



UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DE PERNAMBUCO - UFRPE
UNIDADE ACADÊMICA DE GARANHUNS - UAG
ENGENHARIA DE ALIMENTOS

Emerson Rodrigues Costa

MODELAGEM E SIMULAÇÃO DO PROCESSO DE FERMENTAÇÃO
ALCOÓLICA NA INDÚSTRIA SUCROALCOOLEIRA

GARANHUNS

2019

Emerson Rodrigues Costa

**MODELAGEM E SIMULAÇÃO DO PROCESSO DE FERMENTAÇÃO
ALCOÓLICA NA INDÚSTRIA SUCROALCOOLEIRA**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à
Universidade Federal Rural de Pernambuco –
Unidade Acadêmica de Garanhuns, como parte das
exigências do Curso de Engenharia de Alimentos,
para obtenção do título bacharel em Engenharia de
Alimentos.

Orientadora: Prof^ª. Dra. Andréa Galindo C. Rosal

Co-orientador: Prof. Dr. Marteson Cristiano dos S.
Camelo.

GARANHUNS

2019

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Sistema Integrado de Bibliotecas da UFRPE
Biblioteca Ariano Suassuna, Garanhuns-PE, Brasil

C837m Costa, Emerson Rodrigues
Modelagem e simulação do processo de fermentação
alcoólica na indústria sucroalcooleira / Emerson Rodrigues
Costa. – 2019.
67 f.

Orientadora: Andréa Galindo C. Rosal
Coorientador: Marteson Cristiano dos S. Camelo
Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação de Engenharia
de Alimentos)–Universidade Federal Rural de Pernambuco,
Departamento de Engenharia de Alimentos, Garanhuns, BR -
PE, 2019.
Inclui referências.

1. Bebidas alcoólicas – Indústria 2. Fermentação 3. Cana-
de-açúcar – derivados I. Rosal, Andréa Galindo C., orient.
II. Camelo, Marteson Cristiano dos S., coorient. III. Título

CDD 663

EMERSON RODRIGUES COSTA

**MODELAGEM E SIMULAÇÃO DO PROCESSO DE FERMENTAÇÃO
ALCOÓLICA NA INDÚSTRIA SUCROALCOOLEIRA**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à
Universidade Federal Rural de Pernambuco –
Unidade Acadêmica de Garanhuns, como parte
das exigências do Curso de Engenharia de
Alimentos, para obtenção do título bacharel em
Engenharia de Alimentos.

Aprovado em: 30 de Janeiro de 2019

BANCA EXAMINADORA

Profª. Dra. Andréa Galindo Carneiro Rosal – UFRPE/UAG
(Orientadora)

Prof. Dr. Marteson Cristiano dos Santos Camelo – UFRPE/UAG
(Co-orientador)

Prof. Dr. André Felipe de Melo Sales Santos – UFRPE/UAG
(Examinador)

AGRADECIMENTOS

Ao meu Deus, por me conceder a graça para honra-lo, louva-lo e bendizer seu santo nome, diante de tudo àquilo que ele me deu e tudo àquilo que por mim foi conquistado através da sua força, pelo seu amparo, auxílio e amor incondicional.

Aos meus pais, meus heróis, Josenaldo e Maria Dirlene, pela formação do meu caráter, pelos ensinamentos, pelos exemplos preciosos, sobre tudo, por me mostrar o caminho da humildade, honestidade e respeito para com o próximo. Agradeço aos meus pais por cada momento de suor derramado para me proporcionar o melhor e para que mais confortavelmente eu estivesse para lutar e batalhar diante das adversidades, por cada vez em que nas situações mais difíceis eu fui entregue à Deus através de suas orações. Agradeço aos meus pais e aos meus irmãos Emanuel e Maria Eduarda, pela paciência para comigo, em dias mais complicados, pelo amor e pelo apoio.

À minha namorada, Bianca Acsa, meu presente de Deus, pelo companheirismo, por todo carinho e amor dado. Meu eterno amor e gratidão. E toda sua família por todo carinho demonstrado.

Aos meus avós, maternos José Uilson e Dezuete e Paternos Pedro e Irene, todos os meus tios e primos por todo carinho, todo amor, toda atenção prestada. Minha eterna gratidão e amor à vocês.

Agradeço aos meus orientadores, Prof^a Andréa Galindo pelo sim dado ao meu pedido de orientação, pelo carinho e atenção prestados ao qual me faziam me sentir mais confortável diante das adversidades, pela paciência e todo profissionalismo, obrigado. Ao Prof^o Marteson Cristiano pela paciência e pelo compartilhamento de tantos ensinamentos. Ao Prof^o André Felipe por toda ajuda e todo esforço para me proporcionar a melhor orientação. Enfim, sem vocês nada disso teria acontecido.

À Companhia Alcoolquímica Nacional – Usina JB, representada pelo Gerente industrial, Dr. Antonio Gonçalo, por me proporcionar a oportunidade de contato, experiência e aprendizagem em um ambiente que muito contribui para minha formação profissional e também para o desenvolvimento deste trabalho, onde foram realizadas todas as coletas de dados, além de me prestar orientação pessoal me propiciando novos conhecimentos e ensinamentos, da mesma forma agradeço aos senhores Adalberto, Dr. Sérgio Braga e Priscila Monteiro.

Aos amigos que a vida me deu, Dr. Givaldo Alpes e D. Salete Alpes, por todos os

conselhos, por todas orientações, pelo carinho, pela familiaridade, enfim, muito obrigado. Alana Maria obrigado por todo apoio, Emylle Anne obrigado pela paciência e por tanto me ouvir, Lenivaldo Oliveira e família, Danilo Pessoa, Renata Rodrigues obrigado pelas palavras e orações que para mim foram direcionadas, Lucas Spinelli e José Michael por toda parceria, aos companheiros de faculdade, Anderson Rocha, Elyson Neves, Pedro Libório, Rodrigo Felix e todos os outros, meu muito obrigado à vocês.

Aos professores do curso de Engenharia de Alimentos da UFRPE/UAG pelo conhecimento e ensinamentos compartilhados.

Aos colaboradores da Universidade Federal Rural de Pernambuco – Unidade Acadêmica de Garanhuns pelo companheirismo, e os colaboradores da Companhia Alcoolquímica Nacional por todo companheirismo e todo carinho, em especial aos fermentadores José Carlos e Luiz Henrique, aos analistas Fabiola Moura, Sony, Hildo e Clayton, aos destiladores Sr. Rosildo, Anderson Forllan e Manoel de Barros, meus sinceros agradecimentos pelos ensinamentos prestados.

A todos que fizeram, direta ou indiretamente, parte da minha formação, o meu muito obrigado.

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho ao meu Deus, à minha família, meu tudo, aos meus, falecidos, bisavó e bisavo, Maria Rodrigues da Silva e José Lins de Pontes, aos meus tio-avó e tio-avô, Manoel Rodrigues e José Nildo de Pontes e tio paterno Janailson Rodrigues Costa, e todos àqueles que me apoiara e incentivam para a conclusão desta etapa da minha vida.

RESUMO

COSTA, E. R. **Modelagem matemática do processo de fermentação da indústria sucroalcooleira.** Trabalho de Conclusão de Curso – Universidade Federal Rural de Pernambuco – Unidade Acadêmica de Garanhuns, Garanhuns-PE, 2019.

O etanol é um biocombustível de fácil obtenção, oriundo do processo de fermentação alcoólica do caldo de cana-de-açúcar, que consiste na transformação da matéria orgânica mediante um processo biológico e anaeróbio. As leveduras responsáveis pela fermentação alcoólica são as *Saccharomyces cerevisiae*, onde constantemente diversos estudos são realizados para melhor conhecimento desse processo. Um desses estudos de grande importância para a engenharia é a aplicação da modelagem matemática, nas quais são avaliadas o quanto as concentrações de substratos e células influenciam no produtos gerados. Assim neste trabalho objetivou-se o desenvolvimento de um modelo matemático e simulação computacional para a fermentação alcoólica de uma usina sucroalcooleira de grande porte. Os ensaios e as análises foram realizados durante o mês de novembro do ano recorrente ao desenvolvimento deste estudo, onde as amostras coletadas foram do fermento tratado, do mosto da alimentação e do mosto fermentado de cada dorna de fermentação, que foram submetidas às análises de determinação de concentração de biomassa para o fermento tratado e para o mosto fermentado; açúcares redutores totais para o mosto da alimentação e para o mosto fermentado; e determinação de concentração de etanol para o fermento tratado e para o mosto fermentado. Os modelos cinéticos utilizados foram obtidos da literatura, sendo levantado os seis modelos mais utilizados para outros estudos semelhantes a esse. O modelo cinético capaz de melhor se adequar foi o modelo de GHOSE & TYAGI (1979) que descreve as condições como substrato limitante, inibição pelo substrato e inibição linear pelo produto, obtendo um modelo matemático capaz de prever as concentrações de substrato e produto, com média de margem de erro entre os estágios de 38,32% e 4,79%, respectivamente. Tendo em vista que nenhum dos modelos cinéticos utilizados no estudo leva em consideração a variação da concentração de células, os modelos cinéticos não foram capazes de se adequar e prever o processo em função da concentração de leveduras ao longo dos estágios de fermentação.

Palavras-chave: Modelagem matemática, fermentação alcoólica, produção de etanol, otimização do processo, simulação computacional.

Abstrat

Ethanol is an easily obtainable biofuel, originating from the alcoholic fermentation process of the sugarcane juice, which consists of the transformation of the organic matter through a biological and anaerobic process. The yeasts responsible for alcoholic fermentation are *Saccharomyces cerevisiae*, where several studies are constantly carried out to better understand this process. One of these studies of great importance for engineering is the application of mathematical modeling, in which are evaluated how much the concentrations of substrates and cells influence the generated products. Thus, in this work the objective was to develop a mathematical model and computational simulation for the alcoholic fermentation of a large sugar-alcohol plant. The tests and analyzes were carried out during the month of november of the recurring year to the development of this study, where the samples collected were of the treated yeast, the feed wort and the fermented wort of each fermentation dorn, which were submitted to the determination analyzes concentration of biomass for the treated ferment and for the fermented must; total reducing sugars for the feed must and for the fermented must; and determination of ethanol concentration for the treated ferment and for the fermented wort. The kinetic models used were obtained from the literature, being the six models most used for other similar studies. The kinetic model capable of better matching was the GHOSE & TYAGI (1979) model that describes the conditions as a limiting substrate, inhibition by the substrate and linear inhibition by the product, obtaining a mathematical model capable of predicting substrate and product concentrations, with average margin of error between the stages of 38.32% and 4.79%, respectively. Since none of the kinetic models used in the study takes into account the variation of cell concentration, the kinetic models were not able to adapt and predict the process as a function of yeast concentration throughout the fermentation stages.

Keywords: Mathematical modeling, alcoholic fermentation, ethanol production, process optimization, computational simulation.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Diagrama de uma planta industrial sucroalcooleira; com as principais linhas de fluxo na produção de açúcar, etanol e energia elétrica	17
Figura 2 - Evolução da produção de etanol total	18
Figura 3 - Esquema de representação do processo de fermentação em batelada	22
Figura 4 - Esquema de representação do processo de fermentação em batelada alimentada	23
Figura 5 - Esquema de representação do processo de fermentação contínuo	25
Figura 6 - Esquema simplificado do sistema de fermentação com reciclo de células.....	26
Figura 7 – D – Glicose e D - Frutose	27
Figura 8 - Curva de Crescimento Microbiano.....	29
Figura 10 - Diagrama esquemático do processo de fermentação utilizado na usina do grupo JB.	39
Figura 11 – Simulação do processo de fermentação alcoólica da usina em estudo implementada em ambiente Matlab®/Simulink	43
Figura 12 - Perfil de concentração do Modelo de Ghose e Tyagi (1979).	47
Figura 13 - Perfil de concentração do Modelo de Levenspiel (1980).	47
Figura 14 - Perfil de concentração do Modelo de Lee, Pagan e Rogers (1983).....	48
Figura 15 - Perfil de concentração do Modelo de Sevely <i>et al.</i> (1980) citado por Dourado (1987).	48
Figura 16 - Perfil de concentração do Modelo de Jin <i>et al.</i> (1981) citado por Dourado (1987).	49
Figura 17 - Perfil de concentração do Modelo de Tosetto (2002).	50
Figura 18 - Perfil de concentração do substrato da simulação e dos dados reais.....	56
Figura 19 - Perfil de concentração das células da simulação e dos dados reais.....	56
Figura 20 - Perfil de concentração do substrato da simulação e dos dados reais.....	57

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Especificação do EAC e EHC	20
Tabela 2 - Modelos matemáticos não-estruturados e não-segregados propostos para fermentação alcoólica, suas condições e autores.	32
Tabela 3 - Autores e parâmetros cinéticos de modelos baseados na cinética convencional de Michaelis-Menten	33
Tabela 4 - Média das concentrações de substrato, células e etanol obtidos com os ensaios da usina.	45
Tabela 5 - Concentração final de substrato, células e etanol para cada modelo cinético e da dorna em estudo.	51
Tabela 6 – Margem de erro obtido entre os modelos cinéticos e os dados reais do processo.	52
Tabela 7 – Constante cinéticas utilizadas na simulação computacional	53
Tabela 8 - Concentrações finais de substrato, células e etanol, computacionais e reais de cada dorna de fermentação	54
Tabela 9 – Margem de erro obtido entre o modelo cinético escolhido e os resultados reais das dornas de fermentação.	55
Tabela 10: Concentrações médias dos componentes substrato, células e etanol nos reatores e volumes dos reatores durante os ensaios realizados durante o novembro de 2018	67

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	12
2. OBJETIVOS	14
2.1. Objetivo Geral	14
2.2. Objetivos Específicos	14
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	15
3.1. Etanol	15
3.1.1. Contextualização Histórica	15
3.1.2. Etanol na Matriz Energética	16
3.1.3. Propriedades Físico-Químicas do Etanol	18
3.2. Processos Fermentativos	21
3.2.1. Processo em Batelada	21
3.2.2. Processo em Batelada Alimentada	23
3.2.3. Processo Contínuo	24
3.3. Bioquímica da Fermentação Alcolólica	26
3.4. Cinética do Processo de Fermentação Alcolólica	29
3.5. Modelo Matemático para o Reator de Mistura Perfeita	34
4. METODOLOGIA	36
4.1. Local do estudo	36
4.2. Processo de produção de etanol na usina JB	36
4.3. Coleta de Amostras e Parâmetro Análises	37
4.3.1. Concentração de Biomassa	37
4.3.2. Açúcares Redutores Totais (ART)	37
4.3.3. Concentração de Etanol	40
4.2. Desenvolvimento do Modelo Matemático	40
4.2.1. Modelo Cinético	41
4.2.2. Experimentos de Determinação do Modelo Cinético	41
4.2.3. Simulação Computacional	41
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	44
5.1. Modelagem Matemática	44
5.2. Simulação Computacional	52
5.3. Limitações do modelo matemático aplicado	57
6. CONCLUSÃO	59
7. REFERÊNCIAS	60
ANEXO I	67

1. INTRODUÇÃO

O Brasil é o maior produtor mundial de cana-de-açúcar, que é utilizada na produção de açúcar e etanol. Segundo a CONAB (2018), a produção de açúcar estimada para a safra 2018/2019 deverá ser de 635,51 milhões de toneladas, enquanto que a produção de etanol está estimada em 30,41 bilhões de litros de etanol (SALOMÃO, 2017).

A produção de etanol, ao longo do tempo, aumentou significativamente na tentativa de atuar como um substituto dos combustíveis derivados do petróleo, que são ainda uma das maiores bases energéticas mundiais, porém não renováveis, que possuem limitações como a elevada liberação de gases atmosféricos causadores do efeito estufa (GNANSOUNOU; DAURIAT, 2005). A cana-de-açúcar tem sido uma grande alternativa para o setor de biocombustíveis, devido ao grande potencial na produção de etanol e subprodutos, além disso, as unidades produtoras têm buscado aprimorar seus processos, afim de otimizar a eficiência de seus processos operacionais (CONAB, 2018).

O etanol é um biocombustível de fácil obtenção, do qual é oriundo do processo de fermentação alcoólica, que consiste na transformação da matéria orgânica mediante um processo biológico anaeróbio (LOBATO, 2015). Essa transformação da matéria orgânica em álcool e gás carbônico se dá através da ação de leveduras sobre açúcares fermentáveis contidos no caldo de cana-de-açúcar (SUHAIMI *et al.*, 2012).

As leveduras atualmente prioritárias responsáveis pela fermentação alcoólica são as *Saccharomyces cerevisiae*. Apesar deste processo ser bastante conhecido e estudado à décadas, a aplicação de tecnologias mais avançadas vem se tornando importantes nos últimos 20 anos, devido ao aumento da produção e consumo de etanol. As tecnologias utilizadas por grande parte das usinas e, sobretudo, na região nordeste é bastante rudimentar e assemelha-se à utilizada no século XX. Tecnologia de ponta, que necessita de elevado grau de controle e automação, ainda são pouco utilizadas levando a operações empíricas e consequentes desconcontroles e despadronização dos produtos. Em países desenvolvidos a otimização de processo é algo bastante consolidado. Neste sentido devido a estas limitações, estudos sobre este processo são necessários como modelagem e conhecimento da cinética, proporcionando melhorias no controle e qualidade de operação.

Lobato (2015) afirma que um desses estudos de grande importância para a engenharia é a aplicação da modelagem matemática, das quais são avaliadas situações com diversas

concentrações de substratos e produtos gerados, isto é, a avaliação de diversos efeitos inibitórios provocados por altas concentrações de produto e de substrato e por caracterizar um problema de controle ótimo com índice diferencial flutuante (LOBATO *et al.*, 2005). Para que o país continue a possuir a vanguarda desta área, tanto na produção quanto na disponibilização de tecnologias, é necessário que possa dominar também o desenvolvimento de novas rotas de produção e o emprego de novos insumos (PACHECO, 2011).

