UNICAMP

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA DE ALIMENTOS

MODELAGEM, SIMULAÇÃO E CONTROLE DE FERMENTAÇÃO ALCOÓLICA CONTÍNUA EXTRATIVA

PARECER

Este exemplar corresponde à redação final da tese defendida por Flávio Luiz Honorato da Silva aprovada pela Comissão Julgadora em 10 de agosto de 1998.

Campinas, 10 de agosto de 1998.

Prof. Dr. FRANCISCO MAUGERI FILHO - Presidente da Banca

Flávio Luiz Honorato da Silva
Engenheiro Químico, UFPb, 1984
Mestre Engenharia Química, UFPb, 1993

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

Campinas/1998

[illegible]

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA DE ALIMENTOS

MODELAGEM, SIMULAÇÃO E CONTROLE DE FERMENTAÇÃO ALCOÓLICA CONTÍNUA EXTRATIVA

Flávio Luiz Honorato da Silva

Orientador: Prof. Dr. Francisco Maugeri Filho

Tese apresentada à Faculdade de Engenharia de Alimentos da Universidade Estadual de Campinas para obtenção do título de Doutor em Engenharia de Alimentos

Campinas/1998

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

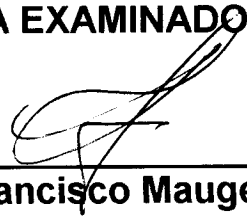
SI38m

Silva, Flávio Luiz Honorato da
Modelagem, simulação e controle de fermentação alcoólica contínua extrativa / Flávio Luiz Honorato da Silva. -- Campinas, SP: [s.n.], 1998.

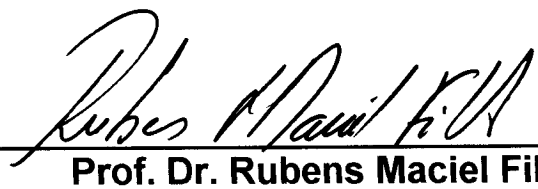
Orientador: Francisco Maugeri Filho
Tese (doutorado) - Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia de Alimentos.

1.Planejamento experimental. 2.Álcool - fermentação. 3.Otimização matemática. 4.Modelos matemáticos. 5.Etanol. I.Maugeri Filho, Francisco. II.Universidade Estadual de Campinas.Faculdade de Engenharia de Alimentos. III.Título.

BANCA EXAMINADORA



Prof. Dr. Francisco Maugeri Filho

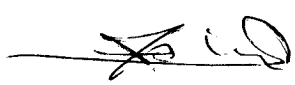


Prof. Dr. Rubens Maciel Filho

Profa. Dra. Maria Isabel Rodrigues

Prof. Dr. Antônio M. F. L. J. Bonomi

Prof. Dr. Sílvio Roberto Andrietta



Prof. Dr. Fernando Antônio Cabral

Prof. Dr. Enrique Ortega Rodriguez

Campinas, 10 de 08 de 1998

Dedicatória

A Gorette, minha esposa.
As minhas pérolas: Flávia
Gabriella, Daniella Jéssica
e Isabella Cristina.

As memórias dos inesquecíveis:
João Honorato, meu pai, Sebastião
Honorato e Luís Borges, meus tios

Debaixo do céu há momento para tudo e tempo certo para
cada empreendimento: Tempo para nascer
e tempo para morrer. Tempo para plantar
e tempo para arrancar o que foi plantado.
Tempo para demolir e tempo para edificar.
Tempo para chorar e tempo para rir.
Tempo para lamentar e tempo para dançar.
Tempo para abraçar e tempo para abster-se
de abraços. Tempo para procurar e tempo para
perder. Tempo para guardar e tempo para jogar fora.
Tempo para rasgar e tempo para costurar.
Tempo para calar e tempo para falar. Tempo para amar e tempo para a paz.
(Ecl. 3, 1-8)

"Jesus não veio dar uma explicação para a vida: veio dar-lhe um motivo!"
(Pe. Zezinho)

"Há verdadeiramente duas coisas diferentes:
saber e crer que se sabe. A ciência consiste
em saber; em crer que se sabe, reside a
ignorância." (Hipócrates)

"Pode-se afirmar, em geral, que não há questões
esgotadas, senão homens esgotados nas questões...
Tão fragmentário é nosso saber, que, ainda nos temas
mais prolixamente explorados, surgem, inesperadamente,
insólitos achados". (Ramon y Cajal)

Ao povo sofrido do nordeste: "resistência é profissão...
a vida enverga e não consegue quebrar não." (Accioly Neto)

Meu bom Deus , que esta frase seja sempre o meu lema de vida: "Je
ne fais rien sàns gayeté." (Montaigne)

AGRADECIMENTOS

Acima de tudo e de todos, eu agradeço a meu bom **Deus** que me deu força, amor pela causa, coragem para percorrer este caminho.

A toda minha família, que me ajudou e incentivou ao longo do doutorado, principalmente **minha esposa**, **minhas filhas**, **minha mãe Ivanilde Costa** e meus irmãos: **João de Assis, Carlos Hugo e Suely Guiomar.**

Ao professor **Francisco Maugeri**, pela amizade e acompanhamento na orientação e atenção em todo o decorrer do doutorado, como também pelos valiosos conselhos.

A professora **Maria Isabel**, agradeço as imensas sugestões e conselhos, em relação a toda tese, especialmente no tocante ao planejamento experimental.

Ao professor **Rubens Maciel**, pelas valiosas ajudas no tocante as discussões do controle do processo e como em todo o trabalho.

Ao professores **Antônio Bonomi, Sílvio Andrietta, Fernando Cabral** e **Enrique Ortega**, pelas sugestões e correções da escrita.

