

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

BRENDA CAMPOS GOMES

**ANÁLISE TÉRMICA DA FERMENTAÇÃO ALCOÓLICA CONVENCIONAL E
EXTRATIVA COM ARRASTE POR DIÓXIDO DE CARBONO**

SÃO CARLOS - SP

2020

Brenda Campos Gomes

Análise térmica da fermentação alcoólica convencional e extrativa com arraste por dióxido de carbono

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de São Carlos, para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Antonio José Gonçalves da Cruz

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

São Carlos - SP

2020

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA DEFESA DE DISSERTAÇÃO DE BRENDA CAMPOS GOMES APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS, EM 18 DE FEVEREIRO DE 2020.

BANCA EXAMINADORA:



Antonio José Gonçalves da Cruz
Orientador, UFSCar



Alberto Colli Badino Júnior
Coorientador, UFSCar



Marcelo Perencin de Arruda Ribeiro
UFSCar



Edson Romano Nucci
UFSJ

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho à minha família por sonhar junto comigo.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, pelo dom da vida, por ser meu auxílio e guia em todas as decisões.

À Virgem Maria, pela intercessão e zelo em minha vida.

Aos meus pais, Sandra e João, por todo amor, dedicação e suporte.

Aos meus avós, Gerci e Geraldo, pelo incentivo, pelos conselhos e valores.

Ao meu irmão, Bruno, pelo companheirismo e estímulo.

Ao meu namorado, Leandro, pelo amor, compreensão e por me apoiar sempre.

As minhas amigas, Mônica e Thaís por se fazerem presente em todos os momentos apesar da distância.

Aos meus orientadores, Antonio e Alberto, por todo conhecimento, incentivo, paciência e confiança ao longo de todo esse projeto. Aos professores, Marcelo, Rosineide e Edson por toda colaboração e ideias para aprimorar essa dissertação.

Aos futuros doutores, Alisson, Cássia e Isa por terem sido uma inspiração à vida acadêmica ainda na Universidade Federal de São João del Rei.

Aos ingressantes do mestrado de 2018, Ana Bárbara, Guilherme, Karla, Laira, Leonardo, Luiz Daniel, Marina, Rafael, Raíssa, Tássia e Vittor por estarmos juntos nas alegrias e nas adversidades.

Aos colegas do laboratório Kyatera: Andrew, Ediane, Fabrício, Gustavo, Guilhermina e Simone e aos do laboratório da Fermentação: Ivan, Kaio, Marina, Mateus, Mayara, Rauber e Taíse pela companhia e ajuda prestada nas etapas desse projeto.

Às agências de fomento Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), (Processo nº 130137/2019-7) e Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – código financeiro 001 pelo apoio financeiro.

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

Por fim, agradeço a todos os meus familiares, amigos e todos aqueles que de alguma forma contribuíram para a conclusão desse trabalho seja através de apoio financeiro, torcida ou orações, vocês fazem parte desta conquista.

EPÍGRAFE

“Feliz aquele que transfere o que sabe e aprende o que ensina.”

(Cora Coralina)

RESUMO

A fermentação extrativa com arraste de etanol por dióxido de carbono (CO₂) apresenta diversas vantagens com relação à fermentação convencional como: a redução do efeito da inibição do etanol, a possibilidade de utilizar mostos mais concentrados e o menor consumo de água de resfriamento para a manutenção da temperatura de operação da dorna. Neste trabalho, foram avaliados diferentes cenários da etapa de fermentação convencional e extrativa com arraste de etanol por CO₂ operada em batelada alimentada a partir de dados experimentais em escala de bancada com vistas a propor melhorias no processo industrial de produção de etanol de primeira geração. Os modelos matemáticos da fermentação convencional e da fermentação extrativa foram desenvolvidos a partir dos balanços de massa e energia. Foram definidos e simulados 15 estudos de caso no *software* Matlab[®] para um reator com volume de 10 L com base em dois critérios: (1) a conversão de pelo menos 98% do substrato e (2) o consumo mínimo de água de resfriamento. No total foram realizadas 227 simulações para atender o critério 1 e 52 simulações para atender ao critério 2. Comparando a fermentação extrativa com a convencional para a concentração total de substrato alimentado à dorna de 180 g.L⁻¹, o consumo da água de resfriamento foi reduzido em até 75,6% para a vazão de CO₂ de 0,4 vvm. A vazão de alimentação de CO₂ requerida foi sempre menor que a utilizada na literatura para as concentrações totais de substrato alimentado à dorna inferiores a 280 g.L⁻¹ para o tempo de alimentação de 5h (menor que 2,5 vvm). Os modelos matemáticos desenvolvidos para as fermentações convencional e extrativa com arraste de etanol por CO₂ foram validados de maneira satisfatória a partir dos experimentos sem banho termostaticado para um reator com volume de 2L. Para o experimento de fermentação convencional ocorreu o aumento da temperatura. No experimento da fermentação extrativa verificou-se o efeito na diminuição da temperatura causado pelo arraste de etanol por CO₂. Os resultados indicaram que a fermentação extrativa apresenta elevado potencial técnico para aplicação industrial, pois além de contribuir com a redução do volume de vinhaça e do consumo de vapor pela obtenção de um vinho mais concentrado, pode também reduzir o consumo de água de resfriamento nas dornas e manter a temperatura de operação do reator. Porém, são necessários estudos para verificar a viabilidade econômica dos cenários simulados.

Palavras-chaves: Modelagem e simulação; Consumo de água de resfriamento; Batelada alimentada.

ABSTRACT

Extractive fed-batch ethanol fermentation using carbon dioxide (CO₂) as stripping gas has several advantages compared to the conventional fermentation, such as: reducing the effect of ethanol inhibition, allowing to use more concentrated musts, and reducing the consumption of cooling water to maintain the reactor operating temperature. In this work, different scenarios of the conventional and extractive ethanol fermentation with CO₂ stripping operated in fed-batch mode were evaluated to propose improvements in the first-generation ethanol industrial production process. The mathematical models of conventional and extractive fermentation were developed based on mass and energy balances. Experimental data from bench-scale assays were used to adjust the mathematical models. Fifteen case studies were defined and simulated in the Matlab[®] software for 10L volume reactor based on two criteria: (1) conversion of at least 98% of substrate, and (2) minimum cooling water consumption. It was performed 227 simulation to meet the first criterion and 52 simulations to meet the second one. Comparing extractive fermentation with conventional fermentation for the total substrate concentration fed in the reactor (180 g.L⁻¹) the cooling water consumption was reduced up to 75.6% for the CO₂ flow rate of 0.4 vvm. The required CO₂ flow rate was lower than that used in the literature for substrate concentrations fed into the reactor below 280 g.L⁻¹ for the 5h feed time. The mathematical models of conventional and extractive fermentation using carbon dioxide (CO₂) as stripping gas were satisfactorily validated from experiments without a thermostatic bath in 2 L volume reactor. For the conventional fermentation experiment, there was an increase in temperature of the fermentation medium. In the extractive fermentation experiment, it was observed a decreasing on temperature of the fermentation medium due to ethanol removing by CO₂. The results indicate that extractive fermentation has a high technical potential for industrial application, since it can contribute to the reduction of vinasse volume and steam consumption by obtaining a more concentrated wine, besides reducing the cooling water consumption and maintaining the operation temperature in the reactor. However, further studies are necessary to verify the economic feasibility of the simulated scenarios.

Keywords: Modeling and simulation; Cooling water consumption; Fed-batch.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Produção mundial de etanol no período de 2008 a 2018.....	24
Figura 2 – Diagrama de blocos do processo de produção de etanol em uma destilaria autônoma de etanol 1G.	27
Figura 3 – Ilustração esquemática do processo Melle-Boinot simplificado aplicado para uma dorna de fermentação operada de forma semicontínua.	32
Figura 4 - Esquema de um reator operado em batelada alimentada convencional para descrição dos balanços de massa.....	52
Figura 5 - Esquema de um reator operado em batelada alimentada convencional para descrição do balanço de energia.	53
Figura 6 - Esquema de um reator operado em batelada alimentada com arraste gasoso (CO ₂) para descrição dos balanços de massa.....	54
Figura 7 - Esquema de um reator operado em batelada alimentada com arraste gasoso (CO ₂) para descrição do balanço de energia.	55
Figura 8 – Constantes de velocidades de remoção de etanol e água (k_e) e (k_a), respectivamente, para (ϕ_{CO_2}) no intervalo de 0,1 a 3,0 vvm.	60
Figura 9 – Esquema do aparato experimental do ensaio da fermentação extrativa com arraste de etanol por CO ₂ operado em batelada alimentada. 1) biorreator isolado com camadas de isopor, 2) chapa de aquecimento, 3) tanque de alimentação, 4) bomba peristáltica, 5) serpentina, 6) banho termostatizado, 7) termômetro, 8) cilindro de CO ₂ , 9) medidor de vazão mássica.	64
Figura 10.a -Produtividade em etanol (g.L ⁻¹ .h ⁻¹) das fermentações convencional e extrativa para o intervalo da concentração total de substrato alimentado de 180 a 220 g.L ⁻¹ para o critério 1 para tempo de alimentação de 5h.	67
Figura 10.b -Produtividade em etanol (g.L ⁻¹ .h ⁻¹) das fermentações convencional e extrativa para o intervalo da concentração total de substrato alimentado de 180 a 220 g.L ⁻¹ para o critério 2 para tempo de alimentação de 5h.....	67
Figura 11.a – Teor alcoólico total das fermentações convencional e extrativa para o intervalo da concentração total de substrato alimentado de 180 a 220 g.L ⁻¹ para o critério 1 para tempo de alimentação de 5h.....	68
Figura 11.b – Teor alcoólico total das fermentações convencional e extrativa para o intervalo da concentração total de substrato alimentado de 180 a 220 g.L ⁻¹ para o critério 2 para tempo de alimentação de 5h.....	68
Figura 12 - Produtividade em etanol (g.L ⁻¹ .h ⁻¹) nas fermentações extrativas (critérios 1 e 2) para diferentes concentrações totais de substrato alimentado no intervalo de 180 a 300 g.L ⁻¹ para o tempo de alimentação de 5h.	70
Figura 13 - Teor alcoólico total nas fermentações extrativas (critérios 1 e 2) para diferentes concentrações totais de substrato alimentado no intervalo de 180 a 300 g.L ⁻¹ para o tempo de alimentação de 5h.....	69
Figura 14 - Concentração do substrato ao longo da fermentação (g.L ⁻¹) para uma concentração total de substrato alimentado de 300 g.L ⁻¹ na vazão de CO ₂ requerida que atinge o critério 1 (2,7, 2,5 e 2,4 vvm) em diferentes tempos de alimentação (5,8 e 10h), respectivamente.....	69
Figura 15 - Perfil de consumo de substrato para atingir o critério 1 (g.L ⁻¹) no intervalo de 0,2 a 2,4 vvm na concentração total de substrato alimentado e tempo de alimentação do mosto de 300 g.L ⁻¹ e 10 h, respectivamente.....	70
Figura 16 - Vazão mínima de alimentação de CO ₂ requerida (vvm) com o tempo de alimentação de 5h no intervalo de concentração total de substrato alimentado de 180 a 300 g.L ⁻¹ ..	71

Figura 17 - Vazão mínima de alimentação de CO ₂ requerida (vvm) com diferentes tempos de alimentação no intervalo de concentração total de substrato alimentado de 240 a 300 g.L ⁻¹	71
Figura 18 - Vazão de alimentação de CO ₂ (vvm) para atingir o critério 1 com o tempo de alimentação de 5h para o intervalo de concentração total de substrato alimentado de 180 a 300 g.L ⁻¹	72
Figura 19 - Vazão de alimentação de CO ₂ (vvm) para atingir o critério 1 com diferentes tempos de alimentação no intervalo de concentração total de substrato alimentado de 240 a 300 g.L ⁻¹	72
Figura 20.a - Contribuição de cada um dos termos dos balanços de energia Q _{met} , E _m , Q _p , Q _{vap} , Q _{CO₂} , Q _a (kJ) referentes aos 15 estudos de caso que atendem o critério 1.	73
Figura 20.b - Contribuição de cada um dos termos dos balanços de energia Q _{met} , E _m , Q _p , Q _{vap} , Q _{CO₂} , Q _a (kJ) referentes aos 15 estudos de caso que atendem o critério 2.	73
Figura 21 - Consumo da água de resfriamento (L) em fermentações convencional e extrativa para concentração total de substrato alimentado de 180 g.L ⁻¹ no intervalo de vazão de CO ₂ 0,1 a 0,4 vvm.	75
Figura 22 - Consumo da água de resfriamento (L) para diferentes tempos de alimentação de mosto com concentrações totais de substrato alimentado superior a 240 g.L ⁻¹	76
Figura 23 - Valores simulados (linhas contínuas) e experimentais (pontos) para a fermentação convencional operada em batelada alimentada.	77
Figura 24 - Valores simulados (linhas contínuas) e experimentais (pontos) para a fermentação extrativa com arraste de etanol por CO ₂ operada em batelada alimentada.	78
Figura 25 - Perfis de temperatura durante as fermentações convencional e extrativa com arraste de etanol por CO ₂ operada em batelada alimentada.	79

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Comparação entre a cana-de-açúcar e o milho.	26
Tabela 2 - Relação entre o teor alcoólico do vinho, o consumo de vapor e a geração de vinhaça.....	30
Tabela 3 – Modelos cinéticos com e sem inibição.....	33
Tabela 4 – Parâmetros cinéticos e estequiométricos utilizados nas simulações.	58
Tabela 5 - Parâmetros do reator utilizados nas simulações.	58
Tabela 6 - Condições iniciais adotadas nas simulações.	59
Tabela 7 – Parâmetros utilizados nas simulações e suas respectivas referências.	59
Tabela 8 - Variáveis de entrada avaliadas nas simulações.....	61
Tabela 9 - Estudos de caso das fermentações convencional e extrativa.	62
Tabela 10 - Principais resultados dos estudos de caso das fermentações convencional e extrativa considerando o critério 1 (conversão de pelo menos 98% de substrato).....	66
Tabela 11 – Principais resultados dos estudos de caso das fermentações convencional e extrativa considerando o critério 2 (consumo mínimo da água de resfriamento).....	66
Tabela 12 - Parâmetros cinéticos e estequiométricos utilizados para validação.	77

LISTA DE SÍMBOLOS

A : área de troca térmica do reator (m^2);

C_a : concentração de água no caldo ($g.L^{-1}$);

C_{ec} : concentração de etanol calculada (etanol arrastado e etanol no caldo) ($g.L^{-1}$);

C_{e_0} : concentração inicial de etanol no reator ($g.L^{-1}$);

C_e : concentração de etanol no caldo ($g.L^{-1}$);

$C_{e_{max}}$: concentração máxima de etanol que interrompe o crescimento celular ($g.L^{-1}$);

c_p : capacidade calorífica ($kJ.(g.K)^{-1}$);

c_{p_a} : capacidade calorífica da água de resfriamento ($kJ.(g.K)^{-1}$);

$c_{p_{CO_2}}$: capacidade calorífica do dióxido de carbono ($kJ.(mol.K)^{-1}$);

C_p^* é o valor de concentração de produto em que o crescimento cessa ($g.L^{-1}$);

C_s : concentração de substrato no caldo ($g.L^{-1}$);

C_{s_a} : concentração total de substrato alimentado ($g.L^{-1}$);

C_{s_m} : concentração de substrato no mosto ($g.L^{-1}$);

C_{s_0} : concentração inicial de substrato no reator ($g.L^{-1}$);

C_x : concentração de células no caldo ($g.L^{-1}$);

C_{x_0} : concentração inicial de células no reator ($g.L^{-1}$);

C_x^* é o valor de concentração de células em que o crescimento cessa ($g.L^{-1}$);

\hat{E}_e : energia específica total de uma corrente de entrada ($kJ.g^{-1}$);

\hat{E}_s : energia específica total de uma corrente de saída ($kJ.g^{-1}$);

\dot{E}_m : energia referente ao mosto que é alimentado no reator ($kJ.g^{-1}$);

E_m : energia referente ao mosto que é alimentado durante a fermentação (kJ);

F_a : vazão volumétrica da água de resfriamento ($L.h^{-1}$);

F_{CO_2} : vazão volumétrica do dióxido de carbono ($L.h^{-1}$);

F_m : vazão volumétrica de alimentação do mosto (L. h⁻¹);

$^{\circ}GL$: teor alcoólico total;

H: entalpia (kJ);

\widehat{H} : entalpia específica (kJ.g⁻¹);

\widehat{H}_{ar} : entalpia específica da água na temperatura do reator (kJ.g⁻¹);

$\widehat{H}_{CO_2,e}$: entalpia específica de dióxido de carbono que entra no reator (kJ.g⁻¹);

$\widehat{H}_{CO_2,s}$: entalpia específica de dióxido de carbono que sai do reator (kJ.g⁻¹);

h_e : entalpia de formação do etanol (kJ.g⁻¹);

\widehat{H}_m : entalpia específica de mosto que entra no reator (kJ.g⁻¹);

\widehat{H}_r : entalpia específica do caldo dentro do reator (kJ.g⁻¹);

\widehat{H}_{sr} : entalpia específica do substrato na temperatura do reator (kJ.g⁻¹);

h_s : entalpia de formação do substrato (glicose) (kJ.g⁻¹);

h_x : entalpia de formação das células (kJ.g⁻¹);

K : energia cinética (kJ);

k_a : constante de velocidade de remoção de água (h⁻¹);

k_e : constante de velocidade de remoção de etanol (h⁻¹);

K_{IP} : constante de inibição pelo produto (g.L⁻¹);

K_{IS} : constante de inibição pelo substrato (g.L⁻¹);

K_S : constante de saturação (g.L⁻¹);

K_{SX} : constante cinética do modelo de (CONTOIS,1959);

m : massa do caldo (g);

m_{ar} : massa de água no reator (g);

m_{CO_2} : vazão mássica de dióxido de carbono que entra no reator (g. h⁻¹);

m_e : massa de etanol (g);

\dot{m}_e : vazão mássica de uma corrente de entrada (g.h^{-1});

MM_a : massa molar da água (g. mol^{-1});

MM_{CO_2} : massa molar do dióxido de carbono (g.mol^{-1});

MM_e : massa molar do etanol (g.mol^{-1});

\dot{m}_m : vazão mássica de mosto que entra no reator (g.h^{-1});

\dot{m}_r : vazão mássica de caldo dentro do reator (g.h^{-1});

\dot{m}_s : fluxo mássico de uma corrente de saída (g.h^{-1});

m_{sr} : massa de substrato no reator (g);

m_s : massa de substrato (g);

m_x : massa de células (g);

n : constante adimensional relacionada a toxicidade do etanol;

P : pressão (Pa);

P_e : produtividade de etanol ($\text{g.L}^{-1}.\text{h}^{-1}$);

\dot{Q}_a : taxa do calor removido pela água de resfriamento (kJ.h^{-1});

Q_a : calor removido pela água de resfriamento na fermentação durante a fermentação (kJ);

\dot{Q}_{CO_2} : taxa de calor removido pelo dióxido de carbono (kJ.h^{-1});

Q_{CO_2} : calor removido pelo dióxido de carbono durante a fermentação (kJ);

\dot{Q}_{met} : taxa do calor metabólico liberado no reator (kJ.h^{-1});

Q_{met} : calor metabólico total gerado na dorna durante a fermentação (kJ);

\dot{Q}_p : taxa do calor perdido pela parede (kJ.h^{-1});

Q_p : calor perdido pela parede durante a fermentação;

\dot{Q}_{vap} : taxa de vaporização de etanol e água (kJ.h^{-1});

Q_{vap} : calor removido pelo arraste de etanol e água na fermentação (kJ)

\dot{Q} : taxa de calor total (kJ.h^{-1});

- R_a : velocidade de remoção da água ($\text{g.L}^{-1}.\text{h}^{-1}$);
- R_e : velocidade de remoção de etanol ($\text{g.L}^{-1}.\text{h}^{-1}$);
- r_e : velocidade de formação de etanol ($\text{g.L}^{-1}.\text{h}^{-1}$);
- r_i : velocidade de formação de i ($\text{g.L}^{-1}.\text{h}^{-1}$);
- r_s : velocidade de consumo de substrato ($\text{g.L}^{-1}.\text{h}^{-1}$);
- r_x : velocidade de crescimento celular ($\text{g.L}^{-1}.\text{h}^{-1}$);
- T : temperatura de operação da dorna ($^{\circ}\text{C}$);
- $T_{a,e}$: temperatura de entrada da água de resfriamento ($^{\circ}\text{C}$);
- t_{alim} : tempo de alimentação do mosto (h);
- T_{amb} : temperatura ambiente ($^{\circ}\text{C}$);
- $T_{a,s}$: temperatura de saída da água de resfriamento ($^{\circ}\text{C}$);
- t_{CO_2} : início do arraste gasoso por dióxido de carbono na fermentação extrativa (h);
- $T_{CO_2,e}$: temperatura de entrada do dióxido de carbono ($^{\circ}\text{C}$);
- $T_{CO_2,s}$: temperatura de saída do dióxido de carbono ($^{\circ}\text{C}$);
- t_{ferm} : tempo total da fermentação (h);
- T_m : temperatura de entrada do mosto ($^{\circ}\text{C}$);
- T_{ref} : temperatura de referência ($^{\circ}\text{C}$);
- U : energia interna (kJ);
- \hat{U} : energia interna específica (kJ.g^{-1});
- u : constante cinética do modelo de (MOSER, 1958);
- U_r : coeficiente global de troca térmica do reator ($\text{kJ}.\text{(h.}^{\circ}\text{C.m}^2)^{-1}$);
- V : volume de caldo de fermentação (L);
- v : uma constante do modelo de (WU et al., 1988);
- V_a : volume da água de resfriamento durante a fermentação (L);

\hat{V}_e : volume específico de entrada ($L.g^{-1}$);

V_0 : volume inicial do reator (L);

\hat{V}_s : volume específico de saída ($L.g^{-1}$);

V_t : volume teórico da fermentação extrativa desconsiderando o arraste, ou seja, 10 (L);

\dot{W} : taxa de trabalho total ($kJ.h^{-1}$);

\dot{W}_b : taxa do trabalho de fronteira ($kJ.h^{-1}$);

\dot{W}_f : taxa do trabalho de fluxo pelas correntes ($kJ.h^{-1}$);

\dot{W}_s : taxa do trabalho de eixo ($kJ.h^{-1}$);

x_e : fração molar de etanol;

$Y_{e/s}$: coeficiente de rendimento de substrato a etanol;

Y_H : calor metabólico produzido pelo crescimento celular a partir do consumo de glicose ($g_x.kJ^{-1}$);

$Y_{x/s}$: coeficiente de rendimento de substrato a células;

ΔH_{R_i} : entalpia de formação de i (kJ);

$\Delta \hat{H}_{mis}$: entalpia da mistura ($kJ.mol^{-1}$);

$\Delta \hat{H}_{vap,a}$: entalpia de vaporização da água ($kJ.mol^{-1}$);

$\Delta \hat{H}_{vap,e}$: entalpia de vaporização do etanol ($kJ.mol^{-1}$);

ρ : massa específica de caldo na fermentação ($g.L^{-1}$);

ρ_a : massa específica da água de resfriamento ($g.L^{-1}$);

ρ_{CO_2} : massa específica do dióxido de carbono ($g.L^{-1}$);

ρ_e : massa específica do etanol ($g.L^{-1}$);

ρ_m : massa específica do mosto ($g.L^{-1}$);

μ : velocidade específica de crescimento (h^{-1});

μ_{max} : velocidade máxima específica de crescimento celular (h^{-1});

Φ : energia potencial (kJ);

ϕ_{CO_2} : vazão do dióxido de carbono (vvm);

ϕ_{min} : vazão mínima de gás de arraste requerida (vvm);

SUMÁRIO

RESUMO	7
ABSTRACT	8
LISTA DE FIGURAS	9
LISTA DE TABELAS.....	11
LISTA DE SÍMBOLOS.....	12
1. INTRODUÇÃO.....	20
2. OBJETIVOS	22
2.1. Objetivo Geral	22
2.2. Objetivos específicos	23
3. REVISÃO DE LITERATURA.....	23
3.1. Produção mundial de etanol.....	23
3.2. Etanol no Brasil	24
3.3. Principais matérias-primas para produção de etanol de primeira geração.....	25
3.4. Processo Industrial	26
3.5. Utilização da água na produção de etanol.....	28
3.6. Vinhaça	30
3.7. Modos de operação dos processos fermentativos.....	31
3.7.1. <i>Processos contínuos</i>	31
3.7.2. <i>Processos descontínuos</i>	31
3.7.3. <i>Processos semicontínuos</i>	31
3.8. Modelagem da fermentação alcoólica	33
3.9. Fatores que influenciam a fermentação alcoólica	34
3.9.1. <i>Concentração de açúcares</i>	35
3.9.2. <i>Concentração de células</i>	35
3.9.3. <i>Temperatura</i>	35
3.9.4. <i>pH</i>	35
3.9.5. <i>Nutrientes</i>	36
3.9.6. <i>Antibióticos/antissépticos</i>	36
3.9.7. <i>Concentração de etanol</i>	36
3.10. Estudos realizados para incorporar melhorias na produção de etanol.....	36
4. MODELAGEM MATEMÁTICA DO PROCESSO DE FERMENTAÇÃO ALCOÓLICA.....	38
4.1. Batelada alimentada convencional	38
4.2. Batelada alimentada extrativa.....	47

5. METODOLOGIA	52
5.1. Balanços de massa e energia em biorreator operado em batelada alimentada convencional	52
5.2. Balanços de massa e energia em biorreator operado em batelada alimentada extrativa com arraste de etanol por CO ₂	54
5.3. Cenários simulados	56
5.4. Validação dos modelos matemáticos: metodologia experimental.....	63
6. RESULTADOS E DISCUSSÃO	64
6.1. Modelagem e simulação das fermentações convencional e extrativa com arraste de etanol por CO ₂ a partir dos balanços de massa e energia	64
6.2. Validação dos modelos matemáticos: efeito do arraste de etanol por CO ₂ na temperatura de operação do reator	76
7. CONCLUSÕES	80
8. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	81
9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	81

1. INTRODUÇÃO

A sustentabilidade dos biocombustíveis pode ser avaliada a partir dos impactos da sua produção na biodiversidade, no solo, na água, na atmosfera e pela emissão de gases de efeito estufa (GEE) (FILOSO et al., 2015). No Brasil, tem-se como meta para o ano de 2030 a redução de até 43% dos GEE, conforme acordado na Conferência das Nações Unidas sobre as Mudanças Climáticas de 2015 (COP21) (MME, 2016). Outro critério a ser considerado é a demanda por água. Estima-se um aumento em 24% da vazão média anual de captação de água ($\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$) no ano de 2030 comparado ao ano de 2017 (ANA, 2019). Nesse sentido, do ponto de vista de critérios ambientais é importante avaliar os impactos na quantidade e na qualidade da água. O primeiro critério está relacionado à quantidade de água utilizada nos setores agrícola e industrial, enquanto o segundo critério depende do uso de fertilizantes e pesticidas durante o cultivo na fase agrícola (FILOSO et al., 2015).