Para a realização de uma modelagem matemática existem vários softwares que podem auxiliar no desenvolvimento e geração do modelo, para simplificar o problema encontrado ou aperfeiçoar o processo. Um dos softwares comumente utilizado por matemáticos e, até mesmo, engenheiros, no auxílio para resolução de problemas, é o MatLab® que possui um ambiente de trabalho simples, pois os problemas podem ser descritos em linguagem matemática e não em linguagem de programação tradicional, como muitos outros softwares utilizam. Além disso, inclui grande número de bibliotecas que englobam funções gráficas, integração numérica, álgebra linear, otimização e outras, além de bibliotecas específicas para engenharia e ser de fácil manuseio (BECKER *et al.*, 2010).

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo Geral

Ajustar e aplicar um modelo matemático e uma simulação computacional das dornas de fermentação de uma usina sucroalcooleira de grande porte.

2.2. Objetivos Específicos

- Levantar e avaliar os principais e mais usuais modelos cinéticos aplicáveis à fermentação alcoólica encontrados na literatura.
- Ajustar e aplicar um modelo matemático para as dornas de fermentação da empresa estudada.
- Simular e validar o modelo matemático ajustado com os dados reais do processo.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Etanol

3.1.1. Contextualização Histórica

Produtos de fermentação são usados desde a antiguidade. Há registros que comprovam o uso de alimentos fermentados pelos sumérios, egípcios antigos, assírios e babilônicos (VILLEN, 2009). A produção de bebidas alcoólicas pela fermentação de grãos de cereais já era conhecida antes dos anos 6.000 a.C. (VILLEN, 2009).

Em meados do século XIX, Louis Pasteur realizou estudos voltados para o desenvolvimento e ação dos microrganismos em produtos provenientes da fermentação, como: queijos, iogurte e alguns outros que possuem o leite como matéria-prima, bem como, algumas bebidas como vinho, combustíveis e a indústria química (AIBA, HUMPHREY e MILLIS, 1973; BAILEY e OLLIS, 1986). A partir disto, foi possível identificar que estes processos estavam associados aos microrganismos. Descobriu-se o papel principal da fermentação, e quais substratos eram necessários para o seu metabolismo e seus respectivos produtos finais. Através desses estudos foi possível expandir o campo da biotecnologia. Uma dessas aplicações no âmbito da engenharia de bioprocessos é a produção de álcoois e cetonas, que são normalmente utilizados em processos industriais (AIBA, HUMPHREY e MILLIS, 1973; BAILEY e OLLIS, 1986).

Na década de 30, a Alemanha e, principalmente, a França, deram grandes passos no desenvolvimento de técnicas para fermentação alcoólica, e da construção de colunas de destilação, que inicialmente eram produzidos para fins farmacêuticos, para a produção de alguns produtos químicos produção de etanol, para bebidas e como fonte de energia térmica, por combustão. Em 1929, a crise internacional, afetou diretamente a comercialização do açúcar, fazendo com que houvesse excedentes de etanol e da própria cana-de-açúcar, e na carência de divisas para a aquisição do combustível líquido. Assim, em 1931, foi instalada no Brasil a primeira destilaria de álcool anidro, e o Governo Federal estabeleceu obrigatoriamente, pelo Decreto nº 19.717, a mistura de 5% do álcool à gasolina, medida tomada como forma de incentivar a importação do produto e como amparo a lavoura canavieira (LIMA, BASSO e AMORIM, 2001).

Em 1973, o mundo vivia a primeira grande crise de petróleo. Os países membros da Organização dos Países Exportadores de Petróleo (OPEP) supervalorizaram o preço do petróleo em protesto ao apoio dos Estados Unidos dado a Israel na Guerra do Yom Kippur.

Em 5 meses, entre outubro de 1973 e março de 1974, o preço do petróleo aumentou 300%, indo de US\$ 3 para US\$ 12 o barril (valores da época) (ÚNICA, 2018). A guerra determinou o fim do milagre econômico brasileiro. Em apenas um ano, o gasto com a importação do petróleo quadruplicou, saindo de US\$ 600 milhões para US\$ 2,5 bilhões em 1974, com isto, em 1975, por meio do decreto nº 76.593/75, o governo criou o Programa Nacional do Álcool (Proálcool) que criou incentivos para substituição, em larga escala, dos combustíveis derivados do petróleo por etanol. Na primeira fase do programa, o objetivo foi substituir o chumbo tetraetila (que era importado e altamente poluidor) pelo etanol anidro como aditivo à gasolina (UNICA, 2018).

Em 1986, o país atravessava uma grande crise, fazendo com que a venda de veículos decrescesse, afetando consequentemente a venda dos veículos movidos à etanol, responsáveis por aproximadamente 96% da frota brasileira do ano. Em 1990, o governo reduz os incentivos à produção de etanol, apresentando como consequência a perda da competitividade, e assim queda na produção, sendo necessária, em 1991, a importação do produto dos Estados Unidos, a gasolina, desde então, conquistava mais uma vez seu espaço na matriz energética brasileira (UNICA, 2018). A produção de etanol retomou forças, em março de 2003, com a introdução de veículos movidos a dois tipos de combustível, carros flex, que são carros aos quais os consumidores possuem a liberdade de optar pelo uso de gasolina ou etanol, levando em consideração vários fatores de escolha, até mesmo pelo preço. Tendo em 2005, um equivalente a 57% de todas as vendas (HIRA e OLIVEIRA, 2009).

Desde então, nos últimos 40 anos, o Brasil tem sido o principal produtor de etanol no mundo, tendo a cana-de-açúcar como matéria-prima (CONAB, 2018).

3.1.2. Etanol na Matriz Energética

Sendo o etanol, oriundo da cana-de-açúcar, com natureza biorrenovável, um recurso que pode ser utilizado como um substituto para combustíveis fósseis (LUO, VOET e HUPPES, 2009). Sua obtenção se dá através do processo de fermentação alcoólica, realizado pelas leveduras. A levedura utiliza este processo para conseguir energia para sobreviver. O etanol produzido na fermentação é apenas um dos subprodutos deste processo (VILELA, 2015).

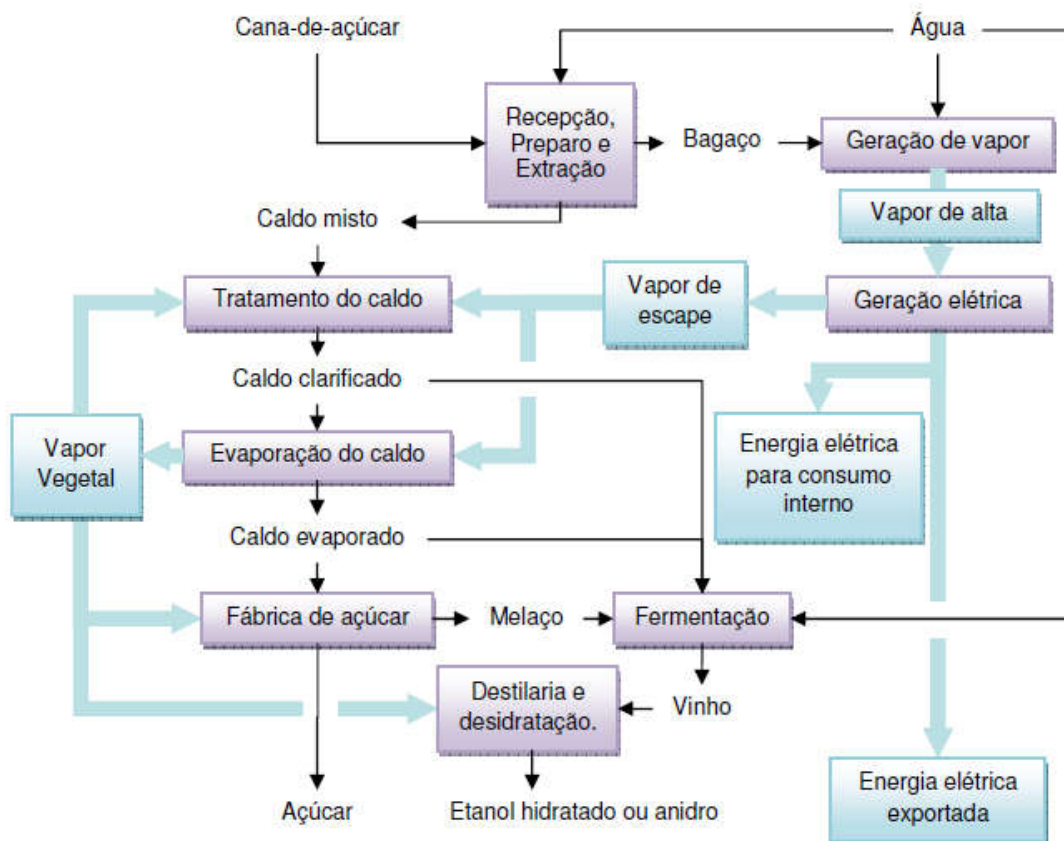
Quando comparada à outras matérias-primas como o milho e o trigo, utilizados em outros países, a cana-de-açúcar é a mais eficiente, principalmente com relação ao desperdício. Pois o bagaço é utilizado para produzir energia elétrica para suprir a necessidade para a usina,

bem como, seu excesso é redistribuído para venda, do mesmo modo seus resíduos remanescentes, como cinzas, são utilizados como fertilizantes (HIRA e OLIVEIRA, 2009).

Cerca de 70% das instalações industriais sucroalcooleiras no Brasil são plantas produtoras de açúcar, com destilarias anexas, e as demais são destilarias autônomas (HORTA, 2004). O processo integrado de produção de açúcar e etanol é, portanto, a situação predominante. Além do açúcar e do etanol, o setor sucroalcooleiro também incorporou a energia elétrica ao seu “mix” de produtos básicos (HENDLER, 2011).

A Figura 1 demonstra como as etapas deste sistema se relacionam. As operações de recepção e preparo da cana, extração, tratamento e concentração do caldo, são essencialmente as mesmas tanto para a produção do álcool, como para a produção do açúcar (HENDLER, 2011).

Figura 1 - Diagrama de uma planta industrial sucroalcooleira; com as principais linhas de fluxo na produção de açúcar, etanol e energia elétrica

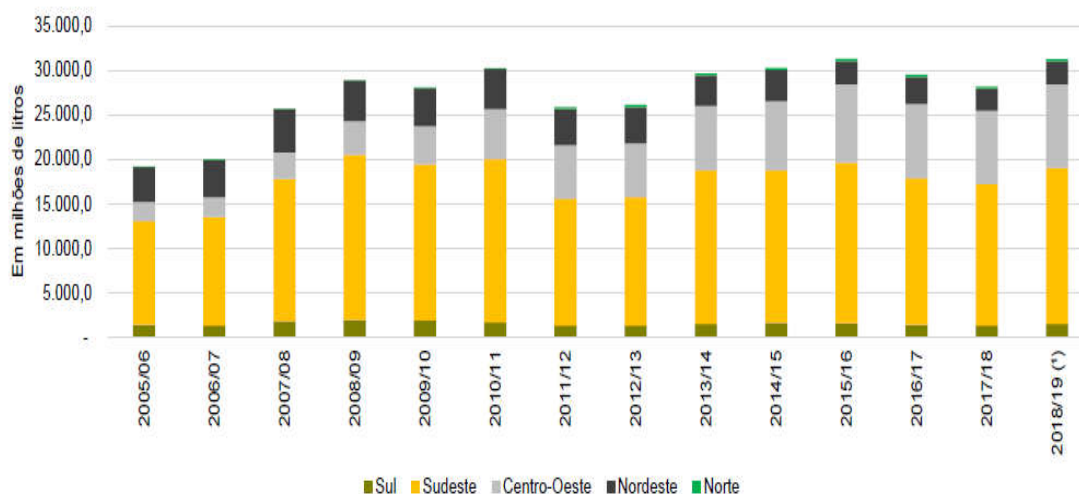


Fonte: HENDLER (2011).

Nos últimos anos tem-se buscado cada vez mais o desenvolvimento de melhorias para

obtenção de uma maior produtividade. A Figura 2 apresenta a evolução da produção de etanol no país, levando em consideração que desde a safra 2007/2008 não houveram produções inferiores a 25 bilhões de litros de etanol, tendo como estimativa na safra de 2018/2019 uma produção superior a 30 bilhões de litros de etanol total (CONAB, 2018).

Figura 2 - Evolução da produção de etanol total



Fonte: CONAB (2018).

3.1.3. Propriedades Físico-Químicas do Etanol

Além da tecnologia *flex*, utilizada em motores a combustão, existem outros motivos pelos quais podem ser explicados o sucesso crescente do uso do etanol no Brasil. Uma das grandes questões que está sendo destacadas está ligada ao contexto internacional, com a crescente preocupação ambiental e volatilidade dos preços do petróleo nos últimos anos. No entanto, nenhum desses fatores que foram mencionados acima é capaz de explicar como esse produto de fato se firmou na matriz energética no Brasil em períodos anteriores (SHIKIDA e PEROSA, 2012).

A ANP - Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (2011), por meio da Resolução nº 7 de 09 de fevereiro de 2011, define o Etanol Combustível como o combustível destinado ao uso em motores ciclo Otto e que possui como principal componente o etanol, especificado sob as formas de álcool etílico anidro combustível ou etanol anidro combustível e de álcool etílico hidratado combustível ou etanol hidratado combustível, produzido e/ou comercializado pelos agentes econômicos, conforme regulamentação da ANP. O etanol anidro combustível (EAC) é destinado ao distribuidor para compor mistura com

gasolina A na formulação da gasolina C, em proporção definida por legislação aplicável. O etanol hidratado combustível (EHC) é destinado à venda nos postos revendedores para o consumidor final (VANZELLA, 2015).

Na Tabela 1 está listada a especificação do etanol anidro combustível (EAC) e do etanol combustível hidratado combustível (EHC) (VANZELLA, 2015).

Além de a legislação diferenciar por definição o etanol anidro do etanol hidratado, de acordo com a especificação da ANP (2011) o etanol anidro pode ser diferenciado também pela coloração laranja, após a adição do corante especificado no Regulamento Técnico nº 3/2011 e da completa ausência de corantes para o hidratado, ou ainda pelo teor alcoólico que deve ser no mínimo 99,6% (v/v) para o anidro e de 95,1% a 96,0% (v/v) para o hidratado. Dos 99,6% de teor alcoólico do álcool anidro, 98% devem ser obrigatoriamente de etanol, sendo para o álcool hidratado a obrigatoriedade de etanol está em 94,5%. Assim, o teor máximo de água para o etanol anidro é de 0,4% (v/v) e para o etanol hidratado é de 4,9% (v/v) (VANZELLA, 2015).

Carvalho (2011) relata que embora a densidade energética do etanol seja de somente cerca de dois terços (2/3) da gasolina, algumas propriedades são benéficas para a queima nos motores de combustão interna. Entre estas propriedades estão incluídas a alta velocidade laminar de chama e um maior número de octanagem em relação à gasolina. O número maior de octanagem melhora a tolerância à detonação, e a velocidade maior de chama propicia potenciais benéficos ao processo de combustão (CARVALHO, 2011).

Costa (2011) afirma que a menor densidade energética do etanol frente à gasolina, acarreta um aumento no consumo do combustível para que seja mantido o mesmo desempenho. Entretanto, este aumento de consumo não é na mesma proporção da diferença do poder calorífico. Isto ocorre porque, apesar do etanol, por unidade de massa ou volume, ter poder calorífico inferior ao da gasolina, cerca de 40% menos, ele produz maior potência de saída. Esta característica pode ser explicada por um conjunto de características da combustão do etanol (COSTA, 2011). A potência de um motor é definida pela quantidade de ar que entra no cilindro e o etanol faz com que entre mais ar no motor devido duas características importantes: o álcool contém um átomo de oxigênio em sua composição e, ao se misturar com o ar e evaporar, retira o dobro de quantidade de calor do ar que é retirado pela gasolina, o que aumenta a densidade do ar que entra no cilindro. Finalmente, o etanol queima mais lentamente no interior do cilindro, aumentando o tempo em que a pressão da combustão atua sobre o pistão (COSTA, 2011).

Tabela 1 - Especificação do EAC e EHC

CARACTERÍSTICAS	UNIDADE	EAC	EHC
Aspecto	-	Límpido e isento de impurezas	Límpido e isento de impurezas
Cor	-	Laranja, após corante	Sem corantes (ausência total)
Acidez total, máx.	mg.l ⁻¹ (de ácido acético)	30	30
Condutividade Elétrica, máx.	μS.m ⁻¹	389	389
Massa específica a 20° C	kg.m ⁻³	791,5 máx.	807,6 a 811,0
Teor alcoólico	% Volume	99,6 mín.	95,1 a 96,0
	% Massa	99,3 mín.	92,5 a 93,8
pH a 20° C	-	-	6,0 a 8,0
Teor de Etanol, mín.	% Volume	98,0	94,5
Teor de água, máx.	% Volume	0,4	4,9
Teor de metanol, máx.	% Volume	0,5	0,5

Fonte: Adaptado por VANZELLA (2015).

De outro modo, o etanol possui também algumas características que necessitam de precaução. Segundo Rosseti (2011) o principal efeito negativo do uso contínuo de etanol é o baixo índice de lubricidade que tem esse combustível, fazendo com que algumas peças vitais ao funcionamento do motor, possam ter menor vida útil em comparação com um motor que utilize gasolina. Peças essas que são lubrificadas pelo próprio combustível ao ser injetado no interior da câmara de combustão, e não pelo óleo lubrificante do motor. A gasolina possui enxofre em sua constituição, o que lhe confere a propriedade lubrificante (ROSSETI, 2011).