A **Eduardo Dechechi**, pelas inestimáveis contribuições na etapa do controle do processo.

A todos colegas professores do Departamento de Engenharia Química da UFPb.

Aos colegas de trabalho na Destilaria AGICAM, pelos quase 6 anos de bons momentos de convivência e grande aprendizado técnico e humano.

A todos os colegas do laboratório de Engenharia Bioquímica, especialmente a **Fátima (Fifa), Susana Kalil** e **Tomas**.

Aos companheiros nordestinos de jornada em Campinas: **Josi e Carlos, Gabriel, Jaílson, Luís, Romildo.**

A **Lídia Felizarte**, pela dedicação nas correções gramaticais.

Aos alunos colegas e funcionários do curso de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos da UNICAMP.

A capes, orgão financiador da bolsa de estudo.

ÍNDICE GERAL

NOMENCLATURA ..... **iv**

RESUMO ..... **vii**

SUMMARY ..... **viii**

1 - INTRODUÇÃO **1**

2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA **7**

2.1 - Inibição pelo produto 7

2.2 - Estratégia de remoção contínua do produto inibidor 11

2.3 - Modelos cinéticos 16

2.4 - Parâmetros cinéticos 18

2.4.1 - Efeito da temperatura nos parâmetros cinéticos 19

2.5 - Termodinâmica do equilíbrio de fases 21

2.5.1 - Modelos e métodos para o cálculo do coeficiente de atividade 23

2.5.1.1 - Método ASOG (Analytical Solutions of Groups) 23

2.5.1.2 - Modelo UNIQUAC (Universal Quasi Chemical) 23

2.5.1.3 - Método UNIFAC (Uniquac Functional Group Activity Coefficients) 24

2.5.1.4 - Modelo NRTL (Nonrandom Two-Liquid) 24

2.6 - Planejamento experimental na otimização de processo 25

2.7 - Estratégias de controle de processo 29

2.8 - Conclusões 35

3 - DESCRIÇÃO DO PROCESSO **37**

3.1 - Escolha do processo 37

3.2 - Esquema geral do processo..... 39

3.3 - Variáveis controladas do processo..... 41

3.4 - Variáveis respostas do processo..... 46

3.5 - Conclusões..... 50

4 - MODELAGEM MATEMÁTICA DO PROCESSO..... 51

4.1 - Balanços de massa e energia do processo..... 52

4.1.1 - Balanço de massa para células..... 52

4.1.2 - Balanços de massa para o substrato limitante..... 53

4.1.3 - Balanço de massa para o produto..... 53

4.1.4 - Balanço de massa no tanque flash..... 56

4.1.5 - Balanço de energia para o fluido reagente no reator..... 57

4.2 - Resolução numérica das equações diferenciais ordinárias..... 59

4.3 - Conclusões..... 61

5 - ESTUDO TERMODINÂMICO DO SISTEMA DE SEPARAÇÃO..... 63

5.1 - Pressão de vapor..... 63

5.2 - Cálculo do coeficiente de atividade..... 64

5.3 - Cálculo das composições de equilíbrio etanol-água..... 68

5.4 - Conclusões..... 69

6 - OTIMIZAÇÃO DO PROCESSO..... 70

6.1 - Planejamento experimental..... 70

6.2 - Conclusões..... 97

7 - ESTUDO DINÂMICO DO PROCESSO..... 99

7.1 - Estudo estacionário de referência..... 99

7.2 - Estudo da variável manipulada..... 103

7.3 - Escolha da variável controlada 111

7.4 - Conclusões 111

8 - ESTRUTURA DE CONTROLE DO PROCESSO 113

8.1 - Controle preditivo com modelo 113

8.2 - Estratégia DMC 114

8.2.1 - Conceito do DMC 116

8.2.2 - Algoritmo DMC-SISO 121

8.3 - Parâmetros da estratégia DMC 121

8.3.1 - Escolha da técnica de monitoramento da variável controlada e definição do parâmetro Δt 122

8.3.2 - Estimativa dos parâmetros NP, NC e f 123

8.4 - Escolha da variável manipulada 124

8.5 - Controle DMC no processo 130

8.5.1 - Estudo do tempo de atraso da amostragem 137

8.6 - Conclusões 139

9 - CONCLUSÕES GERAIS 141

10 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 144

NOMENCLATURA

a	Constante de ajuste da dependência de p_{max} com a temperatura (Equação 2.10)	$^0C^{-1}$
a_{ij}	Parâmetro da equação de NRTL (Equação 5.11)	
$\underline{\underline{A}}$	Matriz dinâmica	
A,B,C	Constantes de Antoine (Equação 2.23)	
b_i	Elementos do modelo de convolução	
c	Termo genérico para a variável controlada	
c_P	Calor específico do fluido	Kcal / Kg ^0C
E	Energia de ativação	cal/mol
f	Fator de supressão	
F	Vazão do meio de alimentação	l/h
F_A	Vazão de alimentação do reator	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_L	Vazão da fase líquida do tanque flash	l/h
F_V	Vazão da fase vapor do tanque flash	l/h
f_i^l	Fugacidade do componente i na fase líquida	
f_i^0	Fugacidade do componente i puro	
f_i^v	Fugacidade do componente i na fase vapor	
F_P	Vazão de sangria do creme de levedura	l/h
F_R	Vazão de reciclo de células de leveduras	l/h
F_a	Vazão de água para tratamento do creme de levedura	l/h
G_{ij}	Parâmetro da equação NRTL (Equação 5.10)	
K_i	Constante de inibição pelo substrato	
k_i	Constante de equilíbrio (Equação 2.21)	
K_0	Constante de ajuste da dependência de p_{max} com a temperatura (Equação 2.10)	g/l
K_S	Constante de afinidade ao substrato	g/l