No processo de produção de etanol, o consumo de água depende do tipo de sistema adotado nas destilarias. As usinas que operam em circuito aberto utilizam aproximadamente 21 m^3 de água por tonelada de cana durante a produção de etanol (JANNUZZI, 2010). Esse valor expressa o volume que não retornou ao curso d'água e não necessariamente o consumo de água e a captação (ANA, 2009). Com relação ao uso da água por setores, 87% concentra-se nas etapas de lavagem da cana, concentração do mosto, resfriamento na fermentação e resfriamento do etanol nos condensadores (WALTER et al., 2014). Ainda segundo Jannuzzi (2010), em 2005 a média de consumo de água nas usinas do estado de São Paulo era de $1,83 \text{ m}^3$ por tonelada de cana. Com o uso de técnicas de otimização, a reutilização e o reciclo da água foi possível reduzir a água de captação destinada ao processamento de cana para cerca de 1 m^3 por tonelada de cana, conforme estabelecido pelo estado de São Paulo (CHAVEZ-RODRIGUEZ, 2013).

O etanol pode ser obtido na forma hidratada para ser utilizado diretamente em motores de combustão ou na forma anidra para ser incorporado à gasolina na proporção de 27% (ANP, 2019). Na safra 2018/2019 foram produzidos 33,1 bilhões de litros de etanol, sendo 23,9 de etanol hidratado e 9,9 de etanol anidro (UNICA, 2019). Na indústria sucroalcooleira, além do etanol são produzidos açúcar e energia elétrica. Também são obtidos os seguintes subprodutos: o óleo fúsel e etanol de segunda que são produtos comercializáveis; a flegmaça que pode ser adicionada a vinhaça ou seguir para o tratamento de água; e a vinhaça, utilizada na fertirrigação da lavoura de cana-de-açúcar (ANA, 2009). A vinhaça é o principal subproduto da produção de etanol. Em média, são gerados de 10 a 15 litros de vinhaça para cada litro de etanol produzido (FILOSO et

al., 2015). O volume de vinhaça depende do teor alcoólico de etanol, de modo que a partir da obtenção de vinhos mais concentrados observa-se a redução do volume de vinhaça no processo (LOPES et al., 2016).

No Brasil, a principal matéria-prima empregada para produzir etanol é a cana-de-açúcar, sendo que o etanol obtido a partir da cana reduz em cerca de 89% a emissão de GEE (CO₂, CH₄ e NO₂) em comparação à gasolina (NOVA CANA, 2019). Além disso, o uso da cana apresenta outras vantagens quando comparado ao milho como matéria-prima para produção de etanol como maior produtividade e menor tempo de fermentação (CILO, 2017). Nas indústrias sucroalcooleiras, a produção de etanol pode ser dividida nas seguintes etapas: extração, tratamento, fermentação e cogeração de vapor e energia (PEREIRA, BADINO e CRUZ, 2018).

Na maioria das destilarias, a fermentação é operada em batelada alimentada com reciclo de células (BASSO e BASSO, 2018). Como vantagens desse processo destacam-se: a obtenção de vinho com maior teor alcoólico, altas eficiências de fermentação e produtividade, menor tempo de fermentação e diminuição do risco de inibição por substrato e produtos. Entretanto, o desempenho desta etapa pode ser afetado devido a concentração de açúcares, a concentração de células, a concentração de etanol, temperatura, etc. Para que a produtividade em etanol e a eficiência sejam elevadas, a fermentação deve ser conduzida sobre condições ótimas de operação como: concentração de açúcares no mosto entre 18 e 20° Brix; temperatura no intervalo de 30 a 34 °C, além do controle de pH e adição de antibióticos para evitar a contaminação bacteriana (ALMEIDA, 2019; LALUCE et al., 2016; SANTOS et al., 2015; VASCONCELOS, 2012).

A fermentação é um processo exotérmico. Para que a temperatura não exceda o intervalo ótimo de operação, a energia excedente é removida por meio de água de resfriamento geralmente empregando trocadores de calor a placas (SHULER e KARGI, 2002); sistemas mais antigos utilizam a serpentina, inserida no interior da dorna de fermentação. O volume de água destinado ao resfriamento das dornas representa aproximadamente 16% do uso industrial da água durante a produção de etanol (JANNUZZI, 2010).

Apesar de ser o produto de interesse, o etanol presente na solução é o principal componente tóxico à levedura, reduzindo o crescimento celular e a formação de etanol. A partir de 40 g·L⁻¹ a inibição é mais pronunciada e acima de 95 g·L⁻¹ o crescimento celular é interrompido (MAIORELLA et al., 1983).

A fermentação extrativa com arraste de etanol por CO₂ mostra-se como uma alternativa de grande potencial técnico, apresentando como vantagens: a redução do efeito inibitório do etanol, devido ao arraste de etanol e água pelo dióxido de carbono; obtenção de vinhos mais concentrados; redução do volume da água de resfriamento e alternativa para a manutenção da temperatura do reator (ALMEIDA, 2019; SILVA et al., 2015; SONEGO et al., 2018).

Devido ao arraste gasoso, a concentração de etanol no caldo é menor na fermentação extrativa que na fermentação convencional; quanto maior a vazão de CO₂ empregada maior será a quantidade de etanol arrastada (SILVA et al., 2015; SONEGO et al., 2016). Entretanto, é possível recuperar essa parcela de etanol, de modo que a concentração total (etanol no caldo e etanol arrastado) seja maior que a obtida pelo processo convencional. Utilizando altas concentrações de substrato no mosto alimentado, um vinho com maior teor alcoólico é produzido, chegando até 17 °GL (SONEGO et al., 2018; VELOSO et al., 2018). Contudo, altas concentrações de substrato em fermentações extrativas operadas no modo batelada alimentada podem ocasionar inibição pelo substrato, sendo necessário empregar tempos de alimentação maiores (SONEGO et al., 2018).

Diante de todos os aspectos positivos relacionados à fermentação extrativa, este trabalho apresenta como motivação reunir os diversos critérios técnicos abordados em trabalhos anteriores como a produtividade em etanol, o teor alcoólico, o volume de água de resfriamento e propor um novo critério definido como a vazão mínima de gás de arraste requerida prevista por meio de modelos matemáticos para fermentação em batelada alimentada. Além disso, foram realizados experimentos para validar os modelos matemáticos e verificar o efeito ocasionado pelo arraste gasoso de etanol na temperatura de operação do reator. Por fim, simular e identificar cenários com potencial para aplicação em escala industrial.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo Geral

Avaliar diferentes cenários da etapa de fermentação convencional e extrativa com arraste de etanol por CO₂ operada em batelada alimentada a partir de dados experimentais obtidos em escala de bancada a fim de propor melhorias no processo industrial de etanol de primeira geração.

2.2. Objetivos específicos

Para alcançar o objetivo geral proposto os seguintes objetivos específicos foram realizados:

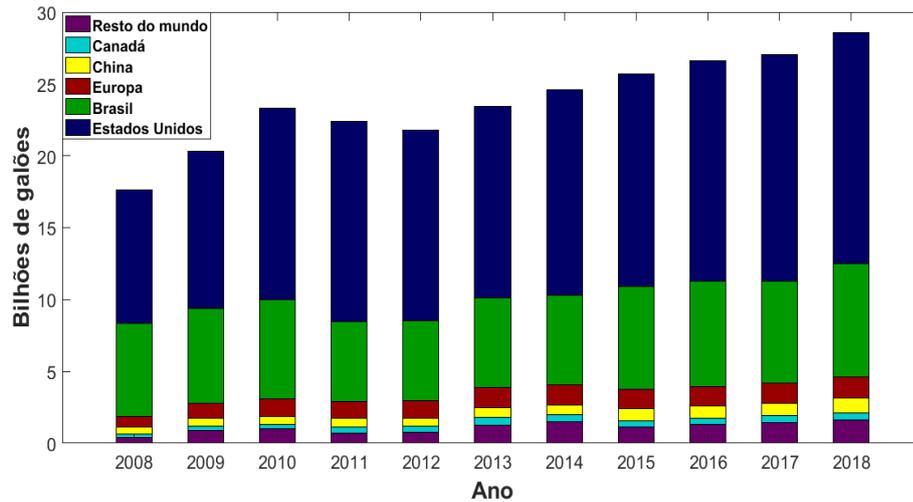
- Desenvolver modelos da fermentação convencional e da fermentação extrativa com arraste de etanol por CO₂ a partir dos balanços de massa e energia;
- Verificar as influências das seguintes variáveis no processo de produção de etanol: vazão específica de gás de arraste (ϕ_{CO_2}), concentração total de substrato alimentado (C_{sa}) e tempo de alimentação do mosto (t_{alim});
- Avaliar critérios técnicos como: volume da água de resfriamento (V_a) utilizado, calor metabólico total gerado na dorna durante a fermentação (Q_{met}), produtividade em etanol (P_e), teor alcoólico (GL°) e vazão específica mínima de gás de arraste requerida (ϕ_{min});
- Validar os modelos matemáticos por meio de ensaios em escala de laboratório;
- Identificar os melhores cenários com potencial para aplicação industrial.

3. REVISÃO DE LITERATURA

3.1. Produção mundial de etanol

O Brasil é o segundo maior produtor mundial de bioetanol (RFA, 2018). Cerca de 85% de todo etanol produzido no mundo é oriundo do Brasil e dos Estados Unidos, que utilizam como principal matéria-prima a cana-de-açúcar e o milho, respectivamente (AFDC, 2019). No período de 2008 a 2018, o etanol exibiu uma tendência de crescimento, exceto em 2011 e 2012. Após uma década, a produção mundial dobrou conforme apresentado na Figura 1.

Figura 1 - Produção mundial de etanol no período de 2008 a 2018.



Fonte: adaptado de AFDC (2019) e RFA (2018).

A partir de 2019, a produção de etanol no Brasil tornou-se mais atraente que a produção de açúcar, devido ao aumento do preço internacional do petróleo, à saída do Brasil de um período de recessão e principalmente pelo incentivo do programa RenovaBio à produção de biocombustíveis (GRASSI e PEREIRA, 2019). É esperado que a produção de etanol dobre até 2030, o que promoverá uma redução nas emissões de gases de efeito estufa (LITCH, 2018; REUTERS, 2018).

Adversidades na safra de cana-de-açúcar, no setor industrial ou crises econômicas (no país ou no mundo) etc. podem afetar cenários promissores. Por isso, apesar da perspectiva favorável para o crescimento da produção de etanol no Brasil, duplicar a produção até 2030 pode ser um previsão superestimada.

3.2. Etanol no Brasil

A indústria sucroalcooleira nacional passou por diversas inovações tecnológicas que proporcionaram a ampliação da sua capacidade produtiva. A produção de etanol como biocombustível teve início em 1931, devido à medida governamental que tornava obrigatória a incorporação de 5% de etanol à gasolina. Em 1933, foi criado o Instituto do Açúcar e do Alcool (IAA) que estabeleceu preços e os regimes de produção de açúcar e álcool, anteriormente o etanol era visto apenas como subproduto do açúcar. Durante a Segunda Guerra Mundial, o etanol substituiu a gasolina em mais de 40% na região nordeste. Contudo, quando o preço do petróleo se normalizou, a gasolina voltou a ser o combustível mais utilizado e o etanol perdeu mercado (LOPES, GABRIEL e BORGES, 2011).

No início da década de 1970, o preço elevado do petróleo e a crise da indústria canavieira da época viabilizaram o Programa Nacional do Álcool (ProÁlcool), instituído pelo Decreto nº76.593 (14 de novembro de 1975). O Proálcool foi criado com o objetivo de suprir a demanda de combustível no Brasil, o que ampliou a produção de álcool anidro e iniciou a produção de álcool hidratado. Este programa possibilitou a modernização e a ampliação das destilarias anexas existentes e a implantação de destilarias autônomas. Além disso, o Brasil tornou-se referência mundial na produção de biocombustíveis e consolidou a cana-de-açúcar como uma matéria-prima de grande potencial para coprodução de produtos energéticos em plantas integradas. A redução nos preços internacionais do petróleo a partir de 1985, o aumento da produção nacional de petróleo e a diminuição do investimento (por parte do estado) no programa culminaram com a estagnação da participação do etanol na matriz energética brasileira durante a década de noventa. Com a desregulamentação do setor sucroalcooleiro em 1999, o açúcar e a eletricidade (obtida a partir da queima do bagaço da cana-de-açúcar em caldeiras de alta pressão) tornaram-se produtos mais lucrativos (O'HARA, 2016).

Em 2003, surgiu o carro bicombustível (denominado pela indústria automotiva de *flex fuel*), veículo que pode ser abastecido com etanol hidratado ou gasolina em qualquer proporção (UDOP, 2019). O recrudescimento do preço do barril de petróleo que saltou de US\$ 30 em 2003 e alcançou mais de US\$ 130 no auge da crise de 2008, contribuiu para o aumento do consumo de etanol neste período, o que consolidou a tecnologia *flex fuel*. Atualmente, o petróleo está cotado em torno de US\$ 60 (INVESTING, 2018). A instabilidade nos preços do petróleo é um dos motivos que justificam a necessidade por investimento em pesquisas nessa área.

Ainda nesse sentido, o Governo Federal criou programa RenovaBio em dezembro de 2016 com o objetivo de estimular a produção de biocombustíveis no Brasil (Lei nº 13.576/2017) (GRASSI e PEREIRA, 2019). Pretende-se aumentar a eficiência energética dos processos e reduzir as emissões de gases causadores do efeito estufa em 43% até 2030, conforme firmado pelo Brasil na COP21 (MME, 2016). Os incentivos nacionais e as boas perspectivas do mercado internacional devem impulsionar o aumento da produção de etanol a partir de 2019.

3.3. Principais matérias-primas para produção de etanol de primeira geração

O etanol de primeira geração pode ser obtido por meio de matérias-primas açucaradas como a cana-de-açúcar ou amiláceas como o milho. A cana é a principal matéria-prima para produção de etanol no Brasil. Em destilarias autônomas utiliza-se o caldo da cana, enquanto que nas

destilarias anexas o etanol é obtido principalmente a partir do melaço (ou mel esgotado) (CARDONA, SÁNCHEZ e GUTIÉRREZ, 2010). Na safra 2018/2019 foram produzidos um total de 33,1 bilhões de litros de etanol (UNICA, 2019).

Desde de 2017, o etanol também tem sido produzido a partir do milho no Brasil em destilarias localizadas na região centro-oeste (matéria-prima já utilizada nos Estados Unidos há várias décadas), totalizando 840 milhões de litros em 2018 (ESTADÃO, 2019). Contudo, comparando as duas matérias-primas, a cana-de-açúcar ainda se mostra mais eficiente devido a algumas vantagens como: maior produtividade; menor custo de produção e menor tempo de fermentação (o milho necessita da etapa de hidrólise do amido), (Tabela 1) (CILO, 2017).

Tabela 1 – Comparação entre a cana-de-açúcar e o milho.

Variáveis	Cana-de-açúcar	Milho
Custo de produção (R\$. ton ⁻¹)	0,90	1,10
Rendimento (L de etanol.ton ⁻¹)	89,5	407
Fermentação (h)	7 – 11	40 - 70
Produtividade (mil L. hectare ⁻¹)	7 – 8	3,5

Fonte: CILO (2017)

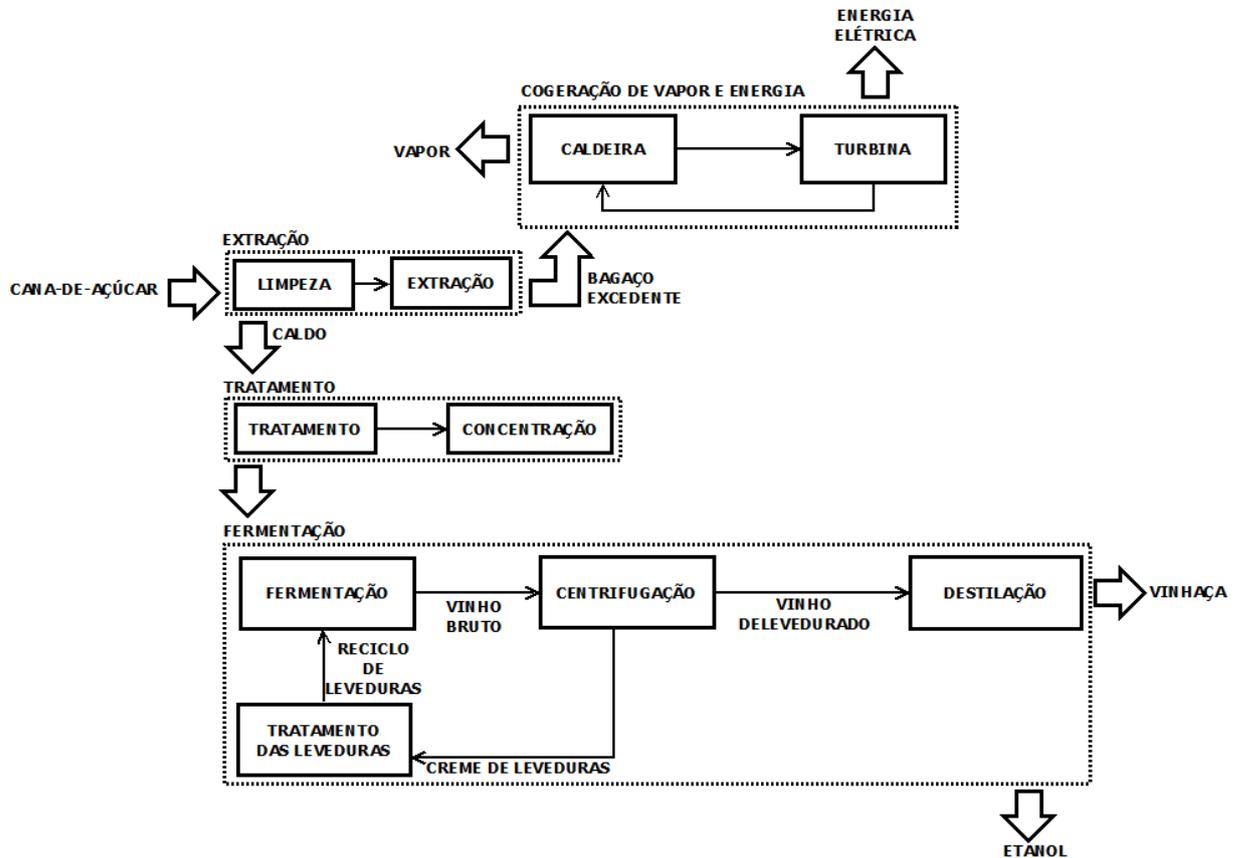
3.4. Processo Industrial

Atualmente, o etanol pode ser obtido em unidades industriais de primeira ou segunda geração (materiais lignocelulósicos). É possível integrar a produção de etanol de primeira e segunda geração (FURLAN et al., 2012) a partir da cana-de-açúcar. Na produção do etanol de segunda geração (2G) ocorre o aumento das despesas relativas ao custo de capital (adição de etapas ao processo) e ao custo de operação (uso de enzimas hidrolíticas na etapa de hidrólise da biomassa) (LONGATI et al., 2018). Vários são os desafios a serem superados, considerando as três principais etapas adicionais do processo de produção de etanol 2G: etapa de pré-tratamento, hidrólise e fermentação (BASSO e BASSO, 2018). Por isso na maioria das usinas brasileiras somente se produz o etanol de primeira geração (DIAS et al., 2016).

Cerca de 70% das destilarias brasileiras são anexas às unidades de produção de açúcar; as demais são autônomas (HENDLER, 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, BADINO e CRUZ, 2018), conforme apresentado na Figura 2.

Figura 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).

As usinas são autossuficientes energeticamente, ou seja, toda energia necessária durante o processo é obtida a partir da queima do bagaço da cana. Já energia excedente pode ser comercializada, tornando-se assim, uma importante fonte de receita para o processo (BASSO e BASSO, 2018; COSTA, POTRICH e CRUZ, 2015).

Apesar da produção do etanol de primeira geração já estar consolidada é possível desenvolver estratégias para que o processo se torne ainda mais eficiente como: redução de perdas de açúcares, diminuição de contaminação bacteriana, economia de energia, desenvolvimento de novos processos fermentativos empregando matérias-primas alternativas, etc. (LOPES et al., 2016).

As perdas de eficiência na conversão dos açúcares redutores totais extraíveis da cana (ART) ocorrem principalmente nas etapas de lavagem da cana, extração do caldo, fermentação e destilação (devido à vinhaça), destaca-se a contribuição na fermentação alcoólica podendo chegar em até 37% do total de todas as perdas. Possíveis melhorias podem ser incorporadas no processo como a otimização dos sistemas de resfriamento para redução da temperatura de fermentação (menor que 34°C); operação com alto grau alcoólico final, e conseqüentemente redução do volume de vinhaça e do consumo energético na destilação; fermentação com linhagens selecionadas de levedura etc. (NOVA CANA, 2018). Todas as alternativas de melhorias no processo devem ser estudadas avaliando critérios técnicos, econômicos e/ou ambientais e caso as propostas sejam viáveis poderão ser implementadas em escala industrial.

