

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS**

**FACULDADE DE ENGENHARIA QUIMICA**

**PABLO ANDRES ALVAREZ GOMEZ**

**SIMULAÇÃO DE DIFERENTES ALTERNATIVAS DE ARRANJO DE UMA  
UNIDADE DE FERMENTAÇÃO PILOTO MÓVEL PARA A PRODUÇÃO DE  
ETANOL**

**DISSERTAÇÃO de MESTRADO APRESENTADA A  
FACULDADE DE ENGENHARIA QUIMICA DA UNICAMP  
PARA OBTENÇÃO DO TÍTULO DE MESTRE, NA ÁREA  
DESENVOLVIMENTO DE PROCESSOS QUIMICOS.**

**Orientador: Prof(a). Dr(a). Maria Regina Wolf Maciel**

**ORIENTADORA**

**CAMPINAS, 2011**

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA  
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA E ARQUITETURA - BAE -  
UNICAMP

AL86s Alvarez Gomez, Pablo Andres  
Simulação de diferentes alternativas de arranjo de  
uma unidade de fermentação piloto móvel para produção  
de etanol / Pablo Andres Alvarez Gomez. --Campinas,  
SP: [s.n.], 2011.

Orientador: Maria Regina Wolf Maciel.  
Dissertação de Mestrado - Universidade Estadual de  
Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Metodos de simulação. 2. Fermentação. 3. Etanol.  
4. Plantas Piloto. I. Maciel, Maria Regina Wolf. II.  
Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de  
Engenharia Química. III. Título.

Título em Inglês: Different alternatives arrangements simulation of a pilot  
unit mobile fermentation to ethanol production.

Palavras-chave em Inglês: Simulation Metods, Fermentation, Ethanol, Pilot  
plants

Área de concentração: Desenvolvimento de Processos Quimicos

Titulação: Mestre em Engenharia Quimica

Banca examinadora: Adriano Pinto Mariano, Antonio Maria Francisco  
Luiz José Bonomi

Data da defesa: 30-08-2011

Programa de Pós Graduação: Engenharia Quimica

Dissertação de Mestrado defendida por Pablo Andres Alvarez Gomez e aprovada em 30 de agosto de 2011 pela banca examinadora constituída pelos doutores:



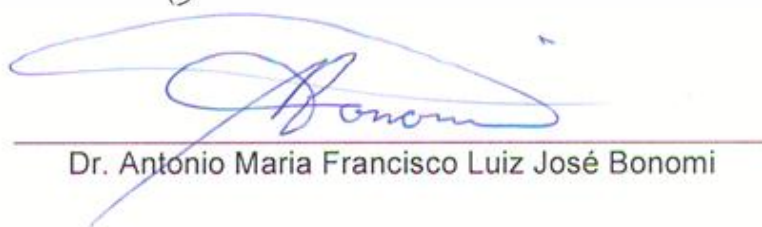
---

Profa. Dra. Maria Regina Wolf Maciel. - Orientadora



---


Dr. Adriano Pinto Mariano



---

Dr. Antonio Maria Francisco Luiz José Bonomi

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE À VERSÃO FINAL DA DISSERTAÇÃO  
DEFENDIDA PELO ALUNO PABLO ANDRES ALVAREZ GOMEZ, E ORIENTADA  
PELA PROFA. DRA. MARIA REGINA WOLF MACIEL



Profa. Dra. Maria Regina Wolf Maciel – Orientadora

FEQ / UNICAMP

CAMPINAS, 2011

*Dedico este trabalho a minha família, meus pais Alejandro e Soly, meus irmãos Juan Carlos, Gloria e Camilo... A todos eles pelo seu apoio incondicional.*

## RESUMO

Neste trabalho, simulações da etapa de fermentação para a produção de bioetanol foram realizadas utilizando o simulador Aspen Plus® com objetivo de realizar um estudo do processo fermentativo dentro de um cenário mais realista. A modelagem cinética foi realizada levando em conta os efeitos inibitórios da fermentação mediante a implementação de uma sub-rotina Fortran ao simulador. Além do mais, foram estudados diferentes arranjos operacionais de dornas de fermentação de uma unidade móvel para produção de bioetanol. Uma comparação com a simulação do processo de fermentação, utilizando equações estequiométricas também foi realizada. Os resultados mostram um maior desempenho em termos de rendimento para as simulações onde equações estequiométricas são utilizadas isto atribuído ao fato destas simulações desconsiderarem os efeitos inibitórios dos microrganismos fermentativos, o qual justifica a importância deste trabalho. Análises de sensibilidade com relação ao efeito da temperatura e conteúdo de substrato no mosto foram realizadas com o objetivo de avaliar o desempenho do modelo cinético. Comparações de diferentes arranjos operacionais de uma planta piloto móvel são também apresentadas: Batelada, contínua em serie, contínua em paralelo e BatCon. As simulações do processo batelada e contínuo usando unidades de operação do Aspen Plus (Rbatch e o Rcstr), mostraram que o modelo utilizado respondeu bem as variações de parâmetros, provando ser representativo para determinar as condições de operação de uma planta piloto ou industrial. Os arranjos operacionais simulados da planta da fermentação móvel apresentaram variações nos seus rendimentos, o processo em contínuo apresentaram os melhores rendimentos em comparação como os processos em batelada. O maior rendimento foi apresentado pelo processo contínuo em serie (98,96%), sendo o menor rendimento para o processo Batelada (93,39%).

Palavras chaves: Métodos de simulação, Fermentação, Etanol, Plantas Piloto.

## ABSTRACT

In this work, simulations of step fermentation for the bioethanol production were performed using the Aspen Plus simulator in order to making a study of the fermentation process in a more realistic scenario. The kinetic modeling was performed taking into account the inhibitory effects of fermentation with the implementation of a Fortran subroutine to the simulator. Furthermore, we studied different operational arrangements of fermentation vessels of a mobile unit for production of bioethanol. A comparison with the simulation of the fermentation process, using stoichiometric equations was also performed. The results show a better performance in terms of yield for the simulations where stoichiometric equations are used, attributed to the fact that these simulations disregard the inhibitory effects of fermentative microorganisms, which justifies the importance of this work. Sensitivity analysis regarding the effect of temperature and substrate content in the must, were performed with the objective to evaluate the performance of the kinetic model. Comparisons of different operational arrangements a mobile pilot plant is also presented: Batch, continuous series, parallel and continuous, and BatCon. The simulations of the process batch and continuous, using units operation Aspen Plus (Rbatch and Rcstr) showed that the model used responded well to the parameter variations, proving to be representative for conditions of operation of a pilot plant or industrial. The operational arrangements of simulated mobile fermentation plant showed variations in their yields, the continuous process presented the best returns as compared to batch processes. The highest yield was presented by the ongoing process in series (98.96%), the lowest yield for batch processes (93.39%).

Key words: Simulation Methods, Fermentation, Ethanol, Pilot Plant.

## Sumário

CAPÍTULO 1.....	1
1. Introdução e Objetivos.....	1
1.1. Introdução.....	1
1.2. Objetivos.....	4
CAPÍTULO 2.....	5
2. Revisão Bibliografica.....	5
2.1. Fermentação Alcoólica.....	5
2.2. Fatores que afetam a fermentação alcoólica.....	7
2.2.1. pH.....	7
2.2.2. Temperatura.....	8
2.2.3. Substrato.....	10
2.2.4. Etanol.....	10
2.3. Processos fermentativos para produção de álcool.....	11
2.3.1. Fermentação alcoólica em batelada.....	<b>Erro! Indicador não definido.</b>
2.3.2. Fermentação alcoólica em batelada alimentada “Fed-Batch”.....	13
2.3.3. Batelada alimentada estendida.....	15
2.3.3.1. Modelagem matemática do processo em batelada alimentada.....	15
2.3.4. Processo de Fermentação contínuo.....	18
2.3.4.1. Modelagem matemática processo contínuo.....	20
2.4. Modelos Cinéticos para fermentação alcoólica.....	23
2.4.1. Parâmetros cinéticos.....	27
2.4.2. Simulação do Processo de Fermentação Alcoólica.....	29
2.5. Descrição do simulador.....	33



2.5.1. Reator Rbatch.....	34
2.5.2. Reator CSTR .....	37
CAPITULO 3.....	39
3. Simulação do processo de fermentação alcoólica no Aspen Plus® usando uma subrotina cinética em FORTRAN.....	39
3.1. Descrição do processo.....	39
3.1.1. Modelo e parâmetros cinéticos para fermentação alcoólica.....	40
3.1.2. Resolução do Modelo Cinético para os processos fermentativos .....	42
3.2. Simulação em ASPEN PLUS® do processo de fermentação.....	48
3.2.1. Inserção da Cinética como Sub-Rotina FORTRAN.....	49
3.2.2. Vinculação dinâmica da sub-rotina .....	50
3.3. Simulação do processo em Batelada no Aspen Plus®.....	50
3.4. Simulação do processo Contínuo no Aspen Plus® .....	52
CAPÍTULO 4.....	56
4. Simulação dos processos de fermentação alcoólica em batelada, contínuo em série, contínuo em paralelo e BatCon .....	56
4.1. Simulação dos arranjos batelada, contínuo em série, contínuo em paralelo e BatCon usando reatores de conversão no Aspen Plus® .....	56
4.2. Simulação dos arranjos batelada, contínuo em série, contínuo em paralelo e BatCon usando modelo cinético como sub-rotina Fortran no Aspen Plus®... ..	61
4.3. Conclusão.....	63
CAPITULO 5.....	65
5. Conclusões e sugestões para trabalhos futuros .....	65
5.1. Conclusões .....	65
5.2. Sugestões para Trabalhos Futuros .....	67
BIBLIOGRAFIA .....	68

## LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 Via metabólica de obtenção de etanol .....	6
Figura 3.1 Diagrama da planta de fermentação .....	40
Figura 3.2 Perfil de concentração de células no processo em batelada .....	44
Figura 3.3 Perfil de concentração de substrato no processo em batelada .....	45
Figura 3.4 Perfil de concentração de produto no processo em batelada .....	45
Figura 3.5 Perfil de concentração de células no processo em batelada alimentada .....	47
Figura 3.6 Perfil de concentração de Produto no processo em batelada alimentada .....	47
Figura 3.7 Perfil de concentração de Substrato no processo em batelada alimentada.....	47
Figura 3.8 Fluxograma do processo de fermentação batelada no Aspen Plus®... 51	
Figura 3.9 Fluxograma do processo de fermentação em contínua no Aspen Plus® .....	53
Figura 3.10 Variação da vazão de produto pela influencia da temperatura para o processo em contínuo .....	54

## LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1. Modelos matemáticos não-estruturados e não-segregados propostos para a fermentação alcoólica e suas condições. (Atala 2000) .....	26
Tabela 2.2 Autores e parâmetros cinéticos de modelos baseados na cinética convencional de Michaelis-Menten (Atala 2000) .....	28
Tabela 2.3. Parâmetros cinéticos determinados por ATALA (2001).....	28
Tabela 3.1 Parâmetros cinéticos determinados por ATALA (2001).....	42
Tabela 3.2 Dados experimentais processo Batelada a 34°C (Atala 2000).....	44
Tabela 3.3 valores de RSD (%) para os dados do processo em Batelada a 31°C	46
Tabela 3.4 Dados Experimentais Processo Batelada Alimentada a 31°C.....	46
Tabela 3.5 valores de RSD (%) para os dados do processo em Batelada alimentada a 31°C.....	48
Tabela 3.6 Resultados obtidos do processo de fermentação em Batelada.....	52
Tabela 3.7 Resultados obtidos do processo de fermentação em Contínuo .....	53
Tabela 4.1 Resultados obtidos do processo de fermentação em Batelada.....	58
Tabela 4.2 Resultados obtidos do processo de fermentação Contínua em paralelo .....	59
Tabela 4.3 Resultados obtidos do processo de fermentação em Contínuo em série .....	59
Tabela 4.4 Resultados obtidos do processo de fermentação BatCon.....	60
Tabela 4.5 Resultados obtidos do processo de fermentação em batelada .....	61
Tabela 4.6. Resultados obtidos do processo de fermentação Contínuo em Paralelo .....	62
Tabela 4.7 Resultados obtidos do processo de fermentação Contínuo em Série .	62
Tabela 4.8 Resultados obtidos do processo de fermentação BatCon.....	63

## NOMENCLATURA

### LATINAS

$D$ : vazão específica de alimentação ( $\text{h}^{-1}$ )

$F$  : vazão de volumétrica de alimentação (L/h)

$V$  : Volume do fermentador (L)

$X$ : Concentração de Biomassa ( $\text{kg}/\text{m}^3$ )

$P$ : Concentração de Produto ( $\text{kg}/\text{m}^3$ )

$S$ : Substrato ( $\text{Kg}/\text{m}^3$ )

### GREGAS

$\mu$ : Velocidade específica de crescimento celular ( $\text{h}^{-1}$ )

### SUBSCRITOS

$M_p$ : Massa de produto não fermentado (g)

$M_{sc}$ : Massa de substrato consumido pelo microrganismo (g)

$M_{sr}$ : Massa de substrato (residual) no fermentador (g)

$M_x$  : Massa celular no fermentador (g)

$r_p$ : Velocidade de produção de produto (g/L.h)

$r_s$  Velocidade de consumo de substrato (g/L.h)

$r_x$ : velocidade de crescimento celular (g/L.h)

$S_m$ : Concentração de substrato no mosto de alimentação (g/L)

$\mu_p$ : velocidade específica de formação de produto ( $h^{-1}$ )

$Y_{x/s}$ : fator de conversão de substrato limitante em células (g de massa celular seca formada / g de substrato consumido)

$K_s$ : constante de saturação de Monod ( $kg/m^3$ )

$K_i$ : Coeficiente de inibição pelo substrato ( $kg/m^3$ )

$P_{max}$ : Concentração de Produto máximo ( $kg/m^3$ )

$r_x$  : taxa de crescimento celular ( $kg/m^3$ )

## CAPÍTULO 1

### 1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

#### 1.1. Introdução

A utilização de combustíveis biológicos ou bioenergéticos produzidos a partir de plantas que usam a energia solar é uma alternativa viável para a substituição do petróleo, que se acumulou no subsolo há milhares de anos e, num período não muito distante será esgotado.

O uso de petróleo como fonte energética representa uma das maiores causas de poluição do ar, e a sua queima causa o enriquecimento do CO<sub>2</sub> na atmosfera, contribuindo assim, para o indesejável “efeito estufa”, que hoje em dia já causa aumentos substanciais na temperatura terrestre. A energia solar quando é captada pelas plantas durante o processo de fotossíntese promove a assimilação de CO<sub>2</sub>, contribuindo com a diminuição do “efeito estufa”.

O Brasil tem produzido etanol da cana-de-açúcar em larga escala desde os anos 1970, como consequência do programa Proálcool. O Brasil foi o maior produtor de etanol até o ano 2005, sendo superado no ano 2006 pelos Estados Unidos que aumentou sua produção até 18,37 milhões de m<sup>3</sup> de etanol, enquanto a produção brasileira foi de 15,81 milhões de m<sup>3</sup>. Em 2010 a produção dos dois países aumentou, atingindo 40,1 milhões de m<sup>3</sup> de etanol nos Estados Unidos e 30,7 milhões de m<sup>3</sup> de etanol no Brasil, de acordo com dados da safra 2009-2010 (Ministério de Agricultura 2010).

O crescente interesse mundial pelo bioetanol, devido o aumento nos preços do barril de petróleo e da preocupação na redução das emissões de gases causadores do efeito estufa, motiva as buscas por meios de produção mais eficientes e com menor gasto energia. Brasil é o maior produtor mundial de cana-de-açúcar, matéria-prima para a produção de etanol, e o maior exportador de bioetanol no mundo. Por esta razão, é importante a criação de novas alternativas para melhorar os processos de produção.

A planta piloto móvel será projetada de modo que se tenha a possibilidade de operar diversos arranjos de fermentação (batelada, batelada alimentada, contínua simples, contínua com reatores em série e sistema extrativo todos operando com ou sem reciclo de biomassa) e de destilação (destilação à pressão atmosférica e a vácuo, alimentação em pratos diferentes e com composição distinta em diversos pontos da coluna), e será composta por um conjunto de 4 dornas de fermentação.

Por ser tratar de uma unidade móvel e com uma ampla possibilidade de arranjo operacional, o processo otimizado terá grande possibilidade de ser um novo processo fermentativo com inovações radicais através da introdução do conceito de intensificação de processos, de fermentação não convencional (extrativa) e de sistema de monitoração, controle e otimização em tempo real, aumentando, assim, a produtividade e o desempenho do processo, sendo uma excelente alternativa para a manutenção da vanguarda nacional para a produção de bioetanol.

Este trabalho é baseado no conceito de simulação dos processos de fermentação em batelada, contínuo em paralelo, contínuo em série e batelada e contínuo (BatCon). Para a simulação dos processos fermentativos, foram usados

modelos cinéticos disponíveis na literatura, que consideravam o efeito inibitório exercido pela biomassa, substrato e etanol, contribuindo com a melhora do processo de produção de etanol e, assim, poder-se tornar uma fonte de energia mais viável econômica, ecológica e socialmente. Os estudos aqui apresentados a respeito da modelagem e simulação do processo fermentativo darão subsídios para a operação da planta.



## 1.2. Objetivos

O objetivo deste trabalho é simular diferentes alternativas de arranjo de uma unidade de fermentação piloto para produção de etanol. Assim, as seguintes etapas foram realizadas:

- Simulação dos processos de fermentação em batelada, e batelada alimentada, utilizando um modelo cinético que leva em consideração a inibição pelo produto, substrato e biomassa.
- 
- Simulação dos processos de fermentação em batelada e contínuos da unidade piloto de fermentação, utilizando os modelos cinéticos como sub-rotina FORTRAN no software ASPEN Plus®.
- Comparação de possíveis arranjos dos processos fermentativos batelada e contínuos da unidade piloto de fermentação e procura das melhores condições operacionais para cada configuração.

## CAPÍTULO 2

### 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 2.1. FERMENTAÇÃO ALCOÓLICA

O etanol pode ser produzido a partir de diferentes fontes de matérias-primas. O etanol que é produzido do petróleo é usado basicamente como solvente na indústria química. O etanol que é produzido a partir da cana-de-açúcar é utilizado como desinfetante, ingrediente na indústria de alimentos, na produção de fármacos e, principalmente, usado como combustível alternativo à gasolina.