	Termo genérico da variável manipulada	
n	Potência do termo de inibição pelo produto	
p	Concentração de etanol	g/l
P	Pressão do sistema	mmHg
p_A	Concentração de entrada de etanol no reator	g/l
p_{LR}	Concentração de etanol da fase líquida do tanque flash	g/l
p_V	Concentração de etanol da fase vapor do tanque flash	g/l
P_i^{sat}	Pressão de vapor do componente i	mmHg
$p_m = p_{max}$	Concentração de etanol onde o crescimento cessa	g/l
r	Taxa de reciclo do tanque flash	
R	Taxa de reciclo	
R_G	Constante dos gases ideais	cal/mol K
S	Concentração de ART	g/l
S_A	Concentração de entrada de ART no reator	g/l
S_{LR}	Concentração de ART na fase líquida do tanque flash	g/l
S_0	Concentração de ART no meio de alimentação	g/l
S_S	Concentração de ART na saída do reator	g/l
S_R	Concentração de ART no reciclo de células	g/l
t	Tempo	h
T	Temperatura	^0C
T_A	Temperatura de entrada do reator	^0C
T_{LR}	Temperatura da fase líquida do tanque flash	^0C
T_0	Temperatura do meio de alimentação	^0C
T_S	Temperatura do reator	^0C
T_a	Temperatura da água	^0C
$V=V_R$	Volume do reator	^0C
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_E	Concentração de células do mosto delevurado (vinho)	g/l
X_{LR}	Concentração de células na fase líquida do tanque flash	g/l

X_S	Concentração de células na saída do reator	g/l
X_R	Concentração de células no reciclo	g/l
$Y_{p/S}$	Rendimento teórico em etanol	
$Y_{X/S}$	Rendimento teórico em biomassa	
Z	Constante de ajuste da dependência de $\mu_{max\ com}$ a temperatura (Equação 2.9)	h^{-1}
α	Parâmetro da equação NRTL (Equação 5.10)	
ϕ_i^{sat}	Coeficiente de fugacidade de i na temperatura de saturação	
γ_i	Coeficiente de atividade do componente i	
μ	Velocidade específica de crescimento do microrganismo	h^{-1}
μ_{max}	Velocidade específica máxima de crescimento	h^{-1}
μ_m^i	Velocidade específica máxima de crescimento na presença de etanol	h^{-1}
ΔH	Calor de reação	kcal / kg
Δt	Intervalo do tempo de amostragem	h
ρ	Densidade do fluido	kg/l
τ_{ij}	Parâmetro da equação NRTL (Equação 5.10)	

RESUMO

O processo de fermentação alcoólica convencional é característicamente inibitório, porque o álcool etílico produzido inibe as células de leveduras, afetando negativamente no rendimento e na produtividade do processo. Este trabalho têm como objetivos propor um processo de fermentação alcoólica contínua conectado a um sistema de extração (tanque flash a vácuo) e a aplicação da estratégia de um controle avançado. A modelagem do processo baseou-se em cinética fermentativa e balanços de massa e energia. Estudou-se a otimização da fermentação alcoólica extrativa, através de simulação em computador e uso do método baseado em planejamento fatorial e posterior análise de superfície de resposta. Através dos modelos matemáticos empíricos obtidos e análise das superfícies de resposta foi possível otimizar o processo para uma conversão de 99,2% dos açúcares do meio de alimentação e uma produtividade de 21,0g/l h. Este valor de produtividade é 166% superior ao alcançado pelo processo contínuo convencional. Através do estudo dinâmico do processo foi possível verificar que em condições otimizadas de operação, a concentração de álcool no reator e a temperatura estabilizam-se em níveis desejados, indicando que a operação do processo otimizado apresenta concentração de 40g/l de etanol, valor abaixo do poder inibitório e aos níveis de atuar como anti-séptico. A temperatura se estabiliza em torno de 33^0C, eliminando a necessidade de um sistema de refrigeração, equipamento necessário nos processos fermentativos convencionais, reduzindo acentuadamente os custos do processo extrativo proposto. Pôr intermédio de perturbações degrau no processo, os resultados obtidos permitiram escolher a variável manipulada e controlada, importante para a implementação do controle. A manutenção da operação do processo em condições otimizadas foi desenvolvida e implementada pela estratégia DMC-SISO ("Dynamic Matrix Control-Single Input/Single Output"), conseguindo-se manter o processo em alta performance (alto rendimento com alta produtividade).

Palavras chaves: modelagem matemática, planejamento fatorial, flash a vácuo, fermentação alcoólica, otimização, processo contínuo, inibição pelo produto.

SUMMARY

The conventional alcoholic fermentation is a typical inhibitory process, leading to low productivity and yield. The goals of this work is to study the technical viability of the continuous extractive alcoholic fermentation coupled with an extractive system (vacuum flash tank) and the introduction of an advanced control strategy. The mathematical model was based on fundamental fermentation kinetic and mass and energy balances. The optimization was carried out using the method of factorial design and response surface analysis, through mathematical modeling and computer simulation. The results, using optimized variables were 99.2% of conversion and 21g/l h of productivity, the latter representing 166% times as higher as the productivity in conventional continuous process. The dynamic characteristic studies of the extractive process showed that the product concentration increases slightly and then falls down until reach a constant and desirable level of 40g/l. This whose level allows the good performance of the microorganism and the inhibition of contaminants. It is possible to maintain the temperature at desirable levels (30^{0}C), without using heat exchangers for the temperature control. The manipulated and controlled variables were determined from the dynamic responses of the system. The desired conditions can be regulated by an appropriated operation of the system, like the implementation of a predictive algorithm. Through the DMC-SISO (Dynamic Matrix Control-Single Input/Single Output) control strategy was studied and implemented, showing a high performance.

