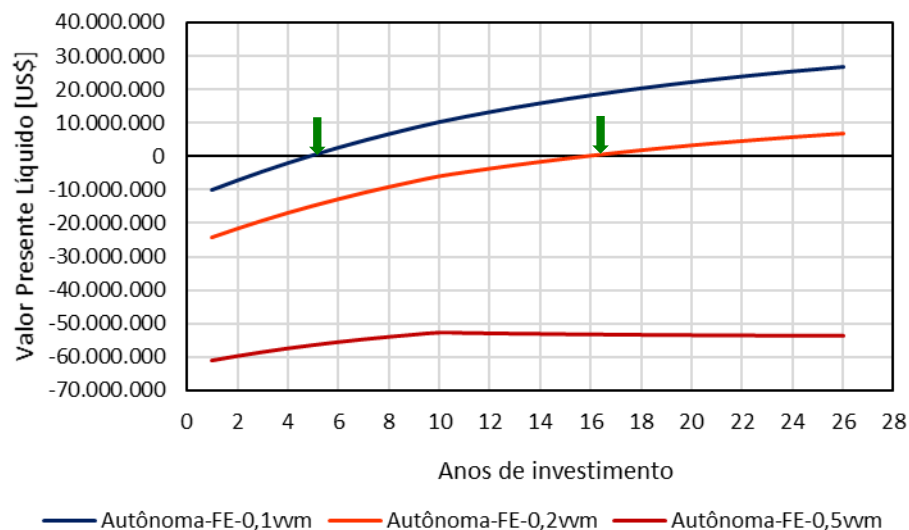
Apesar dos cenários Autônoma-FE-0,1vvm e Autônoma-FE-0,2vvm apresentarem viabilidade em 25 anos, esse é um tempo muito longo para esse tipo de investimento. Para realizar uma análise do tempo de retorno do investimento construiu-se gráficos de VPL em função dos anos de investimento que são apresentados na Figura 33.

A partir da Figura 33 pode-se inferir que o tempo de retorno de investimento (payback descontado) para o cenário Autônoma-FE-0,1vvm é de 4,89 anos e para o Autônoma-FE-0,2vvm é de 15,41 anos. Se a taxa interna de retorno de investimento

não tivesse sido considerada, esses investimentos teriam um payback de 3,72 e 7,66 anos, respectivamente.

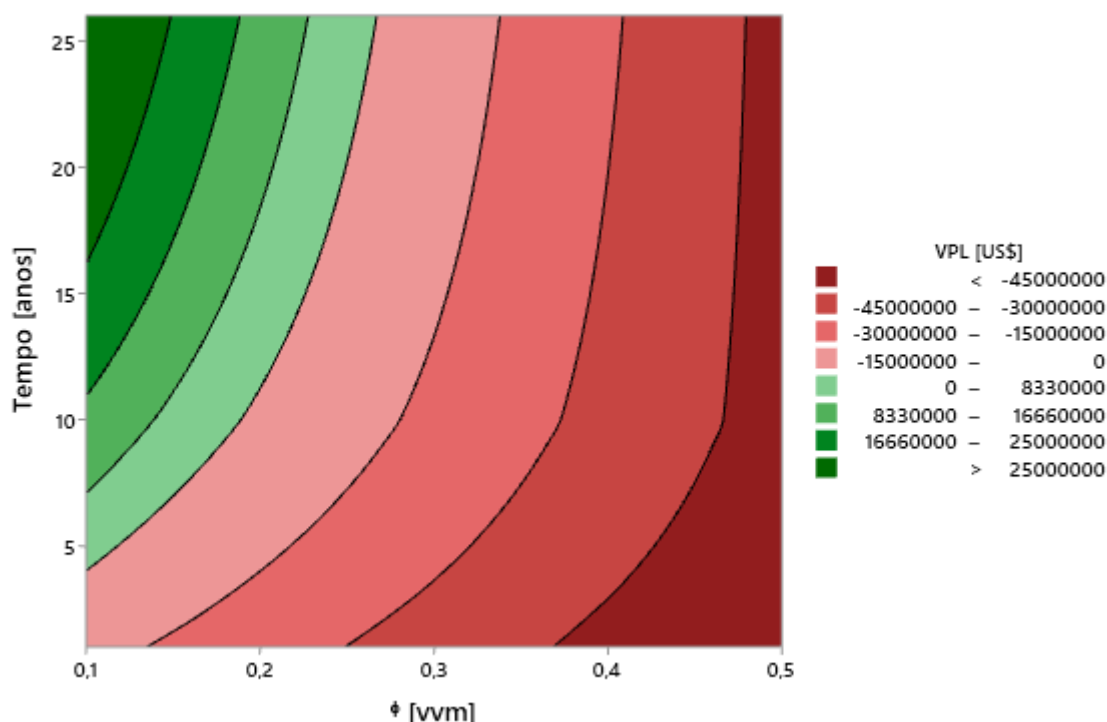
A fim de investigar a aplicabilidade da técnica proposta neste trabalho, construiu-se uma superfície de resposta do valor presente líquido em função da vazão específica de CO₂ e do tempo de investimento para a fermentação extrativa aplicada a destilaria autônoma. O gráfico de contorno da superfície é apresentado na Figura 34.

