

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

BRENDA GOMES CAMPOS

REMOÇÃO DE CALOR E CONTROLE DE TEMPERATURA DA FERMENTAÇÃO
ALCOÓLICA EXTRATIVA EMPREGANDO CO₂

SÃO CARLOS - SP

2024

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

**Remoção de calor e controle de temperatura da fermentação alcoólica extrativa
empregando CO₂**

Brenda Gomes Campos

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

Orientador: Prof. Dr. Antonio José Gonçalves da Cruz

Coorientador: Prof. Dr. Alberto Colli Badino Junior

Coorientadora: Profa. Dra. Maíra Martins da Silva

São Carlos - SP

2024



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

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

Folha de Aprovação

Defesa de Tese de Doutorado da candidata Brenda Gomes Campos, realizada em 26/09/2024.

Comissão Julgadora:

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

Prof. Dr. Edson Romano Nucci (UFSJ)

Prof. Dr. Marcel Otávio Cerri (UNESP)

Prof. Dr. Diego Andrade Lemos (UFSCar)

Prof. Dr. Ruy de Sousa Junior (UFSCar)

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

DEDICATÓRIA

*A todos que sonham e trabalham para transformar o mundo
por meio do conhecimento e da busca por uma vida virtuosa.*

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço a Deus, fonte de toda sabedoria e bondade, por me conceder a vida e os meios necessários para realizar este trabalho. À Virgem Maria, aos Anjos e Santos, pela inspiração e ajuda celestial em diversas etapas deste projeto, especialmente nos momentos mais difíceis.

Ao meu esposo, Leandro, pelo amor, paciência, companheirismo, compreensão e apoio incondicional. Ao meu filho Isaac, a maior fonte de alegria, simplicidade e energia que conheço.

Aos meus pais, Sandra e João, aos meus sogros, Gizélia e José Trindade, e aos meus avós maternos, Geraldo e Gerçi, pelo exemplo, carinho e suporte familiar.

Aos meus orientadores, professores Antonio, Alberto e Maíra, por todo conhecimento, incentivo, paciência e confiança ao longo desses anos. Aos professores Marcelo e Alice, pelas valiosas contribuições para o aprimoramento deste trabalho. E a outros professores que me inspiraram, sendo fundamentais para minha trajetória profissional até aqui.

Aos colegas do laboratório de fermentação, Ivan e Marina, que tanto me ensinaram e auxiliaram na parte experimental deste trabalho. Também agradeço a Rauber, Kaio, Letícia, Mateus e Mariane pela disponibilidade.

Agradeço às minhas amigas Thaís, Mônica, Larissa, Camila, Amarílis, Júlia e Tatiana pela amizade, pelos conselhos e pelo exemplo de comprometimento no que fazem. Também sou grata a todos os meus familiares, amigos e àqueles que me ajudaram com uma palavra de incentivo, um gesto de afeto ou generosidade, rezaram por mim ou, de alguma outra forma, contribuíram para a conclusão deste trabalho.

Apoio Financeiro

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001, Processo 88887.503253/2020-00.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), Processos 305919/2021-0 e 141300/2019-1.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São ao Paulo (FAPESP), Processo 2018/11405-5.

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, pelo apoio institucional.

EPÍGRAFE

*Os desafios científicos e tecnológicos são oportunidades
para oferecer algo relevante à sociedade.*

RESUMO

O Brasil é o maior produtor mundial de etanol de cana-de-açúcar. No entanto, a fermentação alcoólica ainda enfrenta desafios significativos, como o efeito inibitório do etanol e a dificuldade no controle da temperatura da dorna de fermentação. A fermentação extrativa com arraste de etanol por dióxido de carbono (CO₂) tem se mostrado promissora, pois permite o uso de mostos mais concentrados em açúcar, resultando em maior concentração total de etanol. Esse processo também possibilita a remoção do calor gerado pelas leveduras. Neste contexto, a presente tese de doutorado propôs uma abordagem inovadora ao avaliar o controle da temperatura da dorna por meio da manipulação da vazão volumétrica de alimentação de CO₂ a fermentação alcoólica extrativa em batelada alimentada. Foi desenvolvido um modelo matemático do processo e simulações foram realizadas para identificar valores ideais de vazões volumétricas de CO₂ que mantivessem a temperatura do caldo de fermentação constante ao longo do processo. As seguintes estratégias de controle foram investigadas: 1) Controle por realimentação (*feedback control*) utilizando o controlador *on/off* em malha fechada, manipulando a vazão volumétrica de CO₂ para manter a temperatura da fermentação em 34 °C; 2) Otimização dos valores das vazões volumétricas de CO₂ (uma vazão por subintervalo), dividindo o intervalo de *stripping* em diferentes subintervalos (1, 2, 4, 8, 16, e 32), em fermentações simuladas nas temperaturas de 30, 32 e 34 °C; e 3) Otimização das vazões volumétricas de CO₂ inspirada em controle preditivo baseado em modelo. Os resultados experimentais confirmaram a eficácia das estratégias propostas. Na primeira estratégia, a temperatura foi mantida próxima do valor desejado (34 °C), com uma vazão constante de CO₂ de 12 L/min. Na segunda estratégia, utilizando oito valores ótimos de vazões volumétricas de CO₂, a temperatura apresentou um desvio de 0,5 °C em relação ao valor do *set-point*. Na terceira estratégia, a temperatura foi mantida a 35 °C com um desvio menor que 1 °C, empregando 84 valores de vazões volumétricas de CO₂. Essa última estratégia resultou no menor volume total de CO₂, com uma redução aproximada de 14,7% em comparação com as demais. A abordagem demonstrou que o uso de CO₂ é eficaz na remoção do calor gerado ao longo do processo e no controle de temperatura, superando uma das limitações da fermentação industrial, especialmente em unidades localizadas em regiões de clima quente. Além disso, essa abordagem pode reduzir ou até mesmo eliminar a necessidade de água para o resfriamento das dornas de fermentação.

Palavras-chave: Fermentação alcoólica, dióxido de carbono, controle de temperatura, modelagem matemática, otimização da vazão de CO₂, fermentação extrativa.

Heat Removal and Temperature Control in Extractive Alcoholic Fermentation using CO₂

ABSTRACT

Brazil is the world's largest producer of sugarcane ethanol. However, alcoholic fermentation still faces significant challenges, such as the inhibitory effect of ethanol and the difficulty in temperature control. Extractive fermentation with carbon dioxide (CO₂) stripping has shown promise, as it allows for the use of more concentrated sugar musts, resulting in a higher total ethanol concentration. This process also facilitates the removal of heat generated by the yeasts. In this context, the present work proposes an innovative approach by investigating temperature control through the manipulation of CO₂ volumetric flow rates in extractive fed-batch fermentations. A mathematical model of the process was developed, and simulations were performed to identify ideal flow rate values that would maintain a constant broth fermentation temperature throughout the process. The following control strategies were investigated: 1) Feedback control using an on/off controller in closed loop, adjusting the CO₂ flow rate to maintain fermentation temperature at 34 °C; 2) Optimization of CO₂ volumetric flow rates (one flow rate per subinterval), by dividing the stripping interval into different subintervals (1, 2, 4, 8, 16, and 32), in simulated fermentations at temperatures of 30, 32, and 34 °C; and 3) Optimization of CO₂ volumetric flow rates inspired by model predictive control. Experimental results confirmed the effectiveness of the proposed strategies. In the first strategy, the temperature was maintained close to the desired value (34 °C) using a constant CO₂ flow rate of 12 L/min. In the second strategy, the temperature deviation was 0.5 °C, using eight optimal CO₂ flow rates. In the third strategy, the temperature was maintained at 35 °C with a deviation of less than 1 °C, employing 84 CO₂ flow rates values. This final strategy resulted in the lowest total CO₂ amount, with a reduction of approximately 14.7% compared to the others. The approach demonstrated that the use of CO₂ is effective in removing heat generated during the process and in temperature control, overcoming one of the limitations of fermentation, especially in units located in hot climates. Additionally, this approach may reduce or even eliminate the need for water for cooling fermentation vats.

Keywords: Ethanol fermentation, carbon dioxide, temperature control, mathematical modeling, CO₂ flow rate optimization, extractive fermentation.

LISTA DE FIGURAS

| | |
|---|----|
| Figura 2.1 – Volume de etanol produzido durante o período de 1982 a 2024 e a perspectiva para os próximos anos até 2032..... | 17 |
| Figura 2.2 – Diagrama de blocos do processo de produção de etanol em uma destilaria autônoma de etanol 1G. | 18 |
| Figura 2.3 – Representação esquemática da fermentação alcoólica com recirculação de células (processo Melle-Boinot). | 20 |
| Figura 2.4 – Representação da fermentação alcoólica extrativa empregando CO ₂ como gás de arraste, (1) e (2) correspondem às correntes de entrada e (3) à corrente de saída. | 33 |
| Figura 2.5 - Representação das contribuições dos termos de balanço de energia da fermentação alcoólica extrativa empregando CO ₂ como gás de arraste. Os termos contribuem com a remoção de energia (se negativos: -) ou geração de energia (se positivos: +) no sistema (biorreator) contribuindo com o aumento ou a diminuição da temperatura do meio de fermentação. | 33 |
| Figura 2.6 - Diagrama de blocos de um sistema de controle em malha aberta. | 36 |
| Figura 2.7 – Diagrama de blocos de um sistema de controle em malha fechada por realimentação. | 37 |
| Figura 2.8 - Diagrama de blocos de uma malha de controle <i>on/off</i> | 37 |
| Figura 2.9 - Diagrama de blocos de uma malha de controle PID. | 39 |
| Figura 2.10 - Diagrama de blocos da estrutura básica do MPC. | 39 |
| Figura 2.11 - Diagrama de blocos de controle adaptativo autoajustável. | 41 |
| Figura 3.1 - Representação esquemática dos principais equipamentos utilizados no experimento de fermentação extrativa, aplicando a estratégia de controle <i>on/off</i> | 57 |
| Figura 3.2 - Perfil de temperatura simulado (–) para diferentes vazões volumétricas de CO ₂ | 59 |
| Figura 3.3 - Perfil de temperatura simulado (–) e experimental (□) para experimento realizado com controle <i>on-off</i> em malha fechada (vazão de CO ₂ de 12 L/min quando válvula solenóide aberta e 0 L/min quando fechada). | 60 |
| Figura 3.4 – Perfis das concentrações simuladas (–) e experimentais para células totais (△) e etanol (○) para a vazão de CO ₂ de 12 L/min empregando o controle <i>on/off</i> | 60 |
| Figura 3.5 – Perfis simulado (–) e experimental (◇) da concentração de substrato para a vazão de CO ₂ de 12 L/min empregando o controle <i>on/off</i> | 61 |
| Figura 4.1 - Ilustração esquemática do aparato experimental utilizado para validação experimental da fermentação extrativa utilizando vazões ótimas de CO ₂ para manter a temperatura do caldo a 34°C. | 77 |
| Figura 4.2 - Perfis de temperatura obtidos nos estudos de otimização realizados. (a) uma \dot{V}_{CO_2} ótima em um período de 8 horas ($p = 1$), (b) duas \dot{V}_{CO_2} ótimas em um período de 4 horas ($p = 2$) (c) quatro \dot{V}_{CO_2} ótimas em um período de 2 horas ($p = 4$), (d) oito \dot{V}_{CO_2} em um período de 1 hora ($p = 8$), (e) dezesseis \dot{V}_{CO_2} ótimas em um período de 0,5 hora ($p = 16$) e (f) trinta e duas \dot{V}_{CO_2} ótimas em um período de tempo de 0,25 hora ($p = 32$) para $T_{set-point} = 34$ °C. | 80 |
| Figura 4.3 - Valores de vazões ótimas de CO ₂ (\dot{V}_{CO_2}) usados em cada estudo de otimização usando diferentes subintervalos de tempo (p) a 34 °C: (a) $p = 1$, (b) $p = 2$, (c) $p = 4$, (d) $p = 8$, (e) $p = 16$ e (f) $p = 32$ | 81 |
| Figura 4.4 - Desempenho da função objetivo (f_p) de acordo com o aumento dos subintervalos de tempo (p) correspondentes a $\dot{V}_{CO_2}(p)$ | 82 |

| | |
|---|-----|
| Figura 4.5 - Perfis de temperatura simulado (-) e experimental (\square) para oito vazões ótimas de CO_2 (\dot{V}_{CO_2}) a $T_{\text{set-point}}$ de 34°C . | 84 |
| Figura 4.6 - Perfis de concentrações simuladas (-) e experimentais para células totais (Δ), células viáveis (\blacktriangledown), substrato (\diamond) e etanol (\circ) para oito vazões ótimas de CO_2 (\dot{V}_{CO_2}) a $T_{\text{set-point}}$ de 34°C . | 85 |
| Figura 5.1 - Ilustração da estratégia de Controle Preditivo Baseado em Modelo (MPC). | 91 |
| Figura 5.2 - Raspberry Pi 2 Modelo B. | 98 |
| Figura 5.3 – Foto do aparato experimental utilizado para validar o controle de temperatura (MPC) na fermentação extrativa a 35°C por meio da vazão de CO_2 . | 102 |
| Figura 5.4 – Curva de calibração (-) obtida a partir dos dados experimentais (\square) do sinal de PWM e da vazão de CO_2 (L/min). | 104 |
| Figura 5.5 – Perfis de vazão de CO_2 simulado (-) e experimental (\square) para o controle de temperatura (MPC) da fermentação extrativa em batelada alimentada. | 105 |
| Figura 5.6 – Perfis de temperatura simulado (-) e experimental (\square) para o controle de temperatura (MPC) da fermentação extrativa em batelada alimentada. | 106 |
| Figura 5.7 - Perfis de concentrações simuladas (-) e experimentais para células totais (Δ), células viáveis (\blacktriangledown), substrato (\diamond) e etanol (\circ) para o controle de temperatura (MPC) da fermentação extrativa em batelada alimentada. | 107 |
| Figura A.1 - Perfis de temperatura obtidos nos estudos de otimização realizados. (a) uma \dot{V}_{CO_2} ótima em um período de 8 horas ($p = 1$), (b) duas \dot{V}_{CO_2} ótimas em um período de 4 horas ($p = 2$) (c) quatro \dot{V}_{CO_2} ótimas em um período de 2 horas ($p = 4$), (d) oito \dot{V}_{CO_2} em um período de 1 hora ($p = 8$), (e) dezesseis \dot{V}_{CO_2} ótimas em um período de 0,5 hora ($p = 16$) e (f) trinta e duas \dot{V}_{CO_2} ótimas em um período de tempo de 0,25 hora ($p = 32$) para $T_{\text{set-point}} = 32^\circ\text{C}$. | 124 |
| Figura A.2 - Valores de vazões ótimas de CO_2 (\dot{V}_{CO_2}) usados em cada estudo de otimização usando diferentes subintervalos de tempo (p) a 32°C : (a) $p = 1$, (b) $p = 2$, (c) $p = 4$, (d) $p = 8$, (e) $p = 16$ e (f) $p = 32$. | 125 |
| Figura A.3 - Desempenho da função objetivo (f_p) de acordo com o aumento dos subintervalos de tempo (p) correspondentes a $\dot{V}_{\text{CO}_2}(p)$ para a temperatura de 32°C . | 126 |
| Figura A.4 - Perfis de temperatura obtidos nos estudos de otimização realizados. (a) uma \dot{V}_{CO_2} ótima em um período de 8 horas ($p = 1$), (b) duas \dot{V}_{CO_2} ótimas em um período de 4 horas ($p = 2$) (c) quatro \dot{V}_{CO_2} ótimas em um período de 2 horas ($p = 4$), (d) oito \dot{V}_{CO_2} em um período de 1 hora ($p = 8$), (e) dezesseis \dot{V}_{CO_2} ótimas em um período de 0,5 hora ($p = 16$) e (f) trinta e duas \dot{V}_{CO_2} ótimas em um período de tempo de 0,25 hora ($p = 32$) para $T_{\text{set-point}} = 30^\circ\text{C}$. | 127 |
| Figura A.5 - Valores de vazões ótimas de CO_2 (\dot{V}_{CO_2}) usados em cada estudo de otimização usando diferentes subintervalos de tempo (p) a 30°C : (a) $p = 1$, (b) $p = 2$, (c) $p = 4$, (d) $p = 8$, (e) $p = 16$ e (f) $p = 32$. | 128 |
| Figura A.6 - Desempenho da função objetivo (f_p) de acordo com o aumento dos subintervalos de tempo (p) correspondentes a $\dot{V}_{\text{CO}_2}(p)$ para a temperatura de 30°C . | 129 |

LISTA DE QUADROS

| | |
|--|----|
| Quadro 2.1 – Principais reações da fermentação alcoólica. | 25 |
| Quadro 2.2 – Classificação dos modelos cinéticos de crescimento celular. | 29 |
| Quadro 2.3 – Classificação dos modelos cinéticos de crescimento celular. | 30 |
| Quadro 2.4 – Classificação dos modelos matemáticos “caixa branca”, “caixa preta” e “caixa cinza”. | 31 |
| Quadro 2.5 – Classificação das estratégias de controle de processos de acordo com seu grau de aplicação na indústria (SEBORG, 1994; SEBORG, 1999; GARCIA, 2019). | 35 |
| Quadro 2.6 – Principais Resultados das Estratégias de Controle Avançado no Processo de Fermentação Alcoólica. | 42 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|---|----|
| Tabela 3.1 - Condições operacionais adotadas para a determinação de \dot{V}_{CO_2} | 54 |
| Tabela 3.2 – Parâmetros utilizados para a determinação de \dot{V}_{CO_2} | 55 |
| Tabela 4.1 – Valores dos parâmetros utilizados nas simulações nas otimizações..... | 73 |
| Tabela 4.2 - Descrição dos estudos de otimização para cada valor $T_{set-point}$ (30, 32 e 34 °C). 74 | |
| Tabela 4.3 - Quantidade total de CO_2 utilizada para manter a temperatura do caldo constante em 30, 32 e 34 °C. | 82 |
| Tabela 5.1 – Valores dos parâmetros utilizados nas simulações para o MPC..... | 97 |

SUMÁRIO

| | |
|--|-----|
| ABSTRACT | II |
| LISTA DE FIGURAS | III |
| LISTA DE QUADROS | V |
| LISTA DE TABELAS..... | VI |
| INTRODUÇÃO E OBJETIVOS | 11 |
| 1.1. Introdução | 12 |
| 1.2. Objetivos | 14 |
| 1.3. Estrutura da tese | 14 |
| REVISÃO BIBLIOGRÁFICA | 11 |
| 2.1. Etanol no Brasil | 15 |
| 2.2. Processo Industrial | 17 |
| 2.3. Fermentação extrativa com arraste de etanol por gás (<i>stripping</i>) | 20 |
| 2.4. Fatores que afetam a fermentação alcoólica | 23 |
| 2.4.1. Concentração de substrato | 23 |
| 2.4.2. Concentração de etanol | 23 |
| 2.4.3. Concentração de células | 24 |
| 2.4.4. Temperatura | 24 |
| 2.4.5. pH | 24 |
| 2.4.6. Nutrientes | 24 |
| 2.4.7. Antibióticos e antissépticos | 25 |
| 2.5. Bioquímica da fermentação alcoólica | 25 |
| 2.6. Calor gerado na fermentação alcoólica | 26 |
| 2.7. Cinética da fermentação alcoólica | 27 |
| 2.8. Modelos matemáticos aplicados à fermentação alcoólica extrativa | 30 |
| 2.9. Controle de Processos – Breve Histórico | 34 |
| 2.10. Estratégias de Controle de Processos | 34 |
| 2.11. Tipos de Sistemas de Controle | 36 |
| 2.11.1. Malha aberta | 36 |
| 2.11.2. Malha fechada | 36 |
| 2.12. Controle <i>on/off</i> | 37 |
| 2.13. Controle PID | 38 |
| 2.14. Controle Preditivo Baseado em Modelo | 39 |
| 2.15. Controle Adaptativo | 40 |

| | |
|---|----|
| 2.16. Estratégias de controle aplicadas na fermentação alcoólica | 41 |
| CONTROLE DE TEMPERATURA (<i>ON/OFF</i>) DA FERMENTAÇÃO ALCOÓLICA EXTRATIVA POR MEIO DA VAZÃO DE CO ₂ | 49 |
| 3.1. Introdução | 50 |
| 3.2. Modelagem matemática da fermentação alcoólica extrativa..... | 51 |
| 3.2.1. Balanços de massa | 51 |
| 3.2.2. Balanço de energia | 52 |
| 3.3. Determinação da vazão de CO ₂ | 54 |
| 3.4. Metodologia experimental..... | 55 |
| 3.4.1. Microrganismo e meio de cultura | 55 |
| 3.4.2. Procedimento experimental..... | 56 |
| 3.4.3. Métodos analíticos | 57 |
| 3.5. Resultados e discussão | 58 |
| 3.6. Conclusões | 63 |
| NOVA ESTRATÉGIA PARA REMOÇÃO DE CALOR E CONTROLE DA TEMPERATURA EM FERMENTAÇÃO ALCOÓLICA EXTRATIVA EM BATELADA ALIMENTADA EMPREGANDO CO ₂ | 64 |
| 4.1. Introdução | 65 |
| 4.2. Modelagem e otimização da fermentação alcoólica extrativa em batelada alimentada | 67 |
| 4.2.1. Balanços de massa | 67 |
| 4.2.2. Balanço de energia | 69 |
| 4.2.3. Formulação do problema de otimização | 71 |
| 4.3. Materiais e métodos | 75 |
| 4.3.1. Equipamento..... | 75 |
| 4.3.2. Microrganismo e meio de cultura | 75 |
| 4.3.3. Procedimento experimental..... | 75 |
| 4.3.4. Métodos analíticos | 77 |
| 4.4. Resultados e discussão | 78 |
| 4.4.1. Estudos de otimização..... | 78 |
| 4.4.2. Validação experimental | 83 |
| 4.5. Conclusões | 86 |
| OTIMIZAÇÃO DA REMOÇÃO DE CALOR E MANUTENÇÃO DA TEMPERATURA INSPIRADA EM CONTROLE PREDITIVO BASEADO EM MODELO APLICADO em FERMENTAÇÃO ALCOÓLICA EXTRATIVA EMPREGANDO CO ₂ | 87 |
| 5.1. Introdução | 88 |

| | |
|---|-----|
| 5.2. Formulação do Problema de Otimização do Controle Preditivo Baseado em Modelo | 90 |
| 5.2.1. Modelagem e controle preditivo da fermentação alcoólica extrativa em batelada alimentada | 91 |
| 5.2.2. Função objetivo | 95 |
| 5.2.3. Configuração do problema de otimização | 95 |
| 5.3. Materiais e métodos | 98 |
| 5.3.1. Equipamentos principais | 98 |
| 5.3.1.1. Computador de placa única Raspberry Pi 2 Modelo B | 98 |
| 5.3.1.2. Linha de CO₂ | 99 |
| 5.3.2. Microrganismo e meio de cultura | 99 |
| 5.3.3. Procedimento experimental | 99 |
| 5.3.3.1. Automatização da vazão de CO₂ | 100 |
| 5.3.3.2. Controle de temperatura (MPC) da fermentação extrativa em modo batelada alimentada a partir do CO₂ | 100 |
| 5.3.4. Métodos analíticos | 102 |
| 5.4. Resultados e discussão | 103 |
| 5.4.1. Curva de calibração da vazão volumétrica de CO₂ | 103 |
| 5.4.2. Perfil da vazão de CO₂ | 104 |
| 5.4.3. Perfil de temperatura | 105 |
| 5.4.4. Perfis de concentrações | 107 |
| 5.5. Conclusões | 109 |
| CONSIDERAÇÕES FINAIS E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS | 110 |
| 6.1. Considerações finais | 111 |
| 6.1.1. Inovação e Contribuições Principais | 111 |
| 6.1.2. Desafios Identificados | 112 |
| 6.2. Sugestões para trabalhos futuros | 112 |
| REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS | 114 |
| ANEXO 1 | 124 |

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

1.1. Introdução

A produção de biocombustíveis tem despertado um interesse significativo para atender à crescente demanda por fontes de energia renováveis em meio ao crescimento populacional, esgotamento dos recursos fósseis e urgência na mitigação das mudanças climáticas. Devido à sua viabilidade a longo prazo e benefícios ambientais, o hidrogênio e o etanol são considerados como biocombustíveis promissores (SOCCOL *et al.*, 2022).

Biomassas lignocelulósicas podem desempenhar um papel crucial no suprimento das necessidades energéticas globais sem comprometer a produção de alimentos. A cana-de-açúcar, fonte de sacarose e biomassa lignocelulósica, destaca-se como uma excelente cultura bioenergética cultivada em muitos países ao redor do mundo como Brasil, Índia, China, Tailândia, Paquistão, entre outros. Até o momento, o Brasil é o único país que utiliza plenamente o potencial da cana-de-açúcar como recurso de biocombustível (KHAN e KHAN, 2019). Isso se deve principalmente às diversas políticas públicas já implementadas como o Proálcool (Programa Nacional do Álcool) e, mais recentemente, ao Programa RenovaBio. Além disso, os diversos avanços científicos e tecnológicos no processo agroindustrial, com destaque para a etapa de fermentação, foram determinantes para evolução da indústria sucroalcooleira no Brasil (LOPES *et al.*, 2016).

Durante a etapa de fermentação alcoólica, a levedura *Saccharomyces cerevisiae* converte açúcares fermentescíveis em etanol, dióxido de carbono e subprodutos, como ácido acético, glicerol e álcoois superiores, por meio de reações bioquímicas exotérmicas (RODRIGUES *et al.*, 2018). Para remover a energia liberada durante a fermentação, geralmente são utilizados trocadores de calor a placas, empregando água a aproximadamente 28 °C como fluido de resfriamento (ANDRIETTA, 1994). Em média, o volume de água necessário para resfriar as dornas de fermentação varia de 80 a 110 litros por litro de etanol (FERMENTEC, 2022). O sistema de refrigeração opera em circuito fechado. A água captada de rios, lagos ou poços passa por tratamento químico antes de ser bombeada para os trocadores de calor, onde remove a energia liberada na forma de calor pelas leveduras durante a fermentação. A água quente da saída dos trocadores de calor é então direcionada para torres de resfriamento, onde entra em contato com o ar, sendo o calor removido pela evaporação de parte da água que deixa a torre de resfriamento na forma de vapor (ANA, 2009).

O controle de temperatura do caldo de fermentação é crucial, pois temperaturas elevadas

intensificam os efeitos inibitórios dos açúcares e do etanol e demais compostos presentes no caldo, prejudicando o crescimento celular e aumentando a suscetibilidade a contaminações bacterianas. Além disso, a incrustação dos trocadores de calor durante os ciclos de fermentação leva a uma redução da eficiência de troca térmica.

A fermentação alcoólica extrativa com arraste por gás tem se mostrado promissora para superar problemas da fermentação convencional, como a limitação na concentração de açúcares redutores totais (≤ 200 g/L) no mosto alimentado à dorna, resultando em vinhos com teores alcóolicos máximos de 12 °GL, e a dificuldade de manutenção da temperatura ideal da fermentação. Nesse processo, os compostos inibitórios são removidos pela passagem de um gás inerte através do caldo de fermentação. O aproveitamento do CO₂ produzido durante a fermentação poderia evitar custos adicionais ao processo. Em média, são gerados aproximadamente 425 L de CO₂, nas condições de pressão e temperatura do processo, por litro de etanol e, na grande maioria das usinas, esse gás é descartado na atmosfera (SONEGO *et al.*, 2014).

Diversos trabalhos experimentais e de modelagem abordaram a fermentação alcoólica extrativa com arraste por dióxido de carbono (CO₂) como uma alternativa para aumentar a concentração de sacarose na corrente de alimentação entre 180 e 300 g/L, e obter maiores concentrações totais de etanol de até 136,9 g/L ou 17,2 °GL, devido à diminuição do efeito inibitório do etanol sobre a levedura *S. cerevisiae* empregada na fermentação (SONEGO *et al.*, 2016; RODRIGUES *et al.*, 2018; SONEGO *et al.*, 2018). Também foi reportado nesse processo a diminuição da temperatura do caldo de fermentação (SILVA *et al.*, 2015) e a redução do consumo de água de resfriamento (ALMEIDA *et al.*, 2021; CAMPOS *et al.*, 2022; VELOSO *et al.*, 2023). A técnica destaca-se por sua capacidade de remoção simultânea de etanol e calor do caldo de fermentação (CAMPOS *et al.*, 2022).

Contudo, apesar do potencial de resfriamento do caldo de fermentação na fermentação extrativa, o uso do dióxido de carbono (CO₂) na forma gasosa como meio para remover o calor gerado e controlar a temperatura do caldo, sem o uso de água de resfriamento, não foi encontrado na literatura, sendo esse o objeto de investigação da presente tese de doutorado.

1.2. Objetivos

O objetivo principal desta tese foi avaliar a remoção de calor e propor estratégias para o controle da temperatura em fermentações alcoólicas extrativas a partir da manipulação da vazão de dióxido de carbono (CO_2). Para alcançar esse objetivo as seguintes etapas foram realizadas:

- 1) Modelagem matemática da fermentação alcoólica extrativa em modo batelada alimentada utilizando duas abordagens. Na primeira, os parâmetros cinéticos não foram considerados em função da temperatura. Na segunda os parâmetros cinéticos foram considerados como função da temperatura, além do modelo incluir a viabilidade celular.
- 2) Controle de temperatura da fermentação alcoólica extrativa por meio do ajuste da vazão de CO_2 .
- 3) Otimização das vazões de CO_2 na fermentação alcoólica extrativa.
- 4) Otimização da remoção de calor e manutenção da temperatura inspirada em controle preditivo baseado em modelo aplicado em fermentação alcoólica extrativa empregando CO_2 .

1.3. Estrutura da tese

A tese foi estruturada nos seguintes capítulos:

Capítulo 1. Introdução e objetivos.

Capítulo 2. Revisão bibliográfica.

Capítulo 3. Controle de temperatura (*on/off*) da fermentação alcoólica extrativa por meio da vazão de CO_2 .

Capítulo 4. Nova estratégia para remoção de calor e controle da temperatura em fermentação alcoólica extrativa em batelada alimentada empregando CO_2 .

Capítulo 5. Otimização da remoção de calor e manutenção da temperatura inspirada em controle preditivo baseado em modelo aplicado em fermentação alcoólica extrativa empregando CO_2 .

Capítulo 6. Considerações finais e sugestões para trabalhos futuros.

CAPÍTULO 2

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Etanol no Brasil

Os relatos sobre os primeiros engenhos no Brasil são datados a partir de 1532 com a criação do Engenho São Jorge dos Erasmos, também conhecido como Engenho do Governador, na Vila de São Vicente (SP). Inicialmente, o objetivo era produzir açúcar em escala industrial, devido ao grande valor comercial do produto na Europa. Posteriormente, a produção de açúcar avançou para a região nordeste. Além do açúcar, também eram produzidas rapadura e aguardente para o mercado interno (PRCEU – USP, 2022).

Entretanto, a modernização e implantação de tecnologia em outros países fizeram com que a produção de açúcar no Brasil se tornasse pouco competitiva internacionalmente, quando comparada a produção de países como Cuba e Java, por exemplo. Essa situação começou a mudar a partir de 1875. Por meio do Decreto Legislativo nº 2.687, o governo imperial estabeleceu a isenção de impostos sobre a importação de máquinas e garantia juros de 7% sobre 30 mil contos (moeda corrente do Brasil à época) no período de 20 anos, a fim de modernizar a fabricação de açúcar. Assim, foram criados e implementados os engenhos centrais, utilizando equipamentos e processos mais modernos, especialmente em Pernambuco, São Paulo e Rio de Janeiro. De maneira gradativa, os engenhos centrais foram se transformando em usinas (RODRIGUES e ROSS, 2020).

Até 1930, o etanol era visto como um subproduto das usinas sucroalcooleiras, sendo utilizado principalmente para uso doméstico em indústrias químicas e farmacêuticas. Em 1931, o governo federal instituiu o Decreto nº 19.717, que tornava obrigatória a incorporação de 5% de etanol (anidro) à gasolina. Em 1933, foi criado o Instituto de Açúcar e Álcool (IAA), que regulamentava os preços e a produção de açúcar e etanol, de forma a incentivar a produção de etanol anidro. Durante a Segunda Guerra Mundial (1939-1945), o etanol substituiu mais de 40% da gasolina na região Nordeste (LOPES et al., 2011), sendo adicionada à gasolina. Embora o teor de álcool na gasolina tenha sido limitado a 5% na maioria das vezes, essa proporção variou ao longo das décadas, especialmente até a década de 1970, dependendo da disponibilidade de álcool. Durante a Segunda Guerra, devido à escassez de gasolina importada, há relatos de que o teor de álcool utilizado chegou a ultrapassar 50% (CORTEZ, 2016). Entretanto, após o fim da guerra os preços do petróleo se normalizaram, o que fez com que a gasolina voltasse a ser mais utilizada e o etanol perdesse mercado (LOPES *et al.*, 2011) Em 1973, o primeiro choque do petróleo elevou o preço do barril de US\$ 1,90 para US\$ 11,20. Esse aumento teve influência significativa sobre a economia brasileira, pois cerca de 80% do petróleo consumido era

importado. Em 1975, por meio do Decreto nº 76.593, o governo brasileiro criou o Programa Nacional do Álcool (Proálcool). O programa foi responsável pelo aumento da produção de etanol, com o início da produção de etanol hidratado, a modernização e a ampliação das destilarias existentes e a implantação de destilarias autônomas. Assim, o Brasil se consolidou mundialmente na produção e no uso de etanol combustível a partir da cana. Além disso, estudos realizados no final dos anos 1970 e início dos anos 1980 viabilizaram o surgimento dos primeiros carros movidos a etanol (CORTEZ, 2016).

Nas décadas de 80 e 90, o açúcar e a eletricidade produzida a partir da queima do bagaço de cana tornaram-se produtos mais atrativos do que o etanol, em virtude de vários fatores como a queda do preço do petróleo, aumento do preço da energia elétrica e das exportações de açúcar e a desregulamentação do setor sucroalcooleiro (O'HARA, 2016). Em 2003, foram lançados os veículos com motores *flex-fuel*, que operam com etanol hidratado puro ou misturas de etanol e gasolina, oferecendo flexibilidade na escolha do combustível. Equipados com sensores eletrônicos que ajustam a combustão, esses motores utilizam eficientemente diferentes proporções de combustível e substituem aditivos tóxicos na gasolina, como chumbo tetraetila e benzeno, promovendo uma alternativa mais segura (LOPES *et al.*, 2016). A tecnologia *flex-fuel* não apenas impulsionou a produção de etanol, mas também ampliou o mercado interno desse biocombustível no Brasil, elevando a produção de cana-de-açúcar e etanol e contribuindo para as altas taxas de crescimento do setor sucroalcooleiro na primeira década do século XXI, até pelo menos 2008 (CORTEZ, 2016).

Após esse período, a crescente preocupação com os impactos ambientais, tema abordado em diversos acordos internacionais como a COP21 e a COP26, tem incentivado ainda mais o uso dos biocombustíveis. Desde 2016, com a criação do programa RenovaBio (Lei nº 13.576/2017), o Brasil tem estimulado a produção dos biocombustíveis, o aumento da eficiência energética dos processos com a proposta de reduzir a emissão de gases de efeito estufa em 43% até 2030 (GRASSI e PEREIRA, 2019; MME, 2016).

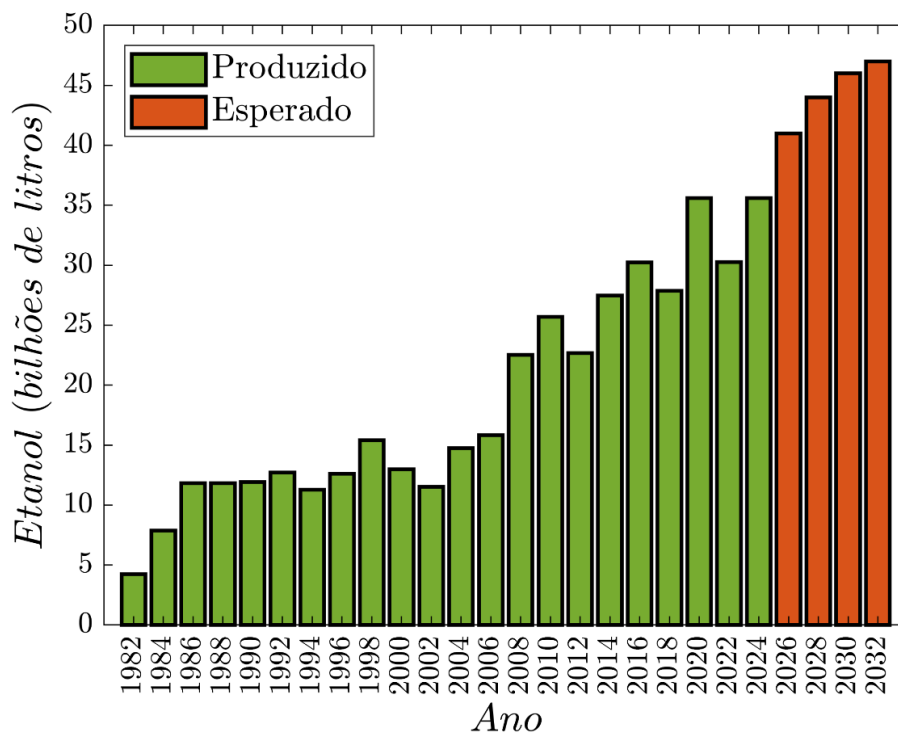
Outro ativo incorporado a partir do programa RenovaBio para cumprir as metas ambientais foi a criação de um ativo ambiental denominado de Crédito de Descarbonização (CBIO). Um CBIO equivale a uma tonelada de CO₂ equivalente que deixa de ser emitida na atmosfera. Em 2020, o valor médio dos CBIOS foi de R\$ 43,43. Em 2023, houve um aumento significativo desse ativo chegando ao valor de R\$ 113,57 (UNICA, 2024).

Considerando essas perspectivas ambientais e econômicas, a tendência é que a produção

de etanol cresça nos próximos anos. Espera-se que a produção de etanol atinja 47 bilhões de litros em 2032, um aumento de mais de 50% em relação à safra de 2022/2023, que foi de 31 bilhões de litros (EPE, 2022; CONAB, 2024).

A Figura 2.1 mostra os dados da produção de etanol no período de 1982 a 2022 segundo dados da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis do Brasil (ANP), Companhia Nacional de Abastecimento (CONAB) e a projeção até 2032 de acordo com as estimativas da Empresa de Pesquisa Energética (EPE).