Key words: mathematical modeling, factorial design, vacuum flash, alcoholic fermentation, simulation and optimization, continuous process.

1 - INTRODUÇÃO

A produção de álcool etílico por via fermentativa no Brasil não é recente, sendo produzido desde o começo do século, mas com a implantação do Proálcool, programa de produção de álcool em larga escala para substituição da gasolina pelo álcool etílico obtido de cana-de-açúcar, houve fixação de metas de produção, não mais atrelada às inconstantes instabilidades do mercado mundial de açúcar, mas sim firmadas numa política de fonte alternativa de energia.

A partir deste programa, que foi instituído pelo Decreto nº 76593 de 14.11.75 e reformulado pelo Decreto nº 80762, de 18.11.77 (MENEZES,1980), o parque sucroalcooleiro foi ampliado, através de incentivos para instalações de novas destilarias, seja anexa ou autônoma. Esta ampliação trouxe grandes investimentos que, como conseqüência, transformou o país em um dos detentores da mais avançada tecnologia mundial de produção de álcool etílico. Ocorreu muitos benefícios tecnológicos na área agrícola, na indústria e no estudo do emprego dos subprodutos.

As metas iniciais do Proálcool vislumbravam o uso de etanol como combustível em 95% dos automóveis no final deste século, necessitando de uma produção de mais de 40 bilhões de litros. A partir de 1985, 10 anos após a implantação do programa, as metas foram reavaliadas. A expectativa inicial da elevação progressiva do preço do barril de petróleo não se confirmou. No ano de 1985, o preço do barril de gasolina se mantinha em 34 dólares e do álcool etílico em 37 dólares, verificando-se um custo mais elevado na produção do álcool. Nestes últimos 12 anos, praticamente, não houve alteração significativa no preço do barril de petróleo.

Com esta nova tendência, a preocupação principal dos pesquisadores e técnicos que era de incrementar a capacidade de produção, nos primeiros 10 anos de programa, foi substituída mais acentuadamente pela investigação de maior produtividade, tanto na área agrícola como na área industrial, introduzindo-se variedades de cana-de-açúcar mais resistentes e de maior produtividade, implementação de máquinas agrícolas e outros. Na indústria, mais especificamente

na área de produção, buscando aumentar o rendimento e a produtividade da fermentação alcoólica, diminuindo desta forma o custo de produção, os pesquisadores introduziram novas variedades de cepas de leveduras que resistem a elevados teores alcoólicos, novos processos contínuos de fermentação, estudo de fermentação com leveduras imobilizadas, uso de processos contínuos de múltiplos estágios, otimização dos processos batelada alimentada.

Concordando com o feliz argumento de ANGELIS (1986) que em seus escritos já alertava que mesmo com a diminuição do preço do petróleo, ocorrido após o plano Proálcool e sua estabilização, os países que não são auto-suficientes em petróleo, para prover-se de energia no momento e no futuro necessitam desenvolver diretrizes que conduzam ao aperfeiçoamento de todas as possibilidades de alternativas de aproveitamento de energia.

Com as mudanças das perspectivas iniciais, o Proálcool está novamente sendo revisto depois de 21 anos de sua implantação, o que é correto, pois às mazelas do programa devem ser retiradas, mas o programa não deve ser em hipótese alguma desfeito, porque isto significa um retrocesso. Países como Alemanha, Suécia, Estados Unidos utilizam etanol como combustível.

Nos E.U.A há uma associação de 16 estados na produção de álcool etílico por via fermentativa, tendo como matéria prima o milho. No ano de 1996, produziram 8 bilhões de litros. O Brasil, maior produtor de álcool etílico através da fermentação, produziu na safra 1996/97, 14 bilhões de litros[♦]. De acordo com PHILIPPIDIS & HATZIS (1997) a produção de etanol através da fermentação alcoólica de substrato açucarado, nos últimos anos, está despertando o interesse dos E.U.A, podendo-se converter em poucos anos num vital programa para a sustentação da próspera economia americana, reduzindo-se significativamente a importação de petróleo e garantindo, para um futuro bem próximo, a continuação do uso de um combustível alternativo e principalmente renovável, tornando-se já um tema de segurança nacional.

♦ CORSINE, R. Tema: Proálcool. Campinas, 1997. Entrevista concedida a EPTV/Globo.

Com a implementação de novas tecnologias, após o programa, foi verificado o crescimento na produtividade da produção de álcool em torno de 3% ao ano. Este aumento de produtividade foi obtido, principalmente, nos últimos 16 anos.

O caminho é continuar nos avanços conquistados desde a implantação do programa, aumentando mais a eficiência geral de produção, através da otimização das técnicas agrícolas, do setor de extração da matéria prima e dos estudos para aumentar o desempenho do processo fermentativo, avançando nas investigações dos seus problemas e nas suas soluções técnicas, procurando, desta forma, fazer com que a produção de álcool, por via fermentativa, tenha competitividade com outros combustíveis, principalmente a gasolina, no tocante ao preço. Já é consenso no meio científico que o etanol é uma fonte ecologicamente limpa e um combustível renovável, qualidades que a gasolina não possui.

Independente de qualquer política econômica adotada, a energia é um item importantíssimo no orçamento do país, então qualquer desperdício de energia é incremento no orçamento, que para a nação é sinônimo de aumento na dívida (WIRTH & PARK, 1980).