Figura 33. Valor presente líquido ao longo do tempo de investimento da fermentação extrativa na destilaria autônoma



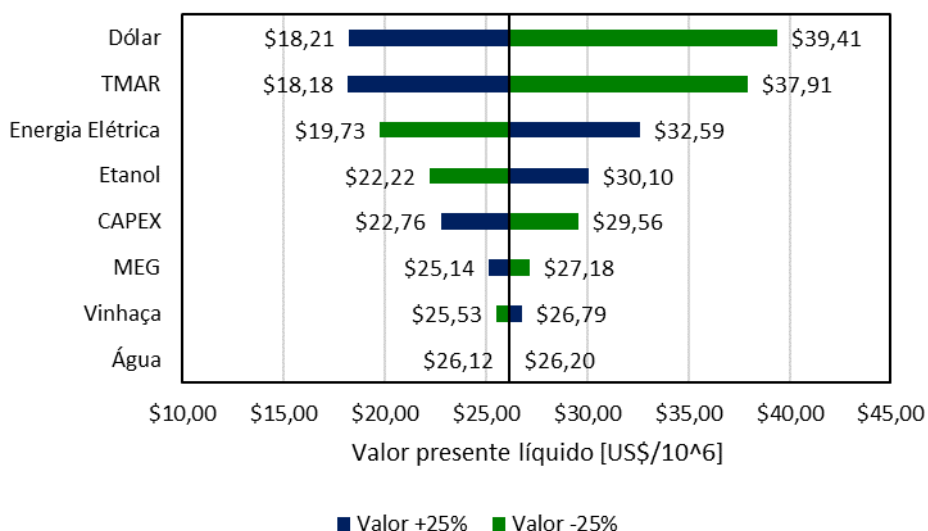
Da Figura 34 observa-se que existe um limite de vazão específica de CO₂ (ϕ) no qual aplicação da fermentação extrativa é viável, este valor está em torno de 0,2vvm, porém utilizar a ϕ próxima deste valor implica em muitos anos para o retorno do investimento. Os processos mais viáveis ocorrem na região de 0,1vvm. Isso ocorre devido ao aumento dos custos de capital (demanda compressores, absorvedores e colunas de destilação maiores) e ao mesmo tempo aumenta-se os consumos de monoetilenoglicol e energia (nos compressores e na desidratação).

Figura 34. Contornos da superfície de resposta do VPL em função da vazão específica de CO₂ e do tempo de investimento.



Fixando a vazão específica de CO₂ em 0,1 vvm para a destilaria autônoma, melhor cenário econômico, realizou-se estudos de sensibilidade nas variáveis econômicas (preços de produtos e insumos, capex e taxa mínima de atratividade e de cambio) os resultados das análises são apresentados na Figura 35.

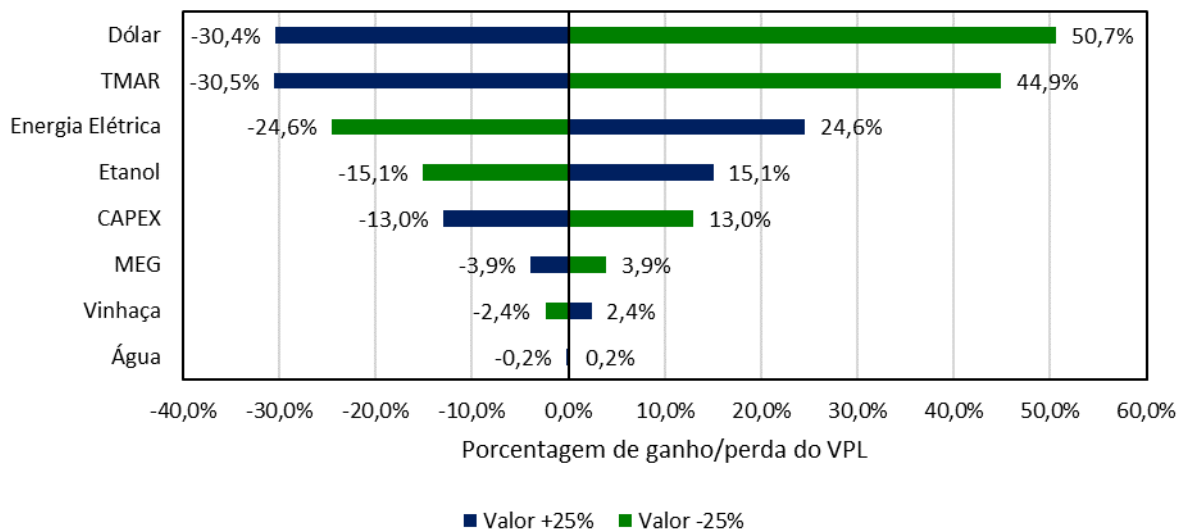
Figura 35. Análise de sensibilidade das variáveis econômicas.



Na Figura 35 nota-se que a taxa de câmbio e taxa interna de retorno são as que mais impactam no valor presente líquido do investimento no cenário Autônoma-FE-0,1vvm, logo em seguida variações no preço da energia elétrica, do etanol e no capex também representam forte impacto sobre o investimento. No entanto, as variações de 25% nos preços e taxas não afetaram a viabilidade do projeto, ou seja, este resultado demonstra uma solidez nos resultados obtidos, confirmando a viabilidade da aplicação da fermentação extrativa na destilaria autônoma com baixas vazões específicas de CO₂.

A Figura 36 apresenta a porcentagem de variação do VPL em relação ao valor original para variações de 25% para mais e para menos nas variáveis econômicas preços, CAPEX, TMAR e taxa de câmbio (dólar). Observa-se na figura que uma variação de 25% no preço ou quantidade de energia produzida resulta uma variação equivalente a 24,6% no VPL.

Figura 36. Análise de sensibilidade das variáveis econômicas (porcentagem do VPL)



5.5 MODIFICAÇÃO NO PROCESSO EXTRATIVO

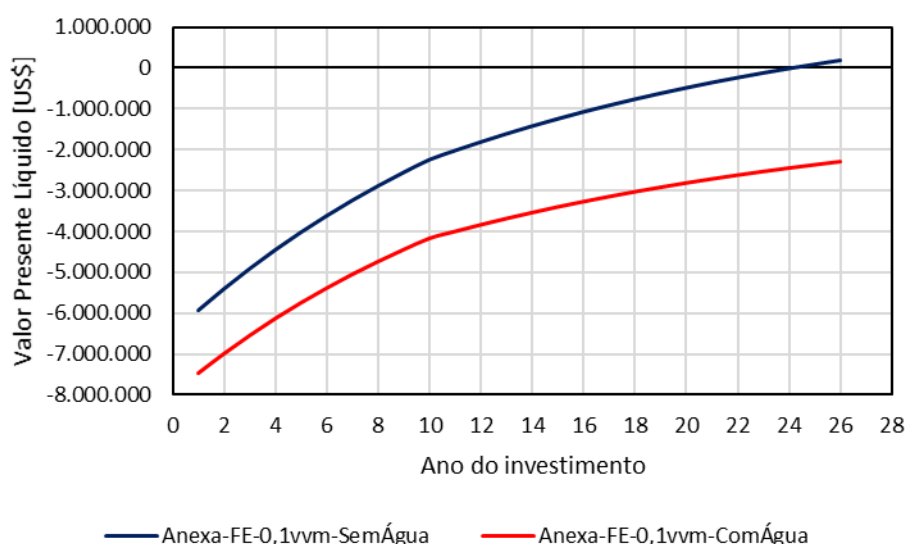
As variáveis, taxa de câmbio e taxa de retorno de investimento, têm um efeito grande sobre o projeto, no entanto são variáveis que não podem ser controladas pelo