Existem três vias pelas quais o etanol pode ser obtido: via destilatória que não tem significado econômico no Brasil; via sintética onde o etanol é obtido por reações a partir de hidrocarbonetos não estruturados (eteno e etileno), de gases de petróleo e da hulha; e a via fermentativa que é a mais importante no Brasil para obter álcool etílico.

A fermentação alcoólica é um processo bioquímico, no qual, por vias metabólicas, substrato é metabolizado a álcool etílico, gás carbônico e glicerol, sob a ação enzimática das leveduras. Uma vez iniciada o processo de fermentação alcoólica, aparecem as transformações intrínsecas do processo, ou seja, desprendimento de gás carbônico, produção de álcool etílico e elevação da temperatura do mosto em fermentação (BASSO et al., 2001)

Para produzir álcool por via fermentativa são necessárias várias fases desde o preparo do meio até a destilação. A fermentação de etanol ocorre em 12

reações sequenciais, sendo que cada uma é catalisada por uma enzima (BASSO et al., 2001). Estas estão no citoplasma celular, sendo, portanto, nessa região que a fermentação alcoólica se processa. As enzimas glicolíticas são influenciadas por fatores tais como, nutrientes, minerais, vitaminas, inibidores, substâncias do próprio metabolismo, pH, temperatura e outros. Alguns desses tendem a inibir e outros a estimular a ação enzimática, afetando, assim, o desempenho dos processos fermentativos. Na Figura 2.1 é mostrado o processo bioquímico da fermentação.

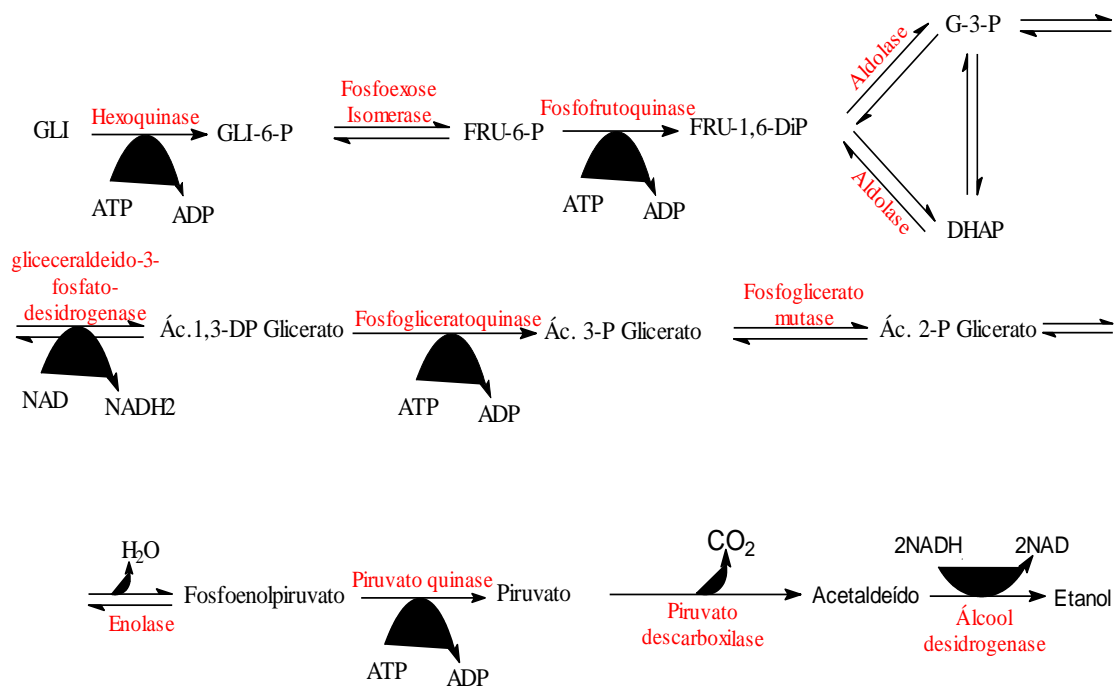


Figura 2.1 Via metabólica de obtenção de etanol (Andrade 2000)

A utilização de microrganismos em processos para converter uma substância em outra é uma ciência muito estudada. Assim, a fermentação de frutos e cereais para obtenção de álcool é conhecida desde culturas primitivas, embora no século XX tornou-se reconhecida a vasta aplicação deste procedimento, bem como o seu estudo mais aprofundado (Shreve e Brink 1997)

A levedura *Saccharomyces cerevisiae* é um aeróbio facultativo. As condições do ambiente nas quais as leveduras estão irão influenciar de forma muito significativa os produtos obtidos a partir do metabolismo. Em processos anaeróbicos, a maior parte dos açúcares são metabolizados, formando assim etanol e CO<sub>2</sub>, caracterizando, desta forma, a fermentação alcoólica. Em aerobiose, os açúcares são transformados em biomassa, CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O. O substrato para a fermentação são os carboidratos e podem ser endógenos ou exógenos. Os primeiros estão presentes como constituintes da levedura, como glicogênio e trealose, e os exógenos como a sacarose, glicose, frutose e outros, que devem ser fornecidos ao microrganismo. A função principal da fermentação é a geração de energia em forma de ATP a partir do açúcar. Esta forma de energia então deve estar disponível para funções básicas das células, como crescimento, multiplicação e manutenção da vida (BASSO et al., 2001).

## **2.2. FATORES QUE AFETAM A FERMENTAÇÃO ALCOÓLICA**

### **2.2.1. pH**

O pH é um fator significativo para a fermentação devido à sua importância, tanto no controle da contaminação bacteriana quanto ao seu efeito sobre o crescimento da levedura, taxa de fermentação e formação de subprodutos (Morim et al., 1996).

Os valores de pH dos mostos industriais, geralmente, encontram-se na faixa de 4,5 a 5,5 mas as leveduras mantem uma homeostase de forma quase independente dos valores de pH do meio, por isso toleram o tratamento ácido. O tratamento ácido também provoca lixiviação de nutrientes tais como, N, P e K da levedura que acaba por elevar o pH. Embora o tratamento ácido se mostre estressante à levedura, ainda apresenta efeito benéfico de controlar a

contaminação bacteriana, pois ocorre a redução significativa no número de bactérias (Morim et al., 1996).

O pH ótimo para a produção de etanol por leveduras de *Sacharomyces cerevisiae* situa-se, geralmente, na faixa de 4 a 5. Aumentando-se o pH até 7, se pode observar uma diminuição do rendimento em etanol, com aumento da produção de ácido acético, segundo Kim & Kim, citados por MAIA 1989.

### **2.2.2. TEMPERATURA**

Muitos fatores podem afetar a fermentação alcoólica, como temperatura, composição da matéria-prima e concentração do inóculo. Temperatura influencia muitos aspectos como crescimento celular, metabolismo e viabilidade. As atividades celulares possuem valores mínimos e máximos que ocorrem a diferentes temperaturas.

A viabilidade, os rendimentos de células e de etanol diminuem com a temperatura em fermentações em batelada. A inibição causada pelo produto é maior a altas temperaturas, o que modifica o consumo de substrato, formação de etanol e crescimento microbiano (Huang 1988).

Segundo ATALA (2000), a tolerância do etanol pela *S. cerevisiae* diminui quando o valor da temperatura é aumentado. Em uma faixa de 12 a 28°C, a tolerância é constante, porém acima de 28 °C, ela decresce.

PHISALAPHONG *et al.* (2005) encontraram que a produção de etanol e biomassa, passando de uma temperatura de fermentação de 30 para 33°C, aumentavam; porém acima de 35°C, estas voltavam a diminuir.

PHISALAPHONG *et al.* (2005) interpretaram a inibição ao crescimento microbiano que ocorre em fermentações a altas temperaturas, como resultado da influência desta variável no transporte celular e ainda a saturação de solutos e solventes que estão presentes dentro das células, o que poderia resultar em um aumento da concentração de etanol no interior das células ou ainda, de outras substâncias tóxicas à mesma. Outra explicação é o fato que a alta temperatura exerce influência na desnaturação de algumas proteínas e ribossomos e ainda na fluidez de membranas, o que teria influência indireta no crescimento celular.

De acordo com CLARK (1997), a queda do rendimento celular ocorre a altas temperaturas devido à desnaturação de enzimas presentes levando à morte celular.

Segundo STECKELBERG (2001), fermentações realizadas a altas temperaturas estão sujeitas a contaminação microbiana. A temperatura ótima de produção de etanol decresce quando se acumulam altas concentrações desse produto no reator, o que leva à necessidade de controle da mesma em processos industriais e resfriamento das dornas de fermentação conforme o etanol é formado.

### 2.2.3. SUBSTRATO

Os efeitos da concentração inicial de açúcares redutores totais (ARTs) nos parâmetros cinéticos têm sido estudados por diversos autores, bem como a ativação de repressão causada pela concentração de ARTs. Segundo PHISALAPHONG *et al.* (2005), a concentração inicial de substrato apresenta certa influência na velocidade máxima específica de crescimento microbiano em relação à temperatura, na faixa de 17 a 22% de substrato (peso/volume), porém o mesmo não ocorre para a velocidade específica máxima de produção de etanol, ou para a velocidade específica de morte dos microrganismos. A relação entre a constante de saturação para crescimento celular ( $K_s$ ) e concentração inicial de açúcares redutores totais é negativa. A influência da concentração inicial de substrato na redução do rendimento em células e produto, representado por  $Y_{x/s}$  e  $Y_{p/s}$ , e aumento do coeficiente de manutenção celular ocorre de forma significativa somente para concentrações iniciais de açúcares em torno de 22% (peso/volume), sendo que abaixo deste valor, quase não há influência em função de temperatura. Em altas concentrações de substrato, há ocorrência de maior pressão osmótica na célula, o que reduz o transporte pela membrana. Isto resulta em um aumento da morte celular e diminui o crescimento microbiano.

### 2.2.4. ETANOL

O etanol foi a primeira substância a ser reconhecida como inibidor da fermentação alcoólica. Segundo TODA *et al.* (1987), a concentração de etanol para a inibição do crescimento celular é de 45 g/L para *Kluyveromyces fragilis* e de 125 g/L para *Saccharomyces cerevisiae* UQM66Y. As concentrações de etanol que inibem completamente a fermentação variam entre 93-235 g/L. Segundo SALGUEIRO *et al.* (1988), o etanol estimula a morte térmica e inibição do sistema de transporte de D-xilose, além de provocar autólise celular, nas concentrações acima de 10 e 16% v/v, respectivamente.

O efeito inibitório do etanol produzido em *Saccharomyces cerevisiae* durante a fermentação é complexo e é o principal fator para resultar em fermentação incompleta e conseqüentemente, de baixo rendimento fermentativo. Portanto, um melhor conhecimento do efeito de etanol sobre a levedura pode ser interessante para melhorar a fermentação. O etanol retarda o crescimento da levedura, reduz sua viabilidade e habilidade fermentativa. O etanol também, modifica a fluidez da membrana plasmática (D'amore et al., 1998), estimula a atividade da membrana H<sup>+</sup>ATPase e inibe o transporte de glicose (Salmon et al., 1993). Entretanto, poucas informações estão disponíveis para condições fermentativas industriais, as quais são caracterizadas por alta concentração inicial de açúcar (150-260 g/L), e por alta concentração final de etanol (11-15% v/v), baixo pH (2,9-3,6) e baixa disponibilidade de nitrogênio. A principal característica desse tipo de fermentação é a maior produção de etanol na fase estacionária das células. Durante a fase estacionária a fermentação decresce até a completa exaustão de açúcar (Galote., et al., 2001).

### **2.3. PROCESSOS FERMENTATIVOS PARA PRODUÇÃO DE ETANOL**

A fermentação para o etanol pode ser desenvolvida em batelada, batelada alimentada ou de modo contínuo. De forma geral, a fermentação alcoólica ocorre por dois processos: descontínuo (batelada), ou contínuo.

Na década de trinta surgiu na França o processo Melle-Boinot (Batelada Alimentada) que proporcionou um grande avanço na produção industrial de etanol (Almeida., 1960). Os processos de fermentação descontínua clássica (pé-de-cuba) eram muito utilizados até a década de sessenta no Brasil. Após essa época, os processos de batelada alimentada começaram a ser implantados. O processo contínuo surgiu como forma de aperfeiçoamento do processo Melle-Boinot, apesar



de não ser um desenvolvimento recente, iniciando a utilização do processo contínuo nos anos setenta.

Processos fermentativos para produção de etanol, descontínuo, semi-contínuo ou batelada alimentada podem ser realizados com utilização de um ou vários reatores, com ou sem reciclo de células. O modo de operação em batelada é de importância na obtenção de dados da cinética do processo. Outros modos de operação são mais interessantes que os em batelada, pois resultam em maior produtividade. Em situações nas quais se exige a manutenção das condições de assepsia por todo o processo, a operação em batelada é preferível. Assim, antes de cada fermentação realizada, o reator é esterilizado com um novo meio e é feita a partir daí uma nova inoculação. O reciclo das células visa reduzir o tempo gasto em certas etapas, como de preparação de um inóculo. Neste caso, faz-se a separação das células, geralmente, com o auxílio de uma centrífuga, e estas são alimentadas ao reator. A preparação do inóculo a cada fermentação leva a um grande dispêndio de tempo, além de ter excesso de manipulação (Facciotti et al., 2001).

O modo de operação contínuo é bastante interessante, pois possibilita o reciclo de células continuamente, se o fermentador é acoplado a uma centrífuga, membrana ou sedimentador. Se fermentadores são ligados em série, pode-se ainda escolher o equipamento no qual será realizado o reciclo. O meio com produto é mandado para o sistema de purificação. A saída de um reator é a entrada de outro, sendo que cada reator pode trabalhar em uma condição distinta (Facciotti et al., 2001).

### **2.3.1. Fermentação alcoólica em batelada.**

O processo de batelada ou batelada simples encontra-se dentro dos processos de fermentação alcoólica descontínua, onde se utiliza um inóculo novo em cada batelada. Tem a característica de ser um processo lento devido às etapas de limpeza e preparação dos fermentadores entre as bateladas.

Segundo Tosetto (2002), podem ser utilizados dois sistemas para o processo em batelada:

- Sistema de Cortes: depois da primeira fermentação é dividido em dois o volume do mosto, enviando a metade para a destilação e o resto é utilizado como pé-de-cuba para a próxima fermentação;
- Sistema de cultura pura ou pé-de-cuba: onde se utiliza uma cultura pura para cada fermentação e depois completa o volume do fermentador com o mosto.

### **2.3.2. Fermentação alcoólica em batelada Alimentada “Fed-Batch”**

Este tipo de processo consiste na adição de um ou mais nutrientes no fermentador durante o processo de cultivo e os produtos formados permanecem por todo o tempo de processo. Pode-se realizar o controle da vazão de substrato com a finalidade de manter sua concentração fixa no reator e deslocar o metabolismo microbiano para uma determinada via de interesse, na qual ocorre maior formação de certo produto. Uma vazão de alimentação é estabelecida de forma que no final do processo, seja completado o volume útil do reator (Carvalho et al., 2001).

Bailey *et al.* (1986) citam que em certos casos a operação em batelada alimentada pode resultar em grandes ganhos na produção, possibilitando o uso de baixas concentrações de substrato e evitando assim, a repressão catabólica. Pode permitir o uso de indutores ou precursores de um produto ao longo do processo fermentativo e, ainda, a adição de um componente pode prolongar a fase estacionária, resultando em grandes ganhos, principalmente, se o produto de interesse for produzido durante esta fase.

Uma variação para batelada alimentada, segundo Facciotti e Schmidell (2001), é o modo descontínuo alimentado repetido. Este consiste de uma batelada alimentada no final da qual parte do meio é retirado e um novo meio é alimentado. Nem sempre este processo funciona, sendo que depende do microrganismo, e o mesmo deve ficar ativo por todo o tempo de fermentação. O processo deve ser realizado até que o sistema mantenha alta produtividade e sem ocorrência de contaminações.

Segundo Almeida (1960), entre as vantagens da utilização do processo batelada alimentada, estão:

- Menor consumo de substrato, pois a reprodução celular é menor, o que aumenta o rendimento em etanol;
- Separação da levedura por centrifugação, o que ajuda a reduzir as contaminações no vinho;
- Maior pureza na fermentação, sendo que as leveduras são submetidas a tratamento ácido;
- Redução de trabalhos excessivos em processos industriais devido a não necessidade de utilização de cultura pura no pé-de-cuba.