Figura 2.1 – Volume de etanol produzido durante o período de 1982 a 2024 e a perspectiva para os próximos anos até 2032.



Fonte: Acervo pessoal da autora a partir de dados obtidos na literatura.

2.2. Processo Industrial

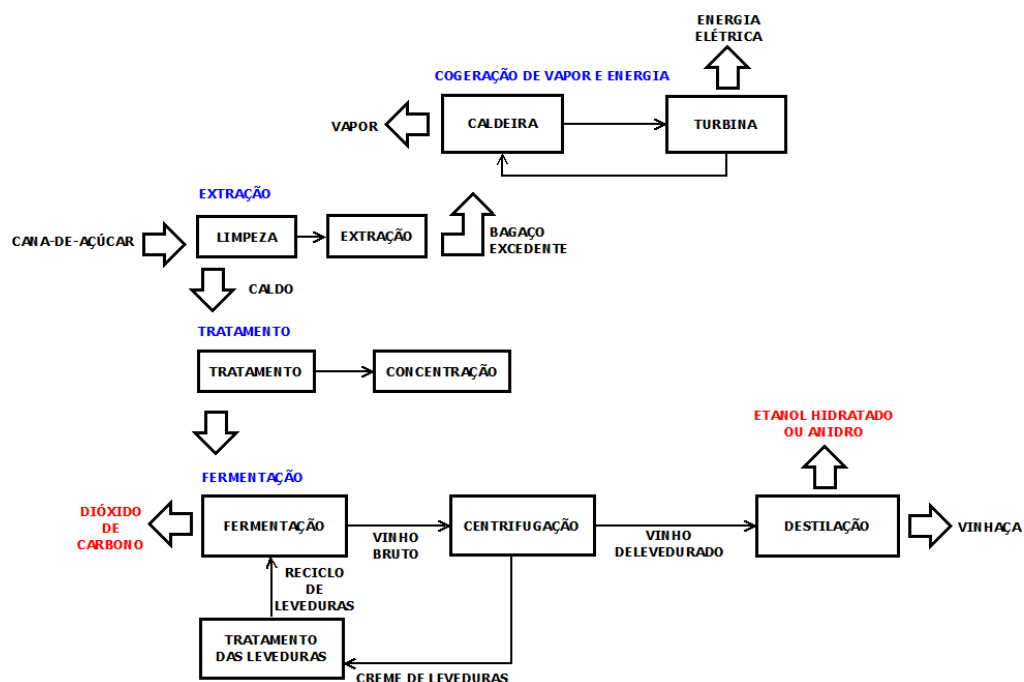
O Brasil é o segundo maior produtor mundial de etanol (RFA, 2024). Na safra de 2023/2024 foram produzidos 35,6 bilhões de litros de etanol (CONAB, 2024). O etanol pode ser obtido por meio de diferentes matérias-primas como a cana-de-açúcar e o milho, recebendo a denominação de etanol de primeira geração, ou a partir de biomassas lignocelulósicas como o bagaço e palha da cana, recebendo a denominação de etanol de segunda geração.

Nas usinas sucroalcooleiras, toda energia (térmica e elétrica) consumida no processo é obtida a partir da queima do bagaço da cana. Em alguns casos, o excedente de energia é comercializado e se torna uma importante fonte de receita para o processo (BASSO e BASSO, 2018; COSTA, POTRICH e CRUZ, 2015).

No Brasil, a principal matéria-prima utilizada para produção do etanol é a cana-de-açúcar. A cana passa por etapas de limpeza e extração para obtenção do caldo de cana, solução contendo como principal açúcar a sacarose. Nas destilarias autônomas, o caldo passa por tratamentos físicos e químicos e segue para a etapa de fermentação. Nas destilarias anexas, parte do caldo, denominado caldo “de primeira”, é destinado para as etapas de evaporação e cristalização, respectivamente, obtendo ao final o açúcar e o melaço (mel esgotado). O melaço, um subproduto do processo, tem a sua concentração ajustada pela diluição com o “caldo de segunda” e/ou água e segue para etapa de fermentação (LOPES *et al.*, 2011).

A produção de etanol em uma destilaria autônoma brasileira pode ser dividida em quatro principais etapas: extração, tratamento, fermentação e cogeração de vapor e energia (PEREIRA *et al.*, 2018), conforme ilustra a Figura 2.2.

Figura 2.2 – Diagrama de blocos do processo de produção de etanol em uma destilaria autônoma de etanol 1G.



Fonte: Adaptado de PEREIRA, BADINO e CRUZ (2018).

A fermentação pode ser conduzida em diferentes modos de operação: batelada alimentada ou contínua. Cerca de 75% das destilarias operam em modo de batelada alimentada

com reciclo de células, também conhecido como processo Melle-Boinot. Nesse processo, inicialmente uma suspensão de leveduras denominada como “pé de cuba” é adicionada à dorna de fermentação preenchendo cerca de 10 a 30% do seu volume útil. Em seguida, de maneira gradual, o mosto contendo entre 150 a 257 g/L de açúcares redutores totais (ART) é alimentado durante um período de 4 a 6 h até preencher o volume de trabalho da dorna. A fermentação prossegue em modo batelada até o total consumo dos açúcares fermentescíveis, finalizando o processo entre 10 e 12 h (BASSO, BASSO, ROCHA, 2011; LOPES *et al.*, 2016).

Durante a fermentação, os açúcares redutores totais (ARTs), no caso glicose e frutose presentes no mosto, são transformados em etanol e dióxido de carbono, liberando uma grande quantidade de energia (SHULER e KARGI, 2002). Para remover esse calor, as dornas de fermentação são equipadas com sistemas de resfriamento compostos por trocadores de calor a placas ou por serpentinas, utilizando água a aproximadamente 28 °C (ANA, 2009; ANDRIETTA, 1994). A água quente que deixa o sistema de troca térmica é direcionada para torres de resfriamento, onde é resfriada pela evaporação de parte de sua massa, que é removida como vapor que satura uma corrente de ar que escoia em contracorrente. A eficiência desse processo depende do contato direto entre a água quente e o ar, alcançando eficiência superior a 70% em torres limpas, mas podendo ser significativamente reduzida em torres sujas. O uso de água de resfriamento em temperaturas maiores que 28 °C pode afetar a temperatura ideal da fermentação, impactando na produtividade da produção de etanol (MOREIRA, 2021). O consumo de água para o resfriamento das dornas é de aproximadamente 80 a 110 litros por litro de etanol produzido (FERMENTEC, 2022). Esse resfriamento é crucial para manter a temperatura das dornas na faixa entre 30 e 35 °C, garantindo a eficiência do processo (SANTOS *et al.*, 2015).

A Figura 2.3 ilustra uma representação esquemática da fermentação alcoólica empregando recirculação de células (processo Melle Boinot) para uma dorna.

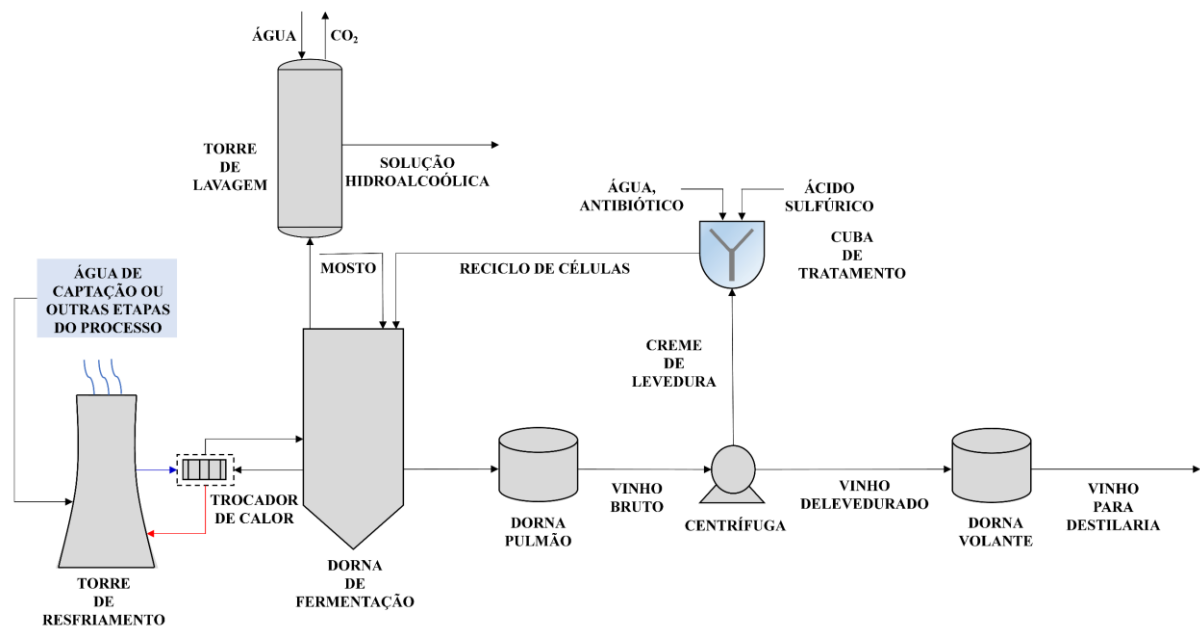
Ao término da fermentação, o creme de leveduras é separado do vinho delevedurado, que contém o etanol com concentração entre 7 e 12 °GL (% v/v) (LOPES *et al.*, 2016). O creme de leveduras passa por tratamento com ácido sulfúrico e antibióticos (se necessário) para controlar os níveis de contaminação por bactérias e retorna para mais um ciclo de fermentação. O vinho delevedurado segue para a etapa de destilação elevando a concentração de etanol entre 95,1 e 96,0 ° GL para obtenção do etanol hidratado (DIAS *et al.*, 2015).

Para a produção do etanol anidro é necessário elevar a concentração do etanol na

mistura, removendo praticamente toda a água da mistura azeotrópica (mínimo de 99,3 °GL). A desidratação pode ser realizada usando ciclohexano, monoetilenoglicol ou ainda empregando peneiras moleculares (WHEALS *et al.*, 1999). Ao final da destilação, além de etanol hidratado e anidro, obtém-se como principal subproduto a vinhaça.

A vinhaça é utilizada na fertirrigação do solo. Por ser rica em matéria orgânica, melhora a qualidade do solo, reduz o uso de água na irrigação e diminui a demanda por fertilizantes sintéticos (ANA, 2009). Em média, são gerados de 10 a 15 litros de vinhaça para cada litro de etanol produzido (FILOSO *et al.*, 2015). A quantidade de vinhaça gerada é influenciada pelo teor alcoólico do vinho delevedurado. O aumento do teor alcoólico leva à redução do consumo de vapor na destilação e do volume de vinhaça gerado no processo (LOPES *et al.*, 2016; RUIZ, 2015).

Figura 2.3 – Representação esquemática da fermentação alcoólica com recirculação de células (processo Melle-Boinot).



Fonte: Arquivo pessoal da autora.

2.3. Fermentação extrativa com arraste de etanol por gás (*stripping*)

A fermentação extrativa com arraste de etanol por gás (*stripping*) tem se mostrado promissora para superar os desafios da fermentação alcoólica convencional, como a limitação na concentração máxima de substrato empregada (~ 180 g/L) e na manutenção da temperatura ideal do processo (30 a 35 °C). Nesse processo, o etanol, que atua como inibidor do processo em concentrações acima de 40 g/L, é removido da fase líquida pela passagem de um gás pelo meio de fermentação. Diferentes gases, como N₂, CO₂ e ar, foram avaliados na aplicação desta técnica de remoção (LIAO *et al.*, 2014; TAYLOR *et al.*, 2010). No entanto, o CO₂ é uma opção interessante para evitar custos adicionais, já que na fermentação, para cada litro de etanol produzido, são gerados cerca de 425 litros de CO₂. Na maioria das usinas, o CO₂ gerado na fermentação é descartado para a atmosfera (SONEGO *et al.*, 2014).

Alguns estudos têm mostrado que o uso de CO₂ como gás de arraste na fermentação extrativa pode reduzir os efeitos inibitórios do etanol, resultando em vinhos com teores alcoólicos mais elevados, atingindo até 17 °GL. Isso foi alcançado utilizando uma vazão específica de CO₂ de 2,5 vvm (volume de gás por volume de caldo por minuto) e mostos mais concentrados, com até 400 g/L de ART, o que aumentou a concentração total de etanol em cerca de 70% em comparação com a fermentação convencional sem remoção de etanol (SONEGO *et al.*, 2016; RODRIGUES *et al.*, 2018; SONEGO *et al.*, 2018; VELOSO *et al.*, 2023).

Outros estudos têm demonstrado o potencial de resfriamento da dorna de fermentação e a redução do consumo de água de resfriamento ao comparar a fermentação convencional com a extrativa (SILVA *et al.*, 2015; ALMEIDA *et al.*, 2021; CAMPOS *et al.*, 2022; VELOSO *et al.*, 2023). Silva *et al.* (2015) realizaram experimentos em escalas de bancada (10 L) e piloto (95 L) para soluções hidroalcoólicas com 10 °GL (% v/v) de etanol, utilizando vazões específicas de CO₂ de 0,5 vvm. Como resultado, os autores obtiveram uma redução da temperatura do vinho fermentado em torno de 9% (de 33 para 30 °C).

Almeida *et al.* (2021) realizaram fermentações extrativas em batelada (10 L) e em batelada alimentada (100 L) a 34 °C (vazões de CO₂ de 1,0 vvm) e observaram a diminuição do consumo da água de resfriamento em até 63%. Veloso *et al.* (2023) avaliaram fermentações extrativas empregando mostos com concentração de açúcares redutores totais (C_{SM}) de 300 g/L para diferentes temperaturas, a fim de se obter valores ótimos de vazão de CO₂ (L/h) e definir o tempo de início e fim do arraste gasoso. As simulações indicaram que iniciar o arraste gasoso no início da fermentação ($t_{start} = 0$ h) e interrompê-lo (t_{stop}) em 7,5 h em fermentações extrativas a 34 °C e em 8,5 h em fermentações extrativas a 28 °C reduziria o volume de água necessário

para a manter a temperatura constante. Com base nesses dados, validações experimentais para $C_{SM} = 300 \text{ g/L}$ a $34 \text{ }^\circ\text{C}$ e $28 \text{ }^\circ\text{C}$, com vazões de CO_2 de 540 e 900 L/h, respectivamente, levaram a reduções do volume de água de resfriamento utilizada para manter a temperatura constante durante a fermentação de 67,0% ($34 \text{ }^\circ\text{C}$) e 66,4% ($28 \text{ }^\circ\text{C}$), respectivamente.

Campos *et al.* (2022) avaliaram a fermentação extrativa para determinar a menor vazão de CO_2 necessária para minimizar a inibição por etanol, manter a temperatura de fermentação a $34 \text{ }^\circ\text{C}$ e, simultaneamente, reduzir o consumo de água de resfriamento. Foram realizadas fermentações alcoólicas convencional e extrativa em batelada alimentada utilizando uma vazão específica de 2,5 vvm, definida a partir dos estudos de arraste por de etanol por *stripping* com CO_2 realizados por Rodrigues *et al.* (2018), Sonego *et al.* (2016) e Sonego *et al.* (2018). No experimento de fermentação convencional, sem sistema de resfriamento, a temperatura do caldo aumentou até $39 \text{ }^\circ\text{C}$. Em contraste, a fermentação extrativa mostrou que o CO_2 não só removeu o calor gerado, mas também reduziu a temperatura do caldo de fermentação até $28 \text{ }^\circ\text{C}$. Para manter a temperatura a $34 \text{ }^\circ\text{C}$ seria necessário empregar uma menor vazão de CO_2 . Modelos matemáticos para fermentações convencional e extrativa foram desenvolvidos e as contribuições dos termos do balanço de energia foram avaliadas por meio de simulação para diferentes concentrações de substrato no mosto a $34 \text{ }^\circ\text{C}$.

Nas fermentações extrativas, o termo correspondente à taxa de remoção de calor devido à vaporização de etanol e água pelo arraste por CO_2 (\dot{Q}_{vap}) foi o que mais contribuiu para o resfriamento do caldo de fermentação. Dessa forma, foi possível reduzir o volume de água de resfriamento em até 62% utilizando uma vazão de CO_2 de 0,7 vvm para C_{SM} de 285,7 g/L.

Os estudos apresentados contribuíram significativamente para o tema da fermentação alcoólica extrativa por arraste com CO_2 . No entanto, até o momento, nenhuma informação foi encontrada na literatura sobre o uso do CO_2 gasoso para controlar a temperatura do caldo de fermentação sem o uso de água de resfriamento.

2.4. Fatores que afetam a fermentação alcoólica

O desempenho da fermentação alcoólica é influenciado por diversos fatores como a concentração de substrato, de etanol, de células, de nutrientes, a temperatura, o pH, entre outros que serão discutidos a seguir.

2.4.1. Concentração de substrato

A concentração de substrato pode exercer um efeito inibitório sobre as leveduras. Em concentrações acima de 150 g/L, observa-se inibição pelo substrato (THATIPAMALA *et al.*, 1992). Dessa forma, em processos operados em batelada alimentada o controle da vazão de alimentação do mosto à dorna possibilita manter a eficiência e a produtividade da fermentação nos níveis desejados. Altas concentrações de substrato podem levar a fermentações incompletas e à formação de subprodutos indesejados como o glicerol, diminuindo a eficiência da fermentação. Geralmente, a concentração de açúcares do caldo de cana alimentado às dornas de fermentação encontra-se entre 180 a 200 g/L (SANTOS *et al.*, 2015).

2.4.2. Concentração de etanol

Na presença do etanol, a permeabilidade da membrana citoplasmática das células a alguns íons como H^+ é significativamente afetada, comprometendo a composição da membrana. Além disso, o aumento da concentração de etanol no meio reduz o crescimento celular. Em alguns casos leva à inativação enzimática e à diminuição da viabilidade celular (BASSO, BASSO, ROCHA, 2011). A inibição pelo etanol torna-se mais proeminente a partir da concentração de 40 g/L e, ao atingir a concentração de 95 g/L, a depender da levedura empregada no processo, o crescimento celular pode cessar (MAIORELLA *et al.*, 1983).

Ao final da etapa de fermentação, obtém-se um vinho com teor alcóolico entre 8-12% (v/v). Contudo, a obtenção de vinhos com maior teor alcóolico é desejável, pois o aumento da concentração de etanol ocasiona a diminuição da geração de vinhaça e a redução do consumo de água e vapor na etapa de destilação (LOPES *et al.*, 2016). Como alternativas para contornar a limitação da concentração de etanol na etapa de fermentação, pode-se citar a utilização de leveduras mais resistentes ao etanol e a técnica de fermentação extrativa por arraste gasoso.

2.4.3. Concentração de células

O aumento da concentração celular favorece a diminuição do tempo de fermentação e, conseqüentemente, leva a um aumento da produtividade em etanol. Contudo, uma quantidade muito elevada de leveduras pode diminuir a viabilidade celular devido à maior competição pelos nutrientes do meio (LIMA *et al.*, 2001).

2.4.4. Temperatura

A faixa ótima de temperatura que favorece o crescimento de leveduras se encontra entre 26 e 35 °C. Porém, em unidades industriais localizadas em regiões de clima mais quente, a temperatura da fermentação pode atingir valores de até 40 °C durante os meses mais quentes. A elevação da temperatura promove o aumento da velocidade da fermentação. Porém, o meio fica mais suscetível a contaminações bacterianas e ao efeito inibitório do etanol, podendo comprometer o desempenho do processo (SANTOS *et al.*, 2015).

2.4.5. pH

A faixa ótima de pH para a levedura *Saccharomyces cerevisiae* situa-se entre 4,0 e 4,5. Contudo, durante a etapa de tratamento com ácido sulfúrico, o pH atinge valores mais baixos, próximos a 2,0. O controle de pH durante fermentação é essencial para favorecer o crescimento das leveduras, aumentar a produção de etanol, minimizar a geração de subprodutos como o glicerol e controlar a contaminação por bactérias (DRAPCHO; NHUAN e WALKER, 2008).

2.4.6. Nutrientes

Nutrientes como fontes de carbono (glicose ou frutose), nitrogênio (ureia), fósforo, potássio, magnésio, cálcio, potássio, magnésio, ferro, principalmente, devem estar presentes no meio de cultivo em quantidades adequadas para favorecer as reações bioquímicas no interior das células, além de aumentar a eficiência e a produtividade durante a fermentação (DARÉ, 2008).

2.4.7. Antibióticos e antissépticos

A utilização de antibióticos como penicilina, estreptomicina e tetraciclina, e antissépticos como peróxido de hidrogênio e metabissulfito de potássio, muitas vezes é necessária para eliminar microrganismos indesejáveis e tornar o meio favorável ao crescimento das leveduras. O nível de contaminação bacteriana não deve ultrapassar 10^6 células/mL de mosto para não comprometer o desempenho da fermentação (LALUCE *et al.*, 2016).

2.5. Bioquímica da fermentação alcoólica

O microrganismo utilizado industrialmente para a produção de etanol é a levedura *Saccharomyces cerevisiae*, um organismo aeróbico facultativo. Em condições anaeróbias, a levedura converte as fontes de carbono (substrato) principalmente em etanol e CO_2 (KHAN e KHAN, 2019). Durante a fermentação, os açúcares fermentescíveis presentes no caldo são transformados em etanol, CO_2 e, em menor quantidade, em subprodutos como glicerol e ácidos orgânicos, por meio de doze reações bioquímicas, cada uma catalisada por uma enzima específica (RODRIGUES *et al.*, 2018; LIMA *et al.*, 2001).

Simplificadamente, este processo pode ser descrito por duas reações exotérmicas principais: a hidrólise da sacarose em frutose e glicose (hexoses) e a conversão das hexoses em etanol, CO_2 e ATP. A conversão global da sacarose em etanol e CO_2 libera energia na ordem de 54 kcal por mol de sacarose (ANA, 2009), conforme apresentado na Quadro 2.1.

Quadro 2.1 – Principais reações da fermentação alcoólica.

| ETAPAS | REAÇÃO |
|-------------------------------------|--|
| Hidrólise sacarose | $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O \rightarrow 2 C_6H_{12}O_6 + 7 \text{ kcal}$ (2.5.1) |
| Conversão hexoses | $C_6H_{12}O_6 \rightarrow 2 C_2H_5OH + 2 CO_2 + 23,5 \text{ kcal}$ (2.5.2) |
| Conversão global da sacarose | $C_{12}H_{22}O_{11} \rightarrow 4 C_2H_5OH + 4 CO_2 + 54 \text{ kcal}$ (2.5.3) |

O cálculo do rendimento da fermentação alcoólica é baseado na massa de etanol produzida em relação à massa de açúcar consumido. Considerando a reação de conversão de hexoses (glicose ou frutose) com massa molar de 180 g/mol. Sendo as massas molares do etanol (46 g/mol) e a do dióxido de carbono (44 g/mol) e sabendo-se que a estequiometria indica que 1 mol de hexose se converte em 2 mols de etanol e 2 mols de CO_2 , os coeficientes de rendimento

teóricos da fermentação alcoólica são de 0,511 g_{etanol}/g_{ART} e 0,489 g_{CO₂}/g_{ART}, respectivamente. No entanto, esses valores não são alcançados na prática, devido a vários fatores como manutenção das funções vitais das células (regulação osmótica, mobilidade, reposição de componentes celulares e transferência de nutrientes e produtos através da membrana celular), competição pelo substrato para a formação de outros produtos (glicerol, ácidos orgânicos e biomassa), contaminação bacteriana e questões operacionais (BADINO e CRUZ, 2012; LOPES *et al.*, 2011; CECCATO-ANTONINI, 2022). Na prática, a eficiência da fermentação é calculada pela razão entre os coeficientes de rendimento real e teórico (SOCCOL *et al.*, 2022). O cálculo do coeficiente de rendimento real pode ser realizado por diferentes metodologias. Pereira *et al.* (2018b) propuseram uma nova metodologia para calcular a eficiência da fermentação, validada em 18 fermentações em batelada alimentada em uma unidade industrial brasileira. Esta metodologia considera apenas o etanol extracelular, desconsiderando o volume de etanol presente nas células, que atualmente não é recuperado nas destilarias brasileiras. Como resultado, a nova metodologia reportou uma eficiência de 85% na produção de etanol, em média.

2.6. Calor gerado na fermentação alcoólica

As células (*Saccharomyces cerevisiae*) consomem fontes de carbono presentes no caldo de fermentação como substrato e geram energia na forma de adenosina trifosfato (ATP). O ATP é utilizado para as funções catabólicas (manutenção e crescimento celular) e anabólicas (síntese de etanol, CO₂, células e outros produtos). Durante as duas etapas do metabolismo celular, catabolismo e anabolismo, ocorre a geração de calor. A quantidade de calor produzido depende da reação metabólica envolvida (LUONG; YERUSHALMI; VOLESKY, 1983).

O calor gerado devido ao crescimento celular pode ser calculado a partir da combustão do substrato e das células, conforme a Equação (2.6.1).

$$\frac{\Delta H_s}{Y_{X/S}} = \Delta H_c + \frac{1}{Y_H} \quad (2.6.1)$$

onde ΔH_s é a entalpia de combustão do substrato (kJ/g substrato), $Y_{X/S}$ é o coeficiente de rendimento de substrato a células (g_x/g_s), ΔH_c é a entalpia de combustão das células (kJ/g_x) e

$1/Y_H$ é o calor metabólico por grama produzido de célula (kJ/g_X).

Na fermentação alcoólica, o calor gerado devido ao crescimento celular é descrito pela Equação 2.6.2 (SHULER e KARGI, 2002):

$$\dot{Q}_G = \frac{\mu \cdot C_X \cdot V}{Y_H} \quad (2.6.2)$$

onde \dot{Q}_G é a taxa de geração de calor da fermentação (kJ/h), μ é a velocidade específica de crescimento celular (1/h), C_X é a concentração celular (g/L) e V é o volume do caldo de fermentação (L).

Como consequência da geração de calor, a temperatura do caldo de fermentação aumenta. Para manter a temperatura na faixa ideal entre 30 a 35 °C, é necessário utilizar um sistema de resfriamento eficiente.

2.7. Cinética da fermentação alcoólica

No estudo da cinética de processos fermentativos, são utilizadas equações matemáticas para descrever o crescimento celular, o consumo de substrato e a formação de produtos com base na estequiometria e nas velocidades de reação.

Em um meio nutriente adequado, as células consomem os nutrientes (fontes de carbono e nitrogênio) e os convertem em compostos biológicos, utilizando parte para a produção de energia, parte para o crescimento celular e parte para a formação de produtos (BADINO e CRUZ, 2012). Isso resulta no aumento da concentração celular ao longo do tempo, descrito pela Equação (2.7.1):



onde $\sum S$ são os substratos, X são as células, $\sum P$ são os produtos e n representa o coeficiente estequiométrico.

O crescimento celular, que ocorre tanto pela multiplicação quanto pelo aumento do tamanho das células, é uma resposta ao ambiente físico-químico e um exemplo de reação auto catalítica, onde a velocidade crescimento celular (r_X) é diretamente proporcional à

concentração celular (SHULER e KARGI, 2002). A velocidade de crescimento celular é expressa pela Equação (2.7.2).

$$r_X = \mu \cdot C_X \quad (2.7.2)$$

onde r_X é a velocidade de crescimento celular ($g_X/(L \cdot h)$), μ é a velocidade específica de crescimento celular ($1/h$) e C_X é a concentração celular (g/L).

Além disso, as velocidades de consumo de substrato e de formação de produtos, como o etanol, são geralmente definidas em função da concentração celular e dos coeficientes de rendimento. Os coeficientes de rendimento são parâmetros estequiométricos que relacionam as quantidades de células geradas ($Y_{X/S}$) e de etanol produzido ($Y_{E/S}$) em relação à quantidade de substrato consumido, considerando que o substrato é o reagente limitante. As velocidades de consumo de substrato (r_S) e de formação de produto (r_P) são descritas pelas Equações (2.7.3) e (2.7.4), respectivamente.

$$r_S = \frac{1}{Y_{X/S}} \cdot \mu \cdot C_X \quad (2.7.3)$$

$$r_P = \frac{Y_{P/S}}{Y_{X/S}} \cdot \mu \cdot C_X \quad (2.7.4)$$

onde r_S é a velocidade de consumo do substrato ($g_S/(L \cdot h)$), r_P é a velocidade de formação de produto ($g_P/(L \cdot h)$), $Y_{X/S}$ é o coeficiente de rendimento de substrato a células (g_X/g_S) e $Y_{P/S}$ é o coeficiente de rendimento de substrato a produto (g_P/g_S).

Os modelos cinéticos de crescimento são equações matemáticas que descrevem a velocidade específica de crescimento celular (μ) normalmente em função da concentração de um substrato limitante (C_S). O parâmetro cinético velocidade específica máxima de crescimento celular (μ_{max}) depende do tipo de célula e da temperatura do cultivo. Assim, r_X depende de C_X , de C_S e da temperatura de cultivo (BADINO e CRUZ, 2012).

De acordo com Bailey e Ollis (1986), os modelos cinéticos de crescimento celular podem ser classificados conforme apresentado no Quadro 2.2.

Quadro 2.2 – Classificação dos modelos cinéticos de crescimento celular.

| Classificação | Descrição |
|-----------------------------------|--|
| Não estruturados e não segregados | As células são representadas por uma composição média e homogênea. É o modelo mais simples. |
| Estruturados e não segregados | As células são homogêneas e divididas em vários componentes celulares. |
| Não estruturados e segregados | As células têm uma composição constante. O meio é heterogêneo, contendo diferentes tipos de células. |
| Estruturados e segregados | As células são divididas em vários componentes. A composição celular pode variar conforme o ambiente. O meio é heterogêneo e composto por uma população distinta. É o modelo mais detalhado e complexo. |

Os modelos cinéticos mais comuns na literatura são os não segregados e não estruturados, devido à sua simplicidade para uso em simulações e facilidade na obtenção de parâmetros cinéticos. Esses modelos geralmente se baseiam na determinação da velocidade específica de crescimento (μ) (ANDRIETTA, 1994). Eles podem ser divididos em modelos sem inibição (MONOD, 1942) ou modelos que consideram inibição por substrato (ANDREWS, 1968), produto (LEVENSPIEL, 1980) ou células (LEE *et al.*, 1983), individualmente ou em conjunto, de acordo com as Equações (2.7.5) a (2.7.10) no Quadro 2.3.

Quadro 2.3 – Classificação dos modelos cinéticos de crescimento celular.

| Autor(es) | Modelo | Equação |
|--|---|----------------|
| Monod (1942) | $\mu = \mu_{max} \cdot \left(\frac{C_S}{K_S + C_S} \right)$ | (2.7.5) |
| Andrews (1968) | $\mu = \mu_{max} \cdot \left(\frac{C_S}{K_S + C_S + \frac{C_S^2}{K_{IS}}} \right)$ | (2.7.6) |
| Levenspiel (1980) | $\mu = \mu_{max} \cdot \left(\frac{C_S}{K_S + C_S} \right) \cdot \left(1 - \frac{C_P}{C_P^*} \right)^n$ | (2.7.7) |
| Lee <i>et al.</i> , 1983 | $\mu = \mu_{max} \cdot \left(\frac{C_S}{K_S + C_S} \right) \cdot \left(1 - \frac{C_X}{C_X^*} \right)^m$ | (2.7.8) |
| Andrews (1968) / Levenspiel (1980) | $\mu = \mu_{max} \cdot \left(\frac{C_S}{K_S + C_S + \frac{C_S^2}{K_{IS}}} \right) \cdot \left(1 - \frac{C_P}{C_P^*} \right)^n$ | (2.7.9) |
| Andrews (1968)/ Levenspiel (1980) / Lee <i>et al.</i> , 1983 | $\mu = \mu_{max} \cdot \left(\frac{C_S}{K_S + C_S + \frac{C_S^2}{K_{IS}}} \right) \cdot \left(1 - \frac{C_P}{C_P^*} \right)^n \cdot \left(1 - \frac{C_X}{C_X^*} \right)^m$ | (2.7.10) |

onde K_S é a constante de saturação (g/L), K_{IS} é constante de inibição pelo substrato (g/L), C_P^* é o valor de concentração de produto em que o crescimento cessa (g/L), n é um parâmetro adimensional, C_X^* é o valor de concentração de células em que o crescimento cessa (g/L) e m é um parâmetro adimensional.

2.8. Modelos matemáticos aplicados à fermentação alcoólica extrativa

A escolha de um modelo matemático pode variar de acordo com as suposições feitas e as dependências de princípios teóricos e/ou dados experimentais. Em geral, é possível

classificar os modelos em três categorias: caixa branca, caixa preta e caixa cinza, conforme apresentado no Quadro 2.4 (NELLES, 2020).

Quadro 2.4 – Classificação dos modelos matemáticos “caixa branca”, “caixa preta” e “caixa cinza”.

| Tipo de modelo | Descrição |
|----------------|---|
| Caixa branca | <p>Baseados em princípios fundamentais (física, química, termodinâmica, etc.).</p> <p>Parâmetros e equações obtidos por meio de equações de conservação e equações constitutivas.</p> <p>Pouco dependentes de dados experimentais.</p> |
| Caixa preta | <p>Modelos empíricos, com equações e parâmetros obtidos por dados experimentais.</p> <p>Representam processos complexos e específicos.</p> <p>Utilizam ferramentas como redes neurais ou lógicas <i>fuzzy</i>.</p> |
| Caixa cinza | <p>Modelos híbridos de caixa branca e caixa preta.</p> <p>Fundamentos teóricos (balanços de massa e energia, por exemplo) para formular equações.</p> <p>Dados experimentais para obter parâmetros.</p> <p>Maioria dos modelos reais, se enquadra nesta categoria, variando de acordo com a influência teórica e/ou experimental.</p> |

A modelagem matemática de processos fermentativos emprega equações matemáticas para representar os balanços de massa e as transformações bioquímicas no biorreator, permitindo prever os comportamentos dinâmico e estacionário do processo, determinar condições operacionais economicamente ótimas e auxiliar no projeto e ajuste de algoritmos de controle. Para a formulação do modelo matemático, é indispensável definir critérios como o volume de controle, se a geração de produto é associada ou não ao crescimento celular, o tipo de processo (batelada, batelada alimentada, contínuo, com ou sem reciclo de células) e a influência de variáveis físico-químicas, como temperatura, concentração de substrato e produto.

Além disso, comparada aos processos químicos, a modelagem de processos fermentativos pode enfrentar dificuldades adicionais, como a complexidade do meio de cultivo, a falta de sensores para aquisição de dados *on-line* (tempo real), e problemas de esterilidade e segurança (BONOMI e SCHMIDELL, 2001).

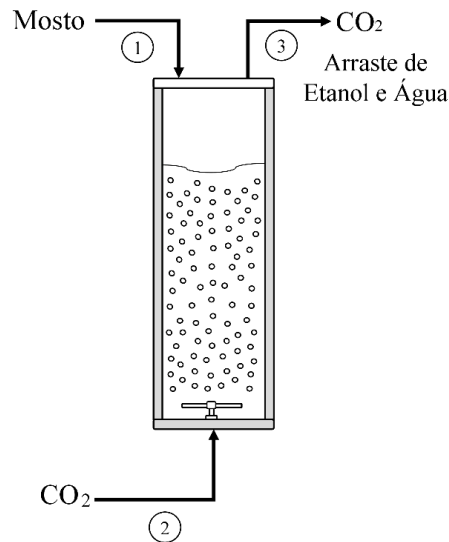
A fermentação alcoólica extrativa em batelada alimentada com arraste por CO₂ pode ser descrita matematicamente por meio de equações de balanço de massa (abrangendo a massa total, de células, de substrato e de etanol), balanço de energia e equações constitutivas que dependem de variáveis do modelo. Essas variáveis incluem a cinética de crescimento celular, as cinéticas de remoção de etanol e água pela corrente de arraste de CO₂ e as equações de troca térmica. Os parâmetros cinéticos são calculados pelo ajuste do modelo aos dados experimentais.

As Figuras 2.4 e 2.5 apresentam representações esquemáticas de um biorreator (volume de controle) empregado na fermentação alcoólica extrativa para a formulação dos Balanços de Massa e Energia.

A Figura 2.4 ilustra as correntes de entrada e saída do biorreator. Em comparação com a fermentação convencional, há a inclusão de duas correntes adicionais (correntes 2 e 3). A corrente 2 corresponde à entrada de dióxido de carbono (CO₂), enquanto a corrente 3 representa a saída de uma mistura de CO₂, água e etanol. A Figura 2.5 apresenta os termos de energia envolvidos na remoção/geração de calor durante o processo de arraste por CO₂. Nesse caso, foi adotado o uso exclusivo de CO₂ para a remoção de calor, não sendo utilizada água de resfriamento, ao contrário da fermentação convencional, tornando os termos de energia relacionados à água nulos.

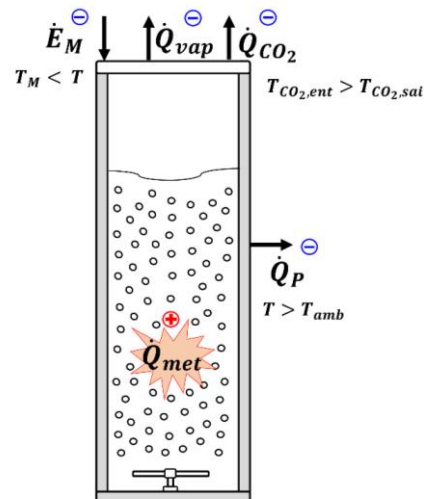
O maior detalhamento das variáveis de processo (volume, concentração substrato, concentração de etanol, concentração de células, concentração de células viáveis, temperatura) e as equações dos Balanços de Massa e Energia utilizadas nesse trabalho para o controle de temperatura para fermentação alcoólica extrativa serão apresentados nos próximos capítulos.

Figura 2.4 – Representação da fermentação alcoólica extrativa empregando CO_2 como gás de arraste, (1) e (2) correspondem às correntes de entrada e (3) à corrente de saída.



Fonte: Arquivo pessoal da autora.

Figura 2.5 - Representação das contribuições dos termos de balanço de energia da fermentação alcoólica extrativa empregando CO_2 como gás de arraste. Os termos contribuem com a remoção de energia (se negativos: -) ou geração de energia (se positivos: +) no sistema (biorreator) contribuindo com o aumento ou a diminuição da temperatura do meio de fermentação.



Fonte: Arquivo pessoal da autora.

2.9. Controle de Processos – Breve Histórico

O controle automático de processos tem como principal objetivo manter as variáveis do processo como temperatura, pressão, vazões e composições o mais próximo possível das condições desejadas. Além disso, tornar o processo mais seguro, atender às especificações de qualidade do produto e estar em conformidade com as normas ambientais, entre outros (LEBLANC e COUGHANOWR, 2009).