projetista, logo deve-se investigar a melhora de variáveis de projeto como a produção energia elétrica e etanol que possuem um alto impacto no resultado final.

Um fator importante que tem impacto na produção de energia são as colunas de desidratação, como já discutido anteriormente. A presença elevada de água na corrente efluente dos absorvedores aumenta o consumo de energia na desidratação. Uma forma de tentar minimizar este problema é retirar parcialmente ou totalmente essa água. Técnicas como colunas de adsorção são opções a serem estudadas.

Para investigar esse efeito no VPL aplicou-se um bloco separador de água na corrente de arraste antes de entrar no absorvedor no qual removeu-se 95% da água, para que a corrente efluente tivesse composição (de água) próxima do estágio 3 na coluna de desidratação. Esse estudo foi aplicado ao cenário Anexa-FE-0,1vvm que está em uma região próxima a viabilidade. A Figura 37 apresenta o valor presente líquido para diferentes tempos de investimentos do cenário Anexa-FE-0,1vvm com e sem uma etapa removedora de água.

Figura 37. Valor presente líquido em função do ano de investimento para o processo da fermentação extrativa à destilaria anexa operando com e sem uma etapa removedora de água



Remover a água do gás de arraste permitiu operar a coluna de desidratação com menor quantidade MEG e água residual, logo o consumo de vapor foi reduzido para 0,66 quilograma de vapor por litro de etanol anidro, valor equivalente ao processo

convencional, e, conseqüentemente, reduziu-se os custos de capital nessas colunas. Apesar do consumo de vapor de escape ter gerado um aumento na produção de energia elétrica, esse excedente foi consumido pelo compressor para reinjetar o gás nas dornas, trazendo um ganho líquido de apenas 31 kW. Observa-se, pela Figura 37, que fatores citados foram capazes de alterar a viabilidade do processo, tornando o mais viável. No entanto, esse ganho de viabilidade ainda não justifica o investimento. Sendo necessário, para os cenários da destilaria anexa, mais estudos para a viabilização. Já para o cenário em destilaria Autônoma a técnica de remoção de água provavelmente também trará ganhos, mas o custo capital dessa etapa precisa ser estimado para visualização de tais resultados.

Outro resultado importante é que a vazão de gás a ser comprimida (para reinjetá-la na dorna) tem um forte impacto sobre a fermentação extrativa. Dessa maneira, estudos devem ser realizados para melhorar as condições de arraste utilizando baixa vazão de CO₂.

6. CONCLUSÃO

Neste trabalho construiu-se simulações de indústrias produtoras de etanol, açúcar e energia elétrica no software Aspen Plus e as modificamos para que os efeitos da fermentação extrativa por *stripping* com CO₂ fossem analisados na performance das unidades. Dimensionou-se os sistemas de recuperação do etanol e água removidos da etapa de fermentação e verificou-se que é possível utilizar as colunas de desidratação para esse fim.

A fermentação extrativa aumentou a produção de energia elétrica do processo em até 9,4% quando comparado ao processo convencional, para o cenário Autônoma-FE-0,1vvm. Esse ganho foi atribuído à economia de vapor na destilação, maior disponibilidade de vapor vegetal na evaporação e a maior integração energética possibilitada pelos fatores mencionados anteriormente. O processo proposto também diminuiu a relação vinhaça formada por etanol produzido e aumentou a eficiência geral (recuperação de açúcares na forma de etanol). Estes fatores levaram a um retorno de investimento de 26 milhões de dólares em valor presente considerando um investimento de 25 anos e taxa mínima de atratividade de 11% a.a.

Apesar dos resultados de desempenho da fermentação extrativa serem maiores do que o processo convencional, nos cenários autônomos estes ainda estão fortemente limitados pela recuperação da corrente arrastada e pelas altas vazões de gás a serem comprimidas, não sendo possível chegar na simulação da escala industrial no mesmo resultado obtido em escala de bancada reportado na literatura.

Nos cenários anexos nota-se de maneira mais clara o efeito da vazão de CO₂ na viabilidade econômica dos processos, sendo que apenas a economia de vapor na destilação não torna o processo viável, pois gasta-se uma quantidade equivalente de energia para comprimir os gases. Como forma de atingir todo o potencial da técnica proposta propõem-se utilizar processos que arrastem mais etanol e água utilizando menores vazões de gás, como por exemplo, o arraste mecânico.

Como sugestões futuras para superar os gargalos encontrados neste trabalho propõe-se aplicar o *stripping* com baixas vazões específicas CO₂ (entre 0,1-0,2 vvm) associado a um processo de remoção de etanol por vácuo. Verificar a possibilidade de “gerar” uma pressão negativa no sistema pela condensação das frações voláteis

presentes no gás de arraste utilizando condensadores do tipo multijato, no qual o solvente (MEG) é misturado com gás. E por fim avaliar o custo capital desse tipo de investimento e o seu efeito na análise de fluxo de caixa para os cenários anexos.