### 2.3.3. Batelada alimentada estendida

O processo batelada alimentada estendida é um processo intermediário entre o batelada alimentada e o contínuo. As modificações realizadas no processo Melle-Boinot deixariam o sistema fermentativo contínuo, porém com reciclo total de células. Desta forma, mantem-se altas concentrações celulares e o etanol produzido é constantemente retirado do sistema. A concentração celular tende a crescer continuamente. No entanto, a prática demonstra que um patamar é atingido, onde a concentração se mantém constante. (Atala 2001)

#### 2.3.3.1. MODELAGEM MATEMÁTICA DO PROCESSO EM BATELADA ALIMENTADA

##### Modelo para células

A velocidade de variação de massa celular no fermentador foi considerada correspondente à massa formada decorrente do crescimento microbiano. Algebricamente:

$$\left(\frac{dMx}{dt}\right) = \left(\frac{dMx}{dt}\right)_c \quad \text{Eq. (2.1)}$$

$$\frac{dMx}{dt} = \mu \cdot V \cdot X \quad \text{Eq. (2.2)}$$

$$\frac{d(V \cdot X)}{dt} = \mu \cdot V \cdot X \quad \text{Eq. (2.3)}$$

$$\frac{dV}{dt} \cdot X + \frac{dX}{dt} \cdot V = \mu \cdot V \cdot X \quad \text{Eq.(2.4)}$$

Considerando-se que a variação do volume na dorna deve-se exclusivamente à alimentação:

$$F \cdot V + \frac{dX}{dt} \cdot V = \mu \cdot V \cdot X \quad \text{Eq. (2.5)}$$

$$\frac{F}{V} \cdot X + \frac{dX}{dt} = \mu \cdot X \quad \text{Eq. (2.6)}$$

Onde,

$$\mu \cdot X = r_x \text{ e } D = \frac{F}{V} \quad \text{Eq. (2.7)}$$

$$D \cdot X + \frac{dX}{dt} = \mu \cdot X \quad \text{Eq. (2.8)}$$

$$\frac{dX}{dt} = (\mu - D) \cdot X \quad \text{Eq. (2.9)}$$

Na equação 3.9, se não houver variação na concentração celular no decorrer do tempo, isto é,  $\frac{dX}{dt} = 0$ , tem-se a igualdade  $\mu = D$ . Nessa condição, a velocidade específica de crescimento celular é numericamente igual à vazão específica de alimentação. (Facciotti 2001)

### Modelo para substrato

A velocidade de variação da massa de substrato no fermentador corresponde à diferença entre a massa de substrato adicional por tempo e a utilizada para o crescimento celular. Pode ser representada pelas expressões:

$$\frac{dM_{sr}}{dt} = F \cdot S_m - \frac{dM_{sc}}{dt} \quad \text{Eq. (2.10)}$$

$$\frac{d(V \cdot S)}{dt} = F \cdot S_m - \frac{dM_{sc}}{dt} \quad \text{Eq. (2.11)}$$

$$\frac{dV}{dt} \cdot S + \frac{dS}{dt} \cdot V = F \cdot S_m - \frac{dM_{sc}}{dt} \quad \text{Eq. (2.12)}$$

Considerando que a variação de volume na dorna deve-se exclusivamente à alimentação:

$$\frac{S}{V} \cdot F + \frac{dS}{dt} = \frac{F}{V} \cdot S_m - \frac{1}{V} \frac{dM_{Sc}}{dt} \quad \text{Eq. (2.13)}$$

$$D \cdot S + \frac{dS}{dt} = D \cdot S_m - r_s \quad \text{Eq. (2.14)}$$

Onde,  $r_s$ , é velocidade de consumo de substrato.

$$\frac{dS}{dt} = D \cdot (S_m - S) - r_s \quad \text{Eq. (2.15)}$$

Sabendo que,  $Y_{x/s} = r_x/r_s$ , chega-se a:

$$\frac{dS}{dt} = D \cdot (S_m - S) - \frac{1}{Y_{x/s}} \cdot r_x \quad \text{Eq. (2.16)}$$

$$\frac{dS}{dt} = D \cdot (S_m - S) - \frac{1}{Y_{x/s}} \cdot \mu \cdot X \quad \text{Eq. (2.17)}$$

A equação 3.17 é uma equação simplificada. O valor de  $D$  é variável com o tempo, diferenciando a equação proposta para balanço de substrato de um processo com dorna única, onde o valor de  $D$  é fixo (Facciotti 2001)

### **Modelo para produto**

A velocidade de variação de massa de produto no fermentador depende da massa que é formada devido ao metabolismo microbiano, Ou seja:

$$\left(\frac{dM_p}{dt}\right) = \left(\frac{dM_p}{dt}\right)_c \quad \text{Eq. (2.18)}$$

$$\frac{d(V \cdot P)}{dt} = \mu_p \cdot V \cdot X \quad \text{Eq. (2.19)}$$

$$\frac{dV}{dt} \cdot P + \frac{dP}{dt} \cdot V = \mu_p \cdot V \cdot X \quad \text{Eq. (2.20)}$$

Considerando-se que a variação de volume na dorna deve-se exclusivamente à alimentação, tem-se:

$$F \cdot P + \frac{dP}{dt} \cdot V = \mu_p \cdot V \cdot X \quad \text{Eq. (2.21)}$$

$$D \cdot P + \frac{dP}{dt} \cdot V = \mu_p \cdot X \quad \text{Eq. (2.22)}$$

$$\frac{dP}{dt} = \mu_p \cdot X - D \cdot P \quad \text{Eq. (2.23)}$$

Onde:

$$\mu_p \cdot X = r_p$$

#### 2.3.4. Processo de Fermentação contínuo

O processo contínuo é a forma de operação de fermentação alcoólica que produz melhores resultados, como maior rendimento e produtividade, segundo Rodrigues *et al.* (1992)

Entre as grandes vantagens do modo contínuo de operação, citadas por Facciotti *et al.*, (2001) estão:

- Redução de tempos mortos, levando a um aumento na produtividade;
- Obtenção de um meio fermentado mais uniforme, o que facilita o projeto do processo de recuperação do produto;
- Grande facilidade de utilização de controladores;
- Manutenção das células em um mesmo estado, permitindo o estudo de regulação metabólica e otimização de composição de meios de cultivo;
- Redução de mão-de-obra empregada no processo.

Segundo Atala *et al.* (2001) , o processo contínuo permite obter maior rendimento, melhor controle e aumento de produtividade. Este processo pode ser incrementado com uso de sistemas que aumentam a concentração celular, como centrifugação, filtração por membranas e processos que envolvem floculação de levedura.

O processo de fermentação contínua pode ser dividido em três etapas, segundo Andrietta (1994) :

- Unidade de tratamento ácido;
- Unidade de separação de células de levedura;
- Fermentadores.

Guerreiro (1995) destacou os benefícios da fermentação contínua. O emprego da fermentação contínua associada à adoção de técnicas como cinética microbiana, otimização, simulação de processos e projetos específicos pode trazer vantagens como: modernização da usina; aumento na produção; redução da fermentação em estado estacionário; redução de consumo de insumos; uniformidade do produto; maior controle operacional do processo (Guerreiro



1995). Andrade (2000), também cita outras vantagens como: redução de tempos não produtivos (carga, descarga, limpeza) em cada ciclo do processo conduzido a um aumento da produção total; não necessita de unidades de armazenamento intermediário; a automação é simplificada, podendo-se basear em uma amostragem em tempo real.

O número total de dornas de fermentação e o volume relativo de cada uma delas tem sido objeto de estudo para diversos pesquisadores. GHOSE e TYAGI (1979) concluíram que na operação utilizando dornas de mesmo volume em série, o volume total dos fermentadores é 58% menor que se usado um único fermentador. Andrietta (1994) concluiu que o sistema ótimo é constituído por quatro dornas de mistura perfeita em série com 1.5, 1.9, 2.2, e 1.45 horas de tempo de residência.

O processo de fermentação contínua caracteriza-se por possuir uma alimentação contínua de meio de cultura a uma determinada vazão constante, através da retirada contínua de caldo fermentado.

#### **2.3.4.1. Modelagem matemática do processo contínuo.**

No sistema empregado para a realização de um cultivo contínuo em um único estágio, sem recirculação de células, o meio de cultura contendo o substrato limitante em uma determinada concentração é alimentado a uma vazão constante. Admite-se agitação perfeita, de forma que o fermentador possa ser considerado como homogêneo. Assim, admite-se que cada porção de meio alimentada no fermentador seja instantaneamente misturada com o volume de reação, de forma que o líquido efluente possuirá as mesmas concentrações de células, substrato e produto, que aquelas existentes no meio de reação.

Considerando volume constante, tem-se:

$$V \frac{dX}{dt} = FX_0 - FX + V \left( \frac{dX}{dt} \right)_{\text{crescimento}} \quad \text{Eq. (2.24)}$$

A velocidade global instantânea de crescimento, por sua vez, pode ser expressa como:

$$\left( \frac{dX}{dt} \right)_{\text{crescimento}} = \mu X \quad \text{Eq. (2.25)}$$

Defini-se a taxa de diluição  $D$ , como sendo a relação entre a vazão volumétrica de alimentação e o volume de meio no fermentador. Assim, tem-se que:

$$D = \frac{F}{V} \quad (h^{-1}) \quad \text{Eq. (2.26)}$$

Sendo,  $\left( \frac{1}{D} \right)$  = tempo de residência hidráulico no fermentador. Assim, substituindo-se as equações 3.24 e 3.25 na equação 3.23, obtém-se:

$$\frac{dX}{dt} = D(X_0 - x) + \mu X \quad \text{Eq. (2.27)}$$

Como, frequentemente, se procede à alimentação de meio de cultura esterilizado, tem-se normalmente  $X_0 = 0$ . Assim,

$$\frac{dX}{dt} = \mu X - DX \quad \text{Eq. (2.28)}$$

Considerando, pois, que se tenha atingido uma situação de estado estacionário no fermentador, onde a concentração celular permanece constante e, portanto,  $\frac{dX}{dt} = 0$ , obtém-se que:

$$\mu X = DX \quad \text{Eq. 2.29}$$

Ou ainda,

$$\mu = D \quad \text{Eq. (2.30)}$$

De forma análoga ao que foi efetuado para o microrganismo, pode-se equacionar os balanços materiais para o substrato limitante e para o produto  $P$  genérico, assim:

$$\frac{dS}{dt} = D(S_0 - S) - \mu_s X = D((S_0 - S) - \mu X / Y_{X/S}) \quad \text{Eq. (2.31)}$$

$$\frac{dP}{dt} = D(P_0 - P) - \mu_P X \quad \text{Eq. (2.32)}$$

Considerando as equações 3.30 e 3.31 para o estado estacionário ( $\frac{dS}{dt} = 0$ ), pode-se escrever:

$$\mu X = Y_{X/S} D \cdot (S_0 - S) \quad \text{Eq. (2.33)}$$

$$X = Y_X \cdot (S_0 - S)$$

Eq. (2.34)

#### 2.4. Modelos Cinéticos para fermentação alcoólica

A cinética de fermentação alcoólica é um assunto altamente estudado e pesquisado nos centros de pesquisa especializados, tendo em vista seu potencial industrial e econômico. 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.

Os modelos cinéticos normalmente usados em fermentações podem ser divididos em:

- Não-estruturados e não segregados, nos quais as células de microrganismos são consideradas 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;
- Estruturados e segregados, onde as células de microrganismos são consideradas como indivíduos distintos e formados por múltiplos componentes (Bailey *et al.*, 1986)

De acordo com Bailey *et al.* (1986) se a heterogeneidade das células não influencia significativamente a cinética, pode-se introduzir a simplificação de propriedades médias e usar a abordagem não segregada. Ainda, numa situação denominada de crescimento balanceado, todas as atividades de síntese celular são coordenadas de forma que a composição celular média não é afetada pela

proliferação da população. Neste caso, modelos que ignoram a natureza multicomponente das células são adequados (não estruturados).

O tipo de modelo mais encontrado na literatura para descrever a fermentação alcoólica é do tipo não-estruturado e não-segregado. Segundo Andrietta (1994) é pouco aconselhável a utilização de modelos mais complexos que consideram as células como indivíduos distintos constituídos de vários componentes. Utilizando modelos mais simples, a imprecisão que possa ocorrer é compensada pela facilidade de obtenção e diminuição do número de parâmetros cinéticos necessários. A maior parte dos modelos não estruturados e não segregados, baseiam-se na determinação da velocidade específica de crescimento do microrganismo ( $\mu$ ) ou da produção de etanol pelo decréscimo da velocidade específica máxima ( $\mu_{\max}$ ), através de alguns termos de inibição.

A equação mais simples 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 2.35. (Levenspiel 1988).

$$\mu = \mu_{\max} \cdot \frac{S}{S + K_s} \quad \text{Eq. (2.35)}$$

Onde,  $\mu_{\max}$  é a velocidade máxima de crescimento celular,  $S$  a concentração do substrato limitante e  $K_s$  a constante de saturação. A constante de saturação representa o valor de  $S$  no qual a velocidade específica de crescimento é a metade do seu valor máximo. É sabido que, a equação de Monod só é aplicável onde não existe a presença de produtos metabólicos tóxicos (Luong

1985). Porém, constatou-se que além da limitação pelo substrato, há também efeitos inibidores na cinética da fermentação (Levenspiel 1988). Na fermentação alcoólica, o rendimento de biomassa com a levedura *Saccharomyces cerevisiae* diminui com o aumento da concentração de etanol, indicando uma relação entre o rendimento da biomassa e a inibição pelo produto.

O efeito inibidor do etanol deve apresentar um termo de descrição cinética não competitiva à atividade de fermentação das células (Aiba et al., 1968). O etanol começa a ter efeito inibitório na velocidade de crescimento celular acima de 15 g/L. A concentração máxima de etanol permitida, acima da qual as células não crescem, foi predita em 112 g/L. A capacidade de produção de etanol onde as células são completamente inibidas foi de 115 g/L de etanol (Luong 1985).

A utilização de modelos matemáticos na otimização de um processo é de grande importância, pois minimiza o custo e o tempo aplicado de estudo (Andrietta., 1991). Outro fator a ser avaliado é a limitação relacionada ao crescimento microbiano e ao substrato, além da inibição provocada pela presença de etanol. Ainda, pode haver a inibição provocada pelas altas concentrações de substrato ou células e até mesmo outras substâncias presentes no meio (Levenspiel 1988).

A inibição pelo substrato é mais tóxica quando comparada com a inibição pelo produto e desativa importantes enzimas, além de modificar o caminho metabólico que é vital à sobrevivência da levedura. O efeito inibidor provocado pelo substrato na fermentação alcoólica ocorre quando a concentração supera 150 g/L (Thatipalama et al., 1987).

A cinética da fermentação alcoólica foi estudada por vários conforme apresentado na Tabela 2.1. Os autores levaram em consideração a limitação pelo substrato e a possível inibição pelo produto, substrato limitante e concentração celular (Thatipalama et al., 1987).

Tabela 2.1 Modelos matemáticos não-estruturados e não-segregados propostos para a fermentação alcoólica e suas condições. (Atala 2000)

Modelo	Condições	Autores
$\mu_i = \mu_{\max} \cdot \frac{S_i}{\left( S_i + K_S + \frac{S_i^2}{K_i} \right)} \cdot \left( 1 - \frac{P_i}{P_{\max}} \right)$	-Substrato limitante -Inibição pelo substrato -Inibição linear pelo produto	GHOSE E TYAGI (1979)
$\mu_i = \mu_{\max} \cdot \left( 1 - \frac{P_i}{P_{\max}} \right)^{Y_N} \cdot \left( \frac{S_i}{K_S + S_i} \right)$	-Substrato limitante -Sem inibição pelo substrato -Inibição de potência pelo produto	LEVENSPIEL (1980)
$\mu_i = \mu_{\max} \cdot \left( \frac{S_i}{K_S + S_i} \right) \cdot \left( \frac{K_P}{P_i + K_P} \right) \cdot \left( 1 - \frac{P_i}{P_{\max}} \right)^{0,5}$	-Substrato limitante -Sem inibição pelo substrato -Inibição parabólica pelo produto	SEVELY ET AL. (1980) citado por DOURADO (1987)
$\mu_i = \mu_{\max} \cdot e^{-K_1 P_i - K_2 S_i} \cdot \left( \frac{S_i}{K_S + S_i} \right)$	-Substrato limitante -Inibição exponencial pelo substrato -Inibição exponencial pelo produto	JIN ET AL. (1981) citado por DOURADO (1987)
$\mu_i = \mu_{\max} \cdot \left( \frac{S_i}{K_S + S_i} \right) \cdot \left( 1 - \frac{P_i}{P_{\max}} \right)^{Y_N} \cdot \left( 1 - \frac{X_i}{X_{\max}} \right)^{Y_M}$	-Substrato limitante -Sem inibição pelo substrato -Inibição de potência pelo produto -Inibição por altas concentrações de biomassa	LEE; PAGAN; ROGERS (1983)
$\mu_i = \mu_{\max} \cdot \frac{S_i}{\left( S_i + K_S + \frac{S_i^2}{K_i} \right)} \cdot \left( 1 - \frac{P_i}{P_{\max}} \right)^{Y_N}$	-Substrato limitante -Inibição pelo substrato -Inibição de potência pelo produto	TOSETTO (2002)

A fermentação alcoólica produz etanol mesmo após cessar o crescimento das leveduras a níveis superiores a  $10^8$  células/mL. O fato é que o etanol a concentrações relativamente baixas (20%) é inibidor da atividade metabólica da levedura (Aiba et al., 1968).

A fermentação alcoólica, além de efeitos inibitórios, é também afetada pela temperatura do biorreator, onde o rendimento alcoólico é maior em temperaturas mais baixas, 15°C e 20°C, porém apresentam uma demora na obtenção da população máxima. Quando a temperatura no biorreator varia entre 25°C e 30°C, a taxa inicial de fermentação é maior e a temperaturas superiores a 35°C a viabilidade celular decresce (Torija et al., 2003).

#### **2.4.1. Parâmetros cinéticos**

Os parâmetros cinéticos estão diretamente relacionados com a taxa de crescimento específico, uma mudança destes parâmetros afeta o comportamento dinâmico da velocidade de crescimento, devido à grande influência da cinética no processo fermentativo. Por isso, a determinação precisa destes parâmetros é importante para uma boa representação da cinética.

A multiplicidade de modelos cinéticos que descrevem o crescimento microbiano é devido ao fato destes serem construídos para uma levedura específica em condições experimentais pré-definidas (Dourado et al., 1987). Alguns modelos cinéticos, com aproximação convencional baseada na cinética de Michaelis-Menten, apresentados na Tabela 2.1, possuem constantes cinéticas com valores específicos, conforme Tabela 2.2. .



Tabela 2.2 Autores e parâmetros cinéticos de modelos baseados na cinética convencional de Michaelis-Menten (Atala 2000)

Autores	$K_s$	$\mu_{max}$	$P_{max}$	$X_{max}$	$Y_N$	$Y_M$	$K_i$	$K_p$	$K_1$	$K_2$
<b>GHOSE E TYAGI (1979)</b>	0,48	0,40	87	-	1	-	203,49	-	-	-
<b>LEVENSPIEL (1980)</b>	0,222	0,42	87,5	-	0,41	-	-	-	-	-
<b>SEVELY ET AL. (1980) citado por DOURADO (1987)</b>	5	0,3	85	-	1	-	-	4,5	-	-
<b>JIN ET AL. (1981) citado por DOURADO (1987)</b>	0,22	0,453	-	-	-	-	-	-	0,06035	0,0055
<b>LEE; PAGAN; ROGERS (1983)</b>	1,6	0,24	90	100	1	1	-	-	-	-
<b>TOSETTO (2002)</b>	21	0,5	88	-	0,7	-	15,5	-	-	-

Tabela 2.3 Parâmetros cinéticos determinados por ATALA (2001)

Parâmetros	Batelada	Batelada Alimentada Estendida
$\mu_{max}(h^{-1})$	$1,57 \exp\left(-\frac{47,47}{T}\right) - 1,29 \cdot 10^4 \exp\left(-\frac{431,4}{T}\right)$	$1,57 \exp\left(-\frac{47,47}{T}\right) - 1,29 \cdot 10^4 \exp\left(-\frac{431,4}{T}\right)$
$X_{max}(g/L)$	$-0,3279 \cdot T^2 + 18,484 \cdot T - 191,06$	$-0,3279 \cdot T^2 + 18,484 \cdot T - 191,06$
$P_{max}(g/L)$	$-0,4421 \cdot T^2 + 26,41 \cdot T - 279,75$	$-0,4421 \cdot T^2 + 26,41 \cdot T - 279,75$
$Y_X(g/g)$	$1,4847 \exp(-0,1005 \cdot T)$	$2,704 \exp(-0,1225 \cdot T)$
$Y_{P_X}(g/g)$	$-0,0048 \cdot T^2 + 0,8571 \cdot T - 14,292$	$0,2556 \exp(0,1086 \cdot T)$
$K_s(g/L)$	4,1	4,1
$K_i(g/L)$	0,002	$1,393 \cdot 10^{-4} \exp(0,1004 \cdot T)$
$m_p\left(\frac{g}{g \cdot h}\right)$	0,1	0,1
$m_x\left(\frac{g}{g \cdot h}\right)$	0,2	0,2
$M$	1	1
$N$	1,5	1,5
$K_{dP}(L/g)$	-	$7,421 \cdot T^2 - 0,4654 \cdot T + 7,69$
$K_{dR}(h^{-1})$	-	$4 \cdot 10^{13} \exp(-41947/(1,987 \cdot (T + 272,15)))$

Atala (2000) determinou parâmetros cinéticos para os processos batelada e batelada alimentada estendida para fermentação alcoólica, escritos em função da temperatura, os quais são amostrados na Tabela 2.3

#### **2.4.2. Simulação do Processo de Fermentação Alcoólica**

Há uma grande quantidade de estudos em nível de laboratório para otimizar o processo de produção de etanol, que foram simulados de uma forma preliminar, a fim de avaliar sua execução em termos de balanços de massa e energia, bem como, em termos de operação e custos gerados durante uma possível implementação em nível industrial. A qualidade da simulação depende da adaptação para os modelos que descrevem as diferentes etapas do processo.