O potencial corrosivo é outra característica do etanol que merece atenção. Sobral *et al.*

(2009) citam o alto índice de acidez presente no etanol pode diminuir consideravelmente a vida útil de componentes automotores, mesmo estes sendo produzidos com materiais mais resistentes à corrosão. Este fato contribui frequentemente para a imposição de barreiras técnicas à comercialização do etanol, e requer o desenvolvimento de métodos e técnicas capazes de avaliar e garantir a sua qualidade como combustível (SOBRAL, *et al.*, 2009).

3.2. Processos Fermentativos

De modo geral para que se desenvolva uma fermentação, seja em escala de bancada ou industrial, se faz necessário a determinação de qual método será utilizado para que proceda o processo de produção. Atualmente são conhecidos e utilizados comumente três tipos de processos fermentativos: fermentação em batelada, fermentação em batelada alimentada e fermentação contínua, onde são definidos de acordo com a inserção do substrato e a forma de retirada o produto final. Todos os processos podem ser conduzidos com ou sem recirculação de fermento (VILELA, 2015).

3.2.1. Processo em Batelada

Também conhecida por fermentação descontínua. Segundo Porto (2005), prepara-se um meio de cultura que seja adequado à nutrição e desenvolvimento do microrganismo, bem como a produção do produto desejado; introduz-se este meio de cultura em um biorreator (fermentador); adiciona-se a cultura concentrada do microrganismo responsável pelo processo biológico (inoculo) e se aguarda que o processo ocorra. Após um determinado tempo de fermentação, retira-se o caldo fermentado do reator e executam-se as operações unitárias necessárias para a recuperação/separação do produto desejado, conforme o esquema apresentado na Figura 3.

Em termos de assepsia, possíveis contaminações cruzadas e problemas de manutenção, esse processo proporciona melhores condições e mais seguras, pois ao final de cada batelada, ou seja, no final do ciclo de fermentação, imagina-se que o reator seja esterilizado juntamente com o novo meio de cultura, recebendo um novo fermento, o qual poderá ser realizado todas as medidas necessárias para o controle, afim de assegurar uma presença única do microrganismo responsável pelo processo (SCHIMIDELL; FACCIOTTI. 2001).

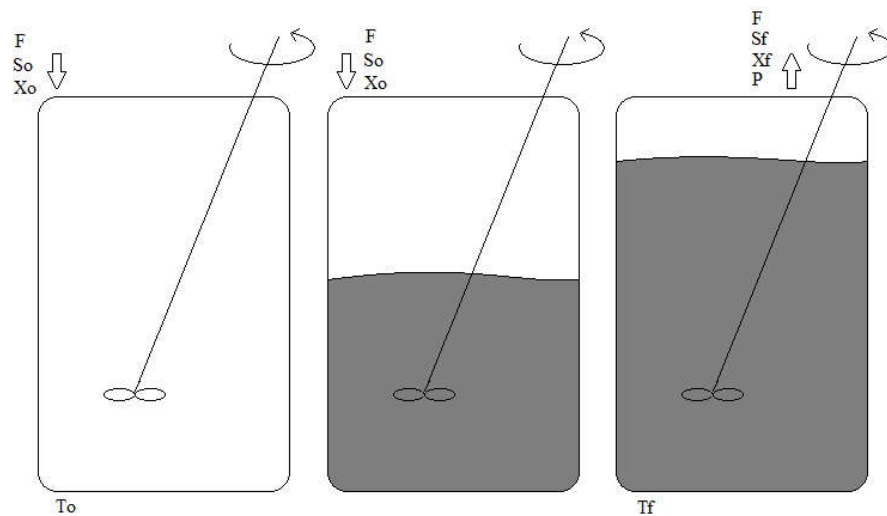
Segundo Carvalho e Sato (2001) além de menores riscos de contaminação este processo apresenta grande flexibilidade de operação, devido ao fato de poder utilizar os fermentadores para a fabricação de diferentes produtos, a possibilidade de realizar fases

sucessivas no mesmo recipiente, condição de controle mais estreito da estabilidade genética do microrganismo, assim como a capacidade de identificar todos os materiais relacionados quando se está desenvolvendo um determinado lote de produto.

A fermentação em batelada leva a baixos rendimentos e produtividades quando o substrato adicionado de uma só vez, no início da fermentação, exerce efeitos de inibição, repressão, ou desvia o metabolismo celular a produtos que não interessam (CARVALHO *et al.*, 1975).

Segundo Maiorella, Blanch e Wilke (1981), o processo descontínuo é lento, uma vez que o reator deve ser limpo e preparado, e o mosto e o inóculo devem ser carregados ao sistema. A aplicação de fermentação do tipo batelada acontece apenas em escala laboratorial ou pequenas destilarias de aguardente (PACHECO, 2010).

Figura 3 - Esquema de representação do processo de fermentação em batelada



Fonte: Autor (2019).

Onde,

F	Vazão,
P	Concentração de produto,
Sf	Concentração de substrato final,
So	Concentração de substrato inicial,
Tf	Tempo final,
To	Tempo inicial.
Xf	Concentração de células final,

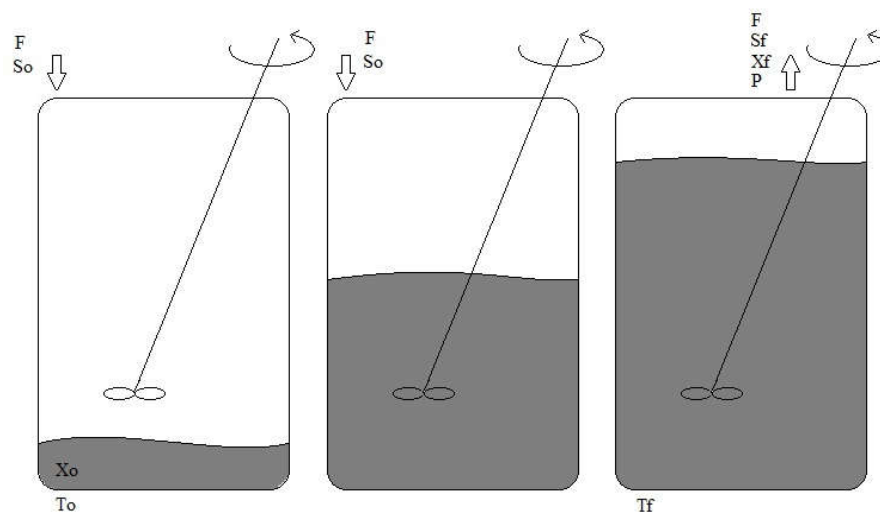
X_o Concentração de células inicial,

3.2.2. Processo em Batelada Alimentada

A fermentação em batelada alimentada, ou descontínua alimentada, que é também conhecida por *Melle-Boinot*, ao qual está sendo apresentada na Figura 4, é processo no qual o(s) reator(es) são alimentado(s) com o substrato devidamente controlado, até atingir o volume ideal de funcionamento. Vilela (2015) descreve o procedimento da seguinte forma: em um biorreator, adiciona-se o microrganismo previamente tratado para a remoção de contaminantes, por conseguinte, adiciona-se, de maneira contínua ou intermitente, o(s) substrato(s). A vazão de entrada pode ser constante ou variar com o tempo. Preenchidos os biorreatores, aguarda-se tempo suficiente para que o consumo do substrato e, consequentemente, a obtenção do produto final desejado seja realizada.

Neste processo reduz-se a inibição da fermentação pelo substrato, já que o açúcar é inserido no reator de forma contínua e/ou intermitente. Porém, os efeitos inibitórios do acúmulo de etanol ao final do processo não têm seus efeitos reduzidos (VILELA, 2015). Além disso este método possui como vantagens a facilidade na assepsia dos equipamentos envolvidos no processo, a possibilidade de trabalhar com altas concentrações de substrato tendo-se um acréscimo na produtividade do etanol e uma diminuição do volume do reator e da quantidade de vinhaça produzida. (IMPE VAN *et al.*, 1994).

Figura 4 - Esquema de representação do processo de fermentação em batelada alimentada



Fonte: Autor (2019).

Onde,

F	Vazão,
P	Concentração de produto,
Sf	Concentração de substrato final,
So	Concentração de substrato inicial,
Tf	Tempo final,
To	Tempo inicial.
Xf	Concentração de células final,
Xo	Concentração de células inicial,

3.2.3. Processo Contínuo

A fermentação contínua foi proposta pelo CTC (Centro de Tecnologia Canavieira) nos anos 80 e se baseia na alimentação contínua de todo o mosto – líquido açucarado que pode ser fermentado – para uma ou mais dornas que se mantêm permanentemente cheias durante o processo (CNPEM, 2017). Como pode ser visto na Figura 5.

O processo de fermentação contínuo caracteriza-se por possuir uma alimentação contínua do meio de cultura a uma determinada vazão constante, sendo o volume de reação mantido constante através da retirada contínua de caldo fermentado (PORTO, 2005).

A fermentação contínua possui algumas vantagens sob o processo descontínuo, sobretudo, sendo essas vantagens decorrentes da operação do estado estacionário já que se tem o “tempo morto”, o caldo obtido é mais uniforme, apresenta maior facilidade para emprego de sistemas de controle mais sofisticados e menor necessidade de mão-de-obra, no entanto, requer um maior investimento inicial (VILELA, 2015).

A manutenção de volume constante de líquido no reator é de primordial importância, a fim de que o sistema atinja a condição de estado estacionário ou regime permanente, condição na qual as variáveis de estado (concentração de células, de substrato limitante e de produto) permanecem constantes ao longo do tempo de operação do sistema. Entretanto, a manutenção de volume constante no reator significa teoricamente a necessidade de se contar com vazões idênticas de alimentação e de retirada de meio, o que é praticamente impossível na prática. Apesar dos problemas acima mencionados, a utilização do processo contínuo de fermentação encontra grande aplicação prática (PORTO, 2005).

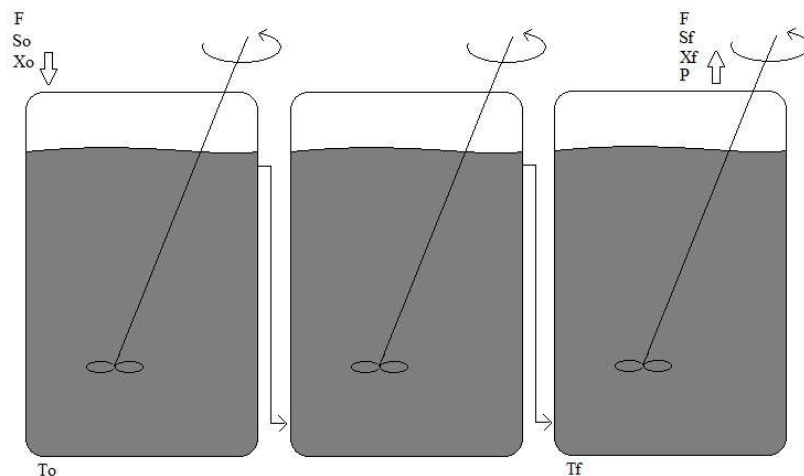
O processo contínuo com reatores ligados em série pode ser descrito de duas formas: quando a velocidade de desenvolvimento do microrganismo é praticamente independente da

concentração de substrato, onde não há vantagem trabalhar com mais de um biorreator, ou quando a velocidade de desenvolvimento no primeiro fermentador é maior que no segundo e esta que na terceira e assim por diante, sendo vantagem trabalhar com reatores ligados em série, pois a redução do tempo de permanência do material no sistema acarretará, para uma dada produção, menor capacidade total dos fermentadores. Tal condição de trabalho pode existir no caso particular da fermentação alcoólica contínua com diversos biorreatores ligados em série, uma vez que o teor alcoólico nos últimos biorreatores acarreta uma redução na velocidade de reprodução do microrganismo, permitindo a obtenção de elevados rendimentos, bem como elevadas produtividades do processo (BORZANI, 1960).

As fermentações de múltiplos estágios têm facilidades operacionais – esgotamento total do mosto, possibilidade de trabalhos com altos teores alcoólicos, não intoxicação da levedura – e também complicações como controles de muitos estágios, que podem ser solucionadas com 3 a 5 estágios (EDUARDO, 1991). Além disso, é mais estável, uma vez que somente nos últimos estágios os efeitos dos produtos de inibição são relevantes. Por esta razão, a produtividade (etanol produzido/h) é muito mais alta (ZARPELON; ANDRIETTA, 1992).

A operação do sistema contínuo, ainda, pode ser feita com recirculação de células que tem como objetivo a obtenção de alta densidade celular no reator, aumentando-se assim consideravelmente as velocidades e, portanto, em última análise, a produtividade do processo (FACCIOTTI, 2001).

Figura 5 - Esquema de representação do processo de fermentação contínuo



Fonte: Autor (2019).

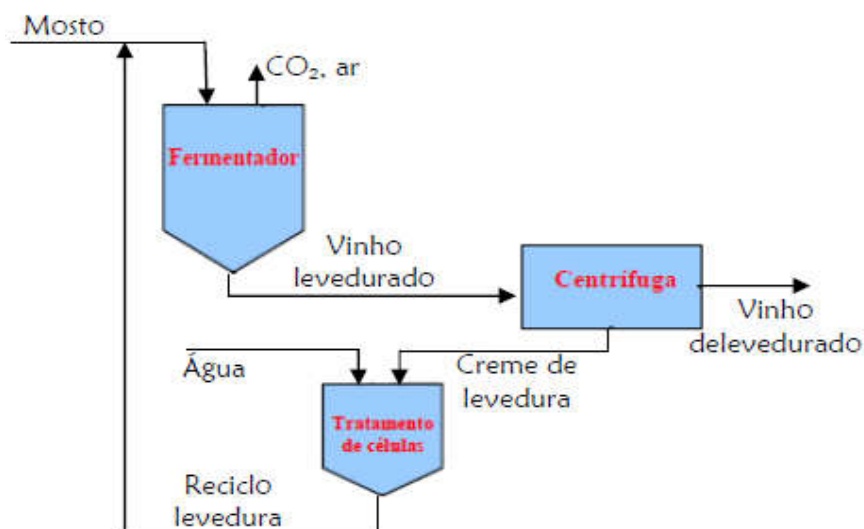
Onde,

F	Vazão,
P	Concentração de produto,
Sf	Concentração de substrato final,
So	Concentração de substrato inicial,
Tf	Tempo final,
To	Tempo inicial.
Xf	Concentração de células final,
Xo	Concentração de células inicial,

3.3. Bioquímica da Fermentação Alcoólica

Os sistemas de fermentação, destilação e desidratação, são as partes da planta industrial responsáveis pela produção do etanol. A reação de formação do etanol ocorre durante a fermentação alcoólica, a qual consiste em uma série de reações bioquímicas catalisadas por um microrganismo, a levedura *Saccharomyces cerevisiae*. Em geral, na indústria brasileira, a fermentação alcoólica para produção de etanol, segue o esquema demonstrado na Figura 6.

Figura 6 - Esquema simplificado do sistema de fermentação com reciclo de células



Fonte: PATERNINA (2011).

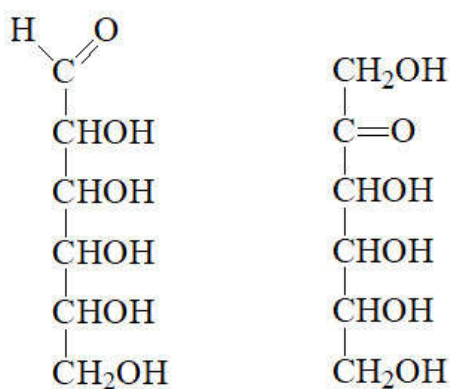
O mosto é a solução de substrato e nutriente que contém os açúcares fermentescíveis que serão convertidos em etanol, sustentando o crescimento celular. A água é adicionada para

eliminar o poder tampão da mistura, diminuir a concentração de compostos que inibem o microrganismo, tais como o etanol, e adição de oxigênio ao meio. Usualmente também é adicionado ao fermento ácido sulfúrico para ajustar o pH do meio entre 2 e 2,5, de forma a diminuir a proliferação de bactérias entre a levedura (PATERNINA, 2011).

Todos os fluxos mostrados na Figura 6, exceto o da água e do mosto, são suspensões hidroalcoólicas contendo levedura: no “Creme de levedura” a concentração de biomassa é máxima, enquanto que no vinho deleiturado há uma concentração residual de biomassa de 0,5% em volume. O processo de fermentação não ocorre por acaso. A levedura utiliza a fermentação para conseguir energia e assim sobreviver. O etanol produzido na fermentação é apenas um dos subprodutos deste processo. Logo se torna necessário entender e oferecer as condições necessárias e ideais para que a levedura produza etanol com maior eficiência possível (VILELA, 2015).

Durante a fermentação alcoólica, as leveduras produzem uma enzima chamada invertase, responsável por hidrolisar a sacarose ($C_{12}H_{22}O_{11}$) em duas moléculas menores, chamadas monossacarídeos, a qual possibilita a formação do etanol (SOUZA, 2009). Os monossacarídeos produzidos nesta decomposição são a D-glicose ($C_6H_{12}O_6$) e a D-frutose ($C_6H_{12}O_6$), que apesar de possuírem a mesma fórmula molecular, apresentam diferentes fórmulas estruturais, como mostra a Figura 7.

Figura 7 – D – Glicose e D - Frutose



Fonte: FOGAÇA (2019).

Na ausência de oxigênio, a atuação enzimática da levedura tende a produzir etanol (C_2H_5OH) e água (H_2O) a partir do ácido pirúvico (Pi). Este processo ocorre no interior da célula, em seu citoplasma celular e o seu balanço está sendo representado pela Equação (1), chamada de Equação de Gay-Lussac. Na presença de oxigênio, parte do ácido pirúvico é

deslocado para o Ciclo de Krebs (Equação 2), onde enzimaticamente será oxidado, produzindo dióxido de carbono (CO₂) e água (H₂O) (SOUZA, 2009). Sendo assim, baixas concentrações de O₂ são fundamentais para a rota metabólica mais favorável à produção de etanol.