Propõe-se também como sugestões para trabalhos futuros a investigação de cenários como, por exemplo, a variação da base de cálculo da quantidade de cana-de-açúcar processada e a utilização de uma análise econômica completa (*greenfield*).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AGÊNCIA NACIONAL DE ENERGIA ELÉTRICA (ANEEL). Ranking das tarifas. Disponível em: <https://www.aneel.gov.br/ranking-das-tarifas>. Acesso em: fevereiro, 2021.
- AGÊNCIA NACIONAL DE ÁGUAS (ANA). Manual de Conservação e Reuso de Água na Agroindústria Sucroenergética / Agência Nacional de Águas; Federação das Indústrias do Estado de São Paulo; União da Indústria da Cana-de-açúcar; Centro de Tecnologia Canavieira. Brasília, 2009.
- AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS (ANP). RenovaBio. Disponível em: <http://www.anp.gov.br/producao-de-biocombustiveis/renovabio>. Acesso em: junho de 2020a.
- AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS (ANP). Resolução ANP Nº 764, de 20.12.2018 - DOU 21.12.2018. Disponível em: <http://legislacao.anp.gov.br/?path=legislacao-anp/resol-anp/2018/dezembro&item=rangep-764-2018>. Acesso em: setembro de 2020b.
- AL-MALAH KM. Aspen Plus: Chemical Engineering Applications. New Jersey: John Wiley & Sons Inc., 2017.
- ALMEIDA, L. P., SILVA, C. R., MARTINS, T. B., PEREIRA, R. D., ESPERANÇA, M. N., CRUZ, A. J., BADINO, A. C. Heat transfer evaluation for conventional and extractive ethanol fermentations: saving cooling water. *Journal of Cleaner Production*, p. 127063, 2021.
- AMORIM, H. V.; LOPES, M. L.; OLIVEIRA, J. V. C.; BUCKERIDGE, M. S.; GOLDMAN, G. H. Scientific challenges of bioethanol production in Brazil. *Applied Microbiology and Biotechnology*, v. 91, p. 1267-1275, 2011.
- AMORIM, H.V.; BASSO, L.C.; LOPES, M.L. Sugar cane juice and molasses, beet molasses and sweet sorghum: composition and usage. In: Ingledew WM, Austin GD, Kelsall DR, Kluhspies C, eds. *The alcohol textbook: a reference for the beverage, fuel, and industrial alcohol industries*. Nottingham: Nottingham University Press: 39–46, 2009.
- ARAUJO, E. C. C. Evaporadores. São Carlos, Brasil: EdUFSCar, 2009.
- ASSIS, C. A.; HOUTMAN, C.; PHILLIPS, R.; BILEK, E. M.; ROJAS, O. J.; PAL, L.; PERESIN, M. S.; JAMEEL, H.; GONZALEZ, R. Conversion economics of forest biomaterials: Risk and financial analysis of CNC manufacturing. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, v. 11, n. 4, p. 682-700, 2017.
- ATALA, D. I. P. Montagem, instrumentação, controle e desenvolvimento experimental de um processo fermentativo extrativo de produção de etanol. 152 p. Tese, UNICAMP, Campinas, 2004.
- BAES, C. F., H. E. GOELLER, J. S. OLSON, AND R. M. ROTTY. "Carbon Dioxide and Climate: The Uncontrolled Experiment: Possibly Severe Consequences of

Growing CO₂ Release from Fossil Fuels Require a Much Better Understanding of the Carbon Cycle, Climate Change, and the Resulting Impacts on the Atmosphere." *American Scientist* 65, no. 3 :310-20; 1977.

BAEYENS, J.; KANG, Q.; APPELS, L.; DEWIL, R.; LV, Y.Q.; TAN, T.W. Challenges and opportunities in improving the production of bio-ethanol. *Prog. Energy Combust. Sci.* 47, 60–88; 2015.

BAEYENS, J.; KANG, Q.; APPELS, L.; DEWIL, R.; LV, Y.Q.; TAN, T.W.; 2015.Challenges and opportunities in improving the production of bio-ethanol. *Prog. Energy Combust. Sci.* 47, 60–88.

BARRETO, T. V. ; DUARTE-COELHO, A. C. . Destilação. In: Santos, Borém e Caldas. (Org.). CANA-DE-AÇÚCAR: Bioenergia, Açúcar e Etanol - Tecnologia e Perspectivas. 2ªed.Viçosa-MG- Brasil: Editora UFV, 2009, v. , p. 489-514.

BASSO, L.C.; ROCHA, S.N.; BASSO, T.O. Ethanol Production in Brazil: The Industrial Process and Its Impact on Yeast Fermentation. *Biofuel Production-Recent Developments and Prospects*. Intech, Rijeka, Croatia, 2011.

BASTIDAS, P.A.; GIL, I.D.; RODRÍGUEZ G. Comparison of the main ethanol dehydration technologies through process simulation 20th European symposium on computer aided process engineering, 2010.

BATISTA, F. R. M., FOLLEGATTI-ROMERO, L. A., BESSA, L. C. B. A., & MEIRELLES, A. J. A. Computational simulation applied to the investigation of industrial plants for bioethanol distillation. *Computers & Chemical Engineering*, 46, 1–16, 2012.

BATISTA, G. Estudo de Viabilidade Técnica, Econômica e Ambiental da Produção de Nanocelulose Integrada à Biorrefinaria de Cana-de-Açúcar. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2021.

BERECHE, R. P., Modelagem e integração energética do processo de produção de etanol a partir da biomassa de cana-de-açúcar, Universidade Estadual de Campinas, Tese de Doutorado, 2011.

BONOMI, A.; MARIANO, A.P.; JESUS, C.D.F.; FRANCO, H.C.J.; CUNHA, M.P.; DIAS, M.O.S.; CHAGAS, M.F., CAVALETT, O., MANTELATTO, P.E., MACIEL FILHO, R., JUNQUEIRA, T.L, CARDOSO, T.F. The Virtual Sugarcane Biorefinery (VSB): 2011 Report. Campinas, Sao Paulo: Brazilian Bioethanol Science and Technology Laboratory (CTBE), Technological Assessment Program (PAT), Internal Report, 2012.

BORZANI, W.; VAIRO, M.L.R. Determination of the volume fraction of yeast cells in a sediment or in a suspension. *Biotechnol Lett*, 5, 247-252, 1983.