Antes de 1940, a maioria das plantas químicas era operada manualmente, exigindo muitos operadores para monitorar e controlar as variáveis do processo. Na década de 1950, com o desenvolvimento de equipamentos mais sofisticados e processos mais severos envolvendo condições extremas como altas pressões, temperaturas elevadas e ambientes corrosivos, além do aumento dos custos de mão de obra, o controle manual tornou-se antieconômico e ineficiente. Esse cenário levou à adoção de dispositivos de controle automáticos, especialmente controladores *feedback*. Na década de 1960, a aplicação da teoria de controle e da análise dinâmica em problemas de engenharia química permitiu o desenvolvimento e aprimoramento de processos e plantas, tornando-os mais eficientes e mais fáceis de controlar (LUYBEN, 1990).

Com o surgimento de novos desafios, como uso mais eficiente da energia, adequação as normas ambientais e obtenção de produtos de alta qualidade, tornou-se necessário o desenvolvimento de novas técnicas de controle, como o controle preditivo baseado em modelo (*Model Predictive Control – MPC*), pois muitas vezes as novas exigências não conseguiam ser atendidas com os sistemas de controle clássicos (OGUNNAIKE; RAY, 1994).

Atualmente, diversas estratégias de controle podem ser encontradas na literatura. Especificamente para pesquisas que estudam o processo de produção de etanol, pode-se citar os controles PID, preditivo baseado em modelo, adaptativo, nebuloso (*fuzzy*), baseado em redes neurais, ótimo, etc.

2.10. Estratégias de Controle de Processos

As estratégias de controle de processos podem ser divididas em cinco categorias de acordo com sua aplicação industrial, conforme proposto por (SEBORG, 1994; 1999) e adaptado por (GARCIA, 2019). A primeira categoria engloba estratégias convencionais de controle e as demais são classificadas na literatura como controle avançado, conforme apresentado no

Quadro 2.5.

Quadro 2.5 – Classificação das estratégias de controle de processos de acordo com seu grau de aplicação na indústria (SEBORG, 1994; SEBORG, 1999; GARCIA, 2019).

| Categoria I | Estratégias convencionais |
|----------------------|---|
| | Controle manual Controle <i>on/off</i> (liga/desliga) Controle Proporcional-Integral-Derivativo (PID) Controle de razão ou relação Controle em cascata Controle por pré-alimentação (<i>feedforward</i>) |
| Categoria II | Controle avançado: técnicas clássicas |
| | Escalonamento de ganho (<i>gain scheduling</i>) Compensação de tempo morto Controle seletivo/ <i>override</i> Controle multivariável por desacoplamento |
| Categoria III | Controle avançado: técnicas amplamente utilizadas |
| | Controle preditivo baseado em modelo Controle estatístico de qualidade Controle por modelo interno Controle adaptativo |
| Categoria IV | Controle avançado: técnicas mais novas, com algumas aplicações industriais |
| | Controle ótimo (LQG – <i>Linear Quadratic Gaussian</i>) Sistemas especialistas Controle não linear Controladores baseados em redes neurais Controle nebuloso (<i>fuzzy</i>) |
| Categoria V | Controle avançado: estratégias propostas com pouquíssimas aplicações industriais |
| | Técnicas de controle robusto como H_{∞} e síntese Mu |

Apesar das diversas estratégias de controle estudadas, cerca de 90% das malhas de controle industriais utiliza o controle proporcional-integral-derivativo (PID). Isso acontece, pois a maioria dos problemas industriais apresentam soluções satisfatórias apenas empregando controladores proporcional-integral-derivativo (PID), ou suas variações: proporcional (P), proporcional-integral (PI) e proporcional-derivativo (PD) (SEBORG, 1994). Entretanto, processos industriais mais complexos podem não apresentar um bom desempenho utilizando as estratégias convencionais. Nesses casos, as estratégias de controle avançado são

recomendadas. Por exemplo, para processos com variáveis que mudam ao longo do tempo pode ser utilizado o controle adaptativo. Já para malhas de controle múltiplas com interação recomenda-se o controle multivariável por desacoplamento ou preditivo (GARCIA, 2019). De maneira geral, a definição da estratégia de controle acontecerá de acordo com as exigências do processo e a disponibilidade de recursos físicos e econômicos da indústria em questão.

2.11. Tipos de Sistemas de Controle

2.11.1. Malha aberta

Em sistemas de controle em malha aberta, o sinal de saída não é utilizado para o cálculo da ação de controle, ou seja, a saída não é comparada com a entrada (referência ou *set-point*), conforme apresentado na Figura 2.6.

Figura 2.6 - Diagrama de blocos de um sistema de controle em malha aberta.



Fonte: Arquivo pessoal da autora.

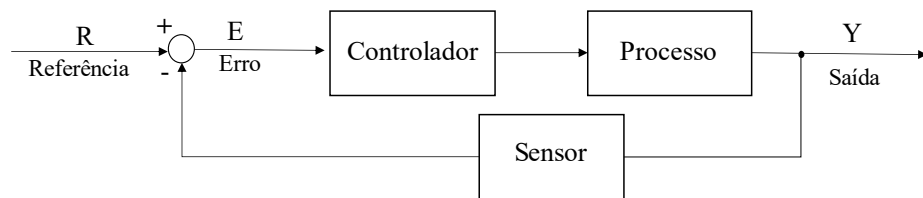
As principais vantagens dos sistemas de controle de malha aberta incluem sua simplicidade na construção e manutenção, menor suscetibilidade a problemas de estabilidade, e custo reduzido em comparação com sistemas de malha fechada. No entanto, esses sistemas podem ser significativamente afetados por distúrbios e alterações na calibração, como ajustes imprecisos dos parâmetros do controlador, sensores e atuadores. Tais alterações podem levar a erros na saída e a um desempenho de controle insatisfatório (OGATA, 2011).

2.11.2. Malha fechada

Em sistemas de controle em malha fechada, o sinal de saída é comparado com uma referência (*set-point*) do sistema por meio de realimentação (*feedback*). A diferença entre o valor de saída e o de referência é definido como erro, sendo que o controlador atua de modo a minimizar esse desvio, conforme apresentado na Figura 2.7.

Uma das principais vantagens do controle em malha fechada é a redução da sensibilidade do sistema a variações nos parâmetros do processo e a perturbações externas. Em contrapartida, essa abordagem pode apresentar problemas de estabilidade, como oscilações de amplitude constante ou variável, nas quais o sistema permanece oscilando sem alcançar a estabilidade desejada (OGATA, 2011).

Figura 2.7 – Diagrama de blocos de um sistema de controle em malha fechada por realimentação.

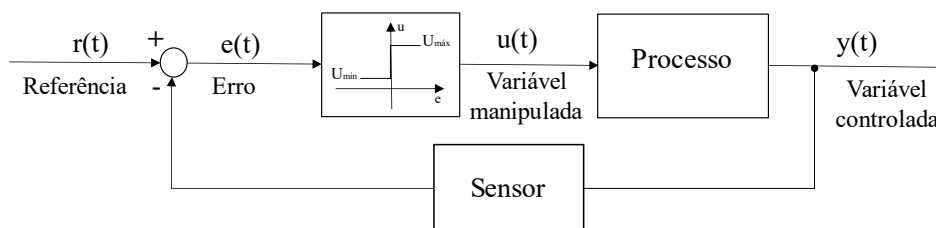


Fonte: Arquivo pessoal da autora.

2.12. Controle *on/off*

A estratégia de controle de mais fácil implementação é o controle *on/off*, também conhecido como controle liga/desliga. Um atuador muito utilizado nesse tipo de controlador é a válvula solenoide, que possui somente duas posições: aberta ou fechada (GARCIA, 2017). Nesse caso, se a variável controlada ($y(t)$) estiver acima do valor desejado (*set-point*) ($r(t)$), a variável manipulada ($u(t)$) assume seu valor máximo, e a válvula se abre. Em contrapartida, se o valor da variável controlada for menor que o *set-point* a variável manipulada assume seu valor mínimo, e a válvula se fecha, conforme apresentado na Figura 2.8.

Figura 2.8 - Diagrama de blocos de uma malha de controle *on/off*.



Fonte: Arquivo pessoal da autora.

O valor assumido pela variável manipulada $u(t)$ depende do erro, se o mesmo é positivo ou negativo, de acordo com a Equação (2.12.1).

$$u(t) = \begin{cases} U_{m\acute{a}x}, & \text{se } e(t) \geq 0 \\ U_{m\grave{i}n}, & \text{se } e(t) < 0 \end{cases} \quad (2.12.1)$$

Onde:

$U_{m\acute{a}x}$ é uma constante de representa o limite superior e $U_{m\grave{i}n}$ é uma constante de representa o limite inferior.

O valor do erro, $e(t)$, é calculado de acordo com a Equação (2.12.2)

$$e(t) = r(t) - y(t) \quad (2.12.2)$$

Onde:

$y(t)$ é a variável controlada e $r(t)$ é o valor de referência.

Com relação as possíveis desvantagens do controle *on/off* podem-se citar o desgaste do atuador devido à constantes mudanças entre as posições aberta/fechada e a tendência oscilatória que a variável controlada pode adquirir ao longo do processo.

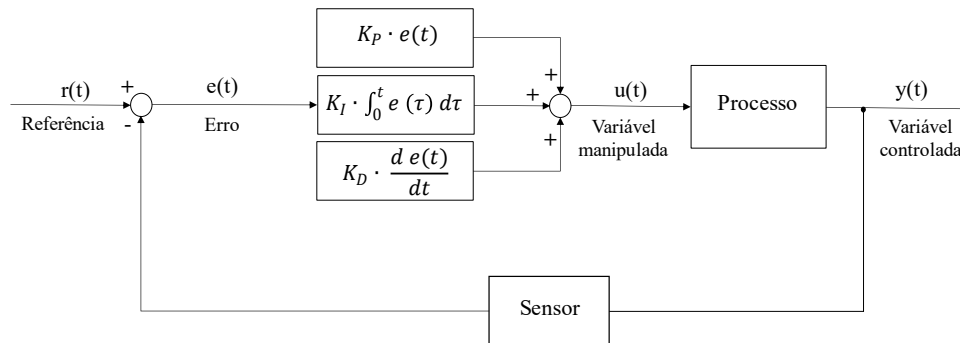
2.13. Controle PID

O controlador proporcional-integral-derivativo (PID) é o tipo mais comum em processos industriais. O termo proporcional P refere-se ao erro entre a variável controlada $y(t)$, a variável manipulada $u(t)$ e a variável de referência $r(t)$. O termo integral I refere-se a integral do erro acumulado em um intervalo de tempo. O termo derivativo D atua sobre a derivada calculada em um intervalo de tempo (ÅSTRÖM; HÄGGLUND, 1995).

O controlador PID pode ser facilmente implementado, não necessitando de um conhecimento detalhado sobre o processo ou de um modelo matemático. Além disso é versátil e robusto, sendo capaz de apresentar resultados satisfatórios mesmo com variações no processo e/ou presença de distúrbios. Também é muito utilizado em processos contínuos que operam próximo ao estado estacionário. Contudo, esse controlador pode apresentar um desempenho insatisfatório em processos com constante de tempo elevadas e/ou atrasos puros longos. Nesses casos outras técnicas de controle podem ser mais adequadas (GARCIA, 2017).

O controlador PID, ilustrado na Figura 2.9, é descrito matematicamente pela Equação

(2.12.3).

Figura 2.9 - Diagrama de blocos de uma malha de controle PID.

Fonte: Arquivo pessoal da autora.

$$u(t) = K_P \cdot e(t) + K_I \cdot \int_0^t e(\tau) d\tau + K_D \cdot \frac{d e(t)}{dt} \quad (2.12.2)$$

Onde:

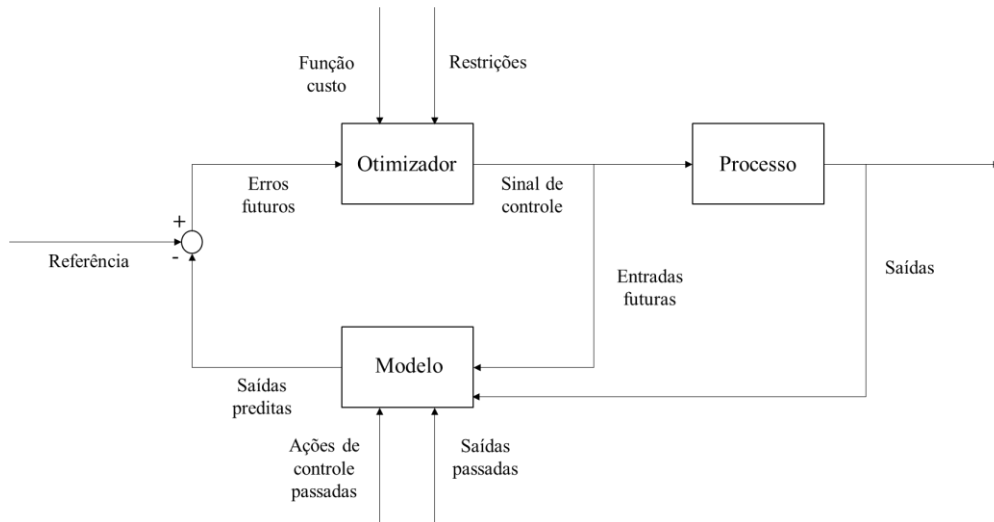
K_P é o ganho proporcional, K_I é o ganho integral, τ é o tempo de integração e K_D é o ganho derivativo.

2.14. Controle Preditivo Baseado em Modelo

Todos os algoritmos de controle preditivo baseado em modelos (*Model Predictive Control* - MPC) possuem uma estrutura comum que pode ser dividida nas seguintes etapas: modelo de previsão, função objetivo e obtenção da lei de controle. De maneira simplificada, um modelo é utilizado para realizar a previsão das saídas futuras da planta, baseado nos valores passados e atuais, e nas ações futuras ótimas de controle (CAMACHO e BORDONS, 1995). As ações são calculadas por meio de um otimizador que considera a função custo e as restrições do modelo, conforme ilustrado na Figura 2.10.

O MPC apresenta diversas vantagens quando comparado a outras estratégias de controle que exigem o conhecimento prévio das leis de controle envolvidas, tornando-se uma metodologia atraente e de fácil implementação. Ele pode ser aplicado para diversos processos com dinâmicas simples ou mais complexas, incluindo sistemas como grandes tempos de atraso ou instáveis e sistemas multivariáveis (CAMACHO e BORDONS, 1995).

Figura 2.10 - Diagrama de blocos da estrutura básica do MPC.



Fonte: Adaptado de (CAMACHO e BORDONS, 1995).

O MPC é amplamente utilizado em sistemas lineares que operam em estado estacionário, onde o objetivo é manter a saída do processo próxima ao valor de referência (*set-point*), ajustando a variável manipulada para compensar perturbações. Nos esquemas convencionais de MPC, os três modelos mais populares são as versões lineares e discretas da convolução finita (ou resposta ao impulso), o modelo em espaço de estados e os modelos de função de transferência no domínio da transformada. No entanto, existem processos que operam em modo transiente, como os processos em batelada e batelada alimentada, processos contínuos que enfrentam frequentes partidas, paradas e transições, e se afastam do estado estacionário operacional, além de processos com não linearidades severas e críticas para a estabilidade do sistema. Nessas situações, o controle preditivo não linear (NLMPC) é a escolha mais indicada para garantir um desempenho eficaz (OGUNNAIKE; RAY, 1994).

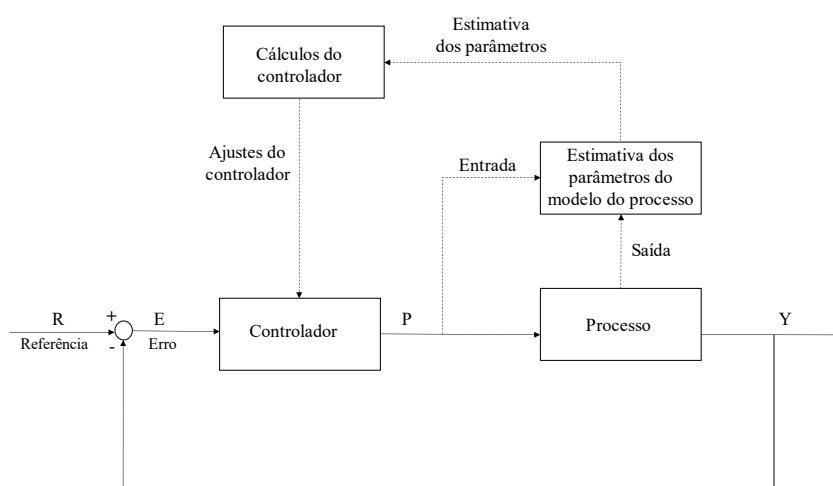
2.15. Controle Adaptativo

Um sistema de controle adaptativo ajusta automaticamente os parâmetros do controlador para compensar alterações nas características do processo. Essa metodologia pode ser utilizada para processos em que as variáveis se alterem com o tempo. Também pode ser aplicado quando as mudanças forem imprevisíveis ou acontecerem com frequência, como alterações climáticas (grande oscilação da temperatura ambiente), condições incomuns de operação (parada da planta), presença de não linearidades (influência da temperatura na taxa de

reação química), etc. (SEBORG *et al.*, 2011).

Existem diferentes classificações para o controle adaptativo, de acordo com o modo em que os parâmetros do controlador são ajustados. Três tipos comuns são: controle adaptativo programado (*Scheduled Adaptive Control*), controle adaptativo de referência de modelo (*Model-Reference Adaptive Control*) e controlador adaptativo autoajustável (*Self-Tuning Adaptive Control*) (OGUNNAIKE; RAY, 1994). Um exemplo de controle adaptativo autoajustável é apresentado na Figura 2.11.

Figura 2.11 - Diagrama de blocos de controle adaptativo autoajustável.



Fonte: (SEBORG *et al.*, 2011).

2.16. Estratégias de controle aplicadas na fermentação alcoólica

O desenvolvimento de um sistema de controle para a fermentação alcoólica pode ser complexo devido à natureza não linear do processo, à resposta lenta das variáveis envolvidas e às incertezas inerentes ao modelo. Além disso, a falta de sensores *on-line* apropriados e robustos para quantificar a concentração de células e produtos pode comprometer a eficiência do processo (LISCI, GROSSO, TRONCI, 2021).

Técnicas de controle convencionais, como PID e suas variações, muitas vezes não apresentam um desempenho satisfatório quando aplicadas em bioprocessos, principalmente devido às não linearidades inerentes desses processos. Por isso, estratégias de controle avançadas como o controle preditivo baseado em modelo (MPC) (COSTA *et al.*, 2002; NAGY, 2007; ŁAWRYNCZUK, 2008; BAKOŠOVÁ *et al.*, 2019), o controle adaptativo (MELEIRO e MACIEL FILHO, 2000; PETRE, SELISTEANU, ROMAN, 2021), o controle PID de ordem

fracionária modificada (PACHAURI,RANI,SINGH; 2017, KUMAR *et al.*, 2019) e o controle *fuzzy* (FONSECA *et al.*, 2013; MOHAN *et al.*, 2022) têm sido estudadas a fim de otimizar o processo, descrever melhor a dinâmica da fermentação, bem como manter um bom desempenho mediante as incertezas e perturbações do sistema.

O Quadro 2.6 apresenta um resumo dos principais resultados de estudos que aplicaram técnicas avançadas de controle no processo de fermentação alcoólica. Esta tabela abrange qual a estratégia de controle adotada e os principais resultados e contribuições.

Quadro 2.6 – Principais Resultados das Estratégias de Controle Avançado no Processo de Fermentação Alcoólica.

| Autor e ano | Estratégia de controle | Principais resultados e contribuições |
|-------------------------------|--|--|
| Meleiro e Maciel Filho (2000) | Controlador autoajustável adaptativo multivariável (STC) com <i>soft-sensors</i> baseados em redes neurais artificiais | <p>Eficiência do Controle e Produtividade: O controlador adaptativo autoajustável, combinado com <i>soft-sensors</i> baseados em redes neurais artificiais (RNAs), foi eficaz em manter baixa a concentração de substrato e garantir alta concentração de etanol, resultando em alto rendimento e produtividade.</p> <p>Precisão das Redes Neurais Artificiais: As RNAs previram com precisão as concentrações de biomassa, etanol e ART, além da cinética do processo.</p> <p>Melhoria no Controle e Monitoramento: A implementação dessas estratégias possibilitou um monitoramento abrangente e controle automático avançado eficiente no processo contínuo de produção de etanol.</p> |
| Costa <i>et al.</i> (2002) | Controlador preditivo não linear SISO (<i>Single-Input Single-Output</i>) com modelo interno baseado | <p>Modelo e Capacidade do FLN: O modelo FLN, baseado em dados simulados e otimização linear dos pesos, apresentou boa capacidade de aproximação não linear e rápido treinamento.</p> <p>Desempenho e Perturbações: O controlador mostrou eficácia em problemas servo e regulatórios, mantendo a estabilidade com variações na concentração do substrato</p> |

| | | |
|-------------------|---|---|
| | em rede de enlaces funcionais (FLN) | e temperatura de alimentação. Otimização do Processo: Abordagem alternativa usando uma unidade de separação flash sob vácuo, eliminando a necessidade de trocadores de calor e mantendo condições ideais para <i>Saccharomyces cerevisiae</i> e controle da concentração de etanol. |
| Nagy (2007) | Controle Preditivo Baseado em Modelo de Rede Neural (NNMPC) | Modelo: O modelo analítico detalhado para o biorreator de fermentação contínua inclui transferência de massa de oxigênio, balanço energético, cinética de reação complexa e influência da temperatura e força iônica no coeficiente de transferência de massa. O controle de temperatura é realizado por meio da vazão de fluido refrigerante. Estratégias de Controle: Comparação entre NNMPC, LMPC e PID. O NNMPC demonstrou melhor desempenho em termos de robustez a ruídos e simplicidade matemática, com boa aplicação em tempo real. O NNMPC se destaca por não precisar de um modelo analítico detalhado, utilizando dados experimentais para sua formação e oferecendo um controle eficiente mesmo com medições ruidosas. |
| Ławrynczuk (2008) | Controle Preditivo Baseado em Modelo com Predição Não Linear e Linearização (MPC-NPL) | Modelo: O reator contínuo de fermentação é modelado usando um modelo fundamental com equações diferenciais rígidas, resolvido pelo solucionador ODE23S. A temperatura do reator é controlada manipulando a vazão do fluido refrigerante. O modelo neural simplifica a modelagem ao evitar a necessidade de resolver equações diferenciais complexas <i>on-line</i> . Estratégias de Controle: O artigo compara três algoritmos MPC: 1. MPC com modelo linear; 2. MPC-NPL (com Predição Não Linear e Linearização); 3. MPC-NO (com Otimização Não Linear <i>on-line</i>). Vantagens do MPC-NPL: O MPC-NPL oferece |

| | | |
|------------------------------|---|--|
| | | <p>desempenho de controle eficiente com menor complexidade computacional em comparação com o MPC-NO. A abordagem com redes neurais simplifica a modelagem e a implementação, sendo eficaz na rejeição de perturbações e medições ruidosas.</p> |
| Fonseca <i>et al.</i> (2013) | <p>Controle <i>fuzzy</i>-PI, <i>fuzzy</i>-PID em faixa dividida</p> | <p>Modelo: O reator de fermentação é controlado manipulando as vazões de água quente (60°C) e fria (15°C) na camisa de resfriamento. As válvulas ajustam as vazões com base na saída do controlador.</p> <p>Estratégias de Controle: Comparação entre controladores <i>fuzzy</i>-PI, <i>fuzzy</i>-PID, PID e PI.</p> <p>Redução do esforço de controle: O controlador <i>fuzzy</i>-PI proporcionou uma redução de aproximadamente 84,5% no esforço de controle e 6,75% na demanda total de utilidades comparado ao controlador PI convencional.</p> <p>Eficiência no consumo de utilidades: O controlador <i>fuzzy</i>-PID reduziu o consumo de utilidades em 11,44%.</p> <p>Sinal de controle suave: Controladores <i>fuzzy</i> combinados com a estratégia de faixa dividida resultaram em um sinal de controle mais suave, o que reduziu a necessidade de manutenção e os custos associados a manutenção não programada.</p> <p>Desempenho melhorado: A estratégia mostrou ser eficiente na presença de dados ruidosos e condições de operação variáveis.</p> |
| Imtiaz <i>et al.</i> (2013) | <p>Controle com Rede Neural Inversa (INN) e PID</p> | <p>Modelo: O modelo do biorreator contínuo é baseado nas descrições de Ławrynczuk e Nagy. O controle de temperatura é realizado utilizando uma rede neural inversa (INN) treinada com dados de modelos fundamentais.</p> <p>Comparação de Estratégias de Controle: rede neural inversa que ajusta o perfil de temperatura em tempo real</p> |

| | | |
|--|---|---|
| | | <p>(INN) e controlador PID.</p> <p>Desempenho do INN: Melhor tempo de acomodação, menor tempo morto, menor erro de estado estacionário e menor erro quadrático médio (MSE).</p> <p>Aumento na Produção de Etanol: Maior produção de etanol com o controlador INN.</p> |
| <p>Imtiaz <i>et al.</i> (2014)</p> | <p>NARMA (Neurocontrolador Autorregressivo Não Linear) e 2DOF-PID (PID de Dois Graus de Liberdade)</p> | <p>Modelo: Reator contínuo com controle de temperatura, pH e oxigênio dissolvido. Utilização de um modelo de média móvel autorregressiva não linear para o controle de temperatura e PID de dois graus de liberdade para pH e DO.</p> <p>Estratégias de Controle: Comparação entre o controlador NARMA, PID de dois graus de liberdade (2DOF-PID) e o PID <i>anti-windup</i> (AWU-PID).</p> <p>Desempenho dos Controladores: NARMA e 2DOF-PID mostraram melhorias significativas em termos de tempo de subida, erro residual e <i>overshoot</i> em comparação com o AWU-PID.</p> <p>O controle de temperatura, pH e DO foi mais preciso com os controladores propostos, com respostas satisfatórias em tempo real. Implementação dos controladores: Confirmou a viabilidade e aplicabilidade dos métodos propostos para um processo de biorreator autônomo.</p> |
| <p>Pachauri <i>et al.</i> (2017)</p> | <p>WMFOIMC-PID (Controle PID de Modelo Interno de Ordem Fracionária Modificado e Sintonizado com Algoritmo de Ciclo da Água),</p> | <p>Modelo: Biorreator contínuo encamisado e o controle de temperatura por meio da vazão do agente refrigerante.</p> <p>Comparação de Estratégias de Controle: WMFOIMC-PID é comparado com FOPID e PID convencional.</p> <p>Desempenho dos Controladores: - O controlador WMFOIMC-PID mostrou-se mais robusto e eficiente, reduzindo o erro absoluto integral (IAE) em 57% e 72% em comparação com FOPID e PID, respectivamente.</p> |

| | | |
|---------------------------------------|--|--|
| | FOPID (PID de Ordem Fracionária) | <p>Melhor desempenho na rejeição de perturbações e supressão de ruído.</p> <p>Aumento na Produção de Etanol: O controlador WMFOIMC-PID aumentou a produção de etanol devido ao controle preciso da temperatura.</p> |
| Flores-Hernández <i>et al.</i> (2018) | Controlador Takagi–Sugeno (T-S) Proporcional-Integral (PI) | <p>Modelo: Utiliza um modelo não linear do processo de fermentação alcoólica em um reator contínuo transformado em uma representação Takagi–Sugeno (T-S). O modelo T-S consiste em dezesseis modelos locais interpolados por funções de ponderação.</p> <p>Desempenho do Controlador T-S PI: Melhor capacidade de adaptação em comparação com controladores PI convencionais. Representa o modelo não linear com modelos lineares locais interpolados, melhorando robustez e precisão.</p> <p>Vantagens da Abordagem T-S: Preserva desempenho em uma ampla faixa de operação sem necessidade de linearização do modelo. Alternativa confiável e viável para controle de processos não lineares complexos.</p> |
| Bakošová <i>et al.</i> (2019) | Controle preditivo robusto baseado em modelo com ação integral (RMPC-IA) e controle preditivo de rede neural (NN). | <p>Modelo: RMPC-IA usa um modelo de espaço de estado de tempo discreto para previsão com incerteza paramétrica para um reator contínuo.</p> <p>Desempenho: RMPC-IA mostrou melhor desempenho que o controle preditivo NN em termos de rendimento e economia de energia. Redução de tempo médio de estabilização em 32%. Redução de IAE em 86% com ruído e 92% sem ruído. Redução de ISE em 69,5% com ruído e 69,8% sem ruído.</p> <p>Vantagens: Maior produção de etanol e menor consumo do fluido de resfriamento. Garante a precisão no rastreamento da referência com uma margem de $\pm 0,2$ °C. Estratégia promissora para maximização da produção e minimização do consumo de energia.</p> |

| | | |
|---|--|---|
| Kumar <i>et al.</i> (2019) | Controlador Proporcional-Integral-Derivativo (IMC-PID) baseado em controle de modelo interno (IMC) para atraso de tempo de segunda ordem instável (USOPDT) | <p>Modelo: Identificação do modelo de espaço de estado com ajuste de 99% dos dados medidos e simulados. Convertido para um modelo de função de transferência de atraso de tempo de segunda ordem instável.</p> <p>Desempenho: Controle bem-sucedido da temperatura do biorreator contínuo encamisado por meio da vazão do fluido refrigerante com os índices de erro integral de tempo (IAE: 20,99; ISE: 49,02; ITAE: 292,50). Mostra melhor desempenho de malha fechada em termos de IAE e tempo de estabilização comparado a outros métodos.</p> <p>Vantagens: O IMC-PID proporciona um controle eficaz da temperatura do biorreator, mostrando melhores resultados em comparação com métodos anteriores para mudanças de ponto de ajuste e perturbações.</p> |
| Petre, Selisteanu, Roman, 2021 | Controle adaptativo não linear | <p>Modelo: O estudo apresenta duas malhas de controle adaptativas: uma para a concentração do substrato e outra para a temperatura de biorreator operando em modo contínuo. As variáveis manipuladas são a vazão de entrada do substrato e a vazão do agente de resfriamento, respectivamente.</p> <p>Desempenho do Controle Adaptativo: O esquema de controle adaptativo demonstrou capacidade de manter a concentração de substrato próxima da referência e controlar a temperatura mesmo diante de incertezas e variações significativas. Foi eficaz em condições operacionais severas, com medições ruidosas e cinéticas variáveis. A meta de alcançar uma produção substancial de etanol e um baixo nível de substrato residual foi atingida.</p> <p>Vantagens: A estrutura de controle é robusta e adaptável a condições severas e variáveis, demonstrando eficácia na manutenção da produção de etanol e no</p> |

| | | |
|----------------------------|---|--|
| | | controle da concentração de substrato e temperatura. Os resultados das simulações foram encorajadores e indicam que a estrutura de controle proposta pode ser adaptada para outros tipos de processos de fermentação. |
| Mohan <i>et al.</i> (2022) | Controle em cascata baseado em PD/PI <i>fuzzy</i> de ordem fracionária (FOFPD/PI) | <p>Modelo: Controle em cascata para um biorreator contínuo, com FOFPD para temperatura do biorreator (circuito externo) e FOFPI para concentração de etanol (circuito interno).</p> <p>Estratégias de Controle: Comparação entre IOFPD/PI, 2DOF FOPID, 2DOF PID e PID.</p> <p>Desempenho: O FOFPD/PI reduziu o IAE em 33,5% a 64% em comparação com outros controladores, alcançando a temperatura de referência com mínima ultrapassagem (0,02%) e tempo de estabilização de 18,71 horas. O FOFPD/PI demonstrou superioridade no rastreamento do ponto de ajuste e na rejeição de perturbações em comparação com os outros controladores testados.</p> |

O uso da vazão volumétrica de dióxido de carbono (CO₂) como variável manipulada para o controle de temperatura na fermentação alcoólica, em processos de batelada alimentada até o presente momento não foi explorado. Esta lacuna é abordada e investigada neste trabalho.

CAPÍTULO 3

**CONTROLE DE TEMPERATURA (*ON/OFF*) DA
FERMENTAÇÃO ALCOÓLICA EXTRATIVA POR MEIO DA
VAZÃO DE CO₂**

3.1. Introdução

A fermentação alcoólica é um processo exotérmico. Para manter a temperatura em sua faixa ótima de operação (30 a 35 °C) durante o processo, a maioria das destilarias utiliza água de resfriamento em torno de 28 °C alimentada em trocadores de calor a placas (ANDRIETTA, 1994). No entanto, em destilarias localizadas em regiões mais quentes, o controle da temperatura do processo torna-se um desafio (SANTOS *et al.*, 2015). Para contornar esse problema, a técnica da fermentação extrativa empregando CO₂ como gás de arraste mostra-se promissora (SILVA *et al.*, 2015; ALMEIDA *et al.*, 2021; CAMPOS *et al.*, 2022; VELOSO *et al.*, 2023).

Durante a fermentação extrativa, o CO₂ é utilizado para remover o etanol e a água por vaporização e sua passagem pelo caldo de fermentação, contribuindo também para auxiliar na remoção de calor do caldo de fermentação. Essa estratégia permite que a temperatura do processo seja mantida na faixa adequada de operação, ao mesmo tempo em que reduz o consumo de água de resfriamento (Campos *et al.*, 2022).

O presente trabalho empregou modelo matemático desenvolvido para o processo da fermentação extrativa para simular o processo em diferentes vazões volumétricas de CO₂ (8 a 14 L/min) e, assim, determinar a vazão de CO₂ capaz de manter a temperatura do processo próxima à 34 °C em um reator de volume útil de 10 L. Foi realizado um experimento à vazão de 12 L CO₂/min sem o emprego de banho termostatizado para resfriamento do reator empregando a estratégia de controle *on/off*.

O desenvolvimento e a implementação de um sistema de controle de temperatura da fermentação alcoólica, utilizando a manipulação da vazão de CO₂ calculada a partir de um modelo matemático, representa uma abordagem inovadora. A escolha do método de controle é fundamental, e a escolha pelo controle *on/off* como a primeira estratégia é justificada por sua simplicidade, robustez, custo-benefício e capacidade de fornecer dados essenciais para etapas futuras. Este método é fácil de implementar, permitindo uma rápida configuração e avaliação inicial do sistema, sendo interessante quando a influência da variável manipulada no processo ainda não é totalmente conhecida. O modelo matemático proposto oferece uma ferramenta prática para simular o perfil de temperatura da dorna para diferentes valores da vazão volumétrica de CO₂, possibilitando a escolha de um valor para realizar o experimento de fermentação alcoólica.

3.2. Modelagem matemática da fermentação alcoólica extrativa

3.2.1. Balanços de massa

Os balanços de massa total (V), células totais (C_X), substrato (C_S) e etanol (C_E) são descritos pelas Equações (3.2.1) a (3.2.4), considerando as mudanças no volume de caldo (V) e assumindo a produção de etanol como associada ao crescimento celular (SONEGO *et al.*, 2016; CAMPOS *et al.*, 2022).

$$\frac{dV}{dt} = F_M - \frac{(k_E \cdot C_E + k_A \cdot (\rho_A - C_E)) \cdot V}{\rho_A} \quad (3.2.1)$$

$$\frac{dC_X}{dt} = \mu \cdot C_X - \frac{1}{V} \cdot \frac{dV}{dt} \cdot C_X \quad (3.2.2)$$

$$\frac{dC_S}{dt} = \frac{F_M}{V} \cdot C_{SM} - \frac{1}{Y_{X/S}} \cdot \mu \cdot C_X - \frac{1}{V} \cdot \frac{dV}{dt} \cdot C_S \quad (3.2.3)$$

$$\frac{dC_E}{dt} = \frac{Y_{E/S}}{Y_{X/S}} \cdot \mu \cdot C_X - C_E \cdot \left(k_E + \frac{1}{V} \cdot \frac{dV}{dt} \right) \quad (3.2.4)$$

Onde:

V é o volume do caldo (L), F_M é a vazão volumétrica de alimentação do mosto (L/h), k_E é a constante de remoção de etanol (1/h), k_A é a constante de remoção da água (1/h), ρ_A é a massa específica de água (g/L), C_X é a concentração total de células (g/L), μ é a velocidade específica de crescimento celular (1/h), C_S é a concentração de substrato (g/L), C_{SM} é a concentração de substrato no mosto (g/L), $Y_{X/S}$ é o coeficiente de rendimento de substrato a células (g_X/g_S), C_E é a concentração de etanol (g/L), e $Y_{E/S}$: coeficiente de rendimento de substrato a etanol (g_E/g_S).

A velocidade de crescimento celular foi descrita por meio do modelo cinético híbrido representado pela Equação (3.2.5), que leva em consideração a inibição causada pelo substrato (ANDREWS, 1968) e pelo etanol (LEVENSPIEL, 1980).

$$\mu = \mu_{max} \cdot \left(\frac{C_S}{K_S + C_S + \frac{C_S^2}{K_{IS}}} \right) \cdot \left(1 - \frac{C_E}{C_{E_{max}}} \right)^n \quad (3.2.5)$$

Onde:

μ_{max} é a velocidade específica máxima de crescimento celular (1/h), K_S é a constante de saturação (g/L), K_{IS} é a constante de inibição pelo substrato (g/L), $C_{E_{max}}$ é a concentração de etanol máxima após a qual o crescimento celular cessa (g/L) e n é a potência de inibição do produto (adimensional).

Os termos k_E e k_A , descritos pelas Equações (3.2.6) e (3.2.7) em função da vazão específica de alimentação de CO₂ (ϕ_{CO_2}) e da temperatura (T), estão relacionados aos arrastes de etanol e água pelo CO₂ (Rodrigues *et al.* 2018). Portanto, antes do início e ao término do processo de *stripping*, os valores desses termos são nulos.

$$k_E = 2,7151 \cdot 10^{-2} \cdot \phi_{CO_2} + 4,1072 \cdot 10^{-3} \cdot T - 1,3166 \cdot 10^{-1} \quad (3.2.6)$$

$$k_A = 2,8720 \cdot 10^{-3} \cdot \phi_{CO_2} + 1,9279 \cdot 10^{-5} \cdot T - 8,0584 \cdot 10^{-5} \quad (3.2.7)$$

Onde:

T é a temperatura do caldo de fermentação (°C) e ϕ_{CO_2} é a vazão específica de dióxido de carbono (vvm, volume de gás por volume de caldo por minuto).