Novas perspectivas estão dando novo ânimo a produção de álcool. O consumo no mundo de álcool etílico anidro, usado principalmente como aditivo da gasolina como alternativa a outros aditivos, está crescendo. Para aumentar o número de octanas na gasolina, aditivos são usados, como alquilatos de chumbo, MTBE (MetilTertiariButilEter). Os alquilatos contém chumbo e outras substâncias que interferem negativamente nos conversores catalíticos, que são utilizados nas frotas para redução de poluentes. Além de "envenenar" os catalisadores, estes aditivos emitem grandes quantidades de poluentes tóxicos no meio ambiente. Os cientistas verificaram, na atualidade, que o álcool etílico apresenta a maior relação custo/ benefício na substituição dos aditivos produtores de poluição atmosférica, reforçado pela preocupação das grandes metrópoles em oferecer um meio ambiente saudável para sua gente, essencialmente nestes tempos de valorização ecológica.

Objetivo do trabalho

A fermentação alcoólica convencional é um processo tipicamente inibitório, pois o etanol produzido inibe as células de leveduras. Quando o substrato é fermentado, produzindo altas concentrações de etanol, mesmo para cepas de leveduras mais resistentes aos teores elevados de álcool, a taxa específica de produção de álcool e a taxa específica de crescimento de células são severamente reprimidas (AIBA et alii, 1968).

Inúmeros trabalhos na literatura já demonstraram os benefícios da retirada contínua do álcool formado, para reduzir a inibição pelo produto. O problema está em implementar esta tecnologia, dentro da realidade brasileira.

Diante das considerações expostas anteriormente o presente trabalho tem como objetivo propor uma estratégia para estudar a minimização da inibição pelo produto, através da implementação de um processo de fermentação alcoólica conectado a um sistema de tanque flash a vácuo. Para alcançar este objetivo, fez-se:

- a modelagem determinística do processo;
- o estudo termodinâmico do sistema flash a vácuo;
- a otimização do processo proposto;
- o estudo dinâmico do processo;
- desenvolvimento de uma estratégia para o controle do processo.

Disposição do trabalho

O presente estudo ficou disposto da seguinte forma:

- no capítulo 2 são revisadas as principais bibliografias referentes aos assuntos tratados neste trabalho. Tenta-se abordar neste levantamento bibliográfico, os temas mais pertinentes para o entendimento da proposição do trabalho.

- o capítulo 3 apresenta a escolha da hipótese considerada mais adequada para retirada contínua do produto inibidor, tendo em vista as condições atuais de operação das unidades brasileiras. Com a escolha da melhor hipótese de trabalho ou tese (processo proposto), e refugando as outras hipóteses, através da apresentação das desvantagens, descreve-se o processo e identifica-se às variáveis de maior importância para o estudo da otimização.

- o capítulo 4 traz a modelagem matemática do processo e o estabelecimento da resolução numérica para às equações modeladas. São apresentados os valores dos parâmetros cinéticos utilizados.

- através do estudo termodinâmico do sistema de separação (tanque flash a vácuo), executado no capítulo 5, encontram-se os dados de equilíbrio líquido-vapor do sistema. Com estes dados descobrem-se as melhores condições operacionais, de vital importância nos estudos subsequentes.

- o capítulo 6 apresenta o estudo relativo a otimização do processo, através de planejamento fatorial e análise de superfícies de resposta. Inicialmente realiza-se um planejamento fatorial completo 2^6, com a finalidade de avaliar a influência das 6 variáveis independentes (variáveis de entrada) sobre o rendimento e produtividade do processo. Posteriormente é realizado um planejamento fatorial 2^4 + configuração estrela, com as 4 variáveis que apresentaram maior influência significativa tanto para a produtividade como para o rendimento. Através dos modelos matemáticos probabilísticos obtidos e análise das superfícies de resposta foi possível verificar faixas de alta performance (alta conversão dos açúcares do meio de alimentação em etanol e alta produtividade).

- no capítulo 7 faz-se o estudo do processo em malha aberta frente às perturbações nas variáveis de entrada, tendo em vista a verificação do comportamento dinâmico das variáveis de saída. Com os resultados das simulações, escolhe-se as variáveis mais adequadas para serem manipuladas e controladas. Este estudo é feito para oferecer subsídios na manuntenção da alta performance do processo, implementado através da estratégia de controle.

- o capítulo 8 mostra os resultados obtidos com a implementação da estratégia de controle preditivo DMC, apresentando o estudo das estimativas dos parâmetros de controle. Através deste estudo, permite-se verificar a obtenção da manutenção do "set-point" desejado por intermédio da implementação da estratégia de controle escolhida.

- são apresentados no capítulo 9 as conclusões gerais.

- no capítulo 10 são listadas as referências bibliográficas.

2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

O objetivo deste capítulo foi o de realizar um considerável levantamento das principais bibliografias referentes aos assuntos tratados neste trabalho, como: inibição pelo produto, estratégias mais estudadas para a remoção contínua do produto inibidor, modelos e parâmetros cinéticos utilizados na modelagem de fermentação alcoólica, termodinâmica do equilíbrio de fases juntamente com a apresentação de alguns métodos e modelos para o cálculo do coeficiente de atividade, a otimização e controle da fermentação alcoólica. Considerou-se para abordagem neste levantamento bibliográfico, os temas mais relevantes para o entendimento do proposto do trabalho.