CASTRO, B. J. C. Avaliação da produção de açúcar utilizando reconciliação de dados, estatística multivariada e modelagem fenomenológica da cristalização. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2019.

- CASTRO, B. J. C.; MARCINIUK JUNIOR, M.; GIULIETTI, M.; BERNARDO, A. Sucrose crystallization: modeling and evaluation of production responses to typical process fluctuations. *Brazilian journal of Chemical Engineering (Online)*, v. 36, p. 1237-1253, 2019.
- CASTRO, S. B.; ANDRADE, S. A. C. *Tecnologia do açúcar*. Recife, Brasil: Ed. Universitária da UFPE, 2007.
- CAVALETT, O.; JUNQUEIRA, T. L.; DIAS, M. O. S. ; JESUS, C. D.; MANTELATTO, P. E.; CUNHA, M. P.; FRANCO, H. C. J.; CARDOSO, T. F. ; MACIEL FILHO, R.; ROSSELL, C. E. V. BONOMI, A. Environmental and economic assessment of sugarcane first generation biorefineries in Brazil. *Clean Technologies and Environmental Policy (Internet)*, v. 14, p. 399-410, 2012.
- CENTRO DE ESTUDOS AVANÇADOS EM ECONOMIA APLICADA (CEPEA). Indicador semanal do etanol anidro CEPEA/ESALQ - São Paulo. Disponível em: <https://www.cepea.esalq.usp.br/br/indicador/etanol.aspx>. Acesso em: fevereiro de 2021.
- CORTES-RODRÍGUEZ, E. F.; FUKUSHIMA, N. A.; PALACIOS-BERECHE, R.; ENSINAS, A. V.; NEBRA, S. A. Vinasse concentration and juice evaporation system integrated to the conventional ethanol production process from sugarcane – Heat integration and impacts in cogeneration system. *Renewable Energy*, 115, 474–488. 2018.
- DARÉ, R. M. Avaliação de coeficientes de rendimento e modelagem do processo fermentativo de produção de etanol. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2008.
- DIAS, M. O. S. Desenvolvimento e otimização de processos de produção de etanol de primeira e segunda geração e eletricidade a partir da cana-de-açúcar. Tese (doutorado) - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química, Campinas, SP, 2011a.
- DIAS, M. O. S.; DA CUNHA, M. P.; MACIEL FILHO, R.; BONOMI, A.; JESUS, C. D. F.; ROSSELL, C. E. V. Simulation of integrated first and second generation bioethanol production from sugarcane: comparison between different biomass pretreatment methods. *Journal of Industrial Microbiology & Biotechnology*, 38(8), 955–966. 2010.
- DIAS, M. O. S.; JUNQUEIRA, T. L.; CAVALETT, O.; CUNHA, M. P.; JESUS, C. D. F.; ROSSELL, C. E. V.; MACIEL FILHO, R.; BONOMI, A. Integrated versus stand-alone second generation ethanol production from sugarcane bagasse and trash. *Bioresource Technology*, 103(1), 152–161.2012.
- ENSINAS, A. V. Integração térmica e otimização termoeconomica aplicadas ao processo industrial de produção de açúcar e etanol a partir da cana-de-açúcar. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) - Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas. Campinas, 2008.

- EUROPEAN COMMISSION. COP21: Results and Implications for Pathways and Policies for Low Emissions European. Disponível em: <https://cordis.europa.eu/project/id/730427>. Acesso em: junho de 2020.
- 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.
- GIL, I. D.; GARCÍA, L. C.; RODRÍGUEZ, G. Simulation of ethanol extractive distillation with mixed glycols as separating agent. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 31(1), 259–270. 2014.
- GODOY, A.; AMORIM, H.V.; LOPES, M.L.; OLIVEIRA, A.J. Continuous and batch fermentation processes: advantages and disadvantages of these processes in the Brazilian ethanol production. *Int Sugar J.* 110(1311):175–181, 2008.
- GOMES, B. C. Análise térmica da fermentação alcoólica convencional e extrativa com arraste por dióxido de carbono. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2020.
- GREEN, D. W., SOUTHARD, M. Z. *Perry's chemical engineers' handbook*. McGraw-Hill Education, 2019.
- HAAR, L.; GALLAGHER, J.S.; KELL, J.H. *NBS/NRC Steam Tables*. Washington: Hemisphere Publishing Corporation, 1984.
- HASHI, M., TEZEL, F. H., THIBAUT, J. Ethanol recovery from fermentation broth via carbon dioxide stripping and adsorption. *Energy & fuels*, v. 24, n. 9, p. 4628-4637, 2010.
- HONIG, P. *Princípios de tecnologia azucarera*. Vol 1. Companhia Editorial Continental, México, 1969.
- HUGOT, E. *Handbook of cane sugar engineering*. 3° ed. Nova Iorque: Elsevier Science Publishing Company, 1986.
- IPCC, 2013: *Resumo para Decisores*. In: *Climate Change 2013: The Physical Science Basis*. Contribuição do Grupo de Trabalho I para o Quinto Relatório de Avaliação do Painel Intergovernamental sobre Alterações Climática, 2013.
- LEMOS, D. A.; SONEGO, J. L. S.; BOSCHIERO, M. V.; ARAUJO, E. C. C. ; CRUZ, A. J. G. ; BADINO, A. C. . Selection and application of nontoxic solvents in extractive ethanol fermentation. *BIOCHEMICAL ENGINEERING JOURNAL*, v. 127, p. 128-135, 2017.
- LEMOS, D. A.; SONEGO, J. L. S.; CRUZ, A.J. G.; BADINO, A. C. Improvement of ethanol production by extractive fed-batch fermentation in a drop column bioreactor. *BIOPROCESS AND BIOSYSTEMS ENGINEERING*, v. 1, p. 1, 2020.