A vazão específica de dióxido de carbono (ϕ_{CO_2}) é calculada como a razão entre a vazão volumétrica de CO₂ (\dot{V}_{CO_2} em L/min), e o volume do caldo (V em L), pela Equação (3.2.8).

$$\phi_{CO_2} = \frac{\dot{V}_{CO_2}}{V} \quad (3.2.8)$$

3.2.2. Balanço de energia

O balanço de energia no biorreator para fermentação alcoólica extrativa por CO₂ é descrito pela Equação (3.2.9) (CAMPOS *et al.*, 2022).

$$\frac{dT}{dt} = \frac{(\dot{Q}_{met} + \dot{E}_M - \dot{Q}_A - \dot{Q}_P - \dot{Q}_{vap} - \dot{Q}_{CO_2})}{\rho_A \cdot c_{pA} \cdot V} \quad (3.2.9)$$

Onde:

\dot{Q}_{met} é a taxa do calor metabólico liberado no reator (kJ/h); \dot{E}_M é a energia referente ao mosto que é alimentado no reator (kJ/h); \dot{Q}_A é a taxa de energia removida pela água de resfriamento (kJ/h); \dot{Q}_P é a taxa do calor perdido pela parede (kJ.h⁻¹); \dot{Q}_{CO_2} é a taxa de calor removido pelo dióxido de carbono (kJ/h); \dot{Q}_{vap} é a taxa de vaporização de etanol e água (kJ/h); c_{pA} é a capacidade calorífica da água a pressão constante (kJ/g.K).

Os termos do balanço de energia foram definidos pelas Equações (3.2.10) a (3.2.15).

$$\dot{Q}_{met} = \frac{\mu \cdot C_X \cdot V}{Y_H} \quad (3.2.10)$$

$$\dot{E}_M = \rho_A \cdot F_M \cdot c_{pA} \cdot (T_M - T) \quad (3.2.11)$$

$$\dot{Q}_A = \rho_A \cdot F_A \cdot c_{pA} \cdot (T_{A,sai} - T_{A,ent}) \quad (3.2.12)$$

$$\dot{Q}_P = U \cdot A \cdot (T - T_{amb}) \quad (3.2.13)$$

$$\dot{Q}_{CO_2} = \rho_{CO_2} \cdot (\dot{V}_{CO_2} \cdot 60) \cdot c_{pCO_2} \cdot (T_{CO_2,sai} - T_{CO_2,ent}) \quad (3.2.14)$$

$$\begin{aligned} \dot{Q}_{vap} = & \frac{k_E \cdot C_E \cdot V}{MM_E} \cdot (\Delta \hat{H}_{vap,E}) + \frac{k_A \cdot (\rho_A - C_E) \cdot V}{MM_A} \cdot (\Delta \hat{H}_{vap,A}) \\ & + \left(\frac{k_E \cdot C_E \cdot V}{MM_E} + \frac{k_A \cdot (\rho_A - C_E) \cdot V}{MM_A} \right) \cdot (-\Delta \hat{H}_{mix}) \end{aligned} \quad (3.2.15)$$

Onde:

$\frac{1}{Y_H}$ é o calor metabólico produzido por grama de massa celular produzida (kJ/g_X), F_A é a vazão volumétrica da água (L/h), $T_{A,sai}$ é a temperatura de saída da água (°C), $T_{A,ent}$ é a temperatura de entrada da água (°C), T_M é a temperatura do mosto (°C), U é o coeficiente global de transferência de calor do biorreator (kJ/h · m² · °C), A é a área de transferência de calor do biorreator (superfície externa do biorreator) (m²), T_{amb} é a temperatura ambiente (°C), ρ_{CO_2} : massa específica do dióxido de carbono (g/L), c_{pCO_2} é a capacidade calorífica do dióxido de carbono a pressão constante (kJ/(g · °C)), MM_{CO_2} é a massa molar de dióxido de carbono

(g/mol), $T_{CO_2,sai}$ é a temperatura de saída do dióxido de carbono (°C), $T_{CO_2,ent}$: temperatura de entrada do dióxido de carbono (°C), MM_E é a massa molar do etanol (g/mol), $\Delta\hat{H}_{vap,E}$ é a entalpia de vaporização do etanol (kJ/mol), MM_A é a massa molar da água (g/mol), $\Delta\hat{H}_{vap,A}$ é a entalpia de vaporização da água (kJ/mol), $\Delta\hat{H}_{mix}$ é a entalpia de mistura etanol-água (kJ/mol).

A entalpia de mistura foi calculada pela correlação proposta por Boyne e Williamson (1967), conforme a Equação (3.2.16):

$$\begin{aligned} \Delta\hat{H}_{mix} = x_E \cdot (1 - x_E) & \quad (3.2.16) \\ & \cdot [1,580 + 1,785 \cdot (1 - 2x_E) + 3,487 \cdot (1 - 2x_E)^2 \\ & + 3,187 \cdot (1 - 2x_E)^3 + 1,957 \cdot (1 - 2x_E)^4] \end{aligned}$$

Onde:

x_E : fração molar de etanol na fase líquida.

3.3. Determinação da vazão de CO₂

O modelo matemático da fermentação alcoólica, descrito pelas Equações (3.2.1) a (3.2.8) para os balanços de massa e pelas Equações (3.2.9) a (3.2.16) para o balanço de energia, foi implementado no *software* Matlab (v. R2017a). Foram realizadas simulações variando a vazão volumétrica de gás de arraste (\dot{V}_{CO_2}) na faixa de 8 a 14 L/min, com o objetivo de avaliar os perfis de temperatura ao longo do processo.

A Tabela 3.1 detalha as condições operacionais das simulações, como o tempo de alimentação do mosto (t_M) e tempo total de fermentação (t_f). A Tabela 3.2 apresenta os parâmetros cinéticos, de rendimento e outros utilizados no modelo.

Tabela 3.1 - Condições operacionais adotadas para a determinação de \dot{V}_{CO_2} .

| C_{SM} (g/L) | C_{X0} (g/L) | V (L) | t_f (h) | t_t (h) | \dot{V}_{CO_2} (L/min) |
|-------------------|-------------------|------------|--------------|--------------|-----------------------------|
| 300 | 100 | 10 | 5 | 10 | 8 - 14 |

Tabela 3.2 – Parâmetros utilizados para a determinação de \dot{V}_{CO_2} .

| Parâmetro | Valor | Unidade | Referência |
|---------------------------------|----------------------|------------------------------|-----------------------------|
| μ_{max} | 0,150 | 1/h | Veloso <i>et al.</i> (2019) |
| K_{IS} | 170,5 | g/L | Veloso <i>et al.</i> (2019) |
| K_S | 78,55 | g/L | Veloso <i>et al.</i> (2019) |
| $C_{E_{max}}$ | 99,7 | g/L | Veloso <i>et al.</i> (2019) |
| n | 0,30 | - | Veloso <i>et al.</i> (2019) |
| $Y_{X/S}$ | 0,410 | (gx/gs) | Autora |
| $Y_{E/S}$ | 0,456 | (gE/gs) | Autora |
| Y_H | 0,1 | gx/kJ | Shuler e Kargi (2002) |
| T_{amb} | 25,0 | °C | Autora |
| ρ_A | 994,4 | g/L | Campos <i>et al.</i> (2022) |
| c_{pA} | $4,2 \times 10^{-3}$ | kJ/g · °C | Haynes (2015) |
| T_M | 32,0 | °C | Autora |
| U | 5,64 | kJ/h · ° m ² · °C | Veloso <i>et al.</i> (2023) |
| ρ_{CO_2} | 1,8 | g/L | Haynes (2015) |
| c_{pCO_2} | $8,4 \times 10^{-4}$ | kJ/g · °C | Haynes (2015) |
| $(T_{CO_2,sai} - T_{CO_2,ent})$ | 2,0 | °C | Autora |
| MM_{CO_2} | 44,0 | g/mol | Haynes (2015) |
| MM_E | 46,1 | g/mol | Haynes (2015) |
| MM_A | 18,0 | g/mol | Haynes (2015) |
| $\Delta\hat{H}_{vap,E}$ | 42,32 | kJ/mol | Haynes (2015) |
| $\Delta\hat{H}_{vap,A}$ | 43,99 | kJ/mol | Haynes (2015) |

3.4. Metodologia experimental

3.4.1. Microrganismo e meio de cultura

O microrganismo utilizado foi a levedura industrial liofilizada *Saccharomyces cerevisiae* Y-904 concedida pela AB Brasil Indústria e Comércio de Alimentos Ltda (Brasil).

A levedura (300 g em base seca) foi previamente hidratada em 3 L de água destilada (V_0) para obter uma concentração celular inicial de 100 g/L (C_{x0}), (inóculo correspondente a 30% do volume de trabalho).

O meio de cultura foi preparado para simular o melaço de cana diluído com caldo de cana utilizado no processo industrial. Com a seguinte composição: sacarose (1.970 g, equivalente a 2.100 g de açúcares redutores totais, TRS), extrato de levedura (82 g), KH_2PO_4 (67 g), ureia (64 g), $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (17 g) e água destilada (até completar 7 L). O pH foi ajustado para 4,6 utilizando solução de HCl 1,0 M (ALMEIDA *et al.*, 2021).

3.4.2. Procedimento experimental

A fermentação extrativa foi conduzida em um biorreator pneumático tipo coluna de bolhas de vidro de borossilicato, com um volume de trabalho de 10 L, diâmetro interno de 16,0 cm, altura de líquido de 49,5 cm e altura total de 67,6 cm. Para reduzir as perdas de calor por meio da parede, o biorreator foi isolado com camadas de isopor, resultando em um diâmetro externo de 28,2 cm.

O inóculo foi adicionado ao biorreator até preencher 30% do seu volume útil (3 L). A fim de garantir a homogeneização do caldo de fermentação foi utilizado um impelidor (Gehaka, AM-20) a 250 rpm. Após 20 minutos de homogeneização, período em que ocorre a ativação da levedura, iniciou-se a alimentação do mosto empregando vazão constante de 1,4 L/h, utilizando uma bomba peristáltica (Modelo 120 U, Watson-Marlow), de forma a adicionar um volume de 7 L de meio de cultura ao biorreator. Ao final, o biorreator continha 10 L de caldo de fermentação. Quando necessário, foi adicionado um antiespumante comercial (Qualifoam) para evitar/minimizar a formação excessiva de espuma.

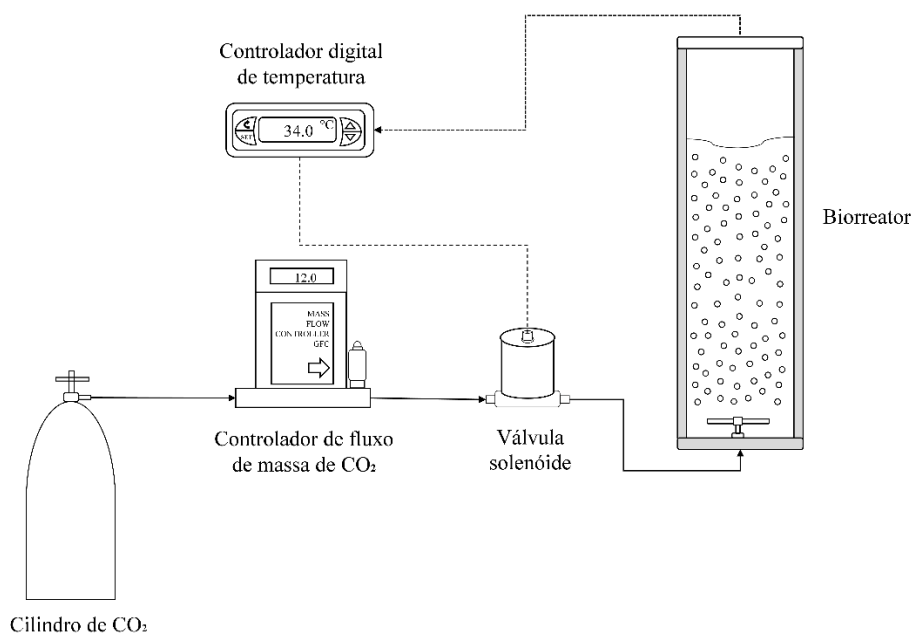
Assim que a temperatura do caldo de fermentação atingiu 34 °C, o arraste gasoso por CO_2 (99,5% de pureza) foi iniciado com a vazão volumétrica de CO_2 (\dot{V}_{CO_2}) sendo controlada pelo acionamento de uma válvula solenoide. O CO_2 foi fornecido a partir de um cilindro (25 kg, pressão de 60 atm, quando cheio) e injetado no biorreator por meio de um aspersor transversal perfurado, composto por 180 orifícios com diâmetro de 0,5 mm, espaçados a cada 2,0 mm.

Para controlar a temperatura do processo, foi utilizado um controlador digital (MT 512, Full Gauge) com um sensor de temperatura imerso no caldo de fermentação. Uma válvula solenoide conectada ao controlador foi empregada para abrir ou fechar a vazão volumétrica de CO₂ de forma a manter a temperatura em $34 \pm 0,2$ °C. A válvula foi mantida fechada (vazão de CO₂ de 0 L/min) quando a temperatura do processo era inferior a 33,8 °C. Quando a temperatura atingia o valor de 34,2 °C a válvula era aberta, permitindo a passagem de CO₂ a uma vazão de 12 L/min. A temperatura inicial da fermentação foi de 32,8 °C. A temperatura do mosto alimentado durante a etapa de enchimento do reator (operação em modo batelada alimentada) foi de 32 °C e a temperatura ambiente média foi de 21 °C.

As aquisições dos valores das temperaturas do mosto, do caldo de fermentação e do ambiente foram realizadas a cada 5 minutos, utilizando sensores conectados a um microcontrolador Arduino. O esquema experimental simplificado utilizado para o controle *on/off* está representado na Figura 3.1.

Todos os experimentos foram realizados em duplicata.

Figura 3.1 - Representação esquemática dos principais equipamentos utilizados no experimento de fermentação extrativa, aplicando a estratégia de controle *on/off*.



Fonte: Arquivo pessoal da autora.

3.4.3. Métodos analíticos

As amostras (2 mL) do caldo da fermentação, coletadas a cada hora, e do mosto foram centrifugadas a $10.414 \times g$ a $4\text{ }^\circ\text{C}$ por 10 min (5810-R, Eppendorf). O sobrenadante foi separado da massa sedimentada (células). As células foram lavadas com água destilada e secas a $60\text{ }^\circ\text{C}$ em estufa. A determinação da concentração total de células (C_x) foi obtida pela relação entre a massa de sedimento seco e o volume total retirado da amostra.

O sobrenadante foi diluído (1:20) em água ultrapura, filtrado com filtro de nylon ($25\text{ }\mu\text{m}$). As concentrações de sacarose, glicose, frutose e etanol foram determinadas por cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC, *High Performance Liquid Chromatography*, Waters, USA). Foi utilizado cromatógrafo equipado com um detector de índice de refração (Modelo 2414, Waters, EUA) operado a $40\text{ }^\circ\text{C}$ e uma coluna Sugar-Pak I ($300 \times 6,5\text{ mm}$, $10\text{ }\mu\text{m}$, Waters) operada a $80\text{ }^\circ\text{C}$. Uma solução de 50 mg/L de etilenodiaminotetraacetato de cálcio dissódico hidratado em água ultrapura foi usada como eluente, com uma vazão de $0,5\text{ mL/min}$. Os padrões utilizados foram soluções de sacarose, glicose, frutose e etanol com concentrações entre 0,1 e $8,0\text{ g/L}$.

3.5. Resultados e discussão

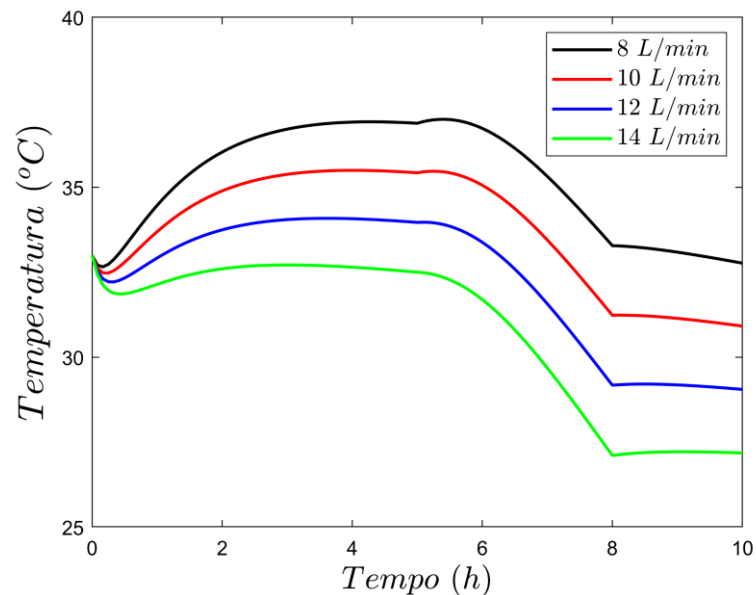
As simulações do modelo matemático, realizadas empregando valores de vazões volumétricas de CO_2 entre 8 e 14 L/min , mostraram que não foi possível manter a temperatura do caldo em $34\text{ }^\circ\text{C}$ durante todo o processo. Vazões volumétricas de CO_2 menores que 12 L/min exigiriam o uso de água de resfriamento. Vazões superiores a 12 L/min , por outro lado, removeriam mais calor que o gerado em certos períodos, resultando na redução da temperatura do caldo. A vazão de 12 L/min foi a que manteve a temperatura mais próxima do *set-point* adotado ($34\text{ }^\circ\text{C}$) durante toda a fermentação.

A Figura 3.2 ilustra os perfis de temperatura simulados do caldo de fermentação para os valores de vazão de CO_2 (\dot{V}_{CO_2}) de 8, 10, 12 e 14 L/min .

Independente da \dot{V}_{CO_2} empregada, o perfil de temperatura apresentou um decréscimo nos primeiros 30 minutos, seguido por um aumento até aproximadamente a terceira hora, mantendo-se praticamente constante até a quinta hora. Após esse tempo, a temperatura do processo diminuiu até o consumo total dos açúcares redutores totais na dorna (final do processo).

Por essa razão, foi necessário adotar uma estratégia de controle que ajustasse a \dot{V}_{CO_2} de forma a manter a temperatura do caldo o mais próximo de 34 °C ao longo da fermentação. Assim, foi implementado o controle *on/off*, com a manipulação da \dot{V}_{CO_2} de 12 L/min (válvula aberta) e \dot{V}_{CO_2} igual a 0 L/min (válvula fechada) a fim de manter a temperatura a 34 °C.

Figura 3.2 - Perfil de temperatura simulado (–) para diferentes vazões volumétricas de CO₂.

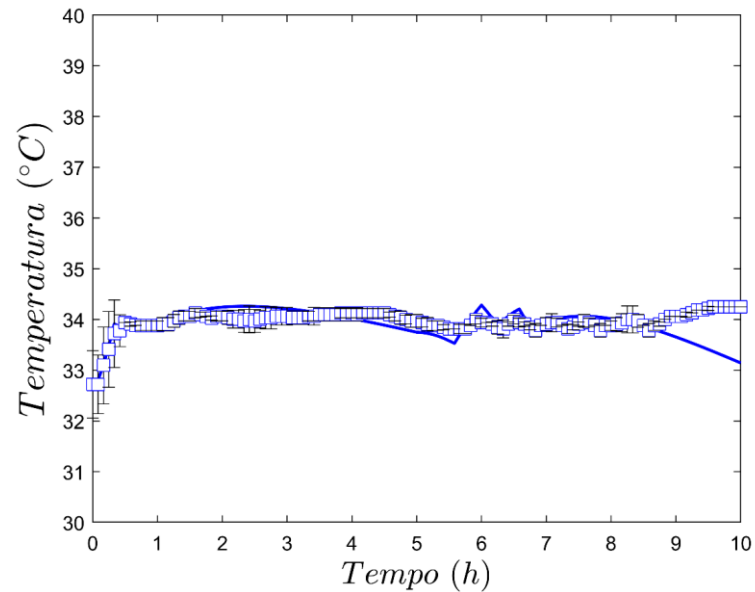


Fonte: Arquivo pessoal da autora.

A Figura 3.3 apresenta os valores experimentais e simulados ao longo do experimento. Observa-se que a temperatura da fermentação foi mantida consistentemente próxima a 34°C durante todo o processo, demonstrando um controle eficaz. O controlador *on-off* exibiu um bom desempenho, com a válvula solenoide permanecendo aberta durante as seis primeiras horas. Entre 8,5 e 10 horas de fermentação, houve uma pequena variação entre os dados experimentais e os simulados, que não ultrapassou 0,2°C. Após 8,5 horas de fermentação, a válvula solenoide permaneceu fechada, uma vez que a temperatura do caldo de fermentação foi inferior a 34,2°C, não sendo mais necessário o uso de CO₂ para remoção de calor.

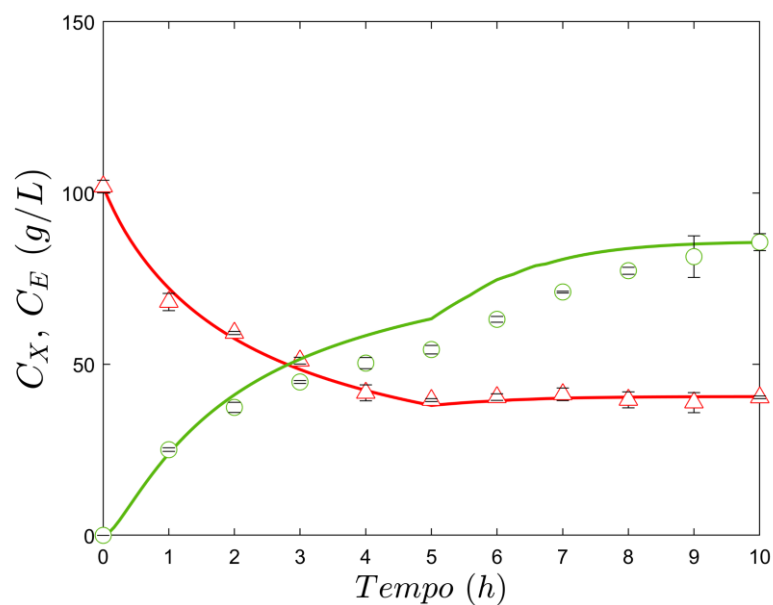
A Figura 3.4 ilustra os perfis de concentração de células totais e etanol simulados pelo modelo e obtidos experimentalmente. É possível afirmar que o modelo matemático foi capaz de estimar de maneira adequada a dinâmica da fermentação extrativa.

Figura 3.3 - Perfil de temperatura simulado (—) e experimental (□) para experimento realizado com controle *on-off* em malha fechada (vazão de CO₂ de 12 L/min quando válvula solenóide aberta e 0 L/min quando fechada).



Fonte: Arquivo pessoal da autora.

Figura 3.4 – Perfis das concentrações simuladas (—) e experimentais para células totais (△) e etanol (○) para a vazão de CO₂ de 12 L/min empregando o controle *on/off*.

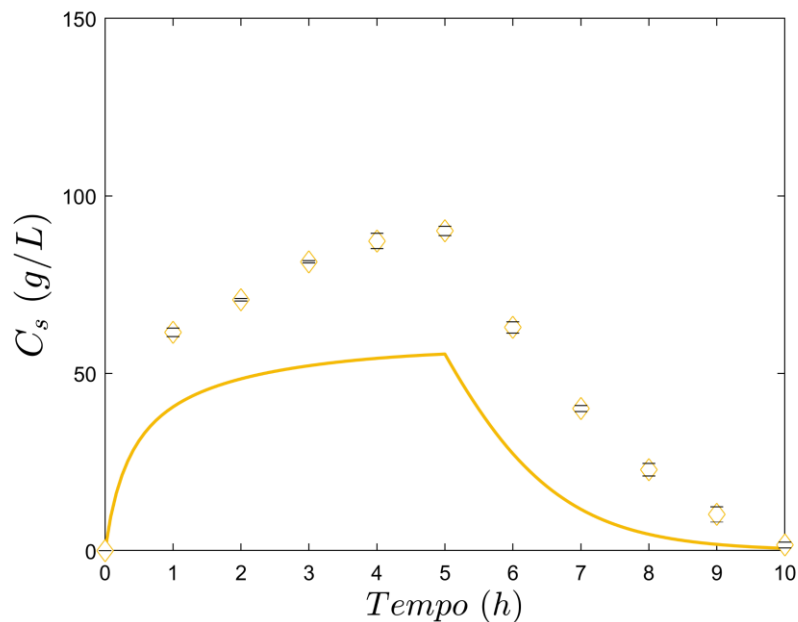


Fonte: Arquivo pessoal da autora.

Entretanto, o perfil de concentração de substrato previsto pelo modelo foi

significativamente menor do que o obtido experimentalmente, conforme apresentado na Figura 3.5. Os valores experimentais para a concentração de substrato durante a fermentação mostram um acúmulo de substrato durante o período de alimentação maior que o previsto pelo modelo. Isso pode indicar a presença de inibição na fermentação.

Figura 3.5 – Perfis simulado (—) e experimental (◇) da concentração de substrato para a vazão de CO₂ de 12 L/min empregando o controle *on/off*.



Fonte: Arquivo pessoal da autora.

A inibição na fermentação pode ser causada pelo substrato, etanol ou células. A inibição por substrato começa a ser notada a partir de 150 g/L (THATIPAMALA *et al.*, 1992), mas como devido ao valor da vazão de mosto empregada, esse valor não foi atingido. Em relação ao etanol, a inibição começa a ser sentida a partir de 25 g/L (MAIORELLA *et al.*, 1983). Conforme relatado em estudos anteriores, a fermentação extrativa com arraste por CO₂ mostrou-se eficiente para contornar essa limitação, de modo que ao final da fermentação, a concentração de etanol no caldo de fermentação é menor do que em uma fermentação convencional, devido à parte do etanol e da água que foram vaporizados pelo CO₂ (SONEGO *et al.*, 2016; RODRIGUES *et al.*, 2018; SONEGO *et al.*, 2018; VELOSO *et al.*, 2023). Comparando uma fermentação convencional com uma extrativa empregando uma vazão de 2,5 vvm para C_{SM} de 314 g/L, a concentração de etanol no caldo de fermentação foi de 86,5 g/L e 76,3 g/L, respectivamente (SONEGO *et al.*, 2016). No experimento realizado, empregou-se uma C_{SM} de 300 g/L e uma vazão de CO₂ de 12 L/min, que correspondeu a uma vazão específica

de CO₂ de 4 vvm (início da fermentação) a 1,2 vvm (final da fermentação), resultando em uma concentração final de etanol no caldo de 85,62 g/L, valor próximo ao de uma fermentação convencional. Isso pode indicar que a vazão de CO₂ de 12 L/min empregada durante a fermentação pode não ter sido suficiente para contornar a inibição por etanol, embora tenha conseguido manter a temperatura a 34°C. Diferentemente dos trabalhos anteriores, neste experimento não foi utilizada água de resfriamento, essa abordagem ainda não havia sido explorada na literatura.

Outra possibilidade seria a inibição celular, a qual não foi considerada no modelo matemático adotado. Segundo Jarzebski *et al.* (1989), em altas concentrações de levedura, o crescimento e o metabolismo celular se tornam menos favoráveis devido à dificuldade em obtenção de nutrientes, limitações de espaço e interações celulares, podendo alterar a cinética da fermentação. Além disso, em altas concentrações celulares, é necessário diferenciar as células totais (vivas e mortas) das células viáveis (MONBOUQUETTE, 1992). Efetivamente, a velocidade de crescimento celular (μ), que determina o consumo de substrato, a geração de etanol e o calor gerado, ocorre devido ao número de células viáveis.

A influência da temperatura na viabilidade celular e nos parâmetros cinéticos também é um aspecto importante a ser considerado (ATALA *et al.*, 2001; PHISALAPHONG *et al.*, 2006; AMILLASTRE *et al.*, 2012; RIVERA *et al.*, 2017; VELOSO *et al.*, 2019; VELOSO *et al.*, 2022). Diversos trabalhos estudaram a fermentação alcoólica a diferentes temperaturas e descreveram os parâmetros cinéticos como funções de temperatura (ATALA *et al.*, 2001; RIVERA *et al.*, 2017; VELOSO *et al.*, 2019). Todavia, no modelo matemático adotado, os valores dos parâmetros cinéticos (Tabela 3.2) foram considerados como constantes.

O modelo matemático escolhido mostrou-se adequado, prevendo de forma muito promissora o processo. No entanto, a incorporação de novas equações que considerem os parâmetros cinéticos como funções da temperatura, além da inibição e da viabilidade celular, pode melhorar significativamente o desempenho do modelo, especialmente no que diz respeito à previsão da concentração de substrato.

Com base nos resultados apresentados, foi possível confirmar que o uso de dióxido de carbono (CO₂) para remoção de calor e o controle de temperatura da fermentação alcoólica é eficiente, dispensando a necessidade de utilizar água de resfriamento. Essa abordagem pode reduzir os custos de manutenção associados aos trocadores de calor e diminuir ou até eliminar

o consumo de água de resfriamento destinada ao resfriamento das dornas de fermentação.

Com relação a estratégia de controle escolhida, o controlador *on/off* se mostrou como uma abordagem interessante pela facilidade de implementação, baixo custo e facilidade de manutenção. Contudo, esse sistema de controle não é tão eficiente, pois funciona de maneira simples, alternando entre ligado e desligado apenas quando a temperatura atinge os limites superior e inferior da faixa desejada. Além disso, o ciclo constante de ligar e desligar pode causar desgaste prematuro dos componentes da válvula solenoide, resultando em uma vida útil mais curta do equipamento. Pensando em uma aplicação industrial, outras metodologias de controle como o controle preditivo baseado em modelo ou controle PID adaptativo podem ser mais adequadas.

3.6. Conclusões

A partir das simulações realizadas com o modelo matemático de fermentação extrativa, foi possível determinar uma vazão volumétrica de CO₂ para controlar a temperatura do processo sem a utilização de água de resfriamento. Utilizando essa vazão (12 L/min) e empregando a estratégia de controle *on/off*, foi possível manter a temperatura da fermentação próxima a 34°C durante praticamente todo o processo, demonstrando o bom desempenho do controlador.

Contudo, o modelo matemático pode ser aprimorado pela incorporação de novas equações que considerem a viabilidade celular e a influência da temperatura nos parâmetros cinéticos. A abordagem de controle da temperatura da fermentação alcoólica por meio da vazão volumétrica de CO₂ pode trazer melhorias ao processo industrial, como a diminuição da contaminação bacteriana, a redução do consumo de água na fermentação e dos insumos, além da redução dos custos de manutenção dos trocadores de calor.

CAPÍTULO 4

**NOVA ESTRATÉGIA PARA REMOÇÃO DE CALOR E
CONTROLE DA TEMPERATURA EM FERMENTAÇÃO
ALCOÓLICA EXTRATIVA EM BATELADA ALIMENTADA
EMPREGANDO CO₂**

4.1. Introdução

No processo de produção de etanol, a levedura *Saccharomyces cerevisiae* converte os açúcares redutores totais (ART) em etanol e dióxido de carbono (CO₂) por meio de uma série de reações exotérmicas (RODRIGUES *et al.*, 2018). Para remover a energia liberada durante a fermentação, água é comumente utilizada como fluido de resfriamento em trocadores de calor (SHULER e KARGI, 2002). A água do sistema de resfriamento opera em circuito fechado. É captada de rios e lagos, tratada e enviada aos trocadores de calor a placas (ou serpentinas) para remover o calor do caldo de fermentação. Em seguida, a água é enviada para torres de resfriamento para remover o calor (ANA, 2009). A quantidade de calor removida nas torres é função da diferença da temperatura bulbo seco e bulbo úmido, sendo esta última dependente da umidade relativa do ar (GREEN e PERRY, 2008). Assim, a depender da temperatura da água, da temperatura do ar e de sua umidade, pode ser difícil remover calor da corrente de água proveniente do trocador de calor e dessa forma manter a temperatura do caldo de fermentação na faixa ideal de 30-35 °C, especialmente em unidades industriais localizadas nas regiões mais quentes do Brasil. Em alguns casos, a temperatura da fermentação pode atingir até 40 °C (SANTOS *et al.*, 2015), aumentando os efeitos inibitórios do substrato e do etanol e comprometendo o crescimento celular e a produção de etanol (PHISALAPHONG *et al.*, 2006).

Duas grandes limitações do processo de fermentação são a diminuição da produtividade em etanol devido ao seu próprio efeito inibitório, tornando-se mais pronunciado a partir de 40 g/L (MAIORELLA *et al.*, 1983) e a dificuldade manutenção do caldo de fermentação em temperatura constante. Uma alternativa para mitigar essas limitações é a fermentação extrativa onde o etanol (inibidor) é removido do caldo de fermentação por extração com gás inerte por meio do processo de vaporização (QURESHI, 2014). Vários estudos utilizaram CO₂ como gás de arraste (*stripping*) para aumentar a produção de etanol em até 17 °GL para uma concentração de substrato no mosto (C_{SM}) superior a 400 g/L, o que representa um aumento de cerca de 70% em comparação com a fermentação convencional (SONEGO *et al.*, 2016; SONEGO *et al.*, 2018). Além disso, o *stripping* remove o calor do caldo de fermentação e reduz a quantidade de água de resfriamento utilizada nos trocadores de calor (SILVA *et al.*, 2015; ALMEIDA *et al.*, 2021; CAMPOS *et al.*, 2022; VELOSO *et al.*, 2023).

Modelos matemáticos aprimorados, rotinas de otimização desenvolvidas e validações experimentais foram essenciais para os resultados promissores na fermentação alcoólica

extrativa com arraste por CO₂. Taylor *et al.* (1997) estudaram o efeito da concentração de etanol e da temperatura do *stripping* na fermentação contínua. A velocidade específica de crescimento foi avaliada usando um modelo linear considerando faixas ótimas de 46,5–60,1 g/L para concentração de etanol e 35,1–38,3 °C para temperatura de *stripping*. Rodrigues *et al.* (2018) mostraram que as remoções de etanol e água podem ser representadas por modelo cinético de primeira ordem, sendo as constantes do modelo (k_E e k_W , respectivamente) função da vazão de CO₂ e da temperatura do caldo de fermentação. Sonego *et al.* (2018) otimizaram a vazão de alimentação do mosto (F_M) e a concentração inicial de etanol (C_{E0}) no caldo de fermentação onde iniciar a operação de *stripping* usando um algoritmo genético (GA), minimizando os efeitos inibitórios do substrato e do etanol, de forma alcançar a máxima produtividade em etanol. A fermentação alcoólica extrativa por CO₂ em batelada alimentada, sob condições de $C_{SM} = 428,6$ g/L e parâmetros ótimos de $F_M = 0,44$ L/h e $C_{E0} = 34,48$ g/L, resultou em uma concentração total de etanol de 136,9 g/L (17,2 °GL). Este valor foi aproximadamente 65% superior ao obtido na fermentação convencional em batelada alimentada sem remoção de etanol por CO₂.

Campos *et al.* (2022) investigaram a fermentação extrativa para determinar a menor vazão de CO₂ necessária para minimizar a inibição do etanol, manter a temperatura de fermentação a 34 °C e reduzir o consumo de água de resfriamento. Foram realizados experimentos de fermentações convencional e extrativa a 2,5 vvm (volume de gás aspergido por volume de líquido por minuto), com base em estudos anteriores de *stripping* (RODRIGUES *et al.*, 2018; SONEGO *et al.*, 2016; SONEGO *et al.*, 2018). Na fermentação convencional, a temperatura atingiu 39 °C, enquanto na extrativa empregando o CO₂, a mesma alcançou até 28 °C, comprovando o potencial do *stripping* em resfriar o caldo de fermentação sem o uso de água de resfriamento. Por meio de simulações, avaliaram os termos do balanço de energia para diferentes concentrações de substrato (C_{SM}) a 34 °C. A remoção de calor devida às vaporizações de etanol e água foi significativa, permitindo uma redução de até 62% no volume de água de resfriamento com uma vazão de CO₂ de 0,7 vvm para C_{SM} de 285,7 g/L.

Veloso *et al.* (2023) simularam fermentações extrativas com concentração de ART no mosto (C_{SM}) de 300 g/L para diferentes temperaturas, determinando valores ótimos de vazão volumétrica de CO₂ (L/h) e o momento de início e término da extração por CO₂. Com base nesses dados, foram realizadas validações experimentais para $C_{SM} = 300$ g/L a 34 e 28 °C, com vazões volumétricas de CO₂ de 540 e 900 L/h, respectivamente, observando-se reduções de

67,0% (34 °C) e 66,4% (28 °C) no volume de água utilizado para manter a temperatura constante em comparação com a fermentação convencional.

Nesse sentido, os estudos anteriores contribuíram significativamente para o avanço da fermentação alcoólica extrativa por CO₂. No entanto, até agora, nenhum dado foi encontrado na literatura investigando vazões ótimas de CO₂ para manter a temperatura do caldo de fermentação sem o uso de água de resfriamento.

Este capítulo teve como objetivo avaliar a vazão volumétrica ótima de CO₂ na fermentação alcoólica extrativa por CO₂ para remover o calor gerado no processo, mantendo a temperatura do caldo próxima ao *set-point*. Foram realizadas simulações variando o número de vazões volumétricas de CO₂ em um período de otimização de 8 horas nas temperaturas de 30, 32 e 34 °C. Em seguida, foi realizado experimento de fermentação extrativa a 34 °C. Neste experimento, oito valores diferentes de vazões de CO₂ foram empregados para validar o estudo realizado.

4.2. Modelagem e otimização da fermentação alcoólica extrativa em batelada alimentada

4.2.1. Balanços de massa

Os balanços de massa total (V), células totais (C_X), células viáveis (C_{XV}), substrato (C_S) e etanol (C_E) foram descritos pelas Equações (4.2.1) a (4.2.5), considerando as mudanças no volume de caldo (V) e assumindo a produção de etanol como associada ao crescimento celular (VELOSO *et al.*, 2023).

$$\frac{dV}{dt} = F_M - \frac{(k_E \cdot C_E + k_A \cdot (\rho_A - C_E)) \cdot V}{\rho_A} \quad (4.2.1)$$

$$\frac{dC_X}{dt} = \mu \cdot C_{XV} - \frac{1}{V} \cdot \frac{dV}{dt} \cdot C_X \quad (4.2.2)$$

$$\frac{dC_{XV}}{dt} = \mu \cdot C_{XV} - \frac{1}{V} \cdot \frac{dV}{dt} \cdot C_{XV} \quad (4.2.3)$$

$$\frac{dC_S}{dt} = \frac{F_M}{V} \cdot C_{SM} - \frac{1}{Y_{X/S}} \cdot \mu \cdot C_{XV} - \frac{1}{V} \cdot \frac{dV}{dt} \cdot C_S \quad (4.2.4)$$

$$\frac{dC_E}{dt} = \frac{Y_{E/S}}{Y_{X/S}} \cdot \mu \cdot C_{XV} - C_E \cdot \left(k_E + \frac{1}{V} \cdot \frac{dV}{dt} \right) \quad (4.2.5)$$

Onde:

V é o volume do caldo (L), F_M é a vazão volumétrica de alimentação do mosto (L/h), k_E é a constante de remoção de etanol (1/h), k_A é a constante de remoção da água (1/h), ρ_A é a massa específica de água (g/L), C_{XV} é a concentração de células viáveis (g/L), C_X é a concentração total de células (g/L), μ é a velocidade específica de crescimento celular (1/h), C_S é a concentração de substrato (g/L), C_{SM} é a concentração de substrato no mosto (g/L), $Y_{X/S}$ é o coeficiente de rendimento de substrato a células (gX/gS), C_E é a concentração de etanol (g/L), e $Y_{E/S}$: coeficiente de rendimento de substrato a etanol (gE/gS).

