

**Universidade Estadual de Campinas
Faculdade de Engenharia de Alimentos
Departamento de Engenharia de Alimentos**

**MODELAGEM, SIMULAÇÃO E CONTROLE DE UM
EVAPORADOR *FLASH* ACOPLADO A UMA UNIDADE DE
FERMENTAÇÃO ALCOÓLICA CONTÍNUA**

Milton Massahiro Atarassi

Engenheiro de Alimentos-FEA/Unicamp, 2001

Dissertação apresentada à Faculdade de Engenharia de Alimentos da Universidade Estadual de Campinas, como requisito parcial para a obtenção do título de mestre em Engenharia de Alimentos.

Orientador: **Prof. Dr. Francisco Maugeri Filho**

Campinas
2005

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA F.E.A. – UNICAMP

At17m Atarassi, Milton Massahiro
Modelagem, simulação e controle de um evaporador flash
acoplado a uma unidade de fermentação alcoólica contínua /
Milton Massahiro Atarassi. – Campinas, SP : [s.n.], 2005.

Orientador: Francisco Maugeri Filho
Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de
Campinas. Faculdade de Engenharia de Alimentos.

1. Fermentação alcoólica. 2. Modelagem. 3. Controle
preditivo. 4. Fermentação extrativa. I. Maugeri Filho,
Francisco. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade
de Engenharia de Alimentos. III. Título.

(ckn/fea)

Palavras-chave em inglês (Keywords): Alcoholic fermentation, modeling, predictive control,
extractive fermentation

Área de concentração: Bioprocessos

Titulação: Mestre em engenharia de alimentos

Banca examinadora: Francisco Maugeri Filho

Rubens Maciel Filho

Aline Carvalho da Costa

Silvio Roberto Andrietta

Data de defesa: 23/02/2005

MILTON MASSAHIRO ATARASSI

MODELAGEM, SIMULAÇÃO E CONTROLE DE UM EVAPORADOR *FLASH*
ACOPLADO A UMA UNIDADE DE FERMENTAÇÃO ALCOÓLICA CONTÍNUA

Dissertação apresentada à Faculdade de Engenharia de Alimentos da Universidade Estadual de Campinas, como requisito parcial para a obtenção do título de mestre em Engenharia de Alimentos.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Francisco Maugeri Filho
Faculdade de Engenharia de Alimentos
Universidade Estadual de Campinas-Unicamp

Prof. Dr. Rubens Maciel Filho
Faculdade de Engenharia de Engenharia Química
Universidade Estadual de Campinas-Unicamp

Prof^a. Dr^a. Aline Carvalho da Costa
Faculdade de Engenharia de Engenharia Química
Universidade Estadual de Campinas-Unicamp

Pesquisador Prof. Dr. Silvio Roberto Andrietta
Centro de Pluridisciplinar de Pesquisas Químicas Biológicas e Agrícolas- CPQBA
Universidade Estadual de Campinas-Unicamp

Dedico este trabalho

A meus pais, Massami e Emiko Atarassi, pelo amor incondicional.

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador, Prof. Francisco Maugeri Filho, por me aceitar e me suportar como seu orientado.

Aos meus irmãos, pela amizade e pelas críticas sinceras.

À Carol, pela maravilhosa companheira que foi neste tempo todo.

Aos professores Rubens Maciel Filho e Aline C. Costa pela ajuda na elaboração deste trabalho.

A todos os amigos do laboratório, em especial ao Daniel, Olga, Luciano, Bernardo, Fifa, Yemiko, Helen, Saartje, Fernanda, Prof Bel, por tudo.

À FAPESP, Fundação de Apoio a Pesquisa do Estado de São Paulo, pela concessão da bolsa que possibilitou este trabalho.

A todos os funcionários da FEA, pelo apoio.

A minha tia Akemi, por sempre me ajudar quando precisei.

Aos meus amigos, que me conhecem e me aguentam como sou.

E a todos, pela enorme paciência comigo.

“Quem conhece os outros é sábio
Quem conhece a si mesmo é iluminado”
(Lao Tse)

RESUMO

A necessidade de pesquisa e desenvolvimento de combustíveis alternativos vem crescendo em todo o mundo, devido à previsão de escassez das fontes de energia de origem fóssil. O álcool etílico apresenta características positivas para ser utilizado como combustível em larga escala, como custo relativamente baixo, ser menos poluente, e poder ser produzido a partir de uma matriz renovável pela fermentação de produtos de origem vegetal. Neste trabalho, simulou-se um processo de produção de etanol, em que um evaporador *flash* é acoplado a uma unidade de fermentação para retirada contínua de parte do etanol, com o intuito de reduzir a concentração deste no interior do fermentador, e assim diminuir a inibição sofrida pela levedura. Com isso, pretende-se aumentar a produtividade e o rendimento do processo. Este modelo de fermentação foi inicialmente desenvolvido por SILVA (1997), e aplica balanços de massa e energia, e equações de cinética de crescimento baseados em dados experimentais e práticos. Foi aplicada a solução de *flash* sugerido por RACHFORD & RICE (1952), e para modelar o meio complexo utilizou-se o modelo de equilíbrio preditivo desenvolvido por PERES & MACEDO (1997), para simular dois tipos de *flash*: o isotérmico, trabalhando a temperatura constante de 30°C, e o adiabático ou isolado termicamente. Ainda foi sugerida uma estratégia para o controle do equipamento, comparando-se o controle clássico PID com um controle preditivo DMC. O efeito da presença de açúcares foi pouco significativo no modelo, por se trabalhar em baixas concentrações. A fermentação alcoólica com a presença do evaporador *flash* foi eficiente no controle da temperatura no interior do fermentador, dispensando a presença de um trocador de calor para o resfriamento do sistema. Comparando as performances dos dois tipos de *flash*, verificou-se que o *flash* adiabático mostrou ser o melhor a ser implementado, por poder operar em maior pressão (42.6 mmHg) do que o isotérmico (35.5 mmHg), além de ser de mais fácil construção e operação. Em relação ao processo convencional em batelada, a fermentação *flash* mostrou ser mais produtiva (21 g/l.h), mas com um rendimento um pouco menor (81.5%) para o processo com *flash* isotérmico. Para o controle do evaporador *flash*, manipulou-se a taxa de reciclo do tanque *flash*, com o objetivo de controlar a temperatura no interior do fermentador. Tanto o controle PID como o DMC otimizados foram eficazes, entretanto o controle preditivo apresentou menores valores de ITAE frente às perturbações, mostrando em geral menor oscilação nas variáveis controladas, mas uma estabilização um pouco mais lenta que o PID.

Palavras-chaves: fermentação alcoólica, evaporador *flash*, fermentação extrativa

ABSTRACT

In the whole world, the demand for alternative fuel research and development is raising, due to reduction of fossil energy sources. Ethylic alcohol has very positive characteristics as a large-scale fuel, as relatively low cost of production, to be less pollutant and to be produced by a renewable matrix as alcoholic fermentation of a vegetable source. In this work, a *flash* evaporator coupled to alcoholic ethylic fermentation for ethanol continuous removing was simulated, in order to reduce the ethanol concentration inside the fermentator and to decrease the yeast inhibition, so productivity and efficiency can be increased. The fermentation model has been initially developed by SILVA (1997), and applies mass and energy balances, and kinetics growth equations based on experimental and practical data. It has been applied the RACHFORD & RICE (1952) *flash* solution, and the PERES & MACEDO (1997) equilibrium predictive model to represent a complex media as fermented molasses. Two *flash* types have been modeled: the isothermal *flash*, working at a constant temperature of 30°C, and the adiabatic or thermal isolated *flash*. A control strategy was implemented to the equipment model, comparing a classic PID control with a predictive control (DMC). The effect of the sugars had little influence to the *flash* model, because of the low concentration of sugar in the media. The alcoholic fermentation with the *flash* evaporator was very efficient to control the temperature inside de fermentator, therefore a cooling heat exchanger isn't necessary in this kind of system. Comparing the *flash* types performances, it has been noted that the adiabatic *flash* showed to be better than isothermal *flash*, because the first was able to work at a higher pressure (42.6 mmHg) then the isothermal (35.5 mmHg), and being easier to construct and operate. This *flash* fermentation was more productive (21g/l.h) than the conventional batch fermentation, although the yield was lower (81.5%) for the process with isothermal *flash*. The implemented control strategies were efficient to keep constant the temperature inside the fermentator, using the *flash* recycle rate as manipulated variable. However, DMC strategy had smaller ITAE values than PID control, showing usually lower oscillation, but a little more stabilization time in the controlled variables than PID.

Key words: alcoholic fermentation, *flash* evaporator, extractive fermentation

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1: Previsão da produção anual de petróleo.....	2
Figura 1.2: Preços e custos do equivalente de barril de petróleo	3
Figura 3.1: Representação do sistema de fermentação extrativa.....	17
Figura 3.2: Esquema <i>flash</i> de contínua separação.....	22
Figura 3.3: Algoritmo de <i>flash</i> isotérmico.....	24
Figura 3.4: Algoritmo para <i>flash</i> adiabático	25
Figura 3.6: Comparação dos modelos de equilíbrio com dados experimentais a 30°C	31
Figura 3.7: Comparação entre sistema binário e multicomponente sem CO ₂	33
Figura 3.8: Comparação entre sistema binário e multicomponente com CO ₂	33
Figura 3.9: Dados termodinâmicos a 200 mmHg	35
Figura 3.10: Dados termodinâmicos a 400 mmHg.....	35
Figura 3.11: Dados termodinâmicos a 700 mmHg.....	35
Figura 4.1: Concentração total de células no fermentador em função do tempo.....	38
Figura 4.2: Concentração de substrato limitante no fermentador em função do tempo.....	38
Figura 4.3: Concentração de produto no fermentador em função do tempo	39
Figura 4.4: Temperatura no fermentador em função do tempo.....	39
Figura 4.5: Comparação da temperatura do fermentador	40
Figura 4.6: Comparação entre as concentrações de etanol no fermentador	40
Figura 4.7: Temperatura no fermentador com a pressão ajustada no <i>flash</i>	41
Figura 4.8: Concentração de produto no fermentador com a pressão ajustada no <i>flash</i>	41
Figura 5.1: Comportamento observado nas variáveis temperatura (A), concentração de produto (B), concentração de células viáveis (C), concentração de substrato (D), rendimento (E) e produtividade (F) para perturbação degrau na Pressão do <i>flash</i> Isotérmico	45
Figura 5.2: Comportamento observado nas variáveis temperatura (A), concentração de produto (B), concentração de células viáveis (C), concentração de substrato (D), rendimento (E) e produtividade (F) para perturbação degrau na Temperatura do <i>flash</i> Isotérmico	46
Figura 5.3: Comportamento observado nas variáveis temperatura (A), concentração de produto (B), concentração de células viáveis (C), concentração de substrato (D), rendimento (E) e produtividade (F) para perturbação degrau na Pressão do <i>flash</i> Adiabático.....	47
Figura 5.4: Comportamento observado nas variáveis temperatura (A), concentração de produto (B), concentração de células viáveis (C), concentração de substrato (D), rendimento (E) e produtividade (F) para perturbação degrau na Fração de reciclo do <i>flash</i> Isotérmico.....	48
Figura 5.5: Comportamento observado nas variáveis temperatura (A), concentração de produto (B), concentração de células viáveis (C), concentração de substrato (D), rendimento (E) e produtividade (F) para perturbação degrau na Fração de reciclo do <i>flash</i> Adiabático	49
Figura 5.6: Comportamento da temperatura (A) e concentração de etanol (B) no fermentador frente a perturbação degrau na temperatura do mosto de alimentação (T0) com extração por <i>flash</i> Isotérmico	52
Figura 5.7: Comportamento da temperatura (A) e concentração de etanol (B) no fermentador frente a perturbação degrau na temperatura do mosto de alimentação (T0) com extração por <i>flash</i> Adiabático.....	52
Figura 5.8: Comportamento da temperatura (A) e concentração de etanol (B) no fermentador frente a perturbação degrau na concentração de açúcares redutores do mosto de alimentação (S0), com extração por <i>flash</i> Isotérmico	53

Figura 5.9: Comportamento da temperatura (A) e concentração de etanol (B) no fermentador frente a perturbação degrau na concentração de açúcares redutores do mosto de alimentação (S0), com extração por <i>flash</i> Adiabático.....	53
Figura 6.1: Representação do modelo dinâmico de convolução para perturbação degrau.....	57
Figura 6.2: Comparação de curvas para controle PID estimado e otimizado da temperatura no fermentador e da taxa de reciclo do <i>flash</i> isotérmico para perturbação de +5% em T0.....	63
Figura 6.3: Comparação de curvas para controle PID estimado e otimizado da temperatura no fermentador e da taxa de reciclo do <i>flash</i> adiabático para perturbação de +5% em T0.....	63
Figura 6.4: Variação de ITAE com NP a NC=1 e $f=0.0$ para fermentação com <i>flash</i> isotérmico e adiabático.....	65
Figura 6.5: Curvas da temperatura no fermentador versus tempo acoplado ao <i>flash</i> isotérmico para valores de NP de 1 a 5.....	66
Figura 6.6: Curvas da temperatura no fermentador versus tempo acoplado ao <i>flash</i> adiabático para valores de NP de 1 a 5.....	66
Figura 6.7: Comparação das curvas de temperatura no fermentador e taxa de reciclo do tanque <i>flash</i> isotérmico para os melhores conjuntos de parâmetros DMC.....	70
Figura 6.8: Comparação das curvas de temperatura no fermentador e taxa de reciclo do tanque <i>flash</i> adiabático para os melhores conjuntos de parâmetros DMC.....	71
Figura 6.9: Comportamentos da variável controlada, temperatura no fermentador (A), da variável manipulada, taxa de reciclo do <i>flash</i> adiabático (B), concentração de açúcares redutores totais (C), células totais (D) e etanol (E) no fermentador, e rendimento do processo (F) para uma perturbação de +5% em T0.....	74
Figura 6.10: Comportamentos da variável controlada, temperatura no fermentador (A), da variável manipulada, taxa de reciclo do <i>flash</i> adiabático (B), concentração de açúcares redutores totais (C), células totais (D) e etanol (E) no fermentador, e rendimento do processo (F) para uma perturbação de -5% em T0.....	75
Figura 6.11: Comportamentos da variável controlada, temperatura no fermentador (A), da variável manipulada, taxa de reciclo do <i>flash</i> adiabático (B), concentração de açúcares redutores totais (C), células totais (D) e etanol (E) no fermentador, e rendimento do processo (F) para uma perturbação de +5% em S0.....	76
Figura 6.12: Comportamentos da variável controlada, temperatura no fermentador (A), da variável manipulada, taxa de reciclo do <i>flash</i> adiabático (B), concentração de açúcares redutores totais (C), células totais (D) e etanol (E) no fermentador, e rendimento do processo (F) para uma perturbação de -5% em S0.....	77

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.1: Emissões líquidas em CO ₂ , na produção e uso da cana de açúcar no Brasil (equivalente Carbono).....	1
Tabela 2.1: Valores finais relativos de custo e produtividade no processo de produção de etanol	7
Tabela 3.1: Parâmetros cinéticos corrigidos pela temperatura em °C (COSTA <i>et al.</i> , 2001).....	18
Tabela 3.2: Condições de operação para fermentação extrativa	21
Tabela 3.3: Grupos funcionais para UNIFAC modificado	30
Tabela 4.1: Valores das variáveis no estado estacionário.....	38
Tabela 4.2: Comparação de desempenho dos modelos de fermentação	42
Tabela 4.3: Valores de equilíbrio.....	43
Tabela 6.1: Valores de ITAE versus NP com NC=1 e $f=0.0$ na fermentação com <i>flash</i> isotérmico e adiabático para perturbação de 5% em T ₀	65
Tabela 6.2: Valores de ITAE para vários f com NC=NP=4 para fermentação com <i>flash</i> adiabático e isotérmico.....	67
Tabela 6.3: Resultados do índice ITAE para diversas combinações dos parâmetros do controlador DMC na fermentação com <i>flash</i> isotérmico	68
Tabela 6.4: Resultados do índice ITAE para diversas combinações dos parâmetros do controlador DMC na fermentação com <i>flash</i> adiabático	69
Tabela 6.5: Relação dos conjuntos de parâmetros com menores valores de ITAE para fermentação com <i>flash</i> adiabático e isotérmico	70

LISTA DE SÍMBOLOS

\underline{A}	Matriz dinâmica
a_{ij}	Componente da matriz dinâmica
b_i	Termo da curva de convolução
c	Variável controlada
C_p	Calor específico do fluido kcal/(kg.°C)
f	Fator de supressão
F	Vazão do meio de alimentação l/h
F_A	Vazão de alimentação do reator l/h
F_a	Vazão de água para tratamento do creme de levedura l/h
F_C	Vazão de creme de levedura l/h
F_{C1}	Vazão de creme de levedura após sangria l/h
F_E	Vazão de mosto delevurado (vinho) l/h
f_i^0	Fugacidade padrão do componente i mmHg
f_i^L	Fugacidade do componente i na fase líquida mmHg
f_i^{OL}	Fugacidade padrão do componente i na fase líquida mmHg
f_i^{sat}	Fugacidade do componente i a temperatura de saturação mmHg
f_i^V	Fugacidade do componente i na fase vapor mmHg
F_L	Vazão da fase líquida do tanque <i>flash</i> l/h
F_{LR}	Vazão de reciclo da fração líquida do tanque <i>flash</i> l/h
F_p	Vazão de sangria do creme de levedura l/h
F_R	Vazão de reciclo de células de leveduras l/h
F_v	Vazão da fase vapor do tanque <i>flash</i> l/h
G^E	Energia livre de Gibbs de excesso da mistura kcal/mol
H_E	Entalpia de entrada do <i>flash</i> kcal/mol
$H_{i,j}$	constante de Henry do componente i no solvente j puro mmHg
$H_{i,m}$	constante de Henry do componente i na mistura mmHg
H_L	Entalpia da fase líquida kcal/mol
H_V	Entalpia da fase líquida kcal/mol
θ_j	fração de superfície do solvente j em base livre de soluto
K_{dp}	Coefficiente de morte pelo etanol m ³ /kg
K_{dT}	Coefficiente de morte pela temperatura h ⁻¹
K_i	Constante de inibição pelo substrato m ³ /kg
k_i	Constante de equilíbrio
K_s	Constante de saturação ao substrato g/l
m	Constante da Equação 3.6
m_p	Produção de etanol associada ao crescimento kg/(kg.h)
m_x	Coefficiente de manutenção kg/(kg.h)
n	Constante da Equação 3.6
N_C	Horizonte de controle
N_p	Horizonte de predição
P	Concentração de etanol g/l
P_A	Concentração de entrada de etanol no reator g/l
P_{flash}	Pressão do evaporador <i>flash</i> mmHg
P_i^{sat}	Pressão de vapor do componente i mmHg
P_{LR}	Concentração de etanol da fase líquida do tanque <i>flash</i> g/l
P_{max}	Concentração de etanol em que o crescimento cessa g/l
P_r	Concentração de etanol no fluxo de reciclo de células g/l
P_s	Concentração de etanol que sai do fermentador g/l
P_v	Concentração de etanol da fase vapor do tanque <i>flash</i> g/l
r	Taxa de reciclo do tanque <i>flash</i>
R	Taxa de reciclo de células
r_d	Taxa de morte de células g/h

R_G	Constante dos gases ideais kcal/(kmol K)
R_i	Volume molecular do componente i
r_p	Taxa de formação de produto g/(l.h)
r_s	Taxa de consumo de substrato g/(l.h)
r_x	Taxa de crescimento de células g/(l.h)
S	Concentração de ART g/l
S_0	Concentração de ART no meio de alimentação g/l
S_A	Concentração de entrada de ART no reator g/l
S_{LR}	Concentração de ART na fase líquida do tanque <i>flash</i> g/l
S_R	Concentração de ART no reciclo de células g/l
S_s	Concentração de ART na saída do reator g/l
t	Tempo h
T	Horizonte de predição
T	Temperatura °C
T_0	Temperatura do meio de alimentação °C
T_A	Temperatura de entrada do reator °C
T_a	Temperatura da água °C
T_{C1}	Temperatura de creme após sangria °C
T_{LR}	Temperatura da fase líquida do tanque <i>flash</i> °C
T_r	Temperatura do retorno de células °C
t_r	Tempo de retenção do fermentador h
T_s	Temperatura de saída do reator °C
T_v	Temperatura da fase vapor °C
V	Volume do reator l
v	Fração de vapor do <i>flash</i>
X	Concentração de células de leveduras g/l
X_A	Concentração de alimentação de células de leveduras g/l
X_c	Concentração de células no creme de levedura g/l
X_d	Concentração de células de leveduras inviáveis para crescimento g/l
X_{dA}	Concentração leveduras inviáveis no fluxo de alimentação do fermentador g/l
X_E	Concentração de células do mosto delevedurado (vinho) g/l
x_i	Fração molar na fase líquida do componente i
X_{LR}	Concentração de células na fase líquida do tanque <i>flash</i> g/l
X_{max}	Concentração de células quando o crescimento cessa g/l
X_R	Concentração de células no reciclo g/l
X_s	Concentração de células na saída do reator g/l
X_v	Concentração de leveduras viáveis para crescimento g/l
X_{vA}	Concentração leveduras viáveis no fluxo de alimentação do fermentador g/l
X_{tot}	Concentração total de leveduras g/l
γ_i	Coefficiente de atividade do componente i
γ_{ij}^∞	coeficiente de atividade a diluição infinita
γ_i^c	Parte combinatorial do coeficiente de atividade do modelo UNIFAC
y_i	Fração molar na fase vapor do componente i
Y_{PS}	Rendimento teórico em etanol
Y_{px}	Relação de taxas de produção de etanol e de crescimento
Y_x	Rendimento teórico em biomassa
z_i	Fração molar do componente i do meio de entrada do <i>flash</i>
ΔH	Calor de reação kcal/kg
Δm	Varição de grau da variável manipulada
Δt	Intervalo do tempo de amostragem h
μ	Velocidade específica de crescimento do microrganismo h ⁻¹
μ_{max}	Velocidade específica máxima de crescimento h ⁻¹
ρ_m	Densidade média do meio kg/l
Φ_i	Coefficiente de fugacidade do componente i
φ_i	fração molecular volumétrica do componente i

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	6
2.1. Inibição pelo produto.....	6
2.2. Fermentação extrativa.....	7
2.3. Modelos de equilíbrio.....	11
2.4. Estratégia de controle	12
2.5. Sintonia do sistema de controle.....	14
3. MODELAGEM DO PROCESSO DE FERMENTAÇÃO ALCOÓLICA CONTÍNUA EXTRATIVA	16
3.1. Descrição do processo	17
3.2. Modelagem da fermentação contínua extrativa.....	17
3.3. Modelagem matemática do sistema de separação por <i>Flash</i>	21
3.3.1. Tanque Flash.....	21
3.3.2. Modelo para Flash Isotérmico.....	22
3.3.3. Modelo Flash Adiabático.....	24
3.3.4. Termodinâmica do equilíbrio de fases.....	26
3.3.5. Modelos para equilíbrio líquido-vapor de sistemas complexos	28
3.3.6. Unifac modificado (PERES & MACEDO, 1997).....	29
3.3.7. Comparação com sistema etanol-água.....	30
3.3.8. Cálculo da fugacidade no estado padrão de um componente não condensável (PRAUSNITZ et al., 1986)....	31
3.3.9. Comportamento para misturas multicomponente.....	33
3.3.10. Comparação de dados experimentais com o modelo de equilíbrio desenvolvido.....	34
3.4. Conclusões.....	36
4. DETERMINAÇÃO DAS CONDIÇÕES NORMAIS DE OPERAÇÃO.....	37
4.1. Comparação dos modelos	37
4.2. Conclusões.....	43
5. ESTUDO DINÂMICO DO PROCESSO	44
5.1. Perturbações degrau em variáveis de entrada.....	44
5.2. Escolha das variáveis manipuladas e controladas.....	51
5.3. Conclusões.....	54
6. ESTUDO DE CONTROLE DO PROCESSO.....	55
6.1. Estratégia de controle PID	55

6.2. Estratégia de controle DMC.....	56
6.2.1. Conceitos	56
6.2.2. Algoritmo DMC-SISO	60
6.2.3. Parâmetros da estratégia DMC.....	60
6.3. Escolha da variável manipulada e variável controlada e tempo de amostragem	61
6.4. Sintonia do controle PID.....	62
6.5. Sintonia dos parâmetros do controlador DMC	64
6.6. Comparação entre os controles DMC e PID	71
6.7. Conclusões	78
7.. CONCLUSÕES GERAIS.....	79
8.. REFERÊNCIAS	81
9.. ANEXOS	88

1. INTRODUÇÃO

Em 1975, o governo brasileiro criou o Programa Nacional do Álcool (ProÁlcool), que concedeu incentivo financeiro para a produção de álcool. Estes incentivos visavam diminuir o consumo brasileiro de petróleo através da substituição da gasolina pelo etanol como combustível dos veículos automotores. O álcool é uma produção local, que gera divisas em exportações, gera empregos e desenvolve tecnologias nacionais. Atualmente, cerca de 15% dos veículos que circulam no país são movidos a álcool e o restante consome uma mistura de gasolina com 24% de álcool para o aumento de sua octanagem, em substituição ao chumbo, que causa problemas ambientais. ANDRIETTA (1994) cita que o Brasil foi o país que mais investiu no setor nas últimas décadas tornando-se o maior produtor mundial de etanol por via fermentativa, embora grande parte das destilarias apresentem problemas de projeto e de operação.

Aspectos positivos:

- O álcool é um recurso renovável, enquanto a gasolina é uma fonte fóssil.
- Contribui na redução da poluição atmosférica, absorvendo o CO₂ do ar.
- Vários subprodutos da cana possuem grande valor econômico.
- Gera empregos diretos e indiretos.

Aspectos negativos:

- O preço ainda é superior ao da gasolina.
- Ainda é preciso de uma política de incentivo pelo governo e um comprometimento de demanda pelos usineiros (LOPES, 1999).

Tabela 1.1: Emissões líquidas em CO₂, na produção e uso da cana de açúcar no Brasil (equivalente Carbono)

	10 ⁶ ton C (equiv.)/ano
Uso de combustíveis fósseis na agricultura e indústria	+ 1.28
Emissões de metano (queima da cana)	+ 0.06
Emissões de N ₂ O	+ 0.24
Substituição de gasolina por etanol	- 9.13
Substituição de óleo combustível por bagaço (indústrias)	- 5.20
Contribuição líquida (emissão evitada, carbono)	- 12.74

Fonte: MACEDO (2002)

Segundo MACEDO (2002), considerando toda a cadeia da indústria de cana, evita-se a emissão equivalente de 12 milhões de toneladas de carbono na atmosfera, como descrito na Tabela 1.1, correspondente a 20% de todas as emissões de combustíveis fósseis no Brasil.

Países como Estados Unidos e Brasil estão voltando a investir em energia de biomassa, com o intuito de reduzir o impacto negativo das emissões de gases poluidores, mas também prevendo os efeitos da depleção das reservas de petróleo, como representado na Figura 1.1.

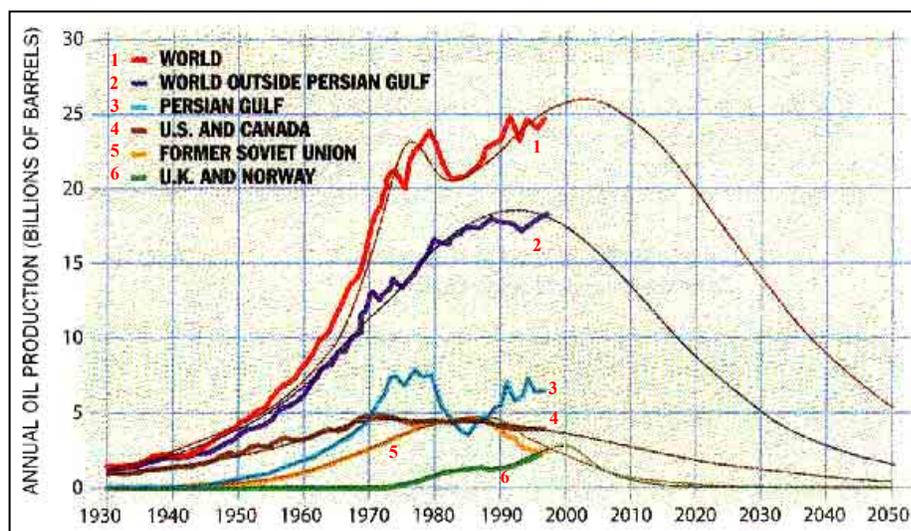


Figura 1.1: Previsão da produção anual de petróleo

Fonte: Scientific American, 03/1998

O custo do álcool ainda é elevado, mesmo com a redução progressiva a taxas de 3 a 4%, desde 1976, por ganhos de eficiência e produtividade na indústria canavieira (Figura 1.2). Tecnologias existentes podem levar a reduções de até 22% segundo o Centro de Tecnologia Copersucar (OMETTO, 1998).

A pesquisa por novas tecnologias tem desempenhado papel muito importante no desenvolvimento da indústria de produção de etanol, principalmente neste momento em que a demanda por este combustível aumenta no mundo todo, devido a preocupação com a escalada no preço do petróleo e ao cumprimento das metas do tratado de Kyoto para redução das emissões de gases na atmosfera.

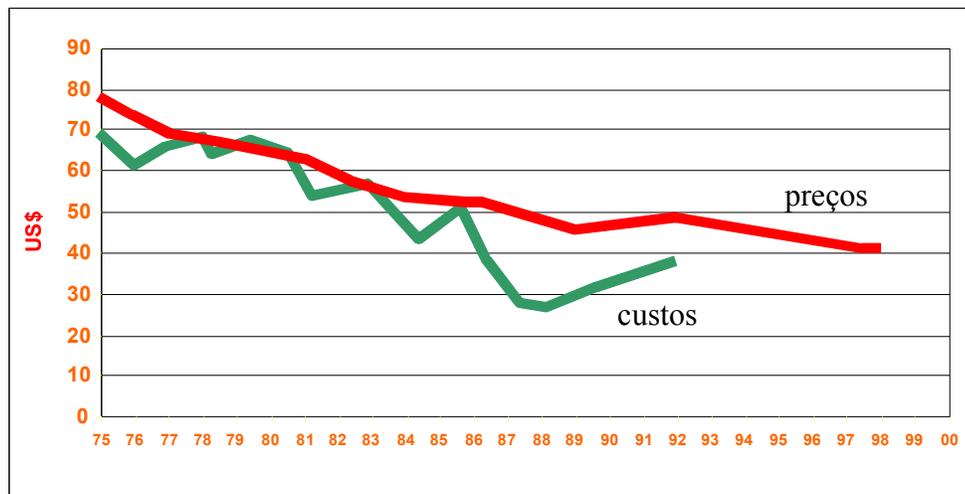


Figura 1.2: Preços e custos do equivalente de barril de petróleo

Fonte: (Ometto, 1998)

Este trabalho é baseado no conceito de fermentação extrativa a vácuo, em que o álcool é extraído do meio fermentado à medida em que é produzido, resultando num processo mais produtivo, devido a diminuição da inibição causada pelo etanol ao microrganismo e, ao mesmo tempo, por possibilitar o uso de mostos mais concentrado, diminuindo a quantidade de vinhaça. Assim, este trabalho visa contribuir para a melhoria do processo de produção de etanol, para poder se tornar uma fonte de energia cada vez mais viável economicamente, ecologicamente e socialmente.

Objetivos

O objetivo deste trabalho é simular o comportamento de um evaporador *flash* a partir das variáveis que afetam sua operação, baseando-se nas condições de trabalho de uma planta de fermentação alcoólica, e determinação de estratégias de controle para a automação do sistema. Este estudo será realizado através de:

- Estudo do estado estacionário do evaporador *flash*;
- Desenvolvimento de um modelo dinâmico para o sistema fermentador/evaporador, simulação e estudo dinâmico do processo;
- Implementação de estratégia de controle.

Com base nessas diretrizes, esse trabalho foi dividido nos seguintes capítulos, para melhor organização do conteúdo:

1. Introdução

Mostra uma apresentação geral sobre o tema a ser tratado e a importância do trabalho para a sociedade. Apresenta também os objetivos específicos do trabalho

2. Revisão bibliográfica

Neste capítulo foi feita uma busca na literatura de trabalhos que ajudem no melhor entendimento e discussão dos resultados aqui apresentados.

3. Modelagem do processo de fermentação alcoólica contínua extrativa

O capítulo 3 descreve o modelo desenvolvido, e está dividido em duas partes: a primeira possui o modelo de fermentação alcoólica contínua, com as equações de balanço de massa e energia, equações diferenciais que acompanham a variação em relação ao tempo, e equações cinéticas; a segunda parte apresenta o modelo de extração do evaporador *flash*, que procura se aproximar das condições reais, com a solução para separação líquido-vapor multicomponente, modelo de equilíbrio para misturas complexas, para dois tipos de flash, o isotérmico, em que a temperatura é mantida constante, e o adiabático, em que o evaporador não troca calor com o ambiente.

4. Determinação das condições normais de operação

Neste capítulo, são determinadas as condições em que o modelo desenvolvido no capítulo anterior operará em regime estacionário, e realizadas comparações com modelos de outros trabalhos em relação à eficiência e desempenho do processo.