Os processos de síntese podem ser otimizados significativamente utilizando um pacote de simulação de processos. Cardona e Sanchez (2004, 2006), simularam várias configurações tecnológicas para a produção de etanol a partir de biomassa, considerando variações nos pré-tratamentos, hidrólise de celulose, fermentação, separação e tratamento dos efluentes, levando em consideração as possíveis integrações. As simulações foram feitas usando, principalmente, ASPEN Plus®.

Lin e Tanaka (2006) revisaram os modelos clássicos para a descrição da fermentação alcoólica e indicaram que os modelos não estruturados são frequentemente utilizados durante rotinas de controle dos processos fermentativos, enquanto que os modelos estruturados podem ser utilizados para otimização e controle da fermentação alcoólica. A maior limitação destes modelos é que eles não consideraram simultaneamente os quatro fatores que afetam a concentração de etanol, que são a limitação de substrato, inibição pelo substrato,

inibição pelo produto e a morte celular. A maioria das revisões feitas por estes autores estão relacionadas com a fermentação alcoólica simples, mas são necessárias análises de outros modelos, aplicados a processos mais complexos como a co-fermentação, a sacarificação e a fermentação simultânea (SSF) e a sacarificação e co-fermentação simultânea (SSCF).

Muitos dos modelos propostos fornecem a descrição matemática das configurações específicas dos fermentadores e seus regimes de cultivo para a produção de etanol. Gilson e Thomas (1995) desenvolveram um modelo para um reator de leiteo fluidizado com células imobilizadas em gotas de alginato. Os resultados dos estudos mostraram uma redução no rendimento da produção de etanol, comparado com células de levedura livres, causado pela restrição no interior das gotas e não pelas mudanças na taxa do metabolismo celular.

Converti et al. (2003) forneceram um modelo simplificado da cinética para fermentação em batelada alimentada de melaço de cana-de-açúcar que permite a predição e controle do desempenho para este regime de cultivo. Certamente esta ferramenta é muito útil para a simulação do processo completo. Costa et al. (2001) utilizaram um modelo intrínseco que considera a fração de volume celular e a dependência das constantes cinéticas da temperatura para fermentação contínua a vácuo utilizando leveduras. Com a ajuda deste modelo, o processo foi otimizado utilizando análise de superfície de resposta, que permitiu a determinação das condições de operação, maximizando o rendimento e a produtividade. Da mesma forma, foi realizada uma simulação dinâmica utilizando o conceito de planejamento fatorial, com a finalidade de se obter as melhores estruturas de controle do processo.

A formulação de modelos adequados para descrever os processos biológicos é uma questão crucial e tem forte influência na qualidade da simulação do processo de produção de etanol. Pascal et al. (1995) destacaram este aspecto e ilustraram a aplicação de um modelo cinético geral para fermentação alcoólica, durante a simulação global do processo em contínuo e batelada alimentada utilizando “Prosim and Prosim Batch simulators” (Prosim S.A., France). A simulação foi aplicada para uma planta de produção industrial de etanol a partir do melaço de beterraba, utilizando leveduras. Os resultados obtidos permitiram a simulação da operação da planta fornecendo um valioso conhecimento para futuros processos de otimização. Não obstante, os processos de separação não foram simulados rigorosamente e o processo de desidratação do etanol não foi considerado.

Naser e Fournier (1988) utilizaram o pacote comercial CHEMCAD (Chemstations, Inc., USA) para a simulação da configuração de uma planta, onde a fermentação extrativa é realizada numa dorna de fermentação com membrana oca (HFMEF). O modelo do reator foi introduzido no simulador CHEMCAD e adicionado como uma sub-rotina Fortran. As saídas do simulador foram lidas dentro de uma planilha Excel de avaliação econômica para todo o processo. Os resultados mostraram que a alta produtividade do HFMEF é superada pelo alto custo atual das fibras ocas. Contudo, uma redução de 1,8 US/L de etanol pode ser atingido com uma queda de US\$1/ pe<sup>2</sup> no preço das fibras ocas.

Hamelinck et al. (2005) realizaram uma avaliação global da produção de etanol a partir da biomassa, considerando três estágios de desenvolvimento técnico (curto, médio e longo prazo), utilizando diferentes ferramentas, como planilhas Excel e ASPEN Plus<sup>®</sup> para as etapas de processo selecionadas.

Polakovic e Mandenius (1995) utilizaram um simulador orientado a equações SPEEDUP (Aspen Technologies, Inc., USA) para a análise da produção de etanol de soluções diluídas de açúcar. Baseado nos resultados obtidos, os autores propuseram adicionar uma segunda corrente, mais concentrada de açúcar, para a transformação da planta contínua utilizando tais soluções diluídas de açúcar como o licor residual das fábricas de papel e polpa. A simulação confirma ser uma forte ferramenta durante a avaliação das alternativas de processo.

A modelagem e a simulação implicam grandes economias durante a experimentação em plantas pilotos, considerando que estes testes confirmariam as suposições feitas nas etapas de planejamento.

Tasic et al (2010) trabalharam na produção semi-contínua de etanol (FEP) usando-a sobre produção de batata, hidrólises ácida e enzimática foi utilizada no amido da batata. O processo foi desenvolvido usando o software Aspen Plus® usando dados experimentais e da literatura. A meta principal foi a análise da influência da conversão cinética de amido no processo completo, para comparar dois processos FEP com respeito a seus benefícios e limitações técnicas; se usou balanços de massa e energia para determinar os consumos de materiais e energia e o impacto ambiental do processo FEP. De uma avaliação técnica, ambos os processos são apresentados para produzir etanol de alta qualidade.

Foglia (2010) estudou a produção de hidrogênio a partir de resíduos de biomassa e biomassa de segunda geração usando uma técnica de fermentação de dois estágios; as simulações foram feitas no software Aspen Plus® o qual foi usado para solucionar balanços de massa e energia. O objetivo foi reduzir as

demandas de calor e água do processo fermentativo para produção de hidrogênio obtendo resultados satisfatórios.

Vlysidis (2011) simulou quatro esquemas de bio-refinarias para a produção de biodiesel considerando os diferentes usos da glicerina do processo de biodiesel, sendo simulados e comparados: (i) a disposição da glicerina crua como um resíduo, (ii) purificação (usando destilação) da glicerina crua até 80%, (iii) purificação de glicerina até 95%, e (iv) a produção de ácido succínico através de fermentação. Para usar uma cinética complexa os autores tiveram que ligar Aspen Plus® com Matlab, onde foi usado um modelo não estruturado baseado experimentalmente.

Em Dias (2008) foram apresentadas diferentes configurações alternativas do processo de fermentação para otimizar o processo de destilação alcoólica. Comparações entre fermentação convencional e fermentação extrativa foram feitas. As simulações foram feitas usando o software Aspen Plus®. Os resultados mostraram que a fermentação extrativa ao vácuo acoplada com uma destilação de triplo efeito apresentou uma diminuição da demanda de energia. Para as simulações das etapas de fermentação se tem que a conversão da sacarose é de 99% até açúcares redutores e 99.5% destes são convertidos em etanol e CO<sub>2</sub>. O remanescente é usado como fonte para a produção de co-produtos (ácido acético e glicerol).

## **2.5. DESCRIÇÃO DO SIMULADOR**

Aspen Plus® V7.2 é um software comercial comumente usado na modelagem de vários tipos de processos em engenharia química. Aspen Plus

inclui varias unidades básicas, como torres de destilação, reatores, separadores, bombas e trocadores de calor, entre outros. Contudo o software não inclui unidades de operação especializadas ou equipamentos necessários para tratamentos específicos recentemente usados na indústria química, como é o caso da fermentação alcoólica. Por outra parte, Aspen Plus contém um completo banco de dados de compostos, assim como uma ampla variedade de pacotes termodinâmicos, que permite ao usuário variadas opções para representar corretamente as propriedades termo-físicas do processo.

No caso das reações químicas, Aspen Plus oferece varias tipos de cinéticas geralmente representando as constantes cinéticas com a equação de Arrhenius. Isto só satisfaz um número limitado de processos cinéticos, apresentando dificuldades na hora de simular e representar processos como os biotecnológicos, neste caso o processo fermentativo, onde as equações cinéticas são mais complexas. Para tal fim, neste trabalho uma sub-rotina escrita na linguagem de programação Fortran foi acoplada ao software Aspen Plus para a simulação rigorosa do processo fermentativo para a produção de etanol.

### **2.5.1. Reator RBATCH**

O Rbatch é um modelo rigoroso para reatores batch e semi-batch encontrados no software Aspen Plus. Este modelo é comumente usado quando há processos de reação onde se conhece cinética envolvida. Pode-se especificar o número de correntes de alimentação. Uma ventilação é opcional. As reações tem lugar até atingir o critério de parada que é especificado pelo usuário. (Aspen Technologies 2001)

Como a operação Batelada em um processo em estado não estacionário, RBatch utiliza tanques de retenção e seus ciclos especificados para promover uma

interface entre as operações discretas do reator batch e o fluxo contínuo usado por outros tipos de reatores.

Balanços de massa: devido a que o RBatch utiliza tempos de ciclo diferentes para calcular o tempo médio de fluxo, Rbatch pode não manter um balanço de massa em torno do bloco operacional, neste caso o reator RBatch. Lembre-se que o balanço de massa se refere ao tempo médio de entrada e saída de fluxos contínuos. RBatch sempre satisfaz um balanço de massa para os seus próprios cálculos internos. Se não houver um fluxo de alimentação contínua, o balanço de massa em torno RBatch fecha apenas se o tempo de ciclo for especificado. Isso garante que o mesmo tempo é usado para a média de troca de lote e fluxos de produto. Se houver um fluxo de alimentação contínua, e não é variável no tempo, o balanço de massa fecha apenas se o tempo de ciclo é especificado, e o valor especificado é igual ao tempo de reação calculado. Em todos os outros casos, o balanço de massa em torno RBatch não fecha, embora as composições, a temperatura, e assim por diante estão corretas.

A operação Batch é um processo em estado não estacionário. Variáveis como temperatura, composição e taxa de fluxo mudam com o tempo, em contraste com o estado estacionário. Para a interface RBatch com um fluxograma em estado estacionário é necessário o uso de tempos médios das correntes.

*Operação:* o reator pode operar em modo batelada ou semi-batelada. O modo é determinado pelas correntes especificadas no fluxograma. Um reator semi-batelada pode ou não ter uma corrente de ventilação, uma ou mais correntes contínuas de alimentação, ou ambas. O produto da corrente de ventilação vai até um acumulador da ventilação. Ele não sai do reator em si. O acumulador da ventilação é para que o vapor seja ventilado continuamente do reator. A



composição e temperatura de cada corrente de alimentação contínua permanecem constantes durante a reação. A taxa de fluxo só permanecerá constante uma vez que seja especificado o perfil de tempo para a taxa de fluxo da corrente contínua.

Quatro tipos de correntes de alimentação são associados ao reator Rbatch, sendo:

*Alimentação contínua:* um fluxograma em estado estacionário com uma corrente de alimentação, onde o reator é alimentado constantemente durante a reação. Sua composição e temperatura permanecem constantes durante a reação. Sua taxa de fluxo pode permanecer constante ou seguir um perfil de tempo especificado.

*Produto do reator:* o material permanece no reator até o final do ciclo. A taxa de fluxo da corrente de produto do reator é equivalente a massa total no reator, dividida pelo ciclo de tempo do reator.

*Produto de ventilação:* é mantido no acumulador de ventilação até o final do ciclo do reator. Durante o ciclo do reator, a corrente de ventilação acumulada varia com o tempo dentro do acumulador de ventilação. A taxa de fluxo do produto de ventilação é a massa total no acumulador de ventilação, dividida pelo tempo do ciclo do reator.

*Carga Batelada:* é o material transferido ao reator ao iniciar o ciclo do reator. A massa da carga da batelada é igual à taxa de fluxo da corrente de carga de batelada, multiplicada pelo tempo de ciclo de alimentação. A massa da carga é equivalente ao acúmulo da corrente de carga no tanque de retenção durante um

ciclo do reator. O conteúdo do tanque de retenção é transferido para o reator até iniciar o seguinte ciclo. Para calcular a quantidade da carga da batelada, RBtch multiplica as correntes do fluxograma que representam a carga da batelada por um ciclo de tempo inserido, seja qualquer ciclo de tempo ou tempo de alimentação da batelada.

### **2.5.2. Reator CSTR**

**Modelo rigoroso de reator contínuo de tanque agitado RCSTR.** O reator RCSTR pode modelar uma, duas ou três fases. Assume-se mistura perfeita no reator, isto é, dentro do reator tem-se as mesmas propriedades e composição como na corrente de saída. RCSTR manipula reações cinéticas e em equilíbrio como também reações que envolvem sólidos. Pode-se fornecer uma reação cinética através dos modelos de reação incluídos ou através de sub-rotina Fortran definida pelo usuário (Aspen Technologies 2001).

**Especificações do RCSTR.** Podem-se especificar as condições de operação do reator, como pressão e temperatura ou carga calorífica. Também se pode inserir o volume do reator ou o tempo de residência (total ou para cada fase). Podem-se especificar reações cinéticas, especificando uma, duas ou três fases, especificando a fase para cada uma das reações. RCSTR pode manipular se for uma reação cinética ou do tipo em equilíbrio.

### **2.5.3. Conclusão**

A simulação da fermentação alcoólica é um processo complexo, sendo esta influenciada por diferentes fatores inibitórios que diminuem seu rendimento. Trabalhos documentados na literatura apresentam simulações de processos industriais usando diferentes simuladores. O software Aspen Plus é usado em

trabalhos onde é representado o processo fermentativo, onde a produção de etanol é representada pela conversão de sacarose até glicose, sendo isto uma aproximação do processo. O uso de ajudas de programas externos caso Matlab® ou Fortran podem ajudar o Aspen Plus representar melhor a cinética de fermentação e assim tem uma aproximação melhor do processo industrial.

## CAPITULO 3

### 3. SIMULAÇÃO DO PROCESSO DE FERMENTAÇÃO ALCÓOLICA NO Aspen Plus® USANDO UMA SUBROTINA CINÉTICA EM FORTRAN

Este capítulo tem como objetivo a simulação do processo de fermentação alcoólica usando reatores RBatch e RCSTR presentes no Software Aspen Plus®. Uma sub-rotina Fortran foi desenvolvida a qual contém a cinética do processo para assim avaliar os diferentes efeitos e deste modo representar o processo fermentativo o mais realístico possível.

#### 3.1. Descrição do processo

Este trabalho faz parte de um projeto geral que tem como objetivo o desenvolvimento de uma unidade piloto experimental multifuncional composta por um sistema de fermentação e destilação, trabalhando em modo intensificado. Serão estudados diferentes arranjos operacionais e sua integração energética utilizando técnicas avançadas de controle de processos e de predição em tempo real.

Neste trabalho de dissertação de mestrado desenvolveu-se um objetivo específico do projeto geral, onde foram simulados os arranjos operacionais do processo de fermentação utilizando modelos e parâmetros cinéticos que representem o processo de modo *off-line* para uma posterior comparação e como modo de partida para os ajustes *on-line*. A planta piloto está projetada para trabalhar com quatro ou três dornas de fermentação e volume máximo de 1000 L. Uma mostra da configuração geral da planta de fermentação é apresentada na Figura 3.1.