Vilela (2015) afirma que apesar de não haver possibilidade de distinção entre os limites de separação é possível identificar três períodos durante a fermentação alcoólica:

1. Fase preliminar: adaptação da levedura ao meio, restrição de produção de gás carbônico.
2. Fase principal: também chamada de tumultuosa é a fase de intensa produção de gás carbônico e etanol, com consequente aumento da temperatura do meio.
3. Fase complementar: queda da produção de etanol e exaustão da quantidade de substrato no meio (VILELA, 2015).

Quanto ao crescimento celular, identificam-se as seguintes fases, mostradas na Figura 8 (DORAN, 1995):

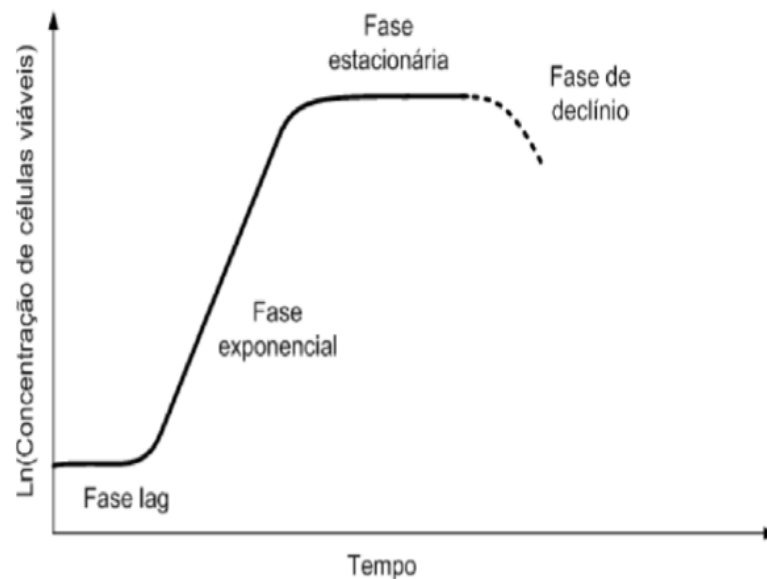
1. Fase lag: Adaptação metabólica da levedura ao estresse osmótico inicial a qual está sendo submetida.
2. Fase exponencial: crescimento de biomassa apresenta sua maior taxa.
3. Fase estacionária: quantidade de células que se multiplicam e mortas estão em equilíbrio (taxa de crescimento é igual a taxa de mortalidade).
4. Fase de declínio: aumento da taxa de mortalidade com relação a taxa de crescimento celular, ou seja, morrem mais células do que nascem.

Em escala industrial, seja por processo fermentativo batelada alimentado ou contínuo, é desejável que se tente controlar processo de fermentação de modo que a última fase seja a estacionária, seguida para a fase de centrifugação (YABARRENA, 2012).

Pacheco (2010) afirma teoricamente que o rendimento ($Y_{p/s}$) para a produção de etanol é de 0,511 g_{etanol}/g_{ART}. Porém, este valor não é observado na prática, pois parte da glicose é desviada para a produção de glicerol, álcoois superiores entre outros subprodutos. Devido as

diversas reações catalisadas enzimaticamente, percebe-se a influência de diversos fatores externos, como pH, temperatura, pressão, concentração de reagentes, nutrientes, acúmulo de etanol, sendo que alguns influenciam mais severamente o metabolismo das leveduras, provocando assim redução da viabilidade celular e consequentemente diminuição da produtividade de etanol (SOUZA, 2009).

Figura 8 - Curva de Crescimento Microbiano.



Fonte: DORAN (1995).

3.4. Cinética do Processo de Fermentação Alcoólica

O objetivo básico do estudo da cinética de processos microbianos é quantificar a taxa de crescimento celular, consumo de substrato, formação de produtos e demais parâmetros relacionados, além de avaliar a influência de fatores externos como pH, temperatura, inibidores, etc. nestas taxas. No caso da fermentação alcoólica, estes valores são essenciais para se projetar adequadamente uma unidade industrial de produção de etanol (VIEGAS, 2003).

A cinética de fermentação alcoólica é um assunto de interesse dos centros de pesquisa especializados, tendo em vista seu potencial industrial e econômico (LIMA e MARCONDES, 2002).

Segundo Bailey e Ollis (1986), os modelos cinéticos normalmente usados em fermentações podem ser divididos em: não-estruturados e não segregados, nos quais as células

de microrganismos são considerada como soluto; estruturados e não-segregados, onde as células são tratadas como seres individuais de múltiplos componentes, porém com composição média semelhante; não-estruturados e segregados, onde as células são tratadas como seres individuais distintos, porém descritos por um único componente; e estruturados e segregados, onde as células de microrganismos são consideradas como indivíduos distintos e formados por múltiplos componentes. Para o estudo da fermentação alcoólica, o modelo não-estruturado e não segregado é o mais utilizado para descrever o comportamento das variáveis envolvidas.

A complexidade da descrição cinética que é requerida e apropriada depende das situações físicas e da aplicação pretendida. Não é possível ou praticável a formulação de um modelo que inclua todas as características e detalhes celulares. O modelo deve ser formulado a partir de algumas aproximações (STREMEL, 2001).

O tipo de modelo mais encontrado na literatura para descrever a fermentação alcoólica é do tipo não-estruturado e não-segregado. A equação mais simples e popular para descrever o crescimento microbiano é a equação de Monod, que assume a presença de substrato como limitante para o crescimento. A cinética de Monod está apresentada na Equação 3 (HAN e LEVENSPIEL, 1988).

$$\mu = \mu_{max} \cdot \frac{S}{S + K_s} \quad (3)$$

Onde,

K_s Constante de limitação pelo substrato,

S Concentração de substrato final,

μ_{max} Velocidade máxima de reação,

μ Velocidade de reação.

É sabido que a equação de Monod só é aplicável onde a presença de produtos metabólicos tóxicos não acontece (LUONG, 1985). Porém, constatou-se que além da limitação pelo substrato, há também efeitos inibidores na cinética da fermentação (HAN e LEVENSPIEL, 1988).

Na fermentação alcoólica o rendimento de biomassa com a levedura *Saccharomyces cerevisiae* diminui, de 0,156 para 0,026, com o aumento da concentração de etanol, de 0 à 107 g/L, indicando uma relação entre o rendimento da biomassa e a inibição pelo produto (THATIPALAMA; ROHANI; HILL, 1992). O efeito inibidor do etanol deve apresentar um

termo de descrição cinética não competitiva à atividade de fermentação das células (AIBA; SHODA; NAGATANI, 1968).

A cinética da fermentação alcoólica foi estudada por vários autores que formularam modelos que estão apresentados na Tabela 2, levando em conta a limitação pelo substrato e a possível inibição pelo produto, substrato e concentração celular. Apesar dos vários trabalhos que tratam da cinética de fermentação, pouca influência estes tiveram sobre o arranjo das plantas industriais instaladas no Brasil. No entanto, o projeto rigoroso de uma planta de fermentação tem que passar, obrigatoriamente, por uma modelagem detalhada do processo, utilizando modelos cinéticos precisos, possibilitando a obtenção de condições ótimas de operação (ANDRIETTA, 1994). Por outro lado, a manutenção destas condições vai depender da escolha de uma estratégia de controle adequada que só é possível conhecendo-se o comportamento do processo. Isto pode ser adequadamente realizado pelo estudo prévio de modelagem da planta e simulação em computador (ANDRIETTA, 1994).

Existem alguns modelos cinéticos com aproximação convencional baseada na cinética de Michaelis-Menten, esses modelos cinéticos, apresentados na Tabela 2, foram implementados no código computacional para estudos, sendo adequadas suas respectivas constantes cinéticas seguidas das variáveis coletadas no respectivo local de ensaio e análise, apresentadas na Tabela 3.

Tabela 2 - Modelos matemáticos não-estruturados e não-segregados propostos para fermentação alcoólica, suas condições e autores.

MODELO	CONDIÇÃO	AUTORES
$\mu i = \mu_{max} * \frac{Si}{\left(Si + Ks + \frac{Si^2}{Ki}\right)} * \left(1 - \frac{Pi}{P_{max}}\right)$	- Substrato limitante - Inibição pelo substrato - Inibição linear pelo produto	GHOSE E TYAGI (1979)
$\mu i = \mu_{max} * \left(1 - \frac{Pi}{P_{max}}\right)^{Yn} * \frac{Si}{(Ks + Si)}$	- Substrato limitante - Sem inibição pelo substrato - Inibição de potência pelo produto	LEVENSPIEL (1980)
$\mu i = \mu_{max} * \left(\frac{Si}{Ks + Si}\right) * \left(1 - \frac{Pi}{P_{max}}\right)^{Yn} * \left(1 - \frac{Xi}{X_{max}}\right)^{Ym}$	- Substrato limitante - Sem inibição pelo substrato - Inibição de potência pelo produto - Inibição por altas concentrações de biomassa	LEE; PAGAN; ROGERS (1983)
$\mu i = \mu_{max} * \left(\frac{Si}{Ks + Si}\right) * \left(\frac{Kp}{Pi + Kp}\right) * \left(1 - \frac{Pi}{P_{max}}\right)$	- Substrato limitante - Sem inibição pelo substrato - Inibição parabólica pelo produto	SEVELY <i>et al.</i> (1980) citado por DOURADO (1987)
$\mu i = \mu_{max} * e^{(-K1*Pi) - (K2*Si)} * \frac{Si}{(Ks + Si)}$	- Substrato limitante - Inibição exponencial pelo substrato - Inibição exponencial pelo produto	JIN <i>et al.</i> (1981) citado por DOURADO (1987)
$\mu i = \mu_{max} * \frac{Si}{\left(Si + Ks + \frac{Si^2}{Ki}\right)} * \left(1 - \frac{Pi}{P_{max}}\right)^{Yn}$	- Substrato limitante - Inibição pelo substrato - Inibição de potência pelo produto	TOSETTO (2002)

Fonte: Porto, 2005.

Onde,

K_i	Constante de inibição pelo substrato
K_p	Constante de inibição pelo produto,
K_s	Constante de limitação pelo substrato,
K_1	Fator exponencial de inibição pelo produto,
K_2	Fator exponencial de inibição pelo substrato,
P_i	Concentração de etanol inicial,
P_{max}	Concentração máxima de etanol,
S_i	Concentração de substrato,
X_i	Concentração de células inicial,
X_{max}	Concentração máxima de células,
μ_i	Velocidade da reação,
μ_{max}	Velocidade específica máxima de reação.

Tabela 3 - Autores e parâmetros cinéticos de modelos baseados na cinética convencional de Michaelis-Menten

AUTORES	K_s	μ_{max}	P_{max}	X_{max}	Y_N	Y_M	K_i	K_p	K_1	K_2
GHOSE E TYAGI (1979)	0,48	0,40	87	-	1	-	203,49	-	-	-
LEVENSPIEL (1980)	0,222	0,42	87,5	-	0,41	-	-	-	-	-
LEE; PAGAN; ROGERS (1983)	1,6	0,24	90	100	1	1	-	-	-	-
SEVELY <i>et al.</i> (1980) citado por DOURADO (1987)	5	0,3	85	-	1	-	-	4,5	-	-
JIN <i>et al.</i> (1980) citado por DOURADO (1987)	0,22	0,453	-	-	-	-	-	-	0,06035	0,0055
TOSETTO (2002)	21	0,5	88	-	7	-	-	15,5	-	-

Fonte: Porto, 2005.

Onde,

K_i	Constante de inibição pelo substrato
K_p	Constante de inibição pelo produto,

K_s	Constante de limitação pelo substrato,
K_1	Fator exponencial de inibição pelo produto,
K_2	Fator exponencial de inibição pelo substrato,
P_{max}	Concentração máxima de etanol,
X_{max}	Concentração máxima de células,
μ_{max}	Velocidade específica máxima de reação.

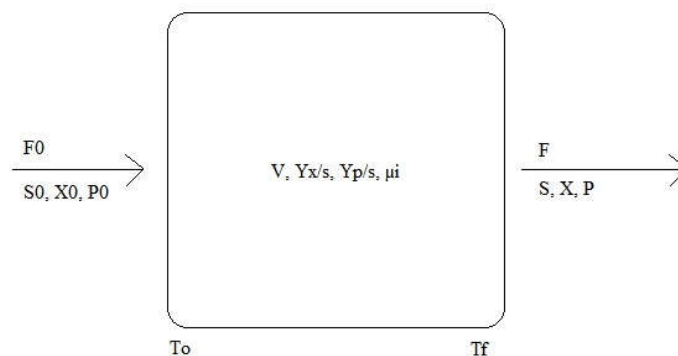
3.5. Modelo Matemático para o Reator de Mistura Perfeita

Segundo Aguirre (2004) a modelagem matemática é a área de estudo voltada para avaliar diferentes formas de desenvolver e transformar modelos matemáticos em sistemas reais e vice-versa. Para processos fermentativos, a modelagem matemática, pode ser definida como a tentativa de representar, através de equações matemáticas, os balanços de massa para cada componente nos biorreatores, associados às complexas transformações bioquímicas que ocorrem no processo e às velocidades com que essas transformações se processam (BONOMI; SCHMIDELL, 2001).

Uma vez obtido um modelo matemático, é necessário verificar se o comportamento de tal modelo equivale ao do sistema real e quais são os limites de validade. A fim de avaliar o desempenho de um modelo, é necessário simulá-lo, ou seja, é necessário resolver as equações que compõem o modelo. Portanto, a forma de simular vai depender da representação utilizada (AGUIRRE, 2004).

A Figura 9 apresenta o volume de controle ao qual o sistema é submetido às devidas entradas e saídas do processo ao qual o modelo matemático irá representar.

Figura 9 - Volume de controle representativo do processo de fermentação alcoólica



Fonte: Autor (2019).

$$\frac{dV}{dt} = F_0 - F \quad (4)$$

$$\frac{dS}{dt} = (S_0 * F_0) - (S * F) + \left(\frac{1}{\frac{Y_x}{S}} * X * \mu_i * V \right) * \left(\frac{1}{V} \right) \quad (5)$$

$$\frac{dP}{dt} = (P_0 * F_0) - (P * F) + \left(\frac{\frac{Y_p}{S}}{\frac{Y_x}{S}} * X * \mu_i * V \right) * \left(\frac{1}{V} \right) \quad (6)$$

$$\frac{dX}{dt} = (X_0 * F_0) - (X * F) + (X * \mu_i * V) * \left(\frac{1}{V} \right) \quad (7)$$

Onde,

F	Vazão Final,
F ₀	Vazão Inicial,
P	Concentração de Etanol Final,
P ₀	Concentração de Etanol Inicial,
S	Concentração de Substrato Final,
S ₀	Concentração de Substrato Inicial,
V	Volume,
X	Concentração de Células Final,
X ₀	Concentração de Células Inicial,
Y _{p/s}	Rendimento de Etanol
Y _{x/s}	Rendimento de Células
μ _i	Velocidade da reação.

A simulação é um estudo fundamental na área da engenharia de processos, utilizada para prever resultados experimentais para possíveis aplicações em grande escala. Segundo Thome (1993) simulação é processo de design de um modelo operacional de um sistema e a condução de experimentos com este modelo, com a finalidade de proporcionar um melhor entendimento do comportamento do sistema ou de avaliar estratégias alternativas para o desenvolvimento ou operação do mesmo. O modelo deve ser capaz de reproduzir aspectos selecionados do comportamento do sistema modelado com uma precisão aceitável.

4. METODOLOGIA

A realização da parte metodológica deste trabalho teve como objetivo o desenvolvimento dos ensaios e análises ao qual foram utilizados e avaliar os experimentos computacionais para o elaboração do modelo matemático e simulação computacional do processo de fermentação alcoólica da indústria em estudo. Sendo composta pelas seguintes etapas:

- Pesquisa de campo, realizada para determinação do local de estudo e caracterização do processo produto, avaliando a possibilidade de empregabilidade do estudo;
- Escolha do *software* capaz de suprir as necessidades e resolver os possíveis problemas encontrados ao longo do estudo;
- Determinação das equações de balanço e levantamento dos principais modelos cinéticos utilizados pela literatura;
- Realização dos experimentos para determinação da modelo cinético que melhor preveu o processo.

4.1. Local do estudo

Os ensaios e análises foram realizados na usina Companhia Alcoolquímica Nacional – Grupo JB, situada na cidade de Vitória de Santo Antão-PE, que atualmente é considerada uma indústria de grande porte no setor e é responsável pela produção de açúcar, álcool, gás carbônico e energia elétrica, sendo os dados obtidos nas dependências da destilaria em operação durante o mês de novembro de 2018, referente à safra 2018/2019, e as análises realizadas no laboratório industrial da empresa. Os experimentos computacionais para validação do modelo cinético e para a modelagem das dornas de fermentação, foram realizados na Unidade Acadêmica de Garanhuns da Universidade Federal Rural de Pernambuco (UFRPE/UAG).

4.2. Processo de produção de etanol na usina JB

Atualmente, o esquema de produção de etanol utilizado pela usina JB é o processo convencional, como demonstrado na Figura 1, havendo apenas diferenciação pelo esquema de fermentação contínua, representado na Figura 10, caracterizado pela forma de ligação entre as dornas de fermentação, sendo simultaneamente ligadas em paralelo e em série, que leva em consideração alguns fatores para melhorar a performance do processo fermentativo, sendo

eles: adequação na distribuição da carga de substrato ao longo da alimentação das dornas de fermentação, visando garantir uma melhor adaptação das leveduras; volumes de dornas menores, propiciando assim, menores custos de implantação, pois requer uma menor quantidade de equipamentos para o funcionamento e operação das mesmas; e auxílio durante a realização das assepsias. Como se trata de uma fermentação contínua o processo não deve ser interrompido por longos períodos de tempo, havendo possibilidades estratégicas para que se realize assepsia corretamente sem que interfira no processo de produção de álcool.