2.1 - Inibição pelo produto

Na fermentação alcoólica, uma redução no custo de produção pode ser realizada pelo aumento na concentração de açúcares no substrato que alimenta o fermentador. A produção de altas concentrações de etanol na fermentação, por causa do aumento na concentração de açúcares, significará um decréscimo no custo de separação do produto e menor quantidade de resíduo (vinhaça) na operação de separação. A quantidade de água será menor (menos diluição do substrato), o tamanho do equipamento de fermentação será reduzido e desta forma, resultará num menor custo de produção. A produtividade volumétrica do sistema de fermentação aumentará, mas a produção de altas concentrações de etanol resultará numa inibição, que é um problema em tal processo (CALIBO et alii, 1989).

A produção de etanol por *Saccharomyces cerevisiae* é conhecida por ser inibida pelo etanol produzido. Muitos trabalhos mostram o efeito inibitório do etanol na cinética de fermentação, diminuindo o crescimento celular e a conversão de açúcares para formação do álcool (HOLZBERG et alii, 1967; AIBA et alii, 1968; BAZUA & WILKE, 1977; RAMALINGHAM & FINN, 1977; MOULIN et alii, 1980; HOPPE & HANSFORD, 1982; MAIORELLA et alii, 1983; LUONG, 1985).

Na literatura, afirma-se que a inibição do 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 LEÃO & VAN UDEN (1982).

ZINES & ROGERS (1971) verificaram que não ocorre inibição das leveduras nas concentrações inferiores a 30g de etanol/litro. GHOSE & TYAGI (1979) comprovaram que altas concentrações de etanol (87g/l) produzem a interrupção do crescimento e acima de 114g/l não ocorre mais a formação de etanol. Segundo MINIER & GOMA (1982) quando a concentração do mosto em fermentação alcança 12^0GL, o que eqüivale à aproximadamente 95g/l, o crescimento celular cessa. MAIORELLA et alii (1983) estudando o processo de produção de etanol, verificaram que a inibição de etanol começava em torno de 25g/l e era total em 95g/l. YOKOYA (1989) constatou que o crescimento das células de leveduras é muito sensível em concentrações acima de 10^0GL e sendo completamente inibidas em concentrações entre 12 a 13^0GL. ALVES (1996), estudando a cinética do crescimento anaeróbico de *Saccharomyces cerevisiae,* num reator CSTR, verificou que o modelo exponencial foi o que melhor ajustou o valor da concentração máxima de etanol em função da temperatura, estando o valor para a temperatura de 32^0C em torno de 100g/l. CARVALHO (1996) estudando a influência da concentração de etanol nas faixas de 65 a 110g etanol/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 do tempo e temperatura.

A Tabela 2.1 (VIANNE & von STOCKAR, 1985), mostra as concentrações máximas de tolerância de etanol para algumas espécies de leveduras (estas são as máximas concentrações onde ocorre a completa eliminação do crescimento celular).

Tabela 2.1 - Concentrações de tolerâncias máximas para várias espécies de leveduras

Espécies	Etanol (g/l)	Referências
S. cerevisiae	69	HOLZBERG et alii (1967)
S. cerevisiae ATCC 4126	94	BAZUA & WILKE (1977)
S. cerevisiae NRRL 132	87	GHOSE & TYAGI (1979)
S. cerevisiae NCYC 479	120	BROWN et alii (1981)
K. marxianus	95	BAJPAI & MARGARITIS (1982)
K. fragilis NRRL 665	45	VIENNE & von STROCKAR (1985)

Na literatura, há menção de alguns itens que incrementam o rendimento e a produtividade de álcool, são eles :

- 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;

- retirada do etanol do meio à medida em que ele é produzido.

Do exposto acima, há na literatura trabalhos que foram desenvolvidos no sentido de conseguir microrganismos mais resistentes a elevados teores alcoólicos, tais como: BARROSO & ROSEMBERG (1968), que encontraram cepas de leveduras que resistiam até 15% de etanol e com capacidade de fermentar até 12% em etanol, mas com baixos rendimentos fermentativos; SOUZA DIAS et alii (1982), num trabalho no IPT, encontraram cepas de *Saccharomyces cerevisiae* resistentes a até 14% de etanol no mosto; HORII (1980) um trabalho na Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", onde selecionou leveduras com altas resistências alcoólicas, TUBB (1984) desenvolveu cepas com altas resistências ao etanol para uso na produção em larga escala de álcool combustível.

Os processos de fermentação alcoólica Melle-Boinot vem paulatinamente sendo modificados de batelada alimentada para processo contínuo, com recirculação de células, aumentando a produtividade em etanol. O processo contínuo convencional já se firmou como uma alternativa viável ao processo batelada alimentada. FINGUERUT et alii (1992) citam que a fermentação contínua convencional é um progresso do processo batelada alimentada, mas desde a década de 30 há instalações deste processo na França. ANDRIETTA & MAUGERI (1994) estudando o projeto ótimo de uma planta industrial de fermentação alcoólica contínua convencional, por meio da modelagem e simulações do processo, concluíram que o projeto ótimo, de acordo com as condições de operação das unidades brasileiras, é constituído de 4 reatores de mistura perfeita com volumes diferenciados ligadas em série e cada reator possui um trocador de calor externo (trocador de placas), tendo a finalidade de manter a temperatura do mosto fermentado constante. A Figura 2.1 mostra o processo. KALIL (1997) estudou a otimização deste processo contínuo, através da modelagem e simulações do processo proposto da Figura 2.1, e verificou que uma alta performance era atingida para tempos de residência nos quatro reatores de 1,25h, alimentação de mosto nos dois primeiros reatores, uma concentração de células no reciclo de 90g/l e um perfil ótimo de temperatura de 34^0C, 32^0C, 30^0C e 30^0C para o $1^{\underline{o}}$, $2^{\underline{o}}$, $3^{\underline{o}}$ e $4^{\underline{o}}$ reator, respectivamente, atingindo deste modo produtividade de até 12g/l h.