3.5. Utilização da água na produção de etanol

Define-se como *Water Footprint* (WF) a quantidade de água consumida para a obtenção de um produto durante um processo. WF pode ser classificada em três categorias: *green* WF, *blue* WF e *gray* WF. *Green* WF refere-se à quantidade de água da chuva que evaporou durante a produção, principalmente durante o cultivo da matéria-prima. *Blue* WF está relacionada a evaporação das águas superficiais e subterrâneas no processo de irrigação para o crescimento da matéria-prima. *Gray* WF consiste no volume de água requerido para diluir poluentes para adequar o efluente hídrico aos padrões de qualidade ao fim do processo produtivo (GERBENS-LEENS, HOEKSTRA e VAN DER MEER, 2009).

Segundo a Agência Nacional das Águas (ANA), o uso consuntivo da água (WF) ocorre quando esta é consumida parcial ou totalmente no processo a que se destina e não retorna diretamente ao corpo d'água. Dentre os principais usos consuntivos da água no Brasil destacam-se a irrigação, o abastecimento urbano, a indústria, o abastecimento rural, a mineração, a termoeletricidade e o uso animal, respectivamente. Devido ao desenvolvimento econômico e ao processo de urbanização houve o aumento de aproximadamente 80% da utilização da água nas últimas décadas. Espera-se que até 2030 ocorra um acréscimo de 24% da demanda por água no país com relação ao ano de 2017 (ANA, 2019).

A cana-de-açúcar é a segunda matéria-prima mais eficiente para a produção de etanol com relação a WF (volume de água por volume de etanol), perdendo apenas para a beterraba. O consumo é de 2245, seguida por milho, sorgo e trigo (2486, 4339, 8317, respectivamente

(BORDONAL et al., 2018). Além disso, a cana apresenta a maior área irrigada no Brasil e seu cultivo pode ocorrer por meio de irrigação plena, irrigação suplementar ou irrigação por salvamento. A irrigação plena é realizada pela aplicação de uma lâmina de água para suprir o déficit hídrico total da cultura. Na irrigação suplementar o déficit hídrico é atendido parcialmente, observa-se a diminuição da produtividade e dos custos operacionais. Atualmente, mais de 90% das áreas de cana utilizam a irrigação por salvamento que consiste no uso da água por um período de tempo curto ou um estágio de cultura. Este modo de irrigação apresenta como vantagem o reaproveitamento da vinhaça (fertilizante) e outros subprodutos provenientes da produção de etanol (ANA, 2019).

Em uma destilaria anexa, a distribuição média do consumo de água por setores consiste em: alimentação, preparo e extração (12%), tratamento do caldo (3%), fabricação de açúcar (38%), fermentação (20%), destilaria (17%), geração de energia (10%). Na fermentação utiliza-se a água para: preparo do mosto, resfriamento do mosto, diluição do fermento, lavagem de gases da fermentação e resfriamento das dornas. Na maioria das indústrias, a água de resfriamento é proveniente de circuito fechado (torres de resfriamento e destilaria) com temperatura em torno de 28 °C.

As reações bioquímicas do processo fermentativo que convertem açúcares a etanol são exotérmicas. Para controlar a temperatura nas dornas utiliza-se água de resfriamento circulando em uma serpentina (dentro da dorna) ou em trocadores de calor a placas e são consumidos de 60 a 80 litros de água para cada litro de etanol produzido (ANA, 2009). Após um década, é possível que o consumo de água de resfriamento para a obtenção de um litro de etanol na indústria seja diferente do reportado na literatura.

A redução do volume da água de resfriamento durante a fermentação pode ser feita por meio da fermentação extrativa com arraste por CO₂. Silva (2014) realizou experimentos em escala piloto para verificar o consumo da água de resfriamento para remoção de calor durante a fermentação e constatou que houve uma redução de cerca de 34% da vazão da água de resfriamento na fermentação extrativa com relação à fermentação convencional. Almeida (2019) também observou a diminuição do volume da água de resfriamento nas fermentações extrativas, aproximadamente 37% e 63% para a vazão de CO₂ de 0,5 e 1,0 vvm, respectivamente. A diminuição do consumo de água também resultaria em menores custos com insumos, visto que é necessário adicionar antibióticos e outros produtos químicos para ajustar o pH, evitar a

contaminação bacteriana e incrustações que podem diminuir a transferência de calor (CHAVEZ-RODRIGUES et al., 2013).

3.6. Vinhaça

O principal subproduto da produção de etanol é a vinhaça. Devido a sua composição química com elevada quantidade de matéria orgânica, potássio, nitrogênio e outros micronutrientes é utilizada na fertirrigação do solo da cana-de-açúcar (ANA, 2009). Apresenta como vantagens: melhorias na qualidade do solo, redução do volume de água na irrigação e diminuição do uso de fertilizantes sintéticos. Entretanto, o uso indiscriminado pode ocasionar salinização do solo, acidificação do solo e das águas subterrâneas etc. (BORDONAL et al., 2018).

A geração de vinhaça é influenciada pelo teor alcoólico do vinho. Quanto maior o teor alcoólico, menores serão o consumo de vapor e o volume de vinhaça gerados, conforme ilustra os dados apresentado na Tabela 2.

Tabela 2 - Relação entre o teor alcoólico do vinho, o consumo de vapor e a geração de vinhaça.

Teor alcoólico (°GL)	Consumo de vapor (kg vapor. L etanol⁻¹)	Geração de vinhaça (L vinhaça. L etanol⁻¹)
8	2,60	11,9
9	2,36	10,6
10	2,16	9,4
11	1,99	8,5
12	1,85	7,7
13	1,74	7,0
14	1,61	6,4
15	1,52	5,9
16	1,46	5,4

Fonte: LOPES et al., (2016); RUIZ, (2015).

A diminuição do volume de vinhaça contribui com a mitigação de gases de efeito estufa e proporciona redução dos custos de transporte e logística (LOPES et al., 2016; BORDONAL et al., 2018). Como alternativas para geração de menos vinhaça pode-se citar: concentração externa da

vinhaça (pré-tratamento e evaporação), utilização de leveduras mais resistentes ao etanol e fermentação extrativa por arraste gasoso (ANA, 2009).

3.7. Modos de operação dos processos fermentativos

A etapa de fermentação pode ser conduzida de forma contínua, descontínua ou semicontínua com ou sem reciclo de células. No Brasil, cerca de 80% das destilarias utilizam o processo semicontínuo, também denominado de batelada alimentada. As demais operam em modo contínuo. Em todos os processos é empregado o reciclo de células, processo conhecido como Mèlle-Boinot (BASSO e BASSO, 2018).

3.7.1. Processos contínuos

Nos processos contínuos, a fermentação ocorre sem interrupções de modo que o volume útil da dorna se mantenha constante para que o sistema opere em regime permanente. Assim, a vazão de saída do vinho deve ser a mesma que as vazões da alimentação de mosto e de células de considerando que a densidade seja constante (TOSETTO, 2002). Os fermentadores podem ser operados de forma individual ou acoplados em série, podendo ter ou não a recirculação de células (SONEGO, 2016). Apresentam como vantagens: maiores produtividades em etanol devido a menores tempos improdutivo, menor volumes de equipamentos, redução com gastos de mão-de-obra e insumos e maior facilidade para controle e automação da planta. Já como desvantagens podem se citar: maior risco de contaminações e ocorrência de mutações (CRUZ, 2015).

3.7.2. Processos descontínuos

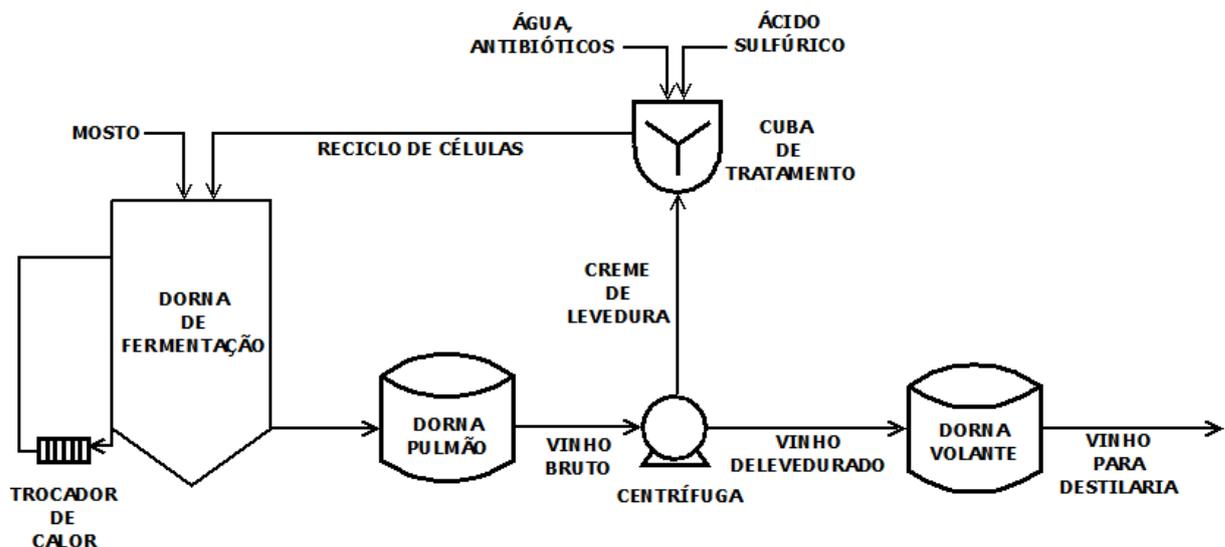
Em um processo em batelada, as etapas de enchimento da dorna, inoculação, limpeza e retirada do vinho são realizadas de modo intermitente (SANTOS et al., 2015). O risco de contaminação nesse processo é menor devido à esterilização da dorna e à adição de novo inóculo a cada ciclo de fermentação. Entretanto, a elevada concentração de substrato na alimentação pode acarretar efeitos inibitórios ou formação de subprodutos indesejados, diminuindo assim, os índices de produtividade e rendimento da fermentação (BORGES, 2008).

3.7.3. Processos semicontínuos

No processo em batelada alimentada com reciclo de células, a alimentação dura cerca de 5h e ao término de cada fermentação etanólica (9 a 12h) o meio fermentado é separado por centrifugação em duas partes: vinho de levedurado e creme de levedura. O vinho de levedurado é

enviado para destilaria e o creme de leveduras (suspensão concentrada em leveduras) é encaminhado para os pré-fermentadores para diluição e tratamento ácido. Por fim, o creme de levedura tratado é reciclado à dorna, a qual é alimentada por uma corrente de mosto iniciando um novo ciclo de fermentação (PEREIRA, 2019). A etapa de fermentação etanólica para uma dorna operada em modo semicontínuo é ilustrada na Figura 3.

Figura 3 – Ilustração esquemática do processo Melle-Boinot simplificado aplicado para uma dorna de fermentação operada de forma semicontínua.



Fonte: Acervo pessoal

Várias são as vantagens atribuídas a esse processo como: altas eficiências de fermentação e produtividade, menor risco de inibição por substrato e produtos, menor tempo de fermentação, vinho com maior teor alcoólico, etc. Porém, como o reciclo de células ocorre de forma exaustiva (cerca de dois ciclos de fermentação por dia, durante 200 dias de safra), as leveduras ficam expostas a condições “estressantes” como: contaminação bacteriana, presença dos ácidos acético e lático, alumínio, altas concentrações de etanol, temperatura alta, leveduras selvagens etc. Além disso, a etapa de separação requer o uso de centrífugas contínuas que possuem altos custos de aquisição e instalação (CAPEX) e de manutenção (OPEX). Também, observa-se a diminuição da viabilidade celular após o tratamento com ácido sulfúrico nos pré-fermentadores (ANDRIETTA, 1994; LALUCE et al., 2016; LOPES et al., 2016).

3.8. Modelagem da fermentação alcoólica

A modelagem matemática e a simulação têm como objetivos descrever o comportamento dinâmico e estacionário da fermentação alcoólica, avaliar diferentes parâmetros que afetam o processo e posteriormente otimizar e controlar variáveis do processo. Muitas vezes pode-se evitar a realização de experimentos, reduzindo tempo e custos (SONEGO, 2016; BONOMI E SCHMIDELL, 2001).

Segundo Bailey e Ollis (1986), os modelos cinéticos utilizados na fermentação podem ser classificados quanto ao número de componentes das células: estruturados e não estruturados e quanto à homogeneidade da população dos microrganismos: segregados e não segregados.

- Não estruturados e não segregados: as células são iguais e representadas por uma composição média, ou seja, uma única célula é representativa de todas as células. Sendo esse o modelo mais simples;
- Estruturados e não segregados: as células são iguais (meio homogêneo), mas divididas em vários componentes celulares;
- Não estruturados e segregados: as células são representadas por uma composição constante, porém o meio é heterogêneo por conter células diferentes (população distinta).
- Estruturados e segregados: as células são divididas em vários componentes, a composição celular pode ser alterada de acordo com o ambiente. O meio é heterogêneo composto por uma população distinta sendo o modelo mais detalhado e complexo.

Os modelos cinéticos mais utilizados na literatura são os não segregados e não estruturados devido a menor complexidade para o uso em simulações e a maior facilidade para obtenção dos parâmetros cinéticos. De forma geral, baseiam-se na determinação da velocidade específica de crescimento (μ) (ANDRIETTA, 1994). Os modelos cinéticos podem ser classificados em dois grupos: modelos sem inibição e modelos que consideram inibição por substrato, células e/ou produto, apresentados na Tabela 3 (BADINO e CRUZ, 2012).

Tabela 3 – Modelos cinéticos com e sem inibição.

Modelo	Inibição	Proposto por
$\mu = \mu_{max} \left(\frac{C_s}{K_S + C_s} \right)$	Não	MONOD (1942)
$\mu = \mu_{max} \left(\frac{C_s^u}{K_S + C_s^u} \right)$	Não	MOSER (1958)
$\mu = \mu_{max} \left(\frac{C_s}{K_{SX} \cdot C_x + C_s} \right)$	Não	CONTOIS (1959)

$\mu = \mu_{max} \left(\frac{C_s}{K_S + C_s + \frac{C_s^2}{K_{IS}}} \right)$	Sim, substrato	ANDREWS (1968)
$\mu = \mu_{max} \left(\frac{C_s}{K_S + C_s + C_s \left(\frac{C_s^v}{K_{IS}} \right)} \right)$	Sim, Substrato	WU et al. (1988)
$\mu = \mu_{max} \left(\frac{C_s}{K_S + C_s} \right) e^{-(K_{IP} \cdot C_p)}$	Sim, Produto	AIBA et al. (1968)
$\mu = \mu_{max} \left(\frac{C_s}{K_S + C_s} \right) \left(1 - \frac{C_p}{C_p^*} \right)^n$	Sim, Produto	LEVENSPIEL (1980)
$\mu = \mu_{max} \left(\frac{C_s}{K_S + C_s} \right) \left(\frac{K_{IP}}{K_{IP} + C_p} \right)$	Sim, Produto	HOPPE & HANSFORD (1982)
$\mu = \mu_{max} \left(\frac{C_s}{K_S + C_s} \right) \left(1 - \frac{C_x}{C_x^*} \right)^m$	Sim, Células	LEE et al. (1983)
$\mu = \mu_{max} \left(\frac{C_s}{K_S + C_s + \frac{C_s^2}{K_{IS}}} \right) \left(1 - \frac{C_p}{C_p^*} \right)^n$	Sim, substrato e produto	ANDREWS (1968) / LEVENSPIEL (1980)
$\mu = \mu_{max} \left(\frac{C_s}{K_S + C_s + \frac{C_s^2}{K_{IS}}} \right) \left(\frac{K_{IP}}{K_{IP} + C_p} \right)$	Sim, substrato e produto	ANDREWS (1968) / HOPPE e HANSFORD (1982)

Em que:

μ é a velocidade específica de crescimento celular (h^{-1}); μ_{max} é a velocidade máxima específica de crescimento celular (h^{-1}); C_s é a concentração de substrato na solução ($g.L^{-1}$); K_S é a constante de saturação ($g.L^{-1}$); u é uma constante cinética do modelo de MOSER (1958); C_x é a concentração de células na solução ($g.L^{-1}$); K_{SX} é uma constante cinética do modelo de CONTOIS (1959); C_x é a concentração de células na solução ($g.L^{-1}$); K_{IS} é constante de inibição pelo substrato ($g.L^{-1}$); v é uma constante do modelo de WU et al. (1988); K_{IP} é constante de inibição pelo produto ($g.L^{-1}$); C_p é a concentração de produto na solução ($g.L^{-1}$); C_p^* é o valor de concentração de produto em que o crescimento cessa ($g.L^{-1}$); n é a constante do modelo de LEVENSPIEL (1980); C_x^* é o valor de concentração de células em que o crescimento cessa ($g.L^{-1}$);

3.9. Fatores que influenciam a fermentação alcoólica

O desempenho da fermentação pode ser afetado por diversos fatores como: concentração de açúcares, concentração de células, concentração de etanol, temperatura, pH, nutrientes e antibióticos/antissépticos.

3.9.1. Concentração de açúcares

O controle da concentração de açúcares na alimentação do mosto é um fator determinante para aumentar a produtividade e eficiência durante a fermentação (MARTINS, 2009). Se a concentração for baixa, o vinho terá menor teor alcoólico e maior será o consumo de vapor e de água. Entretanto, o acúmulo de açúcares pode ocasionar fermentações incompletas e a formação de subprodutos indesejados como o glicerol, diminuindo a eficiência da fermentação. Um bom desempenho da fermentação é observado quando a concentração de açúcares no caldo de cana encontra-se entre 18 e 20° Brix, equivalente a cerca de 180 a 200 g.L⁻¹ (SANTOS et al., 2015). A partir da concentração de 150 g.L⁻¹ observa-se os efeitos inibitórios pelo substrato (THATIPAMALA, ROHANI e HILL, 1992).

3.9.2. Concentração de células

A produtividade e o tempo de fermentação são afetados pela concentração de células independentemente do modo de operação, sendo que um maior número de células proporciona menores tempos de fermentação e maior produtividade da etapa de fermentação (VASCONCELOS, 2012). Contudo, uma concentração celular muito alta pode ocasionar problemas operacionais e hidráulicos (ANDRIETTA, 1994).

3.9.3. Temperatura

A fermentação é processo exotérmico que geralmente ocorre entre 30 e 34°C, em regiões mais quentes como no Nordeste pode atingir até 38°C (SANTOS et al., 2015). O surgimento de contaminações bacterianas e o aumento da inibição por etanol são mais suscetíveis em temperaturas elevadas. Por isso, a temperatura da dorna deve ser controlada através de trocadores de calor para que as leveduras trabalhem na faixa ótima de temperatura de 26 a 35 °C, permitindo que o tempo de fermentação e a produtividade em etanol atinjam os melhores valores possíveis no processo (MARTINS, 2009).

3.9.4. pH

O controle de pH na fermentação é importante para promover maiores rendimentos de etanol, crescimento das leveduras, reduzir a formação de subprodutos como o glicerol e evitar contaminações bacterianas. A melhor faixa de operação de pH para as leveduras encontra-se entre 4 e 4,5, sendo que a *Saccharomyces cerevisiae* é tolerante ao pH próximo de 2 como o atingido com ácido sulfúrico durante a etapa de tratamento do reciclo de células (DRAPCHO; NHUAN e WALKER, 2008).

3.9.5. Nutrientes

A concentração adequada de nutrientes é essencial para aumentar a eficiência e a produtividade durante a fermentação, além de proporcionar um bom desempenho das reações enzimáticas. De maneira geral, o mosto já contém os nutrientes necessários como: fonte de carbono: glicose ou frutose, fonte de nitrogênio, fósforo, potássio, magnésio, cálcio, ferro, enxofre etc. (DARÉ, 2008).

3.9.6. Antibióticos/antissépticos

O uso de antissépticos (peróxido de hidrogênio e metabissulfito de potássio) e antibióticos (penicilina, estreptomicina e tetraciclina) são importantes para que o crescimento das leveduras seja favorável e a presença de microrganismos contaminantes seja a menor possível. A contaminação bacteriana não deve ultrapassar a concentração de 10^6 - 10^7 células. mL⁻¹ de mosto, pois pode levar a queda significativa do rendimento em etanol. Além disso, pode levar a floculação tornando o funcionamento das centrífugas ineficiente. Os produtos antimicrobianos utilizados devem ser escolhidos visando sua eficácia em baixas concentrações, baixos custos e segurança (LALUCE et al., 2016; ALMEIDA, 2019).

3.9.7. Concentração de etanol

Alguns fatores como temperatura, aeração e composição do meio podem aumentar a concentração de etanol durante o processo. A produção de etanol é afetada em concentrações maiores que 40 g.L⁻¹ e acima de 95 g.L⁻¹ o crescimento celular é completamente inibido (MAIORELLA et al., 1983).

3.10. Estudos realizados para incorporar melhorias na produção de etanol

Diversos trabalhos experimentais e de modelagem abordaram a fermentação extrativa e suas vantagens comparadas à fermentação convencional. Pode-se citar a redução do efeito inibitório do etanol em fermentações extrativas e a obtenção de vinhos com maior teor alcoólico (SONEGO et al., 2016; RODRIGUES et al., 2017; SONEGO et al., 2018) o que levaria a redução do volume de vinhaça; a redução do consumo de água de resfriamento (SILVA, 2014; SILVA et al., 2015; ALMEIDA, 2019) e a redução de temperatura que auxiliaria no controle de temperatura durante a fermentação. Alguns trabalhos desenvolvidos no Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de São Carlos (PPGEQ-UFSCar) e suas principais contribuições para o desenvolvimento deste trabalho são apresentados no Quadro 1.

Quadro 1 – Estudos experimentais e de modelagem matemática realizados no grupo de pesquisa do PPGEQ/UFSCar e suas principais contribuições.

Trabalho	Principal contribuição
SILVA (2014)	Redução da vazão água de resfriamento em 34% por meio da fermentação extrativa com arraste gasoso por CO ₂ em escala piloto.
SILVA et al. (2015)	Redução da temperatura em até 45 e 78% para escala de bancada (5 e 13 vvm) e piloto (2 vvm), respectivamente, devido a altas vazões de CO ₂ .
SONEGO et al. (2016)	Redução dos efeitos inibitórios por etanol e obtenção de um vinho com teor alcóolico de 14 °GL.
RODRIGUES et al. (2017)	Influência da vazão de CO ₂ e da temperatura da solução na fermentação extrativa operada em modo contínuo.
SONEGO et al. (2018)	Otimização dos tempos de alimentação de mosto para fermentação extrativa com alta concentração de substrato.
ALMEIDA (2019)	Validação do modelo matemático para calor metabólico gerado durante a fermentação considerando somente as células viáveis.

A partir das informações reportadas na literatura em trabalhos que avaliaram diferentes aspectos do processo de produção de etanol em batelada alimentada empregando arraste por CO₂, este trabalho teve como proposta contribuir na avaliação técnica desse processo. Para tanto, os diferentes dados experimentais e modelos matemáticos foram combinados e aprimorados para compor um modelo mais completo do processo. Esse modelo foi validado e utilizado a fim de descrever o processo implementado nesta dissertação sob condições experimentais que reduzissem o consumo de água de resfriamento.