5. Estudo dinâmico do processo

Aqui é avaliado o efeito que variáveis relacionadas ao *flash* possuem sobre variáveis do processo de fermentação e de eficiência, com o objetivo de obter informações para desenvolver um sistema de controle adequado.

6. Estudo de controle do processo

Baseado no estudo do capítulo anterior, foi desenvolvido aqui o controle do processo, fazendo-se a otimização dos parâmetros do controlador, de dois tipos de estrutura de controle, o convencional PID e do preditivo DMC (*Dynamic Matrix Control*), e comparado o desempenho dos controladores.

7. *Conclusões gerais*

Neste capítulo estão as conclusões gerais deste trabalho.

8. *Referências*

São apresentadas as referências bibliográficas utilizadas neste trabalho.

9. *Anexos*

Está listado o programa feito em linguagem Fortran 90 do modelo desenvolvido.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Este capítulo visa oferecer informações para discussão e melhor entendimento dos assuntos tratados neste trabalho.

2.1. Inibição pelo produto

Na literatura, afirma-se que a inibição por etanol é do tipo não-competitiva, afetando a capacidade do sistema (a taxa específica máxima de fermentação e a taxa específica de crescimento), reportados em seus trabalhos por: ZINES & ROGERS (1971); GHOSE & TYAGI (1979) e LEAO & VAN UDEN (1982).

CARVALHO (1996), estudando a influência da concentração de etanol nas faixas de 65 a 110 g/l na taxa de morte celular, realizando ensaios em batelada, verificou que com o aumento da concentração alcoólica no meio de fermentação, ocorria uma redução da viabilidade celular em função também do aumento de tempo de fermentação e temperatura. ZINES & ROGERS (1971) verificaram que não ocorre inibição das leveduras nas concentrações inferiores a 30 g de etanol por litro. GHOSE & TYAGI (1979) comprovaram que altas concentrações de etanol (87g/l) produzem a interrupção do crescimento e acima de 114 g/l não ocorre mais a formação de etanol. Segundo MINIER & GOMA (1982), quando a concentração do mosto em fermentação alcança 12°GL, o que equivale a aproximadamente a 95 g/l, o crescimento celular cessa. MAIORELLA *et al.* (1983), estudando o processo e produção de etanol, verificaram que a inibição por etanol começava em torno de 25 g/l e era total em 95 g/l. YOKOYA (1989) constatou que o crescimento das células de leveduras é muito sensível em concentrações acima de 10°GL e sendo completamente inibidas em concentrações entre 12 a 13°GL.

Alguns fatores que podem incrementar o rendimento e a produtividade na fermentação para produção de etanol reportados na literatura (SILVA, 1997):

- utilização de cepas de leveduras mais resistentes ao etanol;
- fermentação contínua com recirculação de células;
- utilização de sistemas de múltiplos estágios, com ou sem aeração;
- emprego de reatores tubulares com leveduras imobilizadas;
- busca de substratos não tradicionais e cada vez mais baratos;
- retirada do etanol do meio a medida que ele é produzido.

Segundo LUONG (1985), o etanol que se acumula no meio fermentativo inibe a atividade metabólica do microrganismo. A utilização de técnicas de extração do etanol do meio fermentativo assim que ele é produzido, melhora o desempenho do processo.

2.2. Fermentação extrativa

Buscando maior eficiência no processo fermentativo, uma alternativa que vem sendo bastante estudada é a remoção do etanol durante a fermentação, evitando a inibição por altas concentrações.

MAIORELLA *et al.* (1984) analisaram alternativas econômicas no processo de produção de etanol por via fermentativa comparando onze esquemas considerando como ponto principal o custo total para a produção por litro de etanol e a produtividade, resumidos na Tabela 2.1, tendo como referência o processo batelada.

Tabela 2.1: Valores finais relativos de custo e produtividade no processo de produção de etanol

Processos	Custos Finais	Produtividade
Batelada	1	1
CSTR	0.967	1.195
CSTR com reciclo	0.925	3.602
CSTR com reciclo parcial	0.938	3.042
CSTR com 2 reatores em série	0.961	1.140
Colunas de pratos perfurados	0.987	0.763
Reator Tubular	0.926	4.466
Torre	0.918	7.364
Membrana Seletiva	0.891	8.339
Extração Líquido - Líquido	0.828	5.822
<i>Flash</i> a vácuo	0.838	10.423

As fermentações extrativas mostram um grande aumento na produtividade em relação a outros processos, com custos mais baixos. A extração com *flash* à vácuo apresentou a maior produtividade em relação ao processo em batelada, com um custo baixo.

Nos últimos anos muitos processos de remoção têm sido desenvolvidos e estudados, como verificamos a seguir.

- **Fermentação a vácuo**

O sistema de remoção a vácuo foi patenteado por Boeckler em 1948 (RAMALINGHAM & FINN, 1977). O sistema de vácuo é necessário para manter a temperatura em níveis desejáveis. O etanol tem uma volatilidade bem superior a da água, facilitando sua separação em pressão e temperatura de vácuo. Os pesquisadores verificaram que a pressão absoluta ótima de trabalho no fermentador teria de ser de 50mmHg, pois nessa pressão o ponto de bolha do mosto contendo 12% de etanol alcançava 35°C, uma temperatura adequada para o emprego de *Saccharomyces cerevisiae* como microrganismo produtor de etanol. MAIORELLA *et al.* (1983) alertaram que na fermentação a vácuo a concentração de alguns produtos não voláteis também inibe o microrganismo, portanto devem ser eliminados do processo por sangria.

O grande aspecto negativo deste processo é a energia requerida para manter a condição de baixa pressão. Esta energia é cerca de 30 vezes superior do que o sistema convencional (GHOSE & THIAGI, 1979). Segundo MAIORELLA & WILKE (1980), a energia requerida para o processo a vácuo é apenas um pouco superior ao processo convencional, não chegando a duas vezes, discordando dos dados citados por GHOSE & THIAGI (1979).

- **Pervaporação**

O processo de pervaporação tem como princípio a difusão das substâncias voláteis através de uma membrana hidrofóbica. Uma membrana remove seletivamente o produto inibidor formado na fermentação alcoólica, e então o álcool é evaporado e removido por um fluxo gasoso ou líquido, e posteriormente condensado. Os principais tipos de membranas usadas são as de silicone e, nos últimos anos, membranas de politetrafluoroetileno (PTFE) e POLY gel membranes (CHRISTEN *et al.*, 1990; MULLER & PONS, 1991; VICENTE *et al.*, 1993).

- **Perextração**

Este sistema de extração combina uma membrana seletiva e um solvente extrator (MATSUMURA & MARKL, 1986).

- **Fermentação acoplada a sistema de extração líquido-líquido**

O produto inibidor é seletivamente removido por solventes. O dodecanol foi usado como solvente, apresentando boas propriedades na retirada do etanol da fermentação alcoólica contínua com células imobilizadas (MINIER & GOMA, 1982). QURESHI & MADDOX (1995) e GYAMERAH & GLOVER (1996), estudaram por intermédio da fermentação contínua em reator de leito fixo, a produção de acetona-butanol-etanol (ABE) em imobilização de células de *Clostridium acetobutílico*. Verificaram que com a retirada dos produtos inibitórios a produtividade do processo aumentou.

O grande inconveniente da extração líquido-líquido está relacionado aos solventes. Segundo SLAPACK et al. (1987), as propriedades para um solvente ideal são: alto coeficiente de distribuição em relação ao produto inibidor, baixa volatilidade em relação ao produto inibidor, não ser tóxico, e barato. Agrupar todas essas propriedades em um só solvente é o grande desafio dos pesquisadores, mas assim mesmo, esta uma das tecnologias mais estudadas, e com futuro bastante promissor (KOLLERUP & DAGULIS, 1985; DAGULIS *et al.*, 1987; SHI *et al.*, 1990; DAGULIS *et al.*, 1991; WILNHAMMER & BLASS, 1994; MORITZ *et al.*, 1996).

- **Fermentação acoplada a sistema de absorção (stripping) em coluna de recheio**

Neste caso, o mosto fermentado é continuamente enviado para uma coluna empacotada, onde o etanol é removido. A técnica estudada utiliza o CO₂ produzido na fermentação como gás absorvedor (TAYLOR *et al.*, 1995; TAYLOR *et al.*, 1996, PHAM *et al.*, 1989).

- **Fermentação acoplada a sistema de adsorção e dessorção**

O produto inibidor é retirado por adsorção, utilizando adsorventes seletivos em dois estágios. Primeiramente o etanol é separado por adsorção em materiais sólidos (resinas, zeólitas com propriedades hidrofóbicas), e então é removido dos poros do adsorvente por calor ou absorção gasosa (PITT *et al.*, 1983; SLAPACK *et al.*, 1987).

- **Fermentação com sistema de duas fases líquidas**

Dois solventes líquidos são misturados para formar um sistema de duas fases imiscíveis. A fase leve conterá 90% do etanol produzido, enquanto a fase pesada conterá as células e o

restante do etanol. A fase leve pode ser destilada retirando-se o álcool e depois retornar para o fermentador.

- **Fermentação acoplada a sistema de destilação *flash* a pressão atmosférica**

ISHIDA & SHIMIZU (1996) estudaram a extração do inibidor na fermentação em batelada repetida com um sistema de destilação *flash* a pressão atmosférica. Utilizaram modelagem matemática desenvolvida com base em dados experimentais, otimizando o processo. Esse processo atingiu uma produtividade de mais de quatro vezes o processo de batelada repetida convencional.

- **Fermentação acoplada a sistema de destilação *flash* a vácuo**

Este processo surge como um melhoramento do sistema a vácuo, pois segundo LEE *et al.* (1981) as grandes dificuldades do processo a vácuo são a injeção de oxigênio, a esterilidade no fermentador, e a compressão de grande quantidade de CO₂. Tendo em vista esses aspectos, foi desenvolvido um processo de fermentação a pressão atmosférica conectado a um evaporador *flash* a vácuo. MAIORELLA *et al.* (1984), estudando as alternativas econômicas para o processo de fermentação acoplada ao sistema de separação, verificaram que os processos que apresentaram menores custos para a produção de etanol foram o processo a vácuo e o de extração líquido-líquido. SILVA (1997), em seus estudos de modelagem e simulação da fermentação alcoólica contínua extrativa, propuseram este sistema para minimização da inibição pelo produto.

- **Processo Biostil**

Este sistema utiliza-se de uma coluna de destilação para remoção contínua do etanol que está sendo formado no fermentador. A Alfa Laval de Tumba, Suécia, desenvolveu e patenteou o processo Biostil (RIBA & GOMA, 1981; TAYLOR *et al.*, 1995). No Brasil, o processo foi introduzido pela Codistil. Este processo em funcionamento reduziu a produção de vinhaça em até 10 vezes. No entanto, custos elevados de produção e baixa produtividade inviabilizaram economicamente o processo.

2.3. Modelos de equilíbrio

Alguns modelos largamente utilizados são descritos brevemente a seguir, apresentado suas principais características.

- **Método ASOG (Analytical Solutions of Groups)**

O coeficiente de atividade é dividido em duas partes:

1. Contribuição devido a diferença de tamanho das moléculas, calculadas pela equação de FLORY (1981);
2. Contribuição devido a interação molecular calculada pela equação de WILSON (1964) com aplicação de parâmetros binários de grupo

- **Modelo UNIQUAC (Universal Quasi Chemical)**

Modelo proposto por ABRANS & PRAUNITZ (citado por REID, 1987), utilizando-se da generalização, para moléculas de formas e tamanhos diferentes, da teoria “quasi-quemical” de GUGGENHEIM (citado por WALAS, 1985). No modelo, a energia livre de Gibbs em excesso é composta de duas partes:

1. Parte combinatorial (γ_i^C), que é devido às diferenças no tamanho e forma das moléculas;
2. Parte residual (γ_i^R), referente as interações energéticas.

As duas partes compõe o modelo para o coeficiente de atividade:

$$\ln(\gamma_i) = \ln(\gamma_i^C) + \ln(\gamma_i^R)$$

- **Método UNIFAC (Uniquac Functional Group Activity Coefficients)**

Método desenvolvido por FREDENSLUNG *et al.* (1975) onde o tamanho e contribuição de grupos para o coeficiente de atividade são também chamados de configuracional (C) e residual (R). Ambas as partes são baseadas na equação UNIQUAC.

Este modelo considera que a propriedade física de um fluido é soma das contribuições individuais de cada grupo funcional (p.e. CH₃, CO, etc.). Assim é possível determinar o coeficiente de atividade a partir das propriedades dos grupos ao invés das propriedades das

moléculas. Este modelo pode ser utilizado abaixo do ponto crítico dos componentes, temperatura entre 300K e 425K, misturas de líquidos miscíveis bem como não eletrolíticas e não poliméricas, pressão de até 5atm.

- **Modelo NRTL (Nonrandom Two – Liquid)**

O modelo NRTL é derivado da equação de energia livre de Gibbs em excesso. A principal hipótese para o modelo da equação NRTL é a teoria dos dois fluidos. Esta teoria assume que numa mistura binária o líquido tem uma estrutura composta de células de moléculas de dois tipos.

O coeficiente de atividade no modelo NRTL é encontrado por meio de uma equação originada nos modelos de soluções líquidas (PRAUNITZ *et al.*, 1986).

Outros modelos de equações para o cálculo do coeficiente de atividade são encontrados na literatura, tais como: equações de Margules, equação de Van Laar, equação de Wilson (WALAS, 1985; SMITH & VAN NESS, 1980; GMEHLING *et al.*, 1977; HENLEY & SEADER, 1986).

2.4. Estratégia de controle

Alguns conceitos sobre controle de processos estão bastante difundidos entre aqueles que estão no meio. Duas importantes “leis” podem ser estabelecidas:

Primeira lei: O controle mais simples que executa o trabalho desejado é o melhor.

Segunda lei: Você precisa entender o processo antes de controlá-lo. (LUYBEN, 1990)

Alguns dos principais controles utilizados na indústria estão relacionados a seguir.

- On-off

O controle on-off é o controle mais simples, como o termostato de um sistema de aquecimento ou refrigeração. Este tipo de controle é raramente utilizado em controle contínuo de processos, por causa da natureza cíclica da resposta, e desgaste de válvulas.

- Controle proporcional (P)

O controle proporcional atua proporcionalmente ao desvio da variável controlada. Portanto, só há mudança na variável manipulada quando ocorre uma variação no desvio da

variável controlada, e isto quer dizer que o controle proporcional geralmente produz um *offset* ou erro estacionário, ou seja, se estabiliza em um valor diferente do *setpoint*.

O *offset* é o grande limitador do controle proporcional, mas isto pode ser tolerável, dependendo do processo em que se está aplicando este tipo de controle.

- Controle Proporcional-Integrativo (PI)

A maioria dos *loops* de controle usa o controle tipo PI. A ação integrativa elimina o erro estacionário provocado pelo controle proporcional. Entretanto, a sintonia é importante para se evitar que o sistema se torne instável.

- Controle Proporcional- Integrativo-Derivativo (PID)

O controle PID é usado quando os sinais são bastante ruidosos ou quando a resposta dinâmica é bastante importante. A ação derivativa ajuda a compensar o atraso no sistema. Este controle sente a taxa de variação da resposta e começa a mover a válvula antes que um controle do tipo PI (LUYBEN, 1990).

- Algoritmo de Matriz Dinâmica de Controle (DMC)

O controle DMC é do tipo preditivo, baseando-se na idéia de encontrar valores ótimos para mudanças futuras na variável manipulada. É usado um modelo da convolução para calcular mudanças futuras e minimizar um índice de performance para se obter a variação da variável manipulada. (LUYBEN, 1990)

ASSIS *et al.* (1996) estudaram os desempenhos de um controlador adaptativo, do controle DMC e do controle PID aplicados ao projeto de uma planta otimizada obtido por ANDRIETTA (1994). Foi verificado que o desempenho das três estratégias foram semelhantes para o controle de açúcares redutores totais do efluente.

COSTA *et al.* (2001), a partir da análise por planejamento fatorial, comparou os controles SISO (Single Input, Single Output) e MIMO (Multiple Input, Multiple Output) para o controle de fermentação alcoólica com extração por *flash*, controlando a concentração de ART e etanol, obtendo bons resultados para ambos os casos.

Em qualquer desses tipos de controle, sem um ajuste adequado dos parâmetros de controle, não se conseguirá obter os resultados esperados e desejados. Portanto, a sintonia do controlador é uma etapa tão importante quanto a escolha do tipo de controle.

2.5. Sintonia do sistema de controle

A seguir tem-se alguns trabalhos relacionados ao ajuste dos parâmetros dos controladores PID e DMC.

- Sintonia do controle DMC

O controle por matriz dinâmica possui os seguintes parâmetros que podem ser ajustados: Δt (tempo de amostragem); T (horizonte do modelo), representa o número de coeficientes do modelo de convolução são utilizados nos cálculos; NP (horizonte de predição), número de saídas previstas nos próximos NP instantes de amostragem; NC (horizonte de controle), número de atuações de controle, no qual serão calculados nos próximos NC instantes de amostragem; f (fator de supressão), tem como finalidade reduzir os efeitos das modificações bruscas na variável manipulada.

De acordo com SEBORG *et al.* (1989), aumentando NP tem-se um controle mais conservativo, com um efeito estabilizador, entretanto aumenta-se também o esforço computacional. LUYBEN (1990) cita que o valor de NP deve estar cobrindo de 90 a 95% da resposta do sistema.

SEBORG *et al.* (1989) sugerem como chute inicial um valor de NC equivalente a $NC \cdot \Delta t$ cerca de 60% do valor de equilíbrio em malha aberta, enquanto LUYBEN (1990) sugere um valor de NC equivalente a 50% do valor de NP. Para valores de $NC > 5$, o valor de NP não é crucial, já que somente o primeiro valor é implementado. Entretanto valores muito altos de NC resultam em um controle excessivo (SEBORG, 1989). Segundo SEBORG *et al.* (1989), valores pequenos de NC resultam em controladores robustos e relativamente insensíveis a erros de modelo. A redução das dimensões da matriz dinâmica geralmente não provoca grande prejuízo das capacidades do controlador, entretanto reduz significativamente os cálculos *on line* e *off line* (MARCHETTI *et al.*, 1983).

MAURATH *et al.* (1988) propõe para processos SISO sem restrições o procedimento “*Minimal Prototype Design*”. Esse método serve para promover uma estimativa inicial de NP e f .

MARCHETTI *et al.* (1983) sugere um controlador mais simples, usando o valor de $NC = 1$ e variando-se os valores de f e NP , o que tornaria o controlador mais robusto a perturbações.

SHRIDHAR & COOPER (1997) e SHRIDHAR & COOPER (2003) descrevem uma metodologia semelhante a de Cohen e Coon para o controle PID, em que o processo é aproximado a um sistema de primeira ordem com tempo morto, e os parâmetros são derivados analiticamente.

JIANG & JUTAN (2000) utilizam uma metodologia de análise de superfície de resposta para determinar os parâmetros minimizando o índice ISE em um tanque pressurizado chegando a bons resultados.

- Sintonia do controle PID

O controle PID vem sendo aplicado há muito tempo na indústria com sucesso, por ser um controle simples de ser implementado e eficaz, principalmente em sistemas analógicos. Existem muitos métodos para sintonia dos parâmetros de controle K_c , τ_i e τ_D , mas os mais utilizados são:

- Ziegler-Nichols: método mais tradicional, baseia-se em variar os parâmetros até encontrar o ponto de instabilidade (oscilação constante).
- Cohen-Coon: a partir da curva em malha aberta do processo, é feita uma aproximação a um sistema de primeira ordem com tempo morto, e assim calculados os parâmetros.
- Curva de reação de processo: semelhante ao de Cohen-Coon.
- Tentativa e erro: baseado em experiências práticas, é semelhante ao método de Ziegler-Nichols.
- Minimização de índices de desempenho: os parâmetros são determinados através da minimização de um índice de desempenho, tais como IAE (integral absoluta os erros), ISE (integral dos erros quadráticos), ITAE (integral dos erros absolutos ponderados pelo tempo) (SEBORG *et al.*, 1989).

3. MODELAGEM DO PROCESSO DE FERMENTAÇÃO ALCOÓLICA CONTÍNUA EXTRATIVA

Este capítulo teve como objetivo a modelagem matemática do processo a ser estudado, que consiste um sistema de fermentação alcoólica contínua com reciclo de células, processo comumente utilizado nas plantas industriais, acoplado a um sistema de extração contínua de parte do etanol por *flash* a vácuo.

Com o intuito de representar da melhor maneira possível o processo real, a modelagem matemática de um sistema a ser estudado deve levar em conta os fenômenos mais relevantes que descrevem um sistema. No caso de um modelo determinístico, as saídas possuem um valor ou valores fixos para um determinado conjunto de entrada; já caso de um modelo probabilístico, a saída é representada por uma faixa de incerteza. O modelo determinístico, que vai ser aplicado aqui, é mais simples de ser obtido que o probalístico, que requer um número extenso de experimentos, entretanto, deve ser obtido baseado em dados experimentais confiáveis. O intervalo de validade de um modelo também deve estar em mente quando for utilizado, pois apesar do modelo permitir a predição para outras situações diferentes daquelas já obtidas na prática ou ainda que não possuem similar construído, a confiança no modelo depende dos parâmetros do modelo e da validade das equações utilizadas.

O modelo desenvolvido aqui procurou satisfazer os conceitos explicitados acima para se aproximar ao máximo do comportamento real. Inicialmente foi definido o modelo de fermentação contínua, a partir dos balanços de massa e energia, e do comportamento cinético da temperatura, substrato, produto e células no interior do fermentador. Em seguida, foi modelada a separação parcial do etanol por *flash*, com o algoritmo de cálculo mássico, e modelo de equilíbrio para o meio fermentado.

3.1. Descrição do processo

O modelo de fermentação aqui utilizado foi baseado no trabalho desenvolvido por COSTA *et al.* (2001), que obteve as condições ótimas de operação para um modelo teórico de fermentação extrativa. Na Figura 3.1 tem-se uma representação do sistema completo e suas variáveis.

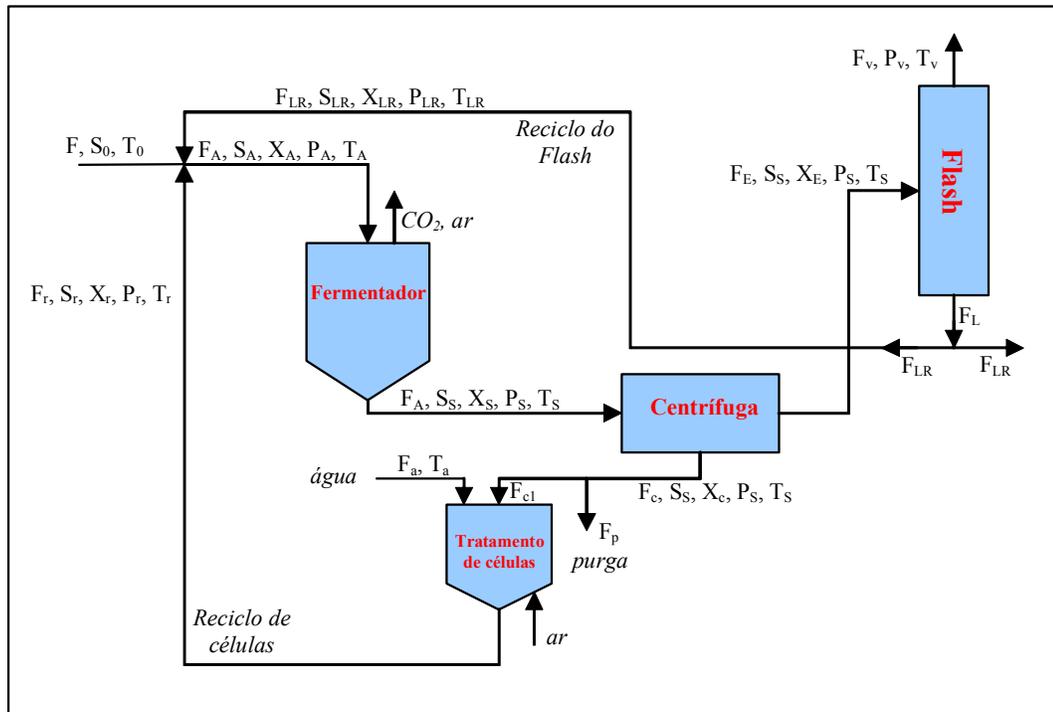


Figura 3.1: Representação do sistema de fermentação extrativa

O processo consiste de quatro unidades interligadas: fermentador (unidade de produção de etanol), centrífuga (unidade de separação de células), unidade de tratamento de células, e evaporador *flash* (unidade de separação etanol-água). Este tipo de processo, proposto inicialmente por SILVA (1997), visa a remoção parcial do etanol produzido durante a fermentação, reduzindo a inibição provocada pelo produto, e ao mesmo tempo, resfriar o mosto fermentado, eliminando a necessidade de trocadores de calor.

3.2. Modelagem da fermentação contínua extrativa

Na representação do processo utiliza-se um modelo determinístico fundamentado nos balanços de massa de células, substrato limitante, produto e no tanque *flash* e balanços de energia.

A modelagem do processo se baseia na suposição de que o fermentador se comporta como um reator de mistura perfeita, o que é justificado pela forma de operação do sistema (SILVA, 1997).

Balço de massa de células:

$$X_{\text{tot}} = X_v + X_d \quad (3.1)$$

$$\left(\frac{dX_v}{dt}\right) = r_x - r_d - \frac{F}{V}(X_v - X_{vA}) \quad (3.2)$$

$$\left(\frac{dX_d}{dt}\right) = r_d - \frac{F}{V}(X_d - X_{dA}) \quad (3.3)$$

Balço de massa do substrato limitante:

$$\left(\frac{dS}{dt}\right) = \frac{F_A}{V}(S_A - S_S) + r_s \quad (3.4)$$

Balço de massa do produto:

$$\left(\frac{dP}{dt}\right) = \frac{F_A}{V}(P_A - P_S) + r_p \quad (3.5)$$

Tabela 3.1: Parâmetros cinéticos corrigidos pela temperatura em °C (COSTA *et al.*, 2001)

Parâmetro	Expressão
μ_{max}	$1,57 \exp(-41,4714/T) - 12948,91 \exp(-431,39/T)$
X_{max}	$-0,327937 T^2 + 18,483683 T - 191,059746$
P_{max}	$-0,44206 T^2 + 26,41032 T - 279,74825$
Y_x	$2,704 \exp(-0,1225 T)$
Y_{px}	$0,255 \exp(0,1086 T)$
K_S	4,1
K_i	$1,393^{-4} \exp(0,1004 * T)$
m_p	0,1
m_x	0,2
m	1
n	1,5
K_{dp}	$0,007421 T^2 - 0,4654 T + 7,69$
K_{dT}	$4,10^{13} \exp(-41947/(1,987 (T+273,15)))$
ΔH	51,76 kcal/kg ART
ρ_m	1000 kg/m ³
C_p	1 kcal/(kg.°C)

$$r_x = \mu_{\max} \frac{S}{K_s + S} \exp(-K_i S) \left(1 - \frac{X_{\text{tot}}}{X_{\max}}\right)^m \left(1 - \frac{P}{P_{\max}}\right)^n X_v \quad (3.6)$$

$$r_d = (K_{dT} \exp(K_{dP} P)) X_v \quad (3.7)$$

$$r_p = Y_{pX} r_x + m_p X_v \quad (3.8)$$

$$r_s = \frac{r_x}{Y_x} + m_x X_v \quad (3.9)$$

Os coeficientes de conversão e velocidades de reação são corrigidos pela temperatura, além das influências de inibição sobre as velocidades específicas de reação e taxas de conversões, estão representados nas Equações 3.6 a 3.9 e contidos na Tabela 3.1. Estes dados foram obtidos de ATALA *et al.* (2001), que realizou os experimentos com alta concentração de células em uma faixa de temperatura de 28 a 40°C com reciclo de células separadas através de microfiltração tangencial.

Nos balanços de massa globais para determinar demais concentrações e vazões, foram feitas algumas suposições: as concentrações de produto e substrato mantêm-se constantes quando passam pela centrífuga; a concentração de células no reciclo é mantida constante, controlando-se a vazão de água que dilui o creme de levedura e pela vazão da purga, que permite a renovação de células e a retirada de substâncias tóxicas que se concentram pela evaporação no *flash*.

$$F_A = \frac{(F + F_{LR})}{(1 - R)} \quad (3.10)$$

$$F_R = \frac{R(F + F_{LR})}{1 - R} \quad (3.11)$$

$$F_{C1} = F_R \frac{X_R}{X_C} \quad (3.12)$$

$$F_A = F_R - F_{C1} \quad (3.13)$$

$$F_E = F_A \frac{(X_C - X_S)}{X_C - X_E} \quad (3.14)$$

$$F_C = F_A - F_E \quad (3.15)$$

$$F_P = F_C - F_{C1} \quad (3.16)$$

$$S_R = F_{C1} \frac{S_S}{F_R} \quad (3.17)$$

$$S_A = \frac{(F_R S_R + F_{S_0} + F_{LR} S_{LR})}{F_A} \quad (3.18)$$

$$S_{LR} = \frac{F_E S_S}{F_{LR}} \quad (3.19)$$

$$X_A = \frac{F_R X_R + F_{LR} X_{LR}}{F_A} \quad (3.20)$$

$$X_{LR} = \frac{F_E X_E}{F_{LR}} \quad (3.21)$$

$$P_R = \frac{F_{Cl} P_S}{F_R} \quad (3.22)$$

$$P_A = \frac{F_R P_R + F_{LR} P_{LR}}{F_A} \quad (3.23)$$

$$t_r = \frac{V}{F_A} \quad (3.24)$$

$$F_L = F_E \frac{P_S - P_V}{P_L - P_V} \quad (3.25)$$

$$F_{LR} = r F_L \quad (3.26)$$

Balço de energia para o fluido reagente no reator:

$$\left(\frac{dT}{dt} \right) = \frac{F_A}{V} (T_A - T_S) + \frac{\Delta H r_s}{\rho_m C_p} \quad (3.27)$$

$$T_{Cl} = T_S \quad (3.28)$$

$$T_R = \frac{F_{Cl} T_{Cl} + F_A T_A}{F_R} \quad (3.29)$$

$$T_A = \frac{F T_0 + F_R T_R + F_{LR} T_L}{F_A} \quad (3.30)$$

Definições para o rendimento e produtividade do processo:

$$\text{Rendimento} = \frac{(F_V P_V + F_{L_S} P_L + F_P P_S) 100}{F_{S_0} 0,511} \quad (3.31)$$

$$\text{Produtividade} = \frac{(F_V P_V + F_{L_S} P_L + F_P P_S)}{V} \quad (3.32)$$

Como condições iniciais para o processo foram escolhidas as da Tabela 3.2 com valores obtidos no trabalho de COSTA *et al.* (2001), utilizando modelo de *flash* isotérmico.

Tabela 3.2: Condições de operação para fermentação extrativa

Variável	Valor
S_0	130 g/l
R	0,3
t_r	1,3 h
V	277,4 m ³
r	0,25
X_r	90 g/l
T_0	30°C

A elaboração do programa foi feita em linguagem Fortran 90, utilizando o software Microsoft Developer Studio da Microsoft.

Para a resolução das equações diferenciais, utilizou-se o método de Euler, com um intervalo de integração de 10^{-3} h.

3.3. Modelagem matemática do sistema de separação por *Flash*

3.3.1. Tanque *Flash*

O tanque *flash* é um equipamento onde se promove um contato íntimo entre as fases líquidas e vapor com o objetivo de separar dois componentes com base na diferença de volatilidade de um componente em relação ao outro. Assim, o líquido se enriquece com o componente menos volátil e o vapor com o componente mais volátil. O tanque *flash* é uma coluna de destilação com apenas um estágio, conforme apresentada na Figura 3.2.

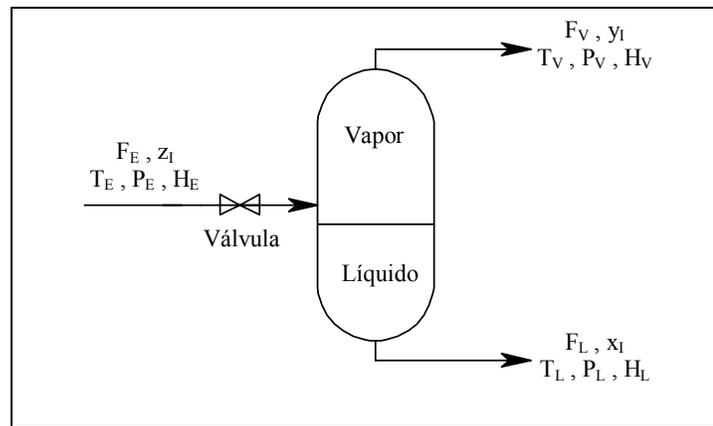


Figura 3.2: Esquema *flash* de contínua separação

O mosto delevurado é conduzido para o sistema de evaporação *flash* onde ocorre a separação da mistura etanol-água. O evaporador *flash* deve trabalhar em uma faixa de temperatura e pressão a fim de satisfazer dois objetivos: resfriar o mosto no fermentador, para poder eliminar a necessidade do trocador de calor no processo industrial, diminuindo assim, o custo operacional; e deixar a concentração de etanol no fermentador em níveis que ele possa atuar como anti-séptico, ao redor de 40g/L para evitar a proliferação exagerada de contaminantes, principalmente bactérias (SILVA *et al.*, 1999). A parte vaporizada passará por um condensador com fluido a 5°C para condensar o vapor rico de etanol, e a parte líquida (não evaporada), pobre em etanol, retorna ao fermentador.