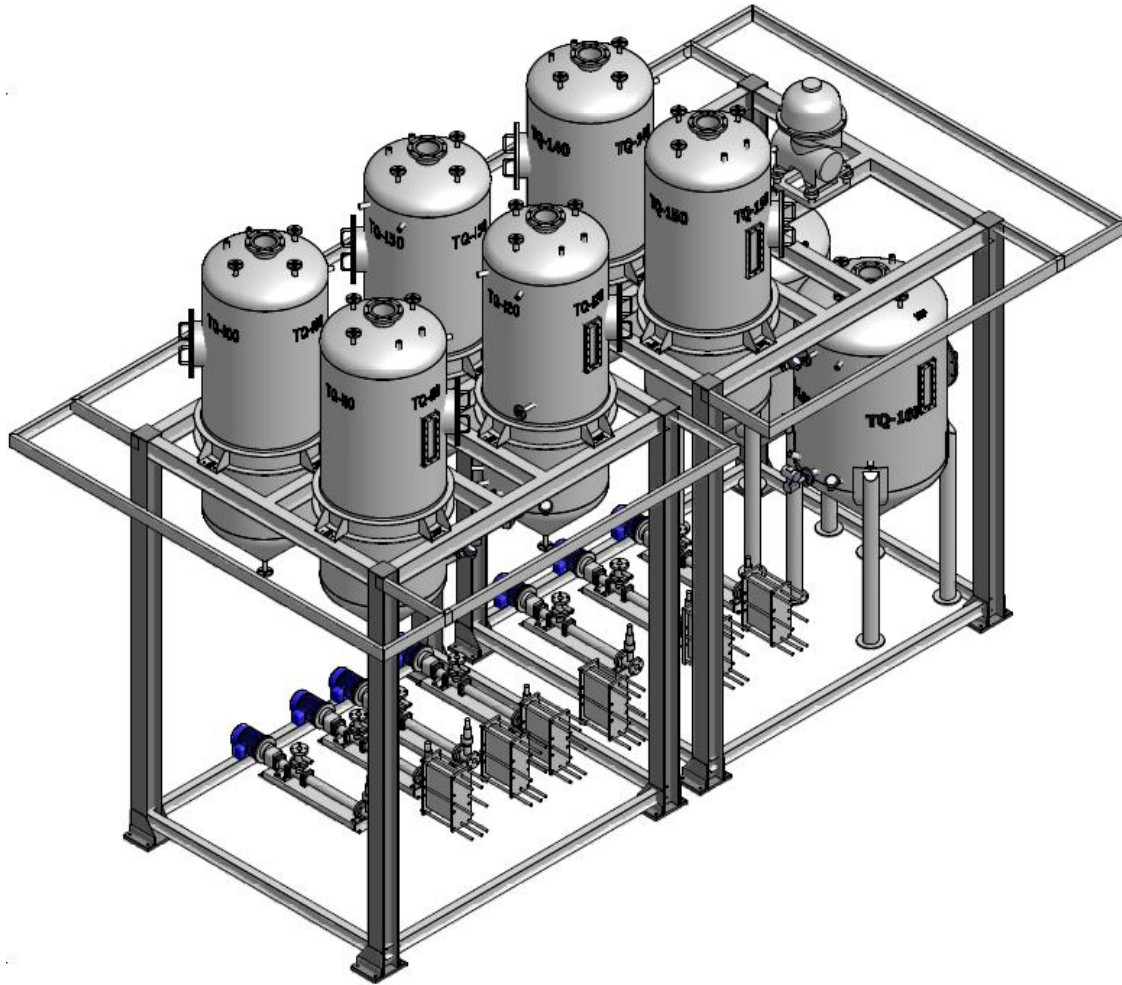


Figura 3.1 Diagrama da planta de fermentação (Fonte CTC)

### 3.1.1. Modelo e parâmetros cinéticos para fermentação alcoólica

O modelo cinético proposto para ser utilizado neste trabalho, baseado no modelo de MONOD leva em conta condições de substrato limitante, inibição pelo substrato, inibição pelo produto e inibição por altas concentrações de biomassa. Desta forma, a velocidade de crescimento celular é representada como:

$$r_x = \frac{\mu_{max}S}{K_s+S} \exp(-K_iS) \left(1 - \frac{X}{X_{max}}\right)^m \left(1 - \frac{P}{P_{max}}\right)^n X \quad \text{Eq. (3.1)}$$

Onde

$\mu_{max}$ : velocidade específica máxima de crescimento ( $h^{-1}$ )

$K_s$ : constante de saturação de Monod ( $kg/m^3$ )

$S$ : Substrato ( $kg/m^3$ )

$K_i$ : Coeficiente de inibição pelo substrato ( $kg/m^3$ )

$X$ : Concentração de Biomassa ( $kg/m^3$ )

$P$ : Concentração de Produto ( $kg/m^3$ )

$P_{max}$ : Concentração de Produto máximo ( $kg/m^3$ )

$r_x$ : taxa de crescimento celular ( $kg/m^3$ )

A velocidade de crescimento celular representada na eq 3.1 foi proposta por Jarzebski et al. (1989) e depois usada por ATALA et al. (2001) onde é adicionando o termo de inibição pelo substrato.

As velocidades cinéticas de morte celular, formação de etanol e o consumo de substrato são representados pelas equações 3.2 a 3.4:

$$r_p = \gamma_{px}r_x + m_pX_v \quad \text{Eq. (3.2)}$$

$$r_s = \left(\frac{r_x}{\gamma_x}\right) + m_xX_v \quad \text{Eq. (3.3)}$$

$$r_d = [K_{dT} \exp(K_{dP}P)]X_v \quad \text{Eq. (3.4)}$$

Além disto, foram usados parâmetros cinéticos em função da temperatura determinados a partir de experimentos realizados à 28,31,34,37 e 40°C (Atala

2001) para os processos batelada e batelada alimentada estendida (BAE), onde os dados dos parâmetros para a BAE são usados para representar o processo contínuo. Os parâmetros são apresentados na TABELA 3.1

Tabela 3.1 Parâmetros cinéticos determinados por ATALA (2001)

Parâmetros	Batelada	Batelada Alimentada Estendida
$\mu_{\max}(h^{-1})$	$1,57 \exp\left(-\frac{47,47}{T}\right)$ $- 1,29 \cdot 10^4 \exp\left(-\frac{431,4}{T}\right)$	$1,57 \exp\left(-\frac{47,47}{T}\right)$ $- 1,29 \cdot 10^4 \exp\left(-\frac{431,4}{T}\right)$
$X_{\max}(g/L)$	$-0,3279 \cdot T^2 + 18,484 \cdot T - 191,06$	$-0,3279 \cdot T^2 + 18,484 \cdot T - 191,06$
$P_{\max}(g/L)$	$-0,4421 \cdot T^2 + 26,41 \cdot T - 279,75$	$-0,4421 \cdot T^2 + 26,41 \cdot T - 279,75$
$Y_X(g/g)$	$1,4847 \exp(-0,1005 \cdot T)$	$2,704 \exp(-0,1225 \cdot T)$
$Y_{P_X}(g/g)$	$-0,0048 \cdot T^2 + 0,8571 \cdot T - 14,292$	$0,2556 \exp(0,1086 \cdot T)$
$K_s(g/L)$	4,1	4,1
$K_i(g/L)$	0,002	$1,393 \cdot 10^{-4} \exp(0,1004 \cdot T)$
$m_p\left(\frac{g}{g \cdot h}\right)$	0,1	0,1
$m_x\left(\frac{g}{g \cdot h}\right)$	0,2	0,2
$M$	1	1
$N$	1,5	1,5
$K_{dP}(L/g)$	–	$7,421 \cdot T^2 - 0,4654 \cdot T + 7,69$
$K_{dT}(h^{-1})$	–	$4 \cdot 10^{13} \exp(-41947 / (1,987 \cdot (T + 272,15)))$

### 3.1.2. Resolução do Modelo Cinético para os processos fermentativos

Inicialmente, foram estimadas as concentrações de substrato e produto usando modelo cinético apresentado anteriormente escrito na linguagem de programação Fortran para o processo em batelada e batelada alimentada, De muitas sub-rotinas disponíveis, nos optamos por incluir uma sub-rotina Fortran

RKF45, RKF45 é uma sub-rotina para resolver problemas de valor inicial em equações diferenciais ordinárias baseados em formulas Runge-Kutta.

Ambos foram comparados com os dados experimentais obtidos por ATALA (2001), A qualidade do ajuste do modelo foi caracterizada usando o desvio padrão residual (RSD) representado pela Eq. 3.5 onde  $y_i$  é o valor experimental,  $y_{pi}$  é o valor predito pelo modelo, e  $n$  é o número de dados experimentais.

$$RSD = \frac{\sqrt{\sum_{i=1}^n (y_i - y_{pi})^2}}{n} \quad \text{Eq (3.5)}$$

Para uma melhor análise, o valor de RSD também foi representado em porcentagem conforme a Eq 3.6:

$$RSD(\%) = \frac{RSD}{\bar{y}_i} * 100 \quad \text{Eq. (3.6)}$$

O modelo foi avaliado em temperatura de 34°C para o processo em batelada e o processo em batelada alimentada. Nas Figuras 3.2, 3.3 e 3.4 apresentam os perfis para crescimento celular, consumo de substrato e formação de produto A linha contínua representa os dados simulados e os pontos representam os dados encontrados na literatura (Atala 2001) apresentados na Tabela 3.2 a uma temperatura de 34°C. Os valores das porcentagens do desvio padrão residual são apresentados na Tabela 3.3



Tabela 3.2 Dados experimentais processo Batelada a 34°C (Atala 2000)

DADOS EXPERIMENTAIS BATELADA 31°C				
Tempo (h)	Xt	Xv	S	P
0	1,6	1,6	243,39	0,58
2,5	2,58	2,58	223,63	5,85
4,5	3,8	3,8	205,41	12,82
8	6,94	6,94	139,98	39,13
11	9,16	9,16	99,04	55,31
13	9,92	9,92	92,05	72,55
15	9,75	9,69	61,3	87,16
17	10,07	9,99	44,1	89,77
19,5	10,09	9,92	38,82	102,3
23	10,31	9,76	23,56	110,09

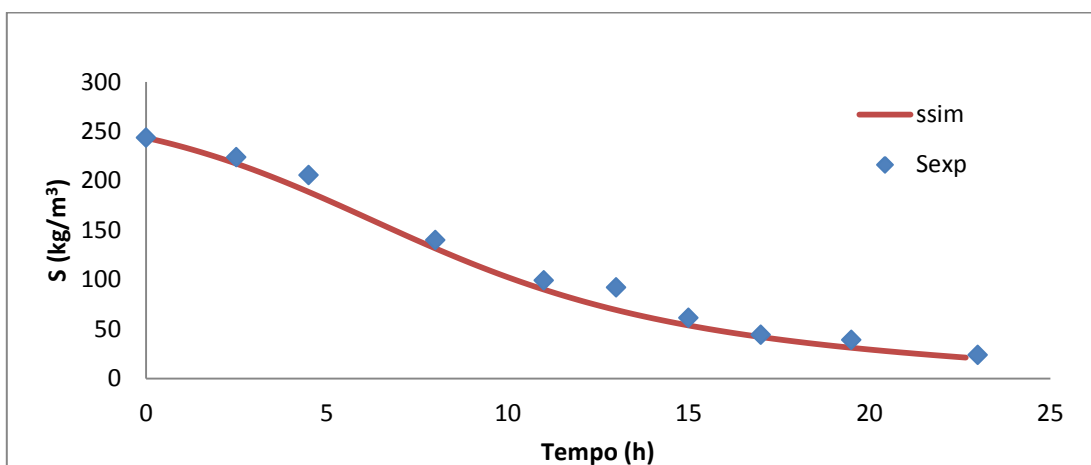


Figura 2.2 Perfil de concentração de células no processo em batelada

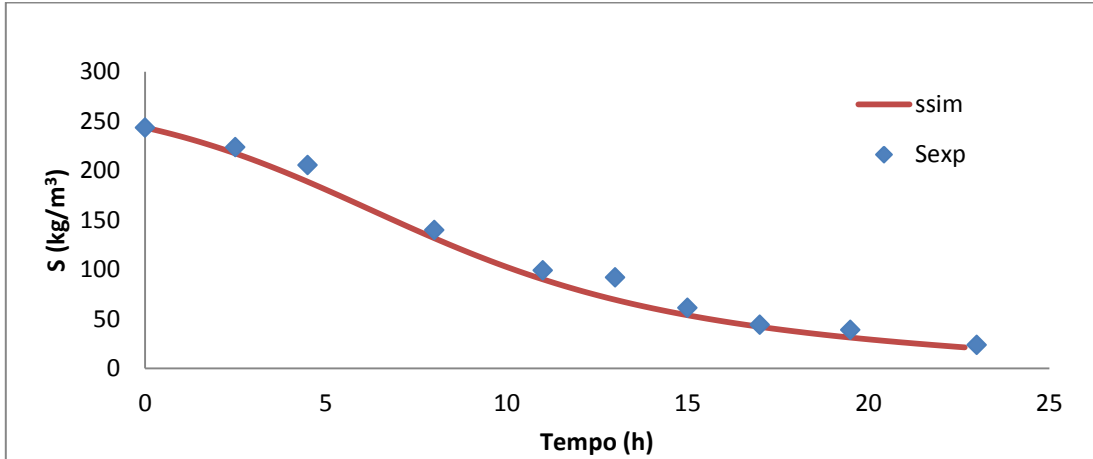


Figura 3.3 Perfil de concentração de substrato no processo em batelada

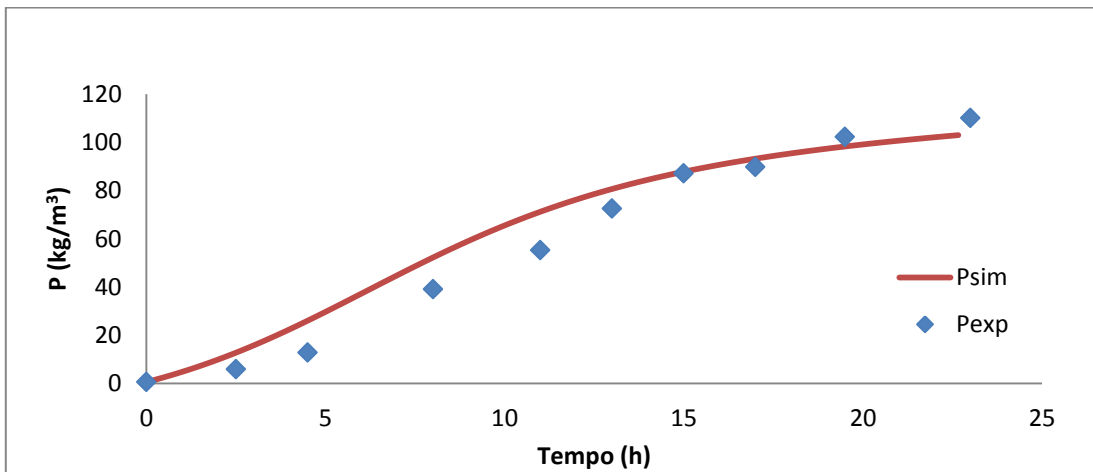


Figura 3.4 Perfil de concentração de produto no processo em batelada

Tabela 3.3 valores de RSD (%) para os dados do processo em Batelada a 31°C

	<b>Células</b>	<b>Substrato</b>	<b>Produto</b>
<b>RDS</b>	0,08	8,43	5,03
<b>RDS (%)</b>	1,15	7,20	8,74

Nas Figuras 3.5, 3.6 e 3.7 são representados os perfis para a produção de produto, o consumo de substrato e o crescimento celular para o processo de batelada alimentada. Os dados simulados são apresentados em linha contínua e os pontos representam os dados encontrados na literatura e apresentados na Tabela 3.4 para uma temperatura de 34°C. Os dados da qualidade de ajuste do modelo para o processo batelada alimentada são apresentados na Tabela 3.4

Tabela 3.4 Dados Experimentais Processo Batelada Alimentada a 31°C (Atala 2000)

<b>DADOS EXP BATELADA ALIMENTADA A 31°C</b>			
<b>Tempo (h)</b>	<b>Xt</b>	<b>S</b>	<b>P</b>
<b>34,5</b>	13,84	74,65	87,05
<b>41</b>	15,07	103,92	76,55
<b>45</b>	16,55	109,82	78,05
<b>55,5</b>	25,38	90,79	78,68
<b>65</b>	31,55	96,97	85,65
<b>69</b>	33,26	84,46	89,24
<b>77,5</b>	39,1	89,47	82,53
<b>82</b>	45,22	86,47	82,22
<b>87,5</b>	47,8	88,25	79,23
<b>93,5</b>	54,27	99,64	77,54
<b>100</b>	56,17	110,41	80,43
<b>105</b>	54,85	112,46	76,72
<b>111</b>	64,85	111,24	81,3

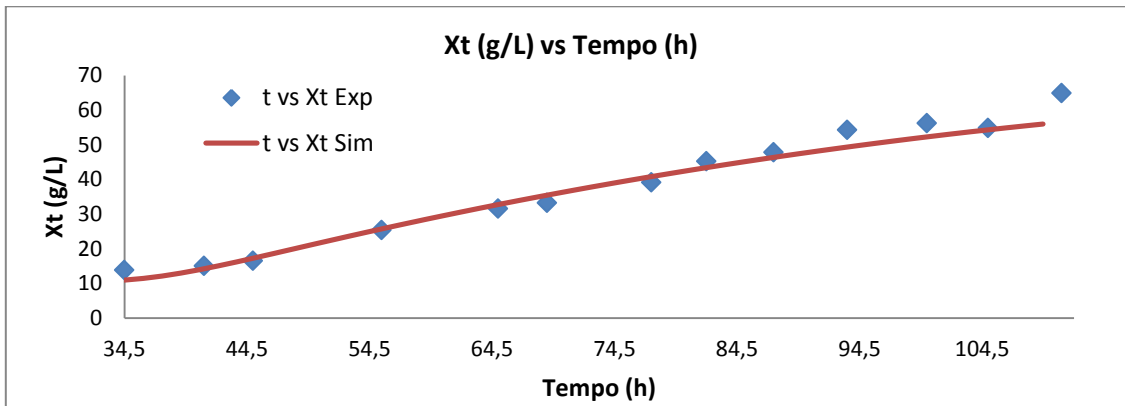


Figura 3.5 Perfil de concentração de células no processo em batelada alimentada

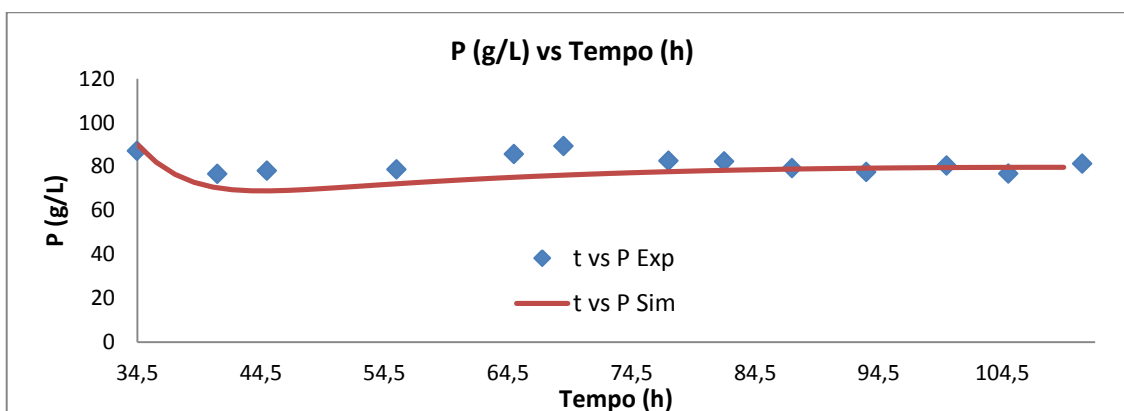


Figura 3.6 Perfil de concentração de Produto no processo em batelada alimentada

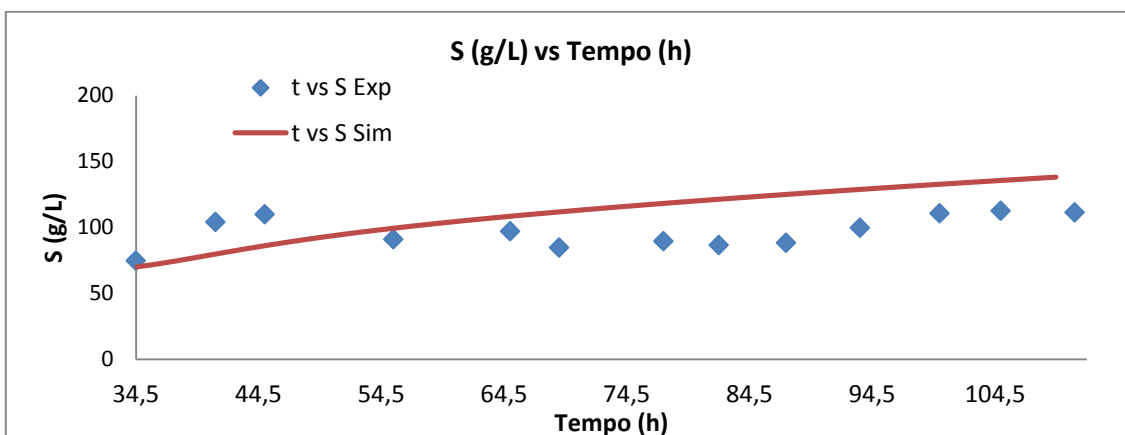


Figura 3.7 Perfil de concentração de Substrato no processo em batelada alimentada