4. MODELAGEM MATEMÁTICA DO PROCESSO DE FERMENTAÇÃO ALCOÓLICA

4.1. Batelada alimentada convencional

Equação geral do balanço material

$$\text{Acúmulo (A)} = \text{Entrada (E)} - \text{Saída (S)} + \text{Geração (G)} - \text{Consumo (C)}$$

Balanço massa no reator

$$A = E$$

$$\frac{dm}{dt} = \rho_m F_m$$

$$\frac{d(\rho V)}{dt} = \rho_m F_m$$

Em que:

ρ_m : massa específica do mosto;

F_m : vazão volumétrica de alimentação de mosto;

m : massa da solução no reator;

ρ : massa específica de caldo na fermentação;

V : volume de caldo de fermentação;

Considerando a densidade constante, ou seja:

$$\rho = \rho_m$$

Assim:

$$\frac{dV}{dt} = F_m \tag{4.1.1}$$

Balanço para células

$$A = R$$

$$\frac{dm_x}{dt} = r_x V$$

$$r_x = \mu C_x$$

$$m_x = C_x V$$

Em que:

r_x : velocidade de crescimento celular;

m_x : massa de células;

μ : velocidade específica de crescimento;

C_x : concentração de células no caldo;

Substituindo r_x e m_x :

$$V \frac{dC_x}{dt} + C_x \frac{dV}{dt} = \mu C_x V$$

Substituindo $\frac{dV}{dt}$ da Equação (4.1.1):

$$V \frac{dC_x}{dt} = \mu C_x V - C_x F_m$$

Dividindo por V e rearranjando:

$$\frac{dC_x}{dt} = C_x \left(\mu - \frac{F_m}{V} \right) \quad (4.1.2)$$

Balanço para substrato

$$A = E - C$$

$$\frac{dm_s}{dt} = F_m C_{sm} - r_s V$$

$$r_s = \frac{1}{Y_{x/s}} \cdot r_x$$

$$m_s = C_s V$$

Em que:

r_s : velocidade de consumo de substrato;

m_s : massa de substrato;

C_{sm} : concentração de substrato no mosto;

C_s : concentração de substrato no caldo;

$Y_{x/s}$: coeficiente de substrato a células;

Substituindo r_s e m_s :

$$V \frac{dC_s}{dt} + C_s \frac{dV}{dt} = F_m C_{sm} - \frac{1}{Y_{x/s}} r_x V$$

Substituindo r_x e $\frac{dV}{dt}$:

$$V \frac{dC_s}{dt} = F_m C_{sm} - F_m C_s - \frac{1}{Y_{x/s}} \mu C_x V$$

Dividindo por V:

$$\frac{dC_s}{dt} = \frac{F_m}{V} (C_{sm} - C_s) - \frac{1}{Y_{x/s}} \mu C_x \quad (4.1.3)$$

Balanço para etanol

$$A = R$$

$$\frac{dm_e}{dt} = r_e V$$

$$r_e = \frac{Y_{e/s}}{Y_{x/s}} \cdot r_x$$

$$m_e = C_e V$$

Em que:

r_e : velocidade de formação de etanol;

m_e : massa de etanol;

$Y_{e/s}$: coeficiente de rendimento de substrato a etanol;

C_e : concentração de etanol no caldo;

Substituindo r_e e m_e :

$$V \frac{dC_e}{dt} + C_e \frac{dV}{dt} = \frac{Y_{e/s}}{Y_{x/s}} r_x V$$

Substituindo r_x e $\frac{dV}{dt}$:

$$V \frac{dC_e}{dt} = \frac{Y_{e/s}}{Y_{x/s}} \mu C_x V - C_e F_m$$

Dividindo por V:

$$\frac{dC_e}{dt} = \frac{Y_{e/s}}{Y_{x/s}} \mu C_x - \frac{F_m}{V} C_e \quad (4.1.4)$$

Equação geral do balanço de energia para um sistema aberto

$$\frac{dE}{dt} = \sum_{i=1}^n \dot{m}_e \hat{E}_e - \sum_{i=1}^n \dot{m}_s \hat{E}_s + \dot{Q} - \dot{W}$$

$$E = U + K + \Phi$$

$$\hat{E} = \hat{U} + \hat{K} + \hat{\Phi}$$

Em que:

U : energia interna;

K : energia cinética;

Φ : energia potencial;

\dot{W} : trabalho total;

\dot{Q} : calor total;

\dot{m}_e : vazão mássica de uma corrente de entrada;

\dot{m}_s : vazão mássica de uma corrente de saída;

\hat{E}_e : energia específica total de uma corrente de entrada;

\hat{E}_s : energia específica total de uma corrente de saída;

Considerando que as energias cinéticas e potenciais são desprezíveis:

$$\frac{dU}{dt} = \sum_{i=1}^n \dot{m}_e \hat{U}_e - \sum_{i=1}^n \dot{m}_s \hat{U}_s + \dot{Q} - \dot{W}$$

Por definição:

$$\dot{W} = \dot{W}_f + \dot{W}_s + \dot{W}_b$$

$$\dot{W}_b = P \frac{dV}{dt}$$

$$\dot{W}_f = \sum_{i=1}^n \dot{m}_s P \hat{V}_s - \sum_{i=1}^n \dot{m}_e P \hat{V}_e$$

$$\hat{H} = \hat{U} + P \hat{V}$$

$$H = U + PV$$

$$U = H - PV$$

Em que:

\dot{W}_f : trabalho de fluxo pelas correntes;

\dot{W}_s : trabalho de eixo;

\dot{W}_b : trabalho de fronteira;

P: pressão;

\hat{V}_e : volume específico de entrada;

\hat{V}_s : volume específico de saída

\hat{U} : energia interna específica;

\hat{H} : entalpia específica;

H: entalpia;

V: volume;

Sendo \dot{W}_s e substituindo \dot{W}_f, \dot{W}_b e U:

$$\begin{aligned} \frac{dH}{dt} - P \frac{dV}{dt} - V \frac{dP}{dt} \\ = \sum_{i=1}^n \dot{m}_e \hat{U}_e - \sum_{i=1}^n \dot{m}_s \hat{U}_s + \dot{Q} - \left(\sum_{i=1}^n \dot{m}_s P \hat{V}_s - \sum_{i=1}^n \dot{m}_e P \hat{V}_e \right) - P \frac{dV}{dt} \end{aligned}$$

Considerando que não há queda de pressão:

$$\frac{dH}{dt} = \sum_{i=1}^n \dot{m}_e (\hat{U}_e + P \hat{V}_e) - \sum_{i=1}^n \dot{m}_s (\hat{U}_s + P \hat{V}_s) + \dot{Q}$$

$$\frac{dH}{dt} = \sum_{i=1}^n \dot{m}_e \hat{H}_e - \sum_{i=1}^n \dot{m}_s \hat{H}_s + \dot{Q}$$

Como a entalpia é função da pressão, da temperatura e da massa:

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_{P, m_j} dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_{T, m_j} dP + \sum_{i=1}^m \left(\frac{\partial H}{\partial m_j} \right)_{T, P, m_k} d m_j$$

Assumindo:

$$\bar{h}_i = h_i$$

Pelas relações de Maxwell:

$$dH = m c_p dT + V (1 - \beta T) dP + \sum_{i=1}^m h_i d m_i$$

Considerando que não há variação de pressão e substituindo dH :

$$m c_p \frac{dT}{dt} + \sum_{i=1}^n h_i \frac{d m_i}{dt} = \sum_{i=1}^n \dot{m}_e h_e - \sum_{i=1}^n \dot{m}_s h_s + \dot{Q}$$

Como as reações bioquímicas são usualmente determinadas em termos mássicos, adotou-se:

$$m c_p \frac{dT}{dt} + \sum_{i=1}^n h_i \frac{d m_i}{dt} = \sum_{i=1}^n \dot{m}_e h_e - \sum_{i=1}^n \dot{m}_s h_s + \dot{Q}$$

$$\sum_{i=1}^n h_i \frac{d m_i}{dt} = r_i V \Delta_{HR_i}$$

$$\sum_{i=1}^n h_i \frac{dm_i}{dt} = r_x V \left(h_x - \frac{h_s}{Y_{x/s}} + \frac{h_e}{Y_{x/e}} \right) + \hat{H}_{ar} m_{ar} + \hat{H}_{sr} m_{sr}$$

Em que:

r_i : velocidade de formação de i;

ΔH_{R_i} : entalpia de formação de i;

h_x : entalpia de formação das células;

h_s : entalpia de formação do substrato (glicose);

h_e : entalpia de formação do etanol;

\hat{H}_{ar} : entalpia específica da água na temperatura do reator;

\hat{H}_{sr} : entalpia específica do substrato na temperatura do reator;

m_{ar} : massa de água no reator;

m_{sr} : massa de substrato no reator;

Considerando que a solução é a uma mistura perfeita:

$$\sum_{i=1}^m h_i \frac{dm_i}{dt} = r_x V \left(h_x - \frac{h_s}{Y_{x/s}} + \frac{h_e}{Y_{x/e}} \right) + \hat{H}_{mr} (\dot{m}_{ar} + \dot{m}_{sr})$$

Assumindo que o calor metabólico é dado pelo crescimento celular:

$$\sum_{i=1}^m h_i \frac{dm_i}{dt} = \dot{Q}_{met} + \hat{H}_r \dot{m}_r$$

Em que:

c_p : calor específico;

\dot{Q}_{met} : taxa de calor metabólico liberado no reator;

\dot{m}_r : vazão mássica de caldo dentro do reator;

\hat{H}_r : entalpia específica do caldo dentro do reator;

Substituindo \dot{Q}_{met} e C_p :

$$\dot{Q}_{met} + m c_p \frac{dT}{dt} + \dot{m}_r \hat{H}_r = \sum_{i=1}^n \dot{m}_e \hat{H}_e - \sum_{i=1}^n \dot{m}_s \hat{H}_s + \dot{Q} \quad (4.1.5)$$

Hipóteses assumidas para reator operando em batelada alimentada convencional:

O reator opera em regime permanente (não há variação de temperatura);

Não há correntes de saída;

A única corrente de entrada é a de mosto;

O calor é removido por duas fontes: parede (\dot{Q}_p) e água de resfriamento da serpentina (\dot{Q}_a);

O calor metabólico adotado é descrito por (SHULER e KARGI, 2002). Considera-se que todo substrato é consumido para o crescimento celular através de uma reação exotérmica;

As propriedades termodinâmicas do mosto e da solução são constantes e consideradas como as mesmas da água na temperatura do reator (ρ, c_p);

Assim:

$$\dot{Q}_{met} + \dot{m}_r \hat{H}_r = \dot{m}_m \hat{H}_m - \dot{Q}_p - \dot{Q}_a \quad (4.1.6)$$

$$\dot{m}_{mr} = \rho_a F_m \quad (4.1.7)$$

$$\hat{H}_r = c_{p_a} (T - T_{ref}) \quad (4.1.8)$$

$$\dot{m}_m = \rho_a F_m \quad (4.1.9)$$

$$\hat{H}_m = c_{p_a} (T_m - T_{ref}) \quad (4.1.10)$$

Em que:

\dot{m}_m : vazão mássica de mosto que entra no reator;

\hat{H}_m : entalpia específica de mosto que entra no reator;

T : temperatura de operação da dorna;

T_m : temperatura de entrada do mosto;

T_{ref} : temperatura de referência;

Substituindo \dot{m}_{mr} , \hat{H}_{mr} , \dot{m}_m , \hat{H}_m :

$$\dot{Q}_{met} + \rho_a F_m c_{p_a} (T - T_{ref}) = \rho_a F_m (T_m - T_{ref}) - \dot{Q}_p - \dot{Q}_a$$

$$\dot{Q}_{met} = \rho_a F_m c_{p_a} (T_m - T) - \dot{Q}_p - \dot{Q}_a$$

$$\dot{E}_m = \rho_a F_m c_{p_a} (T_m - T) \quad (4.1.12)$$

$$\dot{Q}_a = \dot{E}_m - \dot{Q}_p - \dot{Q}_{met} \quad (4.1.13)$$

Em que:

\dot{E}_m : energia referente ao mosto que é alimentado no reator;

$$\dot{Q}_{met} = -\frac{\mu C_x V}{Y_H} \quad (4.1.14)$$

$$\dot{Q}_p = U_r A (T - T_{amb}) \quad (4.1.15)$$

$$\dot{Q}_a = \rho_a F_a c_{p_a} (T_{a,s} - T_{a,e}) \quad (4.1.16)$$

Em que:

Y_H : calor metabólico produzido pelo crescimento celular a partir do consumo de glicose;

U_r : coeficiente global de troca térmica do reator;

A: área de troca térmica do reator;

T_{amb} : temperatura ambiente;

ρ_a : massa específica da água de resfriamento;

F_a : vazão volumétrica da água de resfriamento;

c_{p_a} : capacidade calorífica da água de resfriamento;

$T_{a,e}$: temperatura de entrada da água de resfriamento;

$T_{a,s}$: temperatura de saída da água de resfriamento;

Cálculo da vazão de água de resfriamento:

$$F_a = \frac{\dot{Q}_a}{\rho_a c_{p_a} (T_{a,s} - T_{a,e})} \quad (4.1.18)$$

em que \dot{Q}_a é calculado pela Equação (4.1.13)

4.2. Batelada alimentada extrativa

Equação geral do balanço material

$$\text{Acúmulo (A)} = \text{Entrada (E)} + \text{Geração (G)} - \text{Saída (S)} - \text{Consumo (C)}$$

Balanço massa para o reator

$$A = E - S$$

$$\frac{dm}{dt} = \rho_m F_m - R_e V - R_a V$$

$$R_e = k_e C_e$$

$$R_a = k_a C_a$$

$$C_a = \rho_a - C_e$$

Em que:

R_e : velocidade de remoção de etanol;

R_a : velocidade de remoção da água;

k_e : constante de velocidade de remoção de etanol;

k_a : constante de velocidade de remoção de água;

C_e : concentração de etanol no caldo;

C_a : concentração de água no caldo;

ρ_a : massa específica da água;

Substituindo R_e e R_a :

$$\frac{d(\rho V)}{dt} = \rho_m F_m - (k_e C_e + k_a C_a) V$$

Substituindo C_a e considerando ρ e ρ_m como ρ_a :

$$\frac{dV}{dt} = F_m - \frac{(k_e C_e + k_a (\rho_a - C_e)) V}{\rho_a} \quad (4.2.1)$$

Balanço para células

$$A = R$$

$$V \frac{dC_x}{dt} + C_x \frac{dV}{dt} = \mu C_x V$$

Substituindo $\frac{dV}{dt}$ da Equação (7.2):

$$V \frac{dC_x}{dt} = \mu C_x V - C_x \left(F_m - \frac{(k_e C_e + k_a (\rho_a - C_e)) V}{\rho_a} \right)$$

Dividindo por V e rearranjando:

$$\frac{dC_x}{dt} = \mu C_x - \frac{C_x}{V} \left(F_m - \frac{(k_e C_e + k_a (\rho_a - C_e)) V}{\rho_a} \right) \quad (4.2.2)$$

Balanço para substrato

$$A = E - C$$

$$V \frac{dC_s}{dt} + C_s \frac{dV}{dt} = F_m C_{sm} - \frac{1}{Y_{x/s}} r_x V$$

Substituindo r_x e $\frac{dV}{dt}$:

$$V \frac{dC_s}{dt} = F_m C_{sm} - C_s \left(F_m - \frac{(k_e C_e + k_a (\rho_a - C_e)) V}{\rho_a} \right) - \frac{1}{Y_{x/s}} \mu C_x V$$

Dividindo por V:

$$\frac{dC_s}{dt} = \frac{F_m}{V} C_{sm} - \frac{C_s}{V} \left(F_m - \frac{(k_e C_e + k_a (\rho_a - C_e)) V}{\rho_a} \right) - \frac{1}{Y_{x/s}} \mu C_x \quad (4.2.3)$$

Balanço para etanol

$$A = R - S$$

$$V \frac{dC_e}{dt} + C_e \frac{dV}{dt} = \frac{Y_{e/s}}{Y_{x/s}} r_x V - k_e C_e V$$

Substituindo r_x e $\frac{dV}{dt}$:

$$V \frac{dC_e}{dt} = \frac{Y_{e/s}}{Y_{x/s}} \mu C_x V - k_e C_e V - C_e \left(F_m - \frac{(k_e C_e + k_a (\rho_a - C_e)) V}{\rho_a} \right)$$

Dividindo por V:

$$\frac{dC_e}{dt} = \frac{Y_{e/s}}{Y_{x/s}} \mu C_x - k_e C_e - \frac{C_e}{V} \left(F_m - \frac{(k_e C_e + k_a (\rho_a - C_e)) V}{\rho_a} \right) \quad (4.2.4)$$

Equação geral do balanço de energia para um biorreator operado em batelada alimentada

$$\dot{Q}_{met} + m c_p \frac{dT}{dt} + \dot{m}_r \hat{H}_r = \sum_{i=1}^n \dot{m}_e \hat{H}_e - \sum_{i=1}^n \dot{m}_s \hat{H}_s + \dot{Q} \quad (4.2.5)$$

Hipóteses assumidas para reator operando em batelada alimentada com arraste gasoso:

O reator opera em regime permanente (não há variação de temperatura);

As correntes de entrada são: mosto e dióxido de carbono;

A corrente de saída é o dióxido de carbono;

O calor é removido pelas seguintes fontes: vaporização de etanol e água (\dot{Q}_{vap}), parede (\dot{Q}_p) e água de resfriamento da serpentina (\dot{Q}_a);

O calor metabólico adotado é descrito por (SHULER e KARGI, 2002). Considera-se que todo substrato é consumido para o crescimento celular através de uma reação exotérmica;

As propriedades termodinâmicas do mosto e da solução são constantes e consideradas como as mesmas da água na temperatura do reator (ρ, c_p);

Assim:

$$\dot{Q}_{met} + \dot{m}_r \hat{H}_r = \dot{m}_m \hat{H}_m + \dot{m}_{CO_2} \hat{H}_{CO_2,e} - \dot{m}_{CO_2} \hat{H}_{CO_2,s} - \dot{Q}_p - \dot{Q}_a - \dot{Q}_{vap} \quad (4.2.6)$$

$$\dot{m}_r = \rho_a F_m \quad (4.2.7)$$

$$\hat{H}_r = c_{p_a} (T - T_{ref}) \quad (4.2.8)$$

$$\dot{m}_m = \rho_a F_m \quad (4.2.9)$$

$$\hat{H}_m = c_{p_a} (T_m - T_{ref}) \quad (4.2.10)$$

$$\dot{m}_{CO_2} = \rho_{CO_2} F_{CO_2} \quad (4.2.11)$$

$$\hat{H}_{CO_2,e} = c_{p_{CO_2}} (T_{CO_2,e} - T_{ref}) \quad (4.2.12)$$

$$\hat{H}_{CO_2,s} = c_{pCO_2}(T_{CO_2,s} - T_{ref}) \quad (4.2.13)$$

Em que:

\dot{m}_{CO_2} : massa de dióxido de carbono que entra no reator;

$\hat{H}_{CO_2,e}$: entalpia específica de dióxido de carbono que entra no reator;

$\hat{H}_{CO_2,s}$: entalpia específica de dióxido de carbono que sai do reator;

ρ_{CO_2} : massa específica do dióxido de carbono;

F_{CO_2} : vazão volumétrica do dióxido de carbono;

c_{pCO_2} : capacidade calorífica do dióxido de carbono;

$T_{CO_2,e}$: temperatura de entrada do dióxido de carbono;

$T_{CO_2,s}$: temperatura de saída do dióxido de carbono;

Substituindo \dot{m}_{mr} , \hat{H}_{mr} , \dot{m}_m , \hat{H}_m , \dot{m}_{CO_2} , $\hat{H}_{CO_2,e}$, $\hat{H}_{CO_2,s}$:

$$\begin{aligned} \dot{Q}_{met} + \rho_a F_m c_{pa} (T - T_{ref}) \\ = \rho_a F_m c_{pa} (T_m - T_{ref}) - \dot{Q}_p - \frac{\rho_{CO_2} F_{CO_2} c_{pCO_2}}{MM_{CO_2}} (T_{CO_2,s} - T_{CO_2,e}) - \dot{Q}_{vap} - \dot{Q}_a \end{aligned}$$

$$\dot{Q}_{met} = \rho_a F_m c_{pa} (T_m - T) - \frac{\rho_{CO_2} F_{CO_2} c_{pCO_2}}{MM_{CO_2}} (T_{CO_2,s} - T_{CO_2,e}) - \dot{Q}_p - \dot{Q}_{vap} - \dot{Q}_a$$

$$\dot{E}_m = \rho_a F_m c_{pa} (T_m - T) \quad (4.2.14)$$

$$\dot{Q}_{CO_2} = \frac{\rho_{CO_2} F_{CO_2} c_{pCO_2}}{MM_{CO_2}} (T_{CO_2,s} - T_{CO_2,e}) \quad (4.2.15)$$

Em que:

MM_{CO_2} : massa molar do dióxido de carbono;

\dot{Q}_{CO_2} : calor removido pelo dióxido de carbono;

$$\dot{Q}_a = \dot{E}_m - \dot{Q}_p - \dot{Q}_{vap} - \dot{Q}_{CO_2} - \dot{Q}_{met} \quad (4.2.16)$$

$$\dot{Q}_{met} = -\frac{\mu C_x V}{Y_H} \quad (4.2.17)$$

$$\dot{Q}_p = U_r A (T - T_{amb}) \quad (4.2.18)$$

$$\dot{Q}_a = \rho_a F_a c_{p_a} (T_{a,s} - T_{a,e}) \quad (4.2.19)$$

$$\begin{aligned} \dot{Q}_{vap} = & \frac{k_e C_e V}{MM_e} \Delta\hat{H}_{vap,e} + \frac{k_a (\rho_a - C_e) V}{MM_a} \Delta\hat{H}_{vap,a} \\ & + \left(\frac{k_e C_e V}{MM_e} + \frac{k_a (\rho_a - C_e) V}{MM_a} \right) \Delta\hat{H}_{mis} \end{aligned} \quad (4.2.20)$$

Cálculo de $\Delta\hat{H}_{mis}$ ($J.mol^{-1}$) (BOYNE e WILLIAMSON, 1967)

$$\begin{aligned} \Delta\hat{H}_{mis} = & [1580 + 1785(1 - 2x_e) + 3487(1 - 2x_e)^2 + 3187(1 - 2x_e)^3 \\ & + 1457(1 - 2x_e)^4] x_e (1 - x_e) \end{aligned} \quad (4.2.21)$$

$$x_e = \frac{\frac{C_e V}{MM_e}}{\frac{C_e V}{MM_e} + \frac{(\rho_a - C_e) V}{MM_a}} \quad (4.2.22)$$

Em que:

MM_e : massa molar do etanol;

$\Delta\hat{H}_{vap,e}$: entalpia de vaporização do etanol;

MM_a : massa molar da água;

$\Delta\hat{H}_{vap,a}$: entalpia de vaporização da água;

$\Delta\hat{H}_{mis}$: entalpia da mistura;

x_e : fração molar de etanol;

Cálculo da vazão de água de resfriamento:

$$F_a = \frac{\dot{Q}_a}{\rho_a c_{p_a} (T_{a,s} - T_{a,e})} \quad (4.2.23)$$

em que \dot{Q}_a é calculado pela Equação (4.2.16)

5. METODOLOGIA

Todas as hipóteses adotadas e as equações empregadas na formulação dos modelos matemáticos encontram-se descritas em detalhes na seção 4.

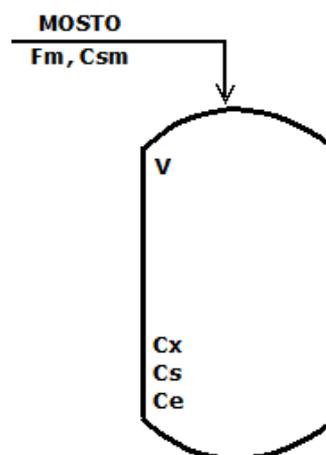
A metodologia foi dividida em quatro etapas:

- Apresentação do modelo matemático para descrever o processo em batelada alimentada convencional;
- Apresentação do modelo matemático para descrever o processo em batelada alimentada extrativa;
- Implementação do modelo matemático no *software* Matlab® e simulação de diferentes cenários;
- Validação dos modelos matemáticos da fermentação alcoólica.

5.1. Balanços de massa e energia em biorreator operado em batelada alimentada convencional

O modelo foi construído a partir das principais equações que compõem os balanços de massa (total, células, substrato e etanol) e energia (Equações 5.1.1 a 5.1.9) exemplificados nas Figuras 4 e 5, respectivamente.