3.3.2. Modelo para Flash Isotérmico

Supõe-se que a entrada do tanque *flash* é uma mistura de composição global dada pelas frações molares z_1, z_2, \dots, z_n . O tanque *flash* está numa temperatura ($T_L = T_V$) e pressão ($P_L = P_V$) em que só há duas fases de equilíbrio, uma fase líquida, com as frações molares x_1, x_2, \dots, x_n , e uma fase vapor, com as frações molares y_1, y_2, \dots, y_n . Na base de um mol de mistura toda, o número total de moles do componente i é dado pela fração z_i ; além disso, se o número de moles da fase líquida for L , a fase vapor conterá $(1-L)$ moles. O balanço de massa para o componente i é, então:

$$z_i = x_i + y_i(1 - L) \quad (i=1,2,\dots,n) \quad (3.33)$$

$$y_i = k_i \cdot x_i \quad (i=1,2,\dots,n) \quad (3.34)$$

A relação de equilíbrio é estabelecida conforme a Equação 3.34, resolvendo juntamente com a Equação 3.33, obtêm-se:

$$x_i = \frac{z_i}{L + k_i \cdot (1 - L)} \quad (i=1,2,\dots,n) \quad (3.35)$$

Aplicando novamente a Equação 3.34:

$$y_i = \frac{z_i \cdot k_i}{L + k_i \cdot (1 - L)} \quad (3.36)$$

Assim se tem a condição adicional de que a somatória das frações molares é igual a um ($\sum z_i = 1$), ($\sum x_i = 1$) e ($\sum y_i = 1$). Então, existem $2N+1$ equações e $2N+1$ incógnitas.

RACHFORD & RICE (1952) propuseram um método iterativo baseado em uma função objetiva que é a soma das equações 3.35 e 3.36 para todos os componentes, obtendo:

$$F = \sum \frac{z_i \cdot (K_i - 1)}{1 + V \cdot (K_i - 1)} = 0 \quad (3.37)$$

$$\frac{dF}{dV} = \sum \frac{z_i \cdot (K_i - 1)^2}{1 + V \cdot (K_i - 1)^2} \quad (3.38)$$

Com essas duas funções, podemos resolver pelo método de Newton-Raphson:

$$V^{i+1} = V^i - \frac{F}{dF / dV} \quad (3.39)$$

Os balanços de massa, tanto para o caso isotérmico quanto para o adiabático, são representados pelas mesmas equações. O que difere é a condição que define as constantes de equilíbrio. No *flash* isotérmico, a temperatura de equilíbrio é mantida constante através da adição ou subtração de calor do tanque através de serpentina ou camisa com resfriamento ou aquecimento. Esta condição simplifica os cálculos, pois as constantes de equilíbrios variarão somente com a mudança de composição do meio. O programa para o *flash* isotérmico segue representado no algoritmo na Figura 3.3.

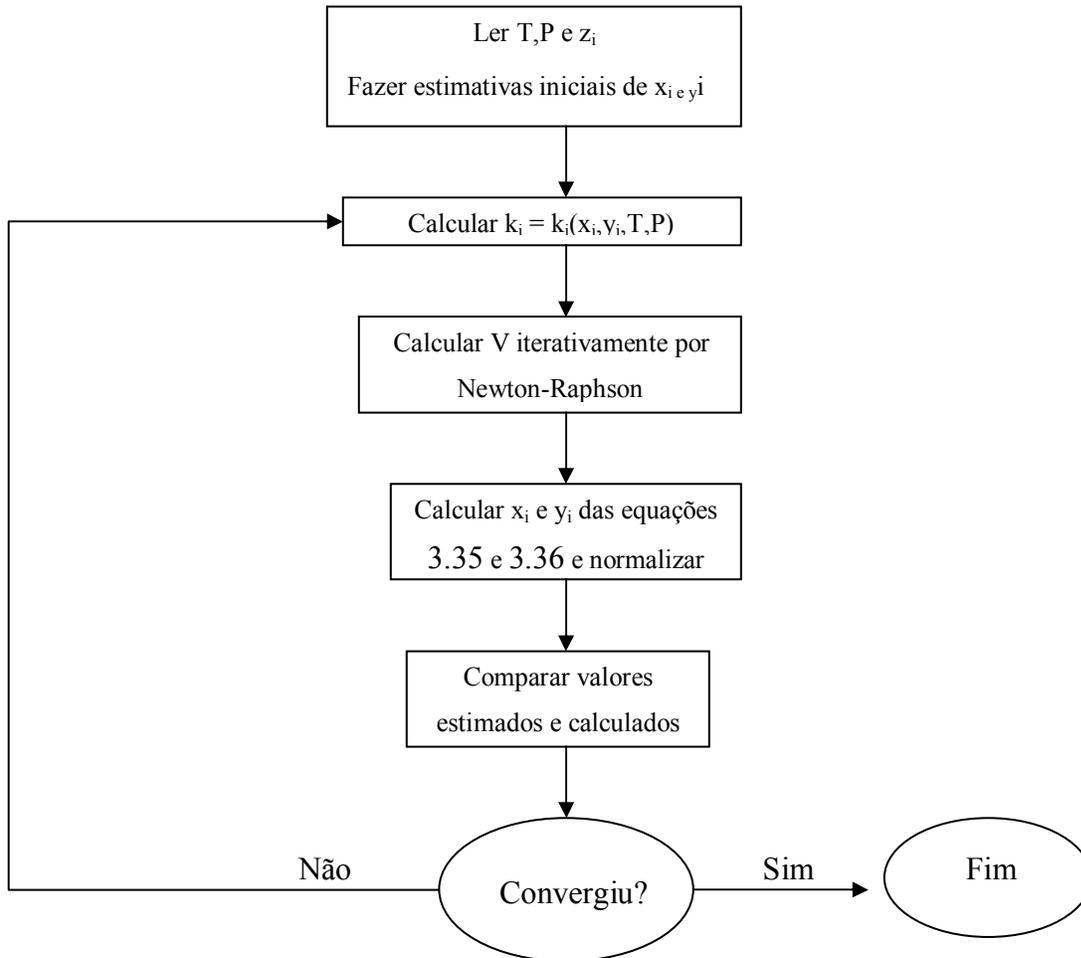


Figura 3.3: Algoritmo de *flash* isotérmico

É realizado o cálculo a cada iteração de novos valores de constantes de equilíbrio com base nos modelos utilizados neste trabalho, a fim de levar em conta a variação da composição sobre os coeficientes de atividade.

3.3.3. Modelo Flash Adiabático

O modelo de *flash* adiabático é resolvido utilizando as mesmas equações para o *flash* isotérmico, só que este fica dentro do loop para determinar a temperatura de equilíbrio, até satisfazer a condição de variação de entalpia zero, definida pela função da Equação 3.40. O programa construído está representado na Figura 3.4.

$$f(T=T_V=T_L) = V.H_v + (1 - V)H_L - H_E = 0 \quad (3.40)$$

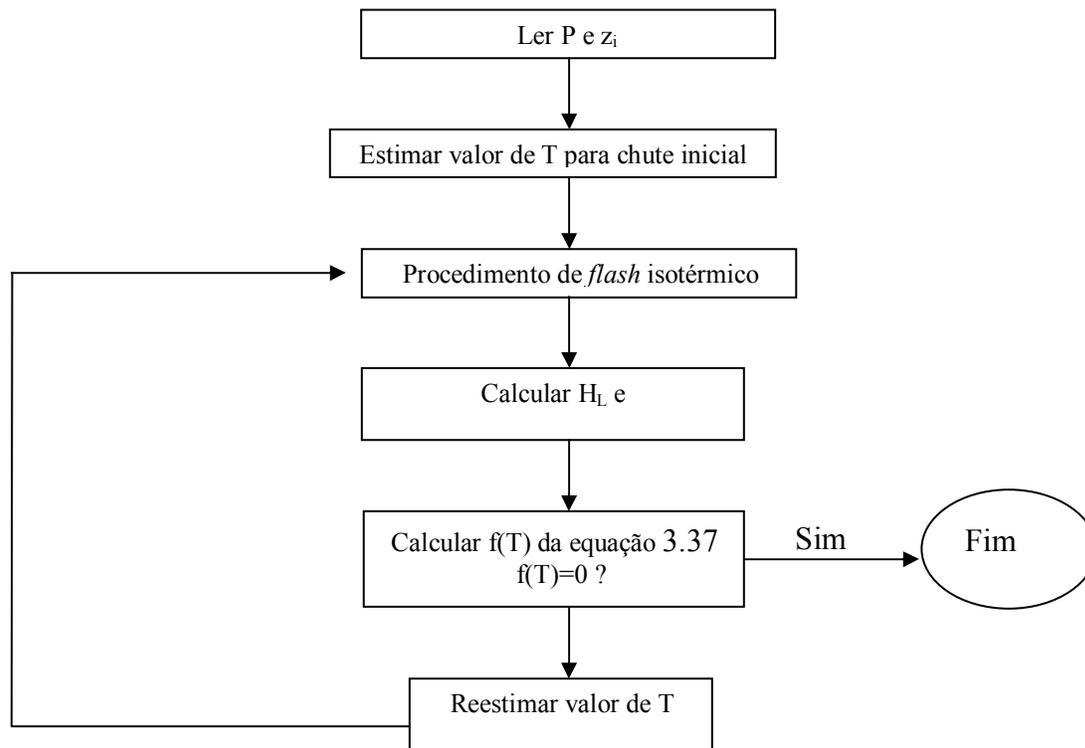


Figura 3.4: Algoritmo para *flash* adiabático

Para se fazer uma nova estimativa de T a cada iteração, usou-se o método da falsa posição. O cálculo das entalpias das frações de entrada, de vapor e de líquido foi feito usando-se equações para calores específicos e calores de vaporização encontrados em PERRY (1984). A temperatura de referência foi definida como 293,15 K, os açúcares como sólidos, água e etanol como líquidos e o CO₂ como gás não condensável a temperatura de referência. Na fase líquida, a entalpia foi calculada como a soma das entalpias da cada componente mais a entalpia de excesso de mistura, estimada a partir do modelo de equilíbrio utilizado de PERES & MACEDO (1997) e definida pela Equação 3.41. Para a fase vapor, foi considerada como ideal, pois a pressão em que se trabalha é bem menor que a atmosférica, e calculadas como a soma das entalpias individuais.

$$G^E = R_G T \sum x_i \cdot \ln(\gamma_i) \quad (3.41)$$

O modelo de *flash* adiabático necessitou de um tempo maior de processamento computacional e também de uma estimativa inicial bastante precisa de temperatura de saída, pois

a faixa de equilíbrio para a concentração de trabalho do fermentador é baixa, portanto a temperatura estimada pode cair fora da região de equilíbrio do sistema.

COSTA *et al.* (2001) utiliza para o evaporador *flash* o modelo de equilíbrio binário etanol-água a partir da equação NRTL para o *flash* isotérmico. Neste caso, como a temperatura e a pressão no *flash* estão fixas, a concentração de saída também terá sempre o mesmo valor.

No modelo de *flash* desenvolvido neste trabalho, levou-se em consideração que o meio fermentado utiliza a sacarose como substrato, e que o meio fermentado que vai para o evaporador *flash* está sempre saturado com CO₂ dissolvido.

3.3.4. Termodinâmica do equilíbrio de fases

Segundo SMITH & VAN NESS (1980) e SANDLER (1989), o preceito que deve ser satisfeito para que o equilíbrio se estabeleça entre uma mistura binária multicomponente com duas fases, para as mesmas condições de temperatura e pressão (P), é dado quando a fugacidade de cada componente é igual em todas as fases.

$$f_i^V = f_i^L \quad (i=1,2,\dots,n) \quad (3.42)$$

A expressão da fugacidade para cada fase:

- Fase vapor

$$f_i^V = y_i \cdot \Phi_i \cdot P \quad (3.43)$$

- Fase líquida

$$f_i^L = x_i \cdot \gamma_i \cdot f_i^0 \quad (3.44)$$

Substituindo as Equações 3.42 e 3.43 na Equação 3.44 tem-se:

$$y_i \cdot \Phi_i \cdot P = x_i \cdot \gamma_i \cdot f_i^0 \quad (3.45)$$

SMITH & VAN NESS (1980) comentam que para pressões baixas ou moderadas, a hipótese de independência das coordenadas da fase líquida γ_i e f_i^0 em função da pressão pode ser feita sem afetar significativamente a exatidão dos resultados. Ou seja:

$$f_i^0 = f_i = P_i^{sat} \cdot \left(\frac{f_i^{sat}}{P_i^{sat}} \right) \cdot \left(\frac{f_i}{f_i^{sat}} \right) \quad (3.46)$$

Sendo $\phi_i^{sat} = f_i^{sat} / P_i^{sat}$ e propondo a hipótese de que $f_i / f_i^{sat} = 1$, ou seja, $f_i = f_i^{sat}$ em função da fugacidade do líquido puro não ser sensível à pressão, a Equação 3.46 torna-se:

$$f_i^0 = P_i^{sat} \cdot \phi_i^{sat} \quad (3.47)$$

Substituindo a Equação 3.47 na Equação 3.45, tem-se:

$$y_i \cdot \Phi_i \cdot P = x_i \cdot P_i^{sat} \cdot \phi_i^{sat} \quad (3.48)$$

Para pressões de 1 atm ou menos, pode-se considerar que a fase vapor se comporta como uma fase ideal, pois em baixas pressões, a fase vapor possui baixa densidade, fazendo com que as moléculas interajam entre si com menos intensidade. Desta forma não é necessário o uso do componente que descreve o desvio da idealidade (ϕ_i), tornando-se $f_i^V = y_i P$. A suposição de idealidade da fase vapor é também constatada por levantamentos experimentais, para pressões baixas, onde verifica-se que ϕ_i^{sat} e ϕ_i são praticamente iguais à unidade para todos os componentes (PERRY & GREEN, 1984). Assim a Equação 3.48, torna-se:

$$y_i \cdot P = x_i \cdot \gamma_i \cdot P_i^{sat} \quad (i=1,2,\dots,n) \quad (3.49)$$

A constante de equilíbrio do componente i em uma mistura é definida por:

$$k_i = \frac{y_i}{x_i} \quad (3.50)$$

Assim a Equação 3.50, torna-se:

$$k_i = y_i \cdot \frac{P_i^{sat}}{P} \quad (3.51)$$

O valor de P_i^{sat} pode ser conhecido através da equação de Antoine, que relaciona a pressão de vapor com a temperatura e as constantes de cada espécie química (A, B, C), ajustadas com base nos dados experimentais.

O maior problema para o cálculo do equilíbrio da Equação 3.49 é encontrar o valor do coeficiente de atividade γ_i , que descreve o desvio da fugacidade do componente i na mistura líquida (f_i^L) em função do componente em uma mistura líquida ideal ($x_i f_i^0$). A literatura apresenta diversos modelos e métodos que calculam os coeficientes de atividade, sendo basicamente de dois tipos: os empíricos, baseados em medições diretas dos componentes de interesse; e os

predictivos, em que não é necessário medições diretas dos componentes de interesse, destacando-se os modelos de contribuição de grupo.

Se o tanque *flash* estiver corretamente dimensionado e operando em condições normais, o vapor e líquido saindo do tanque estarão em equilíbrio. Entretanto, quando ocorre um desvio nas variáveis de operação, principalmente aquelas que influenciam fortemente o equilíbrio termodinâmico como temperatura, pressão e concentração dos compostos a serem separados, existe um período de transição até atingir novo equilíbrio. O comportamento dessa transição depende basicamente do projeto do equipamento.

3.3.5. Modelos para equilíbrio líquido-vapor de sistemas complexos

Neste trabalho pretende-se utilizar um modelo para o equilíbrio líquido-vapor que descreva a interação de componentes não voláteis sobre os que estão presentes nas duas fases. Na literatura existem inúmeros modelos para o caso de soluções eletrolíticas, mas no caso de fermentação ou na indústria de alimentos, verifica-se grande quantidade de substâncias não dissociáveis, mas que afetam a pressão de vapor da solução, como por exemplo, os carboidratos, aminoácidos, etc. Modelos para esse tipo de sistema ainda são escassos na literatura, necessitando de maior número de experimentos para se ter uma base de dados mais relevante.

Diversos tipos de equações que descrevem a interação entre açúcares e soluções aquosas foram desenvolvidos, como por exemplo, as equações empíricas para representar a atividade de água de soluções e de alimentos. Os modelos mais recentes tentam utilizar equações já desenvolvidas para o equilíbrio de fases, procurando se ter um maior espectro de aplicação, como é o caso de ABDERAFI & BOUNAHMIDI (1994) com as equações NRTL, de Peng-Robinson e Lee-Kesler, de PERES & MACEDO (1996) com um modelo UNIQUAC modificado. Devido aos diferentes tipos de substâncias e a grande variedade, os modelos predictivos são muito interessantes na determinação dos coeficientes de atividade.

CATTE (1995) desenvolveu um modelo físico-químico, com parte termodinâmica e parte com equilíbrio químico baseada no modelo UNIFAC, entretanto é bastante complexo. PERES & MACEDO (1997) desenvolveram um modelo modificado de UNIFAC que prediz bem modelos binários, mas apresenta maiores desvios para sistemas com muitos componentes. Outro modelo também baseado no UNIFAC foi proposto por SPILLOTIS & TASSIUS (2000)

O modelo escolhido para este projeto foi o de PERES & MACEDO (1997), devido a sua capacidade de predição para sistemas com açúcares, como é normalmente encontrado em produtos alimentícios. Segundo COOKE (2002), que comparou diversos modelos preditivos e não preditivos para soluções de açúcares, o modelo de PERES & MACEDO (1997) prediz bem no caso de soluções diluídas, como é a situação estudada aqui.

3.3.6. Unifac modificado (PERES & MACEDO, 1997)

O modelo de PERES & MACEDO (1997) é baseado no modelo UNIFAC modificado de LARSEN *et al.* (1987), com o termo combinatorial modificado em relação ao modelo desenvolvido por FREDENSLUND *et al.* (1975), como escrito a seguir:

$$\ln(\gamma_i^c) = \ln\left(\frac{\varphi_i}{x_i}\right) + 1 - \frac{\varphi_i}{x_i} \quad (3.52)$$

Onde φ_i é a fração molecular volumétrica do componente i definido como:

$$\varphi_i = \frac{x_i \cdot R_i^p}{\sum_i x_i \cdot R_i^p} \quad (3.53)$$

com $p=2/3$

E R_i é o volume molecular do componente i.

A parte residual é o mesmo definido no modelo UNIFAC original.

Os termos de interação energética utilizados na parte residual foram retirados de LARSEN *et al.* (1987) e de PERES & MACEDO (1997), e para certas interações possuem dependência com a temperatura.

No modelo de PERES & MACEDO (1997), os parâmetros de interação energética foram determinados por regressão de vários experimentos e novos grupos funcionais foram definidos para melhor representar a interação entre os açúcares e os solventes, como o grupo piranosídico e furanosídico, grupo éter e o grupo OH_{ring} , que é diferenciado do grupo OH convencional devido a diferença de interação energética com grupos vizinhos quando está na molécula de açúcar.

Na Tabela 3.3, temos a configuração de algumas substâncias utilizando esses grupos propostos.

Tabela 3.3: Grupos funcionais para UNIFAC modificado

	PYR	FUR	-O-	CH ₂	OH	H ₂ O	OH _{RING}	CH ₃	CH ₃ OH	CH
D-GLUCOSE	1	0	0	1	0	0	5	0	0	0
D-FRUTOSE	0	1	0	2	0	0	5	0	0	0
D-XILOSE	1	0	0	0	0	0	4	0	0	0
D-MANOSE	0	1	0	2	0	0	5	0	0	0
SACAROSE	1	1	1	3	0	0	8	0	0	0
AGUA	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0
ETANOL	0	0	0	1	1	0	0	1	0	0
METANOL	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0
GLICEROL	0	0	0	2	3	0	0	0	0	1

3.3.7. Comparação com sistema etanol-água

Com o intuito de comparar outros modelos de equilíbrio com o UNIFAC modificado de PERES & MACEDO (1997), foram utilizados dados experimentais da literatura para um sistema etanol-água próximos a pressão e temperatura em que *flash* irá trabalhar. Foram comparados quatro modelos: NRTL, UNIQUAC, UNIFAC e UNIFAC modificado utilizado aqui, feitos em linguagem FORTRAN 90; a partir de dados extraídos de Pemberton & Mash (citado por GMEHLING *et al.*, 1977) a 30°C, representados na Figura 3.5.

Como era esperado, o modelo NRTL foi o que teve melhor ajuste, ficando bem próximo dos dados experimentais; os modelos baseados em contribuição de grupo apresentaram bons resultados, entretanto pode-se notar que o modelo UNIFAC modificado, apesar de ser preditivo, mostra uma boa concordância com os dados, melhor que os modelos UNIQUAC e UNIFAC. Isto mostra que este modelo é eficaz na descrição deste tipo de sistema líquido-vapor.

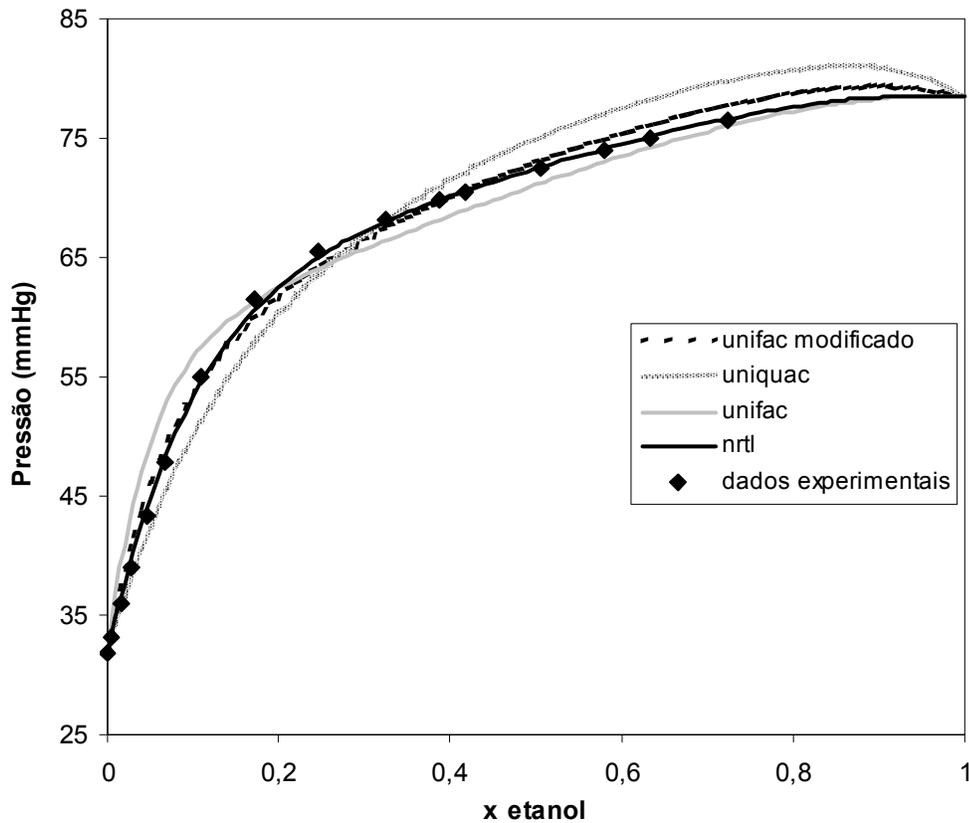


Figura 3.5: Comparação dos modelos de equilíbrio com dados experimentais a 30°C

3.3.8. Cálculo da fugacidade no estado padrão de um componente não condensável (PRAUSNITZ *et al.*, 1986)

A distinção entre componentes condensáveis e não condensáveis é arbitrária, levando em conta basicamente a proximidade do ponto crítico às condições do processo, e sendo que aqui o CO₂ será considerado como não condensável.

Para componentes não condensáveis, normalmente se faz uma normalização assimétrica ($\gamma^* \rightarrow 1, x \rightarrow 0$). A fugacidade é representada por:

$$f_i^L = \gamma_i^{*(Pr)} x_i H_{i,m}^{(Pr)} \exp \int_{Pr}^P \frac{\bar{v}_i^L}{RT} dP \quad (3.54)$$

Onde $H_{i,m}$ é a constante de Henry para o componente i na mistura avaliado a pressão de referência Pr . Considerando apenas para a região diluída ($x \ll 1$), podemos usar a simplificação:

$$\gamma_i^{*(Pr)} \exp \int_{Pr}^p \frac{v_i^{-L} dP}{RT} = 1 \quad (3.55)$$

E ainda considerando a fase vapor ideal, chegamos à relação de equilíbrio:

$$y_i = x_i \cdot H_{i,m} \quad (3.56)$$

Para um soluto i em uma mistura de j solventes, podemos fazer uma aproximação para estimar a constante de Henry para a mistura:

$$\ln(H_{i,m}) = \sum_j \theta_j \cdot \ln(H_{i,j}) \quad (3.57)$$

onde $H_{i,j}$ representa a constante de Henry do componente i no solvente j puro, e θ_j é a fração de superfície do solvente j em base livre de soluto.

Por conveniência, podemos também representar $H_{i,j}$ como o produto de duas funções:

$$H_{i,j} = \gamma_{i,j}^{\infty} \cdot f_i^{oL} \quad (3.58)$$

Onde $\gamma_{i,j}^{\infty}$ é o coeficiente de atividade a diluição infinita, e f_i^{oL} é a fugacidade no estado padrão, que é um valor hipotético, como sendo a fugacidade do líquido puro na temperatura do sistema, extrapolando-se o ponto crítico da substância. Para componentes não condensáveis, escolhemos uma função arbitrária (PRAUNITZ *et al.*, 1980):

$$\ln(f_i^{oL}/P_{ci}) = 7,224 - 7,534 \cdot (T/T_{ci})^{-1} - 2,598 \cdot \ln(T/T_{ci}) \quad (3.59)$$

Onde P_{ci} e T_{ci} são a pressão e a temperatura crítica do componente i . A Equação 3.59 dá o efeito aproximado da temperatura sobre a constante de Henry. O coeficiente de atividade a diluição infinita apresenta somente uma fraca dependência com a temperatura, podendo ser relacionado pela função:

$$\ln(\gamma_{i,j}^{\infty}) = \delta_{i,j}^{(0)} + \delta_{i,j}^{(1)} T^{-1} \quad (3.60)$$

Na simulação, não foi considerado o efeito da temperatura sobre o coeficiente de atividade a diluição infinita. Também se considerou que o CO_2 dissolve-se somente no etanol e na água, desprezando o efeito dos outros solutos. Os dados $\gamma_{i,j}^{\infty}$ para o CO_2 -etanol foi obtido em WILHELM & BATTINO (1973) e para CO_2 -água em GIBBS & VAN NESS (1971).

3.3.9. Comportamento para misturas multicomponente

Para analisar o modelo de PERES & MACEDO (1997) para mistura multicomponente, foram feitas simulações comparando com o sistema etanol-água. A composição do modelo multicomponente foi fixada em uma composição normalmente encontrada na fermentação contínua, com os valores de sacarose, glicose, frutose, glicerol e gás carbônico nas concentrações de 44g/l, 22g/l, 22g/l, 10g/l, 0.1g/l respectivamente, a temperatura de 35°C, e calculada a pressão obtida de um sistema fechado.

Supondo uma variação na concentração de etanol no meio (calculada em base livre de outros solutos), calculou-se a pressão no evaporador *flash* para as situações dos sistemas binário e multicomponente, com e sem presença de CO₂ no meio.

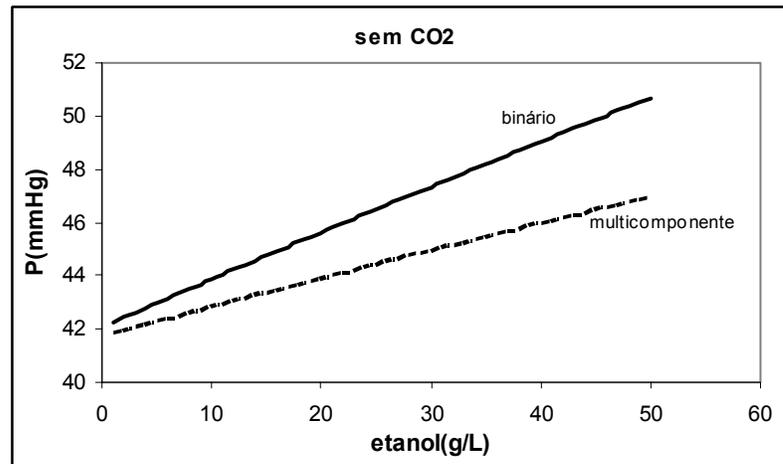


Figura 3.6: Comparação entre sistema binário e multicomponente sem CO₂

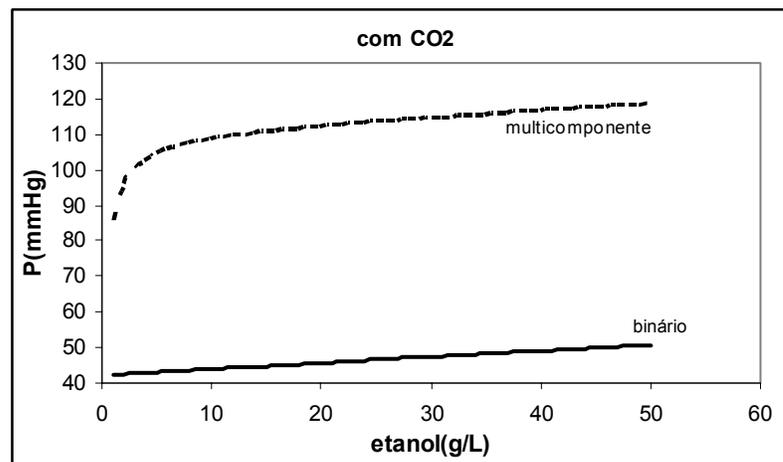


Figura 3.7: Comparação entre sistema binário e multicomponente com CO₂

Podemos observar que quando o sistema não possui CO₂, os demais solutos provocam uma redução na pressão do sistema, sendo mais acentuada quanto maior a concentração de etanol no meio.

Quando existe CO₂ dissolvido no meio, ocorre um grande aumento da pressão no evaporador, aumentando mais rapidamente com concentrações mais baixas de etanol, devido a maior solubilidade do gás carbônico em água.

Pode-se concluir que os açúcares e o CO₂ afetam o equilíbrio do sistema, principalmente o CO₂, portanto a operação do *flash* pode ser afetada, quando se passa de um estudo de fermentação considerando o meio somente binário para um meio multicomponente. No capítulo seguinte será feito um estudo comparativo entre a fermentação com modelo de *flash* desenvolvido neste trabalho com um modelo com *flash* simples.

3.3.10. Comparação de dados experimentais com o modelo de equilíbrio desenvolvido

Dados experimentais foram obtidos do projeto de doutorado de Daniel I. P. Atala, aluno do laboratório de Engenharia de Bioprocessos-FEA, realizando o estudo termodinâmico de soluções de diversas concentrações de açúcares (sacarose, glicose, frutose), de glicerol e de etanol. Foi utilizado meio fermentado, que foi posteriormente destilado para retirada completa do etanol. Foram então adicionadas arbitrariamente as concentrações desejadas dos compostos em estudo ao meio residual, e então determinado em um ebuliômetro Normag as temperaturas de equilíbrio do sistema a três pressões diferentes (200, 400, 700 mmHg). Foram retiradas amostras das fases líquidas e vapor depois de atingido o equilíbrio e feita a análise em cromatografia HPLC para determinar a composição de equilíbrio.

Nas Figuras 3.8 a 3.10 têm-se graficados os resultados obtidos contra os dados preditos pelo modelo de PERES & MACEDO (1997). Observa-se que os dados calculados estão acima daqueles verificados experimentalmente, variando a diferença de menos de 1 °C (a temperaturas maiores) até a 5°C em temperaturas mais baixas. Essa diferença relativamente grande, provavelmente é devido a outros compostos presentes no meio fermentado que não foram analisados, mas que certamente também afetam o equilíbrio, como álcoois diversos, ácidos orgânicos, além de células de leveduras que permaneceram no meio. Isso demonstra que talvez o modelo proposto deva incluir mais componentes para representar melhor o processo.