Tabela 3.5 valores de RSD (%) para os dados do processo em Batelada alimentada a 31°C

	<b>Células</b>	<b>Substrato</b>	<b>Produto</b>
<b>RDS</b>	3,11	7,99	1,38
<b>RDS (%)</b>	8,12	8,25	1,70

Os resultados das Tabelas 3.3 e 3.5 mostram que o modelo empregado para a simulação da fermentação descreve bem o processo. Isto pode ser visto pelos baixos valores do desvio padrão residual (RSD), onde o RSD não foi maior de 8,74% para o processo em batelada e de 8,25 para o processo em batelada alimentada. Estes valores de RSD para os processos batelada e batelada alimentada podem ser considerados confiáveis tendo em conta que, desvios abaixo do 10% pode-se considerar aceitáveis na engenharia de bioprocessos (Atala 2001). Assim, o modelo descrito pode-ser usado representar os processos fermentativos neste trabalho.

### **3.2. Simulação em ASPEN PLUS® do processo de fermentação**

Muitas simulações, usando diferentes softwares, foram feitas para representar os processos fermentativos para produção de etanol. O software ASPEN Plus® é uma ferramenta muito usada na simulação de vários processos industriais, no entanto, sua utilização em processos biotecnológicos ainda é pouco estudada.

O processo de fermentação foi simulado usando o software Aspen Plus com a ajuda da sua ferramenta “User Models”. A cinética que leva em conta

efeitos inibitórios foi escrita em Fortran tendo em conta as regras e convenções que são requeridas pelo software.

### **3.2.1. Inserção da Cinética como Sub-Rotina FORTRAN**

Para representar o processo de fermentação alcoólica no software Aspen Plus®, é necessário incluir sua cinética como uma sub-rotina de “USUARIO FORTRAN”.

O Aspen Plus® *User Model* é utilizado quando os modelos providenciados pelo simulador não se ajustam as necessidades do processo a ser simulado, neste caso é necessário usar a ferramenta *User Model* fornecida pelo Aspen Plus para incorporar os modelos cinéticos do processo desenvolvidos pelo usuário e que posteriormente será usado pelo simulador para modelagem do processo.

Um “Aspen Plus Fortran User Model” consiste de uma ou mais sub-rotinas Fortran que se podem escrever para aumentar as capacidades do simulador Aspen Plus. Seis modelos de usuário Fortran podem ser escritos para ser usados no simulador sendo eles: Modelos de usuário de unidades de operação, modelos de usuário para o cálculo de propriedades físicas, modelos de usuários para dimensionamento e cálculo de custos, modelos de usuário para propriedades especiais das correntes, relatorios de correntes de usuário e modelos de usuário para execução de vários tipos de cálculos entre Aspen Plus e os modelos de unidades de operação.

No caso da simulação da fermentação alcoólica, para introduzir as velocidades de reação tem-se que usar os modelos de usuário das unidades de operação que se localizam dentro dos modelos de usuário Fortran.

### **3.2.2. Vinculação dinâmica da sub-rotina**

Os modelos de usuários Fortran são carregados e executados dinamicamente por Aspen Plus. Antes de iniciar uma corrida que referencia um modelo de usuário Fortran, tem-se que seguir os seguintes procedimentos:

- Escrever os modelos de usuário.
- Compilar os modelos de usuários usando o procedimento “aspcomp”.
- Ligar o modelo de usuário dentro da biblioteca compartilhada Fortran usando o procedimento “asplink”
- Fornecer os arquivos de objetos ou a biblioteca compartilhada do sistema para Aspen Plus.

### **3.1. Simulação do processo em Batelada no Aspen Plus®**

Foi simulado o processo de fermentação em batelada usando o modelo cinético das equações 3.1 a 3.4 e os parâmetros cinéticos apresentados na TABELA 3.1 para processo em batelada.

Para a simulação do processo, foi considerada uma temperatura de 31°C, uma concentração inicial de células de 10 kg/m<sup>3</sup>, fluxo de alimentação de 600 kg/h e uma concentração de substrato de 20% w/w. Partindo destes dados foram feitas análises de sensibilidade, variando a concentração de glicose na alimentação

entre 5, 15 e 30 % e analisando sua influencia na fração mássica de etanol, vazão de etanol, vazão de CO<sub>2</sub> e rendimento. O rendimento foi calculado com a equação 3.6. A Figura 3.8 apresenta o fluxograma do processo batelada no Aspen Plus®

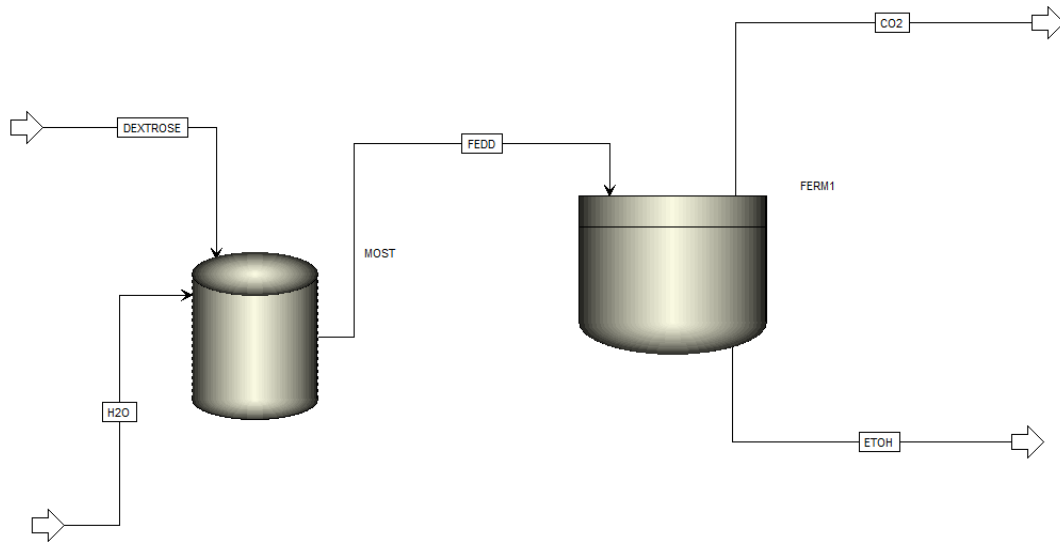


Figura 3.8. Fluxograma do processo de fermentação em batelada no Aspen Plus®

O fluxograma consta basicamente de duas correntes de alimentação uma de substrato (Dextrose) e a outra de água, as quais entram primeiramente num tanque de mistura e depois são alimentadas no reator batch. Foi utilizado o modelo NRTL para o calculo dos coeficientes de atividade, de acordo com Dias (2008) onde simulou um processo de fermentação alcoólica industrial considerando todos os açúcares como a componente dextrose existente na base de dados do simulador, os modelos NRTL e UNIQUAC foram comparados, obtendo como resultado que o modelo NRTL tem uma melhor capacidade para prever comportamentos em soluções açucaradas.

$$Rendimento(\%) = \frac{Prod\ Saída}{Substrato\ Entrada} * \frac{100}{0,511} \quad Eq. (3.7)$$



Tabela 3.6 Resultados obtidos do processo de fermentação em Batelada

Parâmetros Calculados	Diferentes Vazões de Glucose na Alimentação (kg/h)				
	105	142,5	157,5	172,5	195
Fração Mássica de Etanol	0,10	0,13	0,15	0,16	0,19
Vazão Etanol (kg/h)	48,82	65,71	72,43	79,15	89,24
Vazão CO <sub>2</sub> (kg/h)	15,93	48,03	54,91	61,80	72,15
Rendimento (%)	90,99	90,23	89,99	89,79	89,56

A Tabela 3.6 mostra os resultados da simulação do processo de fermentação em batelada usando o reator RBatch no Aspen Plus® utilizando o modelo cinético das equações 3.1 a 3.4. Na simulação, na medida em que uma maior quantidade de substrato é alimentada tem-se um incremento substancial nas concentrações de etanol na saída, este incremento pode levar a inibição pelo produto, tendo como resultado a conseqüente diminuição no rendimento.

### 3.2. Simulação do processo Contínuo no Aspen Plus®

Foi simulado o processo de fermentação contínuo utilizando o software Aspen Plus®, empregando as equações do modelo cinético e os parâmetros cinéticos da TABELA 3.1 que representam o processo contínuo.

Para a análise da simulação do processo de fermentação em contínuo, consideram-se condições iniciais de temperatura de 31°C, vazão de alimentação de 600 kg/h, concentração de biomassa de 10 kg/m<sup>3</sup>, concentração de substrato de 20 % w/w. Foi realizada uma análise de sensibilidade variando a vazão de substrato na corrente de alimentação para sua influencia nos parâmetros do processo como fração mássica de etanol, vazão de etanol, vazão de CO<sub>2</sub> e rendimento. A Figura 3.9 apresenta o fluxograma do processo contínuo no Aspen Plus®

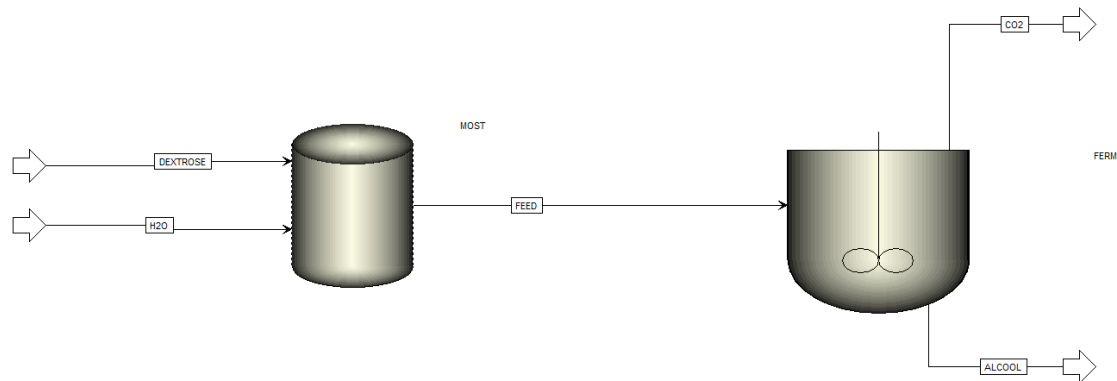


Figura 3.9. Fluxograma do processo de fermentação em contínua no Aspen Plus®

Tabela 3.7 Resultados obtidos do processo de fermentação em Contínuo

Parâmetros Calculados	Diferentes Vazões de Glucose na Alimentação (kg/h)					
	105	127,50	142,50	157,50	172,50	195,00
<b>Fração Mássica de Etanol</b>	0,08	0,11	0,11	0,12	0,13	0,15
<b>Vazão Etanol (kg/h)</b>	48,03	56,44	62,22	67,64	72,95	80,73
<b>Vazão CO2 (kg/h)</b>	28,51	38,77	43,22	48,91	54,51	62,78
<b>Rendimento (%)</b>	89,52	86,62	85,45	84,05	82,76	81,02

Neste caso, o processo foi simulado considerando duas correntes de alimentação uma de substrato (Dextrose) e a outra de água, as quais são primeiramente alimentadas a um tanque de mistura e depois são enviadas ao reator contínuo. A Tabela 3.7 mostra o comportamento das simulações para o processo de fermentação contínua, quando é aumentada a quantidade de substrato na vazão de alimentação tem-se uma redução nos rendimentos, sendo maiores em baixas vazões. Isto pode ser pelo efeito inibitório que tem altas concentrações de substrato e o aumento do produto produzido, estes dois fatores levam efeitos inibitórios, obtendo assim diminuição no rendimento na medida que a alimentação de substrato é maior.

A temperatura também é um parâmetro importante a se considerar nos processos fermentativos, portanto, foram feitas análises da influência da temperatura, podem-se ter perfis onde se indica uma diminuição da produção de etanol na medida em que há aumento da temperatura. Assim realizando análises de sensibilidade variando a temperatura numa faixa de 25°C a 41°C foram feitos onde se pode observar um declive da vazão de etanol quando a temperatura é aumentada. Este comportamento é devido á influencia da temperatura nos efeitos inibitórios A Figura 3.10 mostra o perfil da temperatura contra a vazão de produto.

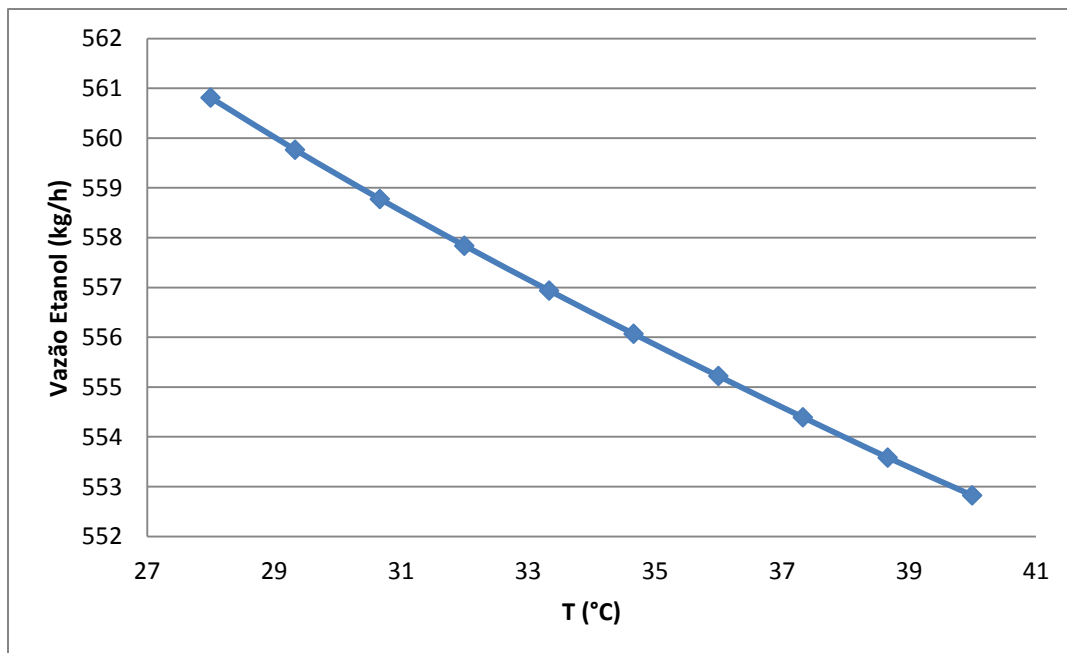


Figura 3.10 Variação da vazão de produto pela influencia da temperatura para o processo em contínuo.

Encontrou-se que a temperatura de 28°C se obtém a maior vazão de etanol na saída. Dado que as condições ótimas para o metabolismo celular se encontram em baixas temperaturas devido a que existe uma maior tolerância das células ao etanol formado durante o processo (Atala 2000), na figura 3.9 se pode observar

uma diminuição da vazão de etanol na medida em que a temperatura é aumentada, na faixa de 28°C até uma temperatura máxima estudada de 40°C.

Baseado neste resultado uma temperatura de 28°C foi considerada para realizar as simulações do Capítulo 4, já que foi mostrado anteriormente as condições de temperatura adequadas para fermentação se encontram entre 28 e 32°C. (Dias 2008)

## CAPÍTULO 4

### **4. SIMULAÇÃO DOS PROCESSOS DE FERMENTAÇÃO ALCOÓLICA EM BATELADA, CONTÍNUO EM SERIE, CONTÍNUO EM PARALELO E BATCON.**

Este capítulo tem como objetivo a simulação dos processos de fermentação considerando diferentes arranjos operacionais como são: batelada, contínuo em serie, contínuo em paralelo e o sistema batelada e contínuo (Batcon). Estes arranjos fazem parte da unidade de fermentação piloto móvel para produção de etanol localizado no Centro de Tecnologia Canavieira (CTC)(Piracicaba-SP). Estes processos foram estudados usando duas formas de desenvolver a simulação, uma análise preliminar com reatores de conversão, onde o processo fermentativo é representado por equações estequiométricas e uma análise utilizando reatores Rbatch e Cstrs onde é introduzida a cinética.

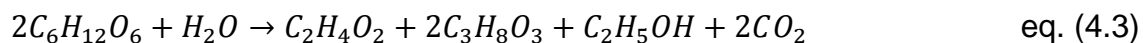
A simulação foi feita usando o software comercial Aspen Plus®. Aspen Plus é provavelmente, o simulador mais utilizado na indústria devido à robustez de seus modelos o que se vê representado pelo aumento no número de citações na literatura, além dos relatórios técnicos da indústria que muitas vezes são de caráter patrimonial e não estão disponíveis abertamente.