Figura 4 - Esquema de um reator operado em batelada alimentada convencional para descrição dos balanços de massa.



$$\frac{dV}{dt} = F_m \quad (5.1.1)$$

$$\frac{dC_x}{dt} = C_x \left(\mu - \frac{F_m}{V} \right) \quad (5.1.2)$$

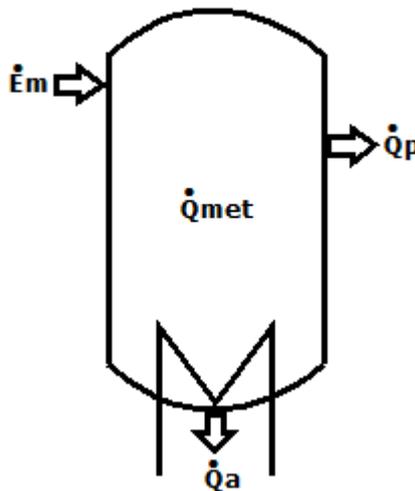
$$\frac{dC_s}{dt} = \frac{F_m}{V} (C_{sm} - C_s) - \frac{1}{Y_{x/s}} \mu C_x \quad (5.1.3)$$

$$\frac{dC_e}{dt} = \frac{Y_{e/s}}{Y_{x/s}} \mu C_x - \frac{F_m}{V} C_e \quad (5.1.4)$$

Em que:

F_m é a vazão volumétrica de alimentação do mosto ($L \cdot h^{-1}$); V é o volume de caldo de fermentação (L); μ é a velocidade específica de crescimento celular (h^{-1}); C_x é concentração de células no caldo ($g \cdot L^{-1}$); C_s é concentração de substrato no caldo ($g \cdot L^{-1}$); C_{sm} é a concentração de substrato no mosto ($g \cdot L^{-1}$); $Y_{x/s}$ é o coeficiente de rendimento de substrato a células ($g_x \cdot g_s^{-1}$); C_e é a concentração de etanol no caldo ($g \cdot L^{-1}$); $Y_{e/s}$ é o coeficiente de rendimento de substrato a etanol ($g_e \cdot g_s^{-1}$).

Figura 5 - Esquema de um reator operado em batelada alimentada convencional para descrição do balanço de energia.



$$\dot{Q}_{met} = \dot{E}_m - \dot{Q}_p - \dot{Q}_a \quad (5.1.5)$$

$$\dot{Q}_{met} = -\frac{\mu C_x V}{Y_H} \quad (5.1.6)$$

$$\dot{E}_m = \rho_a F_m c_{p_a} (T_m - T) \quad (5.1.7)$$

$$\dot{Q}_p = U_r A (T - T_{amb}) \quad (5.1.8)$$

$$\dot{Q}_a = \rho_a F_a c_{p_a} (T_{a,s} - T_{a,e}) \quad (5.1.9)$$

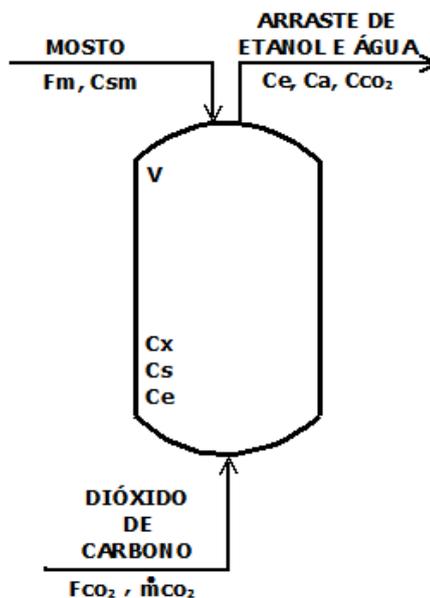
Em que:

\dot{Q}_{met} é a taxa do calor metabólico liberado no reator (kJ.h^{-1}); \dot{E}_m é a energia referente ao mosto que é alimentado no reator; \dot{Q}_p é a taxa do calor perdido pela parede (kJ.h^{-1}); \dot{Q}_a é a taxa do calor removido pela água de resfriamento (kJ.h^{-1}); Y_H é o calor metabólico produzido pelo crescimento celular a partir do consumo de glicose ($\text{g}_x.\text{kJ}^{-1}$); ρ_a é a massa específica da água de resfriamento; c_{pa} é a capacidade calorífica da água de resfriamento ($\text{kJ}.\text{(g.K)}^{-1}$); T é a temperatura de operação da dorna ($^{\circ}\text{C}$); T_m é a temperatura de entrada do mosto ($^{\circ}\text{C}$); T_{ref} é a temperatura de referência ($^{\circ}\text{C}$); U é o coeficiente global de troca térmica ($\text{kJ}.\text{(h.}^{\circ}\text{C.m}^2)^{-1}$); A é a área de troca térmica do reator (m^2); T_{amb} é a temperatura ambiente ($^{\circ}\text{C}$); F_a é a vazão volumétrica da água de resfriamento (L.h^{-1}); $T_{a,e}$ é a temperatura de entrada da água de resfriamento ($^{\circ}\text{C}$); $T_{a,s}$ é a temperatura de saída da água de resfriamento ($^{\circ}\text{C}$).

5.2. Balanços de massa e energia em biorreator operado em batelada alimentada extrativa com arraste de etanol por CO_2

O modelo foi formulado a partir das principais equações que compõem os balanços de massa e energia (Equações 5.2.1 a 5.2.13) exemplificados nas Figuras 6 e 7, respectivamente.

Figura 6 - Esquema de um reator operado em batelada alimentada com arraste gasoso (CO_2) para descrição dos balanços de massa.



$$\frac{dV}{dt} = F_m - \frac{(k_e C_e + k_a (\rho_a - C_e)) V}{\rho_a} \quad (5.2.1)$$

$$\frac{dC_x}{dt} = \mu C_x - \frac{C_x}{V} \left(F_m - \frac{(k_e C_e + k_a (\rho_a - C_e)) V}{\rho_a} \right) \quad (5.2.2)$$

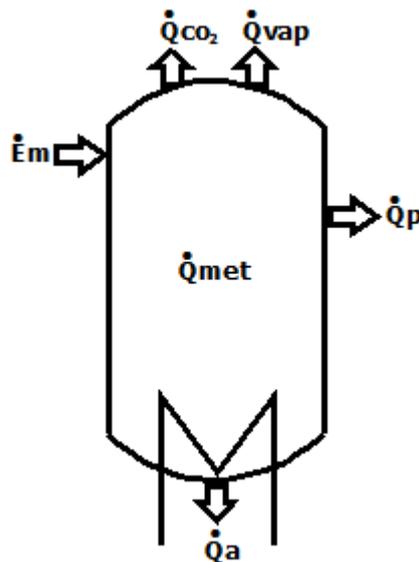
$$\frac{dC_s}{dt} = \frac{F_m}{V} C_{sm} - \frac{C_s}{V} \left(F_m - \frac{(k_e C_e + k_a (\rho_a - C_e)) V}{\rho_a} \right) - \frac{1}{Y_{x/s}} \mu C_x \quad (5.2.3)$$

$$\frac{dC_e}{dt} = \frac{Y_{e/s}}{Y_{x/s}} \mu C_x - k_e C_e - \frac{C_e}{V} \left(F_m - \frac{(k_e C_e + k_a (\rho_a - C_e)) V}{\rho_a} \right) \quad (5.2.4)$$

Em que:

k_e é a constante de velocidade de remoção de etanol (h^{-1}); k_a é a constante de velocidade de remoção de água (h^{-1}); C_a é a concentração de água no caldo (g.L^{-1}); ρ_a é a massa específica da água (g.L^{-1}).

Figura 7 - Esquema de um reator operado em batelada alimentada com arraste gasoso (CO_2) para descrição do balanço de energia.



$$\dot{Q}_{met} = \dot{E}_m - \dot{Q}_p - \dot{Q}_a - \dot{Q}_{CO_2} - \dot{Q}_{vap} \quad (5.2.5)$$

$$\dot{Q}_{met} = -\frac{\mu C_x V}{Y_H} \quad (5.2.6)$$

$$\dot{E}_m = \rho_a F_m c_{p_a} (T_m - T) \quad (5.2.7)$$

$$\dot{Q}_p = U_r A (T - T_{amb}) \quad (5.2.8)$$

$$\dot{Q}_a = \rho_a F_a c_{p_a} (T_{a,s} - T_{a,e}) \quad (5.2.9)$$

$$\dot{Q}_{CO_2} = \frac{\rho_{CO_2} F_{CO_2} c_{p_{CO_2}}}{MM_{CO_2}} (T_{CO_2,s} - T_{CO_2,e}) \quad (5.2.10)$$

$$\begin{aligned} \dot{Q}_{vap} = & \frac{k_e C_e V}{MM_e} \Delta \hat{H}_{vap,e} + \frac{k_a (\rho_a - C_e) V}{MM_a} \Delta \hat{H}_{vap,a} \\ & + \left(\frac{k_e C_e V}{MM_e} + \frac{k_a (\rho_a - C_e) V}{MM_a} \right) \Delta \hat{H}_{mis} \end{aligned} \quad (5.2.11)$$

O cálculo da entalpia da mistura $\Delta \hat{H}_{mis}$ foi adaptado de (BOYNE e WILLIAMSON, 1967).

$$\begin{aligned} \Delta \hat{H}_{mis} = & [1.580 + 1.785 (1 - 2x_e) + 3.487(1 - 2x_e)^2 + 3.187(1 - 2x_e)^3 \\ & + 1.957(1 - 2x_e)^4] x_e (1 - x_e) \end{aligned} \quad (5.2.12)$$

$$x_e = \frac{\frac{C_e V}{MM_e}}{\left(\frac{C_e V}{MM_e} + \frac{(\rho_a - C_e) V}{MM_a} \right)} \quad (5.2.13)$$

Em que:

\dot{Q}_{CO_2} é a taxa de calor removido pelo dióxido de carbono (kJ.h^{-1}); ρ_{CO_2} é a massa específica do dióxido de carbono (g.L^{-1}); \dot{Q}_{vap} é a taxa de vaporização de etanol e água (kJ.h^{-1}), F_{CO_2} é a vazão volumétrica do dióxido de carbono (L.h^{-1}); $c_{p_{CO_2}}$ é o calor específico do dióxido de carbono ($\text{kJ} \cdot (\text{mol} \cdot \text{K})^{-1}$); MM_{CO_2} é massa molar do dióxido de carbono ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$); $T_{CO_2,e}$ é a temperatura de entrada do dióxido de carbono ($^{\circ}\text{C}$); $T_{CO_2,s}$ é a temperatura de saída do dióxido de carbono ($^{\circ}\text{C}$); MM_e é a massa molar do etanol ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$); $\Delta \hat{H}_{vap,e}$ é a entalpia de vaporização do etanol ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$); MM_a é a massa molar da água ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$); $\Delta \hat{H}_{vap,a}$ é a entalpia de vaporização da água ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$); $\Delta \hat{H}_{mis}$ é a entalpia da mistura ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$); x_e é a fração molar de etanol.

5.3. Cenários simulados

A definição dos cenários simulados foi realizada com base nos seguintes critérios:

- O tempo total da fermentação (t_{ferm}) em cada cenário foi escolhido com base nos estudos de (SONEGO et al., 2016) e (SONEGO et al., 2018);

- A vazão de CO₂ (ϕ_{CO_2}) foi definida como variável manipulada e determinada para cada estudo de caso a partir do critério de parada;
- Considerou-se como critério de parada a conversão de pelo menos 98% do substrato (critério 1) ou o consumo mínimo de água de resfriamento (critério 2);
- Assumiu-se nos balanços de energia que o reator opera em regime permanente. Desse modo, a temperatura foi mantida em 34 °C em todas as simulações;
- A temperatura de referência adotada (T_{ref}) foi a mesma do reator, 34 °C;
- A temperatura do mosto (T_m) adotada foi de 30 °C, por ser o valor próximo ao industrial. É indicada que esta seja menor que a temperatura de operação do reator (T) para evitar contaminações e garantir que o reator opere em 34 °C;
- Nas fermentações extrativas, adotou-se o início do arraste gasoso por dióxido de carbono na fermentação (t_{CO_2}) na terceira hora de fermentação. A partir dessa hora nota-se a inibição pelo produto (concentração de etanol em torno de 40 g.L⁻¹) com base nos estudos de (MAIORELLA et al., 1983);
- O calor metabólico adotado é descrito por (SHULER e KARGI, 2002). Considerou-se que todo substrato (glicose) é consumido para o crescimento celular através de uma reação exotérmica;
- O modelo cinético de crescimento celular (μ) adotado foi o modelo cinético híbrido de Andrews-Levenspiel que considera a inibição pelo etanol e pelo substrato dado pela Equação (5.3.1);

$$\mu = \mu_{max} \left(\frac{C_s}{K_S + C_s + \frac{C_s^2}{K_{IS}}} \right) \left(1 - \frac{C_e}{C_{e_{max}}} \right)^n \quad (5.3.1)$$

Em que:

μ_{max} é a velocidade máxima específica de crescimento celular (h⁻¹); K_S é a constante de saturação (g.L⁻¹); K_{IS} é constante de inibição pelo substrato (g.L⁻¹); $C_{e_{max}}$ é a concentração máxima de etanol

que interrompe o crescimento celular (g.L^{-1});
 n é a constante adimensional relacionada a toxicidade do etanol.

Os parâmetros cinéticos e estequiométricos obtidos por (SONEGO et al., 2016) estão presentes na Tabela 4.

Tabela 4 – Parâmetros cinéticos e estequiométricos utilizados nas simulações.

Parâmetro	Unidade	Valor
$Y_{x/s}$	gx.gs^{-1}	0,0421
$Y_{e/s}$	ge.gs^{-1}	0,454
μ_{max}	h^{-1}	0,125
K_S	g.L^{-1}	25,1
K_{IS}	g.L^{-1}	131,8
$C_{e_{max}}$	g.L^{-1}	86,1
n	-	0,22

Os parâmetros do reator foram os propostos por Almeida (2019) e estão apresentados na Tabela 5.

Tabela 5 - Parâmetros do reator utilizados nas simulações.

Parâmetro	Unidade	Valor
V	L	10,0
U_r	$\text{kJ. (h.}^\circ\text{C.m}^2)^{-1}$	13,032
A	m^2	0,357

As condições iniciais adotadas nas simulações encontram-se na Tabela 6.

Tabela 6 - Condições iniciais adotadas nas simulações.

Parâmetro	Unidade	Valor
V_0	L	3,0
C_{x_0}	g.L^{-1}	50,0
C_{s_0}	g.L^{-1}	0,0
C_{e_0}	g.L^{-1}	0,0

Em que:

V_0 é o volume inicial do reator (L); C_{x_0} é a concentração inicial de células no reator (g.L^{-1}); C_{s_0} é a concentração inicial de substrato no reator (g.L^{-1}); C_{e_0} é a concentração inicial de etanol no reator (g.L^{-1});

Os valores dos demais parâmetros empregados nas simulações encontram-se na Tabela 7.

Tabela 7 - Parâmetros utilizados nas simulações e suas respectivas referências.

Parâmetro	Unidade	Valor	Referência
Y_H	$\text{g}_x \cdot \text{kJ}^{-1}$	0,1	SHULER e KARGI, 2002
T	$^{\circ}\text{C}$	34	Adotado pela autora
T_{amb}	$^{\circ}\text{C}$	25	Adotado pela autora
ρ_a	g.L^{-1}	994,4	NIST.C, 2019
c_{p_a}	$\text{kJ} \cdot (\text{g} \cdot \text{K})^{-1}$	$4,2 \times 10^{-3}$	NIST.C, 2019
$T_{a,e}$	$^{\circ}\text{C}$	28,0	ANA, 2009
$T_{a,s}$	$^{\circ}\text{C}$	32,0	ANA, 2009
T_m	$^{\circ}\text{C}$	30,0	Adotado pela autora
T_{ref}	$^{\circ}\text{C}$	34,0	Adotado pela autora
ρ_{CO_2}	g.L^{-1}	$1,7 \times 10^{-2}$	ANWAR E CARROLL, 2016
$c_{p_{CO_2}}$	$\text{kJ} \cdot (\text{mol} \cdot \text{K})^{-1}$	$3,8 \times 10^{-2}$	NIST.B, 2019
$T_{CO_2,e}$	$^{\circ}\text{C}$	28,0	Adotado pela autora
$T_{CO_2,s}$	$^{\circ}\text{C}$	30,0	Adotado pela autora
MM_{CO_2}	$\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	44,0	NIST.B, 2019
MM_e	$\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	46,1	NIST.A, 2019
MM_a	$\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	18,0	NIST.C, 2019
$\Delta \hat{H}_{vap,e}$	$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	42,5	NIST.A, 2019
$\Delta \hat{H}_{vap,a}$	$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	46,2	NIST.C, 2019
ρ_e	g.L^{-1}	789,0	NIST.A, 2019

O cálculo das constantes de velocidades de remoção de etanol (k_e) e de remoção de água (k_a) foi adaptado de (RODRIGUES et al., 2017) pelas Equações (5.3.2) a (5.3.5) e encontram-se na Figura 8.

$$x_1 = 1,121 \cdot \phi_{CO_2} - 2,802 \quad (5.3.2)$$

$$x_2 = 0,8382 \cdot T - 26,82 \quad (5.3.3)$$

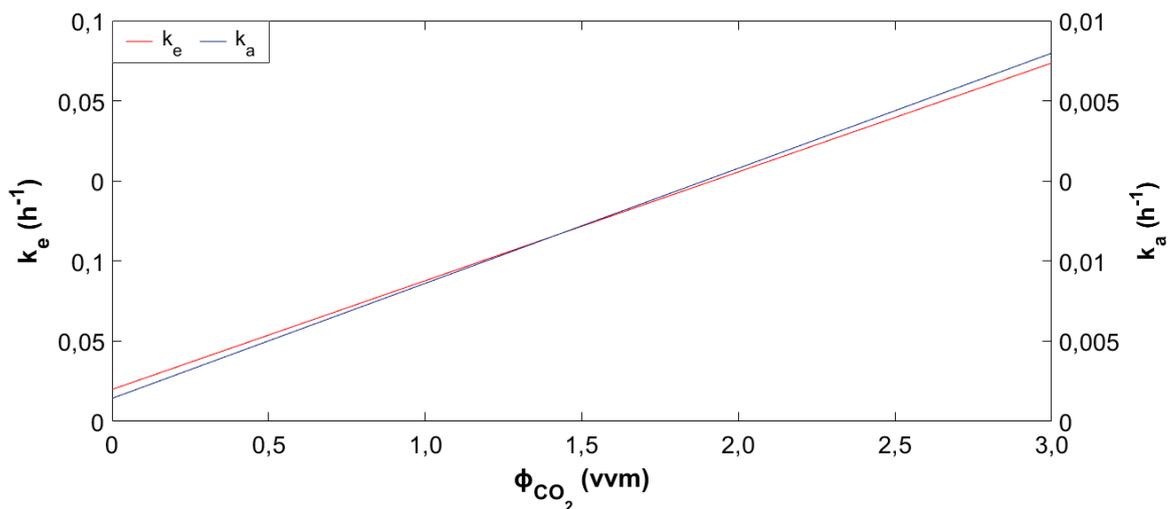
$$k_e = 0,06762 + 0,02422 \cdot x_1 + 0,00490 \cdot x_2 \quad (5.3.4)$$

$$k_a = 0,007715 + 0,002562 \cdot x_1 + 0,0000230 \cdot x_2 \quad (5.3.5)$$

Em que:

k_e é a constante de velocidade de remoção de etanol (h^{-1}); k_a é a constante de velocidade de remoção de água (h^{-1}); T é a temperatura de operação no reator ($^{\circ}C$); ϕ_{CO_2} é a vazão específica de dióxido de carbono (vvm); vvm é a unidade que corresponde à razão da vazão volumétrica de alimentação de CO_2 ($L_{CO_2} \cdot min^{-1}$) e o volume do caldo (L_{caldo}), ou seja ($L_{CO_2} \cdot (L_{caldo} \cdot min)^{-1}$).

Figura 8 – Constantes de velocidades de remoção de etanol e água (k_e) e (k_a), respectivamente, para (ϕ_{CO_2}) no intervalo de 0,1 a 3,0 vvm.



- Foram avaliadas como variáveis de entrada: a vazão do gás de arraste (ϕ_{CO_2}), a concentração total de substrato (ART) alimentado (C_{sa}) (equivalente à concentração de substrato em um cultivo em batelada) e o tempo total de alimentação do mosto (t_{alim}),

tendo como base os resultados apresentados na literatura por (SONEGO et al., 2016) e (SONEGO et al., 2018) presentes na Tabela 8.

Tabela 8 – Variáveis de entrada avaliadas nas simulações.

Variável	Unidade	Valores/Intervalo
ϕ_{CO_2}	vvm	0,1:0,1: ϕ_1 ou 0,1:0,1: ϕ_2
C_{sa}	g.L ⁻¹	180:20:300
t_{alim}	h	5, 8 e 10

Em que:

ϕ_1 é a vazão específica de CO₂ que atende ao critério 1, a conversão de pelo menos 98% do substrato;

ϕ_2 é a vazão específica de CO₂ que atende ao critério 2, o consumo mínimo de água de resfriamento para manter a temperatura de operação do reator a 34 °C, também definida como (ϕ_{min});

A concentração de substrato na corrente de mosto (C_{sm}) é obtida dividindo-se C_{sa} por 0,7, uma vez que dorna contém no início do processo 30% de seu volume final preenchido com creme de levedura, conforme a Equação (5.3.6).

$$C_{sm} = \frac{C_{sa}}{0,7} \quad (5.3.6)$$

Os estudos de caso foram implementados e simulados no software Matlab® e estão apresentados na Tabela 9.

Em cada um dos estudos de caso foram analisadas as seguintes variáveis de saída:

- Produtividade do etanol (P_e), calculada pela Equação 5.3.8;

$$C_{ec} = \frac{Y_{e/s}[(V_t - V_0)C_{sm} - V_t C_s]}{V_t} \quad (5.3.7)$$

$$P_e = \frac{C_{ec}}{t_{ferm}} \quad (5.3.8)$$

Em que:

P_e é a produtividade de etanol ($\text{g.L}^{-1}.\text{h}^{-1}$);

C_{ec} é a concentração de etanol calculada (etanol arrastado e etanol no caldo) (g.L^{-1});

V_t é o volume teórico da fermentação extrativa desconsiderando o arraste, ou seja, 10 L.

- Teor alcoólico total (GL°), calculado pela Equação 5.3.8;

$$^\circ GL = 100 \left(\frac{C_{ec}}{\rho_e} \right) \quad (5.3.8)$$

Em que:

$^\circ GL$ é o teor alcoólico total;

ρ_e é a massa específica do etanol (g.L^{-1});

- Calor metabólico total gerado na dorna durante a fermentação (Q_{met});
- Volume da água de resfriamento (V_a).

Tabela 9 - Estudos de caso das fermentações convencional e extrativa.