4.3. Coleta de Amostras e Parâmetro Análises

Os ensaios realizados para validação do modelo matemático foram coletados do mosto, a cada 12 horas, sendo coletada a amostra de uma tubulação específica para amostragem; do fermento, a cada 2 horas, coletado diretamente do pré-fermentador após ter sido tratado; e do mosto fermentado, simultaneamente, de cada dorna de fermentação, a cada 12 horas.

As principais análises das amostras coletadas no processo industrial foram de concentração de biomassa, para cálculos de concentração de massa celular em cada umas das dornas e no reciclo do processo; as análises de açúcares redutores totais (ART) e a determinação de concentração de etanol tiveram como objetivo avaliar a quantidade de substrato e produto nas dornas, no mosto e no reciclo para a produção de etanol.

4.3.1. Concentração de Biomassa

Para análise de concentração de biomassa foram coletadas 10 mL das amostras, inseridas em um tubo de ensaio graduado de 12 mL, em seguida colocadas em uma centrífuga da marca Fanen modelo 206/BL, sendo submetidas à centrifugação em 5000 rpm durante 1 minuto. O volume de precipitado foi anotado e submetido ao cálculo de percentual em relação ao total da amostra (%v/v) (ALTERTHUM, 2001).

4.3.2. Açúcares Redutores Totais (ART)

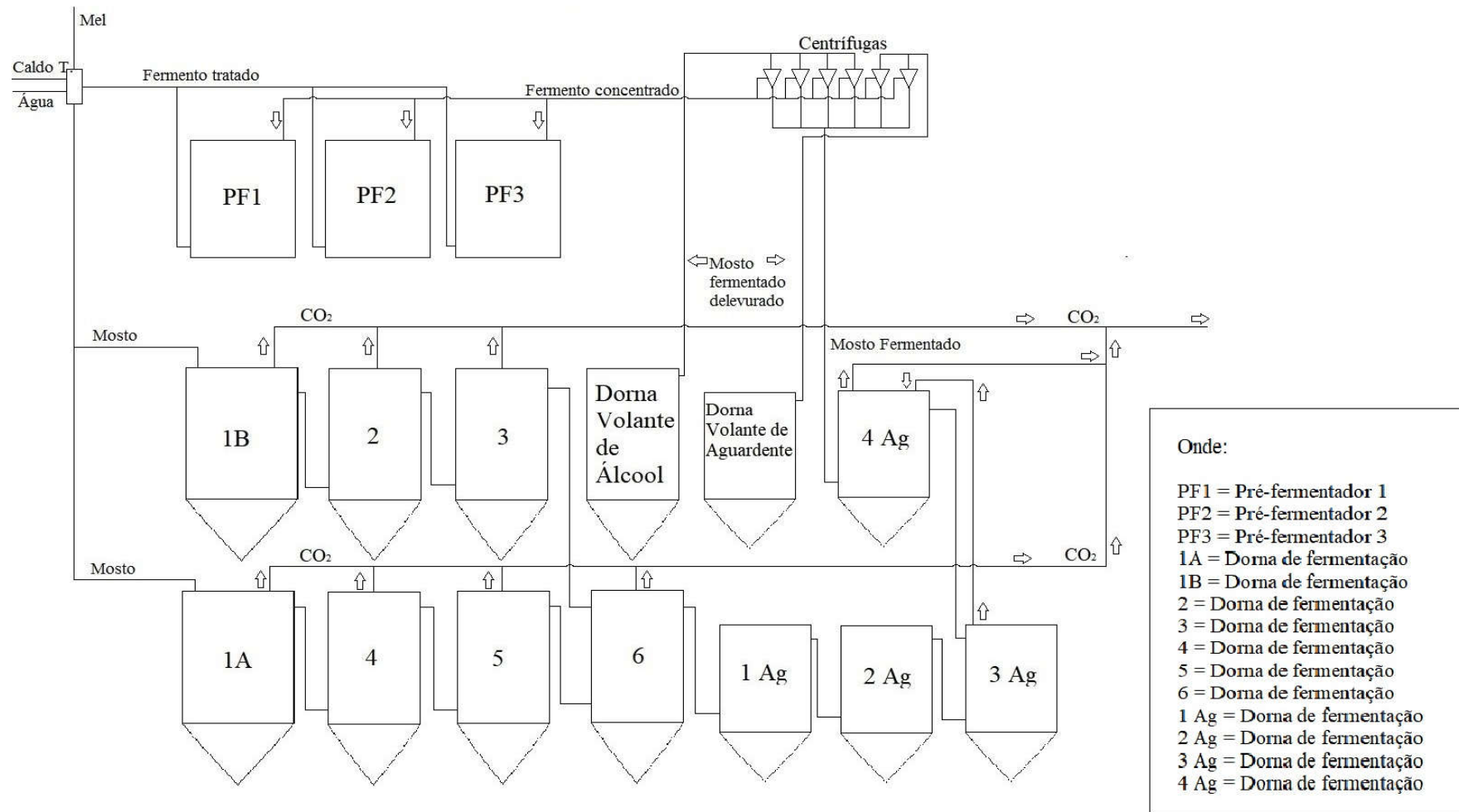
O mosto de alimentação das dornas para a produção de etanol possui sacarose, glicose e frutose. A sacarose é constituída por uma molécula de glicose e outra de frutose, devendo passar por hidrólise ácida sendo convertida em açúcares redutores.

Na determinação do teor de açúcares, utilizou-se o método químico DNS (MILLER, 1959), modificado. Mediu-se 50 g das amostras, que foram depositadas em um balão

volumétrico de 250 mL, adicionou-se 0,2 g de oxalato de sódio concentrado, e mais 0,5 a 1 g de celite 545, sendo diluídos e submetidos a filtração. O filtrado foi pipetado para um balão de 200 mL, onde acrescentou-se 20 mL de ácido clorídrico à 0,75N, em seguida foi levado para banho maria à 65°C durante 40 minutos.

Posteriormente, as amostras foram resfriadas, e então adicionou-se gotas de fenolftaleína a 1% e tituladas até a viragem com hidróxido de sódio a 0,75 N.

Figura 10 - Diagrama esquemático do processo de fermentação utilizado na usina do grupo JB.



Fonte: Autor (2019).

4.3.3. Concentração de Etanol

A determinação da concentração de etanol nas amostras foi realizada pelo método de diferença de densidade. Essa determinação é feita a partir da diferença de densidade relativa e massa específica das substâncias. No caso do álcool, este possui uma densidade e uma massa específica diferente da água, por isso, o aparelho consegue determinar a concentração de um ou do outro quando ambos estão misturados (ABNT, 2008).

Para determinar a concentração de etanol nas dornas de fermentação e do fermento tratado, foi necessário coletar amostras de 25 mL, que foram posteriormente destiladas por arraste em um microdestilador, sendo coletados 50 mL, para garantir que todo etanol fosse retirado, e analisados no densímetro digital, Anton Paar modelo DMA 4500 M.

4.2. Desenvolvimento do Modelo Matemático

A modelagem matemática e simulação computacional das dornas do processo de fermentação alcoólica foram realizados no *software* MatLab®, devido à simplicidade da interface e a facilidade de manipulação, pois o mesmo pode ser utilizado em máquinas que não necessitam de extensos requisitos de configuração. O MatLab® possui um ambiente de trabalho simples, pois os problemas podem ser descritos em linguagem matemática e não em linguagem de programação tradicional, como muitos outros softwares utilizam. Além disso, inclui grande número de bibliotecas que englobam funções gráficas, integração numérica, álgebra linear, otimização e outras, além de bibliotecas específicas para engenharia e ser de fácil manuseio, além de possuir diversas ferramentas aplicadas a engenharia de processos, uma dessas ferramentas é o *simulink*, além de apresentar um sistema de análise convergência em função do tempo, através da função *ode15s*, que analisa o comportamento automaticamente, quando necessário realiza cortes no fluxo, tendo em vista que é levado em consideração a permanência para constâncias de valores, isto é, caso o perfil traçado atinja valores constantes por certo período de tempo, ocorre a redução durante este período.

A modelagem das dornas de fermentação foi realizada em regime transiente, assim, o comportamento do volume de controle deve ser constante na unidade de processamento (Equação 4), no entanto, o balanço de massa para o substrato, células e produto formado (etanol) são representados pelas Equações (5), (6) e (7), respectivamente:

Levando em consideração que o sistema possui um controle de vazão eficiente, os valores correspondentes à vazão entrada e saída são iguais (Equação 8), assim tem-se:

$$\frac{dV}{dt} = 0 \quad (8)$$

4.2.1. Modelo Cinético

Dentre os vários modelos cinéticos disponíveis na literatura, seis foram estudados neste trabalho, com base no estudo realizado por Porto (2005), apresentados anteriormente nas Tabelas 2 e 3. Para a obtenção de resultados com margem de erro menor possível, foram, inicialmente, avaliados e selecionados os modelos cinéticos que apresentaram um comportamento na curva que mais se aproximou ao modelo prático obtido em operação.

Os resultados das análises laboratoriais das amostras e as condições de operação da usina durante os ensaios industriais foram utilizados como dados de entrada, sendo estabelecido um intervalo ao qual deseja-se avaliar o processo, simulando o processo real e validando os modelos e seus parâmetros.

Para determinação do modelo cinéticos dentre os seis modelos estudos foram realizados os seguintes experimentos

4.2.2. Experimentos de Determinação do Modelo Cinético

Os experimentos computacionais foram divididos em seis etapas, de acordo com os modelos cinéticos, onde inicialmente foram implementados seguindo parâmetros cinéticos baseados na cinética convencional de Michaelis-Mentem, apresentados na Tabela 3, e selecionados o modelo cinético com maior aproximação em termos de produto formado.

4.2.3. Simulação Computacional

Para desenvolvimento da simulação fez-se uso da ferramenta *Simulink* do Matlab®, onde os modelos matemáticos aplicados, através de um código computacional, foram implementados e utilizando o recurso de construção de blocos para recebimento e saída de dados, onde o esquema de distribuição destes blocos seguiu o padrão dos estágios de fermentação utilizado no local de estudo, onde as condições iniciais estão apresentadas no Anexo I.

A simulação desenvolvida calculou as concentrações de substrato, células e etanol em cada uma das dornas de fermentação a partir dos dados reais da planta operacional e tomou como base o esquema apresentado na Figura 10, durante um período de tempo dimensionado

para durar a fermentação real, 12 horas, sendo analisada a carga de distribuição ao longo das dornas de fermentação em função da vazão de alimentação.

A simulação do processo de fermentação alcoólica para a produção de álcool com reatores ligados em série e paralelo composta por 11 estágios fermentativos com a utilização de reciclo celular e foi desenvolvida conforme a Figura 11.

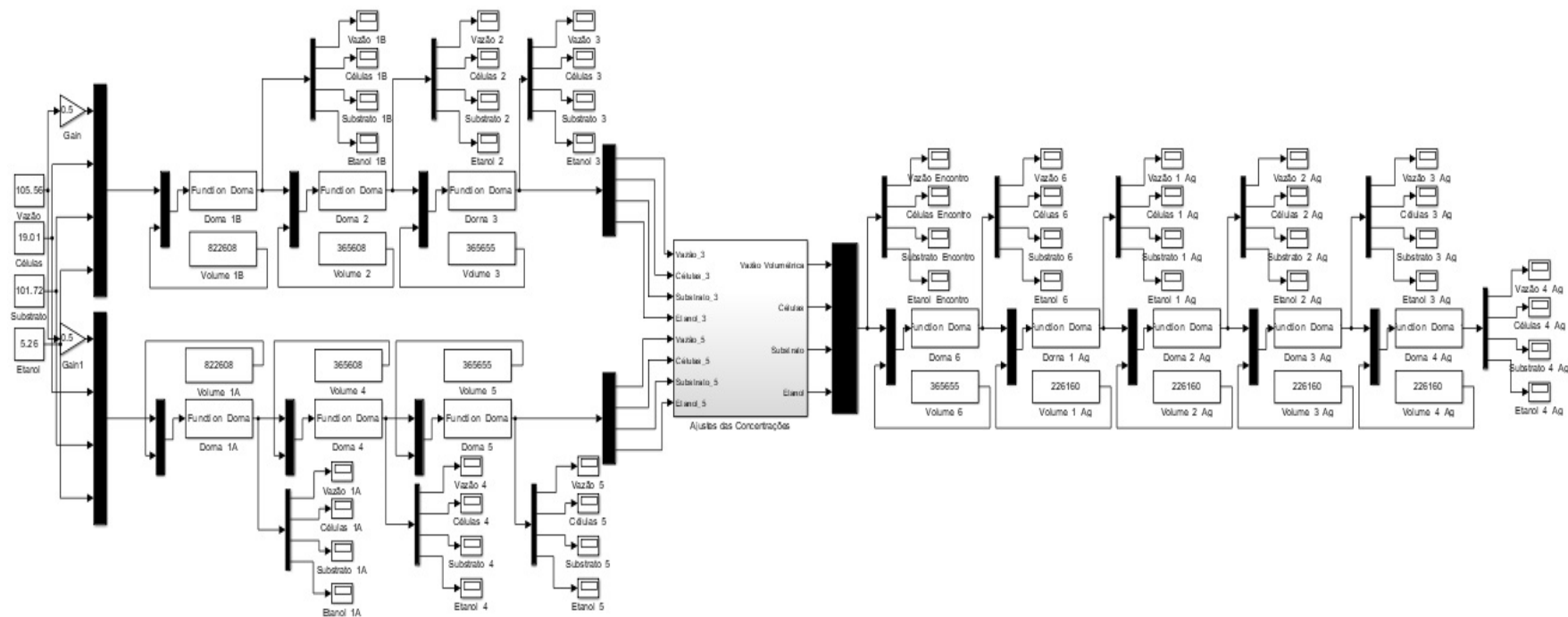
A simulação de modelos contínuos normalmente envolve a resolução de equações diferenciais do tipo $x = f(x, t)$. Na maioria dos casos, obter uma solução analiticamente é impossível e, portanto, resolve-se a equação diferencial, de forma aproximada, por métodos numéricos (AGUIRRE, 2004).

O *simulink* fornece diferentes tipos de algoritmos de solução para equações diferenciais. Alguns destes algoritmos são resultados de recentes pesquisas em integração numérica, onde vem se tornando cada vez mais precisas (MARTINS, 2009). Geralmente são utilizados métodos de passos variáveis, pois eles ajustam continuamente o passo de integração maximizando a eficiência enquanto mantém uma precisão especificada.

O *ode15s* utiliza um sistema de ordem variável de multi passos para sistemas inflexíveis. O método utilizado é o BDF de passo quase constante para EDOs rígidas de Klopfenstein-Shampine (KLOPFENSTEIN, 1971; SHAMPINE; BACA, 1984).

Códigos BDF de uso geral adaptam o tamanho da etapa à solução do problema. Por razões práticas, a implementação típica dos BDF é um tamanho de passo quase constante, o que significa que as fórmulas usadas são sempre aquelas para um passo constante “h” e o tamanho do passo é mantido constante na medida do possível. Quando for necessário ou desejável alterar o tamanho da etapa para um novo tamanho de etapa “h_{new}”, os valores da solução anterior calculados em um espaçamento de “h” são interpolados para obter valores em um espaçamento de “h_{new}” (SHAMPINE; BACA, 1984).

Figura 11 – Simulação do processo de fermentação alcoólica da usina em estudo implementada em ambiente Matlab®/Simulink



Fonte: Autor (2019).

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Este tópico mostra os resultados obtidos na modelagem matemática e simulação computacional de cada uma das dornas fermentativas de um processo de fermentação alcoólica. Os resultados estão divididos em dois subtópicos que mostram os experimentos computacionais realizados no estudo, sendo eles:

1. Avaliação dos modelos cinéticos que podem descrever o processo de fermentação para a produção de álcool;
2. Simulação a partir do modelo aplicado.

Para simular um processo de fermentação alcoólica em operação, é essencial a escolha de um modelo cinético que descreva este processo. A avaliação dos modelos, implementados no programa e apresentados na Tabela 2, serviu como ferramenta para determinar as características de limitação e inibição do processo real.

5.1. Modelagem Matemática

Inicialmente se fez necessário a determinação das equações dos balanços de massa e determinação dos modelos cinéticos aos quais seriam utilizados para estudo do comportamento das leveduras, assim, com base no estudo de Porto (2005), foram escolhidos seis modelos com suas respectivas condições e autores, conforme apresentado na Tabela 2. Por conseguinte, se fez necessário atribuir parâmetros cinéticos aos modelos cinéticos, onde inicialmente foram utilizados os parâmetros cinéticos baseados na cinética convencionais de Michaelis-Menten.

Durante a realização dos ensaios e análises houveram distinção dos dados, ao longo de todo mês, como é possível observar na Tabela 7, que está sendo apresentada nos Anexos. Assim, para minimizar erros foram realizados cálculos de média, afim de estabelecer valores padronizados como dados de entrada para a validação do modelo matemático, dos modelos cinéticos e simulação computacional.

A Tabela 4 apresenta as médias que foram obtidas através dos dados coletados e analisados ao longo do mês de novembro de 2018, com a usina em operação.

Tabela 4 - Média das concentrações de substrato, células e etanol obtidos com os ensaios da usina.