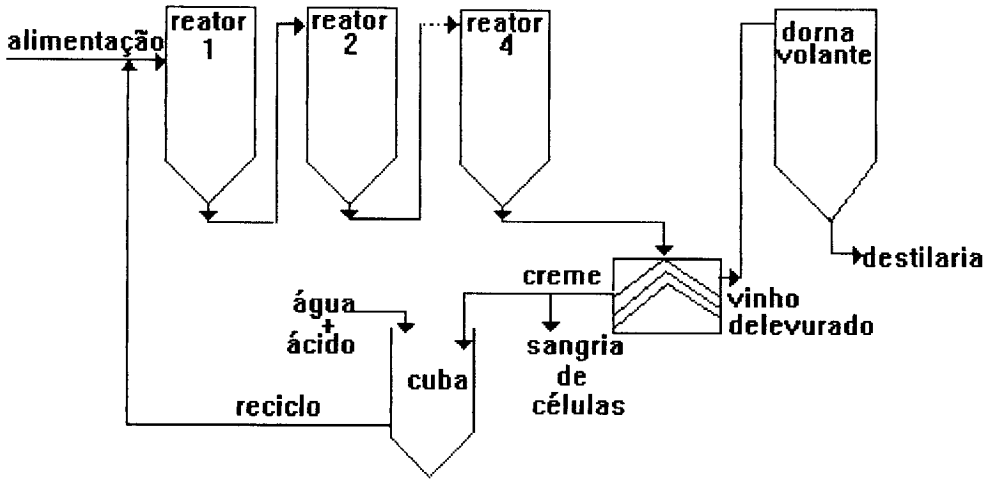


Figura 2.1 - Fluxograma do processo contínuo convencional

PRADELLA (1982) mostrou em sua apresentação a utilização de imobilização de células em fermentação alcoólica contínua, suas vantagens e seus problemas. RUBILAR (1987) estudando os aspectos cinéticos e operacionais da fermentação alcoólica contínua com leveduras imobilizadas, verificou que a produtividade é mais de 1,5 vezes acima do processo de fermentação contínua convencional. SANCHEZ et alii (1996) trabalhando com fermentação alcoólica contínua, empregando alginato de cálcio na imobilização de células de leveduras em reator tubular vertical, obtiveram bons resultados de produtividade para altas taxas de diluição e obviamente baixos rendimentos.

2.2 - Estratégias de remoção contínua do produto inibidor

Em função da necessidade de aumentar a produção de álcool sem ter de aumentar a capacidade volumétrica instalada, é preciso aumentar a produtividade, ou seja, o teor de álcool no vinho, necessitando para isto concentrações mais ricas do substrato de açúcares na alimentação. Sabe-se que a quantidade de etanol formada é uma conseqüência da concentração de açúcares no substrato que alimenta o fermentador. Então num processo em que se usa altas concentrações de açúcares, permite-se a obtenção de um alto teor alcoólico, ocasionando condições inadequadas à fisiologia da célula de levedura, pois o álcool é um inibidor de

fermentações e desta forma ocasiona fermentações incompletas, reduzindo o rendimento e a produtividade da fermentação alcoólica.

Num processo usando altas concentrações de açúcares, a eliminação do produto inibidor é essencial para se conseguir alta produtividade e alto rendimento.

Revendo a Tabela 2.1, pode-se notar que uma grande restrição do processo de fermentação alcoólica convencional é o álcool produzido inibir as células de leveduras. Quando a concentração do substrato açucarado é fermentado e ocorre a formação de etanol de 45g/l para 120g/l, a taxa específica de produção de etanol e a taxa de crescimento específico de células de leveduras são severamente diminuídas, como já mostrava AIBA et alii (1968).

Nos últimos 20 anos, vários caminhos combinando fermentação com sistema de separação foram propostos como meios de minimizar o processo de fermentação alcoólica do problema da inibição pelo produto, entre eles estão os seguintes :

a) Fermentação sob vácuo: o sistema de usar vácuo para remover álcool foi transformado em patente e publicado por Boeckeler em 1948 (RAMALINGHAM & FINN, 1977). O sistema flash a vácuo é necessário para manter a temperatura no fermentador em níveis desejados. O etanol tem uma volatilidade bem acima da água, facilitando a sua separação em pressão e temperatura reduzidas. Os pesquisadores verificaram que a pressão absoluta ótima de trabalho no fermentador deveria ser de 50 mmHg , pois nesta pressão o ponto de bolha do mosto contendo 1% de etanol alcançava 35^0C ,uma boa temperatura para o emprego da *Saccharomyces cerevisiae* como agente transformador do açúcar em álcool; (RAMALINGHAM & FINN,1977; CYSEWSKI & WILKE,1977; MAIORELLA et alii,1983; MATSUMURA & MÄRKL, 1986). MAIORELLA et alii (1983), alertaram que na fermentação a vácuo, a concentração de alguns produtos não voláteis, se não forem eliminados do processo por sangria, também inibe o processo, limitando o rendimento e a produtividade final da fermentação. O grande inconveniente do processo sob vácuo é a energia requerida para manter a condição de baixa pressão. Esta energia é 30 vezes maior que o processo convencional (GHOSE & TYAGI,1979). Segundo MAIORELLA & WILKE (1980), a energia requerida para o

processo sob vácuo é apenas um pouco superior ao processo convencional, não chegando a 2 vezes, discordando dos dados citados por Ghose & Tyagi;