Estudos de caso	Fermentação	t_{CO_2} (h)	C_{sa} (g.L^{-1})	F_m (L.h^{-1})	t_{alim} (h)	t_{ferm} (h)
1	Convencional	-	180	1,40	5	9
2	Convencional	-	200	1,40	5	12
3	Convencional	-	220	1,40	5	12
4	Extrativa	3	180	1,40	5	9
5	Extrativa	3	200	1,40	5	9
6	Extrativa	3	220	1,40	5	10
7	Extrativa	3	240	1,40	5	12
8	Extrativa	3	260	1,40	5	13
9	Extrativa	3	280	1,40	5	14
10	Extrativa	3	300	1,40	5	16
11	Extrativa	3	240	0,88	8	12
12	Extrativa	3	260	0,88	8	13
13	Extrativa	3	280	0,88	8	14
14	Extrativa	3	300	0,88	8	16
15	Extrativa	3	300	0,70	10	16

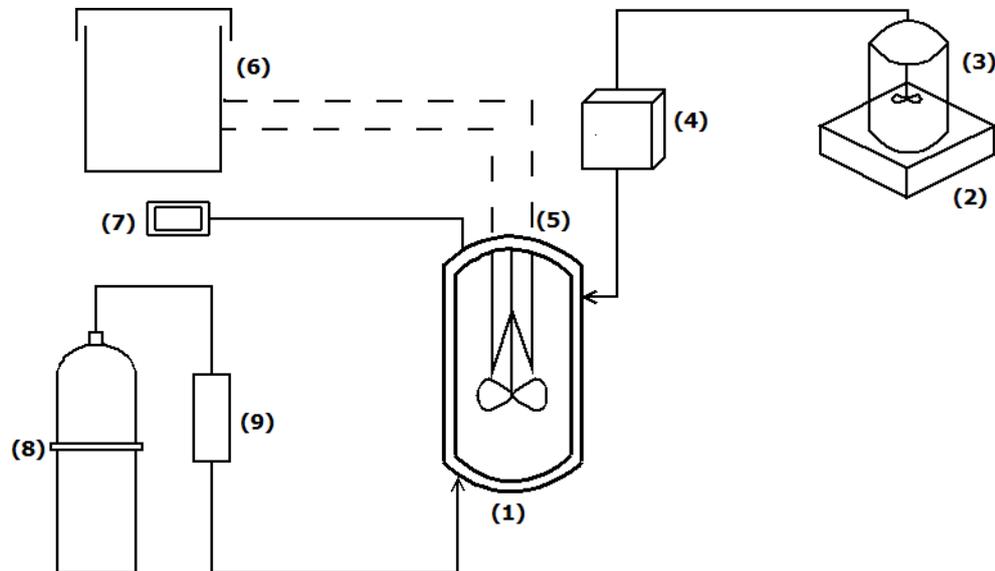
5.4. Validação dos modelos matemáticos: metodologia experimental

Foram realizados dois experimentos (experimento 1 corresponde à fermentação extrativa e o experimento 2 à fermentação convencional) em escala de laboratório a fim de validar os modelos matemáticos para fermentação convencional e extrativa com arraste de etanol por CO₂ operados em batelada alimentada. As condições escolhidas para os ensaios foram as mais próximas das utilizadas no processo industrial. O volume de operação do reator (V) foi de 2 L. A concentração total de substrato alimentado (C_{sa}) foi de 180 g.L⁻¹ com tempo de alimentação do mosto (t_{alim}) de 5h e tempo total de fermentação (t_{ferm}) de 9h. O volume do inóculo (V_0) foi 30% do volume de operação do reator (0,6 L) com concentração celular em massa seca (C_{x_0}) de aproximadamente 50 g.L⁻¹. O microrganismo utilizado foi a cepa comercial da levedura *Saccharomyces cerevisiae* (Fleischmann), mesma cepa utilizada no estudo de Almeida (2019).

O reator foi isolado com várias camadas de isopor para reduzir à perda de calor pela parede. O coeficiente global de troca térmica (U) adotado foi de 3,1 W. (m².°C)⁻¹ próximo dos valores da literatura (SILVA et al., 2015 e ALMEIDA, 2019) e área de troca térmica (A) foi de 0,116 m². A temperatura ambiente (T_{amb}) oscilou entre 27 e 29 °C. O mosto foi mantido a 34 °C em todo o período de alimentação através de uma chapa de aquecimento. A temperatura do reator foi mantida próxima a 34 °C por meio de um sistema de resfriamento composto por serpentina e banho termostático durante até a terceira hora de fermentação em ambos os experimentos (1 e 2).

Na fermentação extrativa, conduziu-se o arraste de etanol por CO₂ a partir de 3h até o fim da fermentação, utilizando uma vazão de gás de 2,5 vvm. O aparato experimental utilizado na fermentação extrativa encontra-se na Figura 9. A fermentação convencional difere apenas pela ausência dos equipamentos (8) e (9).

Figura 9 – Esquema do aparato experimental do ensaio da fermentação extrativa com arraste de etanol por CO₂ operado em batelada alimentada. 1) biorreator isolado com camadas de isopor, 2) chapa de aquecimento, 3) tanque de alimentação, 4) bomba peristáltica, 5) serpentina, 6) banho termostatizado, 7) termômetro, 8) cilindro de CO₂, 9) medidor de vazão mássica.



Fonte: Acervo pessoal.

As concentrações de substrato (C_s) e de etanol (C_e) ao longo da fermentação foram determinadas por cromatografia líquida de alta performance (HPLC – do inglês *high performance liquid chromatography*). A concentração celular de células viáveis (C_{xv}) foi determinada pelo método de azul metileno.

6. RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1. Modelagem e simulação das fermentações convencional e extrativa com arraste de etanol por CO₂ a partir dos balanços de massa e energia

Os estudos de casos foram simulados com base nos trabalhos de Sonogo et al. (2016) e (2018) a fim de obter resultados semelhantes em relação à produtividade em etanol (P_e) e ao teor alcoólico total (GL°). Porém, o volume do reator e a vazão específica de CO₂ adotados foram de 5 L e 2,5 vvm, respectivamente. No presente trabalho, o volume do reator foi de 10 L e a vazão de CO₂ variou em cada estudo de caso, inicialmente de 0,1 vvm até a vazão específica de CO₂ para os critérios 1 e 2 (ϕ_1 e ϕ_2), respectivamente.

Inicialmente, foram realizadas as simulações do critério 1 que tinha como objetivo obter a menor vazão de CO₂ cujo critério de parada era conversão de pelo menos 98% do substrato. Essa escolha foi feita pensando na possível aplicação dos cenários simulados em escala industrial. Desse modo, procurou-se manter os valores de produtividade em etanol (P_e) próximos a 9 g.L⁻¹.h⁻¹, o que é o padrão desejado e geralmente atingido na produção de etanol na indústria sucroalcooleira. Contudo, pelos modelos matemáticos desenvolvidos nesse trabalho, verificou-se que o consumo de água de resfriamento poderia ser mínimo a partir de uma vazão de CO₂ menor que a necessária para a conversão de pelo menos 98% do substrato (critério 1). Então, foi definido o critério 2 que tem como objetivo o consumo mínimo da água de resfriamento.

Além disso, geração de calor na dorna (Q_{met}) e o consumo de água de resfriamento (V_a) não foram avaliados nos estudos de Sonego et al. (2016) e (2018), mas foram abordados em trabalhos anteriores a este, como Silva (2014) e Almeida (2019). Contudo, os balanços de energia presentes neste trabalho para batelada alimentada (Equações 5.1.5 e 5.2.5) consideram o termo de energia relacionado à entrada de mosto (E_m), o qual não havia sido contabilizado em estudos anteriores.

Nesse sentido, os estudos de caso foram realizados para fornecer as principais informações sobre a etapa de fermentação. Os resultados encontram-se nas Tabelas 10 e 11. O número de simulações para encontrar a vazão mínima de CO₂ em cada um dos casos da fermentação extrativa (n_{sim}) variou conforme o critério adotado. No total foram realizadas 227 e 52 simulações para atender os critérios 1 e 2, respectivamente.

Tabela 10 - Principais resultados dos estudos de caso das fermentações convencional e extrativa considerando o critério 1 (conversão de pelo menos 98% de substrato).

Estudos de caso	n_{sim}	ϕ_{CO_2} (vvm)	C_s	C_s	C_e	C_e	P_e (g.L ⁻¹ .h ⁻¹)	°GL	Q_{met} (kJ)	Q_{vap} (kJ)	V_a (L)
			em	em	no	em					
			t_{alim} (g.L ⁻¹)	t_{ferm} (g.L ⁻¹)	caldo (g.L ⁻¹)	t_{ferm} (g.L ⁻¹)					
1	1	0,0	63,6	1,7	80,9	80,9	9,0	10,3	717,6	0,0	16,4
2	1	0,0	83,4	9,9	86,1	86,1	7,2	10,9	755,0	0,0	18,3
3	1	0,0	105,9	30,2	86,1	86,1	7,2	10,9	762,2	0,0	18,7
4	1	0,1	63,6	1,3	77,7	81,1	9,0	10,3	719,2	203,8	8,0
5	11	1,1	83,8	3,8	77,8	88,8	9,9	11,3	787,6	826,2	4,1
6	15	1,5	106,9	4,3	81,2	97,8	9,8	12,4	869,5	1254,3	4,1
7	15	1,5	130,8	4,0	84,7	107,2	8,9	13,6	956,0	1632,5	3,9
8	21	2,1	155,1	4,0	84,0	116,1	8,9	14,7	1037,1	2391,4	3,7
9	26	2,6	180,5	5,2	84,0	124,7	8,9	15,8	1117,1	3123,0	3,4
10	27	2,7	205,5	5,1	84,1	134,0	8,4	17,0	1202,0	3783,5	3,0
11	15	1,5	62,1	4,3	84,7	107,0	8,9	13,6	970,0	1526,4	4,5
12	20	2,0	81,7	4,2	84,2	116,0	8,9	14,7	1051,7	2183,1	4,7
13	24	2,4	105,8	5,1	84,2	124,8	8,9	15,8	1132,6	2183,1	4,8
14	25	2,5	132,4	4,4	84,0	134,4	8,4	17,0	1220,1	3459,1	4,9
15	24	2,4	87,6	5,7	84,6	133,7	8,4	16,9	1213,2	3216,8	4,8

Tabela 11 - Principais resultados dos estudos de caso das fermentações convencional e extrativa considerando o critério 2 (consumo mínimo da água de resfriamento).

Estudos de caso	n_{sim}	ϕ_{CO_2} (vvm)	C_s	C_s	C_e	C_e	P_e (g.L ⁻¹ .h ⁻¹)	°GL	Q_{met} (kJ)	Q_{vap} (kJ)	V_a (L)
			em	em	no	em					
			t_{alim} (g.L ⁻¹)	t_{ferm} (g.L ⁻¹)	caldo (g.L ⁻¹)	t_{ferm} (g.L ⁻¹)					
1	1	0,0	63,6	1,7	80,9	80,9	9,0	10,3	717,6	0,0	16,4
2	1	0,0	83,4	9,9	86,1	86,1	7,2	10,9	755,0	0,0	18,3
3	1	0,0	105,9	30,2	86,1	86,1	7,2	10,9	762,2	0,0	18,7
4	4	0,4	63,6	1,1	75,5	81,2	9,0	10,3	720,2	392,4	4,0
5	4	0,4	83,4	5,5	82,3	88,1	9,8	11,2	780,8	395,7	4,1
6	4	0,4	105,9	15,1	86,1	92,9	9,3	11,8	830,9	487,8	4,1
7	4	0,4	129,9	30,5	86,1	95,2	7,9	12,1	856,0	610,0	3,9
8	3	0,3	153,1	51,3	86,1	94,6	7,3	12,0	844,7	570,4	3,7
9	3	0,3	177,3	70,3	86,1	95,2	6,8	12,1	850,4	626,7	3,4
10	2	0,2	201,3	90,9	86,1	95,1	5,9	12,1	855,3	602,4	3,1
11	6	0,6	64,7	25,4	86,1	97,5	8,1	12,4	880,7	749,9	4,5
12	6	0,6	85,2	42,0	86,1	98,8	7,6	12,5	893,5	845,9	4,7
13	5	0,5	109,0	63,1	86,1	98,4	7,0	12,5	884,2	827,6	4,9
14	5	0,5	133,9	78,4	86,1	100,8	6,3	12,8	928,8	991,3	4,9
15	6	0,6	103,0	74,0	86,1	102,7	6,4	13,0	932,4	1078,2	4,8

O cenário 1 foi adotado como o estudo de caso base por ser mais próximo à condição industrial. Os valores obtidos para P_e e $^{\circ}GL$ foram os mesmos tanto para fermentação convencional quanto para a extrativa quando se empregou uma concentração total de substrato alimentado no mosto (C_{sa}) de 180 g.L^{-1} (equivalente a uma batelada). Devido à inibição pelo etanol, o aumento da concentração de substrato no mosto faz com que a produtividade em etanol e o teor alcoólico sejam menores na fermentação convencional. É importante salientar que a concentração de etanol no caldo é menor nas fermentações extrativas, isso ocorre por causa do arraste de etanol e água. Contudo, ao longo da fermentação o etanol arrastado pode ser recuperado, contabilizando assim a concentração de etanol total durante a fermentação (C_{ec}). Isso justifica maiores valores de P_e e $^{\circ}GL$. Esses resultados encontram-se nas Figuras 10.a e 10.b e 11.a e 11.b, respectivamente.

Figura 10.a - Produtividade em etanol ($\text{g.L}^{-1}.\text{h}^{-1}$) das fermentações convencional e extrativa para o intervalo da concentração total de substrato alimentado de 180 a 220 g.L^{-1} para o critério 1 para tempo de alimentação de 5h.

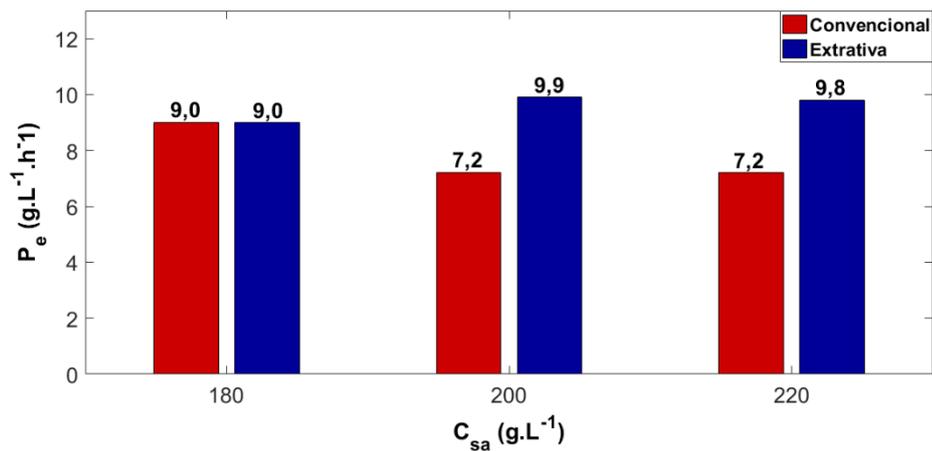


Figura 10.b - Produtividade em etanol ($\text{g.L}^{-1}.\text{h}^{-1}$) das fermentações convencional e extrativa para o intervalo da concentração total de substrato alimentado de 180 a 220 g.L^{-1} para o critério 2 para tempo de alimentação de 5h.

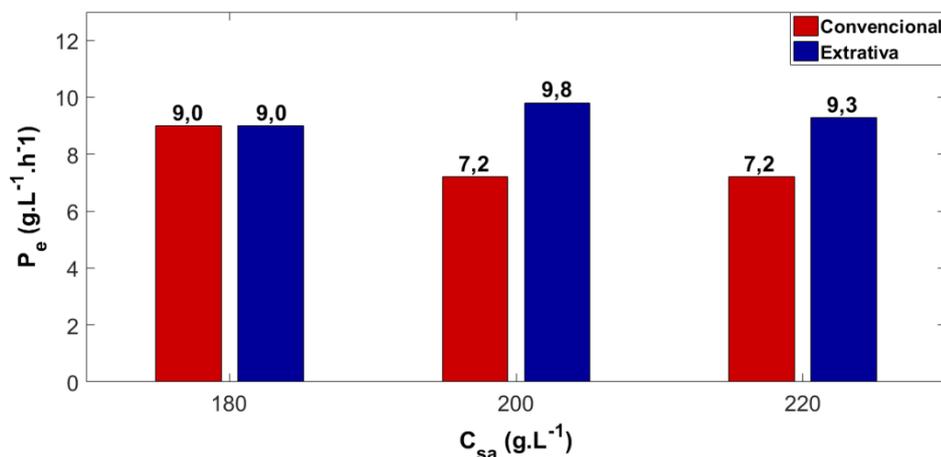


Figura 11.a – Teor alcoólico total das fermentações convencional e extrativa para o intervalo da concentração total de substrato alimentado de 180 a 220 g.L⁻¹ para o critério 1 para tempo de alimentação de 5h.

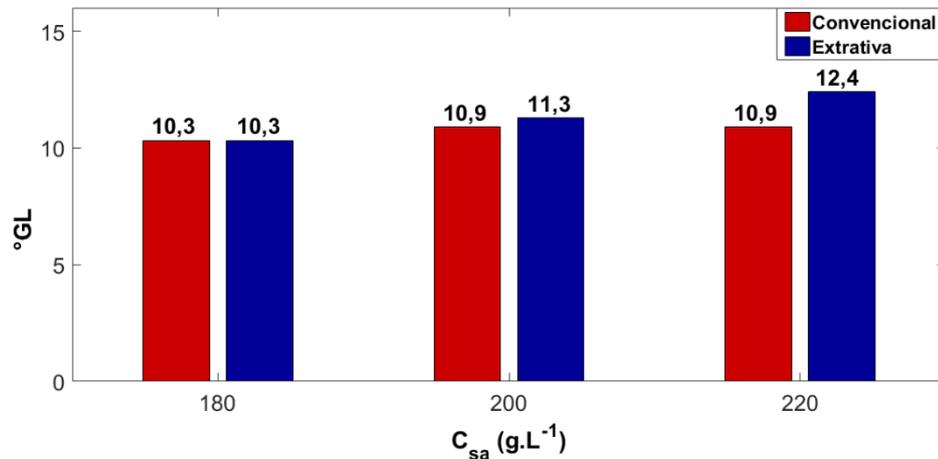
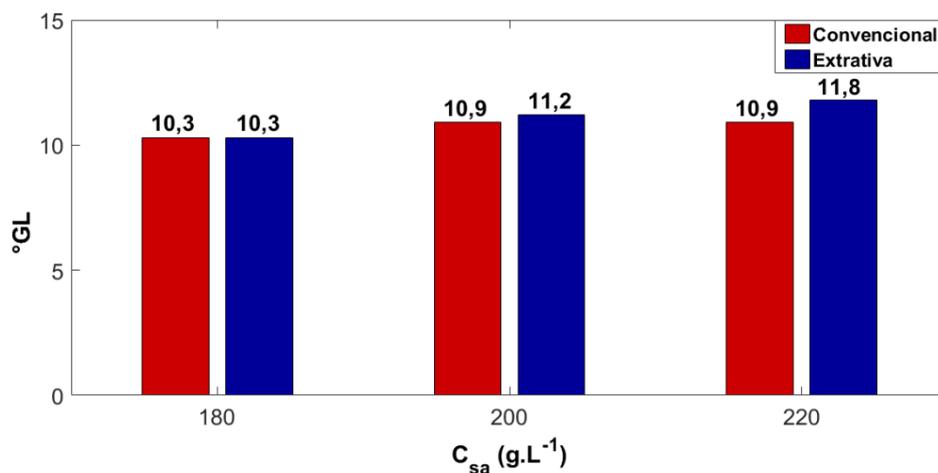


Figura 11.b – Teor alcoólico total das fermentações convencional e extrativa para o intervalo da concentração total de substrato alimentado de 180 a 220 g.L⁻¹ para o critério 2 para tempo de alimentação de 5h.



A produtividade em etanol e o teor alcoólico não sofreram grande influência com a variação do tempo de alimentação do mosto pelo critério 1 (gráfico não apresentado). Contudo, a P_e foi menor para C_{sa} maiores que 220 g.L⁻¹, principalmente para o critério 2 (Figura 12). Em contrapartida, atingiu-se maiores valores de °GL com o aumento da concentração total de substrato alimentado (Figura 13), atingindo 17 °GL para C_{sa} de 300 g.L⁻¹ para o critério 1 (fermentação completa) e 12,1 °GL no critério 2 (mesmo com concentração de substrato final elevada). Os resultados das simulações estão de acordo com os obtidos por Sonogo et al. (2016) e (2018) para o critério 1 que prevê a fermentação completa.

Figura 12 - Produtividade em etanol ($\text{g.L}^{-1}.\text{h}^{-1}$) nas fermentações extrativas (critérios 1 e 2) para diferentes concentrações totais de substrato alimentado no intervalo de 180 a 300 g.L^{-1} para o tempo de alimentação de 5h.

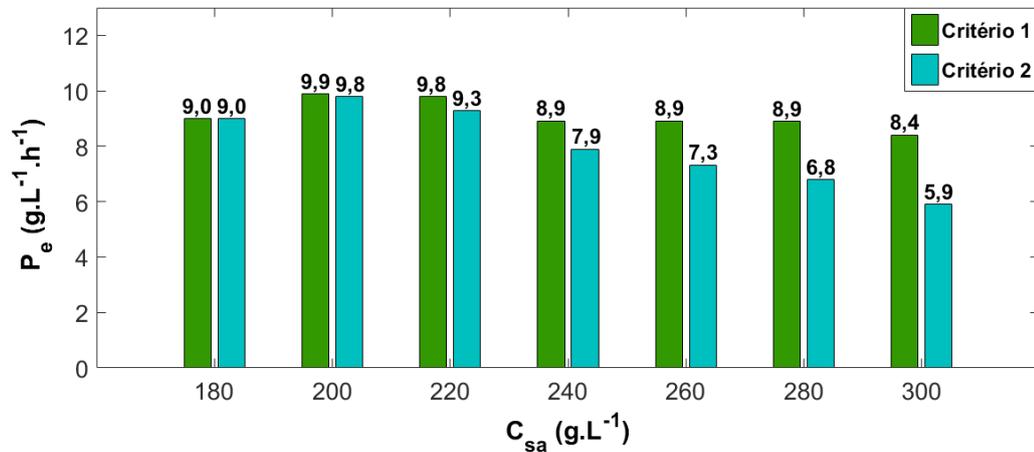
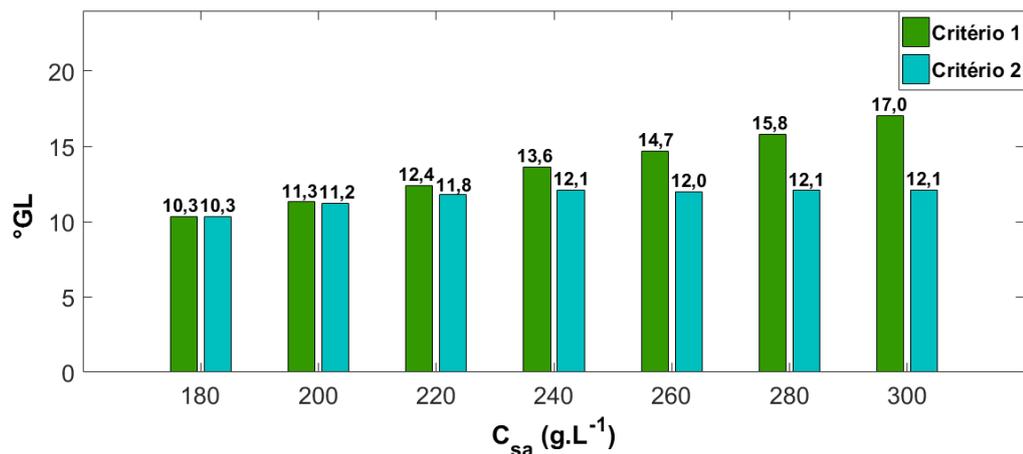
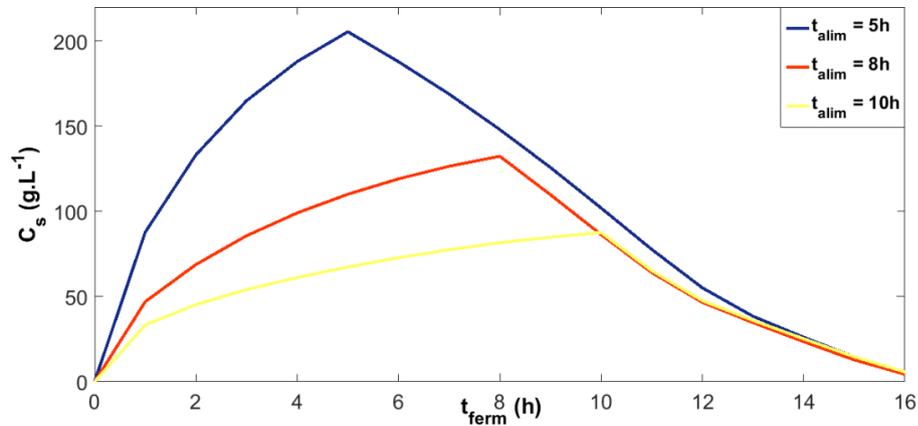


Figura 13 - Teor alcoólico total nas fermentações extrativas (critérios 1 e 2) para diferentes concentrações totais de substrato alimentado no intervalo de 180 a 300 g.L^{-1} para o tempo de alimentação de 5h.