#### **4.1. Simulação dos arranjos batelada, contínuo em série, contínuo em paralelo e BatCon usando reatores de conversão no Aspen Plus®**

As simulações dos arranjos foram realizadas utilizando reatores de conversão, sendo que nos reatores a sacarose é invertida à glucose, convertendo-

se em etanol e dióxido de carbono. Além dos produtos mencionados, são produzidos ácidos orgânicos e glicerol. Para o desenvolvimento da simulação do processo foram definidos componentes químicos, selecionando o modelo termodinâmico, escolhendo as unidades de operação adequadas e especificando condições de entrada (taxa de fluxo, temperatura, pressão, etc.).

Um modelo para reator estequiométrico foi usado para simular os reatores de fermentação. Foi considerado que três reações ocorrem em série: na primeira reação, sacarose é toda convertida em glucose e frutose (conversão de 100%); A conversão de subprodutos considerada no reator foi calculada com base em dados médios de usinas do estado de São Paulo baseado no consumo de glicose, sendo conversão para formação de etanol de 90,5%, conversão para formação de glicerol e ácido acético de 3 % Dias 2008, as reações são representadas nas equações 4.1 á 4.3.



Assim, na fermentação convencional, o caldo de cana é usado como matéria prima com concentração de açúcares redutores perto de 15 % w/w e a concentração de etanol no vinho é relativamente baixa (perto de 8% w/w). Neste caso, as fermentações foram feitas tendo em conta concentrações de 20% w/w de sacarose na alimentação.

Foi realizada análise de sensibilidade variando vazão de alimentação, modificando porcentagem de sacarose para posterior comparação com simulações de reatores com inclusão do modelo cinético.

Na fermentação em batelada a temperatura de fermentação foi mantida em 28°C e a alimentação foi distribuída em fluxos iguais em cada reator. Na Tabela 4.1 são mostrados os resultados das simulações. Foi utilizada uma vazão de substrato de 105 kg/h, sendo a vazão que apresentou um melhor rendimento nas simulações feitas no item 3.5. No arranjo operacional do sistema em batelada com fermentadores ligados em paralelo, a alimentação é distribuída para cada uma das dornas de fermentação, sendo a temperatura mantida constante. O fluxograma é apresentado no Apêndice A 1.

Tabela 4.1 Resultados obtidos do processo de fermentação em Batelada

Parâmetros Calculados	Vasão de Glucose na Alimentação 105 (kg/h)				
	Reator 1	Reator 2	Reator 3	Reator 4	Fluxo Total ETOH
<b>Fração Mássica de Etanol</b>	0,09	0,09	0,09	0,09	0,09
<b>Vasão Etanol (kg/h)</b>	12,66	12,66	12,66	12,66	50,65
<b>Rendimento (%)</b>	89,67	89,67	89,67	89,67	89,68

No arranjo operacional contínuo em paralelo, a alimentação é dividida para cada uma das dornas de fermentação. A temperatura foi mantida constante (28°C). O fluxograma é apresentado no Apêndice A 2.

Tabela 4.2 Resultados obtidos do processo de fermentação Contínua em paralelo

Parâmetros Calculados	Vasão de Glucose na Alimentação 105 (kg/h)			
	Reator 1	Reator 2	Reator 3	Fluxo Total ETOH
<b>Fração Mássica de Etanol</b>	0,09	0,09	0,09	0,09
<b>Vasão Etanol (kg/h)</b>	16,88	16,88	16,88	50,65
<b>Rendimento (%)</b>	89,67	89,67	89,67	89,68

No arranjo contínuo em série, a alimentação inicial ocorre na primeira dorna de fermentação. O fluxograma é apresentado no Apêndice A 3.

Tabela 4.3 Resultados obtidos do processo de fermentação em Contínuo em série

Parâmetros Calculados	Vasão de Glucose na Alimentação 105 (kg/h)				
	Reator 1	Reator 2	Reator 3	Reator 4	Fluxo Total ETOH
<b>Fração Mássica de Etanol</b>	0,09	0,10	0,10	0,10	0,10
<b>Vasão Etanol (kg/h)</b>	50,65	4,63	0,43	0,04	55,75
<b>Rendimento (%)</b>	89,67	89,05	89,04	89,03	89,61

O arranjo operacional Batelada e Contínuo é estabelecido pela mistura dos processos batelada e contínuo, arranjando as três primeiras dornas de fermentação de modo que elas trabalham em batelada e uma última dorna trabalha em sistema contínuo. Nesta configuração a alimentação inicial é distribuída nas três primeiras dornas. O fluxo de saída da fermentação em paralelo é alimentado na última dorna que trabalha em série. O fluxograma é apresentado no Apêndice A 4.



Tabela 4.4 Resultados obtidos do processo de fermentação BatCon

Parâmetros Calculados	Vasão de Glucose na Alimentação 105 (kg/h)				
	Reator 1	Reator 2	Reator 3	Reator 4	Fluxo Total ETOH
<b>Fração Mássica de Etanol</b>	0,09	0,09	0,09	0,10	0,10
<b>Vasão Etanol (kg/h)</b>	16,88	16,88	16,88	55,31	55,31
<b>Rendimento (%)</b>	89,67	89,67	89,67	89,70	89,67

Utilizando fermentadores de conversão pode-se inserir as equações estequiométricas do processo de fermentação e dar o valor de conversão para cada uma delas, assim os valores observados podem ser uma aproximação do processo real já que utiliza dados de conversão aproximados de uma usina de produção de açúcar.

Valores de rendimento de 89.68% foram atingidos para o processo Batelada e contínuo em paralelo, valores de rendimento de 89.67 e 89.61% foram atingidos para fermentação em BatCon e contínuo em série. Nestas simulações são atingidos valores de rendimentos próximos entre cada um dos arranjos, na configuração contínua em série é observada uma redução no rendimento no segundo terceiro e quarto reator devido ao consumo do substrato. As simulações apresentadas não oferecem uma alternativa para avaliar a melhor configuração.

#### 4.2. Simulação dos arranjos batelada, contínuo em série, contínuo em paralelo e BatCon usando modelo cinético como sub-rotina Fortran no Aspen Plus®

Simulações foram realizadas estudando os diferentes arranjos operacionais anteriormente mencionados incluindo o modelo cinético e parâmetros cinéticos através da sub-rotina Fortran em cada uma das unidades de operação; para efeito de comparação e análise de seu impacto no rendimento do processo. Foi escolhida uma vazão de 105 kg/h de substrato na alimentação, e foram observadas as mudanças na fração mássica de etanol, vazão na saída de cada reator e vazão final são apresentadas. As simulações foram feitas com condições de temperatura e pressão de 28°C e 1 atm respectivamente. Desta forma, é possível verificar qual arranjo poder apresentar o melhor rendimento.

Tabela 4.5 Resultados obtidos do processo de fermentação em batelada

Parâmetros Calculados	Vasão de Glucose na Alimentação 105 (kg/h)				
	Reator 1	Reator 2	Reator 3	Reator 4	Fluxo Total ETOH
Fração Mássica de Etanol	0,09	0,09	0,09	0,09	0,09
Vasão Etanol (kg/h)	12,09	12,09	12,09	12,09	48,35
Rendimento (%)	90,11	90,11	90,11	90,11	90,11

Na simulação do processo batelada se determinou uma corrente de entrada para cada um dos reatores onde as vazões de alimentação são iguais para cada um deles, o fluxo de CO<sub>2</sub> é retirado com ajuda de uma ventilação contínua, o critério de parada das reações foi estipulado em 12 horas. Os resultados do processo Batelada são apresentados na Tabela 4.5, atingindo uma fração mássica de 0,09 e rendimento de 90.11% o fluxograma é apresentado no Apêndice A 5.

Tabela 4.6. Resultados obtidos do processo de fermentação Contínuo em Paralelo

Parâmetros Calculados	Vasão de Glucose na Alimentação 105 (kg/h)			
	Reator 1	Reator 2	Reator 3	Fluxo Total ETOH
<b>Fração Mássica de Etanol</b>	0,09	0,09	0,09	0,09
<b>Vasão Etanol (kg/h)</b>	16,74	16,74	16,74	50,23
<b>Rendimento (%)</b>	93,62	93,62	93,62	93,62

Nos processos contínuos (Contínuo em serie e contínuo em paralelo) foi especificada temperatura (28°C) e pressão (1 atm). O volume dos reatores é de 250 litros, volume aproximado das dornas utilizadas na planta piloto. O fluxograma é apresentado no Apêndice A 6 para o processo contínuo em serie e A 7 para o processo em paralelo.

Tabela 4.7 Resultados obtidos do processo de fermentação Contínuo em Série

Parâmetros Calculados	Vasão de Glucose na Alimentação 105 (kg/h)				
	Reator 1	Reator 2	Reator 3	Reator 4	Fluxo Total ETOH
<b>Fração Mássica de Etanol</b>	0,08	0,09	0,09	0,09	0,09
<b>Vasão Etanol (kg/h)</b>	50,23	52,89	53,06	53,07	53,09
<b>Rendimento (%)</b>	93,62	92,12	89,64	89,75	93,57

Valores de rendimento de 93.57% foram atingidos para o processo contínuo em série, e 93.63% para o processo em paralelo, sendo eles maiores que o

rendimento do processo em batelada Tabela 4.6. As frações mássicas de etanol dos processos permanecem constantes em cada um dos arranjos.

Tabela 4 Resultados obtidos do processo de fermentação BatCon

Parâmetros Calculados	Vasão de Glucose na Alimentação 105 (kg/h)				
	Reator 1	Reator 2	Reator 3	Reator 4	Fluxo Total ETOH
<b>Fração Mássica de Etanol</b>	0,09	0,09	0,09	0,09	0,09
<b>Vasão Etanol (kg/h)</b>	16,11	16,13	16,13	53,12	53,12
<b>Rendimento (%)</b>	90,17	90,17	90,17	98,26	90,83

Na Tabela 4.8 são apresentados os resultados para a simulação do arranjo em BatCon, onde são misturados os processos batelada e contínuo, um rendimento de 90.83% é obtido, mostrando um incremento com relação ao rendimento do processo em batelada; no processo três dornas trabalharam em batelada e uma dorna em contínuo. O fluxograma é apresentado no Apêndice A 8.

### 4.3. Conclusão

As comparações dos processos fermentativos em batelada, contínuo em serie, contínuo em paralelo e batelada e contínuo (BatCon), utilizando a simulação com reatores de conversão, mostrou que os valores de rendimento não variaram muito, e apresentou rendimento perto do 89%. Isto se deve às condições de operação fornecidas para as conversões da glucose até etanol e subprodutos, onde é especificado que 90.5% da glucose presente no fermentador é convertida a etanol, procurando simular condições de operação das usinas de produção de álcool. Nas simulações destes processos fermentativos, usando cinética como sub-rotina Fortran, pode-se verificar diferenças nos rendimentos, já que o uso da cinética representa o processo de uma forma mais realista, sendo os melhores rendimentos obtidos nos processos contínuos. Tal processo alcançou rendimento

de 93%. Isso se deve ao fato de que nos processo contínuos os efeitos inibitórios pelo substrato são menores.

## CAPITULO 5

### 5. CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

#### 5.1. Conclusões

A etapa de fermentação para produção de bioetanol foi abordada neste trabalho através das simulações dos processos em batelada, contínuo em serie e em paralelo e o processo BatCon (Batelada e contínuo) utilizando ferramentas computacionais; a linguagem de programação Fortran e o software Aspen Plus® sendo este ultimo um software muito utilizado na simulação de processos químicos mas pouco estudado para a aplicação em processos biotecnológicos, sendo a mistura deles uma ferramenta útil para aproximar os processos biológicos até um nível mais realista e ter grandes avanços em seu estudo.

A maioria dos exemplos de usos do software Aspen Plus ligado a uma sub-rotina Fortran disponíveis na literatura estão relacionados a processos de separação e determinação de propriedades, e outros que envolvem sub-rotinas para reações estão direcionadas a processos químicos inorgânicos.

A comparação do modelo cinético utilizado com dados do processo de fermentação obtidos experimentalmente mostra um ajuste aceitável para a representação de processos biológicos.

Simulações realizadas do processo batelada e contínuo usando unidades de operação do Aspen Plus, como são o Rbatch e o Rcstr, mostraram que o modelo utilizado respondeu bem as variações de parâmetros, provando ser

representativo para determinar as condições de operação de uma planta piloto ou industrial.

Os processos de fermentação estudados, arranjos operacionais da planta da fermentação móvel, apresentou variações nos seus rendimentos, o processo em contínuo apresentaram os melhores rendimentos em comparação como os processos em batelada. O maior rendimento foi apresentado pelo processo contínuo em serie (93,57%), sendo o menor rendimento para o processo Batelada (90,11%).

## 5.2. Sugestões para Trabalhos Futuros

Durante a execução deste estudo verificou-se a possibilidade de desenvolver trabalhos futuros nas seguintes direções:

- Comparar diferentes modelos e parâmetros cinéticos com o modelo utilizado neste trabalho.
- As simulações neste trabalho foram realizadas em estado estacionário. Assim realizar simulações em estado não estacionário no Aspen Plus, permitiria uma melhor visão do processo e a possibilidade de apresentar sistemas de controle.
- Fazer um levantamento de dados cinéticos a nível piloto, e assim ter uma representação mais precisa.
- Comparação os resultados das simulações com o processo real da planta piloto.



## BIBLIOGRAFIA

AIBA, S.; SHODA, M.; NAGATANI, M. Kinetics of Product Inhibition in Alcohol Fermentation. *Biotechnology and Bioengineering*, New York, v.10, p.845-864, 1968.

ALMEIDA, J.R. Processo de recuperação de levedura ou processo Melle-Boinot. SEMANA DA FERMENTAÇÃO ALCOÓLICA. Anais, Piracicaba, p. 254-262, 1960.

ANDRADE, I.D. Monitorização de um Processo de Fermentação Alcoólica em Contínuo. Coimbra. Projeto Científoc. Faculdade de Ciências e Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Universidade de Coimbra, 104 p., 2000.

ANDRIETTA, S.R. Modelagem, simulação e controle de fermentação alcoólica contínua em escala industrial. Campinas. Tese (Doutor em Engenharia de Alimentos). Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas. 178 p., 1994.

ANDRIETTA, Sívio Roberto. Otimização de Processos de Fermentação Alcoólica em Múltiplos Estágios. *Stab: Açúcar, Álcool e Subprodutos*, Piracicaba, v.17, 1991.

ATALA, D. I, COSTA, A. C, *Kinetics of Ethanol Fermentation with High Biomass Concentration Considering the Effect of Temperature*. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, Vol.91-93,2001.

ATALA, D.I.P. Fermentação alcoólica com alta densidade celular: modelagem cinética, convalidação de parâmetros e otimização do processo. Dissertação de

mestrado apresentada à Faculdade de Engenharia de Alimentos da Universidade Estadual de Campinas. Campinas. 2000. 135p.

Aspen Technologies. Manual “*Aspen Plus 11.1 Unit Operation Models*”. 2001

BAILEY, J.E. & OLLIS, D.F. Biochemical Engineering Fundamentals. Second Edition. **Mc Graw-Hill**. New York, 1986. 984 p.

BASSO. I. LIMA, U. A.; BASSO, L.C. e AMORIM. Biotecnologia Industrial – Vol. 3: Processos Fermentativos e Enzimáticos. **Editora Edgard Blücher LTDA**. São Paulo, 2001. p.82..

*BRASIL. Produção brasileira de Álcool. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Brasília, 2008. Disponível online em [www.agricultura.gov.br/](http://www.agricultura.gov.br/). Acesso em julho de 2010.*

C.A. Cardona, O.J. Sanchez., Fuel ethanol production: Process design trends and integration opportunities., *Bioresource Technology* 98 (2007) 2415–2457

CARVALHO, J.C.M. e SATO, S. Fermentação descontínua. In LIMA, U. A.; AQUARONE, E.; BORZANI, W.; SCHMIDELL, W. Biotecnologia Industrial – Volume 2:Engenharia Bioquímica. **Editora Edgard Blücher LTDA**. São Paulo, 2001. p.193-199.

CLARK, D.S & BLANCH, H.W. Biochemical Engineering. **Marcel Dekker, Inc**. New York, 1996. p. 2005-2008 and 618-620.

CONVERTI, A., ARNI, S., SATO, S., CARVALHO, J.C.M., AQUARONE, E., 2003. Simplified modeling of fed-batch alcoholic fermentation of sugarcane blackstrap molasses. *Biotechnology and Bioengineering* 84 (1), 88–95.

Costa, A.C., Atala, D.I.P., Maugeri, F., Maciel, R., 2001. Factorial design and simulation for the optimization and determination of control structures for an extractive alcoholic fermentation. *Process Biochemistry* 37, 125–137.

D'AMORE, T.; PANCHAL, C.J.; STEWART. Intracellular ethanol accumulation in *Saccharomyces cerevisiae* during fermentation. **Applied Environmental Microbiology**, v.54, n.1, p.110-114, 1998.

DIAS, M. O. *Simulação do processo de produção de etanol a partir do açúcar e do bagaço, visando a integração do processo e a maximização da produção de energia e excedentes do bagaço*. Tese (Mestrado) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas 2008

FACCIOTTI, M.C.R. In: SCHMIDELL, W.; LIMA, U.A.; AQUARONE, E.; BORZANI, W. *Biotecnologia Industrial – Vol. 2*. **Editora Edgard Blucher**, São Paulo, 2001.

FOGLIA, D.,. Integration studies on a two-stage fermentation process for the production of biohydrogen. *Journal of Cleaner Production* 18 (2010) S72eS80

Fournier, R.L., 1988. Mathematical model of microporous hollow-fiber membrane extractive fermentor. *Biotechnology and Bioengineering* 31, 235–239.

GALEOTE, G. A.; BLONDIN, B.; DEQUIN, S.; SABLAYROLLES, J.M. Stress effect of ethanol on fermentation kinetics by stationary-phase cells of *Saccharomyces cerevisiae*. **Biotechnology Letters**, v. 23, p.677-681, 2001.

Gilson, C.D., Thomas, A., 1995. Ethanol production by alginate immobilised yeast in a fluidised bed bioreactor. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 62, 38–45.

GHOSE, T.K. and TYAGI, R.D. Rapid ethanol fermentation of cellulose hydrolysate.II. Product and substrate inhibition and optimization of fermentor design. *Biotechnology and Bioengineering*. 1979. v.21, p.1401-1420.