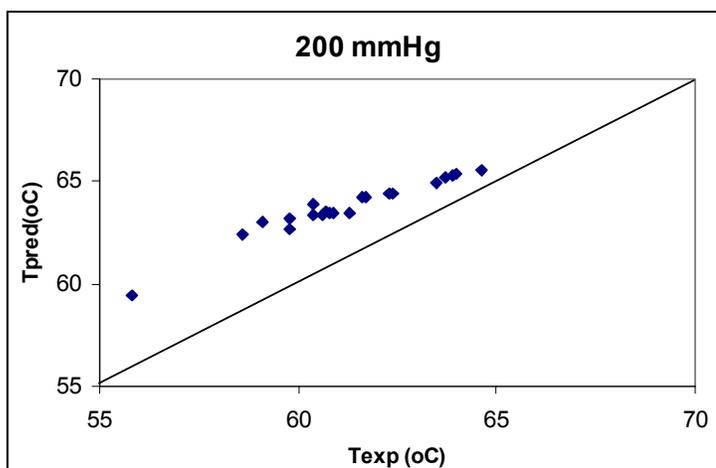


Figura 3.8: Dados termodinâmicos a 200 mmHg

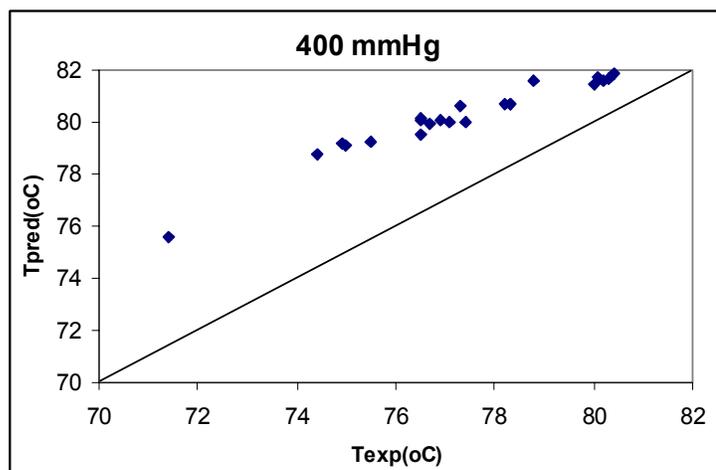


Figura 3.9: Dados termodinâmicos a 400 mmHg

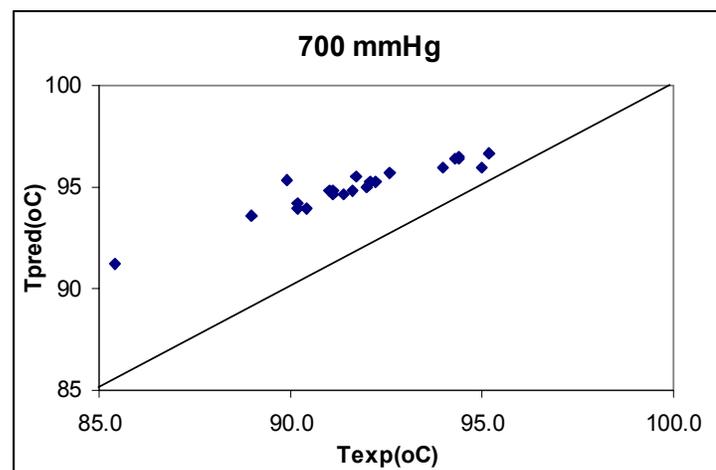


Figura 3.10: Dados termodinâmicos a 700 mmHg

3.4. Conclusões

O modelo de fermentação extrativa por *flash* a vácuo foi definido baseado nos balanços de massa e energia de todo o sistema. O modelo cinético da fermentação desenvolvido foi um modelo determinístico, considerando que existem duas frações de células, as viáveis e as que estão morrendo. Os parâmetros cinéticos utilizados foram determinados como função da temperatura, portanto dando ao modelo uma faixa de variação mais ampla.

Para o cálculo do *flash*, foi considerada uma solução complexa que iria para a câmara de equilíbrio, composto de açúcares, gás carbônico e etanol. Para a resolução das vazões mássicas, foi aplicado o método iterativo de RACHFORD & RICE (1952). Dois tipos de *flash* foram modelados, o isotérmico, trabalhando a pressão e temperaturas fixas, e o adiabático, que evapora a pressão e entalpias constantes, normalmente é termicamente isolado.

No cálculo das constantes de equilíbrio usadas na resolução do problema de separação por *flash*, foi utilizado o modelo de equilíbrio de PERES & MACEDO (1997) por ser ajustado para sistemas que possuem carboidratos e outras substâncias complexas. Este modelo apresentou bons resultados em relação a dados experimentais e outros modelos de equilíbrio, mostrando ser capaz de prever bem, com a versatilidade de ser um modelo que pode ser expandido para uma solução com diversos componentes facilmente. No entanto, na comparação com dados experimentais, houve uma diferença relativamente grande, mostrando que o modelo pode necessitar de melhores ajustes.

Também foi feito um modelo de equilíbrio para o CO₂ dissolvido no meio para verificar sua influência sobre o *flash*. A solução multicomponente apresentou uma pressão de equilíbrio bem maior, o que pode dificultar na separação dos componentes pelo *flash* e na capacidade de manutenção da pressão no interior do evaporador.

4. DETERMINAÇÃO DAS CONDIÇÕES NORMAIS DE OPERAÇÃO

Neste capítulo foram determinadas as condições em que o evaporador *flash* vai operar, através de comparação com o modelo de COSTA *et al.* (2001). Foi comparada a performance obtida neste modelo em relação a outros trabalhos realizados e determinadas as condições de operação em estado estacionário.

4.1. Comparação dos modelos

Com o intuito de comparar o modelo desenvolvido com o utilizado por COSTA *et al.* (2001), foram realizados os estudos representados pelas Figuras 4.1 a 4.6, confrontando o modelo desenvolvido por COSTA *et al.* (2001) e o modelo deste trabalho com *flash* isotérmico a mesma pressão e temperatura (30 °C e 34,5 mmHg), considerando um sistema binário etanol-água, e o mesmo modelo para o sistema multicomponente, com CO₂ e açúcar, e sua influência sobre as variáveis do fermentador: concentração de células totais (X_t), de substrato limitante (S), de produto (P) e da temperatura (T). Como valores estacionários, foram utilizados os mesmos que COSTA *et al.* (2001) usou em seu trabalho, descritos na Tabela 4.1.

Percebe-se que a diferença entre os modelos é pequena. No caso da comparação entre os modelos binários desenvolvidos neste projeto e o de COSTA *et al.* (2001), os modelos de equilíbrio são similares para o caso etanol-água, mostrando que apesar de ser um modelo de contribuição de grupo, apresenta bons resultados frente ao modelo NRTL, que segundo SILVA (1997), é o melhor modelo para misturas aquosas na determinação dos coeficientes de atividade. No caso da comparação entre o modelo binário aqui desenvolvido e o sistema multicomponente, nota-se que a influência dos outros compostos do meio além do etanol tiveram pouco efeito sobre as concentrações de produto e do substrato no fermentador, mas diferenças maiores podem ser percebidas na concentração de células e na temperatura do fermentador. Para fermentação de altas densidades, o efeito pode ser mais significativo, e ainda pode ser facilmente ampliado para incluir outros componentes, como outros açúcares, ácidos ou álcoois solúveis que podem ter influência no sistema. Para isso, são necessárias investigações aprofundadas e a obtenção de dados experimentais, ainda não disponíveis.

Tabela 4.1: Valores das variáveis no estado estacionário

Variável	Valor
X_t	30.1 g/l
S	5.4 g/l
P	37.7 g/l
T	33.4 °C

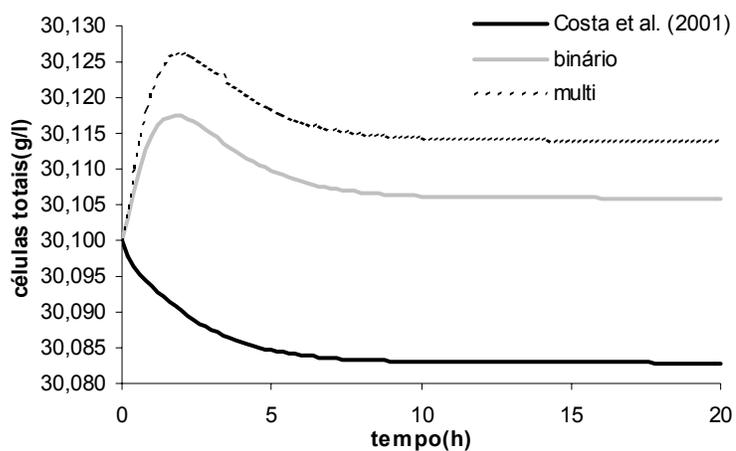


Figura 4.1: Concentração total de células no fermentador em função do tempo

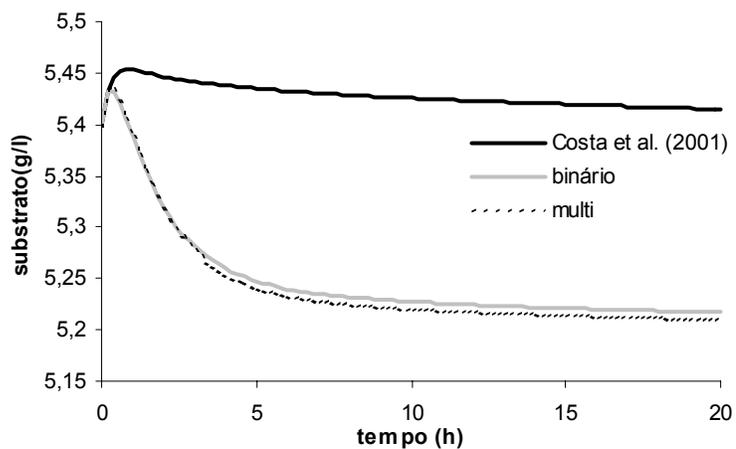


Figura 4.2: Concentração de substrato limitante no fermentador em função do tempo

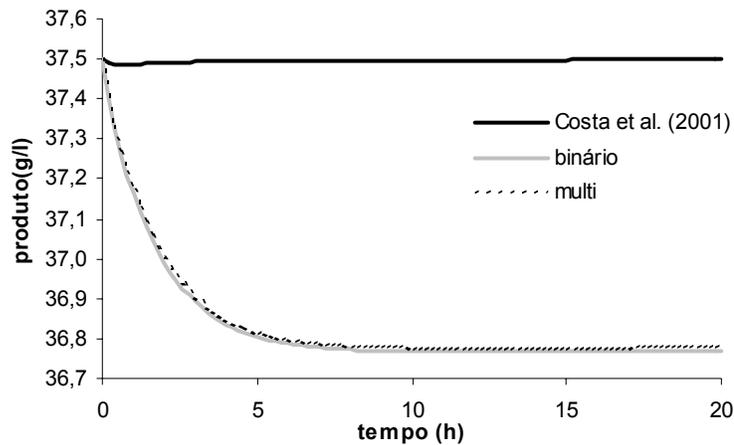


Figura 4.3: Concentração de produto no fermentador em função do tempo

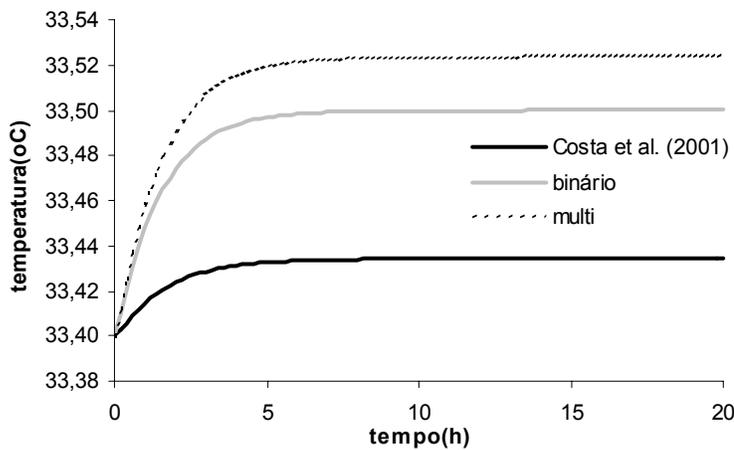


Figura 4.4: Temperatura no fermentador em função do tempo

Comparando o modelo adiabático, pode-se ver que existem vantagens na aplicação deste em relação ao *flash* isotérmico trabalhando a 30°C, como modelo multicomponente. Comparou-se o *flash* adiabático, na pressão sugerida por COSTA *et al.* (2001) de 34,5 mmHg, com modelo o isotérmico a mesma pressão e temperatura de 30°C, e percebe-se pela Figura 4.5, que a temperatura é mais baixa (quase 1°C) e a concentração de etanol alcança uma concentração maior de equilíbrio, um pouco acima de 40 g/l.

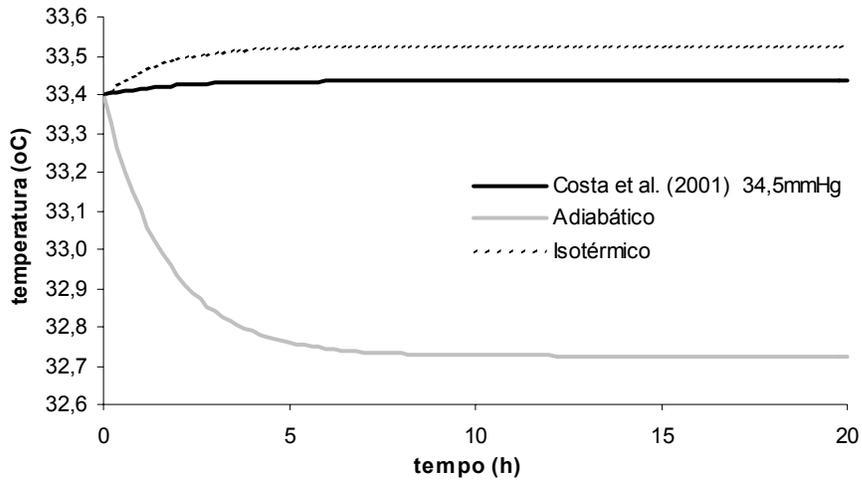


Figura 4.5: Comparação da temperatura do fermentador

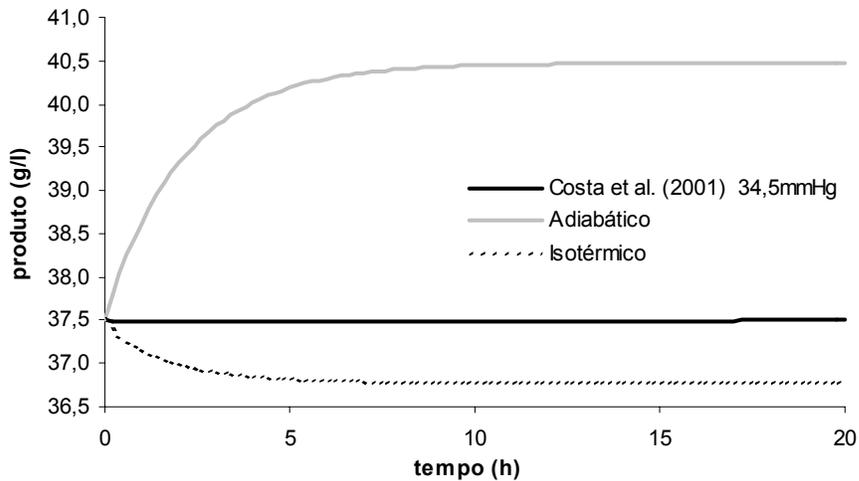


Figura 4.6: Comparação entre as concentrações de etanol no fermentador

Com o objetivo de se trabalhar a uma pressão maior, a fim de exigir menos vácuo do sistema, foi ajustada a pressão do evaporador *flash* até atingir uma temperatura de equilíbrio próxima daquela encontrada por COSTA *et al.* (2001)

Nas Figuras 4.7 e 4.8, temos os gráficos com os modelos com a pressão ajustada. Para o modelo com *flash* isotérmico, mantendo-se a temperatura de saída de 30°C, chegou-se a uma pressão um pouco maior de 35,5 mmHg, enquanto para o *flash* adiabático, a pressão atingida foi maior, um acréscimo de 8,1 mmHg em relação a pressão inicial, obtendo-se uma pressão de

trabalho de 42,6 mmHg. A concentração de etanol no fermentador manteve-se praticamente constante tanto para o caso com *flash* isotérmico quanto para adiabático, este último trabalhando bem próximo da concentração estabelecida como ótima de 40 g/l. Com a possibilidade de se trabalhar a uma pressão maior, tem-se um menor gasto energético para formação de vácuo e uma menor necessidade de hermeticidade do equipamento.

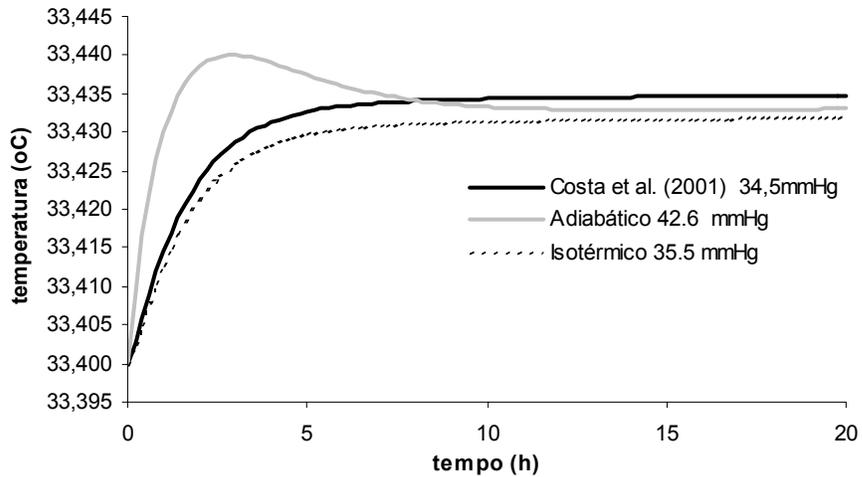


Figura 4.7: Temperatura no fermentador com a pressão ajustada no *flash*

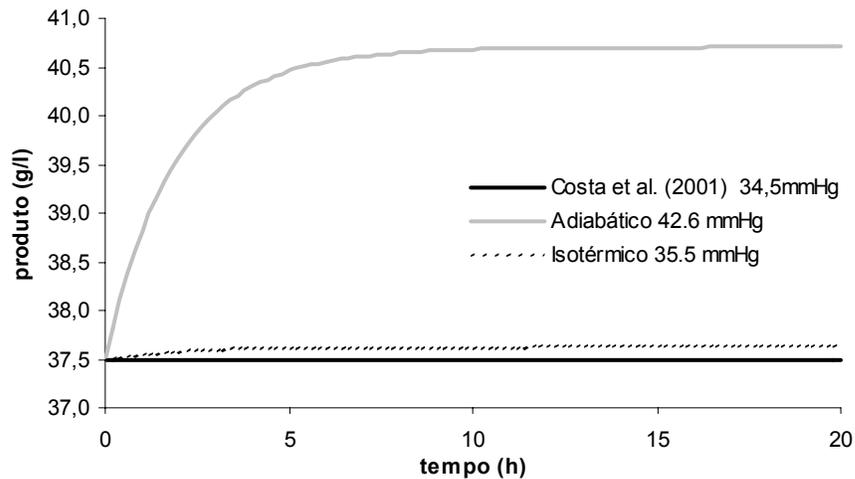


Figura 4.8: Concentração de produto no fermentador com a pressão ajustada no *flash*

Comparando a performance dos diferentes modelos em relação a produtividade, rendimento e conversão, verifica-se pela Tabela 4.2 que os modelo possuem produtividades

iguais, exceto para o *flash* adiabático, um pouco abaixo de 21 g/(l.h), entretanto bem superiores a valores de processo de fermentação contínua convencional, por exemplo, o processo otimizado por KALIL *et al.* (2000) apresentou uma produtividade de 12 g/(l.h). O rendimento e conversão tiveram valores mais baixos que o de SILVA (1997), mas o modelo com *flash* isotérmico deste trabalho mostrou valores um pouco mais altos que o de COSTA *et al.* (2001), e o com *flash* adiabático obteve valores menores que de COSTA *et al.* (2001). Essa diferença observada entre os modelos de SILVA (1997) e os modelos deste trabalho e de COSTA *et al.* (2001), é devido principalmente ao modelo e as equações utilizadas, sendo que as equações cinéticas do modelo de SILVA (1997) são mais simples do que as utilizadas aqui neste trabalho, e que são baseadas no modelo de COSTA *et al.* (2001).

Percebe-se que a fermentação com *flash* adiabático tem um desempenho um pouco inferior ao do processo com *flash* isotérmico, entretanto possui as vantagens de ter uma construção mais fácil e poder operar a uma pressão mais alta.

Tabela 4.2: Comparação de desempenho dos modelos de fermentação

Modelo	Rendimento (%)	Produtividade (g/l.h)	Conversão (%)
SILVA (1997)	86.4	21.0	99.3
COSTA <i>et al.</i> (2001)	81.4	21.0	94.8
Isotérmico	81.5	21.0	95.2
Adiabático	80.7	20.8	93.8

Os novos valores de equilíbrio estão presentes na Tabela 4.3, para as fermentações com *flash* isotérmico e adiabático. O que se pode notar é que a quantidade de substrato que ainda resta na saída está um pouco alta, pois segundo SILVA (1997), nos processos convencionais o valor máximo de saída é de 1 g/l. A conversão pode ser aumentada até tal objetivo, entretanto o processo seria bastante prejudicado com a queda de produtividade, que aqui atinge níveis bem acima dos obtidos nos processos convencionais. É provável que com a utilização de mais de um fermentador em série, a conversão de açúcares possa ser aumentada.

Tabela 4.3: Valores de equilíbrio

Variável	Isotérmico	Adiabático
Xv	30,1	30,0
Xd	0,0	0,0
S	5,4	6,3
P	37,6	40,7
T	33,4	33,4
TLR	30,0	30,6
FLR	38,7	42,7
FL	154,6	170,8
FV	13,2	2,0
PLR	23,2	39,2
PV	207,0	176,5
CO ₂	1,2	1,2
Pflash	35,5	42,6
REND	81,5	80,7
PROD	21,0	20,8
CONV	95,2	93,8

4.2. Conclusões

A partir da comparação com o modelo desenvolvido em COSTA *et al.* (2001), foi possível estabelecer a condição de operação do *flash*, trabalhando a 35,5 mmHg e 30°C para o *flash* isotérmico, e a 42,6 mmHg para o *flash* adiabático. Foi verificado que o modelo multicomponente difere do modelo de equilíbrio binário principalmente na concentração de células e na temperatura do fermentador, afetando pouco outras variáveis.

A produtividade obtida foi alta se comparada com outros processos, cerca de 21g/l.h com *flash* isotérmico, entretanto, o rendimento e conversão ficaram abaixo dos obtidos por SILVA (1997), devido a diferenças nos modelos cinéticos utilizados, sendo que SILVA (1997) aplicou equações mais simples. O modelo com *flash* adiabático teve performance um pouco inferior se comparada com o isotérmico, mas possui vantagens que compensam a sua utilização como maior facilidade de construção e operação e a possibilidade de se trabalhar a uma pressão maior que o *flash* isotérmico.

5. ESTUDO DINÂMICO DO PROCESSO

Este capítulo teve como objetivo analisar o comportamento dinâmico do processo fermentativo frente a perturbações provocadas no evaporador *flash*, desse modo verificar quais variáveis são as mais indicadas para se realizar o controle do processo.

É muito importante a manutenção das condições de processo, tanto por aspectos econômicos, para obter elevada produtividade, evitar aumento de custos de produção, ou aspectos operacionais, para, por exemplo, manter a faixa de operação dos equipamentos, ou também por aspectos qualitativos, para se ter um produto final com as características requeridas.

Os valores para estado estacionário foram determinados no capítulo anterior, correspondendo às condições de trabalho normal, portanto após a partida do processo.

5.1. Perturbações degrau em variáveis de entrada

As variáveis escolhidas para se fazer o acompanhamento foram as mais importantes para o processo fermentativo, são elas: a temperatura (T), concentração de células viáveis (X_v), concentração de etanol (P), e concentração de substrato (S) no reator. Além dessas, também foram analisados os parâmetros de eficiência produtividade e rendimento, definidos no capítulo anterior.

As variáveis em que foram introduzidas as variações degrau são as que estão relacionadas à operação do evaporador *flash*. Para o *flash* isotérmico, é possível controlar a pressão interna (P_{flash}) através de bombas de vácuo, e a temperatura (T_{lr}), através camisa ou serpentina. No *flash* adiabático, somente a pressão pode ser controlada. E para os dois tipos de *flash*, ainda pode-se controlar a taxa de reciclo do *flash* (r) através de válvula reguladora de fluxo.

A variação degrau induzida foi de $\pm 5\%$ dos valores das variáveis, exceto para r , que teve variação de 10%. A perturbação introduzida não é muito grande porque se verificou que uma variação muito grande nas condições do *flash* provocava a fuga da faixa de equilíbrio, tornando o efeito do *flash* nulo. Esse é um ponto negativo em relação à utilização desse equipamento, pois não permite desvios muito grandes na temperatura e composição do mosto. Outra dificuldade encontrada na prática é a necessidade de um bom isolamento térmico do evaporador adiabático principalmente, para que não haja trocas térmicas com o ambiente, que podem também fazer com que o *flash* saia das condições de equilíbrio de fases.

A seguir temos representado nas Figuras 5.1 a 5.5, os efeitos das variações degrau, provocadas no tempo zero e mantidas durante todo o período de estudo.

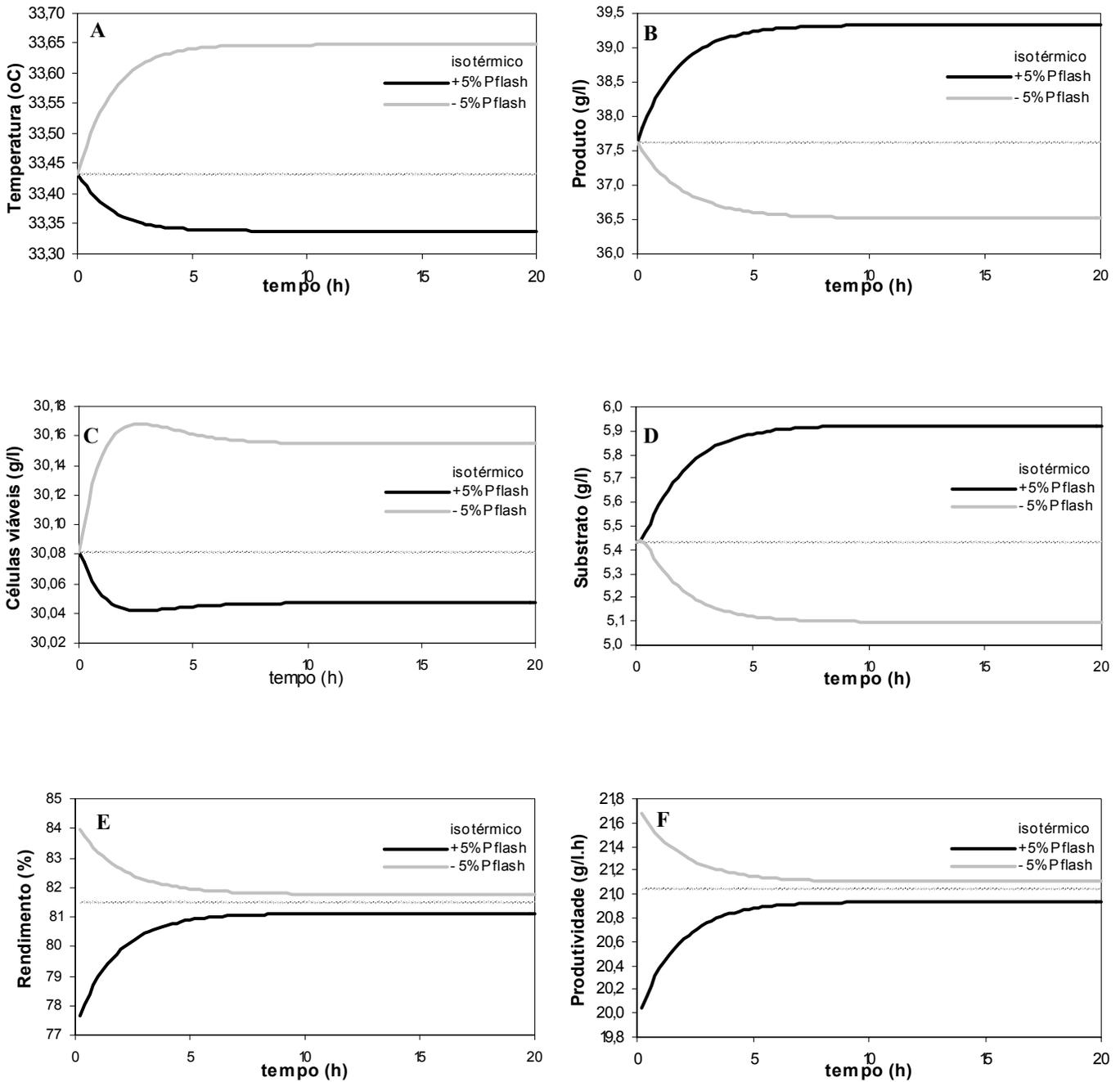


Figura 5.1: Comportamento observado nas variáveis temperatura (A), concentração de produto (B), concentração de células viáveis (C), concentração de substrato (D), rendimento (E) e produtividade (F) para perturbação degrau na **Pressão do flash Isotérmico**

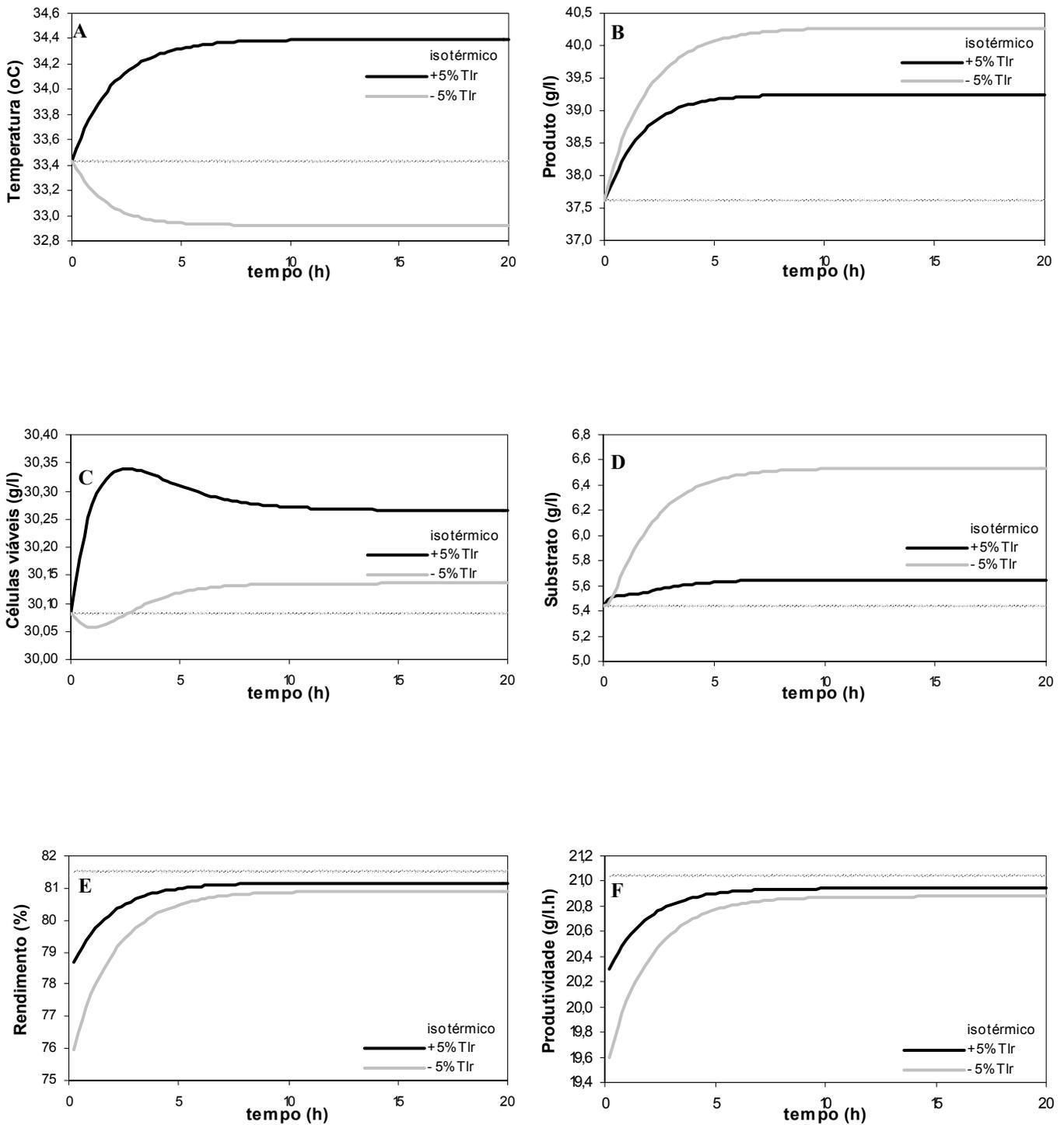


Figura 5.2: Comportamento observado nas variáveis temperatura (A), concentração de produto (B), concentração de células viáveis (C), concentração de substrato (D), rendimento (E) e produtividade (F) para perturbação degrau na **Temperatura do flash Isotermico**