A velocidade de crescimento celular é descrita por meio do modelo cinético híbrido, representado pela Equação (4.2.6), que leva em consideração as inibições pelo substrato (ANDREWS, 1968), pelo etanol (LEVENSPIEL, 1980) e pelas próprias células (LEE-POLLARD-COULMAN, 1983).

$$\mu = \mu_{max} \cdot \left(\frac{C_S}{K_S + C_S + \frac{C_S^2}{K_{IS}}} \right) \cdot \left(1 - \frac{C_E}{C_{E_{max}}} \right)^n \cdot \left(1 - \frac{C_X}{C_{X_{max}}} \right)^m \quad (4.2.6)$$

Onde:

μ_{max} é a velocidade específica máxima de crescimento celular (1/h), K_S é a constante de saturação (g/L), K_{IS} é a constante de inibição pelo substrato (g/L), $C_{E_{max}}$ é a concentração de etanol máxima após a qual o crescimento celular cessa (g/L), n é a potência de inibição do produto (adimensional), $C_{X_{max}}$ é a concentração celular máxima após a qual o crescimento celular cessa (g/L) e m é a potência de inibição da célula (adimensional);

Os termos k_E , k_A (RODRIGUES *et al.*, 2018), K_S , μ_{max} , (VELOSO *et al.*, 2019) e ρ_A (HAYNES, 2015) foram calculados empregando as Equações (4.2.7) a (4.2.11), respectivamente.

$$k_E = 2,7151 \cdot 10^{-2} \cdot \phi_{CO_2} + 4,1072 \cdot 10^{-3} \cdot T - 1,3166 \cdot 10^{-1} \quad (4.2.7)$$

$$k_A = 2,8720 \cdot 10^{-3} \cdot \phi_{CO_2} + 1,9279 \cdot 10^{-5} \cdot T - 8,0584 \cdot 10^{-5} \quad (4.2.8)$$

$$\mu_{max} = 4,05 \cdot 10^6 \cdot \left(e^{-\frac{5139,2}{T(K)}} \right) \quad (4.2.9)$$

$$K_S = 14,35 \cdot e^{(7,64) \cdot \left(\frac{T(^{\circ}C) - 28}{28} \right)} \quad (4.2.10)$$

$$\rho_A = 1,005 \cdot 10^3 \cdot e^{-(3,015 \cdot 10^{-4} \cdot T(^{\circ}C))} \quad (4.2.11)$$

Onde:

T é a temperatura do caldo de fermentação ($^{\circ}C$) e ϕ_{CO_2} é a vazão específica de dióxido de carbono (vvm, volume de gás por volume de caldo por minuto).

A vazão específica de dióxido de carbono (ϕ_{CO_2}) é calculada como a razão entre a vazão volumétrica de CO_2 (\dot{V}_{CO_2} em L/min), e o volume do caldo (V em L), pela Equação (4.2.12).

$$\phi_{CO_2} = \frac{\dot{V}_{CO_2}}{V} \quad (4.2.12)$$

4.2.2. Balanço de energia

O balanço de energia no biorreator para fermentação alcoólica extrativa por CO_2 é descrito pela Equação (4.2.13) (CAMPOS *et al.*, 2022).

$$\frac{dT}{dt} = \frac{(\dot{Q}_{met} + \dot{E}_M - \dot{Q}_A - \dot{Q}_P - \dot{Q}_{vap} - \dot{Q}_{CO_2})}{\rho_A \cdot c_{pA} \cdot V} \quad (4.2.13)$$

Onde:

\dot{Q}_{met} é a taxa do calor metabólico liberado no biorreator (kJ/h); \dot{E}_M é a taxa de energia referente ao mosto que é alimentado no reator (kJ/h); \dot{Q}_A é a taxa de energia removida pela água de resfriamento (kJ/h); \dot{Q}_P é a taxa do calor perdido pela parede ($kJ \cdot h^{-1}$); \dot{Q}_{CO_2} é a taxa de calor removido pelo dióxido de carbono (kJ/h); \dot{Q}_{vap} é a taxa de vaporização de etanol e água (kJ/h); c_{pA} é a capacidade calorífica da água a pressão constante (kJ/g.K).

Os termos do balanço de energia foram definidos pelas Equações (4.2.14) a (4.2.19).

$$\dot{Q}_{met} = \frac{\mu \cdot C_{XV} \cdot V}{Y_H} \quad (4.2.14)$$

$$\dot{E}_M = \rho_A \cdot F_M \cdot c_{pA} \cdot (T_M - T) \quad (4.2.15)$$

$$\dot{Q}_A = \rho_A \cdot F_A \cdot c_{pA} \cdot (T_{A,sai} - T_{A,ent}) \quad (4.2.16)$$

$$\dot{Q}_P = U \cdot A \cdot (T - T_{amb}) \quad (4.2.17)$$

$$\dot{Q}_{CO_2} = \rho_{CO_2} \cdot (\dot{V}_{CO_2} \cdot 60) \cdot c_{pCO_2} \cdot (T_{CO_2,sai} - T_{CO_2,ent}) \quad (4.2.18)$$

$$\begin{aligned} \dot{Q}_{vap} = & \frac{k_E \cdot C_E \cdot V}{MM_E} \cdot (\Delta\hat{H}_{vap,E}) + \frac{k_A \cdot (\rho_A - C_E) \cdot V}{MM_A} \cdot (\Delta\hat{H}_{vap,A}) \\ & + \left(\frac{k_E \cdot C_E \cdot V}{MM_E} + \frac{k_A \cdot (\rho_A - C_E) \cdot V}{MM_A} \right) \cdot (-\Delta\hat{H}_{mix}) \end{aligned} \quad (4.2.19)$$

Onde:

$\frac{1}{Y_H}$ é o calor metabólico produzido por grama de massa celular produzida (kJ/g_X), F_A é a vazão volumétrica da água (L/h), $T_{A,sai}$ é a temperatura de saída da água (°C), $T_{A,ent}$ é a temperatura de entrada da água (°C), T_M é a temperatura do mosto (°C), U é o coeficiente global de transferência de calor do biorreator (kJ/h · m² · °C), A é a área de transferência de calor do biorreator (superfície externa do biorreator) (m²), T_{amb} é a temperatura ambiente (°C), ρ_{CO_2} : massa específica do dióxido de carbono (g/L), c_{pCO_2} é a capacidade calorífica do dióxido de carbono a pressão constante (kJ/(g · °C)), MM_{CO_2} é a massa molar de dióxido de carbono (g/mol), $T_{CO_2,sai}$ é a temperatura de saída do dióxido de carbono (°C), $T_{CO_2,ent}$: temperatura de entrada do dióxido de carbono (°C), MM_E é a massa molar do etanol (g/mol), $\Delta\hat{H}_{vap,E}$ é a entalpia de vaporização do etanol (kJ/mol), MM_A é a massa molar da água (g/mol), $\Delta\hat{H}_{vap,A}$ é a entalpia de vaporização da água (kJ/mol), $\Delta\hat{H}_{mix}$ é a entalpia de mistura etanol-água (kJ/mol).

A entalpia de mistura foi calculada pela correlação proposta por Boyne e Williamson (1967), conforme a Equação (4.2.20):

$$\begin{aligned} \Delta\hat{H}_{mix} = & x_E \cdot (1 - x_E) \\ & \cdot [1,580 + 1,785 \cdot (1 - 2x_E) + 3,487 \cdot (1 - 2x_E)^2 \\ & + 3,187 \cdot (1 - 2x_E)^3 + 1,957 \cdot (1 - 2x_E)^4] \end{aligned} \quad (4.2.20)$$

Onde:

x_E : fração molar de etanol na fase líquida.

4.2.3. Formulação do problema de otimização

Como demonstrado por Campos *et al.* (2022), os termos do balanço de energia podem descrever o aumento da energia do sistema, como a taxa de calor metabólico liberado no biorreator (\dot{Q}_{met}), ou a remoção de energia do sistema como a taxa de energia referente ao mosto que é alimentado no reator (\dot{E}_M) (quando $T_M < T$), a taxa de energia removida pela água de resfriamento (\dot{Q}_A), a taxa do calor perdido pela parede (\dot{Q}_P), a taxa de calor removida pelo dióxido de carbono (\dot{Q}_{CO_2}) e a taxa de vaporização de etanol e água (\dot{Q}_{vap}).

Na fermentação convencional, \dot{Q}_A foi o termo que contribuiu efetivamente para a remoção de calor do caldo de fermentação e para manter a temperatura constante. No entanto, em fermentações extrativas, \dot{Q}_{vap} foi o principal termo responsável pelo resfriamento do caldo de fermentação. Outros termos, como \dot{E}_M e \dot{Q}_P contribuíram menos para o resfriamento, e o termo \dot{Q}_{CO_2} pode ser negligenciado.

Durante o período de arraste (*stripping*), o calor é removido do caldo de fermentação devido à vaporização da água e do etanol, através da mudança de fase. A energia para que ocorra a vaporização é removida do próprio caldo, fazendo com que ocorra uma diminuição de sua temperatura. Para manter a temperatura do caldo de fermentação constante durante toda a fermentação, o CO_2 é aspergido na base do biorreator. Para isso, é necessário encontrar a vazão ótima de CO_2 durante o período de *stripping*.

A abordagem proposta visou encontrar a vazão ótima de CO_2 para manter constante a temperatura do caldo ($\frac{dT}{dt} \cong 0$) durante todo o processo de fermentação, eliminando a necessidade de água de resfriamento ($F_A = 0 \rightarrow \dot{Q}_A = 0$). Assim, o objetivo da otimização foi determinar a vazão ideal de CO_2 (\dot{V}_{CO_2}) que atenda essa condição.

A função objetivo foi definida como o erro quadrático entre a temperatura do meio de fermentação (T) e o valor desejado ($T_{set-point}$) (definido para 30, 32 ou 34°C) em um intervalo de otimização. Assim, a função objetivo f_p , correspondente a cada intervalo de otimização p , pode ser expressa conforme a Equação (4.2.21).

$$f_p = \sum_{i=1}^{np} (T_i - T_{set-point})^2 \quad (4.2.21)$$

Onde:

np é o número de temperaturas adquiridas no intervalo de otimização.

O período de *stripping* foi dividido em diferente número de subintervalos (p) usando uma vazão de CO₂ constante em cada subintervalo ($\dot{V}_{CO_2}(p)$). Foram avaliados 1, 2, 4, 8, 16 e 32 subintervalos.

Desta forma, o problema de otimização foi definido como:

$$\begin{aligned} & \text{minimizar } (f_p) \\ & \text{sujeito a } 0 \leq \dot{V}_{CO_2}(p) \leq 20 \end{aligned}$$

A restrição assegura que a vazão volumétrica de CO₂ em cada subintervalo p ($\dot{V}_{CO_2}(p)$) permaneça dentro dos limites físicos adotados no estudo, com 0 como limite inferior e 20 L/min como limite superior. A otimização não linear foi realizada em duas etapas: (i) inicialmente, as suposições para $\dot{V}_{CO_2}(p)$ são fornecidas pelo algoritmo genético, e (ii) a minimização do erro da função objetivo (f_p) foi calculada utilizando o algoritmo de Programação Quadrática Sequencial (*Sequential Quadratic Programming* - SQP) (minimização quadrática) (RAO, 2009).

A escolha de utilizar algoritmo genético seguido pelo método SQP é justificada pela natureza não linear e complexa do modelo matemático. Algoritmos genéticos (*Genetic Algorithm* – GA) são reconhecidos por sua capacidade de lidar com problemas de otimização não linear e explorar espaços de busca complexos, enquanto o método SQP é eficaz na resolução de problemas de otimização não linear restritos, garantindo convergência global em muitos casos. Dessa forma, os valores iniciais necessários para o método SQP são encontrados pelo GA, o que garante uma exploração adequada do espaço de busca e uma convergência rápida.

Três fermentações extrativas foram simuladas para o valor desejado ($T_{set-point}$) de 30, 32 e 34 °C. O volume de trabalho do biorreator foi de 10 L, preenchido inicialmente com 3 L (V_0) de uma suspensão de levedura contendo 100 g/L (C_{X0}) com 80% de viabilidade. O processo começou como batelada alimentada, sendo o mosto alimentado nas primeiras 5 horas ($C_{SM} = 300$ g/L). O *stripping* foi realizado durante 8 horas a partir do início do experimento e o

período total de fermentação foi definido para 8 horas. A Tabela 4.1 apresenta as condições operacionais e os parâmetros adotados nas simulações.

Tabela 4.1 – Valores dos parâmetros utilizados nas simulações nas otimizações.

| Parâmetro | Valor | Unidade | Referência |
|---------------------------------|--|----------------------------|-----------------------------|
| $C_{E_{max}}$ | (119,2 ^a ; 105,0 ^b ; 99,7 ^c) | g/L | Veloso <i>et al.</i> (2022) |
| n | (0,27 ^a ; 0,28 ^b ; 0,30 ^c) | - | Veloso <i>et al.</i> (2019) |
| m | (2,87 ^a ; 2,16 ^b ; 1,11 ^c) | - | Veloso <i>et al.</i> (2022) |
| C_{SM} | 300,0 | g/L | Autora |
| F | 1,4 | L/h | Autora |
| $C_{X_{max}}$ | 320,0 | g/L | Monbouquette (1992) |
| K_{IS} | 170,0 | g/L | Veloso <i>et al.</i> (2019) |
| $Y_{X/S}$ | 0,0410 | gx/gs | Autora |
| $Y_{E/S}$ | 0,450 | gE/gs | Autora |
| c_{pA} | $4,2 \times 10^{-3}$ | kJ/(g·°C) | Haynes (2015) |
| Y_H | 0,1 | gx/kJ | Shuler and Kargi (2002) |
| T_M | 32,0 | °C | Autora |
| T_{amb} | 25,0 | °C | Autora |
| U | 5,64 | kJ/(h·°m ² ·°C) | Veloso <i>et al.</i> (2023) |
| ρ_{CO_2} | 1,8 | g/L | Haynes (2015) |
| c_{pCO_2} | $8,4 \times 10^{-4}$ | kJ/(g·°C) | Haynes (2015) |
| $(T_{CO_2,sai} - T_{CO_2,ent})$ | 2,0 | °C | Autora |
| MM_{CO_2} | 44,0 | g/mol | Haynes (2015) |
| MM_E | 46,1 | g/mol | Haynes (2015) |
| MM_A | 18,0 | g/mol | Haynes (2015) |
| $\Delta\hat{H}_{vap,E}$ | 42,32 | kJ/mol | Haynes (2015) |
| $\Delta\hat{H}_{vap,A}$ | 43,99 | kJ/mol | Haynes (2015) |

*os sobrescritos a, b e c correspondem aos valores dos parâmetros adotados para as temperaturas desejadas ($T_{set-point}$) de 30, 32 e 34°C, respectivamente

Para cada valor de $T_{set-point}$ simulado, foram realizados seis estudos de otimização, cada

um utilizando um número diferente de subintervalo. O primeiro consistiu em utilizar uma vazão constante de CO₂ ($\dot{V}_{CO_2}(1)$) durante todo o período de *stripping*. Os outros estudos subsequentes dividiram o período total de *stripping* (8 h) em subintervalos de tempo menores, conforme descrito na Tabela 4.2. Em cada subintervalo (p), o algoritmo de otimização determinou uma vazão constante CO₂ ($\dot{V}_{CO_2}(p)$).

Tabela 4.2 - Descrição dos estudos de otimização para cada valor $T_{\text{set-point}}$ (30, 32 e 34 °C).

| Estudo de Otimização # | Número de subintervalos (p) | Tamanho do subintervalo (h) | $\dot{V}_{CO_2}(p)$ (L/min) |
|------------------------|---------------------------------|-----------------------------|--|
| 1 | 1 | 8,0 | $\dot{V}_{(CO_2)}(1)$ |
| 2 | 2 | 4,0 | $\dot{V}_{CO_2}(1) - \dot{V}_{CO_2}(2)$ |
| 3 | 4 | 2,0 | $\dot{V}_{CO_2}(1) - \dot{V}_{CO_2}(4)$ |
| 4 | 8 | 1,0 | $\dot{V}_{CO_2}(1) - \dot{V}_{CO_2}(8)$ |
| 5 | 16 | 0,5 | $\dot{V}_{CO_2}(1) - \dot{V}_{CO_2}(16)$ |
| 6 | 32 | 0,25 | $\dot{V}_{CO_2}(1) - \dot{V}_{CO_2}(32)$ |

Fonte: Arquivo pessoal da autora.

O algoritmo de otimização foi implementado no software MATLAB[®] (R2021a), com base no modelo matemático descrito anteriormente. O GA foi configurado com um limite de 100 iterações, controlando o tempo de execução e evitando esforço computacional excessivo caso o algoritmo não encontre melhorias significativas. Após a etapa do GA, a otimização foi refinada com a função *fmincon*, que ajustou os parâmetros iniciais, minimizando a função objetivo e respeitando as restrições de vazão de CO₂. Este método garantiu uma convergência eficiente e robusta para problemas de otimização não linear restrita. O modelo foi resolvido numericamente com o solver *ode15s*, adequado para equações diferenciais rígidas, configurado com tolerâncias rigorosas ($RelTol = 10^{-9}$ e $AbsTol = 10^{-9}$), assegurando estabilidade numérica e alta precisão nas simulações do processo de fermentação.

As simulações computacionais foram realizadas em um notebook equipado com

processador Intel® Core i5-3337U 1,80 GHz, 8 GB de RAM e arquitetura de 64 bits.

4.3. Materiais e métodos

4.3.1. Equipamento

As fermentações extrativas foram conduzidas em um biorreator pneumático coluna de bolhas construído em vidro borossilicato, com volume de trabalho de 10 L, diâmetro interno de 16,0 cm, altura do líquido de 49,5 cm e altura total de 67,6 cm. O biorreator foi isolado termicamente com camadas de isopor para minimizar a dissipação de calor pelas paredes, resultando em um diâmetro externo de 28,2 cm. O CO₂ foi introduzido no biorreator por meio de um aspersor perfurado com 180 furos, cada um com diâmetro de 0,5 mm e espaçados de 2,0 mm. Ao final do processo de arraste por CO₂, o sistema de agitação mecânica foi ativado para garantir a mistura adequada do caldo de fermentação (CAMPOS *et al.*, 2022).

4.3.2. Microrganismo e meio de cultura

O microrganismo utilizado nos experimentos foi a levedura *Saccharomyces cerevisiae* Y-904, fornecida pela AB Brasil Indústria e Comércio de Alimentos Ltda. A levedura (300 g, base seca) foi pré-hidratada em 3 L de água destilada (V_0) para atingir uma concentração celular inicial de 100 g/L (C_{X0}), constituindo o inóculo, que correspondeu a 30% do volume de trabalho (SONEGO *et al.*, 2018).

O meio de cultura foi preparado para simular o melaço de cana diluído com caldo de cana utilizado no processo industrial, com a seguinte composição: sacarose (1.970 g, equivalente a 2.100 g de açúcares redutores totais, ART), extrato de levedura (82 g), KH₂PO₄ (67 g), ureia (64 g), MgSO₄ · 7H₂O (17 g) e água destilada até completar 7 L. O pH foi ajustado para 4,6 utilizando solução de HCl 1,0 M (ALMEIDA *et al.*, 2021).

4.3.3. Procedimento experimental

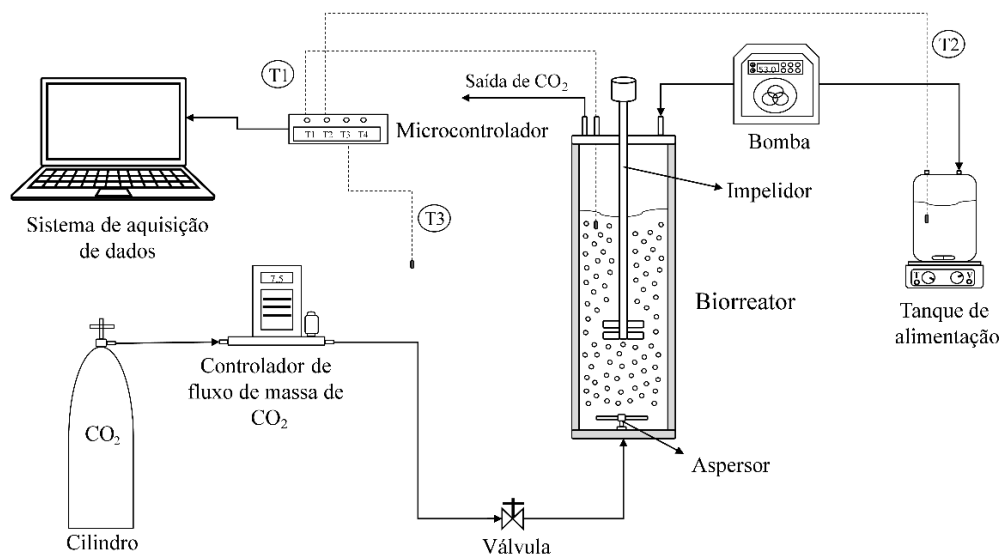
O experimento de validação do modelo foi realizado em duplicata, utilizando oito vazões ótimas de CO₂ diferentes (uma vazão de CO₂ constante para cada subintervalo de tempo; $p = 8$), ajustadas a cada hora para manter a temperatura do caldo de fermentação a 34°C.

Inicialmente, o inóculo foi adicionado ao reator, preenchendo 30% do volume total. Após 20 minutos de homogeneização, foram adicionados 7 L de mosto com vazão constante de 1,4 L/h, utilizando uma bomba peristáltica (Modelo 120 U, Watson-Marlow). A vazão de CO₂ (99,5% de pureza) foi iniciada e mantida por 8 horas para manter a temperatura próxima de 34°C, sem necessidade de água de resfriamento. O CO₂ foi fornecido por um cilindro (25 kg, 60 atm quando cheio) e injetado no biorreator por meio de um aspersor transversal perfurado (VELOSO *et al.*, 2023).

A vazão volumétrica de CO₂ (L/min) foi ajustada por um controlador de fluxo mássico (GFC 37, Aalborg) com valor inicial de 7,5 L/min, alterado de hora em hora (para cada subintervalo de tempo). Após 6 h de fermentação, não foi mais necessário o uso de CO₂ para manter a temperatura próxima a 34 °C. Para garantir a homogeneização do caldo de fermentação, foi utilizado um impelidor (Gehaka, AM-20), com velocidade ajustada para 250 rpm. Os dados de temperatura do caldo de fermentação (T_1), mosto (T_2) e ambiente (T_3) foram coletados a cada 5 minutos por meio de sensores conectados a um microcontrolador (Arduino). As temperaturas do mosto (T_M) e ambiente média (T_{amb}) foram de 32,0°C e 23,7°C, respectivamente.

A cada hora, uma amostra de 2 mL do caldo de fermentação foi retirada para quantificar as concentrações de células totais e viáveis, substrato e etanol. Para controlar o excesso de espuma, foi adicionado um agente antiespumante comercial (Qualifoam), conforme necessário. A configuração experimental utilizada no experimento é ilustrada na Figura 4.1.

Figura 4.1 - Ilustração esquemática do aparato experimental utilizado para validação experimental da fermentação extrativa utilizando vazões ótimas de CO₂ para manter a temperatura do caldo a 34°C.



Fonte: Arquivo pessoal da autora.

4.3.4. Métodos analíticos

Amostras (2 mL) do caldo de fermentação foram retiradas a cada 1 hora e centrifugadas a 10.414 x g a 4°C por 10 minutos (centrífuga modelo 5810-R, Eppendorf). O sobrenadante foi separado da massa sedimentada (células), que foi lavada com água destilada, centrifugada novamente e seca a 60°C. A concentração celular total (C_X) foi obtida pela relação entre a massa seca e o volume da amostra (2 mL). A viabilidade celular foi determinada pelo método do azul de metileno (LEE *et al.*, 1981) utilizando uma câmara de Neubauer (Bright Line, Boeco, Alemanha) e um microscópio óptico (BX51, Olympus). A concentração de células viáveis (C_{XV}) foi calculada multiplicando C_X pela viabilidade celular.

O sobrenadante foi diluído (1:20) em água ultrapura, filtrado com filtro de náilon (25 µm). As concentrações de sacarose, glicose, frutose e etanol foram determinadas por cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC, Waters, EUA). Utilizou-se um cromatógrafo equipado com um amostrador automático (Modelo 717 plus, Waters), um detector de índice de refração (Modelo 2414, Waters) operado a 40°C, e uma coluna Sugar-Pak I (300×6,5 mm, 10

μm , Waters) operada a 80°C . Uma solução de 50 mg/L de etilenodiaminotetraacetato de cálcio dissódico hidratado em água ultrapura foi usada como eluente, com uma vazão de 0,5 mL/min. Os padrões utilizados foram soluções de sacarose, glicose, frutose e etanol com concentrações entre 0,1 e 8,0 g/L.

4.4. Resultados e discussão

Um dos principais fatores que afetam o desempenho da fermentação do etanol é a temperatura. Nas fermentações convencionais, o resfriamento da cuba de fermentação é realizado por trocadores de calor com água de resfriamento. No entanto, nem sempre é possível manter a temperatura de fermentação devido às limitações como a temperatura de entrada da água de resfriamento (em torno de 28°C) (ANA, 2009) e incrustações nos equipamentos que reduzem a eficiência da troca térmica ao longo do tempo (CHAVEZ-RODRIGUEZ *et al.*, 2013). Estudos anteriores (SILVA *et al.*, 2015; ALMEIDA *et al.*, 2021; CAMPOS *et al.*, 2022; VELOSO *et al.*, 2023) demonstraram que a fermentação extrativa, com remoção de etanol por extração de CO_2 , foi capaz de reduzir a temperatura do caldo de fermentação, diminuindo a necessidade de água de resfriamento para manter constante a temperatura do caldo.

A seguir, são apresentados os resultados dos estudos de otimização da vazão de CO_2 e da validação experimental para $T_{\text{set-point}}$ de 34°C .

4.4.1. Estudos de otimização

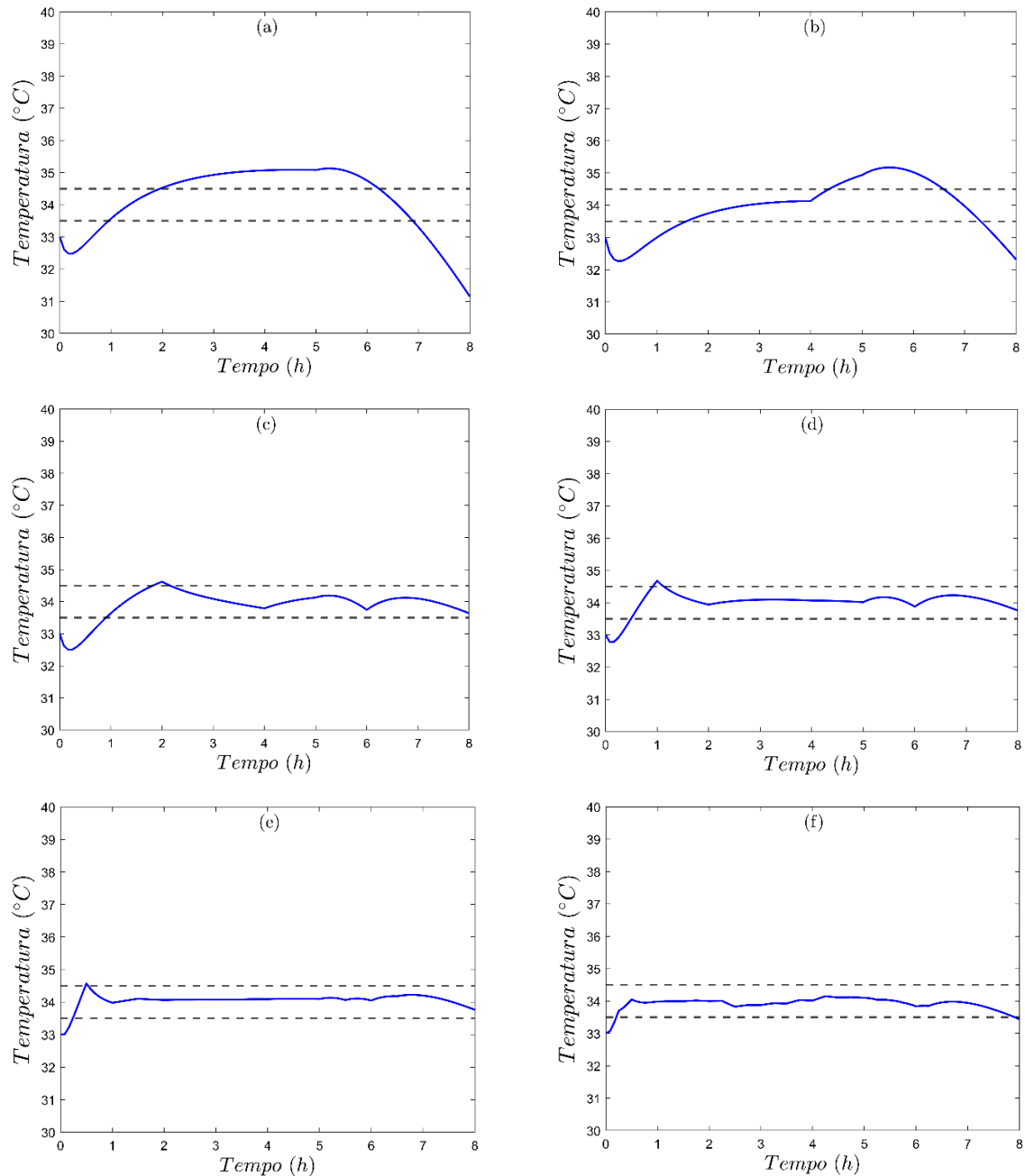
Neste trabalho, o termo do balanço energético associado à água de resfriamento foi definido como zero ($\dot{Q}_A = 0$), uma vez que não foram utilizados trocadores de calor para controlar a temperatura do caldo de fermentação. Assim, conforme demonstrado por Campos *et al.* (2022) a principal contribuição para a remoção de calor do caldo de fermentação ocorre através da vaporização do etanol e da água devido à remoção de CO_2 (\dot{Q}_{vap}) que depende da vazão de CO_2 (\dot{V}_{CO_2}). Portanto, utilizando o modelo matemático desenvolvido para a fermentação extrativa de etanol, foi possível realizar diferentes estudos de otimização, dividindo o período total de arraste (8 horas) em subintervalos menores de tempo. Dessa forma,

foi encontrada uma \dot{V}_{CO_2} ótima para cada período, a fim de manter a temperatura do caldo próxima ao valor do *set-point*.

Independentemente da temperatura desejada, quanto maior o número de subintervalos de tempo utilizados na otimização menor será o erro entre a temperatura desejada ($T_{\text{set-point}}$) e a temperatura do caldo de fermentação durante a fermentação extrativa. É importante ressaltar que foi utilizado CO_2 até as primeiras seis horas de fermentação. Nas duas últimas horas, não foi necessário utilizá-lo, pois a taxa de geração de calor pelas células nesta fase era muito baixa.

A Figura 4.2 ilustra os resultados obtidos nos estudos de otimização realizados a 34 °C. Nas fermentações realizadas com uma (Figura 4.2a) e duas vazões de CO_2 (Figura 4.2b), a faixa de variação de temperatura foi superior a 1 °C. Nas fermentações utilizando dezesseis (Figura 4.2e) e trinta e duas (Figura 4.2f) vazões de CO_2 , a variação de temperatura foi de no máximo 0,3 °C. Os resultados simulados realizados a 30 e 32 °C foram semelhantes aos obtidos a 34 °C e, por simplicidade, não são mostrados aqui.

Figura 4.2 - Perfis de temperatura obtidos nos estudos de otimização realizados. (a) uma \dot{V}_{CO_2} ótima em um período de 8 horas ($p = 1$), (b) duas \dot{V}_{CO_2} ótimas em um período de 4 horas ($p = 2$) (c) quatro \dot{V}_{CO_2} ótimas em um período de 2 horas ($p = 4$), (d) oito \dot{V}_{CO_2} em um período de 1 hora ($p = 8$), (e) dezesseis \dot{V}_{CO_2} ótimas em um período de 0,5 hora ($p = 16$) e (f) trinta e duas \dot{V}_{CO_2} ótimas em um período de tempo de 0,25 hora ($p = 32$) para $T_{\text{set-point}} = 34\text{ }^{\circ}\text{C}$.



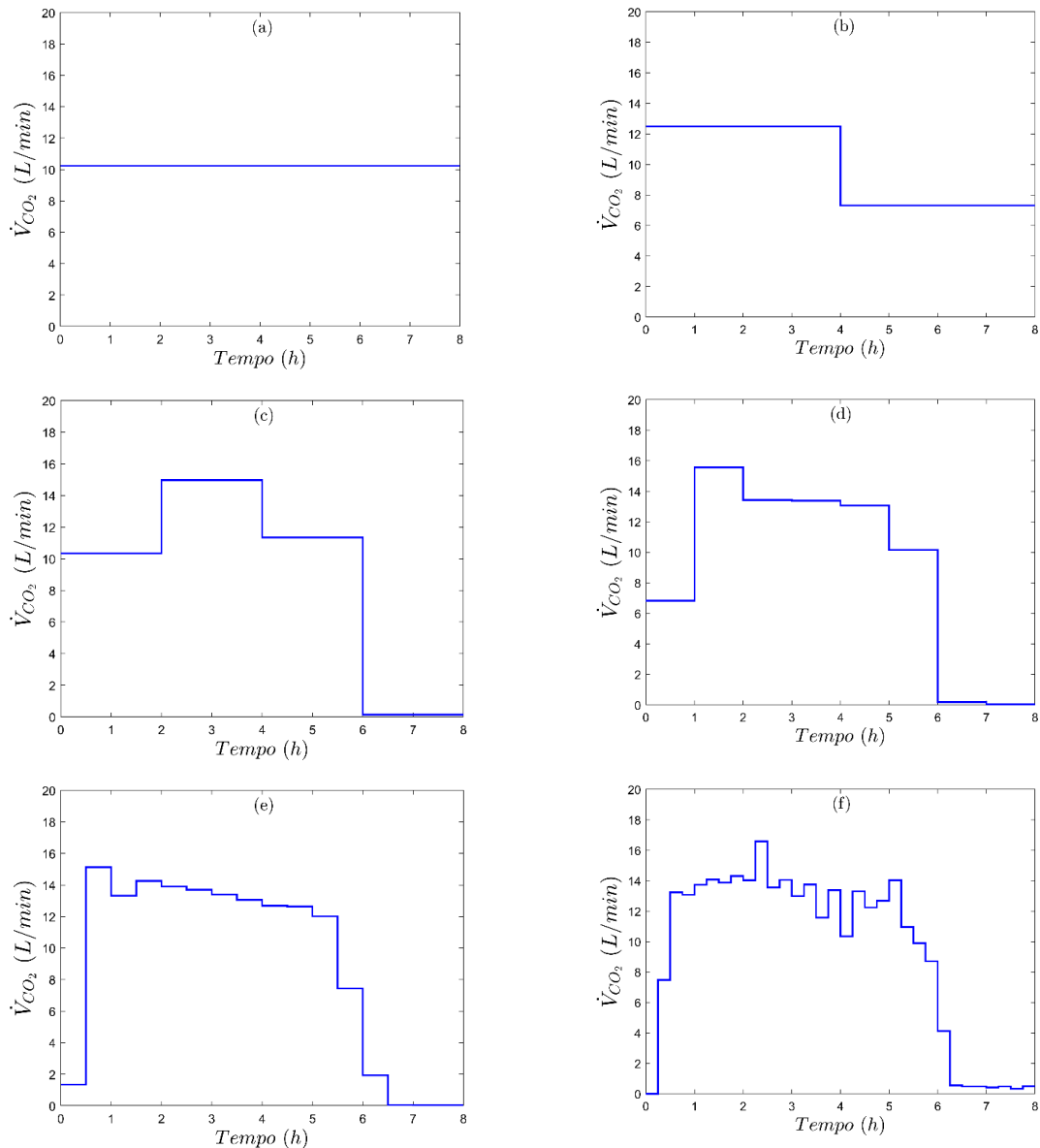
Fonte: Arquivo pessoal da autora.

Os perfis de temperatura em todas as otimizações seguem a mesma tendência, independentemente do valor do *set-point* de temperatura (30, 32 ou 34°C). No entanto, são

necessárias vazões de CO₂ mais elevadas para manter T_{set-point} de 30°C em comparação com 34°C (Anexo 1). Para minimizar o consumo de CO₂, foi adotado um set-point de 34°C.

A Figura 4.3 ilustra os valores de \dot{V}_{CO_2} em cada estudo de otimização (diferentes subintervalos) para o set-point de 34 °C.

Figura 4.3 - Valores de vazões ótimas de CO₂ (\dot{V}_{CO_2}) usados em cada estudo de otimização usando diferentes subintervalos de tempo (p) a 34 °C: (a) $p = 1$, (b) $p = 2$, (c) $p = 4$, (d) $p = 8$, (e) $p = 16$ e (f) $p = 32$.



Fonte: Arquivo pessoal da autora.