AMOSTRA/ANÁLISE	SUBSTRATO (g/l)	CÉLULAS (g/l)	ETANOL (g/l)
MOSTO	131,03	0,0	0,0
DORNA 1A	22,539	36,529	43,738
DORNA 1B	18,591	35,308	44,823
DORNA 2	13,369	33,772	46,213
DORNA 3	8,122	30,619	49,184
DORNA 4	9,968	32,356	47,924
DORNA 5	5,774	29,662	50,891
DORNA 6	4,193	28,701	52,443
DORNA 1 Ag	3,155	27,437	54,221
DORNA 2 Ag	2,440	26,647	55,208
DORNA 3 Ag	1,992	25,925	56,475
DORNA 4 Ag	1,737	25,700	57,726
FERMENTO	0,0	84,97	23,51

Fonte: Autor, 2019.

A escolha do melhor resultado para a determinação do modelo cinético que seria utilizado para simular computacionalmente o comportamento do bioprocessamento está associado ao estudo do perfil de concentração de substrato e formação de células e produto ao longo do tempo. Como os dados de entradas inseridos no programa são os dados obtidos nos ensaios e análises da usina em funcionamento, o modelo cinético que será escolhido deve se aproximar o máximo possível dos resultados reais posteriores ao processo ao qual está sendo representado experimentalmente.

Para a avaliação e determinação dos modelos cinéticos, foram inicialmente implementadas como dados de entrada os resultados obtidos nos ensaios das amostras de entrada das primeiras dornas de fermentação, correspondente à dorna de fermentação 1A, conforme está representada na Figura 10. Portanto, as Figuras 12, 13, 14, 15, 16 e 17 apresentadas a seguir representam o comportamento das concentrações de substrato, células e produto formado em g/l ao longo do tempo, onde o tempo utilizado é estimado com base no volume da dorna em questão e a vazão média utilizada. Os gráficos apresentados nas figuras serão discutidos com base nos resultados reais da saída da dorna de fermentação em estudo,

onde esses dados de saída podem ser observados na Tabela 4.

Segundo a equação de Gay-Lussac, vista na Equação (1), no processo anaeróbio, com o tempo, as leveduras consomem a maior parte possível dos açúcares fermentescíveis e convertem em subprodutos, sendo eles principalmente etanol e gás carbônico, no entanto, durante o processo de metabolização das leveduras ocorre também o processo biológico de reprodução das leveduras, ocorrendo a multiplicação. Deste modo, ao longo do tempo o substrato será consumido e transformado em produto e células, logo é esperado que a concentração de substrato diminua com o tempo e ocorra o aumento na concentração dos outros componentes em estudo.

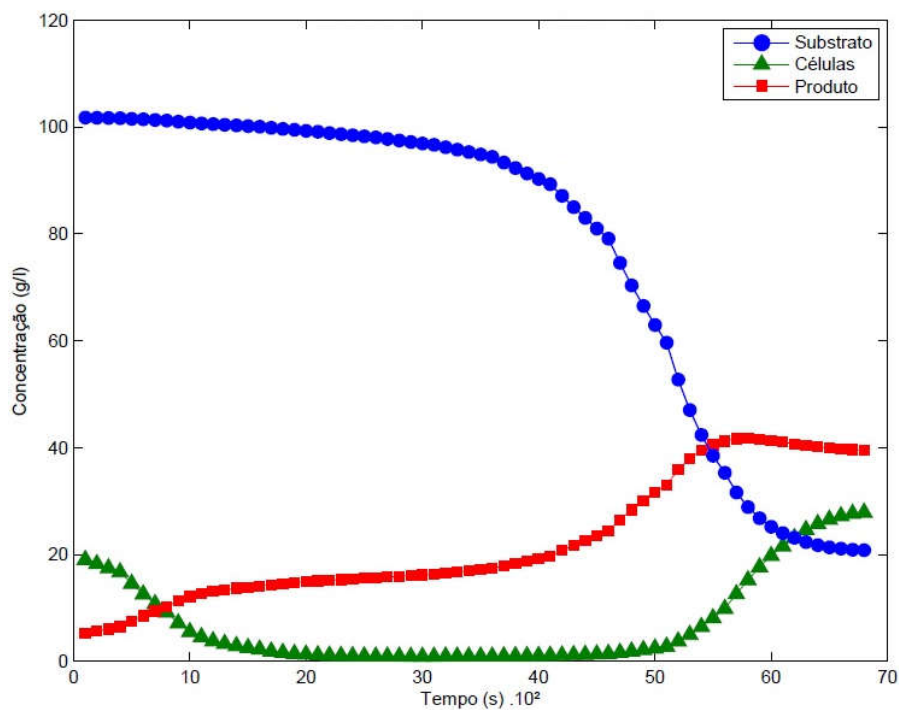
A concentração de substrato no reator não foi constante, mesmo se tratando de um sistema contínuo o sistema não opera no estado estacionário. Observou-se nas figuras apresentadas a seguir que o valor da concentração de substrato na alimentação do reator decresce com o tempo, que é justificável pela metabolização das leveduras para a formação de energia para sobreviver e levar a formação de novos produtos.

A concentração de células também não obteve um comportamento estacionário durante o tempo de acompanhamento. De acordo com os modelos na literatura esperava-se um suave comportamento crescente ao longo dos reatores, porém este comportamento não ocorreu,

Na Figura 12, onde está sendo demonstrado o comportamento da fermentação alcoólica na primeira dorna, seguindo o modelo cinético descrito por Ghose e Tyagi (1979), nos mostra que a concentração de substrato inicial (S_0) é igual a 101,72 g/L, que ao longo de duas horas reduziu de forma esperada, chegando a atingir um valor de substrato final (S) de 20,786 g/L, levando a formação de produto a sair de uma concentração de etanol inicial (P_0) de 5,26 g/L para (P) de 39,530 g/L, onde foi possível obter resultados satisfatórios em relação aos resultados reais do processo.

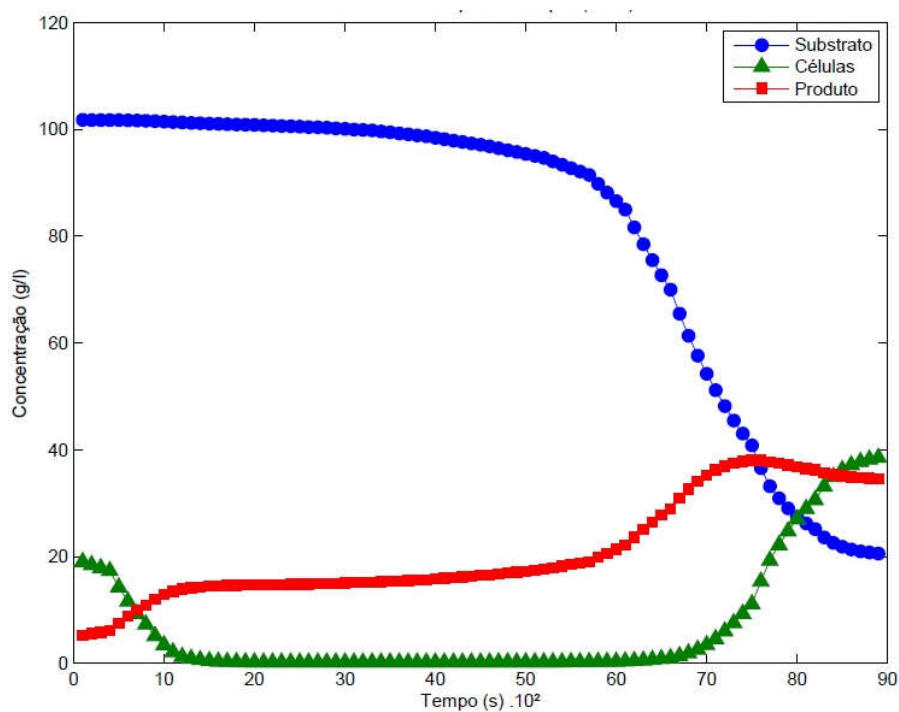
No modelo cinético 2, apresentado na Figura 13, descrito por Levenspiel (1980), é possível observar que os comportamentos das curvas foram bem semelhantes à cinética 1, levando apenas em consideração a formação de uma quantidade inferior de etanol e substrato atingindo 34,563 g/L e 20,571 g/L, respectivamente, como pode ser visto na Tabela 5, onde é possível observar os valores finais obtidos para cada modelo cinético e os resultados médios reais obtidos processo durante a realização dos ensaios em novembro na safra de 2018/2019,

Figura 12 - Perfil de concentração do Modelo de Ghose e Tyagi (1979).



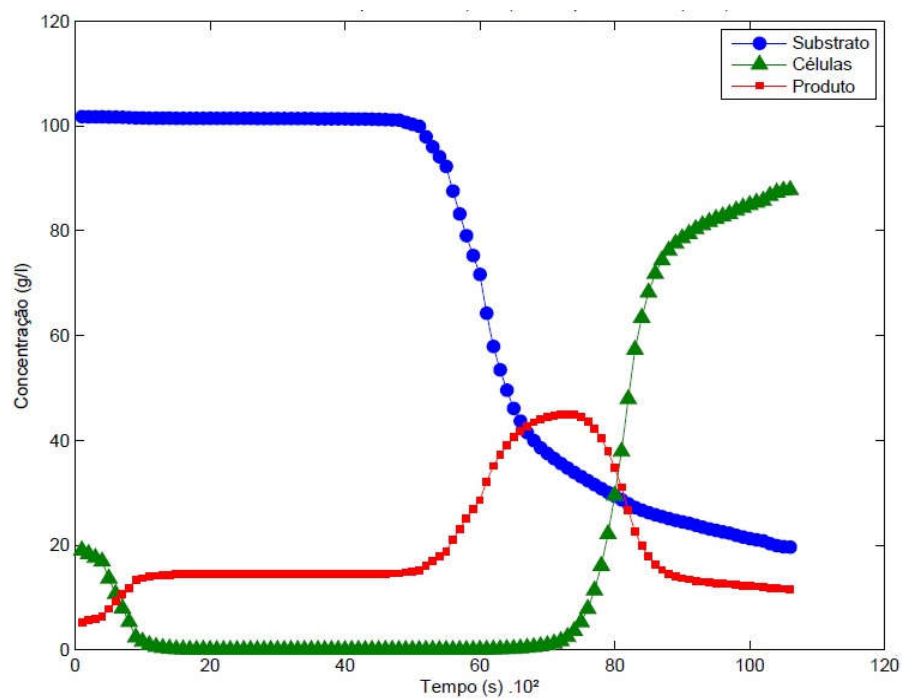
Fonte: Autor (2019).

Figura 13 - Perfil de concentração do Modelo de Levenspiel (1980).



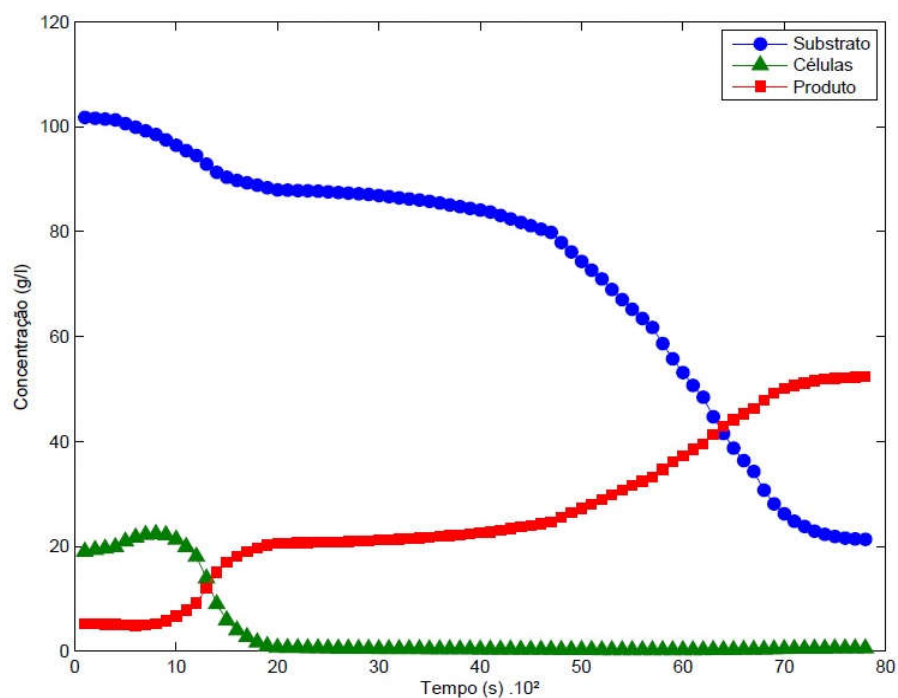
Fonte: Autor (2019).

Figura 14 - Perfil de concentração do Modelo de Lee, Pagan e Rogers (1983).



Fonte: Autor (2019).

Figura 15 - Perfil de concentração do Modelo de Sevely *et al.* (1980) citado por Dourado (1987).

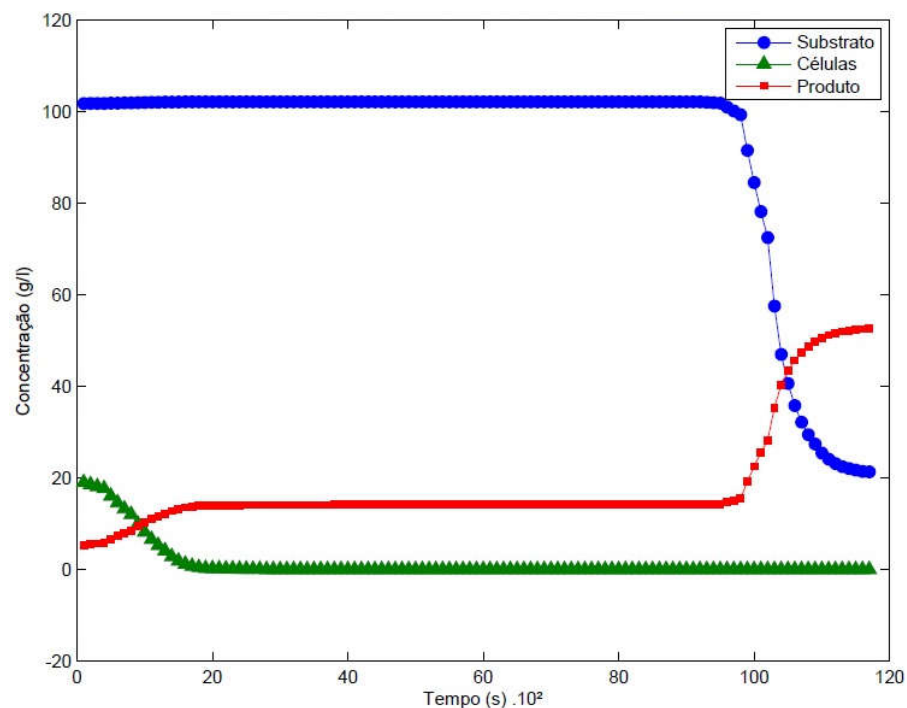


Fonte: Autor (2019).

Na Figura 14, onde o modelo cinético é descrito por Lee, Pagan e Rogers (1983), é demonstrado que inicialmente ocorre um crescente aumento na concentração de células por um leve período de tempo e em seguida decresce e instabiliza atingindo concentração final de 0,563 g/L, enquanto que os parâmetros: concentração de substrato e concentração de etanol funcionam de modo quase inversamente proporcional.

No modelo descrito por Sevely *et al.* (1980), apresentado na Figura 15, é possível perceber que durante um longo período de tempo, quando comparado aos outros modelos, a concentração de substrato mantêm-se constante, bem como a concentração de células e a concentração de etanol, no entanto, este comportamento não impediu que os resultados finais para as concentrações de substrato e etanol fossem tão distintos, tornando-se aceitável para ambos os parâmetros, porém, a concentração de células final, não condiz com os dados reais finais obtidos, tornando-o impróprio para a descrição do comportamento real das leveduras no processo de fermentação alcoólica.

Figura 16 - Perfil de concentração do Modelo de Jin *et al.* (1981) citado por Dourado (1987).

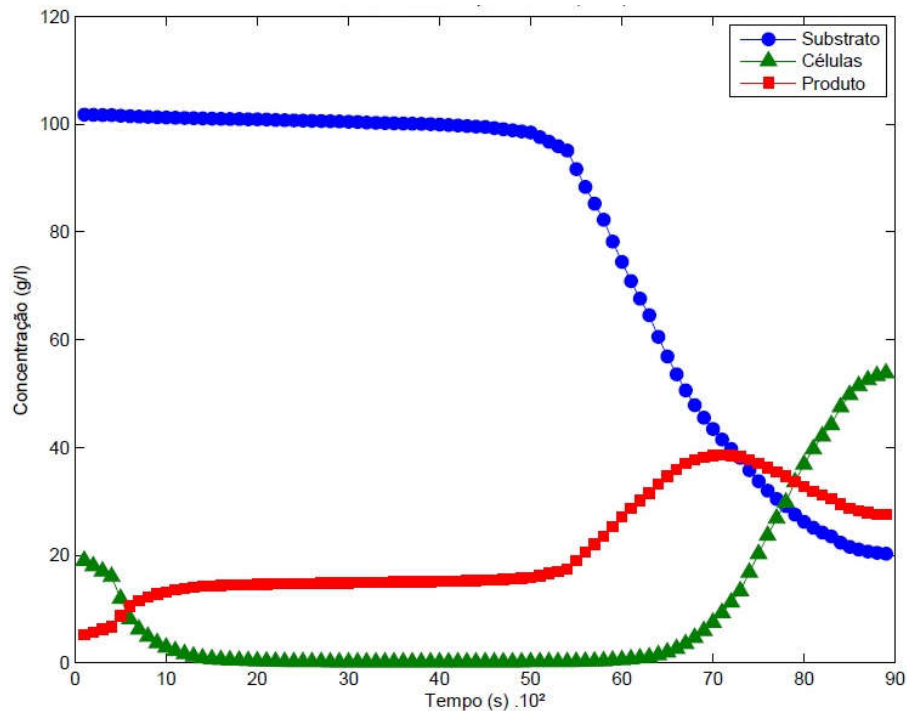


Fonte: Autor (2019).