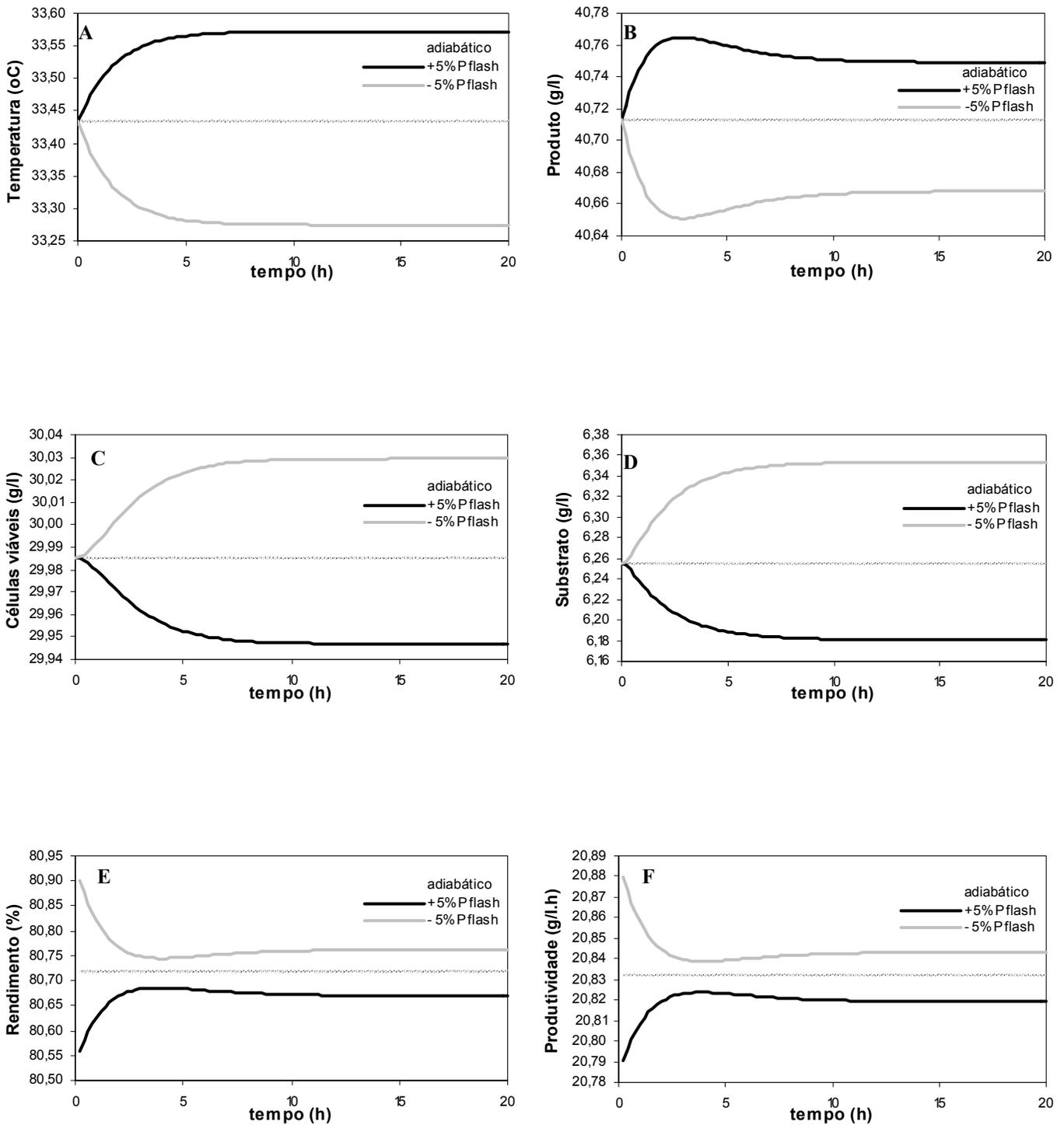


Figura 5.3: Comportamento observado nas variáveis temperatura (A), concentração de produto (B), concentração de células viáveis (C), concentração de substrato (D), rendimento (E) e produtividade (F) para perturbação degrau na **Pressão do flash Adiabático**

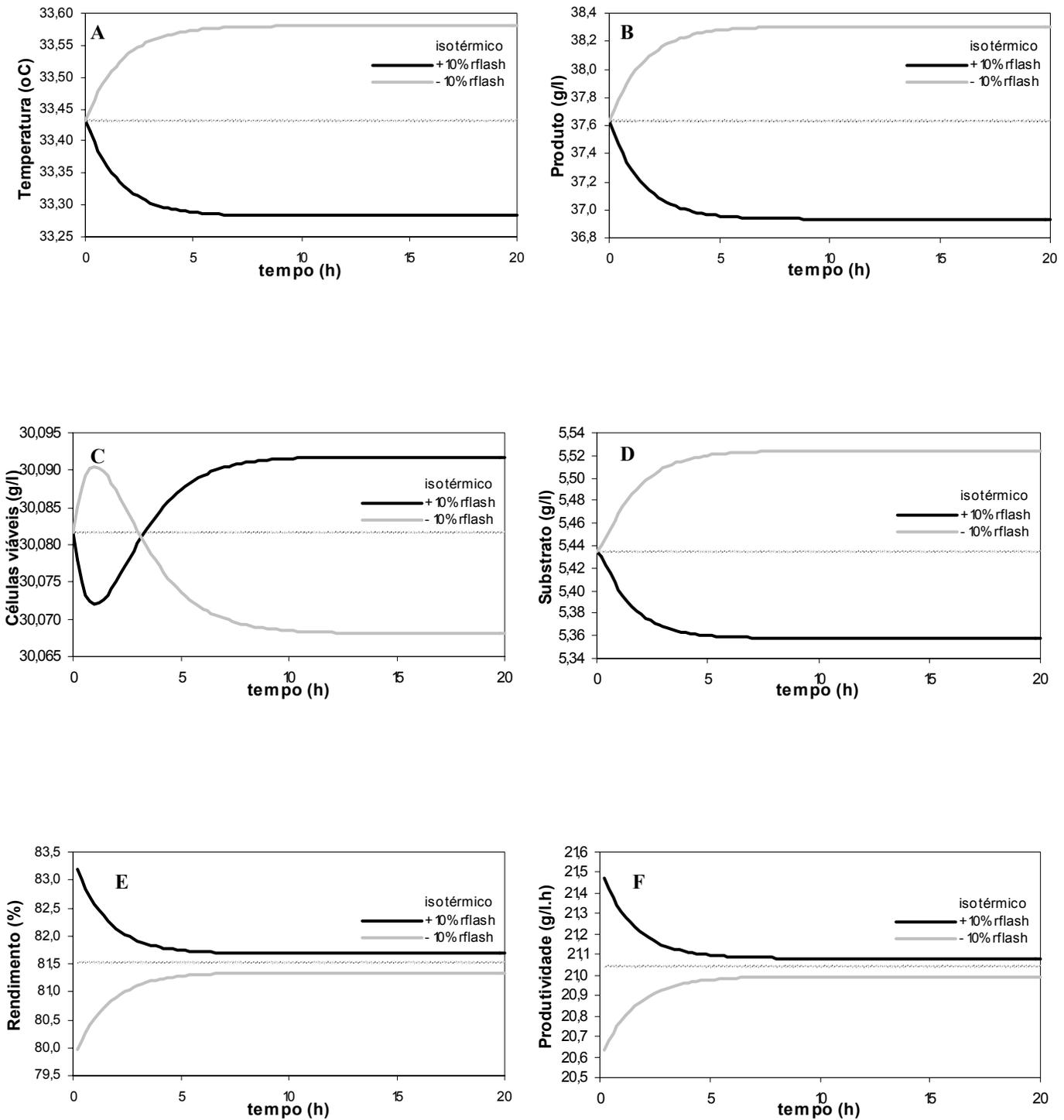


Figura 5.4: Comportamento observado nas variáveis temperatura (A), concentração de produto (B), concentração de células viáveis (C), concentração de substrato (D), rendimento (E) e produtividade (F) para perturbação degrau na **Fração de reciclo do flash Isotérmico**

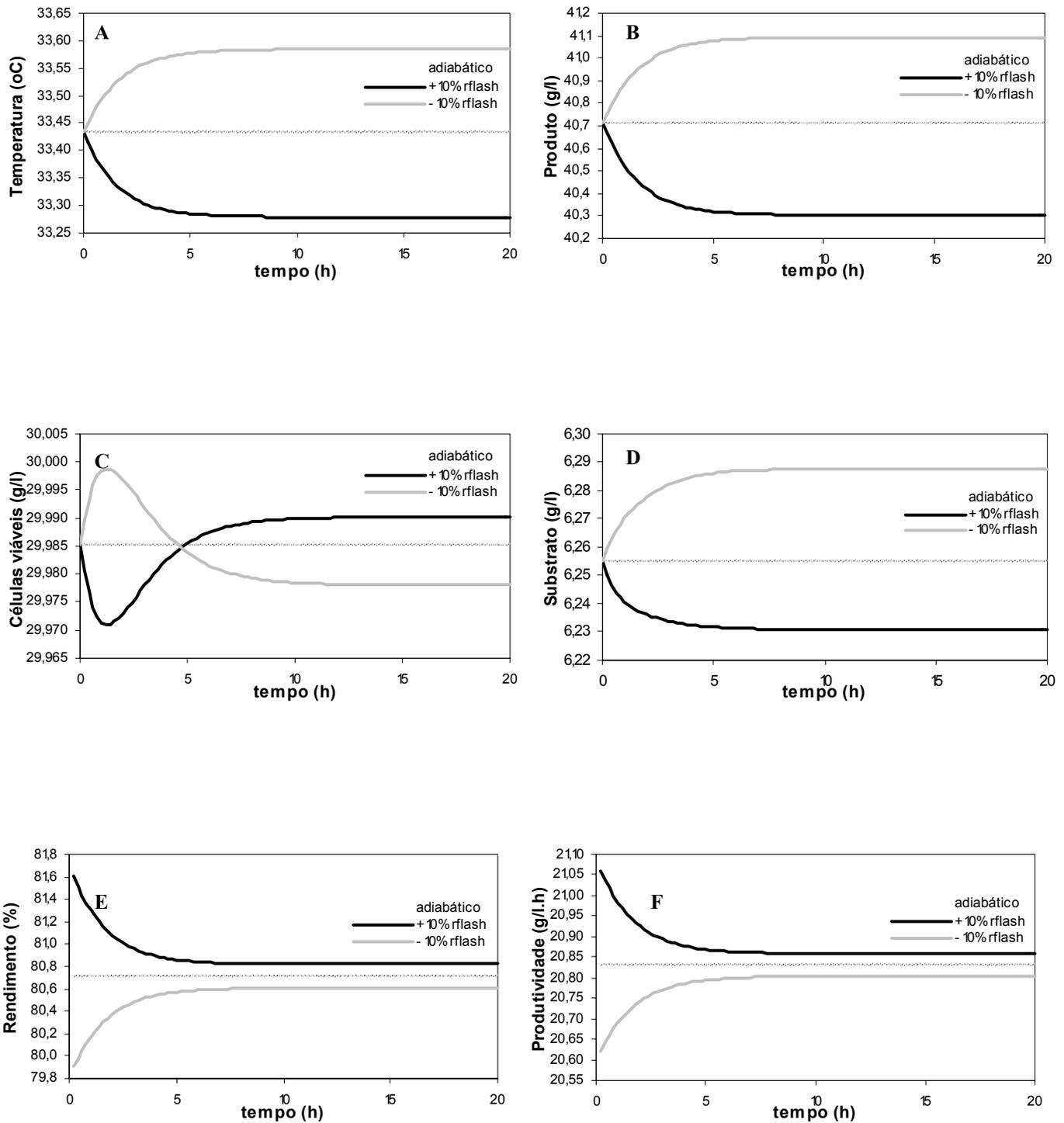


Figura 5.5: Comportamento observado nas variáveis temperatura (A), concentração de produto (B), concentração de células viáveis (C), concentração de substrato (D), rendimento (E) e produtividade (F) para perturbação degrau na **Fração de reciclo do flash Adiabático**

Analisando as figuras anteriores, é possível perceber comportamentos bastante diversos, como respostas lineares, não lineares, inversas, o que influi na performance do controle a ser aplicado. O rendimento e produtividade não se apresentam no valor de estado estacionário no tempo zero porque foi considerado no modelo que o equilíbrio de fases é atingido muito rapidamente quando se passa de uma condição para outra, portanto uma modificação no *flash* afeta quase instantaneamente a quantidade de etanol produzido.

Na Figura 5.1 nota-se que temos comportamentos aproximadamente lineares para a temperatura, produto e substrato no fermentador, exceto para a concentração de células viáveis onde temos uma resposta inversa. Os valores da temperatura e células viáveis tiveram uma variação pequena, assim como a produtividade e o rendimento, que tiveram variações bem menores, inferiores a 1% em resposta a perturbação de 5% no valor da pressão no *flash* isotérmico. O valor de concentração de etanol teve variação contrária à observada para a temperatura para a mesma mudança na pressão do *flash* (Pflash).

No caso da variação na temperatura no *flash* isotérmico, percebe-se na Figura 5.2 que se tem respostas muito irregulares para todos os casos, com exceção da temperatura. As variáveis apresentaram comportamentos contrários aos esperados, além de a produtividade e rendimento terem uma diminuição tanto para a variação positiva quanto negativa em Tlr.

No *flash* adiabático pode-se manipular somente a pressão do evaporador. A Figura 5.3 mostra que um degrau de $\pm 5\%$ na pressão provoca efeitos pequenos nas condições do fermentador, a maior variação é notada na concentração do substrato, que varia cerca de 1,6%, enquanto nas outras variáveis, a variação é bem menor. A direção de variação tanto para a temperatura, concentração de etanol e substrato, foi a mesma, com redução do valor de todas para uma redução da pressão do *flash* (Pflash).

Os efeitos da perturbação na taxa de reciclo para o *flash* isotérmico e para o adiabático são semelhantes, apresentando desvios pequenos em relação ao estado estacionário, como pode ser visto nas Figuras 5.4 e 5.5 . Somente a concentração de células viáveis apresentou um comportamento irregular, com repostas inversas para os dois tipos de *flash*. Uma variação para menos em r provocaram uma redução dos valores da temperatura, concentração de etanol e substrato no fermentador.

5.2. Escolha das variáveis manipuladas e controladas

A análise das perturbações degrau realizada no item anterior permite a escolha das variáveis mais apropriadas para se fazer o controle do processo de fermentação extrativo, através da verificação dos pares de variáveis que possuem uma relação entre si mais favorável para o controle SISO.

Este trabalho teve como objetivo o estudo do evaporador *flash* no processo fermentativo, e como funções atribuídas ao *flash* estão o controle da temperatura no fermentador, eliminando a necessidade da utilização de trocadores de calor para resfriamento, e a redução da concentração de etanol, pela sua retirada contínua, com o objetivo de se obter menor inibição das leveduras por esse produto. Portanto, as variáveis controladas escolhidas aqui para ser feito o estudo do sistema de controle são a temperatura (**T**) e a concentração de etanol (**P**) no fermentador.

Para a escolha das variáveis manipuladas, é preciso levar em consideração que no interior do *flash* onde ocorre a separação de fases, três variáveis estão conectadas entre si; são elas, a pressão, a temperatura e a composição. Portanto, uma alteração em uma delas afeta as outras, tornando o controle simultâneo de mais de uma variável uma tarefa mais difícil, devendo-se manipular uma variável que tenha menor efeito sobre as outras e maior sobre a que se deseja controlar.

No caso do *flash* isotérmico, a temperatura no interior do evaporador (**T_{lr}**) não se mostrou adequada para a manipulação, pois não apresentou comportamento simétrico para a maioria das variáveis analisadas, apenas a temperatura do fermentador teve resposta adequada. Por isso, tal variável não poderia ser utilizada para o controle, até mesmo para controlar a temperatura, já que causa redução na produtividade e rendimento, como pode ser visto nas Figuras 4.7E e F. Além disso, a manipulação da temperatura no *flash* dependeria da utilização de camisas ou serpentinas e trocador de calor, e também teria uma cinética mais lenta para se atingir o valor desejado. As variáveis **P_{flash}** e **r** podem ser aplicadas no controle, mas será preciso analisar o efeito sobre **T** e **P** porque para uma mesma variação em **P_{flash}**, elas têm respostas opostas, o que não acontece para a variável **r**.

Para o *flash* adiabático, serão analisadas as duas variáveis, **P_{flash}** e **r**, por apresentarem comportamentos compatíveis e também por serem de mais fácil manipulação, utilizando-se de bomba de vácuo e válvula reguladora de fluxo. Entretanto, **P_{flash}** não provoca grande efeito

sobre as condições do fermentador, o que pode levar a grandes variações em seu valor para controle do sistema, podendo fazer sair da faixa de equilíbrio.

Para analisar o efeito de perturbações que poderiam ocorrer ao sistema, foram representados nas Figuras 5.6 a 5.9 as curvas de **T** e **P** para variações degrau de $\pm 10\%$ na temperatura (**T0**) e concentração de açúcares (**S0**) do mosto de alimentação.

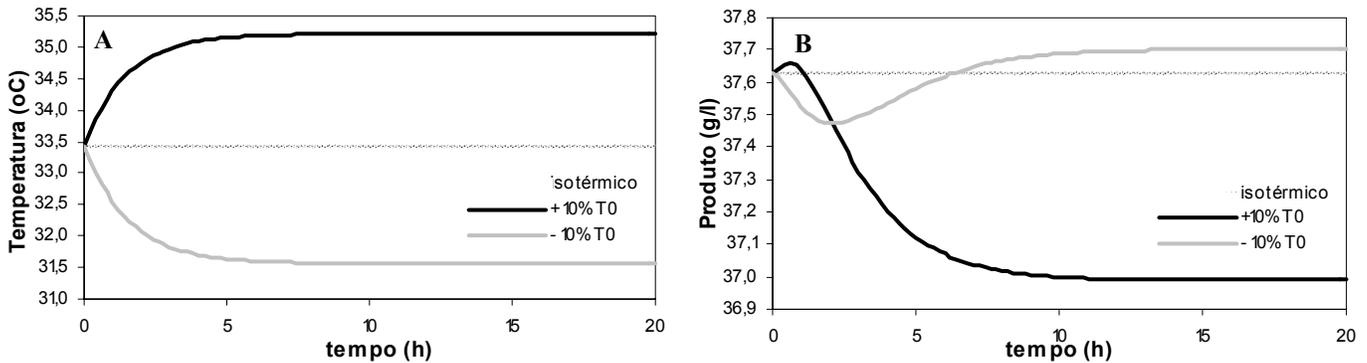


Figura 5.6: Comportamento da temperatura (A) e concentração de etanol (B) no fermentador frente a perturbação **degrau** na temperatura do mosto de alimentação (**T0**) com extração por *flash*

Isotérmico

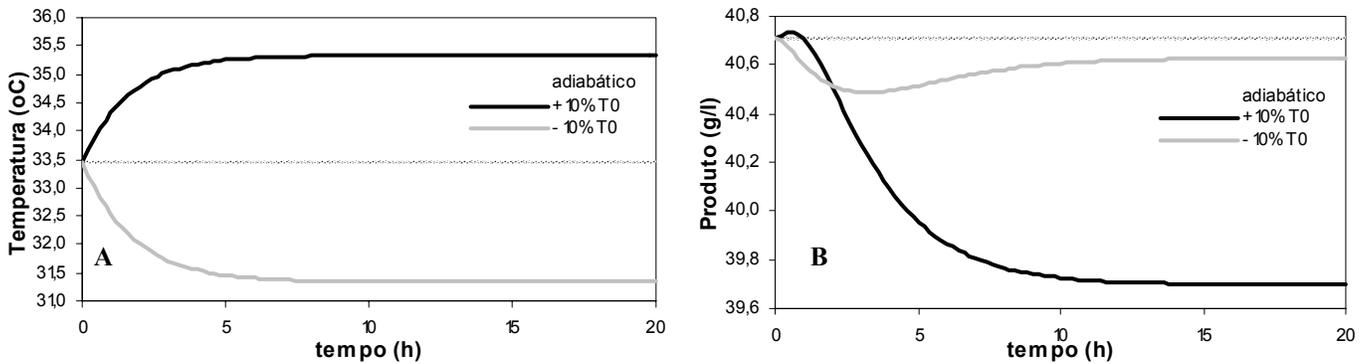


Figura 5.7: Comportamento da temperatura (A) e concentração de etanol (B) no fermentador frente a perturbação **degrau** na temperatura do mosto de alimentação (**T0**) com extração por *flash*

Adiabático

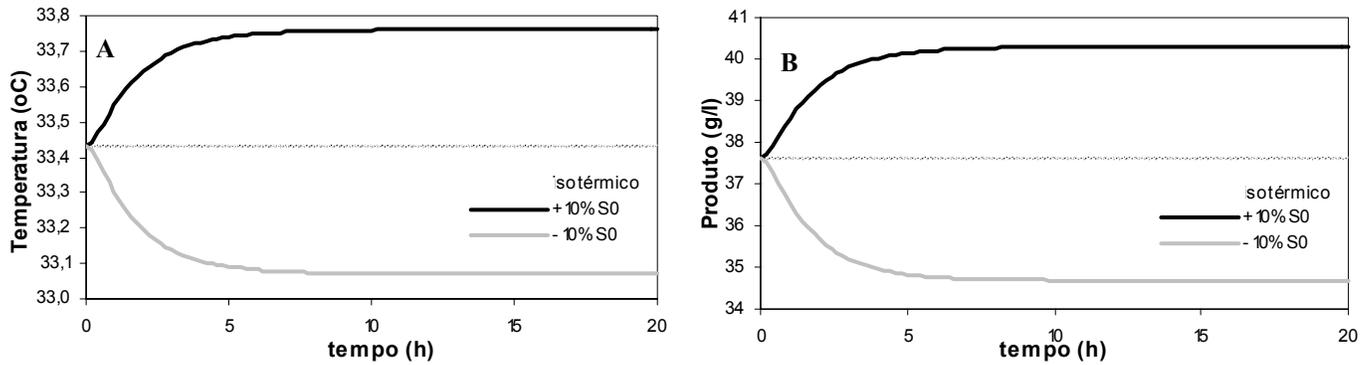


Figura 5.8: Comportamento da temperatura (A) e concentração de etanol (B) no fermentador frente a perturbação degrau na concentração de açúcares redutores do mosto de alimentação (S0), com extração por *flash* Isotérmico

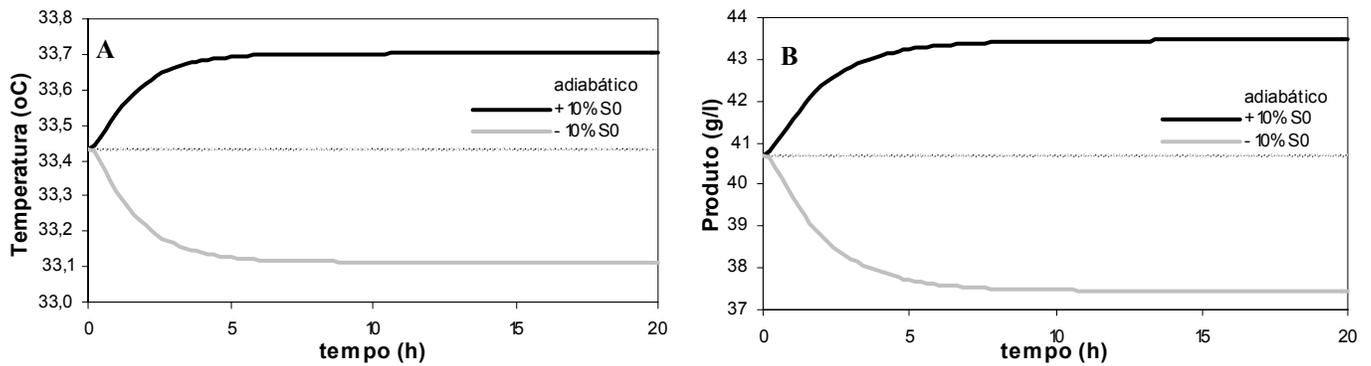


Figura 5.9: Comportamento da temperatura (A) e concentração de etanol (B) no fermentador frente a perturbação degrau na concentração de açúcares redutores do mosto de alimentação (S0), com extração por *flash* Adiabático

Pode-se perceber que os comportamentos da fermentação com *flash* isotérmico e com *flash* adiabático foram similares, ou seja, os efeitos das perturbações de $\pm 10\%$ em **T0** e **S0** sobre a fermentação não são muito influenciados pelo tipo de evaporador *flash*. Somente percebe-se uma diferença entre as respostas dos sistemas com *flash* isotérmico e adiabático na perturbação em **T0** sobre **P**, em que os formatos das curvas são parecidos (ambos possuem uma resposta altamente não linear), mas no caso adiabático os valores de equilíbrio ficaram abaixo do valor inicial tanto para mais como para menos 10% em **T0**.

Uma importante característica observada foi que a perturbação de **T0** apresenta efeito esperado na temperatura de fermentação, mas o efeito sobre a concentração de etanol é irregular, pois a temperatura afeta as taxas cinéticas, a concentração de células, e outros fatores indiretos, que torna a resposta bastante não-linear. No caso da perturbação em **S0**, o comportamento de **T** e **P** são bem lineares, com aumento das variáveis para variação positiva de **S0**, e vice-versa.

Também se pode notar que **T0** influencia mais a temperatura do fermentador, enquanto **S0** afeta mais a concentração de etanol. Isto era esperado, pois o mosto que entra transfere energia através de mistura no fermentador, e a produção de etanol é feita a partir da transformação de açúcares pelo catalisador biológico que são as leveduras, portanto variáveis mais diretamente relacionadas.

Quando há variação em **S0**, os efeitos em **T** e **P** seguem na mesma direção, e para variação em **T0**, isto ocorre para **T**, mas não acontece para **P**, apesar de a alteração não ser muito grande. O fato de **T** e **P** variarem na mesma direção pode facilitar o controle, pois seria preciso menor ação de controle caso se deseje controlar as duas variáveis simultaneamente.

5.3. Conclusões

Foram escolhidas as variáveis de controle temperatura (**T**) e concentração de etanol (**P**) no fermentador para um melhor estudo do sistema de controle, já que são as mais influenciadas pela operação do evaporador *flash* e que afetam diretamente a eficiência do processo.

A partir da análise do comportamento dinâmico, foram escolhidas como variáveis passíveis de serem controladas, a pressão e a fração de reciclo para os dois tipos de *flash* aqui estudados, escolha feita a partir da análise das variações degrau, e por causa da maior facilidade de execução em termos práticos.

6. ESTUDO DE CONTROLE DO PROCESSO

Este capítulo teve como objetivo a elaboração de estratégia de controle que apresente melhor performance na manutenção das condições estabelecidas de operação da fermentação. No capítulo anterior, foi feita análise das relações entre variáveis de entrada e variáveis de saída, a fim de se verificar quais seriam escolhidas para se fazer um estudo mais detalhado sobre sua utilização no controle de processo.

Foram comparadas duas estratégias de controle: a clássica Proporcional-Integrativa-Derivativa (PID) e o controle preditivo por Matriz dinâmica (DMC) para o caso SISO (uma entrada / uma saída). O controle DMC vem sendo muito pesquisado para processos industriais, principalmente na indústria química, apresentando bons resultados em processos não-lineares, e tem também boas perspectivas de aplicação em processos biotecnológicos.

6.1. Estratégia de controle PID

O controle clássico PID é amplamente aplicado em diversos tipos de processos, inclusive em sistemas fermentativos, portanto possui grande confiabilidade.

Em sistemas discretos, é representado pela Equação 6.1:

$$\Delta \underline{m}_n = K_c \cdot \left(x_n + \frac{\Delta t}{\tau_i} \sum_{k=1}^n x_k + \frac{\tau_D}{\Delta t} \cdot (x_n - x_{n-1}) \right) \quad (6.1)$$

onde: $\Delta \underline{m}_n$: variação da variável manipulada em relação à posição inicial
 x_n : desvio da variável controlada do *set-point* no tempo n
 Δt : tempo de amostragem
 τ_i : constante de tempo integral
 τ_D : constante de tempo derivativa

O controle PID tem três componentes com características diferentes:

Proporcional, atua corrigindo o erro de acordo com sua magnitude, entretanto, apresenta *offset*, ou seja, o controle não se estabiliza no valor exato do *set-point*;

Integral, possui a função de eliminar o *offset*, por isso o controle PI é muito utilizado, aliando a ação de controle da parte proporcional com a correção da parte integrativa;

Derivativo, também chamado de preditivo ou antecipatório, leva em consideração a velocidade de desvio do erro, atuando mais intensamente quando a variação do erro é maior.

6.2. Estratégia de controle DMC

6.2.1. Conceitos

O controle DMC (CUTLER & RAMAKER, 1979) é uma estratégia de controle do tipo "feedback", caracterizando-se pela utilização de um modelo dinâmico do processo, chamado de modelo de convolução. A partir deste modelo são calculados os valores da variável manipulada que minimizam a trajetória do desvio da resposta.

O modelo de convolução é obtido diretamente da resposta do processo, portanto é um modelo não paramétrico, distinguindo-se de outros tipos de controle convencionais. O modelo de convolução é gerado através de perturbação degrau em uma variável manipulada tendo a resposta do sistema em malha aberta, como representado na Figura 6.1. Com os valores da resposta da variável controlada frente à perturbação, são obtidos os valores $b_0, b_1, b_2, \dots, b_T$. Os coeficientes b_i são os valores numéricos da variável controlada, a cada instante discreto no tempo Δt para uma perturbação degrau na variável manipulada.

Sendo $b_i = 0$ para $i \leq 0$, $T\Delta t$ é estipulado como o tempo de resposta do processo em malha aberta para atingir cerca de 99% do estado estacionário, onde o número T é definido como o Horizonte do Modelo. Para uma variação degrau Δm_1 até o horizonte do modelo T , tem-se:

$$c^*_1 = c_o + b_1 \Delta m_1$$

$$c^*_2 = c_o + b_2 \Delta m_1$$

...

$$c^*_T = c_o + b_T \Delta m_1$$

onde:

$$b_n = \frac{c_n^* - c_o}{\Delta m_o} \quad (6.2)$$

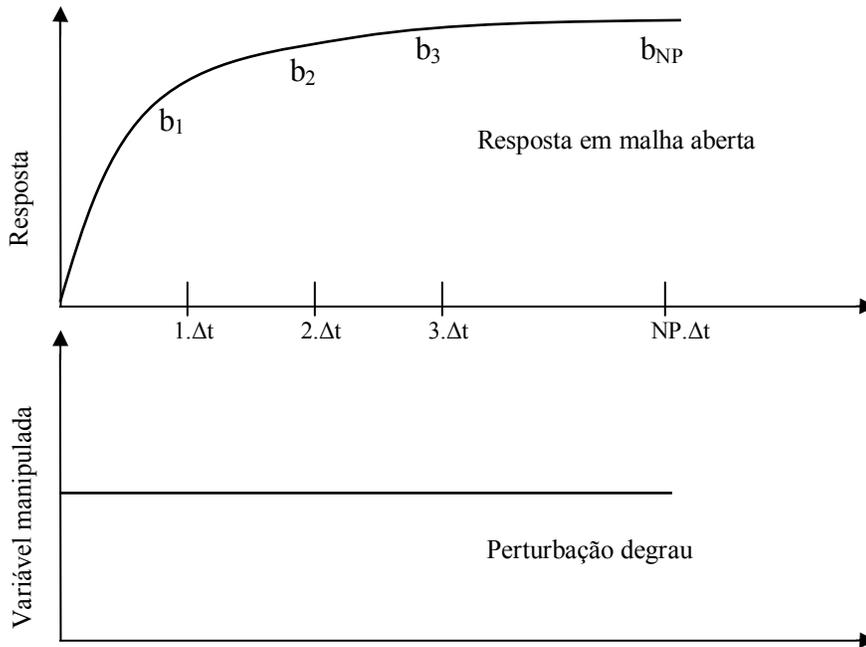


Figura 6.1: Representação do modelo dinâmico de convolução para perturbação degrau

Utilizando o princípio da sobreposição, para o caso do estabelecimento de duas mudanças degrau na entrada, Δm_1 ocorrendo a $t=0$, Δm_2 ocorrendo a $t=T_t$, e considerando c_0 o ponto normal de operação como sendo variável desvio, pode-se fazer $c_0=0$, calculando-se desta maneira c para cada ponto discreto no tempo:

$$\begin{aligned}
 t=0 & \quad c_0 = 0 \\
 t=T_t & \quad c_1 = b_1 \Delta m_1 \\
 t=2T_t & \quad c_2 = b_2 \Delta m_1 + b_1 \Delta m_2 \\
 t=3T_t & \quad c_3 = b_3 \Delta m_1 + b_2 \Delta m_2
 \end{aligned}$$

sendo c_n^* o valor predito da variável de saída e m_n o valor da variável manipulada ao $n^{\text{ésimo}}$ instante de amostragem, tem-se então o modelo de convolução dado pela Equação 6.3.

$$c^*_n = c_o + \sum_{i=1}^T b_i \Delta m_{n+1-i} \quad (6.3)$$

O controle DMC procura prever o comportamento da variável controlada sobre um Horizonte de Controle (NC) apoiado nas variações impostas nas variáveis de entrada (manipulada) em um Horizonte de Predição (NP) passado. A estratégia DMC utiliza-se de um modelo dinâmico de convolução que pode ser desenvolvido como uma matriz dinâmica, representada em forma matricial na Equação 6.4.

$$\begin{bmatrix} C1 \\ C2 \\ C3 \\ \vdots \\ C_{NP} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} b1 & 0 & \cdot & 0 \\ b2 & b1 & \cdot & 0 \\ b3 & b2 & \cdot & 0 \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ b_{NP} & b_{NP-1} & \cdot & b_{NP-NC+1} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \Delta m1 \\ \Delta m2 \\ \Delta m3 \\ \dots \\ \Delta m_{NC} \end{bmatrix} \quad (6.4)$$

Ou em forma simbólica:

$$\underline{C} = \underline{B} \cdot \underline{\Delta m} \quad (6.5)$$

onde \underline{B} tem dimensão NP x NC, $\underline{\Delta m}$ com dimensão NC, e \underline{C} com dimensão NC.