A vazão de CO₂ (L/min) variou de acordo com a duração do subintervalo de tempo, conforme mostrado na Tabela 4.2. Quanto menor o subintervalo de tempo, maior o número de vazões ótimas de CO₂. Uma tendência pode ser observada para os períodos $p = 8, 16$ e 32 :

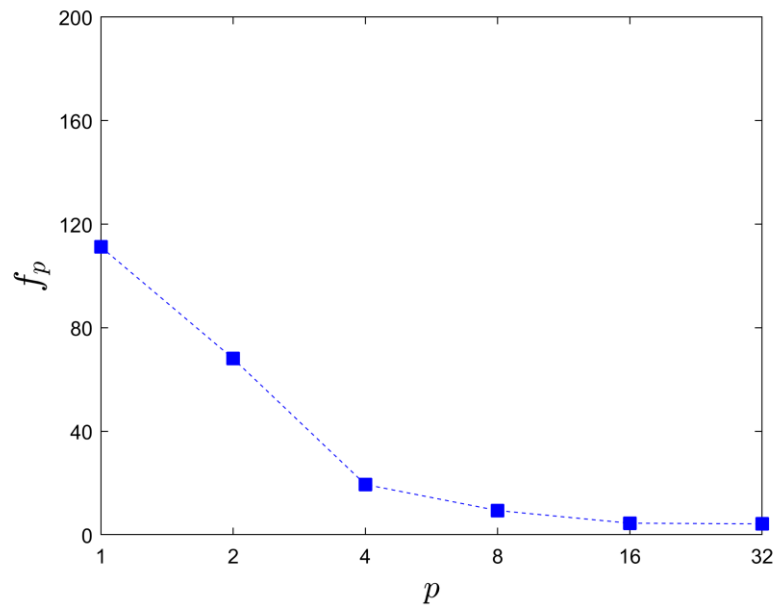
quanto maior o valor de p , menor a vazão no início (de 0 a 1 hora) e no final da fermentação (de 6 a 8 horas). Durante o período de 1 a 6 horas, os valores da taxa de fluxo de CO_2 foram mais altos e mudaram menos significativamente devido ao alto calor metabólico gerado pelo crescimento celular durante esse período. A quantidade total de CO_2 (em L) calculada nos estudos simulados a 30, 32 e 34 °C é apresentada na Tabela 4.3. Pode-se observar que o aumento do ponto de ajuste da temperatura do caldo e o número de subintervalos utilizados no período de *stripping* diminuem a quantidade total de CO_2 utilizada no processo.

Tabela 4.3 - Quantidade total de CO_2 utilizada para manter a temperatura do caldo constante em 30, 32 e 34 °C.

| Número de subintervalos (p) | Quantidade total de V_{CO_2} (L) a 30 °C | Quantidade total de V_{CO_2} (L) a 32 °C | Quantidade total de V_{CO_2} (L) a 34 °C |
|---------------------------------|---|---|---|
| 1 | $7,1093 \times 10^3$ | $6,1042 \times 10^3$ | $5,0780 \times 10^3$ |
| 2 | $6,8478 \times 10^3$ | $5,7993 \times 10^3$ | $4,752 \times 10^3$ |
| 4 | $6,2235 \times 10^3$ | $5,3381 \times 10^3$ | $4,4164 \times 10^3$ |
| 8 | $6,1957 \times 10^3$ | $5,3214 \times 10^3$ | $4,3577 \times 10^3$ |
| 16 | $6,2570 \times 10^3$ | $5,3535 \times 10^3$ | $4,3486 \times 10^3$ |
| 32 | $6,2055 \times 10^3$ | $5,2938 \times 10^3$ | $4,4886 \times 10^3$ |

De maneira geral, o valor da função objetivo (f_p) (Equação 4.2.21) também diminuiu com o aumento do número de períodos (p) de vazões ótimas de CO_2 (\dot{V}_{CO_2}). Observou-se um desempenho superior (convergência) em relação ao valor do set point ao comparar os estudos de otimização 1 e 6 realizados para $T_{\text{set-point}} = 34^\circ\text{C}$, com um ganho de cerca de 95%, conforme ilustrado na Figura 4.4.

Figura 4.4 - Desempenho da função objetivo (f_p) de acordo com o aumento dos subintervalos de tempo (p) correspondentes a $\dot{V}_{\text{CO}_2}(p)$.



Fonte: Arquivo pessoal da autora.

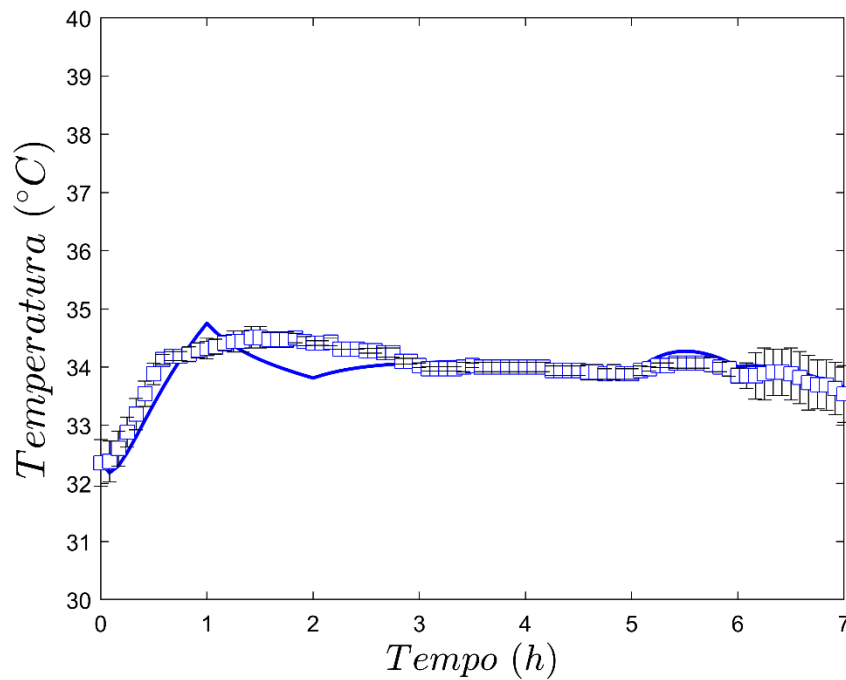
No entanto, o tempo de processamento para cada estudo de otimização aumentou significativamente com o número subintervalos (p) utilizados. Por exemplo, à temperatura desejada de 34°C, o tempo médio de processamento foi de 1 minuto e 35 segundos para um subintervalo, 1 minuto e 21 segundos para dois subintervalos, 3 minutos e 18 segundos para quatro subintervalos, 21 minutos e 24 segundos para oito subintervalos, 2 horas e 24 minutos para dezesseis subintervalos e 10 horas e 2 minutos para trinta e dois subintervalos.

4.4.2. Validação experimental

O calor gerado durante a fermentação é proveniente do crescimento celular e está diretamente relacionado à viabilidade celular. Estudos anteriores (ALMEIDA *et al.*, 2021; VELOSO *et al.*, 2023) compararam experimentalmente o calor gerado com os valores teóricos de \dot{Q}_{met} dados pela Equação 4.2.14, mostrando variações de até 6%. Para o experimento realizado na temperatura de 34°C, adotou-se a priori uma viabilidade celular de 80%. O período de *stripping* foi dividido em oito subintervalos ($p = 8$) de uma hora cada um, empregando um valor de vazão volumétrica de CO₂ em cada subintervalo. Ao final do experimento, a análise da concentração de células viáveis (C_{XV}) foi realizada empregando o método do azul de metileno. O valor da viabilidade encontrada foi de 83%.

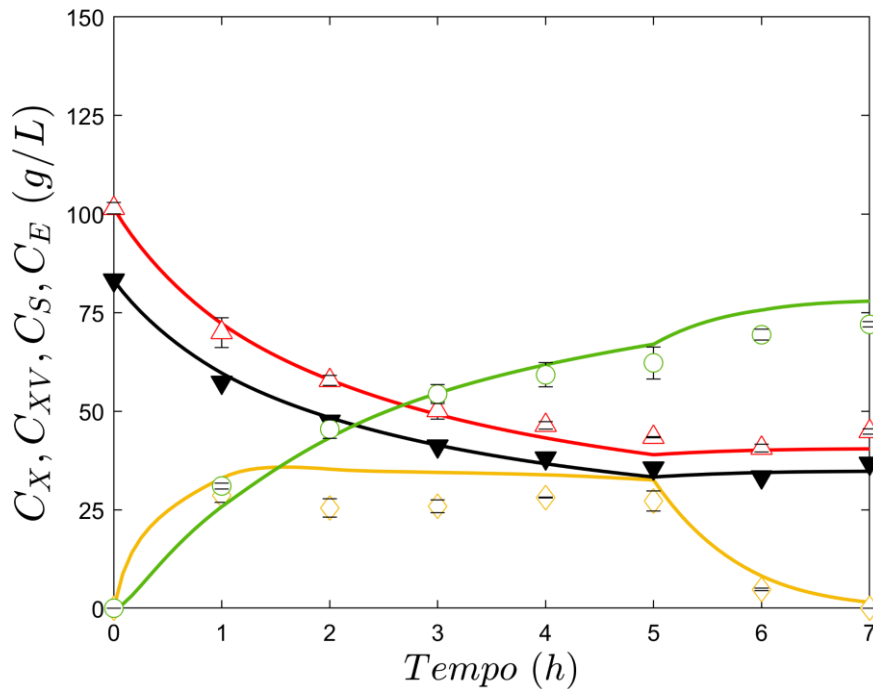
No início da fermentação, até a primeira hora foi utilizada a vazão volumétrica de CO_2 de 7,5 L/min. Nas duas horas seguintes foi necessário utilizar uma vazão de CO_2 a 16,4 L/min para manter a temperatura abaixo de 34°C , devido à maior geração de calor na fase exponencial da fermentação (ALMEIDA *et al.*, 2021). Nas duas horas finais, a temperatura permaneceu próxima de 34°C sem necessidade de uso do gás de arraste, alinhando-se às previsões do modelo. Assim, o modelo capturou com precisão a dinâmica de temperatura e concentrações, otimizando a vazão de CO_2 (\dot{V}_{CO_2}) para cada intervalo de uma hora, conforme mostrado nas Figuras 4.5 e 4.6, respectivamente.

Figura 4.5 - Perfis de temperatura simulado (-) e experimental (\square) para oito vazões ótimas de CO_2 (\dot{V}_{CO_2}) a $T_{\text{set-point}}$ de 34°C .



Fonte: Arquivo pessoal da autora.

Figura 4.6 - Perfis de concentrações simuladas (-) e experimentais para células totais (Δ), células viáveis (\blacktriangledown), substrato (\diamond) e etanol (\circ) para oito vazões ótimas de CO_2 (\dot{V}_{CO_2}) a $T_{\text{set-point}}$ de 34°C .



Fonte: Arquivo pessoal da autora.

Com base nos resultados, foi possível demonstrar que a vazão de CO_2 pode ser utilizada para remover o calor produzido durante a fermentação do etanol. Isso permitiu manter a temperatura do caldo de fermentação próxima ao *set-point* sem a necessidade de utilizar água de resfriamento.

Para determinar a condição ideal de temperatura entre as descritas neste estudo, vários critérios devem ser considerados. Fatores como a duração da fermentação são importantes, pois temperaturas mais elevadas geralmente favorecem a cinética da reação, acelerando o processo de fermentação e reduzindo o volume total de CO_2 necessário para manter a fermentação na temperatura desejada. No entanto, temperaturas mais altas também tornam o caldo de fermentação mais suscetível à contaminação bacteriana e à menor resistência da levedura ao etanol.

Durante a fermentação do etanol, nas condições de pressão e temperatura em que o processo é conduzido, são gerados aproximadamente 425 L de CO_2 (na temperatura e pressão

do processo) para cada litro de etanol produzido (SONEGO *et al.*, 2014). Este CO₂ é altamente puro, com uma pureza de cerca de 99% (BAINS *et al.*, 2017), e atualmente não é utilizado no processo. Uma estratégia inovadora apresentada consiste no uso da vazão de CO₂ para manter a temperatura do caldo de fermentação próxima ao *set-point* durante o processo. Além de aumentar a eficiência operacional, essa abordagem pode reduzir os custos de manutenção dos trocadores de calor e economizar água nesta etapa da produção.

Contudo, para aplicações industriais, seria interessante realizar uma análise técnico-econômica e ambiental do processo, o que não faz parte do escopo deste trabalho.

4.5. Conclusões

Os valores otimizados da vazão de CO₂ ($\dot{V}_{CO_2}(i)$) determinados para as três temperaturas simuladas (30, 32 e 34 °C) para os diferentes subintervalos ($p = 1, 2, 4, 8, 16$ ou 32) mantiveram efetivamente a temperatura do caldo de fermentação próxima do valor desejado, eliminando a necessidade de água de resfriamento. No entanto, esse aprimoramento foi acompanhado por um aumento significativo no tempo de processamento, variando de 1 minuto para uma única vazão ótima de CO₂ para mais de 10 horas para 32 vazões de CO₂ a 34 °C. Aumentar o número de vazões de CO₂ durante o processo de fermentação minimizou o erro da função objetivo.

Além disso, a validação experimental para a $T_{\text{set-point}}$ de 34 °C e oito vazões ótimas de CO₂, alteradas a cada hora, demonstrou que o perfil simulado correspondeu muito bem ao experimental, com uma variação máxima de 0,5 °C. As vazões volumétricas de CO₂ estimadas fornecem informações valiosas para a realização de experimentos de bancada, piloto e em escala industrial na faixa de temperatura de 30 a 34 °C, representando uma estratégia promissora para aplicações industriais e visando melhorar o controle de temperatura durante a fermentação.

Este aspecto continua sendo uma limitação significativa no processo, uma vez que os sistemas de resfriamento que utilizam trocadores de calor a placas em usinas de etanol de cana-de-açúcar frequentemente não funcionam de forma eficiente.

CAPÍTULO 5

**OTIMIZAÇÃO DA REMOÇÃO DE CALOR E MANUTENÇÃO
DA TEMPERATURA INSPIRADA EM CONTROLE
PREDITIVO BASEADO EM MODELO APLICADO EM
FERMENTAÇÃO ALCOÓLICA EXTRATIVA EMPREGANDO
CO₂**

5.1. Introdução

A fermentação alcoólica é um processo exotérmico que requer a remoção contínua de calor para manter condições ideais de operação (FONSECA *et al.*, 2013). Na maioria das usinas, o sistema de resfriamento empregado consiste em trocadores de calor a placas acoplados à dorna de fermentação. O fluido refrigerante utilizado é a água, geralmente na temperatura de 28 °C (ANA, 2009). A maioria dos processos de fermentação ocorre na faixa de 30–35 °C (SANTOS *et al.*, 2015) e requer um controle rigoroso dentro de $\pm 0,5$ °C da temperatura definida para garantir a eficiência do processo (IMTIAZ *et al.*, 2013).

A temperatura é um parâmetro que afeta significativamente o desempenho das células, impactando tanto o metabolismo quanto a atividade celular da levedura *Saccharomyces cerevisiae* (AMILLASTRE *et al.*, 2012). Temperaturas subótimas podem reduzir a cinética de produção de etanol e os rendimentos de etanol e células, enquanto temperaturas elevadas podem comprometer a viabilidade celular e diminuir a tolerância ao etanol (ALDIGUIER *et al.*, 2004; TORIJA *et al.*, 2003). Condições inadequadas de temperatura também podem favorecer o crescimento de leveduras selvagens, que competem com *S. cerevisiae* por substrato, resultando no aumento de subprodutos indesejáveis, formação excessiva de espuma e a necessidade de uma grande quantidade de antibióticos para controlar a contaminação (FONSECA *et al.*, 2013).

Diversos trabalhos têm abordado o controle de temperatura da fermentação alcoólica através da manipulação da vazão de fluido refrigerante (água) em reatores encamisados em modo contínuo (NAGY, 2007; ŁAWRYNCZUK, 2008; IMTIAZ *et al.*, 2013; IMTIAZ *et al.*, 2014; PACHAURI *et al.*, 2017; FLORES-HERNÁNDEZ *et al.*, 2018; BAKOŠOVÁ *et al.*, 2019; KUMAR *et al.*, 2019; PETRE, SELISTEANU, ROMAN, 2021; MOHAN *et al.*, 2022). Fonseca *et al.* (2013) realizaram o controle de temperatura por meio das vazões de água fria (15 °C) e quente (60 °C). Costa *et al.* (2002) desenvolveram uma abordagem alternativa, utilizando uma unidade de separação *flash* sob vácuo, sem a necessidade de trocadores de calor. Nesse método, a recirculação de vapor e líquido visa remover etanol por vaporização, mantendo a concentração de etanol no fermentador em torno de 40 g/L e facilitando o controle de temperatura.

A estratégia de Controle Preditivo Baseado em Modelo (MPC) busca melhorar o desempenho do processo resolvendo um problema de otimização para determinar a trajetória ideal do vetor de controle em um horizonte de previsão futuro. Utilizando um modelo de processo, os valores previstos dos parâmetros controlados guiam essa otimização (NAGY,

2007). No contexto da fermentação alcoólica, uma estratégia de controle eficiente é fundamental, pois pode minimizar custos e reduzir o impacto ambiental ao manter o processo sob condições ideais. No entanto, controlar processos biotecnológicos apresenta desafios significativos devido à complexidade do metabolismo microbiano e à não linearidade de sua cinética (COSTA *et al.*, 2002). O MPC é particularmente eficaz nesse cenário, pois permite a consideração das restrições impostas às entradas (variáveis manipuladas) e saídas (variáveis controladas) do processo, o que é essencial para garantir a qualidade, eficiência econômica e segurança. Além disso, as técnicas de MPC são altamente eficientes no controle de processos multivariáveis (ŁAWRYNCZUK, 2008).

A fermentação alcoólica extrativa com arraste por dióxido de carbono (CO₂) mostra-se como uma solução eficaz para superar as limitações da fermentação convencional, como o efeito inibitório do etanol e a dificuldade em manter a temperatura constante. Neste processo, o CO₂ é utilizado para remover o etanol do caldo de fermentação por vaporização, reduzindo a inibição e permitindo o uso de mostos com concentrações de substrato mais elevadas (cerca de 400 g/L) (SONEGO *et al.*, 2016; SONEGO *et al.*, 2018; RODRIGUES *et al.*, 2018, VELOSO *et al.*, 2023). Isso pode resultar em um aumento de até 70% na produtividade de etanol (17 °GL) em comparação com a fermentação convencional (SONEGO *et al.*, 2018). Além disso, a técnica facilita a remoção de calor do caldo de fermentação e reduz significativamente o consumo de água de resfriamento em mais de 60% (SILVA *et al.*, 2015; ALMEIDA *et al.*, 2021; CAMPOS *et al.*, 2022; VELOSO *et al.*, 2023). Campos *et al.* (2022) demonstraram que o uso de CO₂ pode resfriar o caldo de fermentação sem a necessidade de água de resfriamento, comprovando sua eficiência na manutenção da temperatura.

Apesar desses avanços, o uso da vazão volumétrica de dióxido de carbono como variável manipulada para o controle de temperatura na fermentação alcoólica, especialmente na fermentação batelada alimentada, ainda não foi explorado, constituindo a lacuna que justifica este trabalho. Este capítulo foca no controle de temperatura utilizando o MPC na fermentação alcoólica extrativa por meio da vazão de CO₂. Foram realizadas simulações para determinar as vazões de CO₂ necessárias para manter a temperatura constante, seguidas de validação experimental para uma fermentação a 35 °C.

5.2. Formulação do Problema de Otimização do Controle Preditivo Baseado em Modelo

O Controle Preditivo Baseado em Modelo (MPC) é uma técnica avançada de controle (GARCIA, 2019) que se baseia em três elementos principais: o modelo de predição, a função objetivo e a lei de controle (CAMACHO e BORDONS, 2007).

O modelo de predição deve ser capaz de capturar a dinâmica do processo e prever a saída do sistema em instantes de tempo futuros (horizonte de predição). Além disso, o modelo deve ser intuitivo e simples de implementar.

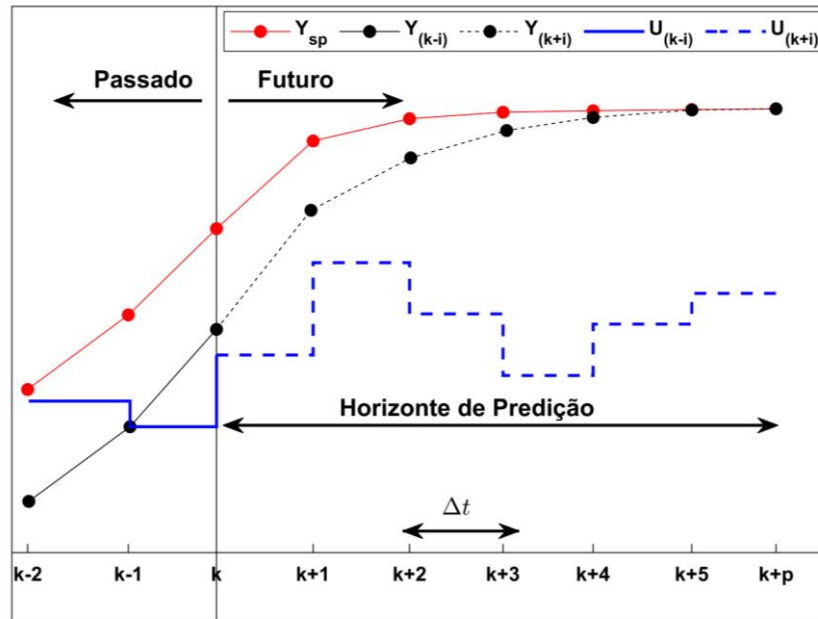
A função objetivo visa garantir que a saída futura ($Y(k+i)$) no horizonte de predição siga o sinal de referência determinado ($Y_{\text{set-point}}$). Geralmente, este critério assume a forma de uma função quadrática dos erros entre o sinal de saída previsto e a trajetória de referência prevista.

A lei de controle é obtida pela minimização da função objetivo. Para isso, os valores das saídas previstas ($Y(k+i)$) são calculados em função dos valores passados das entradas U e saídas Y , bem como dos sinais de controle futuros ($U(k+i)$), utilizando o modelo escolhido. A cada instante Δt , o horizonte de predição é deslocado para o futuro, aplicando-se o primeiro sinal de controle da sequência calculada (CAMACHO e BORDONS, 2007).

A estrutura básica da estratégia MPC que utiliza os elementos de controle correspondentes a variável controlada (Y), o valor de referência da variável controlada ($Y_{\text{set-point}}$) a variável manipulada (U) no passado e no futuro, o tempo de amostragem (Δt) e o horizonte de predição é ilustrada na Figura 5.1.

Como demonstrado por Campos *et al.* (2022), é possível empregar o gás dióxido de carbono (CO_2) em fermentações extrativas para remover calor do caldo de fermentação e ajudar a manter a temperatura constante, sem a utilização de água de resfriamento. Portanto, o MPC foi empregado para controlar a temperatura do caldo de fermentação, garantindo que a mesma se mantivesse próxima ao *set-point* desejado através da manipulação da vazão de dióxido de carbono (CO_2). Este controle considera as dinâmicas complexas e não lineares do sistema, conforme será apresentado pelas equações do modelo matemático da fermentação alcoólica extrativa em batelada alimentada.

Figura 5.1 - Ilustração da estratégia de Controle Preditivo Baseado em Modelo (MPC).



Fonte: Adaptado de (SEBORG *et al.*, 2011).

5.2.1. Modelagem e controle preditivo da fermentação alcoólica extrativa em batelada alimentada

Os balanços de massa total (V), células totais (C_X), células viáveis (C_{XV}), substrato (C_S) e etanol (C_E) foram descritos pelas Equações (5.2.1) a (5.2.5), considerando as mudanças no volume de caldo (V) e assumindo a produção de etanol como associada ao crescimento celular (VELOSO *et al.*, 2023).

$$\frac{dV}{dt} = F_M - \frac{(k_E \cdot C_E + k_A \cdot (\rho_A - C_E)) \cdot V}{\rho_A} \quad (5.2.1)$$

$$\frac{dC_X}{dt} = \mu \cdot C_{XV} - \frac{1}{V} \cdot \frac{dV}{dt} \cdot C_X \quad (5.2.2)$$

$$\frac{dC_{XV}}{dt} = \mu \cdot C_{XV} - \frac{1}{V} \cdot \frac{dV}{dt} \cdot C_{XV} \quad (5.2.3)$$

$$\frac{dC_S}{dt} = \frac{F_M}{V} \cdot C_{SM} - \frac{1}{Y_{X/S}} \cdot \mu \cdot C_{XV} - \frac{1}{V} \cdot \frac{dV}{dt} \cdot C_S \quad (5.2.4)$$

$$\frac{dC_E}{dt} = \frac{Y_{E/S}}{Y_{X/S}} \cdot \mu \cdot C_{XV} - C_E \cdot \left(k_E + \frac{1}{V} \cdot \frac{dV}{dt} \right) \quad (5.2.5)$$

Onde:

V é o volume do caldo (L), F_M é a vazão volumétrica de alimentação do mosto (L/h), k_E é a constante de remoção de etanol (1/h), k_A é a constante de remoção da água (1/h), ρ_A é a massa específica de água (g/L), C_{XV} é a concentração de células viáveis (g/L), C_X é a concentração total de células (g/L), μ é a velocidade específica de crescimento celular (1/h), C_S é a concentração de substrato (g/L), C_{SM} é a concentração de substrato no mosto (g/L), $Y_{X/S}$ é o coeficiente de rendimento de substrato a células (g_X/g_S), C_E é a concentração de etanol (g/L), e $Y_{E/S}$: coeficiente de rendimento de substrato a etanol (g_E/g_S).

A velocidade de crescimento celular é descrita por meio do modelo cinético híbrido, representado pela Equação (5.2.6), que leva em consideração as inibições pelo substrato (ANDREWS, 1968), pelo etanol (LEVENSPIEL, 1980) e pelas próprias células (LEE-POLLARD-COULMAN, 1983).

$$\mu = \mu_{max} \cdot \left(\frac{C_S}{K_S + C_S + \frac{C_S^2}{K_{IS}}} \right) \cdot \left(1 - \frac{C_E}{C_{E_{max}}} \right)^n \cdot \left(1 - \frac{C_X}{C_{X_{max}}} \right)^m \quad (5.2.6)$$

Onde:

μ_{max} é a velocidade específica máxima de crescimento celular (1/h), K_S é a constante de saturação (g/L), K_{IS} é a constante de inibição pelo substrato (g/L), $C_{E_{max}}$ é a concentração de etanol máxima após a qual o crescimento celular cessa (g/L), n é a potência de inibição do produto (adimensional), $C_{X_{max}}$ é a concentração celular máxima após a qual o crescimento celular cessa (g/L) e m é a potência de inibição da célula (adimensional).

Os termos k_E , k_A (RODRIGUES *et al.*, 2018), K_S , μ_{max} , (VELOSO *et al.*, 2019) e ρ_A (HAYNES, 2015) foram calculados empregando as Equações (5.2.7) a (5.2.11), respectivamente.

$$k_E = 2,7151 \cdot 10^{-2} \cdot \phi_{CO_2} + 4,1072 \cdot 10^{-3} \cdot T - 1,3166 \cdot 10^{-1} \quad (5.2.7)$$

$$k_A = 2,8720 \cdot 10^{-3} \cdot \phi_{CO_2} + 1,9279 \cdot 10^{-5} \cdot T - 8,0584 \cdot 10^{-5} \quad (5.2.8)$$

$$\mu_{max} = 4,85 \cdot 10^6 \cdot \left(e^{-\frac{5139,2}{T(K)}} \right) \quad (5.2.9)$$

$$K_S = 14,35 \cdot e^{(7,64) \cdot \left(\frac{T(^{\circ}C) - 28}{28} \right)} \quad (5.2.10)$$

$$\rho_A = 1,005 \cdot 10^3 \cdot e^{-(3,015 \cdot 10^{-4} \cdot T(^{\circ}C))} \quad (5.2.11)$$

Onde:

T é a temperatura do caldo de fermentação ($^{\circ}C$) e ϕ_{CO_2} é a vazão específica de dióxido de carbono (vvm, volume de gás por volume de caldo por minuto).

A vazão específica de dióxido de carbono (ϕ_{CO_2}) é calculada como a razão entre a vazão volumétrica de CO_2 (\dot{V}_{CO_2} em L/min), e o volume do caldo (V em L), pela Equação (5.2.12).

$$\phi_{CO_2} = \frac{\dot{V}_{CO_2}}{V} \quad (5.2.12)$$

O balanço de energia no biorreator para a fermentação alcóolica extrativa por CO_2 é descrito pela Equação (4.2.13) (CAMPOS *et al.*, 2022).

$$\frac{dT}{dt} = \frac{(\dot{Q}_{met} + \dot{E}_M - \dot{Q}_A - \dot{Q}_P - \dot{Q}_{vap} - \dot{Q}_{CO_2})}{\rho_A \cdot c_{pA} \cdot V} \quad (5.2.13)$$

Onde:

\dot{Q}_{met} é a taxa do calor metabólico liberado no biorreator (kJ/h); \dot{E}_M é a taxa de energia referente ao mosto que é alimentado no reator (kJ/h); \dot{Q}_A é a taxa de energia removida pela água de resfriamento (kJ/h); \dot{Q}_P é a taxa do calor perdido pela parede ($kJ \cdot h^{-1}$); \dot{Q}_{CO_2} é a taxa de calor removido pelo dióxido de carbono (kJ/h); \dot{Q}_{vap} é a taxa de vaporização de etanol e água (kJ/h); c_{pA} é a capacidade calorífica da água a pressão constante (kJ/g.K).

Os termos do balanço de energia foram definidos pelas Equações (5.2.14) a (5.2.19).

$$\dot{Q}_{met} = \frac{\mu \cdot C_{XV} \cdot V}{Y_H} \quad (5.2.14)$$

$$\dot{E}_M = \rho_A \cdot F_M \cdot c_{pA} \cdot (T_M - T) \quad (5.2.15)$$

$$\dot{Q}_A = \rho_A \cdot F_A \cdot c_{pA} \cdot (T_{A,sai} - T_{A,ent}) \quad (5.2.16)$$

$$\dot{Q}_P = U \cdot A \cdot (T - T_{amb}) \quad (5.2.17)$$

$$\dot{Q}_{CO_2} = \rho_{CO_2} \cdot (\dot{V}_{CO_2} \cdot 60) \cdot c_{pCO_2} \cdot (T_{CO_2,sai} - T_{CO_2,ent}) \quad (5.2.18)$$

$$\begin{aligned} \dot{Q}_{vap} = & \frac{k_E \cdot C_E \cdot V}{MM_E} \cdot (\Delta\hat{H}_{vap,E}) + \frac{k_A \cdot (\rho_A - C_E) \cdot V}{MM_A} \cdot (\Delta\hat{H}_{vap,A}) \\ & + \left(\frac{k_E \cdot C_E \cdot V}{MM_E} + \frac{k_A \cdot (\rho_A - C_E) \cdot V}{MM_A} \right) \cdot (-\Delta\hat{H}_{mix}) \end{aligned} \quad (5.2.19)$$

Onde:

$\frac{1}{Y_H}$ é o calor metabólico produzido por grama de massa celular produzida (kJ/gx), F_A é a vazão volumétrica da água (L/h), $T_{A,sai}$ é a temperatura de saída da água (°C), $T_{A,ent}$ é a temperatura de entrada da água (°C), T_M é a temperatura do mosto (°C), U é o coeficiente global de transferência de calor do biorreator (kJ/h · m² · °C), A é a área de transferência de calor do biorreator (superfície externa do biorreator) (m²), T_{amb} é a temperatura ambiente (°C), ρ_{CO_2} : massa específica do dióxido de carbono (g/L), c_{pCO_2} é a capacidade calorífica do dióxido de carbono a pressão constante (kJ/(g · °C)), MM_{CO_2} é a massa molar de dióxido de carbono (g/mol), $T_{CO_2,sai}$ é a temperatura de saída do dióxido de carbono (°C), $T_{CO_2,ent}$: temperatura de entrada do dióxido de carbono (°C), MM_E é a massa molar do etanol (g/mol), $\Delta\hat{H}_{vap,E}$ é a entalpia de vaporização do etanol (kJ/mol), MM_A é a massa molar da água (g/mol), $\Delta\hat{H}_{vap,A}$ é a entalpia de vaporização da água (kJ/mol), $\Delta\hat{H}_{mix}$ é a entalpia de mistura etanol-água (kJ/mol).

A entalpia de mistura foi calculada pela correlação proposta por Boyne e Williamson (1967), conforme a Equação (4.2.16):

$$\begin{aligned} \Delta\hat{H}_{mix} = & x_E \cdot (1 - x_E) \\ & \cdot [1,580 + 1,785 \cdot (1 - 2x_E) + 3,487 \cdot (1 - 2x_E)^2 \\ & + 3,187 \cdot (1 - 2x_E)^3 + 1,957 \cdot (1 - 2x_E)^4] \end{aligned} \quad (5.2.20)$$

Onde:

x_E : fração molar de etanol na fase líquida.

5.2.2. Função objetivo

A função objetivo do MPC (J) é definida como o erro quadrático entre a temperatura prevista ($T(k+i)$) e o *set-point* ($T_{set-point}$) ao longo do horizonte de predição (P). A cada intervalo de amostragem, o MPC realiza a predição e a otimização da sequência de controle, assegurando que a temperatura do processo se mantenha próxima ao valor desejado, conforme descrito pela Equação (5.2.21):

$$J = \sum_{i=0}^{P-1} (T(k+i) - T_{set-point})^2 \quad (5.2.21)$$

Onde:

P é o horizonte de predição

5.2.3. Configuração do problema de otimização

No Controle Preditivo Baseado em Modelo (MPC), o problema de otimização visa encontrar a sequência de ações de controle que minimiza a função objetivo J . A variável manipulada é a vazão de dióxido de carbono (\dot{V}_{CO_2}). O objetivo é determinar os valores futuros dessa variável manipulada, representados como $\dot{V}_{CO_2}(k)$, $\dot{V}_{CO_2}(k+1)$, $\dot{V}_{CO_2}(k+P-1)$ de modo a minimizar o erro quadrático entre a temperatura prevista, $T(k+i)$, e o *set-point*, $T_{set-point}$, ao longo do horizonte de predição P . Esta minimização é descrita pela Equação (5.2.22):

$$\min_{\dot{V}_{CO_2}} \sum_{i=0}^{P-1} (T(k+i) - T_{set-point})^2 \quad (5.2.22)$$

sujeito a $0 \leq \dot{V}_{CO_2} \leq 20$

O problema de otimização é resolvido ajustando a sequência de vazão de CO_2 durante o processo de fermentação para garantir que a temperatura do processo permaneça próxima ao valor desejado, respeitando as restrições operacionais do sistema.

Em relação às restrições, a vazão de CO_2 , que é a variável manipulada, está limitada ao intervalo de 0 a 20 L/min. Para o Controle Preditivo Baseado em Modelo, foram adotados os

seguintes parâmetros: *set-point* de temperatura (T_{sp}) de 35 °C, horizonte de predição (P) igual a 5, horizonte de controle (N) igual a 1, e tempo de amostragem (Δt) de 5 minutos (ou 1/12 horas).

A diferença entre o horizonte de predição e o horizonte de controle é fundamental para o desempenho do MPC. O horizonte de predição (P) é o período no futuro sobre o qual o modelo faz previsões e planeja as ações de controle, e deve ser suficientemente longo para capturar a dinâmica completa do sistema. O horizonte de controle (N) é o intervalo durante o qual as ações de controle são aplicadas diretamente e geralmente é mais curto que o horizonte de predição. A escolha de um horizonte de predição maior permite uma melhor antecipação das futuras condições do processo, enquanto um horizonte de controle mais curto simplifica a implementação das ações de controle e garante uma resposta mais ágil do sistema.

O processo de fermentação foi configurado com um tempo total de fermentação de 7 horas, um tempo total de *stripping* de 7 horas e um tempo de alimentação do mosto de 5 horas. As condições iniciais do processo foram temperatura inicial (T_0) de 33 °C, volume inicial (V_0) de 3 litros e concentrações iniciais de substrato, etanol, células totais e células viáveis com os valores de $C_{S0} = 0$ g/L, $C_{E0} = 0$ g/L, $C_{X0} = 100$ g/L e $C_{XV0} = 90$ g/L, indicando uma viabilidade celular de 90%. Outros parâmetros relevantes do processo estão detalhados na Tabela 5.1.

A otimização não linear para o Controle Preditivo Baseado em Modelo (MPC) foi conduzida em duas etapas. Primeiramente, um algoritmo genético foi utilizado para fornecer valores iniciais para \dot{V}_{CO_2} , facilitando a convergência para soluções viáveis devido à sua habilidade em explorar eficientemente o espaço de busca não linear. Em seguida, a função objetivo foi minimizada usando o método de Programação Quadrática Sequencial (SQP), que é particularmente eficaz na resolução de problemas de otimização não lineares com restrições, garantindo uma convergência sem grandes custos computacionais. O algoritmo de controle MPC foi implementado no software MATLAB® (R2021a), adotando critérios de convergência para erros relativo e absoluto com precisão de 10^{-9} , assegurando a exatidão das soluções obtidas. As simulações computacionais foram realizadas em um notebook equipado com processador Intel® Core i5-3337U a 1,80 GHz, 8 GB de RAM e arquitetura de 64 bits.