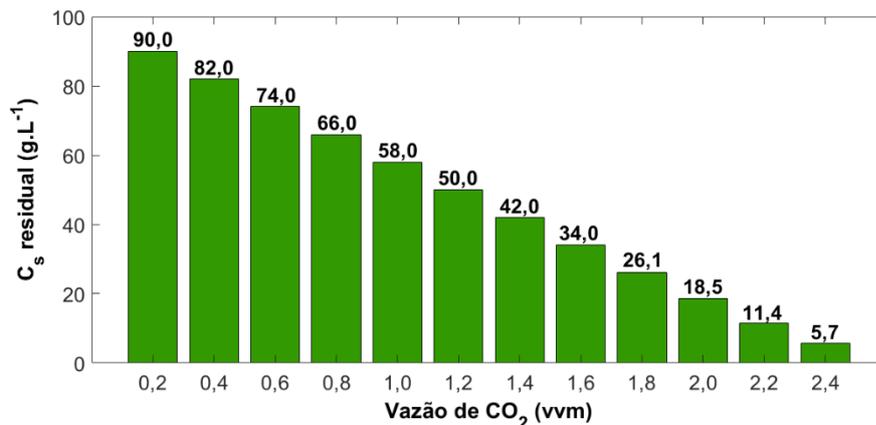
A concentração de substrato na dorna foi influenciada pelo tempo de alimentação do mosto. Quanto maior o t_{alim} menor será o acúmulo de substrato durante a fermentação, quando se varia a vazão volumétrica de alimentação do mosto para manter a mesma massa total no reator. A inibição por substrato torna-se proeminente a partir da concentração de 150 g.L^{-1} (THATIPAMALA, ROHANI e HILL, 1992). Conforme apresentado na Tabela 10, para concentrações totais de substrato alimentado na dorna maiores que 240 g.L^{-1} , o tempo de alimentação (t_{alim}) deve ser maior que 5h. Para C_{sa} igual a 300 g.L^{-1} , a vazão de CO_2 que atinge o critério 1 (consumo de pelo menos 98% do substrato) nos estudos de caso 10, 14 e 15 ocorreu o acúmulo de substrato, atingindo valores de 205,5, 132,4 e 87,6 g.L^{-1} para os tempos de alimentação (t_{alim}) de 5, 8 e 10h, respectivamente (Figura 14).

Figura 14 - Concentração do substrato ao longo da fermentação (g.L^{-1}) para uma concentração total de substrato alimentado de 300 g.L^{-1} na vazão de CO_2 requerida que atinge o critério 1 (2,7, 2,5 e 2,4 vvm) em diferentes tempos de alimentação (5,8 e 10h), respectivamente.



A concentração de substrato na dorna ao final da fermentação variou com a vazão de CO_2 , sendo que o aumento da vazão proporcionou maior consumo do substrato. Isso permitiu alimentar a dorna com mostos mais concentrados (valores de C_{sa} até 300 g.L^{-1}), o que não seria possível na fermentação convencional. No estudo de caso 15, o aumento do t_{alim} provocou a diminuição da ϕ_{CO_2} . Com $\phi_{\text{CO}_2} = 0,2$ vvm a C_s residual foi de 90 g.L^{-1} enquanto que com $\phi_{\text{CO}_2} = 2,4$ vvm a C_s residual foi menor que 6 g.L^{-1} . Nesse intervalo, observou-se o consumo de aproximadamente 84 g.L^{-1} de substrato (Figura 15).

Figura 15 - Perfil de consumo de substrato para atingir o critério 1 (g.L^{-1}) no intervalo de 0,2 a 2,4 vvm na concentração total de substrato alimentado e tempo de alimentação do mosto de 300 g.L^{-1} e 10 h, respectivamente.



Nos estudos de Sonogo et al. (2016) e (2018), todas as fermentações extrativas foram realizadas com a vazão de CO_2 de 2,5 vvm. Porém, em outros trabalhos como Silva et al. (2015) e Almeida (2019) foram utilizadas vazões menores. Silva et al. (2015) conduziram experimentos

com vazões de alimentação de CO₂ de 0,1, 0,3, 0,5 e 1,0 vvm à temperatura de 33 °C. Almeida (2019) trabalhou com vazões de 0,5 e 1,0 vvm à temperatura de 34 °C. Por isso, nos estudos de caso foram testadas diferentes vazões para que fosse obtida a vazão mínima de alimentação de CO₂ requerida conforme os critérios 1 e 2.

Para o critério 2, foi possível observar que existia uma vazão de alimentação de CO₂ (ϕ_{min}) em que o consumo da água de resfriamento para manter a temperatura em 34 °C tornava-se mínimo, de modo que não era mais necessário água de resfriamento após o início do arraste gasoso (terceira hora de fermentação). O valor da ϕ_{min} foi influenciado tanto pelas concentrações de alimentação do mosto quanto pelo tempo de alimentação. Com o aumento da C_{sa} ocorre a diminuição de 0,4 para 0,2 vvm, comparando 180 a 300 g.L⁻¹. Porém, o incremento no t_{alim} ocasionou o aumento de até 0,4 vvm para 300 g.L⁻¹, conforme pode ser observado pelas Figuras 16 e 17, respectivamente.

Figura 16 - Vazão mínima de alimentação de CO₂ requerida (vvm) com o tempo de alimentação de 5h no intervalo de concentração total de substrato alimentado de 180 a 300 g.L⁻¹.

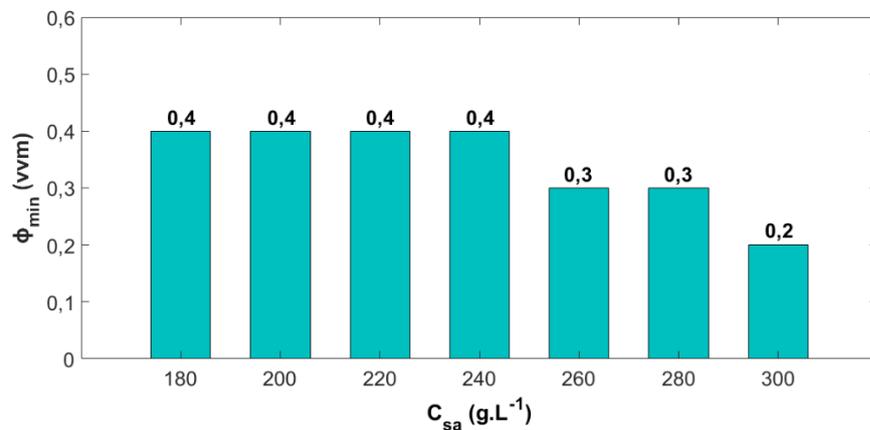
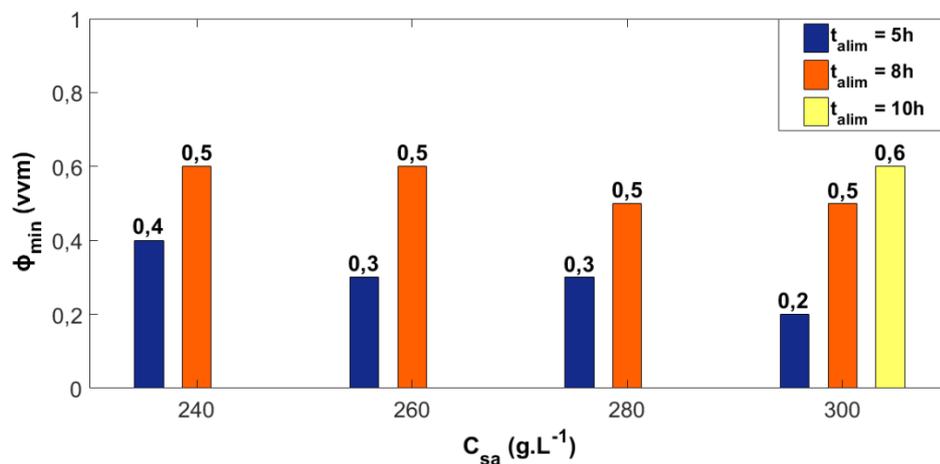


Figura 17 - Vazão mínima de alimentação de CO₂ requerida (vvm) com diferentes tempos de alimentação no intervalo de concentração total de substrato alimentado de 240 a 300 g.L⁻¹.



Na maioria dos estudos de caso da fermentação extrativa (4 ao 15), exceto no caso 4, não foi possível atingir valores de produtividade em etanol e teor alcóolico total aos obtidos pelos estudos de Sonego et al. (2016) e (2018) com as vazões de alimentação de CO_2 do critério 2 (ϕ_{min}). Isso ocorreu porque a concentração residual de substrato ao final dos estudos de caso 5 ao 15 era muito alta (fermentação incompleta). Desse modo, foram necessárias vazões maiores de CO_2 para atingir o critério 1, ou seja, fermentação completa. Para C_{sa} menores que 280 g.L^{-1} a ϕ_{CO_2} foi menor que 2,5 vvm (Figura 18). Nestes cenários, ocorreria a economia de CO_2 e o menor arraste de etanol. Para C_{sa} maiores que 260 g.L^{-1} o incremento da t_{alim} provocou o decréscimo da ϕ_{CO_2} (Figura 19), enquanto que para C_{sa} até 240 g.L^{-1} a influência não foi significativa.

Figura 18 - Vazão de alimentação de CO_2 (vvm) para atingir o critério 1 com o tempo de alimentação de 5h para o intervalo de concentração total de substrato alimentado de 180 a 300 g.L^{-1} .

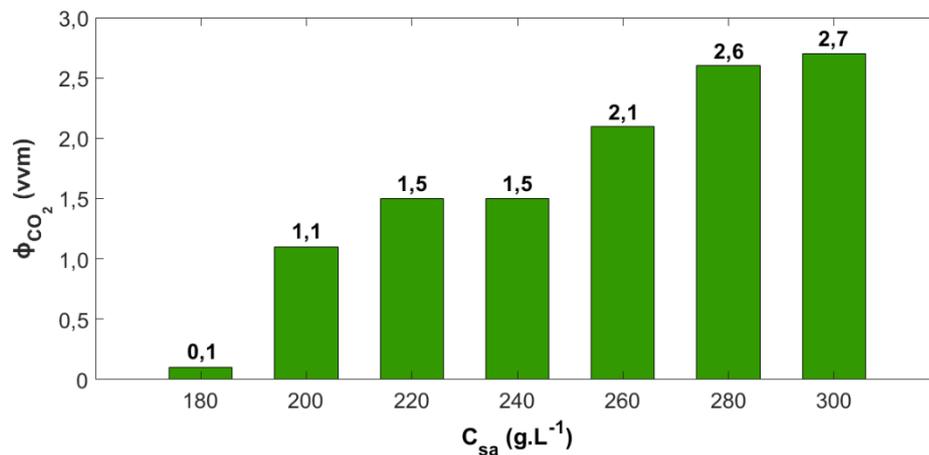
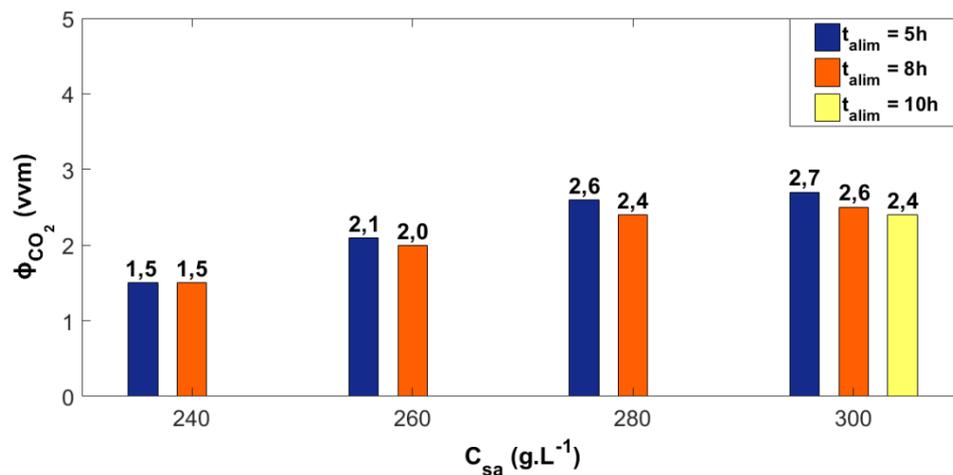


Figura 19 - Vazão de alimentação de CO_2 (vvm) para atingir o critério 1 com diferentes tempos de alimentação no intervalo de concentração total de substrato alimentado de 240 a 300 g.L^{-1} .



Os valores totais do calor metabólico (Q_{met}), da energia referente ao mosto que é alimentado durante a fermentação (E_m), do calor perdido pela parede (Q_p), do calor removido pelo arraste de etanol e da água (Q_{vap}), do calor removido pelo CO_2 (Q_{CO_2}) e o do calor removido pela água de resfriamento (Q_a) durante a fermentação encontram-se nas Figura 20.a e 20.b para os critérios 1 e 2, respectivamente.

Figura 20.a - Contribuição de cada um dos termos dos balanços de energia Q_{met} , E_m , Q_p , Q_{vap} , Q_{CO_2} , Q_a (kJ) referentes aos 15 estudos de caso que atendem o critério 1.

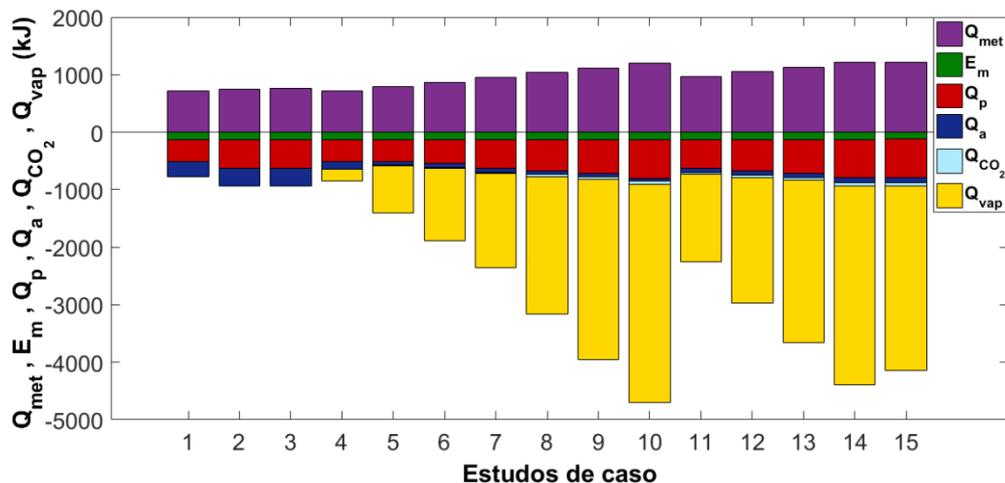
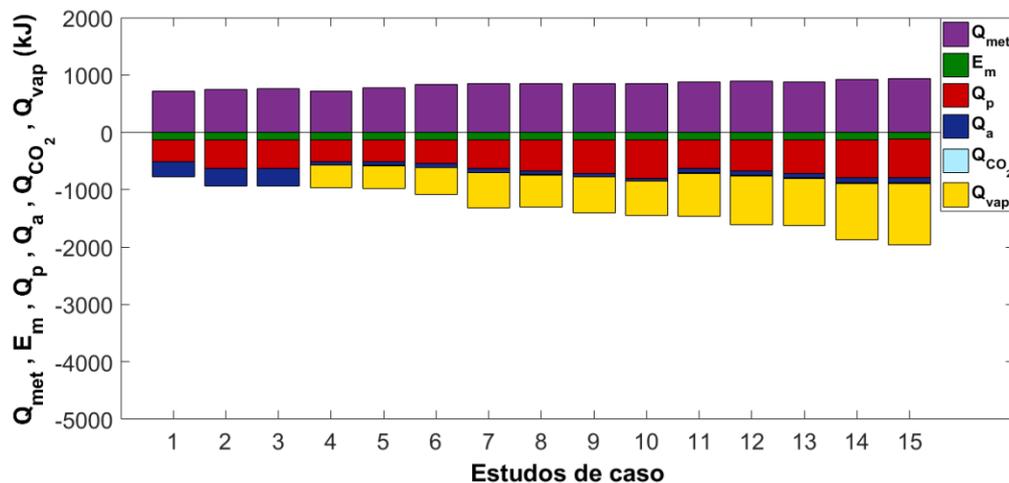


Figura 20.b - Contribuição de cada um dos termos dos balanços de energia Q_{met} , E_m , Q_p , Q_{vap} , Q_{CO_2} , Q_a (kJ) referentes aos 15 estudos de caso que atendem o critério 2.



Nas Figuras 20.a e 20.b, os estudos de caso de 1 a 3 representam a fermentação convencional enquanto os estudos de 4 a 15 correspondem a fermentação extrativa, sendo os tempos de alimentação variaram em 5 (estudos de 4 a 10), 8 (estudos de 11 ao 14) e 10 h (estudo 15). Através dos balanços de energia para a fermentação convencional e extrativa, atribuiu-se o sinal negativo para E_m , Q_p , Q_{vap} , Q_{CO_2} e Q_a por removerem energia do sistema e o sinal positivo

a Q_{met} por contribuir com o aumento da energia no sistema. Atribuiu-se sinal negativo ao termo E_m devido ao fato da temperatura do mosto (30 °C) ser menor que a temperatura de operação do reator (34 °C) e por isso contribuir para diminuição da temperatura do sistema (reator).

Durante a fermentação alcoólica consome-se as hexoses glicose e frutose para formação de etanol e outros subprodutos através de um conjunto de reações bioquímicas (RODRIGUES et al., 2017), nesse trabalho considerou-se somente a glicose por ser a hexose predominante. Essas reações liberam energia no sistema e podem contribuir para aumentar a temperatura de operação do reator (SILVA, 2014). A produção de etanol pelas leveduras é associada ao crescimento celular, de modo que a multiplicação celular e a formação de etanol ocorrem simultaneamente (SONEGO, 2016). Por isso, o calor metabólico do processo fermentativo pode ser considerado como o calor gerado pelo crescimento celular, conforme sugerido por (SHULER e KARGI, 2002). Almeida (2019) calculou o calor gerado a partir da teoria e também experimentalmente por meio do balanço de energia proposto para fermentação convencional e extrativa para batelada. A autora verificou que a variação entre o valor teórico e o experimental para a fermentação convencional foi menor que 6%. Porém, pensando na aplicação industrial este trabalho foi modelado para o modo de operação de batelada alimentada. Foram realizadas diferentes simulações para fermentação convencional e extrativa.

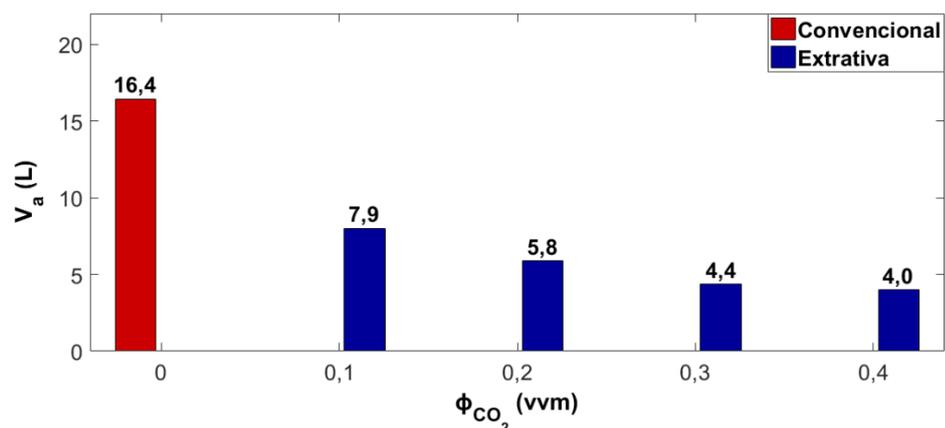
Foi possível verificar que o termo de E_m foi praticamente constante em todas as fermentações. Os termos de Q_p e Q_{met} sofreram variações decorrentes do aumento do tempo de fermentação, sendo que o calor metabólico foi maior do que calor perdido para a parede em todos os casos. Nas fermentações extrativas, o incremento da vazão de CO_2 promoveu maior arraste de etanol e água. Devido a isso, a maior contribuição no balanço de energia foi do Q_{vap} , enquanto que Q_{CO_2} foi bem menor, contribuindo mais para o resfriamento do reator a partir do aumento da vazão de CO_2 . O valor de Q_a foi maior nas fermentações convencionais do que nas extrativas. Nas fermentações convencionais, para que a temperatura do reator fosse mantida a 34°C o acúmulo de energia do sistema era removido através da água de resfriamento. Nas fermentações extrativas, esse acúmulo era extraído através do Q_{vap} e do Q_a , de modo que após o início do arraste (terceira hora de fermentação) a energia acumulada foi capaz de ser retirada apenas por Q_{vap} , não sendo necessário mais o uso de água de resfriamento.

Para que o reator opere em temperatura constante a 34 °C durante toda a fermentação, o somatório de E_m , Q_p , Q_{vap} , Q_{CO_2} e Q_a deve ser aproximadamente igual ao Q_{met} em módulo. As simulações foram definidas considerando condições ideais, os valores de Q_p e E_m podem oscilar

no âmbito industrial devido a alterações na temperatura, conforme as equações dos balanços de energia. Em dias quentes com T_{amb} próxima a 28 °C, Q_p será menor. Com relação a temperatura do mosto, esta não deve ser maior que 30 °C (adotada nesse estudo). Em um processo industrial, dificilmente T_m será mantida constante durante toda a alimentação, isso provocaria uma modificação no valor de E_m . Desse modo, é possível considerar para o critério 2 (Figura 20.b) em quase todos os casos os resultados obtidos foram bem próximos do esperado (exceto para C_{sa} maiores que 240 g.L⁻¹). Contudo, para o critério 1 (Figura 20.a) essa condição não foi satisfeita a partir do estudo de caso 5 (C_{sa} maiores que 220 g.L⁻¹), pois os valores de Q_{vap} foram muito altos devido às maiores vazões de alimentação de CO₂, o que levantou a hipótese de que para fermentações com altas C_{sa} (que necessitem de ϕ_{CO_2} maior de 2,0 vvm para consumir pelo menos 98% do substrato) em determinadas horas precisem de um fluido quente para manter a temperatura do reator a 34 °C.

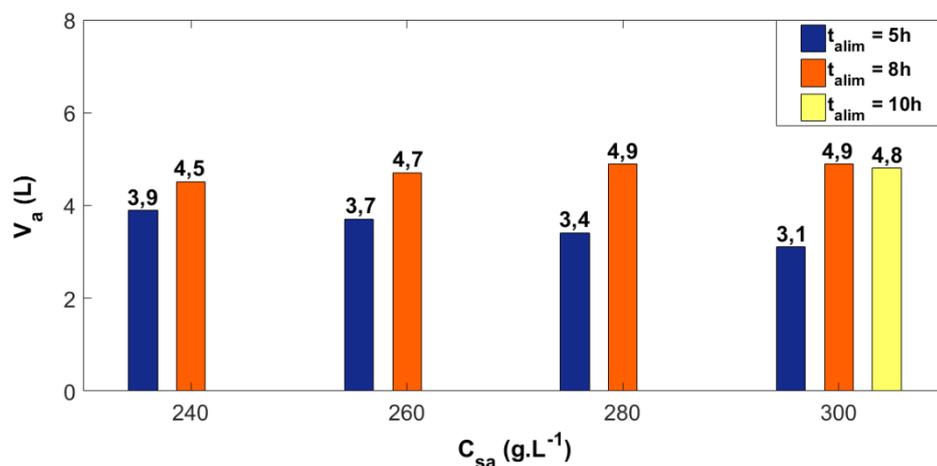
Nos estudos de caso deste trabalho foi estudada a influência da vazão de CO₂ na redução do volume de água de resfriamento durante o processo fermentativo, conforme o critério 2. Na fermentação convencional (cenário 1), seriam necessários 16,4 L de água para manter a temperatura de 10 L de caldo a 34 °C por toda a fermentação. Na fermentação extrativa (cenário 4) a ϕ_{CO_2} foi analisada no intervalo de 0,1 a 0,4 vvm (ϕ_{min}). Após encontrar o valor de ϕ_{min} não foi possível reduzir o consumo de água. Isso ocorre porque o excesso de energia do reator precisa ser removido pela água de resfriamento nas duas primeiras horas de fermentação (antes de se iniciar o arraste por CO₂). A tendência de diminuição da água de resfriamento pode ser vista na Figura 21, sendo que a fermentação extrativa utilizando a vazão de CO₂ de 0,4 vvm reduziu em 75,6% o volume de água comparada ao da fermentação convencional.