Cada modelo cinético descrito pelos autores seguem diferentes parâmetro, bem como, diferentes condições de processo. No modelo descrito por Jin *et al.* (1981), apresentado na Figura 16, foi possível observar que houve uma larga produção de etanol, proporcionando

altas concentrações do produto, com valores superiores à 40 g/L e posteriormente houveram quedas na concentração do mesmo atingindo concentração final de etanol (P) 11,609 g/L, este comportamento pode ser explicado pelo fato de ser o único modelo cinético, no qual, uma das condições é a inibição exponencial pelo substrato e inibição exponencial pelo produto, sugerindo-se que em meio à altas concentrações de substrato a produção de etanol é exponencialmente inversa às concentrações de substrato em determinado instante de tempo.

Figura 17 - Perfil de concentração do Modelo de Tosetto (2002).



Fonte: Autor (2019).

O comportamento das curvas formadas pelo modelo descrito por Tosetto (2002), apresentada na Figura 17, apresenta uma peculiaridade juntamente com o modelo cinético de Jin *et al.* (1981), na concentração de etanol, onde a curva apresenta um pico em seguida reduz a concentração, uma explicação plausível para este evento é diante da presença de bactérias lácticas onde levam a oxidar o etanol a ácido acético (ZILIOLI, 2011). Além disso, este modelo cinético foi o que apresentou na curva a maior concentração final de células, superando até os valores de concentração real do processo.

É possível analisar que nos gráficos obtidos houveram algumas distinções acerca do tempo de simulação, em segundos, este ocorrido se deu pelo mecanismo de implementação utilizados, que foi o *ode15s*, visto que o mesmo conta com uma análise de comportamento e

automaticamente realiza cortes necessários no fluxo.

A Tabela 5, apresenta os valores finais das concentrações para cada um dos modelos e também os valores finais reais para o reator em estudo. Com os dados apresentados na Tabela é possível perceber que para o parâmetro substrato todos os modelos cinéticos apresentaram valores com baixa diferença em relação à concentração final real do mesmo parâmetro, enquanto que para as concentrações de células formada houveram variações para os valores finais, onde para os modelos cinéticos descritos por Sevely *et al.* (1980) e Lee, Pagan e Rogers (1983) mantiveram-se abaixo do esperado, que pode ser explicado pela inibição causada pelo produto, como descreve suas condições.

Para as concentrações finais de etanol, em relação às concentrações finais reais, o modelo cinético descrito por Ghose e Tyagi (1979) apresentou valores mais próximos, em termos de diferença entre a concentração computacional e concentração real, obtendo o módulo da diferença um pouco maior que 4 g/L, enquanto que o modelo cinético descrito por Jin *et al.* (1981) apresentou o maior módulo da diferença, atingindo um valor superior a 32 g/L.

Tabela 5 - Concentração final de substrato, células e etanol para cada modelo cinético e da dorna em estudo.

MODELO CINÉTICO	SUBSTRATO MODELO (g/l)	SUBSTRATO REAL (g/l)	CÉLULAS MODELO (g/l)	CÉLULA S REAL (g/l)	ETANOL MODELO (g/l)	ETANOL REAL (g/l)
CINÉTICA 1	20,786	22,539	27,844	36,529	39,530	43,738
CINÉTICA 2	20,571	22,539	38,509	36,529	34,563	43,738
CINÉTICA 3	21,325	22,539	$1,118.10^{-5}$	36,529	52,509	43,738
CINÉTICA 4	19,613	22,539	87,760	36,529	11,609	43,738
CINÉTICA 5	21,314	22,539	0,563	36,529	52,246	43,738
CINÉTICA 6	20,279	22,539	53,779	36,529	27,444	43,738

Fonte: Autor, 2019.

Assim, por meio das Tabelas 5 e 6 foi possível analisar que o modelo cinético que melhor se adequou ao processo, utilizando os dados de entrada como as médias os valores obtido nos ensaios realizados em novembro da safra de 2018/2019, foi o modelo cinético descrito por Ghose e Tyagi (1979), onde foi possível obter os valores de concentração mais próximos para concentração de etanol, levando em consideração que a para o processo de fermentação alcoólica da indústria é de suma importância a maior produção de etanol, este

parâmetro deve ser o de maior requisito para definição e escolha do modelo cinético que o descreve, com os outros parâmetros seguindo um comportamento esperado.

Tabela 6 – Margem de erro obtido entre os modelos cinéticos e os dados reais do processo

MODELO CINÉTICO	ERRO SUBSTRATO (%)	ERRO CÉLULAS (%)	ERRO ETANOL (%)
CINÉTICA 1	7,78	23,78	9,62
CINÉTICA 2	8,73	5,42	20,98
CINÉTICA 3	5,39	99,99	20,05
CINÉTICA 4	12,98	140,25	74,69
CINÉTICA 5	5,43	98,46	19,45
CINÉTICA 6	10,03	47,22	37,25

Fonte: Autor, 2019.

Ainda através dos resultados apresentados na Tabela 6, foi possível analisar que, em termos de concentração de células, os resultados dos modelos cinéticos 3 e 4 superestimaram os valores quando comparados aos dados reais do processo, descartando assim, qualquer possibilidade de escolha dos mesmos, além disso, em termos de concentração de etanol, o modelo cinético 4, foi o que apresentou maior erro, enquanto que o modelo cinético 1 apresentou o menor erro. Sendo assim, por este motivo, o modelo cinético descrito por Ghose e Tyagi (1979) foi o escolhido, por apresentar menor margem de erro acerca da concentração de produto ao longo da simulação computacional realizada.

5.2. Simulação Computacional

Após a escolha do modelo cinético que foi capaz de melhor se adequar e descrever o comportamento da levedura mediante o processo de fermentação alcoólica, se fez necessário a realização dos ajustes das constantes cinéticas. Com toda oscilação de dados causada pelas variáveis não controláveis do processo, é necessário que estas constantes sejam ajustadas de modo a reduzir esta oscilação ao ser tentada descrever através de modelo matemáticos.

A escolha do melhor resultado para o ajuste dos parâmetros cinéticos está associada ao desvio ocasionado pela escolha do intervalo usado no programa e à possibilidade de reduzi-lo, sem causar inconsistência física no modelo. O ajuste dos parâmetros cinéticos é feito de acordo com o intervalo pré-definido (PORTO, 2005; SILVA E OLIVEIRA, 2017; ZANADI E JUNIOR, 2018). Este intervalo deve ser definido de modo que seja aplicável aos ensaios, no

entanto, para o processo de produção de etanol em estudo estes ajustes não foram possíveis devidos às condições de processo que não proporciona esta possibilidade. Como o processo industrial de produção de álcool em estudo utiliza em seu processo reatores de fermentação fechados, para a realização de captação de gás carbônico, impossibilita assim a realização de amostragens periódicas que seriam necessárias para ajustar as constantes, gerando dificuldades para melhor conhecer o processo. Sendo assim, se fez necessário a busca na literatura por estudo ao qual apresentassem condições de processos, dados de entrada e fatores de rendimento o mais próximo possível para determinar os valores das constantes cinética que seriam utilizadas. Portanto, como o modelo cinético escolhido para descrever o processo foi o Ghose e Tyagi (1979) e as constantes cinéticas utilizadas estão apresentadas na Tabela 7.

Tabela 7 – Constante cinéticas utilizadas na simulação computacional

Ks	μ_{max}	Pmax	Yn	Ki
31,9	$1,39 \cdot 10^{-4}$	51,6	1	18

Fonte: Autor, 2019.

Onde,

Ki	Constante de inibição pelo substrato (g/l);
Ks	Constante de limitação pelo substrato (g/l);
Pmax	Concentração máxima do produto (g/l);
Yn	Fator potência de inibição pelo produto
μ_{max}	Velocidade específica máxima da reação (s^{-1})

Na Tabela 8 está sendo apresentado as concentrações de substrato, células e etanol obtidos na simulação computacional para cada dorna de fermentação juntamente com as concentrações de substrato, células e etanol reais, respectivamente, onde está sendo apresentado de modo comparativo. Através da tabela é possível observar a variabilidade das concentrações em relação às concentrações reais, isto se explica através de dois fatores teóricos que podem ser levados em consideração, por se tratar de um processo biológico, a fermentação alcoólica para produção de etanol acaba se tornando um processo indefinido e instável, fazendo com se torne um processo imprevisível. Outro fato associado ao desenvolvimento desse estudo são as limitações atribuída à modelagem matemática ao qual se conhece, impactando sobre os resultados esperados para o desenvolvimento do mesmo. As concentrações de etanol computacionais encontradas nas dornas de fermentação 2 Ag, 3 Ag, e

4 Ag, foram as que apresentaram maiores inconsistências, quando comparadas às concentrações reais obtidas para os respectivos parâmetros, provando assim que as limitações contidas neste estudo impactam no desenvolvimento com maiores exatidões deste.

A simulação computacional desenvolvida neste estudo apresentou, também algumas incoerência acerca dos modelos cinéticos utilizados, sobretudo, impactando nos valores das concentrações de células encontradas para cada reator, esta incoerência pode está associada ao fato de que nenhum dos modelos cinéticos descritos pelos autores utilizados neste estudo, leva em consideração a variação da concentração de células ao longo dos estágio do processo de fermentação alcoólica, tendo assim, a necessidade do aprofundamento na literatura para buscar modelos cinéticos descritos por outros autores não citados neste, aperfeiçoando assim a modelagem matemática desenvolvida para o processo de produção de etanol em questão.

Tabela 8 - Concentrações finais de substrato, células e etanol, computacionais e reais de cada dorna de fermentação

DORNA	SUBSTRATO MODELO (g/l)	SUBSTRATO REAL (g/l)	CÉLULAS MODELO (g/l)	CÉLULA S REAL (g/l)	ETANOL MODELO (g/l)	ETANOL REAL (g/l)
DORNA 1A	17,7	22,54	20,66	36,53	44,41	43,74
DORNA 1B	17,7	18,59	20,66	35,31	44,41	44,82
DORNA 2	10,08	13,37	20,81	33,77	47,96	46,21
DORNA 3	6,72	8,12	20,87	30,62	49,53	49,18
DORNA 4	10,08	9,97	20,81	32,36	47,96	47,92
DORNA 5	6,72	5,77	20,87	29,66	49,53	50,89
DORNA 6	5,61	4,19	20,89	28,70	50,05	52,44
DORNA 1 Ag	4,73	3,15	20,91	27,43	50,46	54,22
DORNA 2 Ag	4,14	2,44	20,92	26,65	50,73	55,21
DORNA 3 Ag	3,71	1,99	20,93	25,93	50,93	56,48
DORNA 4 Ag	3,41	1,74	20,94	25,70	51,07	57,73

Fonte: Autor, 2019.

Por meio das Tabelas 8 e 9 é possível perceber que alguns valores apresentaram margens de erro com diferenças elevadas ao realizar comparações. Esses resultados podem ser explicados pelas limitações apresentadas pelo programa, pela modelagem e até mesmo

limitações apresentadas pelos modelos cinéticos utilizados em geral.

Os maiores erros apresentados no modelo se deu nos últimos estágios de fermentação no processo, onde pode ser explicado pela consideração de que os modelos não foram capazes de simular as concentrações de células ao longo dos estágios, causando impacto diretamente sob o consumo de substrato e a formação do produto, etanol.

Tabela 9 – Margem de erro obtido entre o modelo cinético escolhido e os resultados reais das dornas de fermentação.

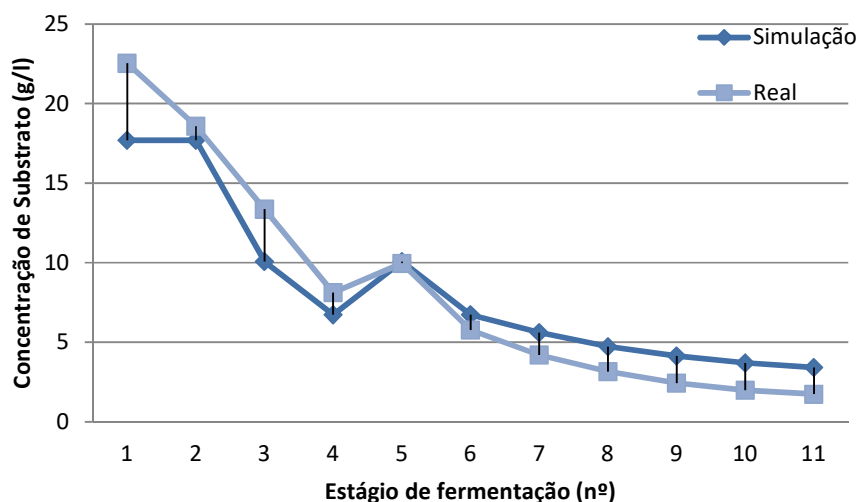
DORNA	ERRO SUBSTRATO (%)	ERRO CÉLULAS (%)	ERRO ETANOL (%)
DORNA 1A	21,47	43,44	1,53
DORNA 1B	4,49	41,49	0,91
DORNA 2	24,61	38,38	3,79
DORNA 3	17,24	31,84	0,71
DORNA 4	1,10	35,69	0,08
DORNA 5	16,46	29,97	2,67
DORNA 6	33,89	27,21	4,56
DORNA 1 Ag	50,19	23,77	6,93
DORNA 2 Ag	69,67	21,50	10,18
DORNA 3 Ag	86,43	19,28	9,83
DORNA 4 Ag	95,98	18,52	11,54

Fonte: Autor, 2019.

Na Figura 18, onde é possível observar o perfil de concentração de substrato obtido na simulação e no processo real, pode-se concluir que os resultados com maiores distinções são os dos estágio 1 e 3, em ordem decrescente, que representa a dorna 1A e a dorna 2 do processo, no entanto, através da Tabela 8 onde é possível observar os percentuais de erro, esses valores não foram os maiores, tendo em vista que no último estágio, isto é, na dorna 4 Ag, esta diferença de concentração é baixa, sendo ela de 1,77 g/l.

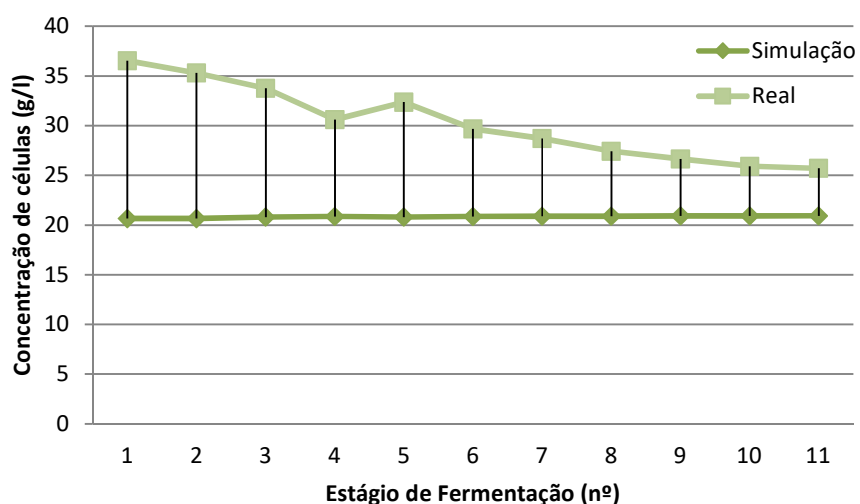
Na Figura 19, é possível observar que durante toda a simulação não houveram variações consideráveis para o perfil de concentração de células, quando comparado ao perfil de concentração dos dados obtidos no processo real. Todavia, como já foi discutido anteriormente, este fato foi esperado diante das limitações encontradas nos modelos cinéticos.

Figura 18 - Perfil de concentração do substrato da simulação e dos dados reais.



Fonte: Autor (2019).

Figura 19 - Perfil de concentração das células da simulação e dos dados reais.

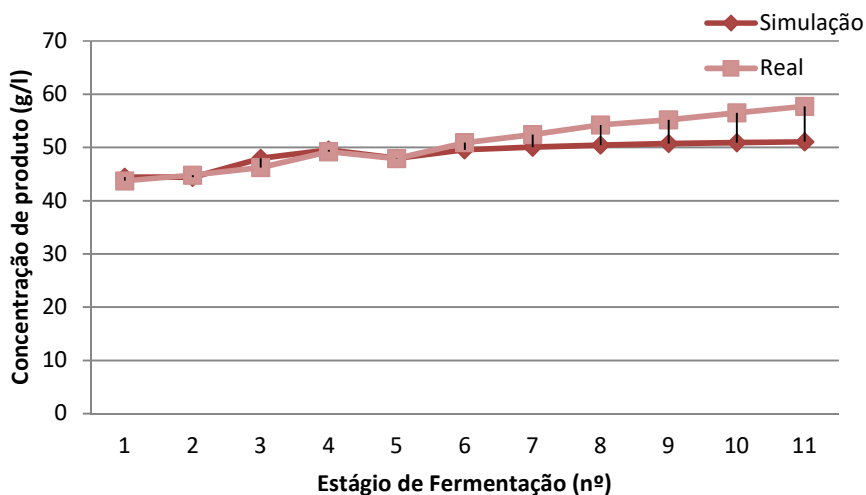


Fonte: Autor (2019).