- LONGATI A.A.; LINO A.R.A.; GIORDANO R.C.; FURLAN F.F.; CRUZ A.J.G. Defining research and development process targets through retro-techno-economic analysis: The sugarcane biorefinery case. *Bioresour. Technol.* v. 263, p. 1–9, 2018.
- LOPES, M. L.; PAULILLO, S.C.L.; GODOY, A.; CHERUBIN, R.A.; LORENZI, M.S.; GIOMETTI, F.H.C.; BERNARDINO, C.D.; AMORIM NETO, H.B.; AMORIM, H.V. Ethanol production in Brazil: a bridge between science and industry. *Brazilian Journal of Microbiology*, v. 47, p. 64–76, 2016.
- MAIORELLA, B.; BLANCH, H.W.; WILKE, C.R. By-product inhibition effects on ethanolic fermentation by *Saccharomyces cerevisiae*. *Biotechnol. Bioeng.* 25, 103–121, 1983.
- MARIANO, A. P.; ANGELIS, D. F.; MAUGERI FILHO, F.; ATALA, D. I. P.; WOLF MACIEL, M. R.; MACIEL FILHO, R. An Alternative Process for Butanol Production: Continuous Flash Fermentation. *Chemical Product and Process Modeling*, 2008.
- MATHLOUTHI, M., REISER, P. *Sucrose: properties and applications*. Springer Science & Business Media, 1995.
- MINIER, M.; GOMA, G. Ethanol production by extractive fermentation. *Biotechnology and Bioengineering*, 24(7), 1565–1579, 1982.
- MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA. *Resenha energética Brasileira*. Brasília, 2020. Disponível em: [www.mme.gov.br/Publicações e Indicadores](http://www.mme.gov.br/Publicações_e_Indicadores)
- NAKAO, S.; SAITOH, F.; ASAKURA, T.; TODA, K.; KIMURA, S. Continuous ethanol extraction by pervaporation from a membrane bioreactor. *Journal of Membrane Science*, 30(3), 273–287. 1987.
- NOVA CANA. *Distribuição das usinas de etanol no Brasil*. Disponível em: <https://www.novacana.com/usina/distribuicao-usinas-etanol-brasil>. Acesso em: junho de 2020.
- PALACIOS-BERECHÉ, R.; MOSQUEIRA-SALAZAR, K. J.; MODESTO, M.; ENSINAS, A. V.; NEBRA, S. A.; SERRA, L. M.; LOZANO, M. Exergetic analysis of the integrated first- and second-generation ethanol production from sugarcane. *Energy (Oxford)*, v. 62, p. 46-61, 2013.
- PEREIRA, R. D.; BADINO, A. C.; CRUZ, A. J. G. Assessing the Performance of Industrial Ethanol Fermentation Unit Using Neural Networks. *Computer Aided Chemical Engineering*, v. 43, n. C, p. 2005–2008, 2018.
- PINA, E. A.; PALACIOS-BERECHÉ, R.; CHAVEZ-RODRIGUEZ, M. F.; ENSINAS, A. V.; MODESTO, M.; NEBRA, S. A. Reduction of process steam demand and water-usage through heat integration in sugar and ethanol production from sugarcane – Evaluation of different plant configurations. *Energy*, 138, 1263–1280. 2017.

- PINTO, C. R. S. Remoção de etanol por stripping empregando dióxido de carbono. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2014.
- REIN, P. Engenharia do açúcar de cana. Tradução de César Miranda e Ericson Mariano. Berlim, Alemanha: Verlag Dr. Albert Bartens KG, 2013.
- PONCE, G. H. S. F., NETO, J. M., DE JESUS, S. S., DE CARVALHO MIRANDA, J. C., MACIEL FILHO, R., DE ANDRADE, R. R., MACIEL, M. R. W. Sugarcane molasses fermentation with in situ gas stripping using low and moderate sugar concentrations for ethanol production: Experimental data and modeling. *Biochemical engineering journal*, v. 110, p. 152-161, 2016.
- REIN, P.W. A comparison of cane diffusion and milling. *Proceedings of the South African Sugar Technology Association* 69: 196–200, 1995.
- RENEWABLE FUELS ASSOCIATION (RFA). Industry Statistics: World Fuel Ethanol Production, <http://www.ethanolrfa.org/resources/industry/statistics/>. Acesso em: junho 2020.
- RHODES CJ. The 2015 Paris Climate Change Conference: Cop21. *Science Progress*. 99(1):97-104; 2016.
- ROCHA, G. J. M., GONÇALVES, A. R., OLIVEIRA, B. R., OLIVARES, E. G., ROSSELL, C. E. V. Steam explosion pretreatment reproduction and alkaline delignification reactions performed on a pilot scale with sugarcane bagasse for bioethanol production. *Industrial Crops and Products*, 35, 274-279, 2012.
- RODRIGUES, K.C.S.; VELOSO, I.I.K.; CRUZ, A.J.G.; BERNARDO, A.; BADINO, A. C. Ethanol Recovery from Stripping Gas Mixtures by Gas Absorption: Experimental and Modeling. *ENERGY & FUELS*, v. 33, p. 369-378, 2018.
- RODRIGUES, K.C.S.; SONEGO, J.L.S.; CRUZ, A.J.G.; BERNARDO, A.; BADINO, A.C. Modeling and simulation of continuous extractive fermentation with CO₂ stripping for bioethanol production. *CHEMICAL ENGINEERING RESEARCH & DESIGN*, p. 77-88, 2017.
- RUIZ, L. Economia de milhões de reais. Disponível em: <http://fermentecnews.com.br/2015/10/01/economia-de-milhoes-de-reais/>. Revista cana online, 2015.
- SCHEFFLAN, R. Teach yourself the basics of aspen plus. Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons, 2011.
- SCHUGERL, K. Integrated processing of biotechnology products. *Biotechnology Advances*, 18 p. 581-599, 2000.
- SHIHADDEH, J. K., HUANG, H., RAUSCH, K. D., TUMBLESON, M. E., SINGH, V. Vacuum stripping of ethanol during high solids fermentation of corn. *Applied biochemistry and biotechnology*, v. 173, n. 2, p. 486-500, 2014.