Figura 21 – Consumo da água de resfriamento (L) em fermentações convencional e extrativa para concentração total de substrato alimentado de 180 g.L⁻¹ no intervalo de vazão de CO₂ 0,1 a 0,4 vvm.



Nos trabalhos anteriores Silva (2014) e Almeida (2019) não foi avaliada a fermentação com alta concentração total de substrato alimentado (C_{sa}). O consumo da água de resfriamento foi influenciada pelo tempo de alimentação do mosto. Observou-se que para o tempo de alimentação de 5h, quanto maior a concentração da alimentação do mosto menor era o consumo de água. Além disso, o incremento do t_{alim} proporcionou o aumento de até 1,7 L comparando o tempo de 5h e 10h para a concentração de alimentação de mosto de 300 g.L^{-1} , conforme apresentado na Figura 22.

Figura 22 – Consumo da água de resfriamento (L) para diferentes tempos de alimentação de mosto com concentrações totais de substrato alimentado superior a 240 g.L^{-1} .



No processo industrial, a redução do consumo de água de resfriamento das dornas resultaria também na diminuição de gastos com insumos para o tratamento químico (antibióticos, anti-incrustantes, etc.).

6.2. Validação dos modelos matemáticos: efeito do arraste de etanol por CO_2 na temperatura de operação do reator

Os estudos de Sonogo et al. (2016) e Sonogo et al. (2018) para fermentação extrativa operada em batelada alimentada foram realizados a uma vazão de CO_2 de 2,5 vvm. Contudo, os resultados obtidos pelos estudos de caso do presente trabalho indicam que nessa vazão a energia total removida pelo arraste de etanol e água (Q_{vap}) é muito alta, o que levantou a hipótese de que a temperatura de operação do reator não seria mantida a $34 \text{ }^\circ\text{C}$ durante toda a fermentação, ou seja, esperava-se uma redução na temperatura.

Utilizando o modelo cinético híbrido de Andrews-Levenspiel, os parâmetros cinéticos e estequiométricos de Almeida (2019) presentes na Tabela 12 e os dados experimentais foi possível validar os modelos matemáticos para fermentação convencional e extrativa nas Figuras 23 e 24, respectivamente.

Tabela 12 – Parâmetros cinéticos e estequiométricos utilizados para validação.

Parâmetro	Unidade	Valor
$Y_{x/s}$	gx.gs^{-1}	0,036
$Y_{e/s}$	ge.gs^{-1}	0,483
μ_{max}	h^{-1}	0,206
K_S	g.L^{-1}	41,9
K_{is}	g.L^{-1}	184,1
$C_{e_{max}}$	g.L^{-1}	89,4
n	-	0,33

Figura 23 - Valores simulados (linhas contínuas) e experimentais (pontos) para a fermentação convencional operada em batelada alimentada.

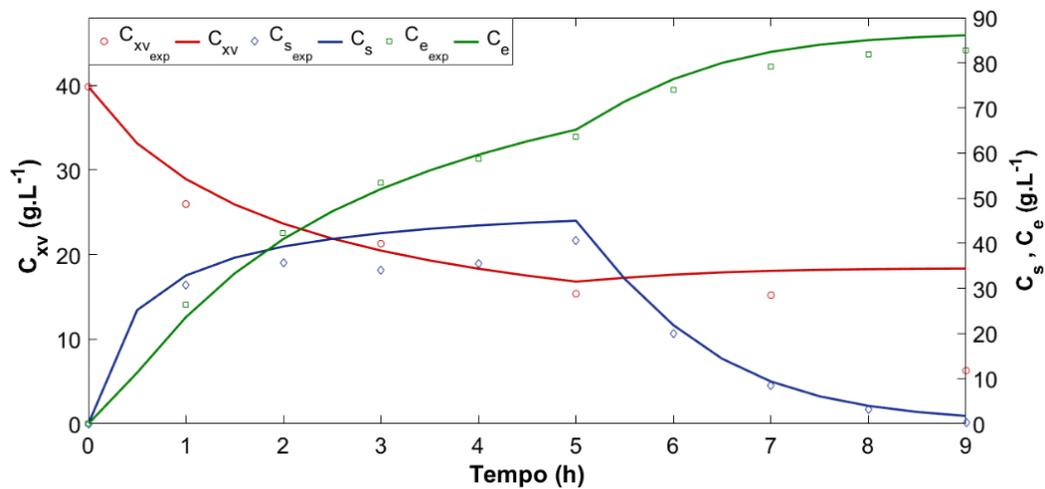
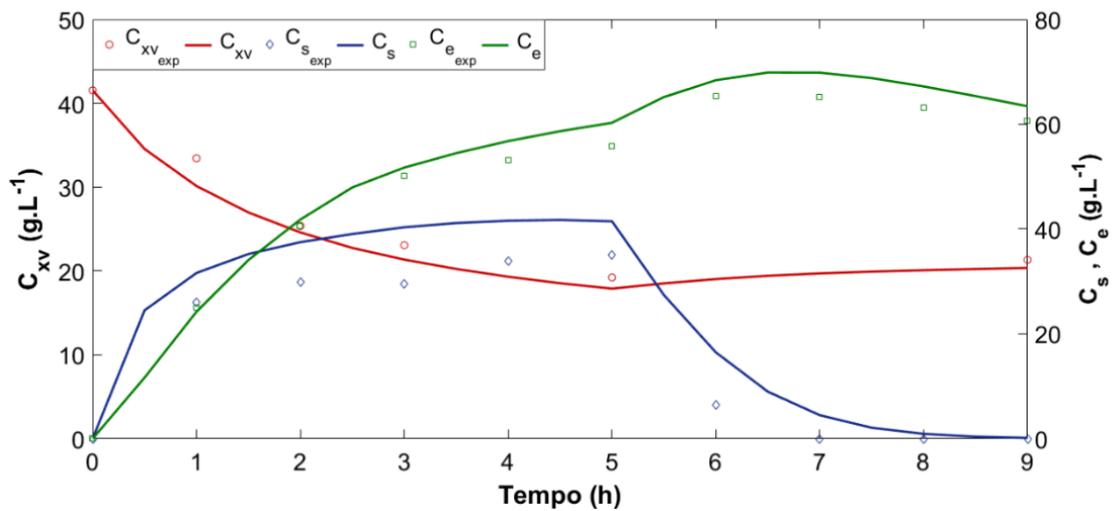


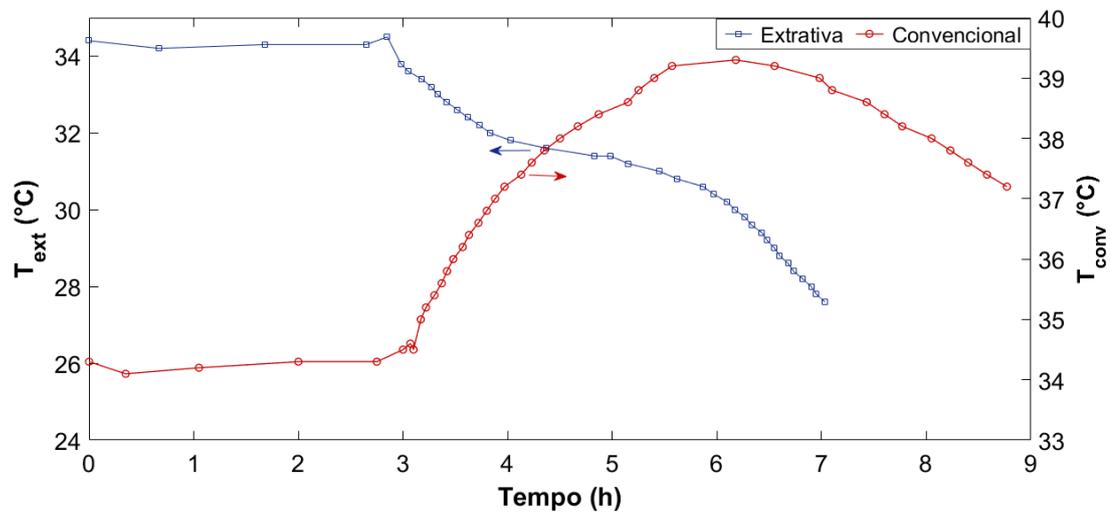
Figura 24 - Valores simulados (linhas contínuas) e experimentais (pontos) para a fermentação extrativa com arraste de etanol por CO₂ operada em batelada alimentada.



O modelo matemático apresentou um melhor ajuste para a fermentação convencional (9 horas de fermentação) quando comparado com a fermentação extrativa (7 horas de fermentação). Como a fermentação extrativa foi conduzida até 9h a uma vazão de CO₂ de 2,5 vvm uma grande quantidade de etanol foi removida do caldo.

Os parâmetros cinéticos e estequiométricos de Almeida (2019) consideram que a fermentação é conduzida a 34 °C durante todo o processo. Contudo, ao remover a serpentina ocorreu uma variação na temperatura de operação do reator. Na fermentação convencional, houve aumento da temperatura de 34 até 39 °C, o que levou a queda de viabilidade celular (Figura 23). Entretanto, na fermentação extrativa observou-se uma diminuição da temperatura de operação do reator após a terceira hora de fermentação (início do arraste e retirada da serpentina), observou-se que na 7h de fermentação (fim da fermentação) a temperatura ambiente (29,2 °C) era maior que a do reator (28,6 °C) (Figura 24). Os perfis de temperatura das fermentações convencional e extrativa são apresentados na Figura 25.

Figura 25 – Perfis de temperatura durante as fermentações convencional e extrativa com arraste de etanol por CO₂ operada em batelada alimentada.



O calor gerado durante a fermentação foi proveniente do crescimento celular. Na fermentação convencional, observou-se um incremento considerável de temperatura no período entre 3 a 6h. Posteriormente, ocorreu um declínio na temperatura que pode estar associada tanto à diminuição do crescimento celular quanto à queda da viabilidade celular. Assim, pelo o perfil de temperatura observado na fermentação convencional torna-se inviável manter a temperatura de operação a 34 °C sem utilizar um sistema de resfriamento como a serpentina ou trocador de calor (escala industrial).

Em trabalhos experimentais anteriores de fermentação extrativa, Silva et al. (2015), Sonogo et al. (2016) e Rodrigues et al. (2017) a temperatura de operação do reator durante a fermentação era mantida a 34 °C por meio da troca térmica com o banho termostatizado. Ao utilizar somente a vazão de CO₂ a 2,5 vvm, verificou-se que a água presente no banho funcionaria como um fluido de aquecimento ao invés de um fluido de resfriamento (como na fermentação convencional) para que a temperatura permanecesse em 34 °C.

A fermentação extrativa com arraste de etanol por CO₂ apresentou vantagens comparada à convencional como redução dos efeitos inibitórios por etanol e do tempo de fermentação. Além disso, mostrou-se como uma alternativa eficiente para controle de temperatura, não sendo mais necessário utilizar água de resfriamento. Para aplicação industrial seriam necessários novos experimentos para identificar qual a vazão de CO₂ que manteria a temperatura a 34 °C. Outra possibilidade seria trabalhar com diferentes vazões de alimentação de CO₂ durante toda a fermentação, visto que o calor metabólico gerado pelo crescimento celular varia ao longo da

fermentação. Ou seja, encontrar um perfil de vazão de CO₂ em que se mantenha a temperatura constante.

7. CONCLUSÕES

A integração e o aprimoramento dos modelos matemáticos apresentados na literatura para fermentações convencional e extrativa com arraste de etanol por CO₂ representam a importante contribuição deste trabalho. Os diferentes cenários simulados demonstraram que a fermentação extrativa apresenta diversas vantagens técnicas comparadas com a fermentação convencional como: obtenção de vinhos mais concentrados até 17 °GL (quando a $C_{sa} = 300 \text{ g.L}^{-1}$), mantendo a produtividade próxima a $9,0 \text{ g.L}^{-1}.\text{h}^{-1}$, redução do volume de água de resfriamento de 75,6% (quando a $C_{sm} = 180 \text{ g.L}^{-1}$) e vazões de CO₂ menores que 2,5 vvm para C_{sa} menores que 280 g.L^{-1} (ϕ_{min}). A validação dos modelos matemáticos para fermentação convencional e extrativa com arraste de etanol por CO₂ mostrou-se satisfatória. Por meio do experimento da fermentação extrativa utilizando uma vazão de CO₂ de 2,5 vvm sem banho termostatizado, descobriu-se que nos trabalhos anteriores para manter a temperatura em 34 °C a água atuava como fluido de aquecimento e não de resfriamento (como na fermentação convencional). A aplicação da fermentação extrativa em escala industrial poderia incorporar diversos ganhos ao processo além dos citados anteriormente, como as reduções do volume de vinhaça e do consumo de vapor, diminuição dos gastos da água de resfriamento com tratamento químico ou até mesmo a não utilização dos trocadores de calor, devido à diminuição de temperatura promovida pelo arraste de etanol por CO₂ observada experimentalmente. Possíveis cenários com potencial de aplicação industrial seria a utilização de maiores concentrações totais de substrato alimentado (C_{sa} de até 240 g.L^{-1}), pois não seria necessário alterar o tempo de alimentação do mosto (poderia ser mantido em 5h), e o tempo de fermentação não seria superior a 12h. Contudo, estudos de econômicos são necessários para comprovar se a fermentação extrativa além de técnica é também economicamente viável.

8. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Avaliar os estudos de casos por meio de análises econômicas e ambientais;
- Obter um perfil de vazão de alimentação de CO₂ que mantenha a temperatura de operação do reator em 34 °C;
- Validar os modelos matemáticos para fermentação convencional e extrativa com arraste de etanol por CO₂ utilizando uma levedura industrial;
- Adicionar uma perturbação (ruído) nos modelos matemáticos a fim de obter um erro na produtividade em etanol ou teor alcoólico.

9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AFDC (ALTERNATIVE FUELS DATA CENTER). Global Ethanol Production. **Adfc**. 2019. Disponível em: <<https://afdc.energy.gov/data/10331>>. Acesso em: 04 de maio de 2019.

ALMEIDA, L. P. **Avaliação da transferência de calor em fermentações alcoólicas convencional e extrativa**. 2019. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2019.

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.

ANA (AGÊNCIA NACIONAL DE ÁGUAS). Manual de Usos Consultivos da Água no Brasil. Brasília, 2019.

ANP (AGÊNCIA NACIONAL DE PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS). Etanol. 2019. **ANP**. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/producao-de-biocombustiveis/etanol>>. Acesso em: maio de 2019.

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.

ANWAR, S., CARROLL, J. J. **Carbon Dioxide Thermodynamic Properties Handbook: Covering Temperatures from –20° to 250°C and Pressures up to 1000 bar**. 2^a ed. Wiley-Scrivener. 2016 .p. 608.

- 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.
- 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.
- BORDONAL, R.O; CARVALHO, J. L. N; LAL, R; FIGUEIREDO, E.B; OLIVEIRA, B. G; SCALA, N. Sustainability of sugarcane production in Brazil. A review. **Agronomy for Sustainable Development**, v. 38, n. 2, 2018.
- BORGES, P. C. S. **Otimização dinâmica da fermentação alcoólica no processo em batelada alimentada**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2008.
- 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.
- CARDONA, C.A; SÁNCHEZ, Ó.J; GUTIÉRREZ, L.F. **Process Synthesis for Fuel Ethanol Production**. Boca Raton. Taylor & Francis Group. 2010.
- 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**, v. 17, n. 5, p. 546–554, 2013.
- CILO, H. Milho ou cana-de-açúcar. **Isto é dinheiro**. 2017. Disponível em: <<https://www.istoedinheiro.com.br/milho-ou-cana-de-acucar/>>. Acesso em: 06 de maio de 2019.
- 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.
- CRUZ, M. L. **Avaliação das condições de processo na resistência da levedura ao teor final de etanol na fermentação alcoólica**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 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; JUNQUEIRA, T. L; JESUS, C. D. F; ROSSELL, C. E. V; FILHO, R. M. BONOMI, A. Integrated first- and second-generation processes for bioethanol production from sugarcane. **Sugarcane-based Biofuels and Bioproducts**, p. 311–332, 2016.
- DRAPCHO, C. M; NHUAN, N.P; WALKER, T. H; **Biofuels Engineering Process Technology**. McGraw-Hill. 2008. p. 385.
- ESTADÃO. Produção de etanol de milho pode atingir 1,4 bilhões de litros em 2019. **ISTOÉ**. 2019. Disponível em: < <https://istoe.com.br/producao-de-etanol-de-milho-deve-atingir-14-bi-de-litros-em-2019-diz-unem/> > Acesso em: 06 de maio de 2019.
- 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.
- FURLAN, F. F; COSTA, C. B. B; FONSECA, G. C; SOARES, R. P; SECCHI, A. R; CRUZ, A. J. G; GIORDANO, R. C. Assessing the production of first and second generation bioethanol from sugarcane through the integration of global optimization and process detailed modeling. **Computers and Chemical Engineering**, v. 43, p. 1–9, 2012.
- 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.
- GERBENS-LEENES PW, HOEKSTRA AY, VAN DER MEER TH. The water footprint of bioenergy. **Proceedings of National Academy of Sciences of the United States of America**, v. 106, p. 10219-10223. 2009.
- 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.
- INVESTING, 2018. Disponível em: <<https://br.investing.com/commodities/brent-oil>> Acesso em: 28 de novembro de 2018.
- JANNUZZI, G. M. Uso de água na produção de etanol de cana-de-açúcar. In: CORTEZ, L. A. B.

(Coord.). **Bioetanol de cana-de-açúcar: P&D para produtividade e sustentabilidade**. São Paulo: Blucher, 2010. p. 271-277.

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.

LITCH, F.O. World Ethanol Production to Expand Steadily in 2019. **KNect365**. 2018. Disponível em: < <https://knect365.com/energy/article/c07f7fba-48fa-464f-9f21-12f913fc67f7/world-ethanol-production-to-expand-steadily-in-2019> >. Acesso em: 01 de novembro de 2018.

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; PAULILLO, S. C. L; GODOY, A; CHERUBIN, R. A; LORENZI, M. S; GIOMETTI, F. H. C; BERNARDINO, C. D; AMORIM, H. B; AMORIM, H. V. Ethanol production in Brazil: a bridge between science and industry. **Brazilian Journal of Microbiology**, v. 47, p. 64–76, 2016.

LONGATI, A. A; LINO, A. R. A; GIORDANO, R. C; FURLAN, F. F; CRUZ, A. J. G. Defining research and development process targets through retro-techno-economic analysis: The sugarcane biorefinery case. **Bioresource Technology**, v. 263, n. April, p. 1–9, 2018.

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, C. A. **Alimentação do mosto na produção em escala**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Centro de Ciências Exatas e Tecnologia. Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2009.

MME (MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA). **RenovaBio: Diretrizes Estratégicas**. Brasília, 2016. Disponível em: <<http://www.mme.gov.br/documents/10584/7948694/Deloitte+Touche+Tohmatu+Consultores.pdf/0e7080a7-c562-4ac9-9bc9-8ce166454d0f;jsessionid=E21C74D7ACE0968DD479C8C62D745C3F.srv154>>. Acesso em: 05 de novembro de 2018.

NIST.A (NATIONAL INSTITUTE OF STANDARDS AND TECHNOLOGY). Ethanol. 2019. Disponível em: < <https://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C64175&Mask=4> > . Acesso em 30 de setembro de 2019.

NIST.B (NATIONAL INSTITUTE OF STANDARDS AND TECHNOLOGY). Carbon dioxide. 2020. Disponível em: <<https://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C124389&Units=SI&Mask=1&Type=JANAFG&Plot=on.>> Acesso em 30 de março de 2020.

NIST.C (NATIONAL INSTITUTE OF STANDARDS AND TECHNOLOGY). Thermophysical Properties of Fluid Systems. 2019. Disponível em: <<https://webbook.nist.gov/chemistry/fluid/>>. Acesso em 30 de setembro de 2019.

NOVA CANA. Possíveis melhorias nas usinas de produção de etanol. **Nova Cana**. 2018. Disponível em: <<https://www.novacana.com/etanol/melhorias-usinas-producao-etanol>>. Acesso em: 01 de novembro de 2018.

NOVA CANA. Benefícios em usar etanol. **Nova Cana**. 2019. Disponível em: <<https://www.novacana.com/etanol/beneficios>>. Acesso em: 01 de outubro de 2019.

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.

PEREIRA, R. D. **Fermentação alcoólica: Desenvolvimento de metodologia para o cálculo de eficiência e modelagem por redes neurais de unidade de fermentação industrial**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Centro de Ciências Exatas e Tecnologia. Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2019.

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.

REUTERS. Brazil ethanol output could double by 2030 -gov't study. **Reuters**. 2018. Disponível em: <<https://www.reuters.com/article/brazil-ethanol/brazil-ethanol-output-could-double-by-2030-govt-study-idUSL1N1U70U1>> . Acesso em: 05 de maio de 2019.

RFA (RENEWABLE FUELS ASSOCIATION). World Fuel Ethanol Production. **Ethanolrfa**, 2018. Disponível em: <<https://ethanolrfa.org/resources/industry/statistics/#1537559649968-e206480c-7160>>. Acesso em: 16 de setembro de 2019.

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, 2017.

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

- SANTOS, F; BOREM, A; CALDAS, C. **Sugarcane: Agricultural, Production, Bioenergy and Ethanol**. Elsevier Science. 2015. p.492.
- SHULER, M. L., KARGI, F. **Bioprocess Engineering: Basic Concepts**. 2^a ed. New Jersey: Prentice Hall PTR, 2002.p. 576.
- SILVA, C. R. DA. **Remoção de etanol por stripping empregando dióxido de carbono**. (Doutorado em Engenharia Química). Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de São Carlos, 2014.
- 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. **Estudo da produção de etanol de sacarose por fermentação extrativa utilizando arraste com dióxido de carbono**. (Doutorado em Engenharia Química). Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de São Carlos, 2016.
- 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.
- 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, 20 jun. 1992.
- TOSETTO, G. M. **Influência da Matéria-Prima no Comportamento Cinético de Levedura na Produção de Etanol**. (Mestrado em Engenharia Química). Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 2002.
- UDOP (UNIÃO DOS PRODUTORES DE BIOENERGIA). A história do álcool brasileiro. **Udop**. 2019. Disponível em: < <https://www.udop.com.br/index.php?item=noticias&cod=26692> >. Acesso em: 05 de maio de 2019.
- UNICA (UNIÃO DA INDÚSTRIA DE CANA-DE-AÇÚCAR). Moagem de cana-de-açúcar e produção de açúcar e etanol – safra 2018/2019. **Unicadata**, 2019. Disponível em:

<<http://www.unicadata.com.br/historico-de-producao-e-moagem.php?idMn=32&tipoHistorico=4&acao=visualizar&idTabela=2334&safra=2018%2F2019&estado=RS%2CSC%2CPR%2CSP%2CRJ%2CMG%2CES%2CMS%2CMT%2CGO%2CDF%2CBA%2CSE%2CAL%2CPE%2CPB%2CRN%2CCE%2CPI%2CMA%2CTO%2CPA%2CAP%2CRO%2CAM%2CAC%2CRR>>. Acesso em: 01 de outubro de 2019.

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**, 2018.

WALTER, A; GALDOS, M. V; SCARPARE, F. V; LEAL, M. R. L. V; SEABRA, J. E. A; CUNHA, M. P; PICOLI, M. C. A; OLIVEIRA, C. O. F. Brazilian sugarcane ethanol: developments so far and challenges for the future. **Wiley Interdisciplinary Reviews: Energy and Environment**, v.3, p. 70-92, 2014.