Para as concentrações do produto da simulação em comparação com as concentrações do processo real, foram obtidos resultados esperados, isso porque o modelo cinético escolhido, o modelo descrito por Ghose e Tyagi (1979), tiveram dados mais próximos dos dados reais, principalmente, em termos de concentração de produto. Porém houveram erros, como todos os outros perfis de concentração, como pode ser visto na Tabela 9, onde as maiores margens de erro, em termos de percentual, foram nas dornas 1 Ag, 2 Ag, 3 Ag e 4 Ag do processo de fermentação, variando entre 6,93 e 11,54%, sendo possível confirmar através

da Figura 20, onde as maiores diferenças em termos de concentração de produto apresentadas foram nos quatro últimos estágios.

Figura 20 - Perfil de concentração do substrato da simulação e dos dados reais.



Fonte: Autor (2019).

5.3. Limitações do modelo matemático aplicado

O modelo matemático aplicável para o processo de fermentação alcoólica da usina em estudo apresentou algumas limitações, sendo elas:

- Como o processo de fermentação alcoólica para produção de etanol conta com a utilização de microrganismo, sendo elas as leveduras da espécie *Saccharomyces cerevisiae*, o processo passa a ser considerado um processo biológico, ocasionando assim na imprevisibilidade e na inexatidão através da utilização métodos matemáticos.
- Os modelos cinéticos levantados para o desenvolvimento desta modelagem e simulação apresentaram inconsistência em termos de concentração de células, com excessão do modelo descrito por Lee, Pagan e Rogers (1983) não sendo utilizado por apresentar maior margem de erro entre dados da simulação e reais, impossibilitando assim de obter maior proximidade e menor margem de erro entre os dados obtidos na simulação e os dados do processo real.
- Durante a amostragem, não foi possível obter resultados mais apurados acerca do processo fermentativo, pois as dornas de fermentação não possui em sua estrutura ponto de coleta específicos, impossibilitando assim os ajustes cinéticos específicos para os parâmetros dos modelos cinéticos, havendo a necessidade de buscar na literatura parâmetros de dados de outros estudos com dados de operação semelhantes ao deste estudo, em termos de consumo de

substrato, concentração de células e formação de produto aos longo dos estágios de fermentação.

6. CONCLUSÃO

Através dos balanços de substrato, células e produto foi possível ajustar um modelo matemático que fosse capaz de descrever o processo de fermentação alcoólica da produção de etanol para a industrial sucroalcooleira em estudo, através das concentrações de substrato e etanol. Para realização dos ajustes e posterior aplicação de um modelo matemático capaz de prever, também, as concentrações de células, se faz necessário, posteriormente, a busca através da literatura, por um modelo cinético que leve em consideração a variação da concentração de células ao longo dos estagios fermentativos.

A cinética fermentativa da Companhia Alcoolquímica Nacional do grupo JB foi descrita de forma satisfatória pelo modelo descrito por Ghose e Tyagi (1979), que considera limitação e inibição pelo substrato, além de considerar o produto como um inibidor linear. A inibição linear pelo produto deve ser considerada na usina em operação, pois o modelo cinético utilizado apresenta valores máximos de concentração, aos quais são atingidos durante funcionamento, que influenciariam a cinética.

A modelagem matemática desenvolvida utilizou a consideração de que o regime acontece de forma transiente, isto é, o volume de alimentação ou entrada do processo é igual ao volume de saída, obtendo assim, um volume constante durante o processo de produção de etanol, como a modelagem matemática foi capaz de descrever o processo de fermentação alcoólica para os parâmetro concentração de subsbtrato e concentração de etanol, é possível concluir que a operação deste sistema fermentativo real ocorre em regime transiente.

7. REFERÊNCIAS

- ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas. NR 15639 - Norma Brasileira 15639. Álcool Etílico e suas misturas com água – Determinação de massa específica e do teor alcoólico – Método da densidade eletrônica. 2008.
- AGUIRRE, L. A. Introdução à identificação de sistemas: técnicas lineares e não-lineares a sistemas reais. Belo Horizonte: Editora UFMG, 2004.
- AIBA, S.; HUMPHREY, A. E.; MILLIS, N. F. Biochemical Engineering. Second Edition. New York, 1973.
- AIBA, S.; SHODA, M.; NAGATANI, M. Kinetics of Product Inhibition in Alcohol Fermentation. Biotechnology and Bioengineering, New York, v.10, p.845-864, 1968.
- ALTERTHUM, F. Elementos de Microbiologia. In: Borzani, Walter et al. (Coord.). Biotecnologia Industrial: Engenharia Bioquímica. São Paulo: Edgar Blücher, p. 1-32. 2001.
- ANDRIETTA, S. R. Modelagem, Simulação e Controle de Fermentação Alcoólica Contínua em Escala Industrial. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas-SP. 178p. 1994.
- ANP - AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. Resolução ANP nº 7, de 9.2.2011 – DOU 10.2.2011- Retificada DOU 14.4.2011. 2011. Disponível em: <
http://www.udop.com.br/download/legislacao/comercializacao/institucional_site_juridico/res_anp_07_amplia_nomenclatura_alcool.pdf>. Acesso em: 15 de dezembro de 2018.
- BAILEY, J. E., OLLIS, D. F. Biochemical Engineering Fundamentals. Second Edition. New York, 1986.
- BECKER, A. J.; SILVA, D. M. I.; DIAS, F. H. S.; PINHEIRO, L. K. Noções Básicas em Programação em MATLAB. Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria – RS, 2010.
- BONOMI, A.; SCHMIDELL, W. Modelagem matemática e simulação de processos fermentativos. Biotecnologia Industrial. São Paulo: Edgard Blücher, 2, p.123-178. 2001.

BORZANI, W. Fermentação Alcoólica Contínua. Semana da Fermentação Alcoólica, Piracicaba. Anais da Semana da Fermentação Alcoólica, Piracicaba, p.263- 276. 1960.

CARVALHO, J.C.M.; SATO, S.; BORZANI, W.; LIMA, U.A.; AQUARONE, E. Engenharia Bioquímica, Vol. 3, Fermentação Descontínua. cap. 9, p. 105-111. 1975.

CARVALHO, J. C. M.; SATO, S. Fermentação Descontínua. In: Schmidell, Willibaldo et al. (Coord.). Biotecnologia Industrial: Engenharia Bioquímica. São Paulo: Edgar Blücher, v. 2. p. 193-204. 2001.

CARVALHO, M. A. S. Avaliação de um motor de combustão interna ciclo Otto utilizando diferentes tipos de combustíveis. Dissertação. Engenharia Industrial. UFBA. 2011.

CNPEN – Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais. RPAnews, publicado em 24 de agosto de 2017. Disponível em: <<http://cnpem.br/fermentacao-continua-ou-em-batelada/>>. Acesso em: 16 de jan de 2019.

COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO. Acompanhamento da safra brasileira de cana-de-açúcar – v.5 – Safra 2018/2019. Brasília: CONAB, 2018.

COSTA, A. A. S. Caracterização do motor aeronáutico utilizando misturas de gasolina de aviação e etanol: aspectos fluidodinâmicos, termodinâmicos e ecológicos. Tese. Engenharia Mecânica. UNESP. 2011.

DORAN, P. M. Bioprocess Engineering Principles. Academic Press. London, 1995.

EDUARDO, J. H. P. Fermentação Contínua. Açúcar, Álcool e Subprodutos, Piracicaba, v.9, nº.4/5, p.42-45, 1991.

FACCIOTTI, M. C. R. Fermentação Contínua. Biotecnologia Industrial: Engenharia Bioquímica. São Paulo: Edgar Blücher, p. 223-246. 2001.

FOGAÇA, J. R. V. Estrutura e Configuração das Oses. Brasil Escola. Disponível em <<https://brasilecola.uol.com.br/quimica/estrutura-configuracao-das-oses.htm>>. Acesso em 18 de jan de 2019.

GNANSOUNOU, E.; DAURIAT, A. Ethanol fuel from biomass: A review. *Journal Scientific Industrial Research*, v. 64, p. 809-822, 2005.

HAN, K.; LEVENSPIEL, O. Extend Monod Kinetics for Substrate, Product, and Cell Inhibition. *Biotechnology and Bioengineering*, New York, v.32, p.430-437, 1988.

HENDLER, B. Construção de um software de simulação e modelagem para processo de fermentação alcoólica em batelada alimentada, considerando diauxia para a glicose e a frutose. Tese (Mestrado) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 2011.

HIRA, A.; OLIVEIRA, L. G. No substitute for oil? How Brazil developed its ethanol industry. *Energy Policy*. v. 37. p. 2450-2456. 2009.

HORTA, L. A. N. Perspectivas de un programa de biocombustibles em América Central. Cidade de México: Proyecto Cepal/GTZ uso sustentable de hidrocarburos, comisión económica para América Latina y el Caribe, 2004.

IMPE VAN, J. F.; NICOLAY, B. M. VANROLLEGHM, P. A.; SPRIET, J. A., MOOR, B. B.; VENDEWALLE, J. Optimal control of the penicillin G. fed-batch fermentation: an analysis of the model of Heijnen et al. *Optima Control Appl. & Methods*, 15, p. 13-34, 1994.

KLOPFENSTEIN, R. W. Numerical differentiation formulas for stiff systems of ordinary differential equations, *RCA Review*, p. 447 (1971).

LIMA, U. A.; BASSO, L. C.; AMORIM, H. V. *Biotecnologia Industrial – Processos Fermentativos e Enzimáticos*. In: Schimidell, W.; Lima, U.A.; Aquarone, E.; Borzani, W. vol.1, cap.1: Produção de Etanol, p.1-43, 2001.

LIMA, L. R.; MARCONDES, A. A. *Álcool Carburante: Uma Estratégia Brasileira*. Curitiba. Editora UFPR, p.248. 2002.

LOBATO, F. S. Controle ótimo da fermentação alcoólica em reator batelada alimentada usando computação bio-inspirada. *Tendências em Matemática Básica e Computacional*, v. 1, p. 3-15, 2015.

LOBATO F. S., SANTOS K. G. & MURATA, V. V. Controle on-off de um Fermentador Batelada Alimentada para Altas Concentrações de Substrato. 6 Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica. 2005.

LUO, L.; VOET, E.; HUPPER, G. Life cycle assessment and life cycle costing of bioethanol from sugarcane in Brazil. Renewable and Sustainable Energy Reviews, v. 13, p. 1613-1619. 2009.

LUONG, J. H. T. Kinetics of Ethanol Inhibition in Alcohol Fermentation. Biotechnology and Bioengineering, New York, v.27, p.280-285, 1985.

MAIORELLA, B. L.; BLANCH, H. W.; WILKE, C. R. Alcohol Production and Recovery. In: Flechter, A., Advances in Biochemical Engineering. Heidelberg: Springer Verlag, v.20, p.41-73, 1981.

MARTINS, M. A. F., Modelagem, simulação e controle de sistemas dinâmicos contínuos usando o ambiente de simulação Simulink. Dissertação de mestrado. Universidade Federal da Bahia – Escola Politécnica. Salvador – BA. 2009.

MILLER, G. L. Use of Dinitrosalicylic Acid Reagent for Determination of Reducing Sugar. Analytical Chemistry. Washington, v.31, n.3, p.426-428, 1959.

PACHECO, T. F. Fermentação alcoólica com leveduras de características floculantes em reator tipo torre com escoamento ascendente. Dissertação. Universidade Federal de Uberlândia. 2010.

PACHECO, T. F., Produção de Etanol: Primeira ou segunda geração? Circular técnica. ISSN 2177 – 4420. Ed. 04. Brasília – DF. 2011.

PATERNINA, L. M. C. Modelagem e simulação do processo de fermentação extrativa a vácuo com uma câmara de flash e separação do CO₂ utilizando uma coluna de absorção. Dissertação. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. Campinas, São Paulo. 2011.

PORTO, L. M. Modelagem de processo industrial de fermentação alcoólica contínua com reatores de mistura ligados em série. Tese de Doutorado. Universidade Estadual de Campinas. Campinas – SP. 2005.

ROSSETI, A. G. Overdose de álcool. Reportagem. Revista Quatro Rodas. Fevereiro, 2011. Disponível em: <<http://quatrorodas.abril.com.br/autoserviço/reportagens/overdose-álcool-617827.shtml>>. Acesso em: Julho de 2014.

SALOMÃO, R. Globo Rural – Mundo deve produzir 184,9 milhões de toneladas de açúcar, diz USDA. Disponível em: <<https://revistagloborural.globo.com/Noticias/Agricultura/Cana/noticia/2017/11/mundo-deve-produzir-1849-milhoes-de-toneladas-de-acucar-diz-usda.html>>. Acesso em: 04 de maio de 2018.

SCHMIDELL, W. FACCIOTTI, M. C. R. Biorreatores e Processos Fermentativos. In: Schmidell, Willibaldo et al. (Coord.). Biotecnologia Industrial: Engenharia Bioquímica. São Paulo: Edgar Blücher, p. 179-192. 2001.

SHAMPINE, L. F.; BACA L. S., Error estimators for stiff differential equations, J. Comp.Appl. Math., p. 197. 1984.

SHIKIDA, P. F. A.; PEROSA, B. B. Álcool combustível no Brasil e *path dependence*. Artigo. Rev. de Economia e Sociologia Rural. Brasília. Vol. 50, nº 2. Brasília. Abril/Junho, 2012. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0103-200320120002000003&lang=pt>. Acesso em: 13 de dezembro de 2018.

SILVA M. B.; OLIVEIRA, D. S. Modelagem e simulação da produção de etanol via fermentação alcoólica da glicose. Unoesc & Ciência - ACET Joaçaba, v. 8, n. 2, p. 119-128. 2017

SOBRAL, S. P.; RIBEIRO, C. M.; FRAGA, I. C. S.; GONÇALVES, M. A. Determinação do índice de acidez total do bioetanol por titulação potenciométrica automatizada. Artigo. V Congresso Brasileiro de Metrologia. Salvador-Bahia, 9 a 13 de novembro, 2009.

SOUZA, C. S. Avaliação da produção de etanol em temperaturas elevadas por linhagem de *S. Cerevisiae*. Tese. Universidade de São Paulo/Instituto Butantan/IPT. 2009.

STREMEL, D. P. Desenvolvimento de Modelos Estruturados Alternativos para o Processo de Produção de Etanol. Tese. Universidade Estadual de Campinas, Campinas-SP. 2001.

SUHAIMI, S. N. et al. Bioconversion of glycerol for bioethanol production using isolated *Escherichia coli* SS1. *Brazilian Journal of Microbiology*, v. 43, i. 2, p. 506-516, 2012.

THATIPALAMA, 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*, New York, v.40, p.289-297, 1992.

THOME, B. *System Engineering-Principles and Practice of Computer Based Systems Engineering*, New York, Jhon Wiley, Ed., 1993.

ÚNICA – União da Indústria de Cana-de-Açúcar: Uma Trajetória de Evolução. Disponível em: <<http://www.unica.com.br/linhadotempo/linhadotempo.html>>. Acesso em: 15 de dezembro de 2018.

VANZELLA, E. Estudo de propriedade físico-químicas do etanol hidratado com adição de biodiesel para o uso em motores de combustão interna ciclo Otto. Dissertação de mestrado. Universidade estadual do oeste do Paraná. Cascavél, Paraná, 2015.

VIEGAS, Marcelo C. Otimização de Sistema de Fermentação Alcoólica Contínua Utilizando Reatores Tipo Torre e Leveduras com Características Floculantes. Tese Universidade Estadual de Campinas, Campinas-SP. 2003.

VILELA, P. R. C. Modelagem, simulação e otimização dinâmica aplicada a um processo de fermentação alcoólica em batelada alimentada. Dissertação. Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo. São Carlos. 2015

VILLEN, R. A. Mauá: Biotecnologia – Histórico e Tendências. Escola de Engenharia de Mauá. Apostila. 2009.

YABARRENA, J. M. S. C. Modelagem do processo de fermentação etanoica com interferência de bactérias heterofermentativas e homofermentativas. São Carlos. Dissertação. Escola de Engenharias de São Carlos. Universidade de São Carlos. 2012.

ZANADI, M. S.; JUNIOR, E. F. C. Modelagem da fermentação alcoólica industrial contínua com múltiplos reatores. E-xacta. Belo Horizonte – MG. v. 11. n. 1. ISSN – 1984-3151. 2018.

ZARPELON, F.; ANDRIETTA, S. R. Fermentação Contínua para Produção de Álcool, STAB – Açúcar, Álcool e Subprodutos. Piracicaba, p.23-28, 1992.

ZILIOLI, E. Composição química e propriedades funcionais no processamento de vinagres. Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas. Campinas, SP. 2011.

ANEXO I

Tabela 10: Concentrações médias dos componentes substrato, células e etanol nos reatores e volumes dos reatores durante os ensaios realizados durante o novembro de 2018

AMOSTRA/ANÁLISE	SUBSTRATO (g/l)	CÉLULAS (g/l)	ETANOL (g/l)	VOLUME (m³)
DORNA 1A	22,539	36,529	43,738	822.605
DORNA 1B	18,591	35,308	44,823	822.605
DORNA 2	13,369	33,772	46,213	365.608
DORNA 3	8,122	30,619	49,184	365.655
DORNA 4	9,968	32,356	47,924	365.608
DORNA 5	5,774	29,662	50,891	365.655
DORNA 6	4,193	28,701	52,443	365.655
DORNA 1 Ag	3,155	27,437	54,221	226.160
DORNA 2 Ag	2,440	26,647	55,208	226.160
DORNA 3 Ag	1,992	25,925	56,475	226.160
DORNA 4 Ag	1,737	25,700	57,726	226.160

Dados operacionais de processo durante os ensaios realizados em novembro de 2018

Número de Reatores:	11
Vazão de mosto (m³/h):	295,00
Vazão de Reciclo (m³/h):	85,00
Concentração de etanol no Reciclo (g/L):	23,51
Concentração celular no Reciclo (g/L):	84,97
ART do mosto (g/L):	131,03
Velocidade específica máxima:	0,50
$Y_{p/s}$:	0,486
$Y_{x/s}$:	0,221