GUERREIRO, M.A. Desenvolvimento de um sistema especialista para o projeto de unidades industriais de produção de álcool. Tese de Mestrado, UNICAMP, 1995.

Hamelinck, C.N., Van Hooijdonk, G., Faaij, A.P.C., 2005. Ethanol from lignocellulosic biomass: techno-economic performance in short-, middle-and long-term. *Biomass and Bioenergy* 28, 384–410.

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

HUANG, S.Y. e CHEN, J.C. Analysis of kinetics of ethanol fermentation with *Zymomonas mobilis* considering temperature effect. **Enzyme Microb. Technol.** 1988. v.10, p 431 – 439.

JARZEBSKI, A. B.; MALINOWSKI, J. J.; GOMA, G. Modeling of ethanol fermentation at high yeast concentration. **Biotechnology and Bioengineering**, v.34,p,1225-1230,1989.

JUNQUEIRA, T.L. *Simulação de colunas de destilação convencional, extrativa e azeotrópica no processo de produção de bioetanol através da modelagem de não equilíbrio e da modelagem de estágios de equilíbrio com eficiência*. Tese (Mestrado) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas 2010.

Lin, Y., Tanaka, S., 2006. Ethanol fermentation from biomass resources: current state prospects. *Applied Microbiology and Biotechnology* 69, 627-642.

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

MORIM, H.V.; BASSO, L.C.; ALVES, D. M. G. *Processo de produção de álcool controle e monitoramento*. FERMENTEC/FEALQ/ESALQ-USP. Piracicaba, 1996.

MAIA, A.BR.A *Fundamentos de Fermentação Alcoólica. Apostila do Curso de Engenharia Química. Belo Horizonte: UFMG, 1989.*

Naser, S.F., Fournier, R.L., 1988. A numerical evaluation of a hollow fiber extractive fermentor process for the production of ethanol. *Biotechnology and Bioengineering* 32, 628–638.

Pascal, F., Dagot, C., Pingaud, H., Corriou, J.P., Pons, M.N., Engasser, J.M., 1995. Modeling of an industrial alcohol fermentation and simulation of the plant by a process simulator. *Biotechnology and Bioengineering* 46, 202–217.

Polakovic, M., Mandenius, C.-F., 1995. Retrofit of continuous ethanol fermentation of low concentration sugar solutions by addition of a second, concentrated sugar feed. *Process Biochemistry* 30 (4), 317–325.

PHISALAPHONG, M *et al.* Mathematical modeling to investigate temperature effect on kinetic parameters of ethanol fermentation. **Biochemical Engineering Journal**, 2005. v 28. p. 36-43.

SALGUEIRO, S.P.; SÁ-CORREIA, I.; NOVAIS, JM. Ethanol-induced leakage in *Saccharomyces cerevisiae*: kinetics and relationship to yeast ethanol tolerance and alcohol fermentation productivity. **Applied an Environmental Microbiology**, v.54, n.4, p.903-909, 1988.

SALMON, J.M.; VINCENT, O.; MAURICIO, J.C; BELY, M.; BARRE, P. Sugar transpot inhibition and apparent loss of activity in *Saccharomyces cerevisiae* as a major limiting factor of enological fermentation. **American Journal of Enology and Viticulture**, v.44, p.56-64, 1993.

SHREVE, R. N., BRINK, J. A. *Industrias de Processos Químicos*. Rio de Janeiro: Editora Guanabara, 4ª. Edição, 1997, 717 p.

STEKELBERG, C. Caracterização de leveduras de processos de fermentação alcoólica utilizando atributos de composição celular e características cinéticas. Tese de doutorado Faculdade de Engenharia Química da Universidade Estadual de Campinas. Campinas. 2001. 215 p.

Tasic, M. B., & Veljkovic, V.B. Simulation of fuel ethanol production from potato tubers. *Computer and Chemical Engineering* (2010), doi:10.1016/j.compchemeg.2010.11.003

TODA, K.; ASAKURA, T.; OTHAKE, H. Inhibitory effect of ethanol on ethanol fermentation. **Journal General Applied Microbiology**, v.33, p.421-428, 1987.

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.

TOSETTO, G.S. Influência da matéria-prima no comportamento cinético de levedura na produção de etanol. Dissertação de mestrado apresentada à Faculdade de Engenharia Química da Universidade Estadual de Campinas. Campinas. 2002. 81p.

TORIJA, M.J.; ROZÈS, N.; POBLET, M.; GUILLAMÓN, J.M. MAS, A. Effects of Fermentation Temperature on the Strain Population of *Saccharomyces cerevisiae*. *International Journal of Food Microbiology*, v.80, p.47,53, 2003.

RODRIGUES, M. I., ANDRIETTA, S.R.; MAUGERI, F.F. Simulação da produtividade e rendimento em fermentação alcoólica contínua, para reatores em fermentação contínua, para reatores operando em condições ideais e não ideais de mistura. Stab. Açúcar Álcool e Subprodutos, 1992. v. 10, n. 5, p 35-47.

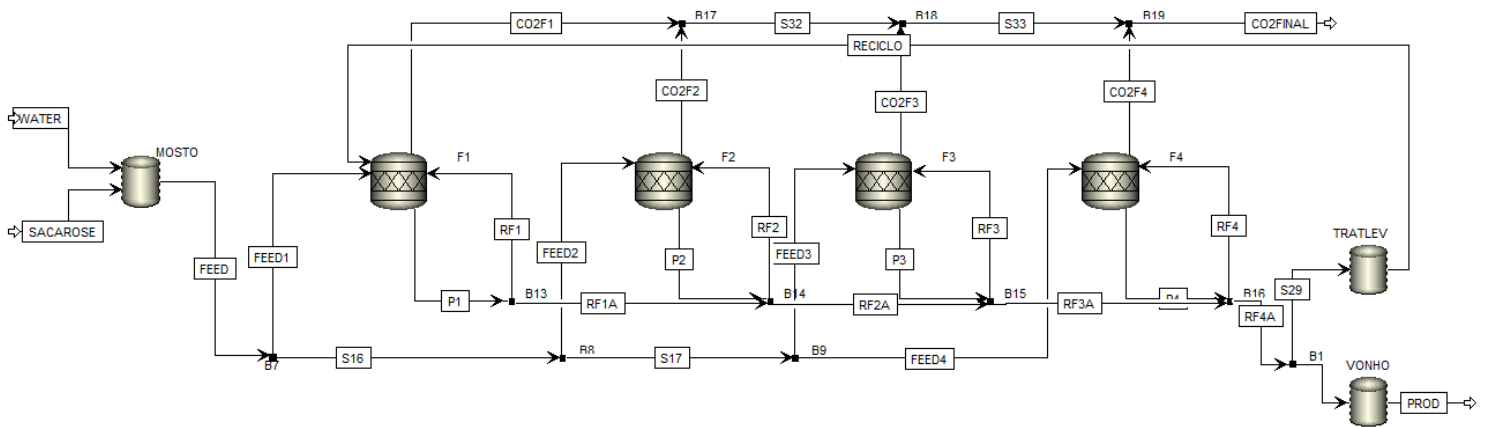
VLYSIDIS A., A techno-economic analysis of biodiesel biorefineries: Assessment of integrated designs for the co-production of fuels and chemicals, Energy (2011), doi:10.1016/j.energy.2011.04.046



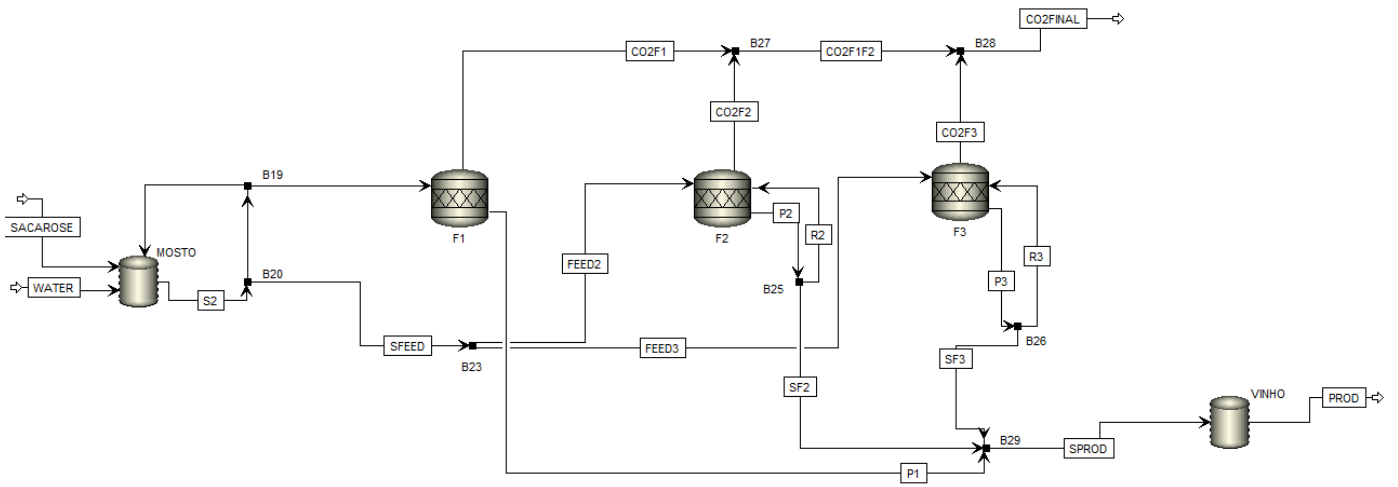
## APENDICE 1

Fluxogramas Fermentação Batelada, continua em serie, continua em paralelo e BatCon utilizando unidades de operação RSTOIC de conversão.

### A 1. Fluxograma processo Batelada

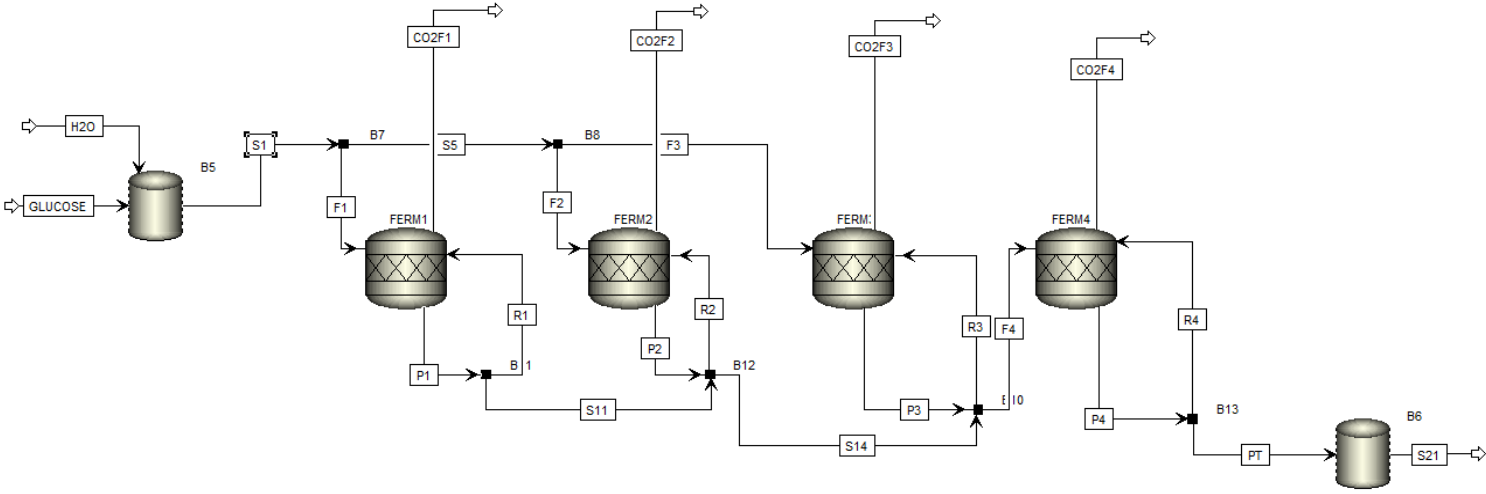


## A 2. Fluxograma processo Continua em paralelo





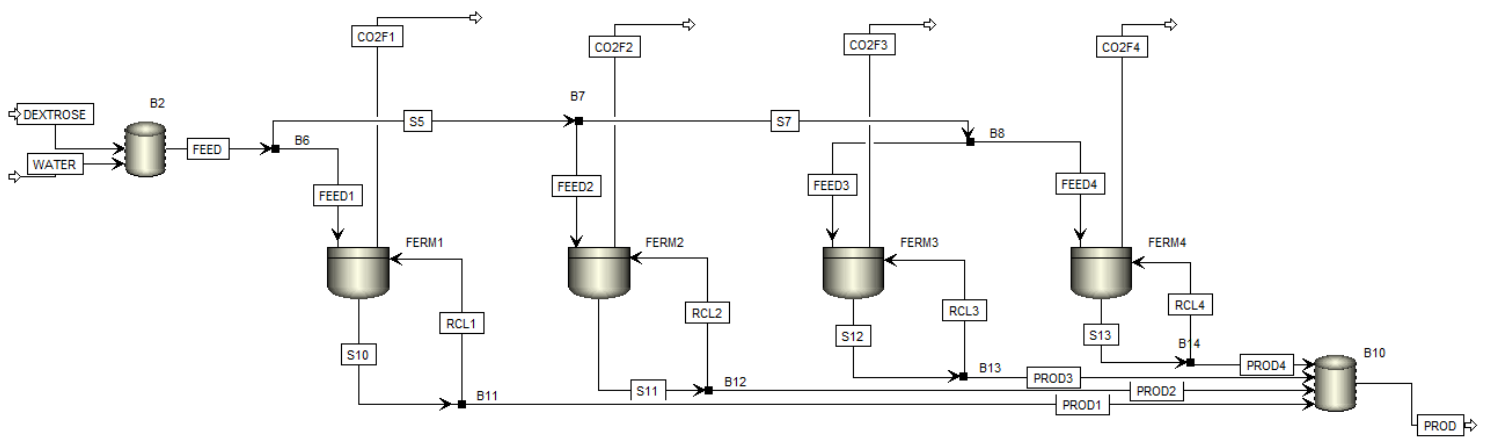
# A 4. Fluxograma processo BatCon



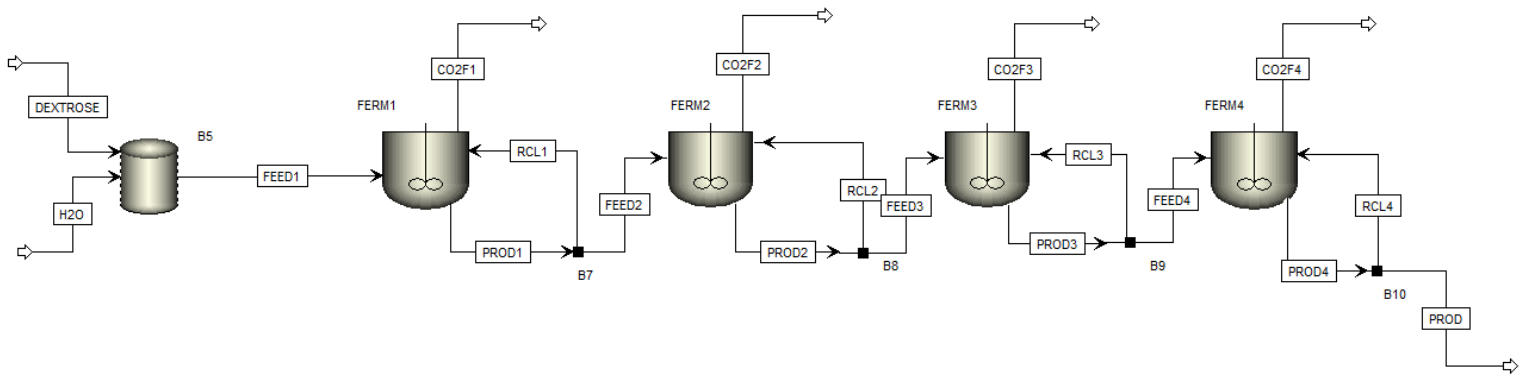
## APENDICE 2

Fluxograma Fermentação batelada, contínua em Serie, contínua em paralelo utilizando unidades de operação RBATCH e RCSTR.

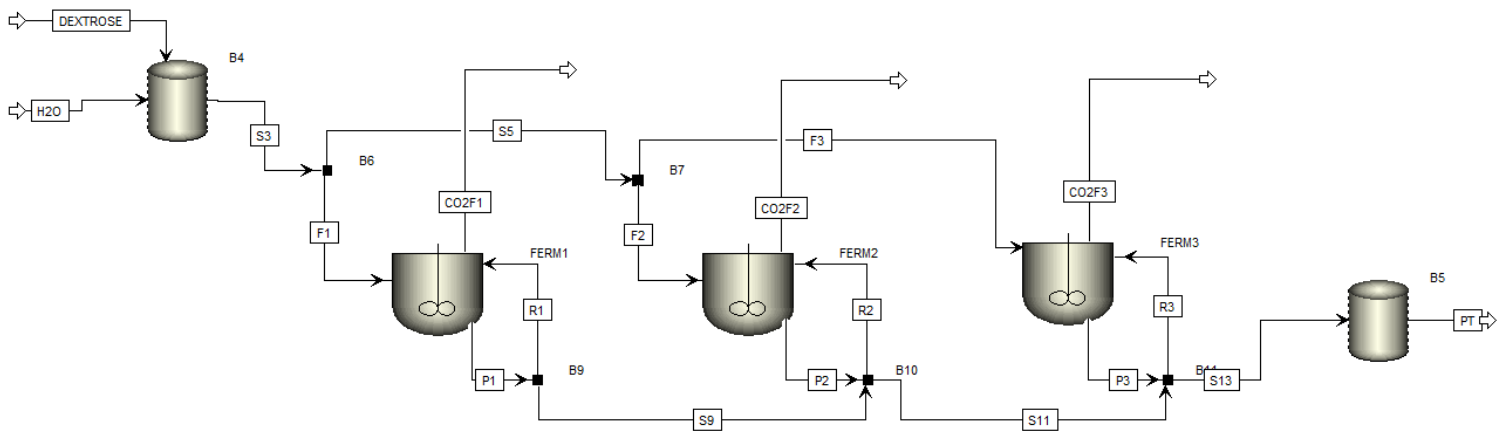
### A 5. Fluxograma processo Batelada



## A 6. Fluxograma processo continua em serie



## A 7. Fluxograma processo Contínua em paralelo



## A 8. Fluxograma processo BatCon