- SILVA, C.R.; ESPERANCA, M.N.; CRUZ, A.J.G.; MOURA, L.F.; BADINO, A.C. Stripping of ethanol with CO₂ in bubble columns: effects of operating conditions and modeling. *Chem. Eng. Res. Des.*102, 150–160, 2015.
- SONEGO, J.L.S.; LEMOS, D.A.; RODRIGUEZ, G.Y.; CRUZ, A.J.G.; BADINO, A.C. Extractive batch fermentation with CO₂ stripping for ethanol production in a bubble column bioreactor: experimental and Modeling. *Energy Fuels* 28, 7552–7559, 2014.
- SONEGO, J.L.S.; LEMOS, D.A.; PINTO, C.E.M.; CRUZ, A.J.G.; BADINO, A.C. Extractive fed-batch ethanol fermentation with CO₂ stripping in a bubble column bioreactor: experiment and modeling. *Energy Fuels* 30, 748–757, 2016.
- TAYLOR, F.; KURANTZ, M.J.; GOLDBERG, N.; CRAIG, J.C. Continuous fermentation and stripping of ethanol. *Biotechnol. Prog.* 11,693–698, 1995.
- TAYLOR, F.; KURANTZ, M.J.; GOLDBERG, N.; CRAIG, J.C. Control ofpacked column fouling in the continuous fermentation and stripping of ethanol. *Biotechnol. Bioeng.* 51, 33–39, 1996.
- TAYLOR, F.; MARQUEZ, M.A.; JOHNSTON, D.B.; GOLDBERG, N.M.; HICKS, K.B. Continuous high-solids corn liquefaction and fermentation with stripping of ethanol. *Bioresour. Technol.*101, 4403–4408, 2010.
- TURTON, R., BAILIE, R. C., WHITING, W. B., SHAEIWITZ, J. A. Analysis, synthesis and design of chemical processes. Pearson Education, 2008.
- VASCONCELOS, J.N. de. Fermentação Etanólica. In: SANTOS, F; BORÉM, A; CALDAS, C. *Cana-de-açúcar: Bioenergia, Açúcar e Etanol.* 2 ed. Viçosa: Folha de Viçosa, p. 451-485, 2012.
- VELOSO, I. I. K. Modelagem e otimização da fermentação alcoólica em batelada alimentada a baixa temperatura. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2019.
- WOOLEY, R.; PUTSCHE, V. Development of an aspen plus physical propeties database for biofuels components. Tech. rep., National Renewable Energy Laboratory, Golden, CO, report No. NREL/MP-425-20685, 1996.

APÊNDICE A

Neste item está disponível o código programado em VBA utilizado para a análise da fermentação extrativa.

Option Explicit

Dim V, F, Se, mi, mimax, ks, kis, n, Cpe, ke, kw, S0, X0, P0, V0, S, X, P, Yxs, Yps, aux, t, tf, h, k, g, e, k1, e1, g1, k2, g2, e2, k3, e3, g3, k4, e4, g4, j, j1, j2, j3, j4, Si, Pi, Xi, Vi, Falim, Vmost, Fs, Temp, Vco2, roag, Fx, Fp, Vcuba, roe, tco2, talim, Calim, fi, roalim, Cx0, Cp0, t0, Cs0, i, Vt, Varr, Mte1, Mte2, Mte3, Mte4, Mta1, Mta2, Mta3, Mta4, Vd, Cearr, Sin, Fg, x1, x2, x3, x4, Vmconv as Double

Private Sub rk()

'Variáveis de processo (importar do Aspen)

Calim=0.203

Cs0 = Calim 'concentração de substrato na alimentação

Cx0 = 0.024 'concentração de levedura na alimentação

Cp0 = 0.004 'concentração de etanol na alimentação

Vmost = 24604272.94329 * (Calim) ^ 2 - 12497460.76132 * Calim + 1803351.4082
'anexa '18246248.38 * (Calim) ^ 2 - 10626436.88 * Calim + 2036173.74 'autônoma

roag = 0.997 'densidade da água em kg/L

roe = 0.89 'densidade da mistura água etanol arrastada

Temp = 34 'temperatura de operação da dorna em °C

fi = 0.3 'vazão específica de CO2

'Volume do primeiro reator

V0 = 0.7 * 1300000 'anexo '0.7 * 3000000 'autônomo

'vazão do reator

F = Vmost

'Parametros cineticos e de performance (Rodrigues, 2017)

mimax = 0.246 'h-1

$k_s = 0.0214 \text{ 'kg/L}$

$k_{is} = 0.0635 \text{ 'kg/L}$

$C_{pe} = 0.0878 \text{ 'kg/L}$

$n = 0.37$

$Y_{xs} = 0.0487 \text{ 'kg/kg}$

$Y_{ps} = 0.4625 \text{ 'kg/kg}$

'tempo de integracao

$t_f = 100$

$h = 0.01 \text{ 'passo de integração}$

'cinetica da extração corrigida para variavel real(Rodrigues, 2017)

$'k_e = 0.06762 + 0.02422 * (-1.68 + 2 * 1.168 * (f_i - 1) / 3) + 0.0049 * (-1.68 + 2 * 1.68 * (Temp - 30) / 4)$

$'k_w = 0.007715 + 0.002562 * (-1.68 + 2 * 1.168 * (f_i - 1) / 3) + 0.00023 * (-1.68 + 2 * 1.68 * (Temp - 30) / 4)$

$k_e = 0$

$k_w = 0$

'condições iniciais Reator1

$S = C_{s0}$

$P = C_{p0}$

$X = C_{x0}$

$V = V_0$

$t = t_0$

'Resolve o sistema por Runge kutta

Do While $t \leq t_f$

Call RungeKutta

Loop

'conversão reator1

$x_1 = 1 - S * F_s / (F * C_{s0})$

'Quantidades arrastadas

$$Mte1 = k_e * P * V$$

$$Mta1 = k_w * (roag - P) * V$$

$$F = F_s$$

'Resolve o reator 2

$$'k_e = 0$$

$$'k_w = 0$$

$$k_e = 1\# * (0.06762 + 0.02422 * (-1.68 + 2 * 1.168 * (fi - 1) / 3) + 0.0049 * (-1.68 + 2 * 1.68 * (Temp - 30) / 4))$$