Para facilitar as operações matemáticas matriciais, define-se a matriz \underline{A} de dimensão NP x NC, como:

$$\underline{A} = \begin{bmatrix} a_{11} & a_{12} & \dots & a_{1,np} \\ a_{21} & a_{22} & \dots & a_{2,np} \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ a_{n,p} & a_{np,2} & \cdot & a_{np,nc} \end{bmatrix} \quad (6.6)$$

Verifica-se que os elementos da matriz \underline{A} podem ser relacionado aos elementos de \underline{B} através da Equação 6.7, sendo $b_i = 0$, para $i \leq 0$.

$$a_{ik} = b_{i+1-k} \quad (6.7)$$

Define-se $(\Delta m)^{passada}$ como as mudanças passadas na variável de entrada. A resposta para as mudanças passadas é definida como resposta em malha aberta (c_{ol}).

Rearranjando as equações, tem-se o modelo de convolução que prediz as respostas em malha aberta em função das mudanças passadas na variável de entrada manipulada $(\Delta m_k)^{passada}$.

$$c^*_{ol,i} = c_o^{\text{medido}} + \sum_{k=0}^{-np-1} [b_{i+1-k} - b_{1-k}] (\Delta m_k)^{\text{passada}} \quad (6.8)$$

onde: $c^*_{ol,i}$ é o valor predito no tempo atual de amostragem;

c_o^{medido} é a medida da saída do processo no instante de amostragem igual a 0.

A resposta em malha fechada será $c_{ol,i}$ para o valor do $i^{\text{ésimo}}$ intervalo no futuro, onde ocorre a predição do comportamento da variável de saída quando NC mudanças nas variáveis manipuladas atualmente calculadas ocorrerem no futuro:

$$c_{ol,i} = c^*_{ol,i} + \sum_{k=1}^{nc} a_{ik} (\Delta m)^{\text{futuro}} \quad (6.9)$$

onde:

$(\Delta m)^{\text{futuro}}$ é o efeito da variação futura na variável manipulada

A Equação 6.8 acomoda os efeitos passados inserido através de $c^*_{ol,i}$ que é definida pela Equação 6.7 e sendo função das modificações passadas na variável manipulada $(\Delta m)^{\text{passada}}$. De acordo com LUYBEN (1990) a idéia da estratégia DMC consiste em encontrar o valor ótimo das futuras mudanças na variável manipulada $(\Delta m)^{\text{futuro}}$ tal que o desempenho de uma função objetivo J seja minimizada. A otimização da função-objetivo J é a soma de dois termos:

1. O quadrado dos erros ($c_{\text{set point}} - c_{cl,i}$) somados sobre NP (Horizonte de Predição);
2. O quadrado das variações na variável manipulada somadas sobre NC (Horizonte de Controle) intervalos de tempo, multiplicados por um fator f de supressão dos movimentos da variável manipulada. A adição do fator f na função objetivo tem a finalidade de prevenir larga oscilação na variável manipulada. Aumentando f tem-se um aumento do amortecimento do sistema.

A Equação que representa a função-objetivo J é dada pela expressão:

$$J = \sum_{i=1}^{np} \left[c_{\text{set}} - c_{ol,i} - \sum_{k=1}^{nc} a_{ik} (\Delta m_k)^{\text{futuro}} \right]^2 + f^2 \sum_{i=1}^{nc} \left[(\Delta m_k)^{\text{futuro}} \right]^2 \quad (6.10)$$

A solução que minimiza a função objetivo J é dada pela Equação 6.11.

$$(\Delta m_k)^{\text{futuro}} = [\underline{A}^T \underline{A} + f^2 \cdot \underline{I}]^{-1} \underline{A}^T \cdot \underline{x} \quad (6.11)$$

onde: $\underline{x} = c_{\text{set point}} - c_{\text{ol}}$
 $\underline{I} =$ Matriz identidade de ordem NC
 $\underline{A}^T =$ Matriz transposta de \underline{A}

6.2.2. Algoritmo DMC-SISO

LUYBEN (1990) descreveu objetivamente os passos necessários na implantação da metodologia DMC. São eles:

1. Calcula-se os NP valores de $c_{\text{ol},i}^*$ da Equação 6.8. Eles somente dependem das variações passadas aplicadas aos valores da variável manipulada e os valores atuais medidos da variável controlada c^{medida} .

2. Calcula-se os NC valores das futuras mudanças na variável manipulada $(\Delta m_k)^{\text{futuro}}$ da Equação 6.11 usando a matriz dinâmica \underline{A} dada pela Equação 6.7 ou pela matriz 6.6

3. Implantar a primeira mudança de $(\Delta m_1)^{\text{futuro}}$.

4. No próximo período de amostragem, medir a variável controlada para obter um novo valor de c^{medido} e repetir os passos desde o item 1.

6.2.3. Parâmetros da estratégia DMC

Para o projeto da estratégia de controle DMC, é de grande importância ajustar os parâmetros para que o controlador possa obter um ótimo desempenho. Os parâmetros são:

- Δt (Intervalo de Tempo de Amostragem);

O valor Δt está diretamente relacionado com as informações disponíveis num determinado instante de tempo. Assim, quanto maior o valor do tempo de amostragem menos informações o controlador terá, pois Δt está ligado as informações dinâmica do processo. Para uma atuação mais robusta do controlador DMC é importante que o valor de Δt seja o menor possível.

- T (Horizonte do Modelo)

O horizonte do modelo representa o número de coeficientes do modelo de convolução são utilizados nos cálculos.

- NP (Horizonte de Predição);

O horizonte de predição pode ser entendido como o número de saídas previstas nos próximos NP instantes de amostragem. É também a dimensão do vetor utilizado no cálculo da variável manipulada.

- NC (Horizonte de Controle);

O horizonte de controle é o número de atuações de controle, no qual serão calculados nos próximos NC instantes de amostragem, em que afeta a variável de saída durante NP. É também a dimensão da matriz que tem de ser invertida no cálculo. Portanto tanto maior o valor de NC, cresce-se muito o esforço computacional, que no caso adaptativo é bastante relevante.

- f (Fator de Supressão).

O fator de supressão tem como finalidade reduzir os efeitos das modificações bruscas na variável manipulada. Com valores baixos de f , no caso do valor ser igual a 0 (menor valor) não ocorrem restrições às modificações bruscas da variável manipulada, fazendo com que o sistema possa apresentar condições de descontrole em função das atuações do controlador DMC. Quando f é aumentado, o sistema apresenta supressão nos movimentos calculados da variável manipulada, tornando-se amortecido.

6.3. Escolha da variável manipulada e variável controlada e tempo de amostragem

Após terem sido realizadas simulações para se verificar quais seriam as melhores combinações de variáveis controladas e manipuladas, constatou-se que o controle utilizando a pressão ou a temperatura no interior do tanque *flash* como variáveis de saída não apresentariam condições adequadas de trabalho, pois uma pequena variação em seus estados provoca a quebra do equilíbrio, tornando o *flash* não efetivo. A manutenção do equilíbrio será provavelmente um problema encontrado na operação do sistema de fermentação extrativa, visto que na realização destes experimentos simulados, mostrou ser bastante restrita a faixa permitida de temperatura, pressão e composição no interior do evaporador.

A taxa de reciclo do *flash* mostrou ser a melhor opção para variável a ser manipulada, porque ela não altera diretamente as condições de equilíbrio, portanto permite uma faixa maior de controle da variável a ser ajustada. Entretanto, nos experimentos preliminares, r não consegue atuar para desvios muito grandes, principalmente quando é necessário reduzir o retorno de líquido ao fermentador, podendo atingir o valor zero, pois seu estado padrão já é um valor baixo (0.25). Apesar disto, como são utilizadas leveduras para produção de etanol, grandes variações

nas condições devem ser evitadas para manter a atividade biológica, a produtividade e o rendimento do processo.

A temperatura do fermentador foi escolhida como variável a ser controlada, por ter maior facilidade de medição *on-line* que a concentração de etanol, além da menor tolerância das leveduras à variação desta condição, podendo levar ao estresse exagerado das células e afetando o desempenho do processo.

Nas simulações preliminares feitas, escolheu-se como tempo de amostragem o período de 6 minutos. Este tempo deve ser pequeno o suficiente para responder à dinâmica do processo (deve ser menor que o tempo morto), mas também não muito reduzido porque faz com que os valores dos parâmetros do controle DMC (NP e NC) sejam elevados, aumentando o esforço computacional. Para simplificação dos cálculos, foi utilizado o valor de T (horizonte do modelo) como sendo igual ao valor de NP.

6.4. Sintonia do controle PID

A sintonia de um controlador é uma etapa tão importante quanto a escolha do tipo de estratégia de controle, pois afeta diretamente a performance deste. A escolha dos parâmetros ótimos, apesar de todas as informações objetivas, ainda é um processo de decisão bastante subjetivo, que leva em consideração vários fatores.

Para se realizar a sintonia dos parâmetros do controlador PID – K_c , τ_i e τ_D – foram determinados valores como estimativas iniciais baseados no método de tentativa e erro. A partir da estimativa inicial, foi implementado em FORTRAN 90 um programa de otimização SIMPLEX modificado (NELDER & MEAD, 1965), descrito por BARROS NETO *et al.* (1995), para se atingir o melhor conjunto de valores, tendo como objetivo minimizar o índice de desempenho ITAE.

Na determinação dos parâmetros do controle PID, provocou-se uma perturbação em **T0** (temperatura de entrada do mosto) de + 5%, e calculou-se o valor de ITAE em um período de 5 h. A partir da análise de tentativa e erro, foram obtidos valores iniciais para o controlador, no processo com *flash* isotérmico, $K_c = 0.5$, $\tau_i = 0.3$ e $\tau_D = 0.03$; e para fermentação com *flash* adiabático, $K_c = 1.0$, $\tau_i = 0.6$ e $\tau_D = 0.02$.

A partir da estimativa inicial, foram atingidos novos valores minimizados pelo índice ITAE, sendo eles, para fermentação com *flash* isotérmico: $K_c = 0.9141$, $\tau_i = 0.3854$ e $\tau_D = 0.0$; e com *flash* adiabático: $K_c = 0.7501$, $\tau_i = 0.3719$ e $\tau_D = 0.00025$.

Nas Figuras 6.2 e 6.3, é possível observar o comportamento das variáveis **T** e **r** ao longo do tempo para uma perturbação de +5% em **T₀**. As curvas para a estimativa por tentativa e erro e minimizadas pelo índice ITAE estão bastante próximas, mostrando que os valores iniciais estavam praticamente otimizados.

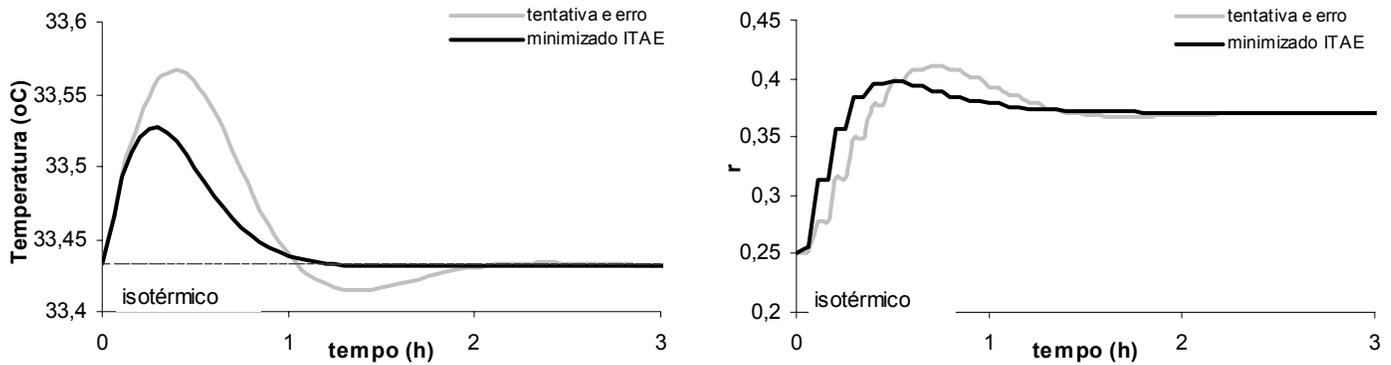


Figura 6.2: Comparação de curvas para controle PID estimado e otimizado da temperatura no fermentador e da taxa de reciclo do *flash isotérmico* para perturbação de +5% em **T₀**

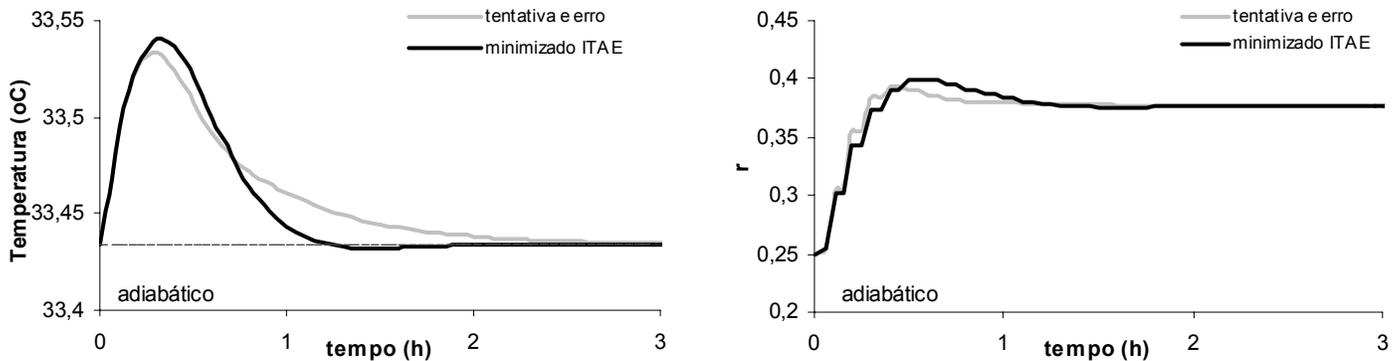


Figura 6.3: Comparação de curvas para controle PID estimado e otimizado da temperatura no fermentador e da taxa de reciclo do *flash adiabático* para perturbação de +5% em **T₀**

6.5. Sintonia dos parâmetros do controlador DMC

O processo utilizado neste trabalho para a escolha do melhor conjunto de parâmetros foi a determinação de um conjunto inicial baseado em informações sugeridas na literatura, e então variando-se cada parâmetro separadamente. Cada sintonia foi julgada baseando-se no índice de desempenho ITAE (integral dos erros absolutos ponderados pelo tempo), critério mais utilizado no projeto de controladores, por ser mais conservador, penalizando erros que se mantêm por períodos prolongados de tempo.

Inicialmente procurou-se uma estimativa inicial de NP e f , e para isto foi realizado o procedimento sugerido por MAURATH *et al.* (1988) e descrito por SEBORG *et al.* (1989), denominado “*Minimal Prototype Design*”. A metodologia consiste primeiramente em fixar os valores de f em 0 e de NC em 1, tornando o controlador bastante sensível a variação NP a fim de se encontrar o valor que minimize o índice de desempenho ITAE. A partir do valor obtido de NP, faz-se $NC=NP$ e então se varia f para se analisar a faixa de valores a ser utilizada no estudo mais aprofundado. Com as estimativas de NP e f , NC vai ser variado de 1 a (NP-1), respeitando o conceito de mínimos quadrados aplicado no controlador.

Os resultados das simulações para determinação da faixa de NP, considerando uma perturbação de +5% em T_0 e um tempo total de 5 horas, estão presentes na

Tabela 6.1 e representado na Figura 6.4. Observa-se que tanto a fermentação com *flash* isotérmico quanto com *flash* adiabático os valores NP maiores de 3 mostram os menores valores do índice de desempenho, atingindo-se o mínimo com o valor de NP=4, e um ligeiro aumento de ITAE com o aumento de NP.

Na Figura 6.5 e Figura 6.6 estão graficadas as curvas de controle de T nas fermentações com *flash* isotérmico e adiabático, para os primeiros valores de NP. O comportamento para ambos os tipos de *flash* são similares. Para NP = 1 ocorre oscilação contínua, e a medida que se aumenta NP, as curvas apresentam um primeiro pico cada vez mais elevado, mas apresentam também redução da oscilação e estabilização ao *set-point* cada vez mais rápida.

Tabela 6.1: Valores de ITAE versus NP com $NC=1$ e $f=0.0$ na fermentação com *flash* isotérmico e adiabático para perturbação de 5% em T_0

NP	ITAE adiabático	ITAE isotérmico
1	1.763	1.477
2	0.262	0.199
3	0.089	0.078
4	0.074	0.068
5	0.079	0.074
6	0.088	0.083
7	0.102	0.098
8	0.117	0.113
9	0.134	0.129
10	0.151	0.147

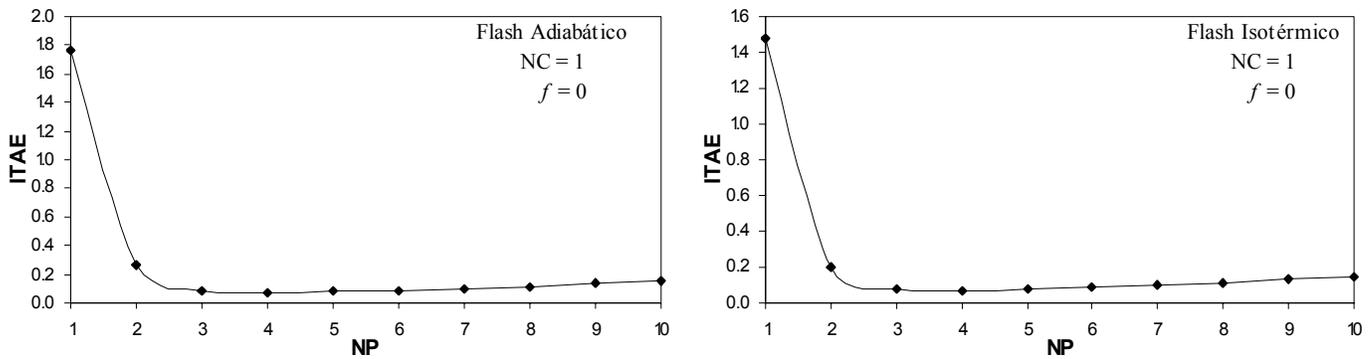


Figura 6.4: Variação de ITAE com NP a $NC=1$ e $f=0.0$ para fermentação com *flash* isotérmico e adiabático

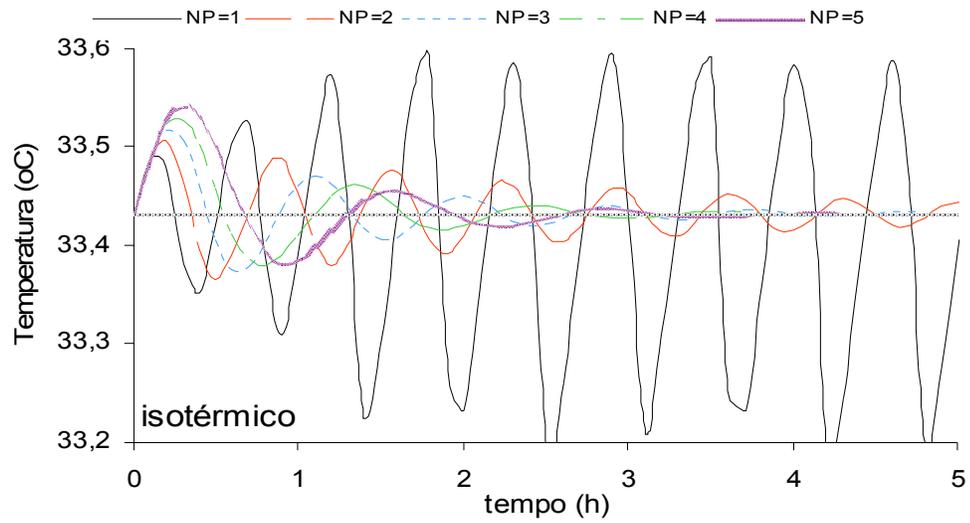


Figura 6.5: Curvas da temperatura no fermentador versus tempo acoplado ao *flash isotérmico* para valores de NP de 1 a 5

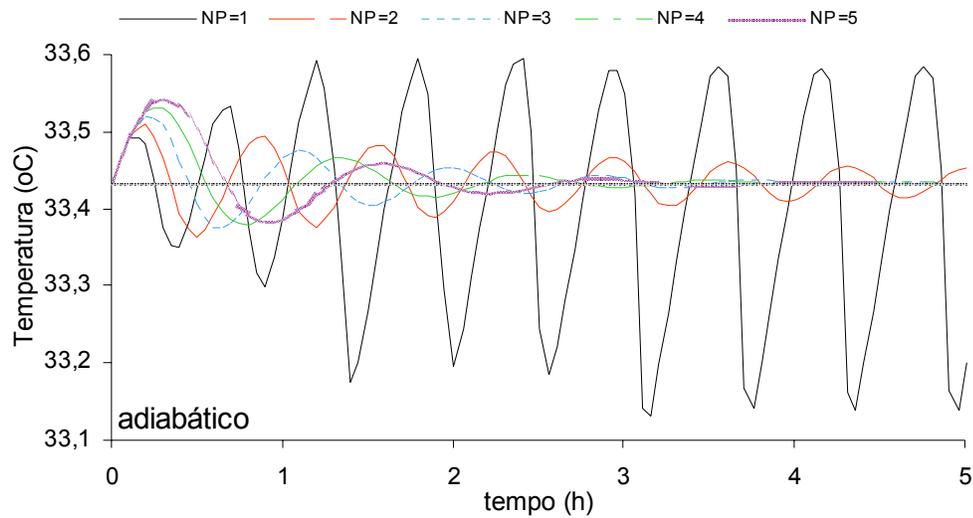


Figura 6.6: Curvas da temperatura no fermentador versus tempo acoplado ao *flash adiabático* para valores de NP de 1 a 5

Apesar dos valores de ITAE para NP igual a 3, 4 e 5 não diferirem muito, para se realizar a estimativa de f escolheu-se $NC = NP = 4$ por apresentar o menor valor absoluto. Nesta situação,

de acordo com SEBORG *et al.* (1989), ocorre movimento excessivo da variável manipulada, portanto pode-se avaliar melhor o efeito do fator de supressão sobre o controle.

Observando a Tabela 6.2, variando o valor de f na ordem de 10 vezes, nota-se que até $f=0.01$, o controle praticamente equivale a fator igual a zero. Os melhores valores obtidos de ITAE estão na faixa de f de 0.1 a 10 .

Com base nas análises feitas, chegamos a uma faixa de valores a serem explorados de NP variando de 1 a 5, NC de 1 a 4 e f de 0.0 a 2.0 , tanto para o caso de *flash* isotérmico quanto adiabático. Foram realizadas várias simulações com as combinações dos parâmetros, e os resultados estão apresentados nas Tabelas 6.3 e 6.4 para simulações com *flash* isotérmico e adiabático, respectivamente.

Tabela 6.2: Valores de ITAE para vários f com NC=NP=4 para fermentação com *flash* adiabático e isotérmico

f	ITAE adiabático	ITAE isotérmico
0	24.317	19.707
0.001	24.318	19.708
0.01	24.461	19.769
0.1	2.148	1.063
1	0.105	0.101
10	1.290	1.287
100	9.729	9.247
1000	10.074	9.582

Tabela 6.3: Resultados do índice ITAE para diversas combinações dos parâmetros do controlador DMC na fermentação com *flash* isotérmico

NP	f	NC			
		1	2	3	4
2	0.0	0.199			
	0.1	0.202			
	0.2	0.213			
	0.4	0.272			
	0.6	0.333			
	0.8	0.407			
	1.0	0.450			
	1.2	0.478			
	1.4	0.523			
	2.0	0.595			
3	0.0	0.078	3.047		
	0.1	0.079	0.055		
	0.2	0.082	0.018		
	0.4	0.095	0.040		
	0.6	0.117	0.083		
	0.8	0.145	0.132		
	1.0	0.180	0.182		
	1.2	0.217	0.237		
	1.4	0.267	0.288		
	2.0	0.390	0.416		
4	0.0	0.068	>5.0	>5.0	
	0.1	0.068	>5.0	0.256	
	0.2	0.069	0.021	0.020	
	0.4	0.073	0.031	0.031	
	0.6	0.081	0.050	0.047	
	0.8	0.091	0.077	0.072	
	1.0	0.106	0.108	0.102	
	1.2	0.124	0.141	0.135	
	1.4	0.146	0.172	0.167	
	2.0	0.227	0.269	0.272	
5	0.0	0.074	>5.0	>5.0	3.980
	0.1	0.074	0.647	0.148	0.480
	0.2	0.075	0.028	0.024	0.031
	0.4	0.077	0.034	0.035	0.033
	0.6	0.080	0.045	0.045	0.045
	0.8	0.085	0.062	0.059	0.059
	1.0	0.092	0.083	0.077	0.077
	1.2	0.100	0.105	0.099	0.098
	1.4	0.110	0.128	0.122	0.121
	2.0	0.153	0.197	0.200	0.200

Tabela 6.4: Resultados do índice ITAE para diversas combinações dos parâmetros do controlador DMC na fermentação com *flash* adiabático

NP	f	NC			
		1	2	3	4
2	0.0	0.254			
	0.1	0.257			
	0.2	0.269			
	0.4	0.337			
	0.6	0.409			
	0.8	0.482			
	1.0	0.530			
	1.2	0.547			
	1.4	0.582			
	1.6	0.583			
	1.8	0.614			
2.0	0.632				
3	0.0	0.089	>5.0		
	0.1	0.090	0.070		
	0.2	0.093	0.019		
	0.4	0.107	0.043		
	0.6	0.132	0.089		
	0.8	0.163	0.145		
	1.0	0.203	0.199		
	1.2	0.241	0.260		
	1.4	0.296	0.314		
	1.6	0.345	0.376		
	1.8	0.402	0.407		
2.0	0.426	0.448			
4	0.0	0.074	>5.0	>5.0	
	0.1	0.074	>5.0	0.603	
	0.2	0.076	0.022	0.020	
	0.4	0.080	0.031	0.032	
	0.6	0.088	0.051	0.049	
	0.8	0.099	0.080	0.074	
	1.0	0.114	0.114	0.106	
	1.2	0.133	0.149	0.142	
	1.4	0.157	0.183	0.177	
	1.6	0.186	0.215	0.212	
	1.8	0.216	0.248	0.250	
2.0	0.243	0.286	0.288		
5	0.0	0.079	>5.0	>5.0	>5.0
	0.1	0.080	2.482	0.189	0.795
	0.2	0.080	0.029	0.024	0.035
	0.4	0.082	0.034	0.035	0.033
	0.6	0.086	0.046	0.046	0.046
	0.8	0.091	0.063	0.060	0.060
	1.0	0.098	0.085	0.079	0.078
	1.2	0.106	0.108	0.101	0.100
	1.4	0.117	0.133	0.126	0.124
	1.6	0.129	0.157	0.152	0.150
	1.8	0.143	0.181	0.179	0.177
2.0	0.160	0.205	0.206	0.205	

Na Tabela 6.5 tem-se as combinações que resultaram nos menores valores de ITAE. Os controladores para a fermentação com *flash* isotérmico e adiabático tiveram os mesmos conjuntos de parâmetros, mostrando que as respostas dinâmicas para os tipos de *flash* são bastante semelhantes. Os cinco melhores controladores possuem valores de ITAE bem próximos entre si, com performances quase equivalentes.

Percebe-se que o fator de supressão para os primeiros conjuntos é igual para todos, $f = 0.2$, portanto este parâmetro não apresentou muita influência da variação de NP e NC, entretanto, se os horizontes tivessem valores altos, talvez fosse necessário um fator de supressão mais elevado, pois o controle poderia se tornar mais instável.

Tabela 6.5: Relação dos conjuntos de parâmetros com menores valores de ITAE para fermentação com *flash* adiabático e isotérmico

Adiabático

NC	NP	f	ITAE
2	3	0.2	0.019
3	4	0.2	0.020
2	4	0.2	0.022
3	5	0.2	0.024
2	5	0.2	0.029

Isotérmico

NC	NP	f	ITAE
2	3	0.2	0.018
3	4	0.2	0.020
2	4	0.2	0.021
3	5	0.2	0.024
2	5	0.2	0.028

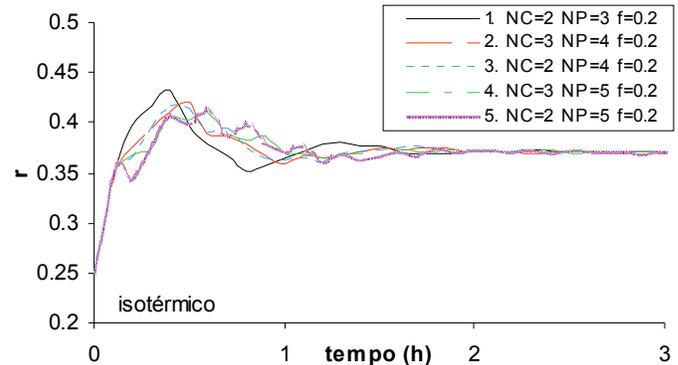
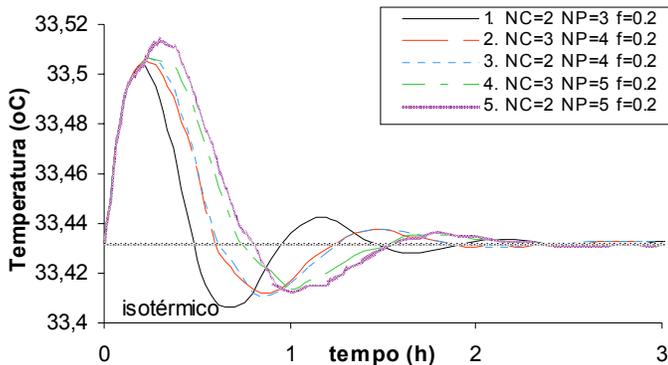


Figura 6.7: Comparação das curvas de temperatura no fermentador e taxa de reciclo do tanque *flash* isotérmico para os melhores conjuntos de parâmetros DMC

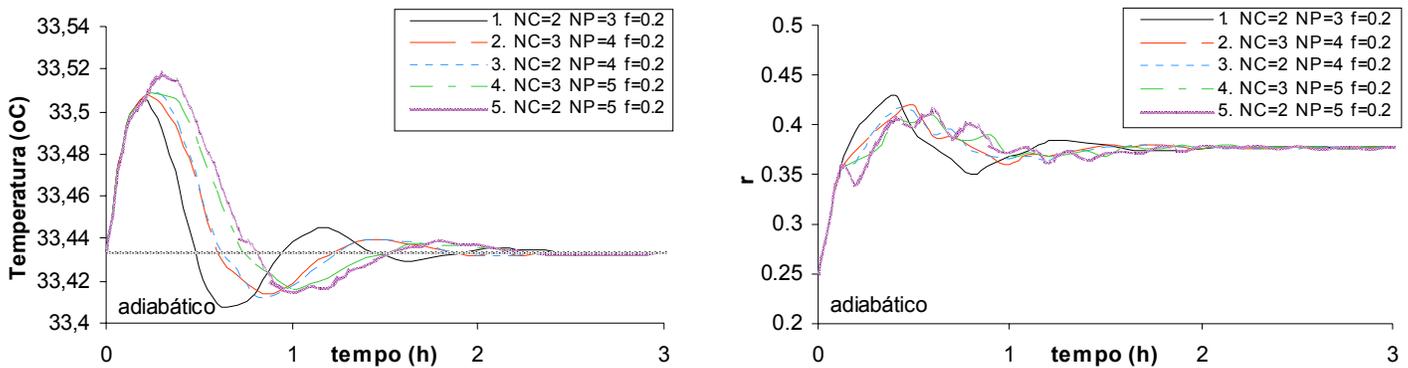


Figura 6.8: Comparação das curvas de temperatura no fermentador e taxa de reciclo do tanque *flash* **adiabático** para os melhores conjuntos de parâmetros DMC

O comportamento em função do tempo pode ser observado nas Figuras 6.7 e 6.8 que a minimização do erro pelo critério ITAE faz com que os controles tenham menor sobrelevação inicial e se estabilizem em um tempo menor. As melhores combinações de parâmetros possuem picos iniciais menores, mas os segundos picos mais elevados uma em relação às outras, e uma aproximação ao *set-point* mais rápida. A variável manipulada r (taxa de reciclo do *flash*), para os menores valores de ITAE, possui amplitude de oscilação cada vez maior, entretanto tem menor frequência de oscilação, fazendo variar menos bruscamente r para mais e para menos.

Para o estudo comparativo entre os tipos de controladores, os parâmetros escolhidos foram os que tiveram menor valor de ITAE, com $NC=2$, $NP=3$ e $f=0,2$, tanto para o modelo com *flash* isotérmico quanto com *flash* adiabático.

A determinação das faixas de valores dos parâmetros DMC baseado no método “*Minimal Prototype Design*” sugerido por MAURATH *et al.* (1988) mostrou ser eficaz na busca do controle ótimo. Na busca mais detalhada, verificou-se que a faixa de f poderia ser mais estreita, porque nos casos em que $NC > 1$, a faixa que minimizava ITAE deste parâmetro praticamente não dependia de NP ou NC .