Tabela 5.1 – Valores dos parâmetros utilizados nas simulações para o MPC.

| Parâmetro | Valor | Unidade | Referência |
|---------------------------------|----------------------|-----------------------------|-----------------------------|
| $C_{E_{max}}$ | 99,7 | g/L | Veloso <i>et al.</i> (2022) |
| n | 0,30 | - | Veloso <i>et al.</i> (2019) |
| m | 1,11 | - | Veloso <i>et al.</i> (2022) |
| C_{SM} | 300 | g/L | Autora |
| F | 1,4 | L/h | Autora |
| $C_{X_{max}}$ | 320,0 | g/L | Monbouquette (1992) |
| K_{IS} | 170,0 | g/L | Veloso <i>et al.</i> (2019) |
| $Y_{X/S}$ | 0,0410 | gx/gs | Autora |
| $Y_{E/S}$ | 0,420 | gE/gs | Autora |
| c_{pA} | $4,2 \times 10^{-3}$ | kJ/(g·°C) | Haynes (2015) |
| Y_H | 0,1 | gx/kJ | Shuler and Kargi (2002) |
| T_M | 32,0 | °C | Autora |
| T_{amb} | 22,0 | °C | Autora |
| U | 5,64 | kJ/(h·°·m ² ·°C) | Veloso <i>et al.</i> (2023) |
| ρ_{CO_2} | 1,8 | g/L | Haynes (2015) |
| c_{pCO_2} | $8,4 \times 10^{-4}$ | kJ/(g·°C) | Haynes (2015) |
| $(T_{CO_2,sai} - T_{CO_2,ent})$ | 2,0 | °C | Autora |
| MM_{CO_2} | 44,0 | g/mol | Haynes (2015) |
| MM_E | 46,1 | g/mol | Haynes (2015) |
| MM_A | 18,0 | g/mol | Haynes (2015) |
| $\Delta\hat{H}_{vap,E}$ | 42,32 | kJ/mol | Haynes (2015) |
| $\Delta\hat{H}_{vap,A}$ | 43,99 | kJ/mol | Haynes (2015) |

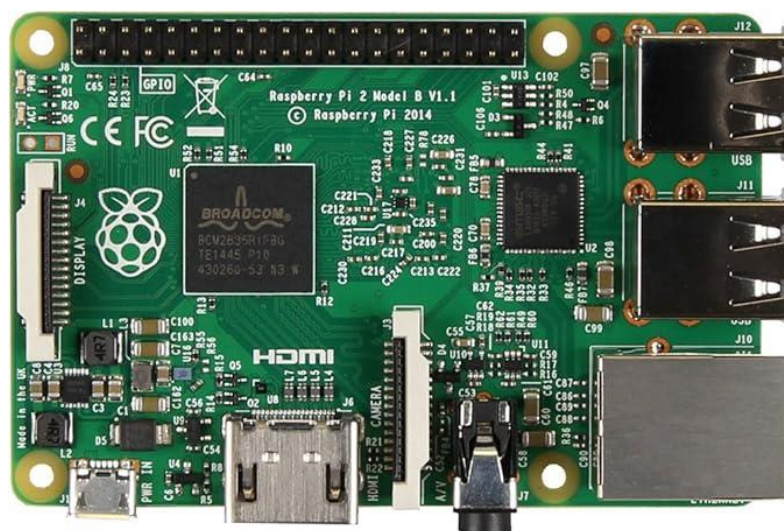
5.3. Materiais e métodos

5.3.1. Equipamentos principais

5.3.1.1. Computador de placa única Raspberry Pi 2 Modelo B

A placa Raspberry Pi 2 Model B é um microcomputador compacto e versátil, ideal para experimentos e automação. Equipado com um processador ARM Cortex-A7 quad-core de 900 MHz, 1 GB de RAM e um *System on a Chip* (SoC) Broadcom, que combina processador e GPU em um único chip, oferece uma solução eficiente em termos de espaço e consumo de energia. Com 40 pinos GPIO e uma faixa de operação de 0 a +50 °C, a Raspberry Pi foi utilizada neste experimento para automatizar o controle da vazão de CO₂ e a coleta de dados. Sua escolha se deve à capacidade de executar *scripts* de controle e monitoramento, bem como à sua flexibilidade e custo-benefício. A placa Raspberry Pi utilizada está ilustrada na Figura 5.2.

Figura 5.2 - Raspberry Pi 2 Modelo B.



Fonte: RASPBERRY PI. *Raspberry Pi 2 Model B*. Disponível em:

<https://www.raspberrypi.com/products/raspberry-pi-2-model-b/> (Acesso em 03/09/2024).

Foi utilizado um biorreator pneumático do tipo coluna de bolhas, construído em vidro borossilicato, com volume de trabalho de 10 L, diâmetro interno de 16,0 cm, altura do líquido de 49,5 cm e altura total de 67,6 cm. O biorreator foi termicamente isolado com camadas de isopor para minimizar a dissipação de calor, resultando em um diâmetro externo de 28,2 cm (CAMPOS *et al.*, 2022). O CO₂ foi introduzido no biorreator por meio de um aspersor perfurado com 180 furos, cada um com diâmetro de 0,5 mm e espaçados de 2,0 mm e utilizado durante

toda a fermentação.

5.3.1.2. Linha de CO₂

O CO₂ foi fornecido por um cilindro de 25 kg (60 atm quando cheio) e injetado no biorreator por meio de um aspersor transversal perfurado (180 furos com diâmetro de 0,5 mm, espaçados de 2,0 mm) (VELOSO *et al.*, 2023). A vazão volumétrica de CO₂ (L/min) foi ajustada utilizando um medidor-controlador de vazão mássica (GFC 37, Aalborg).

5.3.2. Microrganismo e meio de cultura

O microrganismo utilizado nos experimentos foi a levedura *Saccharomyces cerevisiae* Y-904, fornecida pela AB Brasil Indústria e Comércio de Alimentos Ltda. A levedura (300 g, base seca) foi pré-hidratada em 3 L de água destilada (V_0) para alcançar uma concentração celular inicial de 100 g/L (C_{X0}), constituindo o inóculo, que correspondeu a 30% do volume de trabalho (SONEGO *et al.*, 2018).

O meio de cultura foi preparado para simular o melaço de cana diluído com caldo de cana utilizado no processo industrial, com a seguinte composição: sacarose (1.970 g, equivalente a 2.100 g de açúcares redutores totais, ART), extrato de levedura (82 g), KH₂PO₄ (67 g), ureia (64 g), MgSO₄ · 7H₂O (17 g) e água destilada até completar 7 L. O pH foi ajustado para 4,6 utilizando solução de HCl 1,0 M (ALMEIDA *et al.*, 2021).

5.3.3. Procedimento experimental

O procedimento experimental foi dividido em duas etapas: a implementação da automatização da vazão de CO₂ e a implementação do controle de temperatura (MPC) a partir da manipulação da vazão volumétrica de CO₂

5.3.3.1. Automatização da vazão de CO₂

Primeiramente, foi realizada a implementação das vazões volumétricas ótimas de CO₂, determinadas previamente através da simulação do Controle Preditivo Baseado em Modelo (MPC) no *software* MATLAB, na Raspberry Pi 2 Model B. Para isso, foi desenvolvido um algoritmo que permitiu a automatização do processo de controle e coleta de dados. Em seguida, as vazões ótimas de CO₂, determinadas por simulação no MATLAB, foram implementadas na Raspberry Pi 2 Model B. Para isso, foi desenvolvido um algoritmo para automatizar o controle de vazão e a coleta de dados. Inicialmente, foi gerada uma curva de calibração entre o sinal PWM (*Pulse Width Modulation*) da placa Raspberry Pi e os valores medidos pelo medidor-controlador de vazão de CO₂. A calibração foi realizada variando o sinal de PWM de 0 a 20 em incrementos de 1 e registrando os valores correspondentes da vazão em L/min.

O código de automatização incorporou essa curva de calibração para ajustar a vazão de CO₂ conforme os valores simulados no MATLAB. Um vetor com as vazões de CO₂, variando a cada 5 minutos durante o período de 7 horas (84 valores de vazão de CO₂), foi utilizado para controlar a vazão volumétrica de CO₂ durante o experimento. O algoritmo incluía um comando “*start*” para iniciar o envio do sinal PWM ao controlador de vazão de CO₂, além de comandos “*pause*” e “*return*” para interromper e retomar o fluxo de CO₂ a cada hora, permitindo a coleta de amostras do caldo de fermentação. As amostras foram analisadas posteriormente para determinar a massa seca e outros parâmetros. O comando “*finish*” foi utilizado para encerrar o processo de *stripping* e a vazão de CO₂. O código também incluía uma função para a aquisição de dados de temperatura (do caldo de fermentação, do mosto e do ambiente) e da vazão de CO₂.

5.3.3.2. Controle de temperatura (MPC) da fermentação extrativa em modo batelada alimentada a partir do CO₂.

O experimento de validação do modelo foi realizado em duplicata, usando diferentes vazões de CO₂ obtidas do MATLAB e implementadas na placa Raspberry Pi. Essas vazões foram ajustadas para manter a temperatura do caldo de fermentação a 35°C durante 7 horas.

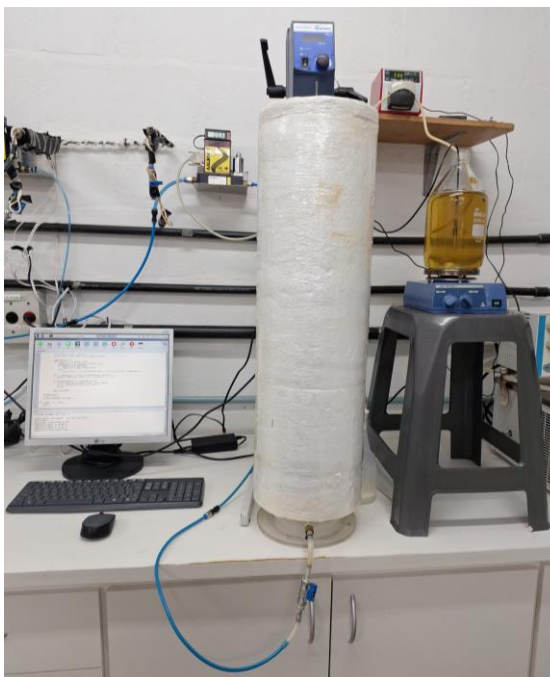
Primeiramente, 300 g de levedura foram hidratados em 3 L de água destilada e adicionados ao reator, correspondendo a 30% do volume total. Para garantir a homogeneização

do caldo de fermentação, foi utilizado um impelidor (Gehaka, AM-20) a 250 rpm. Após 20 minutos, foram adicionados 7 L de mosto com uma vazão constante de 1,4 L/h usando uma bomba peristáltica (Modelo 120 U, Watson-Marlow). O sistema de controle de vazão de CO₂ foi iniciado pela Raspberry Pi, que enviou sinais PWM ao controlador de vazão mássica (GFC 37, Aalborg) para ajustar a vazão de CO₂ a cada 5 minutos. O objetivo foi manter a temperatura do caldo próxima a 35°C, sem a necessidade de água de resfriamento.

A cada hora, uma amostra de 2 mL do caldo de fermentação foi retirada para análise das concentrações de células totais e viáveis, substrato e etanol. Durante a coleta, o fluxo de gás era interrompido com o comando “pause” e retomado com o comando “return”. Para controlar a espuma gerada pela interrupção da vazão volumétrica de CO₂, foi adicionado um agente antiespumante comercial (Qualifoam).

Os dados de temperatura do caldo de fermentação, do mosto e do ambiente foram coletados a cada 5 minutos por sensores de temperatura (DS18B20) conectados à Raspberry Pi. As temperaturas médias do mosto e do ambiente foram de 32,0°C e 22,0 °C, respectivamente. Durante todo o processo, o impelidor foi mantido desligado, pois o CO₂ era suficiente para promover a homogeneização do caldo de fermentação. A configuração experimental utilizada é ilustrada na Figura 5.3.

Figura 5.3 – Foto do aparato experimental utilizado para validar o controle de temperatura (MPC) na fermentação extrativa a 35°C por meio da vazão de CO₂.



Fonte: Arquivo pessoal da autora.

5.3.4. Métodos analíticos

A cada 1 hora, foram retiradas amostras de 2 mL do caldo de fermentação, que foram centrifugadas a 10.414 x g e 4°C por 10 minutos (centrífuga modelo 5810-R, Eppendorf). O sobrenadante foi separado da massa sedimentada (células), que foi lavada com água destilada, centrifugada novamente e seca a 60°C. A concentração celular total (C_x) foi calculada pela relação entre a massa seca e o volume da amostra (2 mL). A viabilidade celular foi determinada pelo método do azul de metileno (Lee *et al.*, 1981), utilizando uma câmara de Neubauer (Bright Line, Boeco, Alemanha) e um microscópio óptico (BX51, Olympus). A concentração de células viáveis (C_{xv}) foi obtida multiplicando C_x pela viabilidade celular.

O sobrenadante foi diluído (1:20) em água ultrapura e filtrado com filtro de náilon (25 μ m). As concentrações de sacarose, glicose, frutose e etanol foram determinadas por cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC, Waters, EUA). O cromatógrafo foi equipado com um amostrador automático (Modelo 717 plus, Waters), um detector de índice de refração (Modelo 2414, Waters) operado a 40°C, e uma coluna Sugar-Pak I (300x6,5 mm, 10 μ m, Waters) operada a 80°C. A solução eluente foi de 50 mg/L de etilenodiaminotetraacetato de

cálcio dissódico em água ultrapura, com uma vazão de 0,5 mL/min. Os padrões utilizados para calibragem foram soluções de sacarose, glicose, frutose e etanol, com concentrações variando entre 0,1 e 8,0 g/L.

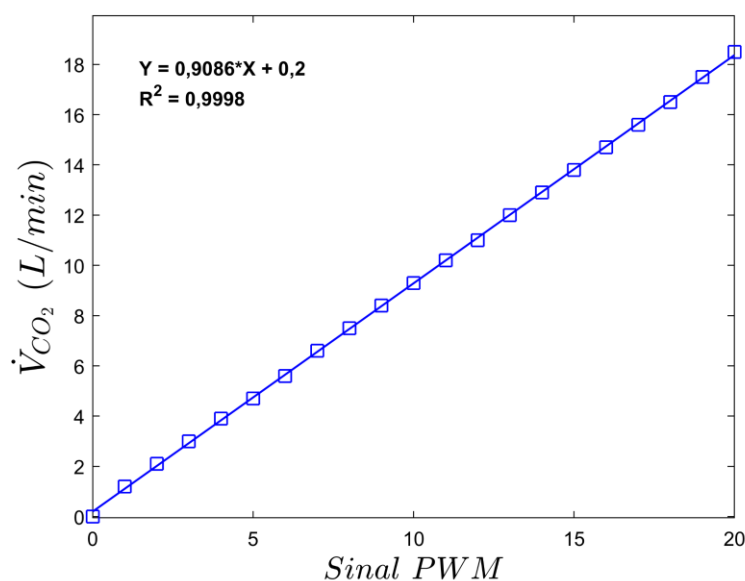
5.4. Resultados e discussão

Os resultados obtidos durante a implementação do controle de temperatura utilizando a vazão de CO₂ como variável manipulada em um processo de fermentação alcoólica extrativa em batelada alimentada são apresentados a seguir. O principal objetivo deste estudo foi validar experimentalmente o controle preditivo baseado em modelo (MPC) para manter a temperatura do caldo de fermentação próxima a 35 °C, eliminando a necessidade de sistemas de resfriamento tradicionais que empregam água de resfriamento. Para isso, foram realizadas comparações entre os dados experimentais obtidos (em duplicata) e os valores simulados pelo algoritmo MPC. As figuras seguintes ilustram a curva de calibração (Figura 5.4), o perfil de vazão de CO₂ (Figura 5.5), o perfil de temperatura (Figura 5.6) e os perfis das concentrações de substrato, etanol, células totais e células viáveis (Figura 5.7). A análise desses resultados permitirá avaliar o desempenho do sistema de controle proposto, com ênfase nas diferenças observadas entre os dados experimentais e simulados, além de discutir os desafios enfrentados na transição do sistema de controle 'ideal/simulado' para o 'real/experimental'.

5.4.1. Curva de calibração da vazão volumétrica de CO₂

A Figura 5.4 mostra a curva de calibração entre o sinal PWM gerado pela Raspberry Pi e os valores medidos pelo controlador de fluxo mássico de CO₂. A relação linear é descrita pela equação ($Y = 0,9086 \cdot X + 0,2$), obtida a partir dos dados experimentais, com um coeficiente de determinação (R^2) de 0,9998. Esse valor de R^2 muito próximo de 1, confirma a precisão da calibração, assegurando que o sistema automatizado para controle da vazão de CO₂ está operando com alta confiabilidade.

Figura 5.4 – Curva de calibração (-) obtida a partir dos dados experimentais (\square) do sinal de PWM e da vazão de CO_2 (L/min).



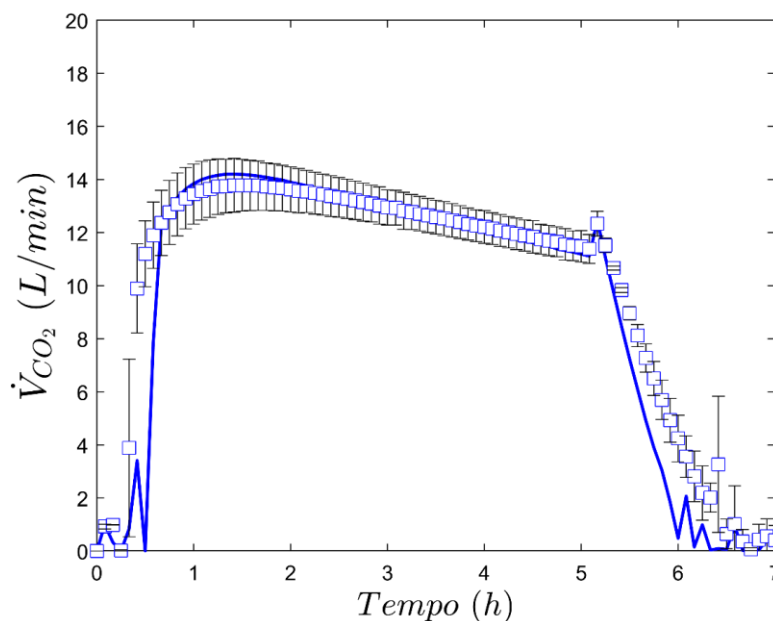
Fonte: Arquivo pessoal da autora.

5.4.2. Perfil da vazão de CO_2

Na Figura 5.5, é mostrado o perfil de vazão de CO_2 gerado a partir da simulação em MATLAB e implementado na placa Raspberry Pi. Inicialmente, o valor da vazão de CO_2 é muito baixo, próximo de zero. Em torno de 20 minutos de processo, há um aumento significativo na vazão, atingindo aproximadamente 10 L/min. Esse valor continua a aumentar gradualmente, mantendo-se entre 12 e 14 L/min até o final da alimentação do mosto. Somente após 6 horas, próximo ao fim da fermentação, a vazão retorna a valores próximos de zero.

Os valores de vazão de CO_2 ajustados a cada 5 minutos refletem a demanda térmica do processo de fermentação alcoólica, que aumenta à medida que o calor gerado pelo crescimento celular se intensifica. As altas vazões de CO_2 são necessárias para remover o calor e manter a temperatura do caldo próxima ao *set-point* de 35 °C. Esses resultados confirmam que o perfil de vazão simulado foi eficaz para controlar a temperatura, adaptando-se às variações térmicas ao longo dos diferentes estágios da fermentação.

Figura 5.5 – Perfis de vazão de CO₂ simulado (-) e experimental (□) para o controle de temperatura (MPC) da fermentação extrativa em batelada alimentada.



Fonte: Arquivo pessoal da autora.

5.4.3. Perfil de temperatura

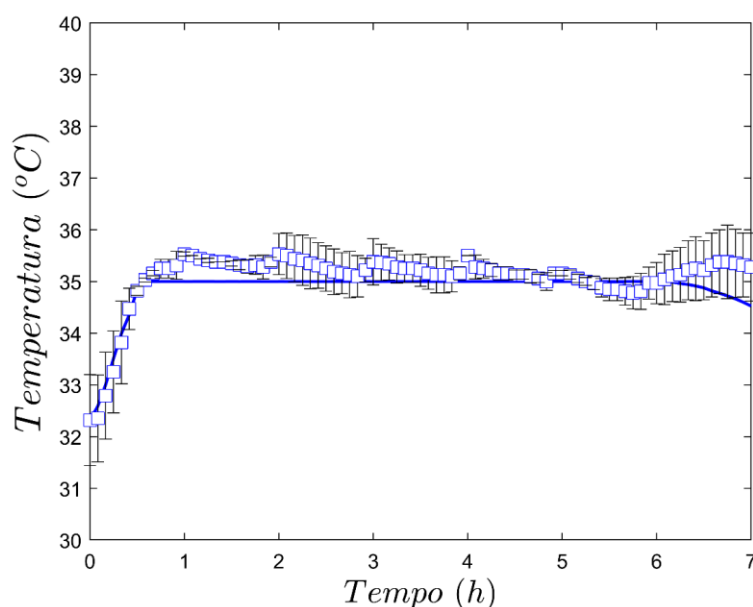
A temperatura inicial na simulação foi de 33 °C, enquanto nos experimentos, as temperaturas iniciais foram de 31,7 °C e 33 °C para os experimentos 1 e 2, respectivamente, resultando em uma variação superior a 1 °C na temperatura inicial, com uma média de 32,3 °C. A viabilidade celular, medida pelo método do azul de metileno, foi de 93%, superior à viabilidade simulada de 90%. Além disso, a concentração inicial de células totais foi de 111,21 g/L, aproximadamente 10% maior do que os 100 g/L simulados.

Embora as simulações tenham sido realizadas sob condições controladas, é importante ressaltar as diferenças inevitáveis entre os dados simulados e os experimentais. Nos experimentos, a variação da temperatura ambiente foi de cerca de 2 °C, e outros fatores externos que não podem ser perfeitamente replicados em simulação também influenciaram os resultados. Essas variações destacam as dificuldades de manter as mesmas condições nas simulações e nos experimentos, resultando em pequenas diferenças entre os valores simulados e os obtidos experimentalmente.

De acordo com estudos anteriores (ALMEIDA et al., 2021; VELOSO et al., 2023), o

calor gerado durante a fermentação está diretamente relacionado à concentração de células viáveis. A maior concentração de células viáveis observada experimentalmente, em comparação com o valor simulado, pode ter contribuído para uma elevação da temperatura do caldo de fermentação em relação ao *set-point* desejado de 35 °C. No entanto, a temperatura não excedeu 36 °C. Quando a vazão volumétrica de CO₂ foi interrompida, houve um leve aumento na temperatura, acompanhado por uma significativa formação de espuma, que foi controlada pela adição de antiespumante antes da retomada da vazão de CO₂. A passagem do gás CO₂ demonstrou ser eficaz na remoção do calor do caldo e no controle da temperatura, além de garantir a homogeneização do caldo de fermentação. Esse método eliminou a necessidade de sistemas de resfriamento tradicionais que utilizam água, conforme relatado na maioria dos estudos de controle (NAGY, 2007; ŁAWRYNCZUK, 2008; IMTIAZ *et al.*, 2013; IMTIAZ *et al.*, 2014; PACHAURI *et al.*, 2017; FLORES-HERNÁNDEZ *et al.*, 2018; BAKOŠOVÁ *et al.*, 2019; KUMAR *et al.*, 2019; PETRE *et al.*, 2021; MOHAN *et al.*, 2022). A temperatura foi mantida dentro de uma variação de ± 1 °C durante todo o experimento.

Figura 5.6 – Perfis de temperatura simulado (-) e experimental (□) para o controle de temperatura (MPC) da fermentação extrativa em batelada alimentada.

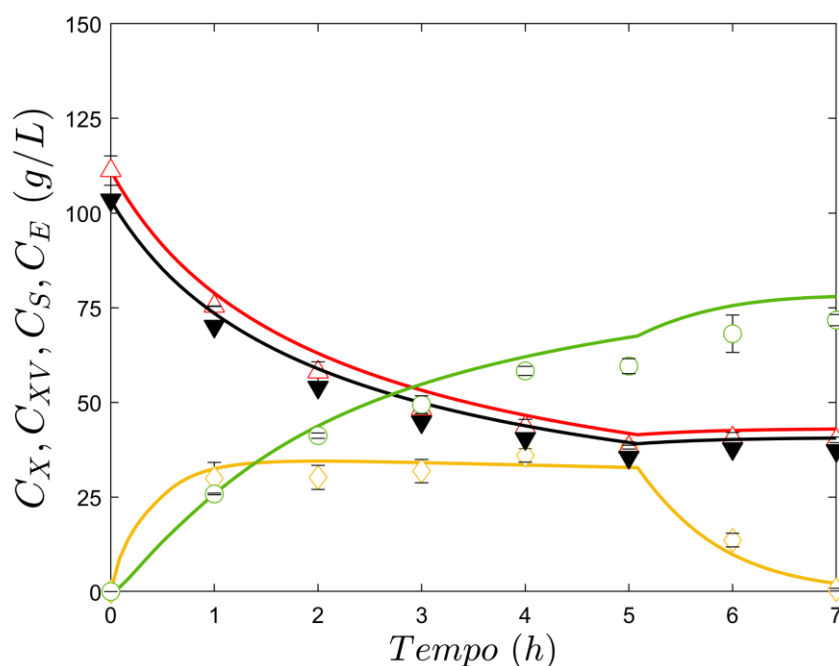


Fonte: Arquivo pessoal da autora.

5.4.4. Perfis de concentrações

A Figura 5.7 apresenta os perfis de concentrações de substrato, etanol, células totais e células viáveis. As concentrações obtidas experimentalmente foram bastante próximas das previstas pelo modelo simulado, demonstrando que o modelo foi capaz de prever com precisão a dinâmica da fermentação, mesmo com as variações entre os parâmetros simulados e os observados experimentalmente. O bom desempenho do modelo para controlar a temperatura contribuiu diretamente para a manutenção das condições ideais de fermentação, resultando em perfis de concentração que refletiram a robustez e a fidelidade do modelo simulado.

Figura 5.7 - Perfis de concentrações simuladas (-) e experimentais para células totais (Δ), células viáveis (\blacktriangledown), substrato (\diamond) e etanol (\circ) para o controle de temperatura (MPC) da fermentação extrativa em batelada alimentada.



Fonte: Arquivo pessoal da autora.

Uma abordagem inovadora para o controle de temperatura na fermentação alcoólica em modo batelada alimentada, utilizando o gás CO_2 como fluido de resfriamento em substituição à água foi abordada neste estudo. A metodologia demonstrou resultados experimentais promissores, evidenciando sua eficiência na remoção de calor e na manutenção da temperatura do caldo de fermentação. A eliminação do uso de água (variável manipulada) para o controle de temperatura do caldo de fermentação, amplamente estudada em estudos anteriores (NAGY,

2007; ŁAWRYNCZUK, 2008; IMTIAZ *et al.*, 2013; IMTIAZ *et al.*, 2014; PACHAURI *et al.*, 2017; FLORES-HERNÁNDEZ *et al.*, 2018; BAKOŠOVÁ *et al.*, 2019; KUMAR *et al.*, 2019; PETRE *et al.*, 2021; MOHAN *et al.*, 2022), representa uma contribuição significativa, especialmente para as destilarias brasileiras, onde cerca de 85% operam em batelada alimentada (BASSO, BASSO, ROCHA, 2011). Esse modo de operação, embora comum, tem sido menos explorado em termos de controle de processos, em comparação com a fermentação em modo contínuo.

Embora promissora, a metodologia também apresentou desafios em sua implementação em escala laboratorial, como a necessidade de altas vazões de CO₂ para a remoção adequada de calor, a grande formação de espuma, além de outras dificuldades que podem surgir no escalonamento industrial, como variações significativas na temperatura ambiente. Contudo, as vantagens inerentes à fermentação extrativa, como a redução do consumo de água, a diminuição da inibição por etanol e a obtenção de vinhos com maiores teores alcoólicos (SONEGO *et al.*, 2018; RODRIGUES *et al.*, 2018; ALMEIDA *et al.*, 2021; CAMPOS *et al.*, 2022; VELOSO *et al.*, 2023), reforçam o potencial desta abordagem para melhorar a eficiência térmica e econômica do processo.

Para futuras aplicações industriais, uma estratégia promissora seria combinar o uso de CO₂ com sistemas de resfriamento por água, utilizando as vazões de CO₂ e de água como variáveis manipuladas para o controle de temperatura, formando um sistema MISO (Multiple-Input Single-Output). Isso poderia reduzir tanto o consumo de água quanto as vazões de CO₂ necessárias, aumentando a eficiência térmica e econômica do sistema. Além disso, permitiria a reutilização do CO₂ gerado durante o processo de fermentação, cerca de 425 L para cada litro de etanol produzido (SONEGO *et al.*, 2014), que atualmente é descartado.

Por fim, a implementação de estratégias de controle avançadas, como o controle adaptativo, o uso de estimadores de estado, como o filtro de Kalman, e o monitoramento e controle em tempo real da temperatura, é encorajada, pois pode oferecer melhorias adicionais no controle de temperatura e na otimização do processo em contextos industriais.

5.5. Conclusões

A utilização de CO₂ como fluido de resfriamento na fermentação alcoólica em batelada alimentada demonstrou um bom desempenho, eliminando a necessidade de água. Os resultados experimentais foram promissores, com o modelo prevendo com precisão os perfis de vazão, temperatura e concentrações, e mantendo a temperatura próxima ao *set-point* de 35 °C.

Essa abordagem se mostra particularmente vantajosa em regiões mais quentes, onde os sistemas convencionais de resfriamento à base de água enfrentam dificuldades para manter a temperatura ideal do processo fermentativo. Além de otimizar a eficiência térmica, essa metodologia utiliza o CO₂ gerado durante a fermentação, que atualmente não é aproveitado, reduzindo significativamente ou até eliminando a necessidade de água de resfriamento.

A implementação futura de estratégias de controle avançadas, como controle adaptativo e monitoramento em tempo real das variáveis do processo, pode aprimorar ainda mais a eficiência e a robustez do processo fermentativo, especialmente em aplicações industriais de larga escala.

CAPÍTULO 6

CONSIDERAÇÕES FINAIS E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

6.1. Considerações finais

6.1.1. Inovação e Contribuições Principais

Uso do CO₂: Este trabalho apresentou uma solução inovadora para a remoção de calor e o controle de temperatura na fermentação alcoólica em batelada alimentada, utilizando dióxido de carbono (CO₂) como fluido de resfriamento. Essa abordagem pode reduzir ou mesmo eliminar a necessidade de água de resfriamento, apresentando uma contribuição significativa para o setor sucroalcooleiro, especialmente para as destilarias brasileiras localizadas em regiões mais quentes, onde os sistemas de resfriamento convencionais empregados, compostos por trocadores de calor e torres de resfriamento, nem sempre conseguem manter a temperatura ideal do caldo de fermentação entre 30-35 °C. Como resultado, o uso do CO₂ tem o potencial de melhorar a eficiência da fermentação, evitando problemas associados à elevação da temperatura.

Modelagem Matemática e Controle: A modelagem matemática do processo desempenhou um papel crucial na previsão precisa dos perfis de vazão, temperatura e concentrações ao longo do processo de fermentação. Essa modelagem permitiu um controle eficiente da temperatura, mantendo-a próxima aos *set-points* de 34 e 35 °C, de acordo com as diferentes abordagens de controle empregadas.

Estratégias de Controle e Consumo de CO₂: três estratégias de controle foram investigadas e validadas experimentalmente para avaliar o total de CO₂ empregado e a eficiência no controle de temperatura:

- **Estratégia 1 - Controle *On/Off*:** A temperatura foi mantida em 34 °C com uma vazão constante de CO₂ de 12 L/min, resultando em um consumo total de CO₂ de 4920,48 L;
- **Estratégia 2 - Otimização com 8 Vazões Ótimas:** A temperatura foi mantida em 34 °C utilizando oito valores ótimos de vazões volumétricas de CO₂, com um consumo total de CO₂ de 4914,8 L;
- **Estratégia 3 – Otimização inspirada em Controle Preditivo Baseado em Modelo:** A temperatura foi controlada a 35 °C com 84 vazões volumétricas ótimas de CO₂, alcançando um consumo total de CO₂ de 4193,84 L. Essa estratégia resultou em uma redução de aproximadamente 14,7% no total de CO₂ consumido em comparação com as demais.

Essas estratégias demonstraram que o aumento no número de vazões ótimas proporciona maior eficiência no consumo de CO₂, sendo a terceira estratégia a mais eficaz.

Validação e Aplicabilidade: A forte correlação entre os resultados simulados e experimentais demonstra a robustez do modelo desenvolvido, sugerindo sua aplicabilidade em escala industrial. Essa precisão reforça a viabilidade do uso do CO₂ como uma alternativa eficiente e sustentável para o controle de temperatura em processos de fermentação.

6.1.2. Desafios Identificados

Altas Vazões de CO₂ e Formação de Espuma: Durante os experimentos, a necessidade de altas vazões de CO₂ e a formação de espuma emergiram como desafios significativos. Esses problemas devem ser abordados para garantir a aplicação eficaz e segura da técnica em larga escala.

6.2. Sugestões para trabalhos futuros

Combinação de CO₂ e Água: Propõe-se a combinação do uso de CO₂ com sistemas de resfriamento por água, criando um sistema MISO (*Multiple-Input Single-Output*). Nesta abordagem, as vazões de CO₂ e água seriam as variáveis manipuladas, buscando otimizar a eficiência térmica, reduzir o consumo de ambos os fluidos e mitigar os desafios relacionados ao uso exclusivo de CO₂, como a formação de espuma.

Monitoramento e Controle Avançado: Recomenda-se a implementação de outras estratégias de controle avançado, como o controle adaptativo, que pode se ajustar a mudanças dinâmicas no processo. Além disso, o uso de estimadores de estado, como o filtro de Kalman, pode prever variáveis críticas como a viabilidade celular e as concentrações de substrato, etanol e células. O monitoramento em tempo real, utilizando técnicas como FTIR (*Fourier Transform Infrared Spectroscopy*) e NIR (*Near-Infrared Spectroscopy*), pode proporcionar um controle mais preciso e reativo, melhorando ainda mais a eficiência do processo fermentativo.

Análise Técnica, Econômica e Ambiental: É fundamental realizar uma análise abrangente das dimensões técnica, econômica e ambiental da proposta combinada (CO₂ + água) para avaliar sua viabilidade e sustentabilidade em diferentes contextos industriais. Esse estudo

permitirá determinar os custos operacionais, a eficiência energética e os impactos ambientais associados à adoção dessa nova abordagem.

Escalonamento e Implementação Industrial: Sugere-se investigar a aplicabilidade da técnica em diferentes escalas, desde bancadas laboratoriais até instalações industriais. Este escalonamento permitirá avaliar a viabilidade da combinação de CO₂ e água em variadas condições operacionais, garantindo que a abordagem possa ser adaptada a diferentes cenários de produção.

Desenvolvimento de Gêmeos Digitais (*Digital Twin*): O uso de gêmeos digitais para controle em tempo real e otimização do processo é uma área promissora para futuras pesquisas. A integração de modelos matemáticos do processo com dados de sensores avançados pode permitir uma supervisão contínua e ajustes precisos nas condições operacionais, maximizando a eficiência e a robustez do processo.

Análise Comparativa de Técnicas de Controle: Finalmente, recomenda-se a realização de uma análise comparativa entre o controle proposto e outras técnicas, como o controle adaptativo e o uso de estimadores de estado. Esta comparação pode ajudar a avaliar a eficácia e a adaptabilidade do sistema em diferentes cenários operacionais, fornecendo uma base sólida para futuras melhorias no controle de processos fermentativos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALDIGUIER, A. S.; ALFENORE, S.; CAMELEYRE, X.; GOMA, G.; URIBELARREA, J. L.; GUILLOUET, S. E.; MOLINA-JOUVE, C. Synergistic temperature and ethanol effect on *Saccharomyces cerevisiae* dynamic behaviour in ethanol bio-fuel production. **Bioprocess and Biosystems Engineering**, vol. 26, no. 4, p. 217–222, 2004.

ALMEIDA, L.P.; SILVA, C.R.; MARTINS, T.B.; PEREIRA, R.D.; ESPERANÇA, M.N.; CRUZ, A.J.G.; BADINO, A.C. Heat transfer evaluation for conventional and extractive ethanol fermentations: saving cooling water. **Journal of Cleaner Production**. 304, 127063, 2021.

AMILLASTRE, E.; URIBELARREA, J.; ALFENORE, S.; GUILLOUET, S. E. Bioresource Technology Dynamic model of temperature impact on cell viability and major product formation during fed-batch and continuous ethanolic fermentation in *Saccharomyces cerevisiae*. **Bioresource Technology**, vol. 117, p. 242–250, 2012

ANA (AGÊNCIA NACIONAL DE ÁGUAS). 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.

ANDREWS, J. F. A mathematical model for the continuous culture of microorganisms utilizing inhibitory substrates. **Biotechnology and Bioengineering**, v. 10, n. 6, p. 707–723, 1968.

ANDRIETTA, S. R. **Modelagem, simulação e controle de Fermentação alcoólica contínua em escala industrial**. Tese (Doutorado) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1994.

ATALA, D. I. P. Kinetics of Ethanol Fermentation with High Biomass Concentration Considering the Effect of Temperature. **Applied Biochemistry and Biotechnology**. vol. 91, p. 353–365, 2001.

ÅSTRÖM; K. J.; HÄGGLUND, T. **PID controllers: theory, design and tuning**. 2 ed. Research Triangle Park: Instrument Society of America, 1995.

BADINO, A. C.; CRUZ, A. J. G. **Reatores Químicos e Bioquímicos**. Coleção UAB-UFSCar, São Carlos, 2012.

BAILEY, J. E.; OLLIS, D. F. **Biochemical engineering fundamentals**, 2^a ed., McGraw Hill, 1986.

BAINS, P.; PSARRAS, P.; WILCOX, J. J. CO₂ capture from the industry sector, **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 63, p. 146-172, 2017.

BAKOŠOVÁ, M.; ORAVEC, J., VASIČKANINOVÁ, A.; MÉSZÁROS, A.; ARTZOVA, PETRA. Advanced Control of a Biochemical Reactor for Yeast Fermentation. **Chemical engineering transactions**, v. 76, p. 769–774, 2019.

BASSO, L. C.; BASSO, T. O.; ROCHA, S. N. Ethanol Production in Brazil: The Industrial Process and Its Impact on Yeast Fermentation. **Biofuel Production-Recent Developments and Prospects**, v. 1530, p. 85–100, 2011.

BASSO, T.O., BASSO, L.C. Peculiaridades e tendências da fermentação alcoólica no Brasil. **Revista Brasileira de Engenharia Química**, 2^o quadrimestre, p. 5 – 11, 2018.

BONOMI, A.; SCHMIDELL, W. Modelagem matemática e simulação de processos fermentativos. In: **Biotecnologia Industrial - Engenharia Bioquímica**. v. 2. Editora Edgard Blucher. São Paulo, p.123-178, 2001.

BOYNE, J. A.; WILLIAMSON, A. G. Enthalpies of Mixture of Ethanol and Water At 25°C. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v. 12, n. 3, p. 318, 1967.

CAMACHO, E. F.; BORDONS, C. **Model predictive control in the process industry**. London: Springer London, 1995.

CAMACHO, E. F.; BORDONS, C. **Model Predictive control**. 2 ed. London: Springer London, 2007.

CAMPOS, B. G.; VELOSO, I. I. K.; RIBEIRO, M. P. A.; BADINO, A. C.; CRUZ, A. J. G. Thermal analysis of extractive fed-batch ethanol fermentation with CO₂ stripping: Modeling and simulation. **Chemical Engineering and Processing - Process Intensification**, vol. 182, p. 109-185, 2022.

CECCATO-ANTONINI, Sandra Regina. **Microbiology of Ethanol Fermentation in Sugarcane Biofuels**. 1 ed. Cham: Springer Nature Switzerland, 2022.

CHAVEZ-RODRIGUEZ, M. F.; MOSQUEIRA-SALAZAR, K. J.; ENSINAS, A. V.; NEBRA, S. A. Water reuse and recycling according to stream qualities in sugar-ethanol plants. **Energy for Sustainable Development**, vol. 17, no. 5, p. 546–554, 2013.