$$k_w = 1\# * (0.007715 + 0.002562 * (-1.68 + 2 * 1.168 * (fi - 1) / 3) + 0.00023 * (-1.68 + 2 * 1.68 * (Temp - 30) / 4))$$

$$Cs0 = S$$

$$Cx0 = X$$

$$Cp0 = P$$

$$V = 0.7 * 800000 \text{ 'anexa } + 0.7 * 1700000 \text{ 'autonomo}$$

$$t = t_0$$

Do While t <= tf

Call RungeKutta

Loop

'Fim reator 2

'conversão reator2

$$x_2 = 1 - S * F_s / (F * Cs_0)$$

'Quantidades arrastadas

$$Mte2 = k_e * P * V$$

$$Mta2 = k_w * (roag - P) * V$$

$$F = F_s$$

'Resolve o reator 3

$$'k_e = 0$$

$$'k_w = 0$$

$$'k_e = 0.06762 + 0.02422 * (-1.68 + 2 * 1.168 * (fi - 1) / 3) + 0.0049 * (-1.68 + 2 * 1.68 * (Temp - 30) / 4)$$

'kw = 0.007715 + 0.002562 * (-1.68 + 2 * 1.168 * (fi - 1) / 3) + 0.00023 * (-1.68 + 2 * 1.68 * (Temp - 30) / 4)

Cs0 = S

Cx0 = X

Cp0 = P

V = 0.7 * 700000 'anexa' 0.7 * 1500000 'autonoma

t = t0

Do While t <= tf

Call RungeKutta

Loop

'Fim reator 3

'conversão reator3

x3 = 1 - S * Fs / (F * Cs0)

'Quantidades arrastadas

Mte3 = ke * P * V

Mta3 = kw * (roag - P) * V

F = Fs

'Resolve o reator 4

'ke = 0

'kw = 0

'ke = 0.06762 + 0.02422 * (-1.68 + 2 * 1.168 * (fi - 1) / 3) + 0.0049 * (-1.68 + 2 * 1.68 * (Temp - 30) / 4)

'kw = 0.007715 + 0.002562 * (-1.68 + 2 * 1.168 * (fi - 1) / 3) + 0.00023 * (-1.68 + 2 * 1.68 * (Temp - 30) / 4)

Cs0 = S

Cx0 = X

Cp0 = P

V = 0.7 * 700000 'anexa' 0.7 * 1500000 'autonoma

t = 0

Do While t <= tf

Call RungeKutta

Loop

'Fim reator 4

'conversão reator4

$$x4 = 1 - S * Fs / (F * Cs0)$$

'Quantidades arrastadas

$$Mte4 = ke * P * V$$

$$Mta4 = kw * (roag - P) * V$$

End Sub

'Modelos

Function dV(t, S, X, P, V)

$$dV = 0$$

$$Fs = F - (ke * P + kw * (roag - P)) * V$$

End Function

Function dX(t, S, X, P, V)

$$Fs = F - (ke * P + kw * (roag - P)) * V$$

$$\text{If } P > Cpe \text{ Then } mi = 0 \text{ Else } mi = mimax * S / (ks + S + (S)^2 / kis) * (1 - P / Cpe)^n$$

$$dX = mi * X + Cx0 * F / V - X * Fs / V$$

End Function

Function dS(t, S, X, P, V)

$$Fs = F - (ke * P + kw * (roag - P)) * V$$

$$\text{If } P > Cpe \text{ Then } mi = 0 \text{ Else } mi = mimax * S / (ks + S + (S)^2 / kis) * (1 - P / Cpe)^n$$

$$dS = -mi * X / Yxs + Cs0 * F / V - S * Fs / V$$

End Function

Function dP(t, S, X, P, V)

$$Fs = F - (ke * P + kw * (roag - P)) * V$$

$$\text{If } P > Cpe \text{ Then } mi = 0 \text{ Else } mi = mimax * S / (ks + S + (S)^2 / kis) * (1 - P / Cpe)^n$$

$$dP = mi * X * Yps / Yxs + Cp0 * F / V - P * Fs / V - ke * P$$

End Function

'Fim modelos

Private Sub RungeKutta()

k1 = h * dX(t, S, X, P, V) 'k1 é referente a concentração de célula

g1 = h * dS(t, S, X, P, V) 'referente a Substrato

e1 = h * dP(t, S, X, P, V) 'referente a Produto

j1 = h * dV(t, S, X, P, V) 'referente ao volume do reator

k2 = h * dX(t + h / 2, S + g1 / 2, X + k1 / 2, P + e1 / 2, V + j1 / 2)

g2 = h * dS(t + h / 2, S + g1 / 2, X + k1 / 2, P + e1 / 2, V + j1 / 2)

e2 = h * dP(t + h / 2, S + g1 / 2, X + k1 / 2, P + e1 / 2, V + j1 / 2)

j2 = h * dV(t + h / 2, S + g1 / 2, X + k1 / 2, P + e1 / 2, V + j1 / 2)

k3 = h * dX(t + h / 2, S + g2 / 2, X + k2 / 2, P + e2 / 2, V + j2 / 2)

g3 = h * dS(t + h / 2, S + g2 / 2, X + k2 / 2, P + e2 / 2, V + j2 / 2)

e3 = h * dP(t + h / 2, S + g2 / 2, X + k2 / 2, P + e2 / 2, V + j2 / 2)

j3 = h * dV(t + h / 2, S + g2 / 2, X + k2 / 2, P + e2 / 2, V + j2 / 2)

k4 = h * dX(t + h, S + g3, X + k3, P + e3, V + j3)

g4 = h * dS(t + h, S + g3, X + k3, P + e3, V + j3)

e4 = h * dP(t + h, S + g3, X + k3, P + e3, V + j3)

j4 = h * dV(t + h, S + g3, X + k3, P + e3, V + j3)

X = X + (k1 + 2 * k2 + 2 * k3 + k4) / 6

S = S + (g1 + 2 * g2 + 2 * g3 + g4) / 6

P = P + (e1 + 2 * e2 + 2 * e3 + e4) / 6

V = V + (j1 + 2 * j2 + 2 * j3 + j4) / 6

t = t + h

End Sub