6.6. Comparação entre os controles DMC e PID

Nesta sessão serão analisadas conjuntamente as performances dos controles otimizados obtidos, PID e DMC, submetidas a perturbações degrau nos valores de T_0 e S_0 , desvios que normalmente podem afetar o processo nas plantas industriais.

Como foi verificado anteriormente, o comportamento do processo de fermentação com extração por *flash* isotérmico e por *flash* adiabático apresentaram repostas muito parecidas frente a manipulação de r , por isso, nesta comparação de modelos somente será utilizado o modelo de fermentação com *flash* adiabático. Este fato ocorre provavelmente porque, como se está manipulando uma variável que não afeta diretamente o equilíbrio de fases no evaporador, e ainda busca-se corrigir desvios na temperatura, variável que afeta o equilíbrio, não haverá muitas mudanças nas condições de saída de líquido do *flash*, fazendo com que os dois tipos de evaporação sejam quase equivalentes.

As perturbações ocorrem no tempo zero e permanecem por todo período do experimento, sendo de +/- 5% T_0 (temperatura do mosto de alimentação) e +/- 5% S_0 (concentração de açúcares redutores totais do mosto de alimentação). Nos gráficos 6.9 a 6.12 estão apresentados os comportamentos de T e r (variáveis controlada e manipulada) e de outras condições da fermentação, S , X_{tot} , P e **rendimento**, com o intuito de analisar como o controle afeta o processo como um todo.

Na Figura 6.9, temos as curvas para uma perturbação de + 5% em T_0 . Observa-se que r consegue controlar T , mas tem que variar bastante; para uma perturbação de apenas 5% em T_0 , r precisa variar 60%. Como foi observado no estudo dinâmico do capítulo anterior, a temperatura do mosto afeta bastante a temperatura do fermentador, portanto obriga uma ação de controle mais intensa. O controle DMC sobre T apresenta uma sobrelevação inicial menor do que o PID, mas apresenta mais oscilação e demora um pouco mais para voltar ao *set-point*. A taxa de reciclo apresenta uma maior variação para o controle DMC do que para o PID. Percebe-se também que ocorrem variações significativas nos valores de concentrações de produto (cerca de 7%) e de substrato (cerca de 12%); já para a concentração de células totais a variação é pequena (cerca de 0.6%). No caso do rendimento, vê-se que o controle é eficaz, fazendo com que retorne aproximadamente ao seu valor inicial (80.7%).

Para uma perturbação de -5% em T_0 , observa-se pela Figura 6.10 que a temperatura demora um tempo maior para estabilizar do que para a perturbação positiva, isto porque o controle por r chega ao seu limite, apresentando nenhum retorno para o fermentador por algum tempo, para depois se estabilizar próximo de 0.03. Isto ocorre para os dois controladores, mas o controle DMC mostra menos oscilação em T , e o valor de r também fica um período menor no valor de zero, tempo em que o controle não tem efeito. Para as variáveis S , P , X_{tot} e para o

rendimento, temos comportamentos análogos para a perturbação de +5% em **T0**, somente difere que ocorrem em sentidos opostos.

Uma perturbação de +5% em **S0** tem um efeito menor em **T**, variando menos do que para a perturbação em **T0**, como mostra a Figura 6.11 (A). Como foi concluído no capítulo anterior, a concentração de substrato do mosto de entrada não tem um efeito tão grande em **T** quanto possui para **P**. Neste caso, o controle DMC mostra menor sobrelevação inicial que o PID, e um tempo um pouco maior para estabilizar a temperatura. Como **T** não se afasta muito do *set-point*, **r** não precisa se deslocar tanto quanto para uma perturbação em **T0** (cerca de 10%), fazendo com que as outras condições do processo também variem menos. Apesar de o rendimento estar diretamente associado ao valor de **S0**, percebe-se que o sistema de controle consegue manter o valor não muito afastado do seu valor de referência.

A perturbação de -5% em **S0** tem efeitos análogos ao da perturbação de +5%, só que ocorrem em sentido contrário, como pode ser verificado pela Figura 6.12.

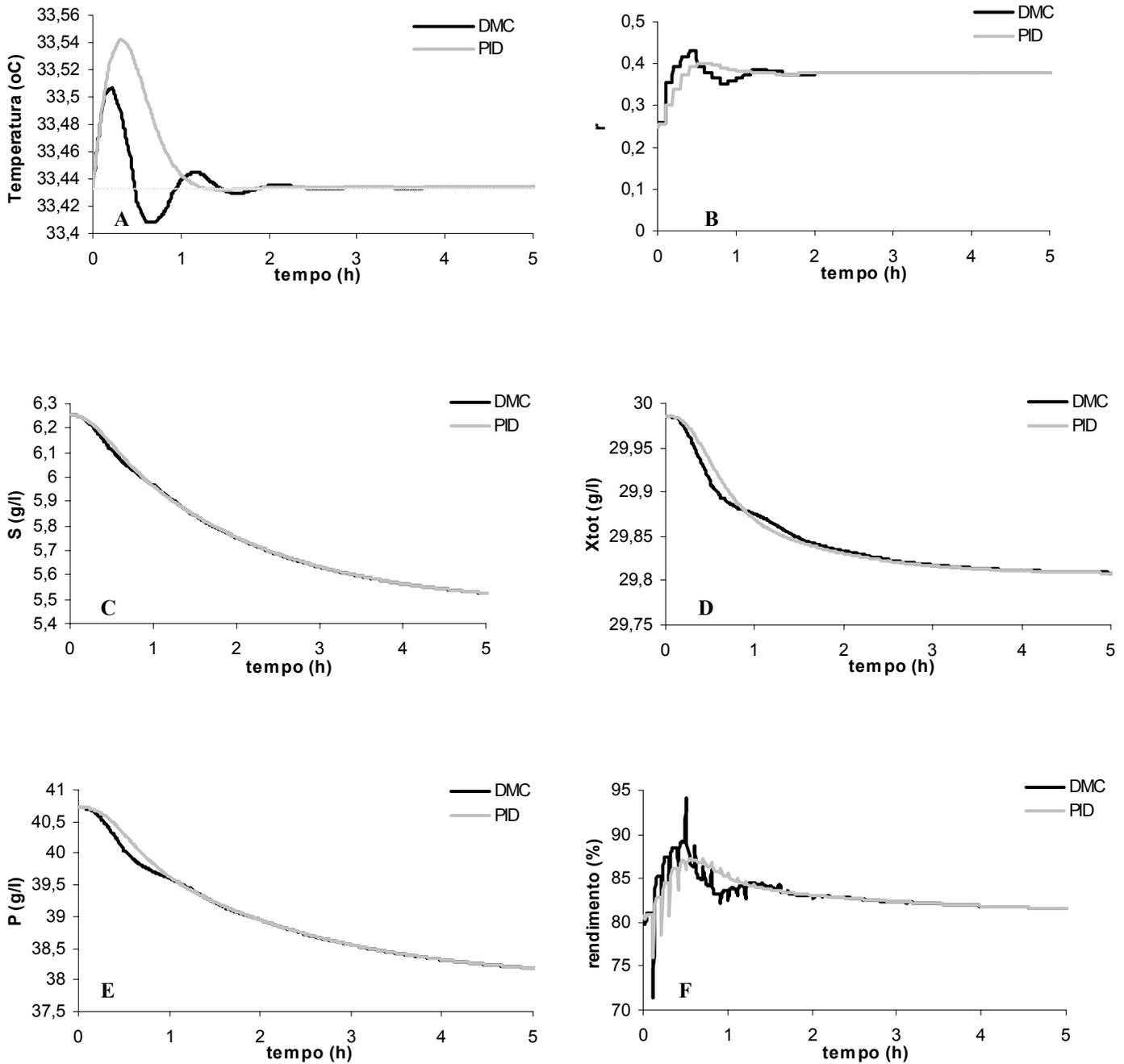


Figura 6.9: Comportamentos da variável controlada, temperatura no fermentador (A), da variável manipulada, taxa de reciclo do *flash* adiabático (B), concentração de açúcares redutores totais (C), células totais (D) e etanol (E) no fermentador, e rendimento do processo (F) para uma perturbação de + 5% em T_0

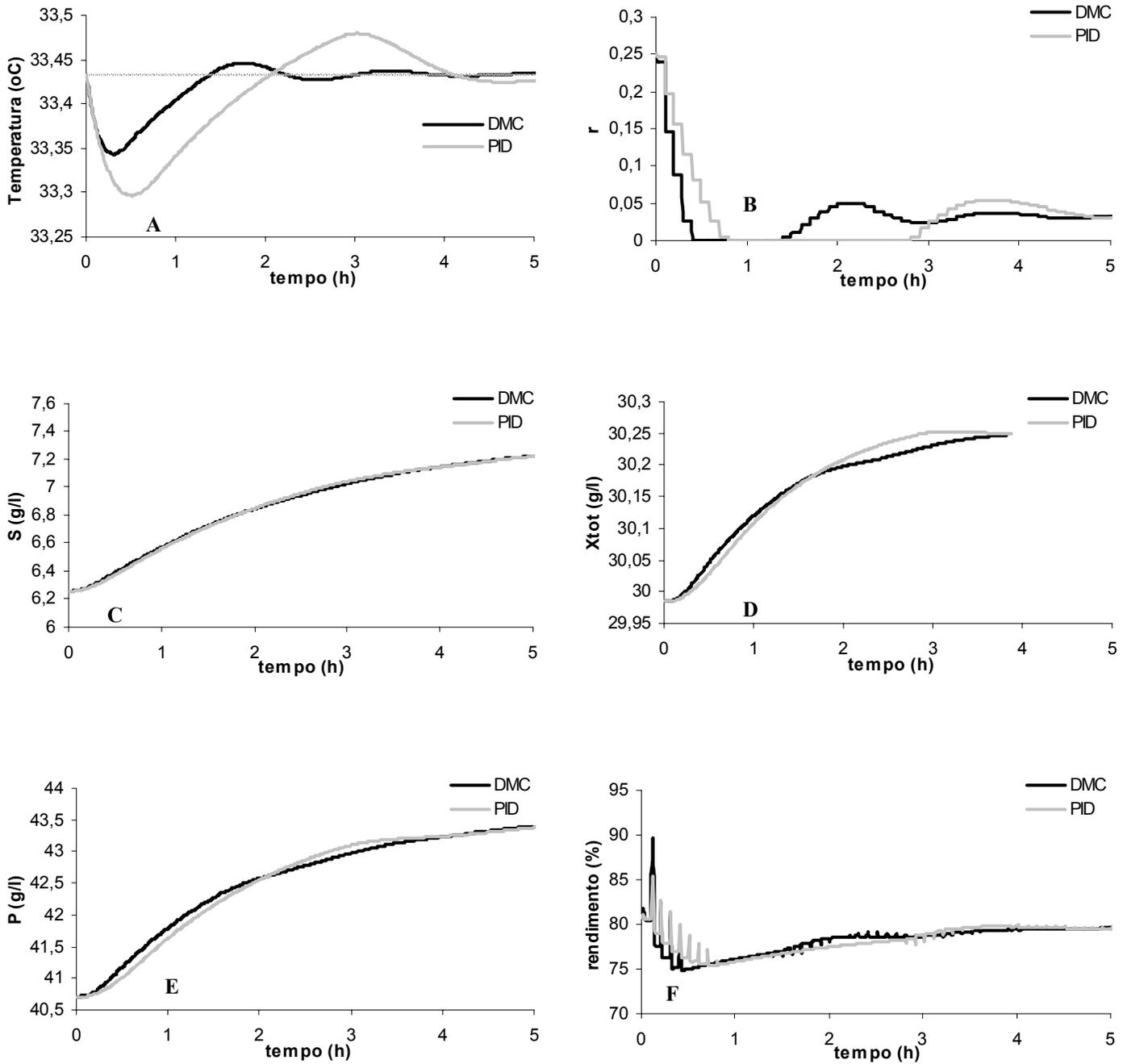


Figura 6.10: Comportamentos da variável controlada, temperatura no fermentador (A), da variável manipulada, taxa de reciclo do *flash* adiabático (B), concentração de açúcares redutores totais (C), células totais (D) e etanol (E) no fermentador, e rendimento do processo (F) para uma perturbação de - 5% em T_0

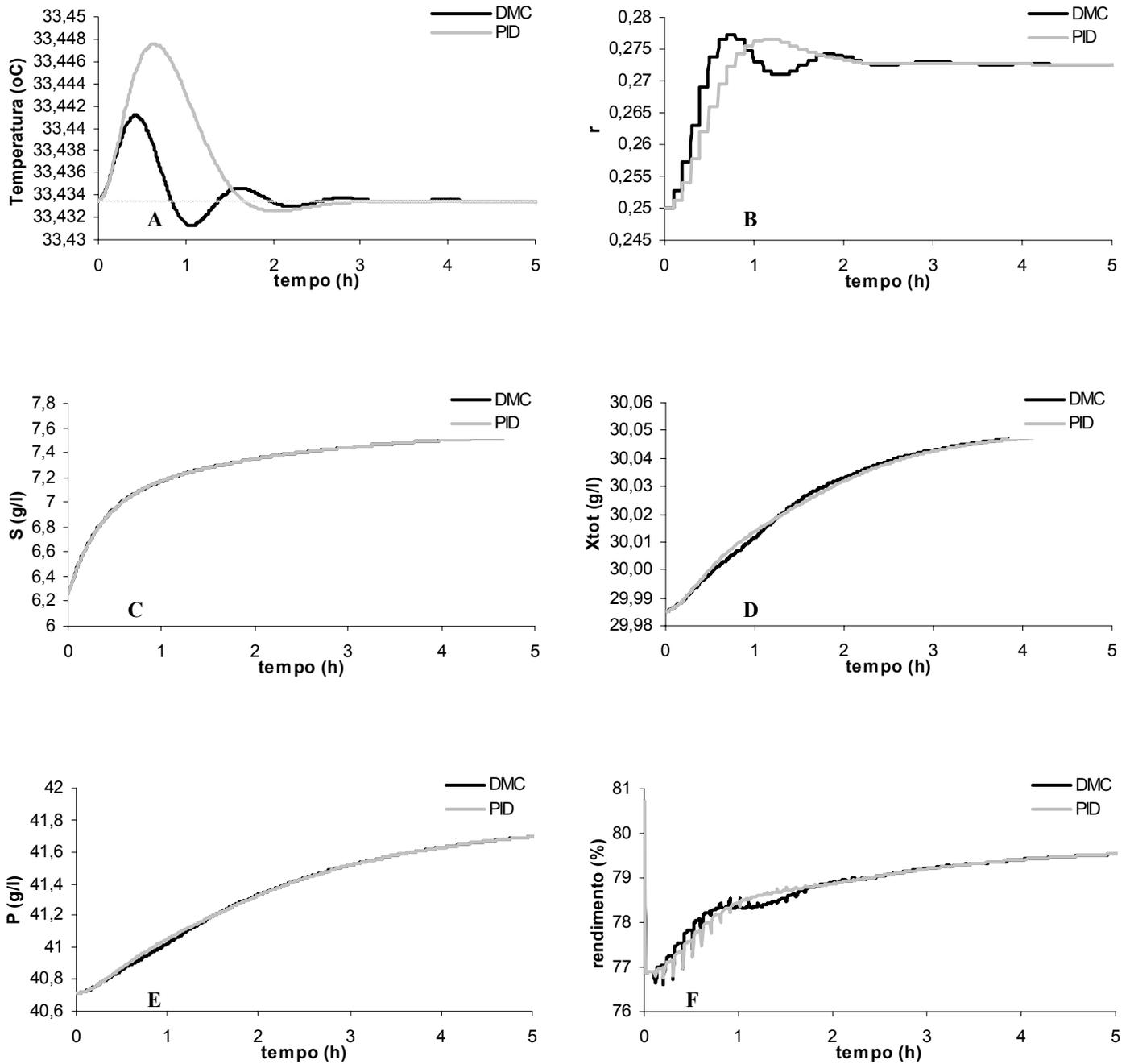


Figura 6.11: Comportamentos da variável controlada, temperatura no fermentador (A), da variável manipulada, taxa de reciclo do *flash* adiabático (B), concentração de açúcares redutores totais (C), células totais (D) e etanol (E) no fermentador, e rendimento do processo (F) para uma perturbação de + 5% em S_0

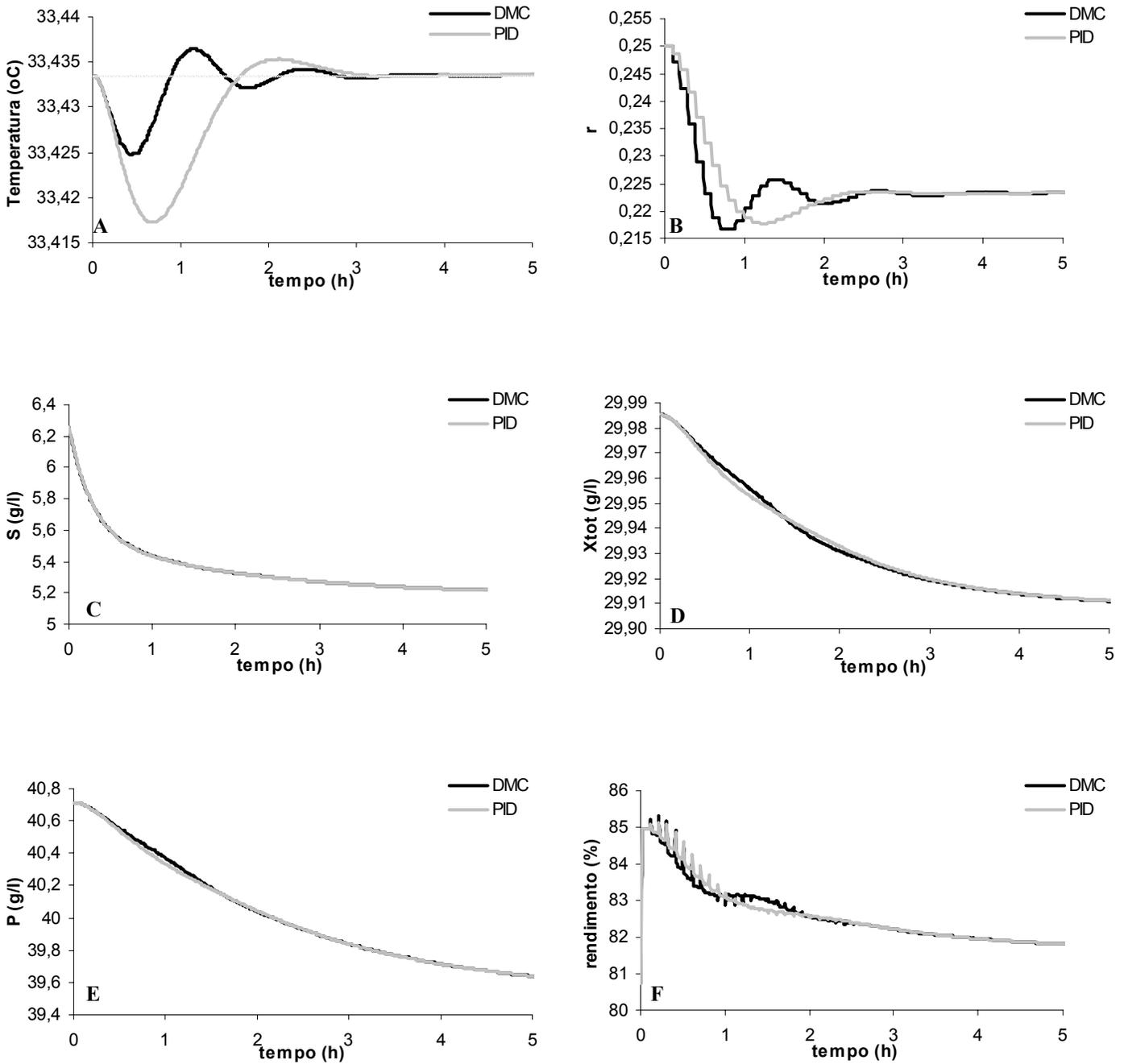


Figura 6.12: Comportamentos da variável controlada, temperatura no fermentador (A), da variável manipulada, taxa de reciclo do *flash* adiabático (B), concentração de açúcares redutores totais (C), células totais (D) e etanol (E) no fermentador, e rendimento do processo (F) para uma perturbação de - 5% em S_0

6.7. Conclusões

Este capítulo analisou a implementação do sistema de controle para uma malha SISO, comparando dois tipos diferentes de controladores, o clássico PID e o controle preditivo DMC. Por experimentos preliminares, foram escolhidas como variáveis controlada a temperatura no fermentador (**T**), manipulada, a taxa de reciclo no tanque *flash*. A primeira por sua importância no processo fermentativo e maior facilidade de medição, e a segunda por não afetar muito o equilíbrio no tanque *flash*.

Para cada um dos tipos de controladores, foi feita a otimização dos parâmetros baseado no índice de desempenho ITAE, sendo mais conservador e penalizando erros que permanecem por mais tempo. O método para encontrar o conjunto de parâmetros ótimo foi o simplex modificado para o PID e para o DMC foi feita uma exploração preliminar pelo método “*Minimal Prototype Design*” (MAURATH *et al.*, 1988) e então foi realizada uma varredura mais minuciosa.

Verificou-se que perturbações em **T0** provocam ações de controle mais intensas do que perturbações em **S0**, a ponto de tornar o controle sem efeito. O controle foi eficiente para manter o valor do rendimento do processo próximo do valor de referência.

O controle DMC mostrou ser um pouco superior ao controle PID, apresentando em geral um desvio menor, entretanto demora um pouco mais para estabilizar a variável controlada do que o PID.

7. CONCLUSÕES GERAIS

A modelagem da fermentação extrativa foi feita a partir dos balanços de massa e energia do sistema e da resolução das equações cinéticas, baseadas em parâmetros corrigidos pela temperatura. O evaporador *flash* foi representado como se atingisse instantaneamente o equilíbrio de fases, considerando seu comportamento transiente não relevante em relação a cinética de fermentação. O mosto fermentado foi modelado como uma mistura multicomponente, composta por uma solução de açúcares, gás carbônico, etanol e água. Foram utilizados os modelos de equilíbrio descritos em PERES & MACEDO (1997) descrevendo a solução de açúcares e para o gás carbônico foi usado o procedimento descrito em PRAUSNITZ *et al.* (1986). Dois tipos de *flash* foram comparados, o isotérmico, que opera a uma temperatura fixa, e o adiabático, em que não ocorrem trocas de calor externas. As simulações mostraram que existe grande facilidade para o sistema sair do equilíbrio, devido à baixa concentração de etanol em que ocorre a fermentação.

Através da comparação com o modelo desenvolvido em COSTA *et al.* (2001), estabeleceu-se a condição de operação do *flash*, trabalhando a 35,5 mmHg e 30°C para o *flash* isotérmico, e a 42,6 mmHg para o *flash* adiabático. O modelo multicomponente difere do modelo de equilíbrio binário principalmente na concentração de células e na temperatura do fermentador, afetando pouco as outras variáveis do fermentador.

A produtividade obtida foi alta se comparada com outros processos, cerca de 21g/lh com *flash* isotérmico, entretanto, o rendimento e conversão ficaram abaixo dos obtidos por SILVA (1997), cerca de 81%, provavelmente devido as diferenças entre os modelos cinéticos aplicados, sendo que o utilizado aqui e por COSTA *et al.* (2001) possui dados e equações mais detalhadas. O modelo com *flash* adiabático teve performance um pouco inferior se comparada com o isotérmico.

Pela análise dinâmica do modelo, verificou-se que alterações na pressão e temperatura do *flash* faziam com que o equilíbrio fosse perdido facilmente, portanto não são variáveis adequadas para se fazer o controle do processo.

Foram escolhidas como variáveis no sistema de controle: controlada, a temperatura no fermentador (T), manipulada, a taxa de reciclo no tanque *flash*. A primeira por sua importância no processo fermentativo e maior facilidade de medição, e a segunda por não afetar muito o equilíbrio no tanque *flash*.

Para cada um dos tipos de controladores, foi feita a otimização dos parâmetros baseado no índice de desempenho ITAE. O método para encontrar o conjunto de parâmetros ótimo foi o simplex modificado para o PID e para o DMC foi feita uma exploração preliminar pelo método “*Minimal Prototype Design*” (MAURATH *et al.*, 1988) e então foi realizada uma varredura mais minuciosa.

Perturbações na temperatura do mosto de entrada (**T0**) provocam ações de controle mais intensas do que perturbações na concentração do mosto de entrada (**S0**), chegando a ultrapassar o limite de variação da taxa de reciclo do *flash*. O controle foi eficiente para manter o valor do rendimento do processo próximo do valor de referência.

O controle DMC mostrou ser um pouco superior ao controle PID, apresentando em geral um desvio menor, entretanto demora um pouco mais para estabilizar a variável controlada do que o PID.

8. REFERÊNCIAS

- Abderafi, S.; Bounahmidi, T.. Measurement and modeling of atmospheric pressure vapor-liquid equilibrium data for binary, ternary and quaternary mixtures of sucrose, glucose, fructose and water components. **Fluid Phase Equilibria**. V 93, p. 337-351, 1994.
- Andrietta, S. R. Modelagem, simulação e controle de fermentação alcoólica em escala industrial. Campinas SP, 1994. 178p. **Tese** (Doutor em Engenharia de Alimentos) Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas.
- Assis, A. J.; Dechechi, E. C.; Maciel Filho, R.. Controle adaptativo e preditivo (DMC) e de um processo contínuo de fermentação alcoólica: comparação de desempenhos. In: XI Simpósio Nacional de Fermentações, 1996, São Carlos. **Anais**. Universidade Federal de São Carlos, 1996, v. 1, p. 156-161.
- Atala, D.I.P.; Costa, A.C.; Maciel, R.; Maugeri, F. Kinetics of ethanol fermentation with high biomass concentration considering the effect of temperature. **App Biochem Biotechnol**. v 353, p. 91-93, 2001.
- Barros Neto, B.; Scarminio, J. S.; Bruns, R. E.. **Planejamento e otimização de experimentos**. Campinas. Editora da Unicamp. 1995, 299p.
- Carvalho, B. S. Efeito da temperatura na cinética de morte celular e em fermentação alcoólica contínua com reciclo de células. Campinas, 1996. 83 p. **Tese** (Mestre em Engenharia de alimentos). Faculdade de Engenharia de alimentos, Universidade estadual de Campinas.
- Catté, M.; Dussap, C. G.; Gros, J. B. A physical chemical UNIFAC model for aqueous solutions of sugars. **Fluid Phase Equilibria**. V. 105. p. 1-25. 1995.
- Christen, M.; Minier, M.; Renon, H. Ethanol extraction by supported liquid membrane during fermentation. **Biotechnology and Bioengineering**. New York. V. 36, p. 116-123, 1990.
- Cooke, S.A., Jónsdóttir, S.Ó.; Westh, P.. Phase equilibria of carbohydrates: the study of a series of glucose oligomers from glucose to maltopentaose in aqueous solution: Experimental versus predicted data using various UNIQUAC/UNIFAC models. **Fluid Phase Equilibria** v.194–197. p. 947–956. 2002.

- Costa, A. C.; Atala, D. I. P.; Maciel Filho, R.; Maugeri Filho, F.. Factorial design and simulation for the optimization and determination of control structures for an extractive alcoholic fermentation. **Process Biochem.** v 37, p. 125-137, 2001.
- Cutler CR, Ramaker BL. Dynamic matrix control: a computer control algorithm. AIChE 86th National Meeting, Houston, TX, 1979.
- Daugulis, A. J.; Axford, D. B.; McLelland, J. The economics of ethanol production by extractive fermentation. **The Canadian Journal of Chemical Engineering.** Ottawa. V. 69, p. 488-497, 1991.
- Daugulis, A. J.; Swaine, D. E.; Kollerup, F.; Groom, C. A. Extractive fermentation-integrated reaction and production recovery. **Biotechnology Letters.** London. v. 9, n. 9, p. 425-430, 1987.
- Dougherty, D.; Cooper, D. J. Tuning guidelines of a dynamic matrix controller for integrating (non-self-regulating) processes. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 42, p. 1739-1752, 2003.
- Flory, P. J. Principles of polymer chemistry. Sthaca: Cornell University Press, 1981, 672p.
- Fredenslund, A; Jones, R. L.; Prausnitz, J. M. Group-contribution estimation of activity coefficients in non-ideal liquid mixtures. **Aiche Journal.** New York, v. 21, p. 1086-1099, 1975.
- Ghose, T. K; Tyagi, R. D. Rapid ethanol fermentation of cellular hydrolysate – Batch versus continuous system. **Biotechnology and Bioengineering.** New York. V. 21, p. 1387-1400, 1979.
- Gibbs, R. E.; Van Ness, H. C. Solubility of gases in liquids in relation to the partial molar volumes of the solute. Carbon dioxide-water. **Ind. Eng. Chem. Fund.** Vol 10(2). P 312. 1971.
- Gmehling, J.; Onken, U.; Arlt, W. Vapor-liquid equilibrium data collection: Aqueous organic systems. Frankfurd: **Dechema, Chemical data series**, v .1, pt. 1a, 1977.
- Gyamerah, M.; Glover, J. Production of ethanol by continuous fermentation and liquid-liquid extraction. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology.** Oxford. V. 66, p. 145-152, 1996.

- Henley, E. J.; Seader, J. D. **Equilibrium-stage separation operation in chemical engineering**. 1.ed. New York: John Wiley & Sons, 1986. 742p.
- Ishida, K.; Shimizu, K. Novel Repeated Batch Operation for *Flash* Fermentation System: Experimental Data and Mathematical Modeling. **J. Chem. Tech. Biotech...**, v.66, p.340-346, 1996.
- Jiang, A.; Jutan, A. Response surface tuning methods in dynamic matrix control of a pressure tank system. **Ind. Eng. Chem. Res.** V. 39, p. 3835-3843, 2000.
- Kalil S. J.; Maugeri F, Rodrigues MI. Response surface analysis and simulation as a tool for bioprocess design and optimization. **Process Biochem.** V. 35, p. 539–550, 2000.
- Kollerup, F.; Daugulis, A. J. A mathematical model for ethanol production by extractive fermentation in continuous stirred tank fermentation. **Biotechnology and Bioengineering**. New York, v. 27, p. 1335-1346, 1985.
- Larsen, B. L.; Ramussen, P.; Fredenslund, A. A modified group contribution model for prediction of phase equilibria and heats of mixing. **Ind. Eng. Chem. Res.**v. 26. p. 2274-2286. 1987.
- Leao, C.; Van Uden, N. Effects of ethanol and others alkanols on the glucose transport system of *Saccharomyces cerevisiae*. **Biotechnology and Bioengineering**. New York. V. 24, p. 2601-2604. 1982.
- Lee, J. H.; Woodard, J. C.; Pagan, R. J.; Rogers, P. L. Vacuum fermentation for ethanol production using strains of *Zymomonas mobilis*. **Biotechnology Letters**. London. V. 3 (4), p. 177-182, 1981.
- Lopes, L. A. Desenvolvimento sustentável – uma análise do álcool como alternativa energética. Campinas, 1999. **Tese** (doutorado). Faculdade de engenharia mecânica. Universidade estadual de Campinas.
- Luong, J. H. T. Kinetics of ethanol inhibition in alcohol fermentation. **Biotechnology and Bioengineering**, v.27, n.3, p.280-85, 1985.
- Luyben, W. L. **Process modeling simulation and control for chemical engineers**. New York: McGraw-Hill International Editions, 1990. 725p.

- Macedo, I. C. Energia da cana de açúcar no Brasil. **Simpósio**. Campinas, 2002. Universidade estadual de Campinas.
- Maiorella, B. L.; Wilke, C. R. Communications to the editor: Energy requirements for the vacuform process. **Biotechnology and Bioengineering**, New York. V. 22, p. 1749-1751, 1980.
- Maiorella, B.; Blanch, H. W.; Wilke, C. R. By-product inhibition effects on ethanolic fermentation by *Saccharomyces cerevisiae*. **Biotechnology and Bioengineering**. New York. V. 25, p. 103-121, 1983.
- Maiorella, B. L.; Blanch, H. W. e Wilke, C. R. Biotechnology report: Economic evaluation of alternative ethanol fermentation processes. **Biotechnology and Bioengineering**, v.26, n.9, p.1003-1025, 1984.
- Marchetti, J. L.; Mellichamp, D. A.; Seborg, D. A. Predictive control based on convolution models. **Ind. Eng. Chem. Process Dev.** V. 22, p. 488-495, 1983.
- Matsumara, M.; Märkal, H. Elimination of ethanol inhibition by perstraction. **Biotechnology and Bioengineering**, New York. V. 28, p. 534-541, 1986.
- Maurath, P. R.; Mellichamp, D. A.; Seborg, D. E. Predictive controller design for single input/single output (SISO) systems. **Ind. Eng. Chem. Res.** V 27, p. 956-963, 1988.
- Minier, M.; Goma, G. Ethanol production by extractive fermentation. **Biotechnology and Bioengineering**. New York. V. 24, p. 1565-1579, 1982.
- Moritz, J. W.; Duff, S. J. B. Simultaneous saccharification and extractive fermentation of cellulosic substrates. **Biotechnology and Bioengineering**. New York. V. 49, p. 504-511, 1996.
- Müller, M.; Pons, M. N. Coupling of gas membrane smooth pervaporation and alcoholic fermentation. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**. Oxford, v. 53, n. 3, p. 343-358, 1991.
- Ometto, J. G. S. **O álcool combustível e o desenvolvimento sustentado**. PIC editorial. São Paulo, 1998. 78p.