CONAB (Companhia Nacional de Abastecimento). Boletim da safra de cana-de-açúcar. **CONAB**, 2024. Disponível em: < <https://www.conab.gov.br/info-agro/safras/cana/boletim-da->

safra-de-cana-de-acucar>. Acesso em 28 de junho de 2024.

CORTEZ, L. A. B. **Universidades e empresas: 40 anos de ciência e tecnologia para o etanol brasileiro**. São Paulo: Blucher, 2016.

COSTA, A. C.; MELEIRO, L. A. C.; MACIEL FILHO, R. Non-linear predictive control of an extractive alcoholic fermentation process. **Process Biochemistry**, v. 38, n. 5, p. 743–750, 2002.

COSTA, C. B. B.; POTRICH, E.; CRUZ, A. J. G. Multiobjective optimization of a sugarcane biorefinery involving process and environmental aspects. **Renewable Energy**, p. 1142–1152, 2015.

DARÉ, R. M. **Avaliação de coeficientes de rendimento e modelagem do processo fermentativo de produção de etanol**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Centro de Ciências Exatas e Tecnologia. Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2008.

DIAS, M. O. S.; FILHO, R. M.; MANTELATTO, P. E.; CAVALETT, O.; ROSSELL, C. E. V.; BONOMI, A.; LEAL, M. L. R. V. Sugarcane processing for ethanol and sugar in Brazil. **Environmental Development**. v. 15, p. 35-51, 2015.

DRAPCHO, C. M.; NHUAN, N.P.; WALKER, T. H.; **Biofuels Engineering Process Technology**. McGraw-Hill. 2008. p. 385.

EPE (Empresa de Pesquisa Energética). Caderno de Oferta de Biocombustíveis. **EPE**, 2024. Disponível em: <https://www.epe.gov.br/pt/publicacoes-dados-abertos/publicacoes/plano-decenal-de-expansao-de-energia-2032>>. Acesso em: 28 de junho de 2024.

FERMENTEC. Importância da Qualidade da Água (ETA e TORRE) na Produtividade e Sustentabilidade da Produção de Etanol. **Fermentec News**, 2022. Disponível em: <<https://fermentecnews.com.br/2022/02/20/importancia-da-qualidade-da-agua-eta-e-torre-na-produtividade-e-sustentabilidade-da-producao-de-etanol/#:~:text=O%20consumo%20espec%C3%ADfico%20de%20%C3%A1gua,%202035%20L%2FL%20EtOH>>. Acesso em 28 de junho de 2024.

FILOSO, S.; CARMO, J. B.; MARDEGAN, S. F; LINS, S. R. M; GOMES, T. F; MARTINELLI, L. A. Reassessing the environmental impacts of sugarcane ethanol production in Brazil to help meet sustainability goals. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 52, p. 1847-1856, 2015.

FLORES-HERNÁNDEZ, A. A.; REYES-REYES, J.; ASTORGA-ZARAGOZA, C.M.;

OSORIO-GORDILLO, G.L.; GARCÍA-BELTRÁN, C.D. Temperature control of an alcoholic fermentation process through the Takagi–Sugeno modeling. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 140, p. 320–330, 2018.

FONSECA, R.R.; SCHMITZ, J. E.; FILETI, A. M. F.; SILVA, F. V. A fuzzy–split range control system applied to a fermentation process. **Bioresource Technology**, v. 142, p. 475–482, 2013.

GARCIA, C. **Controle de processos industriais: estratégias convencionais**. v.1. São Paulo: Blucher, 2017.

GARCIA, C. **Controle de processos industriais: estratégias modernas**. v.2. São Paulo: Blucher, 2019.

GRASSI, M. C. B; PEREIRA, G. A. G. Energy-cane and RenovaBio: Brazilian vectors to boost the development of Biofuels. **Industrial Crops and Products**, v. 129, p. 201-205, 2019.

GREEN, D. W.; PERRY, R. H. **Perry's chemical engineers' handbook**. New York: McGraw-Hill, 6th edition, 2008. ISBN: 978-0-07-142294-9.

HAYNES, W.M. **Handbook of chemistry and physics**. 95th ed. Boca Raton: CRC Press, 2015.

HENDLER, B. **Construção de Um Software de Simulação e Ajuste de Curvas Cinéticas Para o Processo de Fermentação em Batelada Alimentada**. (Mestrado em Engenharia Química). Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 2011.

IMTIAZ, U.; ASSADZADEH, A.; JAMUAR S. S.; SAHU, J.N. Bioreactor temperature profile controller using inverse neural network (INN) for production of ethanol. **Journal of Process Control**, v. 23, n. 5, p. 731–742, 2013.

IMTIAZ, U.; JAMUAR S. S.; SAHU, J.N.; GANESAN, P.B. Bioreactor profile control by a nonlinear auto regressive moving average neuro and two degree of freedom PID controllers. **Journal of Process Control**, v. 24, n. 11, p. 1761–1777, 2014.

JARZĘBSKI, A. B.; MALINOWSKI, J. J.; GOMA, G. Modeling of ethanol fermentation at high yeast concentrations. **Biotechnology and Bioengineering**, vol. 34, no. 9, p. 1225–1230, 1989.

KHAN, M. T.; KHAN, I. A. (Orgs.). **Sugarcane Biofuels: Status, Potential, and Prospects of the Sweet Crop to Fuel the World**. 1 ed. Cham: Springer Nature Switzerland, 2019.

KUMAR, M.; PRASAD, D.; GIRI, B. S.; SINGH, R. S. Temperature control of fermentation

bioreactor for ethanol production using IMC-PID controller. **Biotechnology Reports**, v. 22, p. e00319, 2019.

LALUCE, C.; LEITE, G. R.; ZAVITOSKI, B. Z.; ZAMAI, T. T.; VENTURA, R. Fermentation of sugarcane juice and molasses for ethanol production. In: O'HARA, I.M; MUNDREE, S. G. (Ed.). **Sugarcane-based Biofuels and Bioproducts**. New Jersey: John Wiley & Sons, 2016. p. 53–86.

ŁAWRYŃCZUK, M. Modelling and nonlinear predictive control of a yeast fermentation biochemical reactor using neural networks. **Chemical Engineering Journal**, v. 145, n. 2, p. 290–307, 2008.

LEBLANC, S.E.; COUGHANOWR, D.R. **Process Systems Analysis and Control**. 3 ed. Boston: McGraw-Hill Higher Education, 2009.

LEE, J. M.; POLLARD, J. F.; COULMAN, G. A. Ethanol Fermentation with Cell Recycling: Computer Simulation. **Biotechnology and Bioengineering**, vol. 25, p. 497–511, 1983.

LEE, S. S.; ROBINSON, F M; WANG, H Y. Rapid determination of yeast viability. **Biotechnology and bioengineering symposium**, vol. 11, p. 641–649, 1981.

LEVENSPIEL, O. The monod equation: A revisit and a generalization to product inhibition situations. **Biotechnology and Bioengineering**, v. 22, n. 8, p. 1671–1687, 1980.

LIAO, Y.-C.; LU, K.-M.; LI, S.-Y. Process parameters for operating 1-butanol gas stripping in a fermentor. **Journal of bioscience and bioengineering**, v. 118, n. 5, p. 558-564, 2014.

LISCI, S.; GROSSO, M.; TRONCI, S. Different control strategies for a yeast fermentation bioreactor. **IFAC-PapersOnLine**, v. 54, n. 3, p. 306–311, 2021.

LIMA, U. A.; BASSO, L. C.; AMORIM, H. V. Produção de Etanol. In: LIMA, U. A.; AQUARONE, E.; BORZANI, W.; SCHMIDELL, W. **Biotecnologia Industrial: Processos Fermentativos e Enzimáticos**. v. 3, cap. 1, p. 1-43, 2001.

LOPES, C. H.; GABRIEL, A. V. M. D; BORGES, M. T. M. R. **Produção de etanol a partir da cana-de-açúcar: tecnologia de produção de açúcar**. São Carlos: Coleção UAB- UFSCar. 2011.

LOPES, M. L. et al. Ethanol production in Brazil: a bridge between science and industry. **Brazilian Journal of Microbiology**, v. 47, p. 64–76, 2016.

LUONG, J. H.T.; YERUSHALMI, L.; VOLESKY, B. Estimating the maintenance energy and

biomass concentration of *Saccharomyces cerevisiae* by continuous calorimetry. **Enzyme and Microbial Technology**, vol. 5, no. 4, p. 291–296, 1983.

LUYBEN, W. L. **Process modeling, simulation and control for chemical engineers**. 2. ed. New York: McGraw Hill, 1990.

MAIORELLA, B.; BLANCH, H. W.; WILKE, C. R. By-product inhibition effects on ethanolic fermentation by *Saccharomyces cerevisiae*. **Biotechnology and Bioengineering**, v. 25, n. 1, p. 103–121, 1983.

MARTINS, T. B. **Estudo do desempenho de eliminadores de névoa na fermentação alcoólica extrativa**. Tese (Doutorado). Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2021.

MELEIRO, L. A. C.; MACIEL FILHO, R. A self-tuning adaptive control applied to an industrial large scale ethanol production. **Computers & Chemical Engineering**, v. 24, n. 2-7, p. 925–930, 2000.

MONBOUQUETTE, H. G. Modeling high-biomass-density cell recycle fermentors. **Biotechnology and Bioengineering**, v. 39, no. 5, p. 498–503, 1992.

MONOD, J. The growth of bacterial cultures. **Annual Reviews in Microbiology**, vol. 3, no. 10, p. 371–394, 1949.

MOREIRA, P. H. B. Álcool e Etanol: Impacto na Produtividade e Melhores Práticas de Tratamento. **Fermentec**, 16 de fev. de 2021. Disponível em: <<https://fermentec.com.br/2021/02/16/agua-de-resfriamento-em-usinas-de-alcool-e-etanol-impacto-na-produtividade-e-melhores-praticas-de-tratamento/>>. Acesso em: 02 de jul. de 2021.

MME (MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA). **RenovaBio**. Brasília, 2016. Disponível em: <<https://antigo.mme.gov.br/web/guest/secretarias/petroleo-gas-natural-e-biocombustiveis/acoes-e-programas/programas/renovabio>>. Acesso em: 28 de junho de 2024.

MOHAN, V.; PACHAURI, N.; PANJWANI, B.; KAMATH, D. V. A novel cascaded fractional fuzzy approach for control of fermentation process. **Bioresource Technology**, v. 357, p. 127377–127377, 2022.

NAGY, Z. K. Model based control of a yeast fermentation bioreactor using optimally designed artificial neural networks. **Chemical Engineering Journal**, v. 127, n. 1-3, p. 95–109, 2007.

NELLES, O. **Nonlinear System Identification: From Classical Approaches to Neural Networks, Fuzzy Models, and Gaussian Processes**. 2 ed. Springer Nature, 2020.

OGATA, K. **Engenharia de controle moderno**. 5 ed. São Paulo: Pearson Education do Brasil, 2011.

OGGUNAIKE, B. A.; RAY, W. H. **Process Dynamics, Modeling, and Control**. New York: Oxford University Press, 1994.

O'HARA, I. M. The sugarcane industry, biofuel, and bioproduct perspectives. In: O'HARA, I.M; MUNDREE, S. G. (Ed.). **Sugarcane-based Biofuels and Bioproducts**. New Jersey: John Wiley & Sons, 2016. p. 3–20.

PACHAURI, N.; RANI, A.; SINGH, V. Bioreactor temperature control using modified fractional order IMC-PID for ethanol production. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 122, p. 97–112, 2017.

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, p. 2005–2008, 2018.

PEREIRA, R. D.; RODRIGUES, K. C. S.; SONEGO, J. L. S.; CRUZ, A. J. G.; BADINO, A. C. A New Methodology to Calculate the Ethanol Fermentation Efficiency at Bench and Industrial Scales. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, vol. 57, no. 48, p. 16182–16191, 2018. (b)

PETRE, E.; SELIȘTEANU, D.; ROMAN, M. Advanced nonlinear control strategies for a fermentation bioreactor used for ethanol production. **Bioresource Technology**, v. 328, p. 124836, 2021.

PHISALAPHONG, M.; SRIRATTANA, N.; TANTHAPANICHAKOON, W. Mathematical modeling to investigate temperature effect on kinetic parameters of ethanol fermentation. **Biochemical Engineering Journal**, vol. 28, no. 1, p. 36–43, 2006.

PRCEU-USP (Pró-Reitoria de Cultura e Extensão Universitária – Universidade de São Paulo). O que foi esse lugar? **Engenho dos Erasmos**. Disponível em: <<http://www.engenho.prceu.usp.br/o-que-foi-este-lugar/>>. Acesso em: 28 de junho de 2024.

QURESHI, N. **Integrated Processes for Product Recovery, in: Biorefineries**, Elsevier B.V., 2014: p. 101–118.

RAO, S. S. **Engineering Optimization: Theory and Practice**, 4 ed, Wiley: Hoboken, 2009. p.813.

RFA (RENEWABLE FUELS ASSOCIATION). Annual Ethanol Production. **Ethanolrfa**, 2024. Disponível em: < <https://ethanolrfa.org/markets-and-statistics/annual-ethanol-production> >. Acesso em: 28 de junho de 2024.

RIVERA, E. C.; YAMAKAWA, C. K.; SAAD, M. B.W.; ATALA, D. I.P.; AMBROSIO, W. B.; BONOMI, A.; JUNIOR, J.; ROSSELL, C. E.V. Effect of temperature on sugarcane ethanol fermentation: Kinetic modeling and validation under very-high-gravity fermentation conditions. **Biochemical Engineering Journal**, vol. 119, p. 42–51, 2017.

RODRIGUES, G. S. S. C.; ROSS, J. L.S. **A trajetória da cana-de-açúcar no Brasil: perspectivas geográfica, histórica e ambiental**. Uberlândia: EDUFU, 2020.

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 and Design**, v. 132, p. 77–88, 2018.

RUIZ, L. Economia de milhões de reais. **Revista cana online**. n 25, p. 71-77, 2015.

SANTOS, F.; BORÉM, A.; CALDAS, C. **Sugarcane: Agricultural, Production, Bioenergy and Ethanol**. Elsevier Science. p.492, 2015.

SEBORG, D. E. A perspective on advanced strategies for process control. **Modeling, Identification and Control**, v. 15, n.3, p. 179-189, 1994.

SEBORG, D. E. A perspective on advanced strategies for process control (revisited). In: FRANK, P. M. (Ed). **Advances in Control – Highlights of ECC'99**. 1999. p. 103-134.

SEBORG, D. E.; EDGAR, T. F.; MELLICHAMP, D. A.; DOYLE III, F. J. **Process, Dynamics and Control**. 3 ed. Hoboken: John Wiley & Sons, 2011.

SOCOL, C. R.; PEREIRA G. A. G.; DUSSAP, C-G; VANDENBERGHE, L. P. S (Eds.). **Liquid Biofuels: Bioethanol**. 1 ed. Cham: Springer Nature Switzerland, 2022.

SHULER, M. L., KARGI, F. **Bioprocess Engineering: Basic Concepts**. 2^a ed. New Jersey: Prentice Hall PTR, 2002.p. 576.

SILVA, C. R.; ESPERANÇA, 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. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 102, p. 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**, v. 28, n. 12, p. 7552–7559, 2014.
- 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**, v. 28, n. 12, p. 7552–7559, 2016.
- SONEGO, J. L. S.; LEMOS, D. A.; CRUZ, A. J. G.; BADINO, A. C. Optimization of Fed-Batch Fermentation with in Situ Ethanol Removal by CO₂ Stripping. **Energy and Fuels**, v. 32, n. 1, p. 954–960, 2018.
- TAYLOR, F.; KURANTZ, M. J.; GOLDBERG, N.; CRAIG, J. C. Effects of ethanol concentration and stripping temperature on continuous fermentation rate. **Applied Microbiology and Biotechnology**, vol. 48, no. 3, p. 311–316, 1997.
- 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. **Bioresource Technology**, v. 101, n. 12, p. 4403–4408, 2010.
- THATIPAMALA, R.; ROHANI, S.; HILL, G. A. Effects of high product and substrate inhibitions on the kinetics and biomass and product yields during ethanol batch fermentation. **Biotechnology and Bioengineering**, v. 40, n. 2, p. 289–297, 1992.
- TORIJA, M. J.; ROZÈS, N.; POBLET, M.; GUILLAMÓN, J. M.; MAS, A. Effects of fermentation temperature on the strain population of *Saccharomyces cerevisiae*. **International Journal of Food Microbiology**, vol. 80, no. 1, p. 47–53, 2003.
- UNICA (UNIÃO DA INDÚSTRIA DE CANA-DE-AÇÚCAR). Renovabio, **Unicadata**, 2024. Disponível em: < <https://unicadata.com.br/listagem.php?idMn=110>>. Acesso em: 28 de junho de 2024.
- 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, 2012. p. 451-485.
- VELOSO, I. I. K.; RODRIGUES, K. C. S.; SONEGO, J. L. S.; CRUZ, A. J. G.; BADINO, A. C. Fed-batch ethanol fermentation at low temperature as a way to obtain highly concentrated alcoholic wines: Modeling and optimization. **Biochemical Engineering Journal**, vol. 141, p. 60–70, 2019.
- VELOSO, I. I. K.; RODRIGUES, K. C. S.; BATISTA, G.; CRUZ, A. J. G.; BADINO, A. C. Mathematical Modeling of Fed-Batch Ethanol Fermentation Under Very High Gravity and

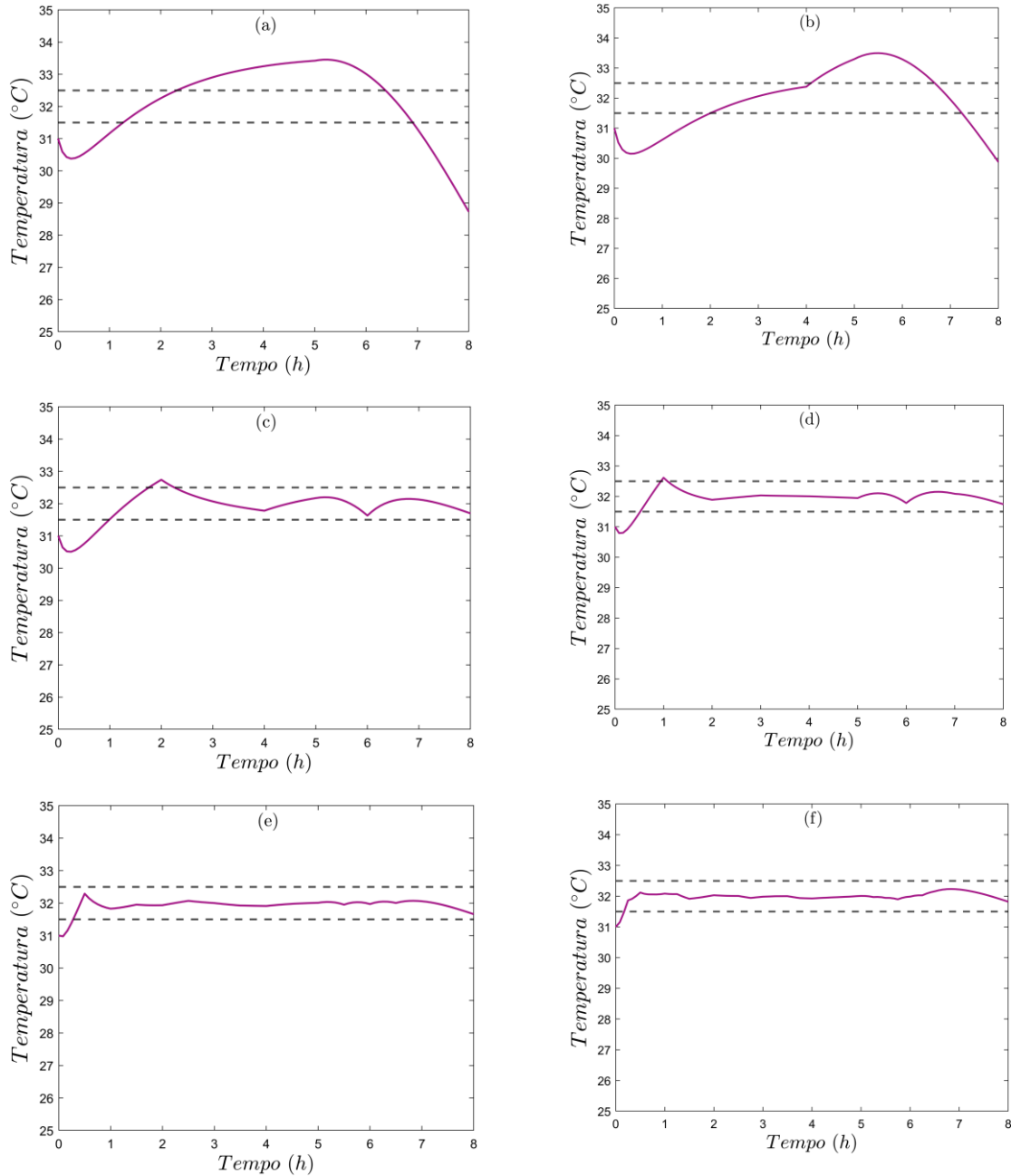
High Cell Density at Different Temperatures. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, vol. 194, p. 2632–2649, 2022.

VELOSO, I. I. K.; CAMPOS, B. G.; ESPERANÇA, M. N.; CRUZ, A. J. G.; BADINO, A. C. Thermal Analysis of Conventional and Extractive Fed-Batch Ethanol Fermentation at Different Temperatures. **BioEnergy Research**, vol. 16, p. 2093–2104, 2023.

WHEALS, A. E.; BASSO, L. C.; ALVES, D. M. G.; AMORIM, H. V. Fuel ethanol after 25 years. **Focus**, vol. 17, no. December, p. 482–487, 1999.

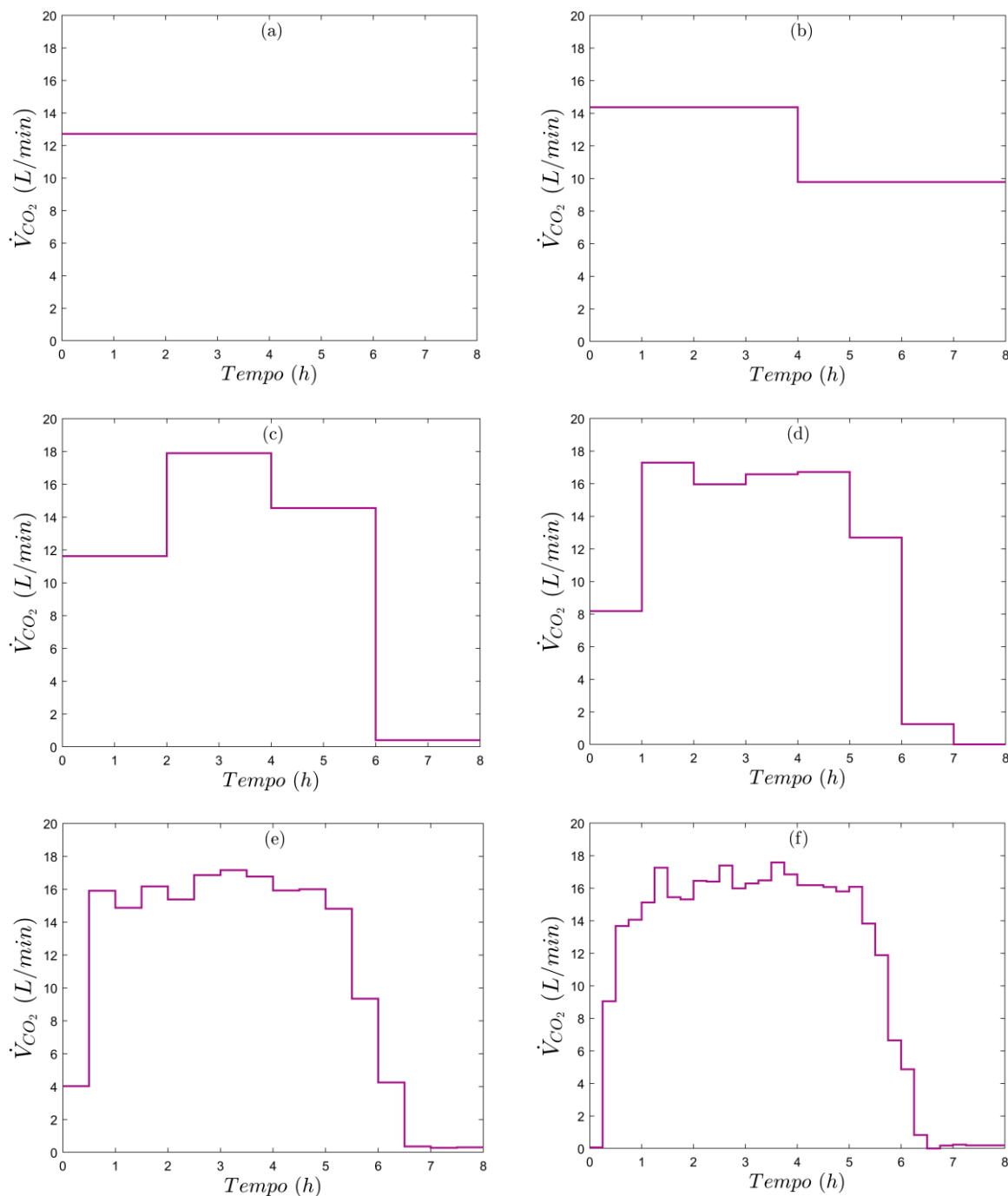
ANEXO 1

Figura A.1 - Perfis de temperatura obtidos nos estudos de otimização realizados. (a) uma \dot{V}_{CO_2} ótima em um período de 8 horas ($p = 1$), (b) duas \dot{V}_{CO_2} ótimas em um período de 4 horas ($p = 2$) (c) quatro \dot{V}_{CO_2} ótimas em um período de 2 horas ($p = 4$), (d) oito \dot{V}_{CO_2} em um período de 1 hora ($p = 8$), (e) dezesseis \dot{V}_{CO_2} ótimas em um período de 0,5 hora ($p = 16$) e (f) trinta e duas \dot{V}_{CO_2} ótimas em um período de tempo de 0,25 hora ($p = 32$) para $T_{\text{set-point}} = 32\text{ }^{\circ}\text{C}$.



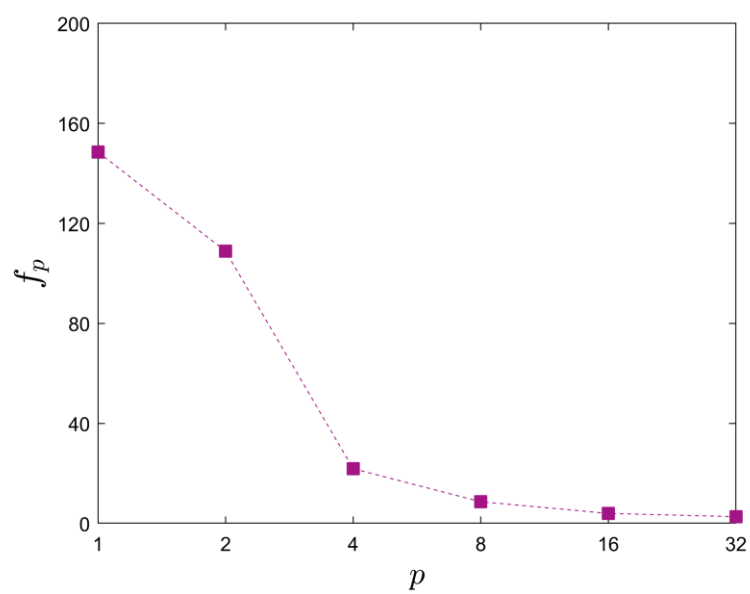
Fonte: Arquivo pessoal da autora.

Figura A.2 - Valores de vazões ótimas de CO₂ (\dot{V}_{CO_2}) usados em cada estudo de otimização usando diferentes subintervalos de tempo (p) a 32 °C: (a) $p = 1$, (b) $p = 2$, (c) $p = 4$, (d) $p = 8$, (e) $p = 16$ e (f) $p = 32$.



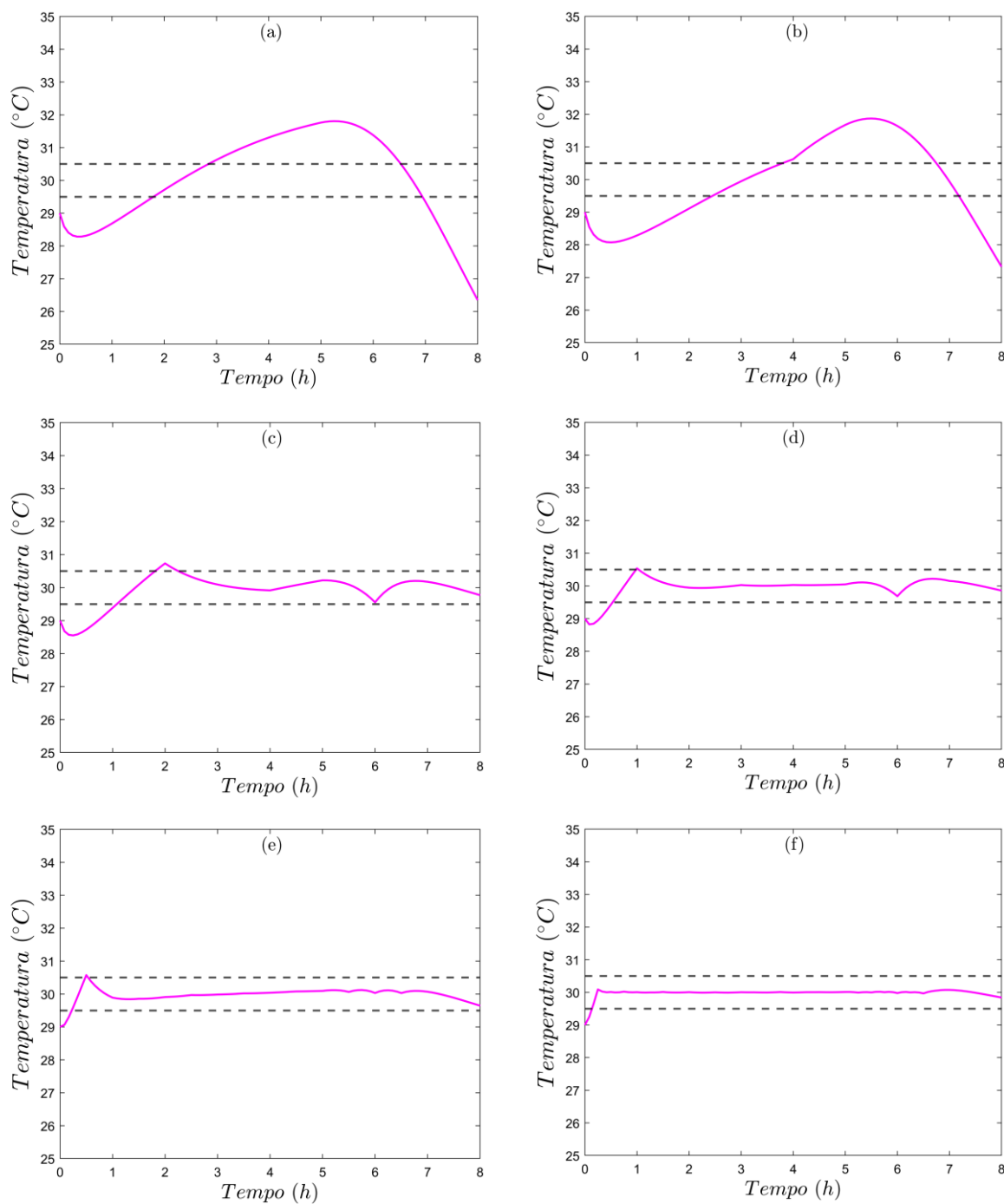
Fonte: Arquivo pessoal da autora.

Figura A.3 - Desempenho da função objetivo (f_p) de acordo com o aumento dos subintervalos de tempo (p) correspondentes a $\dot{V}_{CO_2}(p)$ para a temperatura de 32 °C.



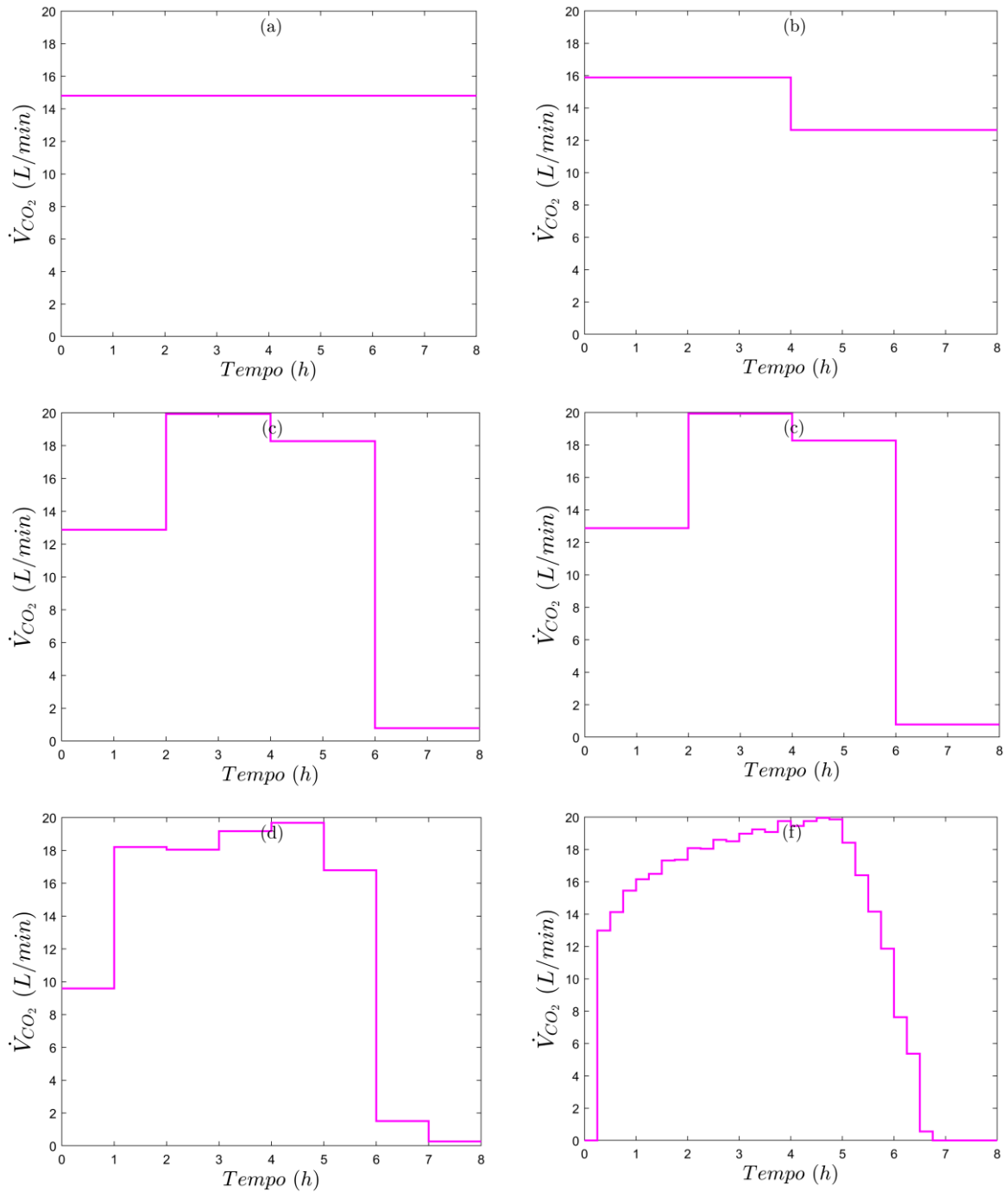
Fonte: Arquivo pessoal da autora.

Figura A.4 - Perfis de temperatura obtidos nos estudos de otimização realizados. (a) uma \dot{V}_{CO_2} ótima em um período de 8 horas ($p = 1$), (b) duas \dot{V}_{CO_2} ótimas em um período de 4 horas ($p = 2$) (c) quatro \dot{V}_{CO_2} ótimas em um período de 2 horas ($p = 4$), (d) oito \dot{V}_{CO_2} em um período de 1 hora ($p = 8$), (e) dezesseis \dot{V}_{CO_2} ótimas em um período de 0,5 hora ($p = 16$) e (f) trinta e duas \dot{V}_{CO_2} ótimas em um período de tempo de 0,25 hora ($p = 32$) para $T_{\text{set-point}} = 30\text{ }^{\circ}\text{C}$.



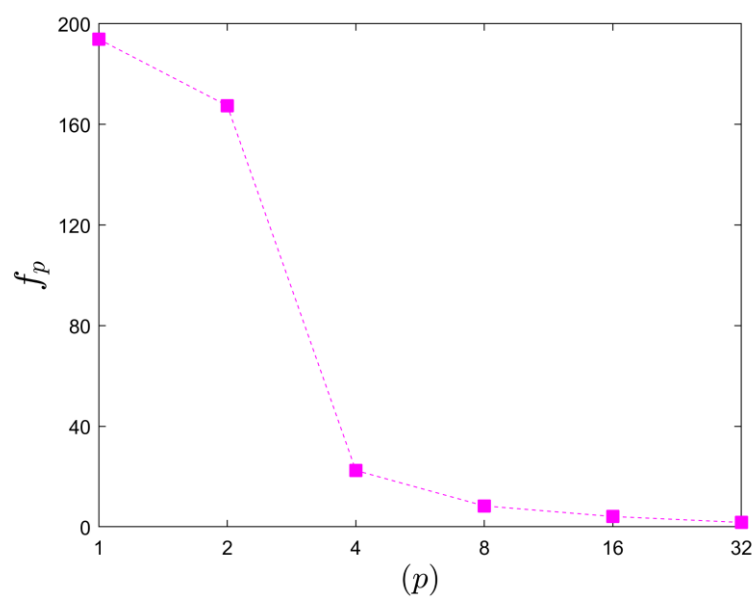
Fonte: Arquivo pessoal da autora.

Figura A.5 - Valores de vazões ótimas de CO₂ (\dot{V}_{CO_2}) usados em cada estudo de otimização usando diferentes subintervalos de tempo (p) a 30 °C: (a) $p = 1$, (b) $p = 2$, (c) $p = 4$, (d) $p = 8$, (e) $p = 16$ e (f) $p = 32$.



Fonte: Arquivo pessoal da autora.

Figura A.6 - Desempenho da função objetivo (f_p) de acordo com o aumento dos subintervalos de tempo (p) correspondentes a $\dot{V}_{CO_2}(p)$ para a temperatura de 30 °C.



Fonte: Arquivo pessoal da autora.