- Peres, A. M.; Macedo, E. A. Thermodynamic properties of sugars in aqueous solutions: correlation and prediction using a modified UNIQUAC model. **Fluid Phase Equilibria**. v. 123. p71-95. 1996.
- Peres, A. M.; Macedo, E. A. Modified UNIFAC model for the calculation of thermodynamic properties of aqueous and non-aqueous solutions containing sugars. **Fluid Phase Equilibria**. V. 139. p 47-74. 1997.
- Perry, R. H. e Green, D. **Perry's chemical engineering handbook**. 50.ed. Singapore: McGraw-Hill International Editions, 1984.
- Pham, C. B.; Motoki, M.; Matsumara, M.; Kataoka, H. Simultaneous ethanol fermentation and stripping process coupled with rectification. **Journal of Fermentation and Bioengineering**. New York. V. 68, n. 1, p. 25-31, 1989.
- Pitt Jr, W. W.; Haag, G. L.; Lee, D. D. Recovery of ethanol from fermentation broths using selective sorption-desorption. **Biotechnology and Bioengineering**. New York. V. 25, p. 125-131, 1983.
- Praunitz, J.; Anderson, T.; Grens, E.; Eckert C.; Hsieh, R.; O'Connel, J. **Computer calculations for multicomponent vapor-liquid and liquid-liquid equilibria**. Prentice Hall Inc. New Jersey. 1980.
- Prausnitz, J. M.; Lichtenthaler, R. M.; Azevedo, E. G. **Molecular thermodynamics of fluid phase equilibria**. 2a ed. Englewood Chiffs: Prentice-Hall, 1986, 600p.
- Qureshi, N.; Maddox, I. S. Continuous production of acetone-butanol-ethanol using immobilized cells of *Clostridium acetobutylicum* and integration with product removal by liquid-liquid extraction. **Journal of Fermentation and Biotechnology**. Osaka. V. 80, n. 2, p. 185-189, 1995.
- Rachford, H. H.; Rice, J. D. Procedure for use of electronic digital computers in calculating *flash* vaporization hydrocarbon equilibrium. **Journal Petroleum Technology**. V.4 n.10 Sect. 1, p. 19, 1952.
- Ramalingham, A. e Finn, R. K. The vacuform process: A new approach to fermentation alcohol. **Biotechnology and Bioengineering**, v.19, p.583-589, 1977.
- Reid, R. C.; Prausnitz, J. M.; Poling, B. E. **The properties of gases and liquids**. 4a ed. Singapore: McGraw-Hill Book Company, 1987. 741p.

- Riba, J. P.; Goma, G. Procédés d'extraction de l'éthanol et fermentation. **Colloque Soc. Fr. Microbiol.** P. 83-108, 1981.
- Sandler, I. S. **Chemical and engineering thermodynamics.** 2.ed. New York: John Wiley & Sons, 1989. 622p.
- Seborg, D. E.; Edgar, T. F.; Mellichamp, D. A. **Process dynamics and control.** New York, John Wiley and Sons, 1989. 521p.
- Shi, Z.; Shimizu, K.; Lijima, S.; Kobayashi, T. Theoretical development and performance evaluation for extractive fermentation using multiple extractants. **Biotechnology and Bioengineering,** New York. V. 36, p. 520-529, 1990.
- Shridhar, R.; Cooper, D. J. A Tuning strategy for unconstrained SISO model predictive control. **Ind. Eng. Chem. Res.**v. 36, p. 729-746, 1997.
- Silva, F. L. H. Modelagem, simulação e controle de fermentação alcoólica contínua extrativa. Campinas SP, 1997. 162p. **Tese** (Doutor em Engenharia de Alimentos) Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas.
- Silva, F. L. H.; Rodrigues, M. I. e Maugeri, F. Dynamic modelling, simulation and optimization of an extractive continuous alcoholic fermentation process. **J. Chem. Technol. Biotechnol.,** v.74, p.176-182, 1999.
- Slapack, G. E.; Russel I.; Stewart, G. G. **Thermophilic microbes in ethanol production.** Florida: CRC Press, 1987, 186 p.
- Smith, J. M. e Van Ness, H. C. **Introdução à termodinâmica da engenharia química.** 3.ed. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan S. A., 1980. 593p
- Spiliotis, N.; Tassios, D. A UNIFAC model for phase equilibrium calculations in aqueous and nonaqueous sugar solutions. . **Fluid Phase Equilibria.** V. 173. p. 39-55. 2000.
- Taylor, F.; Kurantz, M.J.; Goldberg, N.; Craig Jr, J. C. Continuous fermentation and stripping of ethanol. **Biotechnology Progress.** New York. V. 11, n. 6, p. 693-698, 1995.
- Taylor, F.; Kurantz, M.J.; Goldberg, N.; Craig Jr, J. C. Control of packed column fouling in the continuous fermentation and stripping of ethanol. **Biotechnology and Bioengineering.** New York. V. 51, p. 33-39, 1996.

- Vincent, M. S.; Gonzo, E. E.; Gottifredi, J. C. Separation of ethanol-water mixtures by pervaporation through poly (acrylamide-cobisacrylamide)gel membranes. **Latin American Applied Research**, Buenos Aires. V. 23, n. 3, p. 173-178, 1993.
- Walas, S. M. **Phase equilibria in chemical engineering**. Boston: Butterworth, 1985, 671p.
- Weilnhammer, C.; Blass, E. Continuous fermentation with product recovery by in-site extraction. **Chemical Engineering and Technology**. Weinheim. V. 17, n. 6, dec, p. 365-373, 1994.
- Wilhenm, E.; Battino, R. Thermodynamics functions of the solubility of gases in liquids at 25°C. **Chem. Rev.** vol 73 (1). 1973.
- Wilson, G. M. Vapor-liquid equilibrium. XI: A new expression for the excess free energy of mixing. **Journal of American Chemistry Society**. Chicago. V. 86, p. 127-130, 1964.
- Yokoya, F. **Microbiologia de processo de fermentação**. In: Eguchi, S. Y.; Yokoya, F.; Canhos, V. P.; Gallo, C. R. Pontos críticos microbiológicos em usinas de açúcar e álcool. Campinas: Fundação Tropical de Pesquisa e Tecnologia André Tosello, 1989. p. 11-12.
- Zines, D. O.; Rogers, P. L. A. A chemostat study of ethanol inhibition. **Biotechnology and Bioengineering**. New York. V. 13, p. 293-308, 1971.

9. ANEXOS

Programa de simulação de fermentação *Flash*

```
$DEBUG
  program REATO1
  IMPLICIT REAL*8 (A-H,O-Z)
  REAL*8 z(6),x(6),y(6),er,errant,int,der

!      COMMON/A000/Pflash
COMMON/A001/PLR,PV,F0
COMMON/A002/Xr,Xc,R,Xe
COMMON/A003/S0
COMMON/A004/FLR,FL,FV
COMMON/A005/V,TLR
COMMON/A006/T0,TA
COMMON/A007/rflash
COMMON/A008/S,Xv,Xd,P,T
COMMON/A009/Time,Delta,Tprint,Dprint,Fnr
COMMON/A014/ro,H,CP
OPEN(UNIT=6,FILE='R1 control.DAT',status='unknown')

CALL LEITOR2
CALL LEITOR
OPEN(UNIT=5,FILE='1.txt',status='old')
read(5,*)Xv,Xd,S,P,T,TLr,FLR,FL,FV,PLR,PV,CO2
T0=27.d0
!      S0=162D0
      x=0.

      y=0.
      z=0.
      dprint=.01d0
      DELTA=0.01
!      rflash=.55
      FNR=25.d0
      Pflash=35.2d0
      Pferm=760.d0
Xtot=Xv+Xd
! write(6,4) time,Xtot,Xv,Xd,S,P,T

DO WHILE (Time .LT. Fnr)
  Xtot=Xv+Xd
  viab=Xv/Xtot
!
!   Modelagem do processo
!
  F=(F0+FLR)/(1.0D0-R)
  Fe=F*(XC-Xtot)/(XC-XE)
  TRE=V/F
  Fr=R*F
  Fc=F-Fe
  Fc1=Fr*Xr/Xc
  FA=Fr-Fc1
  Fp=Fc-Fc1
  SLR=Fe*S/FL
  XLR=Fe*Xe/FL
  Sr=Fc1*S/Fr
  Pr=Fc1*P/Fr
  Sf=(Fr*Sr+F0*S0+FLR*SLR)/F
  Pf=(Fr*Pr+FLR*PLR)/F
  Xf=(Fr*Xr+FLR*XLR)/F
  Tc1=T
  Tr=(Fc1*Tc1+FA*TA)/Fr
  Tf=(F0*T0+Fr*Tr+FLR*TLR)/F
```

9. Anexos

```

                Xfv=Xf*viab
                Xfd=Xf-Xfv
!
! Tanque flash
!
                z(1)=S
                z(6)=P
                call CO2dis(Pferm,T+273.15,z)
                CO2=z(5)
!
                write(*,*)z(5)
!
                CALL FLASH_ADI(Pflash,T+273.15,z,x,y,Vvl,Tout)
                CALL FLASH_ISO(Pflash,TLR+273.15,z,x,y,Vvl)
                PV=y(6)
                PLR=x(6)
                FL=Fe*(P-PV)/(PLR-PV)
                FV=Fe-FL
!
                FL=Fe*(Vvl)           !Valor difere muito do calculado original
!
                FV=Fe*(1-Vvl)
!
                TLR=Tout

                FLR=tflash*FL
                FLS=FL-FLR

!
! Parâmetros dependentes da temperatura
!
                dm=1.5
                dn=1.
                dkp=0.00718254*T**2-0.44991270*T+7.43473016
!
                dkp=0.305
                dkdP=exp(dkp*P)
                dkdt=4.13*exp(-41947/(1.987*(T+273)))
!
                dkdt=1.77d14*exp(-33000/(1.987*(T+273)))
                dkd=dkdP*dkdt
                dmmax=1.57*exp(-41.4714/T)-12948.91*exp(-431.39/T)
                dks=4.1
                Xmax=-0.327937*T**2+18.483683*T-191.059746
                Pmax=-0.44206*T**2+26.41032*T-279.74825
                alfa=1.16666667*T-27.46666667
                beta=0.1
                Yx=-0.00546667*T+0.23906667
                dmx=0.16
                dki=0.00052*T-0.01322

!
! Taxas cinéticas
!
                rx=dmmax*S/(dks+S)*exp(-dki*S)*(1-Xtot/Xmax)**(dn)*(1-P
& /Pmax)**(dm)*Xv
                rp=alfa*rx+beta*Xv
                rs=rx/Yx+dmx*Xv
                rd=dkd*Xv
!
! Equações diferenciais
!
                DXv=rx-rd-F/V*(Xv-Xfv)
                DXd=rd-F/V*(Xd-Xfd)
                DS=F/V*(Sf-S)-rs
                DP=rp-F/V*(P-Pf)
                DT=F/V*(Tf-T)+(rs*H)/(RO*CP)
!
! Resolução numérica
!
                Xv=Xv+DXv*Delta
                Xd=Xd+DXd*Delta
                S=S+DS*Delta
                P=P+DP*Delta
                T=T+DT*Delta
                Time=Time+Delta

```

9. Anexos

```

!      Produtividade e Rendimento
      REnd=(Fv*Pv+FLS*PLR+FP*P)*100/(F0*S0*0.511)
      PROd=(FV*PV+FLS*PLR+FP*P)/V
!
!      Etapa de controle
!
      er=(23.5656493d0-plr)
      int=int+(er+errant)*delta/2
      der=(errant-er)/delta
      errant=er
      if(Time.GT.Tprint)then
        call control(tlr,er,int,der)
!      call dmc(tlr,pflash,31.66703486d0)
      endif
      J=J+1
      WRITE(*,*) j,pflash
      IF(Time.GT.Tprint) THEN
        write(6,4)time,Xv,Xd,S,P,T,Tlr,FLR,FL,FV,PLR,PV,co2,pflash,REnd,PROd
        Tprint=Tprint+Dprint
      END IF
    END DO
4  format(16f12.5)
!      CALL BEEPQQ(2000,1000)
      STOP
      END

      subroutine control(Pflash,er,int,der)
      implicit none
      real(8)::kc,ti,td,er,int,der
      real(8),intent(out):: pflash
      kc=0.044705882 ;ti=1. ;td=.25
      Pflash=54. + kc*(er + 1/ti*int + td*der)
      end

SUBROUTINE LEITOR
IMPLICIT REAL*8 (A-H,O-Z)
!      COMMON/A000/Pflash
      COMMON/A001/PLR,PV,F0
      COMMON/A002/Xr,Xc,R,Xe
      COMMON/A003/S0
      COMMON/A004/FLR,FL,FV
      COMMON/A005/V,TLR
      COMMON/A006/T0,TA
      COMMON/A007/rflash
      COMMON/A008/S,Xv,Xd,P,T
      COMMON/A009/Time,Delta,Tprint,Dprint,Fnr
      COMMON/A014/ro,H,Cp
      OPEN(UNIT=8,FILE='D1.dat',STATUS='OLD')

!      READ(8,*) Pflash
      READ(8,*) PLR,PV,F0
      READ(8,*) Xr,Xc,R,Xe
      READ(8,*) S0
      READ(8,*) FLR,FL,FV
      READ(8,*) V,TLR
      READ(8,*) T0,TA
      READ(8,*) rflash
      READ(8,*) S,Xv,Xd,P,T
      READ(8,*) Time,Delta,Tprint,Dprint,Fnr
      READ(8,*) Ro,H,Cp

      close(8)
      RETURN
      END

```

```

!!! FLASH ISOTÉRMICO RACHFORD & RICE !!!
subroutine flash_iso(P,T,zent,xm,ym,Vvl)
implicit none
integer, parameter::n=7
integer :: i,j,w,c
real(8), dimension(n):: z,k,x,y,xint
real(8) ::T,P,V,L,F,dF,Fsum,dFsum,dif,xcomp,gama(7),zent(6),xm(6),ym(6),Vvt,Vvl,Vvv

call conver(zent,z,Vvt,0)
x=z
call conver(zent,z,Vvt,1)
call ki(P,z,T,k,gama)
call verifica(z,k,n,c)

!OBTENÇÃO DOS ki e Temperatura      Chute inicial igual a zi
V=0.01
do j=1,100
  call ki(P,x,T,k,gama)
  do w=1,100
    Fsum=0.
    dFsum=0.
    do i=1,n
      F = z(i)*(k(i)-1)/(1+V*(k(i)-1))
      dF = z(i)*(k(i)-1)**2/(1+V*(k(i)-1))**2
      Fsum = Fsum + F
      dFsum = dFsum + dF
    enddo
    dif= Fsum/dFsum
    V = V + dif
    if(V<0.or.V>1.) then
      if(V<0.) V=(V-dif)/2
      if(V>1.) V=V-dif+(1-(V-dif))/2
    endif
    if(abs(dif)<1e-5)exit  !.and.abs(dif)<1e-6
  enddo
  xint=z/(1+V*(k-1))
  xint=xint/Sum(xint)
  xcomp=sum(abs(xint-x))
  x=xint
  if (xcomp<1e-5) exit
enddo
L=1-V
y=k*x
call conver(xm,x,Vvl,1)
call conver(ym,y,Vvv,1)
Vvv=Vvt-Vvl
Vvt=Vvl+Vvv
Vvl=Vvl/Vvt
Vvv=Vvv/Vvt
end subroutine

!!! FLASH ADIABÁTICO RACHFORD & RICE !!!
subroutine flash_adi(P,Tent,zent,xm,ym,Vvl,T)
implicit none
integer, parameter::n=7
integer :: i,j,w,c,m
real(8), dimension(n):: z,k,x,y,xint
real(8) ::T,P,V,L,F,dF,Fsum,dFsum,dif,xcomp,gama(7),Hent,Hl,Hv,fH=-1.,&
  Tent,Ta=1.,Ti,fHi=0.,zent(6),xm(6),ym(6),Vvt,Vvl,Vvv

call conver(zent,z,Vvt,0)
x=z
call conver(zent,z,Vvt,1)
Ti=299.15
T=Ti-0.01
call entliq(Tent,z,Hent)
do m=1,100
  call ki(P,z,T,k,gama)

```

9. Anexos

```

call verifica(z,k,n,c)
if(c==0)goto 2

!OBTENÇÃO DOS ki e Temperatura      Chute inicial igual a zi
V=0.01
do j=1,100
  call ki(P,x,T,k,gama)
  do w=1,100
    Fsum=0.
    dFsum=0.
    do i=1,n
      F = z(i)*(k(i)-1)/(1+V*(k(i)-1))
      dF = z(i)*(k(i)-1)**2/(1+V*(k(i)-1))**2
      Fsum = Fsum + F
      dFsum = dFsum + dF
    enddo
    dif= Fsum/dFsum
    V = V + dif
    if(V<0.or.V>1.) then
      if(V<0.) V=(V-dif)/2
      if(V>1.) V=V-dif+(1-(V-dif))/2
    endif
    if(abs(dif)<1e-5)exit  !.and.abs(dif)<1e-6
  enddo
  xint=z/(1+V*(k-1))
  xint=xint/Sum(xint)
  xcomp=sum(abs(xint-x))
  x=xint
  if (xcomp<1e-5) exit
enddo

L=1-V
y=k*x
2 call entliq(T,x,Hl)
call entvap(T,y,Hv)
fHi=fH
fH=(Hent-(V*Hv+L*Hl))/Hent
if(c==0)then
  fHi=0.
  fH=1.
  Ti=T+1.
endif
Ta=T
T=T-fH*(T-Ti)/(fH-fHi)
Ti=Ta
if(abs((T-Ti))<1e-4)exit
enddo
!write(*,*)j,w
call conver(xm,x,Vvl,1)
call conver(ym,y,Vvv,1)
Vvv=Vvt-Vvl

Vvt=Vvl+Vvv
Vvl=Vvl/Vvt
Vvv=Vvv/Vvt
T=T-273.15
end subroutine

!!!!Determinação dos gamas de etanol e água para sistema complexo !!!!
subroutine unifacmodif(T,xent,gama)
implicit none
integer, parameter:: n=6,g=9,gp=7
real(8), parameter:: pa=.6666666666666666
integer :: i,k,j,m,ni(g,n),gn(g)
real(8) :: T,To,lnal(0:n,g),xent(7)
real(8), dimension(g):: theta,Xk,Q,R
real(8), dimension(gp,gp):: psi,a,ai1,ai2,ai3
real(8), dimension(n):: x,xint,phi,rln gama,clngama,gama,lngama
common/dados/R,Q,gn,ni,To,ai1,ai2,ai3

In: número de componentes
!g: número de grupos
!u: número de dexperimentos

a=ai1+ai2*(T-To)+ai3*(T*dlog(To/T)+T-To)

```

9. Anexos

```
!Inicialização
xint=(/xent(1),xent(2),xent(3),xent(4),xent(6),xent(7)/)
x=xint
! Cálculo dos gamas
! Parte residual
psi = dexp(-a/T)
do k=1,g
Xk(k) = Sum((/ni(k,i)*x(i),i=1,n)/)/Sum(&
(/(Sum((/ni(j,i)*x(i),j=1,g)/),i=1,n)/)
enddo
do k=1,g
theta(k) = Q(k)*Xk(k)/Sum((/Q(i)*Xk(i),i=1,g)/)
enddo
do i=1,n+1
do k=1,g
lntal(i-1,k) = Q(k)*(1-dlog(Sum((/theta(m)*psi(gn(m),gn(k)),m=1,g)/)) &
-Sum((/theta(m)*psi(gn(k),gn(m))/Sum((/theta(j)*psi(gn(j),gn(m)),j=1,g)/),m=1,g)/))
end do
if(i>n) exit
do k=1,g
Xk(k) = 1.*ni(k,i)/Sum((/ni(j,i),j=1,g)/)
enddo
do k=1,g
theta(k) = Q(k)*Xk(k)/Sum((/Q(m)*Xk(m),m=1,g)/)
enddo
end do

do i=1,n
rlngama(i) = Sum((/ni(k,i)*(lntal(0,k)-lntal(i,k)),k=1,g)/)
end do
! Parte combinatorial
do i=1,n
phi(i) = x(i)*Sum((/ni(j,i)*R(j),j=1,g)/)**pa&
/Sum((/x(j)*Sum((/ni(k,j)*R(k),k=1,g)/)**pa,j=1,n)/)
enddo
do i=1,n
if(x(i)<1e-12)then
clngama(i)=0.
else
clngama(i) = dlog(phi(i)/x(i)) + 1 - phi(i)/x(i)
lngama(i)=rlngama(i) + clngama(i)
gama(i) = dexp(lngama(i))
end if
end do
do i=1,n
if(xint(i)>1e-12)gama(i)=gama(i)*x(i)/xint(i)
enddo
end subroutine

!!!!Calculo de equilibrio do CO2!!!!
subroutine carb(T,xmist,Him)
implicit none
integer, parameter::n=7,num=2
integer i,j
real(8), parameter::Tc_co2=241.0,Pc_co2=40353.32 !mmHg
real(8) Him,fo,T,xmist(n),xt
real(8), dimension(num):: gamainf,R,Q,theta,Hij,x

!Mudança para fração com base etanol-água
xt=xmist(5)+xmist(6) + xmist(7)
x=(/xmist(6)/xt,xmist(7)/xt/)

gamainf=(/1.8880,19.7556/)
R=(/2.11,0.92/)
Q=(/1.97,1.40/)

fo=dexp(7.224 - 7.534*(Tc_co2/T) - 2.598*dlog(T/Tc_co2))*Pc_co2
Hij=gamainf*fo
do i=1,num
```

9. Anexos

```

theta(i)=R(i)*x(i)/Sum((R(j)*x(j),j=1,num/))
enddo
Him=dexp( Sum((theta(i)*dlog(Hij(i)),i=1,num/)))
if(xmist(5)>1e-12)Him=Him*(1-sum(x))/xmist(5)
end subroutine

!!!!Conversão de unidades entre g/l e fração molar!!!!
subroutine conver(m,x,V,c)
implicit none
integer ::i,c
real(8):: Magua,m(6),V
real(8), dimension(7):: mass,x,xp,dens,MM
!1-Sacarose
!2-Glicose
!3-Frutose
!4-Glicerol
!5-CO2
!6-Etanol
!7-Água
mass=((m(i),i=1,6),0d0)
Magua=1000.
V=0.
dens=(/1.588,1.544,1.669,1.260,0.2399,0.789,1.000/) !g/l
MM=(/342.3,180.16,180.16,92.09,44.01,46.07,18.02/) !g/mol

if(c==0)then
do i=1,6
Magua=Magua - m(i)/dens(i)
enddo
mass(7)=Magua
xp=mass/MM
x=xp/Sum(xp)
else
mass=x*MM
V=sum(mass/dens)/1000.
do i=1,6
m(i)=mass(i)/V
enddo
endif
end subroutine

!!!! CALCULO DA PRESSAO DE VAPOR POR ANTOINE!!!!
subroutine psat(T,Psatcalc)
real(8), intent(in)::T
real(8), intent(out)::Psatcalc(7)
    Psatcalc(1) = 0.
    Psatcalc(2) = 0.
    Psatcalc(3) = 0.
    Psatcalc(4) = 0.
    Psatcalc(5) = 1.
carbonico
    Psatcalc(6) = 10**(8.1122-1592.864/(T-273.15+226.184))
    Psatcalc(7) = 10**(8.07131-1730.63/(T-273.15+233.426))
end subroutine

!!!!Fornece Ki's!!!!
subroutine ki(P,xent,T,k,gama)
implicit none
integer i
real(8) xent(7),k(7),P,T,gama(7),gamaout(6),Psatcalc(7),Him
    call Psat(T,Psatcalc)
    call unifacmodif(T,xent,gamaout)
    call carb(T,xent,Him)
    gama=(/(gamaout(i),i=1,4),Him,(gamaout(i),i=5,6)/)
    k = gama*Psatcalc/P
end subroutine

!!!!Verifica se o sistema pode entrar em equilibrio!!!!
subroutine verifica(z,k,n,c)
implicit none

```

!sacarose
!glicose
!frutose
!glicerol
!gas

9. Anexos

```

integer n,c
real(8), dimension(n):: z,k
real(8) a,b
integer i
a=0.
b=0.
do i=1,n
if (k(i)/=0.)then
a=a+z(i)*k(i) !ponto de bolha
b=b+z(i)/k(i) !ponto de orvalho
endif
enddo
c=1
if(a<1.or.b<1)c=0
!if(a<1) then
!write(*,*) "O sistema esta' abaixo do ponto de bolha"
!write(*,*)z,k
!stop
!endif
!if(b<1)then
!write(*,*) "O sistema esta' acima do ponto de orvalho"
!write(*,*)z,k
!stop
!endif
end subroutine

!!!!Calcula a entalpia da fase líquida!!!!
subroutine entliq(T,x,Hl)
!Estado de referência: Tref=293.15
!sacarose, glicose, frutose e glicerol: sólido na pressão e temperatura de referência
!etanol e água: líquido na pressão e temperatura de referência
!CO2: gás na temperatura e pressão de referência
implicit none
integer :: i,n=2
real(8) T,Tref,Cp(4),Cps(4),Cpl(2),Cl(5,2),Cpg,Cg(5),x(7),Hli(7),Hl,He
common/termo/Cpl,Cpg
!Parametros
Tref=303.15 !K
Cp=(/428.22,226.14,207.29,221.94/) !1:Sucrose 2:Dextrose 3:Levulose 4:Glycerol
Cl=reshape(/1.0264E+05, -1.3963E+02, -3.0341E-02, 2.0386E-03, 0.0000E+00,&
2.7637E+05, -2.0901E+03, 8.1250E+00, -1.4116E-02, 9.3701E-06/),(/5,2/))!agua
Cg=(/0.2937E+05,0.3454E+05,1.428E+03,0.264E+05,588./)
!Entalpia da fase líquida
Cps=Cp*(T-Tref)
do i=1,n
Cpl(i)=(Cl(1,i)*(T-Tref)+Cl(2,i)/2*(T**2-Tref**2)+Cl(3,i)/3*(T**3-Tref**3)&
+Cl(4,i)/4*(T**4-Tref**4)+Cl(5,i)/5*(T**5-Tref**5))/1000.
enddo
Cpg=(Cg(1)*(T-Tref)+Cg(2)*Cg(3)*(1./dtanh(Cg(3)/T)-1./dtanh(Cg(3)/Tref))-&
Cg(4)*Cg(5)*(dtanh(Cg(5)/T)-dtanh(Cg(5)/Tref)))/1000.
Hli=(/(Cps(i),i=1,4),Cpg,(Cpl(i),i=1,2)/)
call excess(T,x,He)
Hl=sum(Hli*x)+He
end subroutine

!!!!Calcula a entalpia da fase vapor!!!!
subroutine entvap(T,y,Hv)
implicit none
integer, parameter::n=2
integer :: i
real(8) :: Tc(n),Tr(n),T,Hvap(n),Cv(4,n),Hvi(7),y(7),Hv,Cpg,Cpl(n)
common/termo/Cpl,Cpg
Cv=reshape(/5.6900E+07, 3.3590E-01, 0.0000E+00, 0.0000E+00,&
5.2053E+07, 3.1990E-01, -2.1200E-01, 2.5795E-01/),(/4,2/))!agua
!Entalpia da fase gasosa (ideal)
Tc=(/513.92,647.13/) !:etanol 2:agua Temperaturas críticas
Tr=T/Tc
do i=1,n
Hvap(i)=(Cv(1,i)*(1-Tr(i))**2+(Cv(2,i)+Cv(3,i)*Tr(i)+Cv(4,i)*Tr(i)**2))/1000.
enddo

```

9. Anexos

```
Hvi=/(0d0,i=1,4),Cpg,(Cpl(i)+Hvap(i),i=1,2)*)y
Hv=sum(Hvi)
end subroutine

!!!!Calcula a entalpia de excesso da fase líquida!!!!
subroutine excess(T,xent,he)
implicit none
integer, parameter:: n=6,gp=7,g=9,Rg=8.314 !n: número de componentes
real(8), parameter:: p=.666666666666
integer i,k,j,m,ni(g,n),gn(g) !g: número de grupos
real(8) T,To,Intal(0:n,g),he,xent(7) !gn: group number
real(8), dimension(g):: theta,Xk,Q,R
real(8), dimension(gp,gp):: psi,a,hij,ai1,ai2,ai3
real(8), dimension(n):: x,hei
common/dados/R,Q,gn,ni,To,ai1,ai2,ai3

a=ai1+ai2*(T-To)+ai3*(T*dlog(To/T)+T-To)
hij=ai1-ai2*To+ai3*(T-To)

!Inicialização
x=(xent(1),xent(2),xent(3),xent(4),xent(6),xent(7)/)
psi = dexp(-a/T)
do k=1,g
Xk(k) = Sum((/ni(k,i)*x(i),i=1,n)/)/Sum((/Sum((/ni(j,i)*x(i),j=1,g)/),i=1,n)/)
enddo
do k=1,g
theta(k) = Q(k)*Xk(k)/Sum((/Q(i)*Xk(i),i=1,g)/)
enddo
do i=1,n+1
do k=1,g
Intal(i-1,k) = Q(k)*Sum((/theta(m)*psi(gn(m),gn(k))*hij(gn(m),gn(k)),m=1,g)/)/&
Sum((/theta(m)*psi(gn(m),gn(k)),m=1,g)/)
end do
if(i>n) exit
do k=1,g
Xk(k) = 1.0*ni(k,i)/Sum((/ni(j,i),j=1,g)/)
enddo
do k=1,g
theta(k) = Q(k)*Xk(k)/Sum((/Q(m)*Xk(m),m=1,g)/)
enddo
end do
do i=1,n
hei(i) = Rg*x(i)*Sum((/ni(k,i)*(Intal(0,k)-Intal(i,k)),k=1,g)/)
end do
he=sum(hei)
end subroutine

!!!!Inicializa dados compartilhados pelos subprogramas com unifac modificado!!!!
subroutine leitor2
implicit none
integer, parameter:: g=9,gp=7,n=6,V=50
integer :: i,j,k,ni(g,n),gn(g)
real(8) :: R(g),Q(g),ai(gp,gp,3),To,ai1(gp,gp),ai2(gp,gp),ai3(gp,gp),hi(V),kc1(V)
common/dados/R,Q,gn,ni,To,ai1,ai2,ai3
common/a01/hi
common/a03/kc1
open(3,file='dados_larsen1.txt',status='unknown') !Parametros espaciais
open(4,file='dados_larsen2.txt',status='unknown') !Parametros de interacao energetica
open(7,file='larsen.txt',status='unknown')
open(1,file='kc1.txt',status='unknown')
open(2,file='dmc-hi.txt',status='unknown')
read(3,*) R
read(3,*) Q
read(3,*) gn
read(7,*) ni
do i=1,gp
do k=1,3
read(4,*) (ai(i,j,k),j=1,gp)
enddo
enddo
```

9. Anexos

!LEITURA DOS COEFICIENTES!

```
do i=1,V
    read(1,*,end=10)kc1(i)
    read(2,*,end=10)hi(i)
10 end do
close(1)
close(2)
close(3)
close(4)
close(7)
ai1=reshape(((ai(i,j,1),i=1,gp),j=1,gp)),(/gp,gp))
ai2=reshape(((ai(i,j,2),i=1,gp),j=1,gp)),(/gp,gp))
ai3=reshape(((ai(i,j,3),i=1,gp),j=1,gp)),(/gp,gp))
To=298.15
end subroutine
```

!!!Determina CO2 dissolvido a P e T!!!

```
subroutine CO2dis(P,T,m)
implicit none
integer :: i
real(8):: P,Ptot,T,m(6),gamaout(6),x(7),Psatcalc(7),gama(7),mco2,V,Him
```

```
mco2=0d0
m(5)=mco2
do i=1,100
call conver(m,x,V,0)
call carb(T,x,Him)
call Psat(T,Psatcalc)
call unifacmodif(T,x,gamaout)
gama=(/gamaout(i),i=1,4),Him,(gamaout(i),i=5,6)/)
Ptot=sum(x*gama*Psatcalc)
if(abs(Ptot-P)<1d-4) exit
mco2=mco2-(Ptot-P)/P
m(5)=mco2
enddo
end subroutine
```

!Controle DMC!

```
subroutine dmc(y,m,set)
implicit none
integer,parameter :: V=100
integer :: i
real(8) :: y,m,er,Unx,set
real(8),dimension(V) :: kc1,E,P,Ubf=0.D0
common/a02/Ubf
common/a03/kc1
```

!CONTROLE!

```
er=(set-y)
call Pi(P)
E=er-P
Unx=sum(kc1*E)
m=m+Unx/(1.D0)
!write(*,*) UNX
!PERMUTACAO DOS VALORES DE DELTA U PASSADOS!
Ubf(1)=Unx
do i=2,V
    Ubf(i)=Ubf(i+1)
end do
end
```

!CÁLCULO DE P(i)!

```
subroutine Pi(P)
implicit none
integer,parameter :: V=100
integer :: i,m
real(8) :: soma
real(8),dimension(V) :: S,P,Ubf,hi
common/a01/hi
```

```
common/a02/Ubf
do m=1,V
  soma=0.D0
  do i=m+1,V
    soma=soma+hi(i)*Ubf(i-m)
  end do
  S(m)=soma
end do
do i=1,V
  soma=0.
  do m=1,i
    soma=soma+S(m)
  end do
  P(i)=soma
end do
end subroutine
```