b) Pervaporação: tem como princípio a difusão das substâncias voláteis, através de uma membrana hidrofóbica. A técnica consiste em usar uma membrana para remover seletivamente o produto inibidor formado na fermentação. No caso da fermentação alcoólica, o mosto líquido difunde na superfície da membrana, e o álcool é então evaporado e removido por um fluxo fluido gasoso ou líquido e, posteriormente, o removido é condensado. Os principais tipos de membranas usadas são membranas comerciais de silicone e nos últimos anos, membranas de politetrafluoroetileno (PTFE) e POLY gel membranes, (GROOT et alii, 1984; CALIBO et alii, 1987; UDRIOT et alii,1989; CHRISTEN et alii, 1990; MULLER & PONS, 1991; VICENTE et alii, 1993);

c) Perextração: técnica que combina um solvente extrator e uma membrana. O termo perextração é a junção das palavras permeável (membrana) e extração (solvente) (MATSUMURA & MARKL , 1986);

d) Fermentação acoplada a um sistema de extração líquido-líquido: o produto inibidor é seletivamente removido por solventes. O dodecanol foi usado como um solvente, apresentando boas propriedades, na retirada do etanol da fermentação alcoólica contínua com células imobilizadas (MINIER & GOMA, 1982). QURESHI & MADDOX (1995); GYAMERAH & GLOVER, 1996, estudaram por intermédio da fermentação contínua em reator de leito fixo, a produção de acetona-butanol-etanol (ABE) em imobilização das 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 alii(1987), as propriedades para um solvente ideal, são: alto coeficiente de distribuição em relação ao produto inibidor; baixa volatilidade em relação ao produto inibidor; ser não tóxico; relativamente barato. Conseguir agrupar todos estas propriedades em um só solvente é o grande problema encontrado pelos pesquisadores da área. Mesmo com este problema a ser resolvido, a fermentação alcoólica acoplada a extração líquido-líquido é uma das tecnologias mais estudadas para minimização da inibição, com futuro promissor (KOLLERUP & DAUGULIS,

1985; DAUGULIS et alii, 1987; SHI et alii, 1990; DAUGULIS et alii, 1991; WEILNHAMMER & BLASS, 1994; MORITZ et alii,1996);

e) Fermentação acoplada ao sistema de absorção (stripping) em coluna de recheio: o mosto em fermentação é continuamente enviado para a coluna empacotada, onde o etanol é removido. A técnica de absorção estudada utilizou o CO_2 produzido na fermentação como gás absorvedor (TAYLOR et alii, 1995; TAYLOR et alii, 1996);

f) Fermentação acoplada ao sistema de absorção (stripping) conjuntamente com coluna de retificação empacotada: o sistema de separação utilizou-se do CO_2, que é liberado da fermentação, como gás absorvedor na coluna de absorção e posteriormente o vapor (CO_2 + etanol) é enviado para a coluna de retificação empacotada para separação (PHAM et alii, 1989);

g) Fermentação acoplada ao sistema de adsorção e dessorção: esta técnica está sendo estudada para a retirada do produto inibidor da fermentação, pois o sistema de adsorção utiliza-se de adsorventes seletivos, usando dois estágios. O etanol é primeiramente separado por adsorção em materiais sólidos (resinas, zeólitas com propriedades hidrofóbicas), e depois é removido dos poros do adsorvente por calor ou absorção gasosa (PITT Jr. et alii,1983; SLAPACK et alii, 1987);

h) Fermentação com sistemas de duas fases líquidas: são obtidos misturando dois solventes imiscíveis. Os solventes são misturados em proporções adequadas, duas fases são formadas, a fase superior conterá 90% do álcool produzido, enquanto a fase inferior conterá o concentrado de células e somente 10% do álcool produzido. A fase superior pode ser liberada do álcool através da destilação e posteriormente retornada para o concentrado celular (fase inferior) (KÜHN, 1980);

i) Fermentação acoplada a ultrafiltração: técnica usada na fermentação de produção do solvente acetonobutílico para eliminação dos produtos inibidores. Este sistema pode futuramente ser usado na retirada do etanol do meio de fermentação (FERRAS et alii, 1986);

j) Fermentação acoplada ao sistema de destilação flash na pressão atmosférica: ISHIDA & SHIMIZU (1996) estudaram a eliminação da inibição pelo produto, através da fermentação em batelada repetida acoplada ao sistema de destilação flash a pressão atmosférica. Utilizaram modelagem matemática desenvolvida com base nos dados experimentais, otimizando o processo. Verificaram que o valor da produtividade do processo atingiu no ponto ótimo mais de 4 vezes o processo batelada repetida convencional;

l) Fermentação acoplada ao sistema de destilação flash a vácuo: este processo é um melhoramento do processo sob vácuo, pois segundo LEE et alii (1981) três dos grandes problemas do processo sob vácuo são a dificuldade de adicionar o oxigênio no fermentador, manter condições estéreis e comprimir uma grande quantidade de CO_2. Com estas restrições os pesquisadores propuseram o processo da fermentação na pressão atmosférica conectada com o flash a vácuo. MAIORELLA et alii (1984) estudando as alternativas econômicas para o processo de fermentação acoplada ao sistema de separação, verificaram que os processos que apresentaram menor custo para a produção de etanol foram o processo a vácuo e o de extração líquido-líquido. SILVA et alii (1997) e SILVA & MAUGERI FILHO (1997), em seus estudos de modelagem e simulação da fermentação alcoólica contínua extrativa, propuseram este sistema para minimização da inibição pelo produto.

m) Processo BIOSTIL: sistema que 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 alii,1995). No Brasil o processo foi introduzido pela Codistil. Este processo em funcionamento reduziu a produção de resíduo (vinhaça) em até 10 vezes. A Figura 2.2 mostra o esquema do processo.

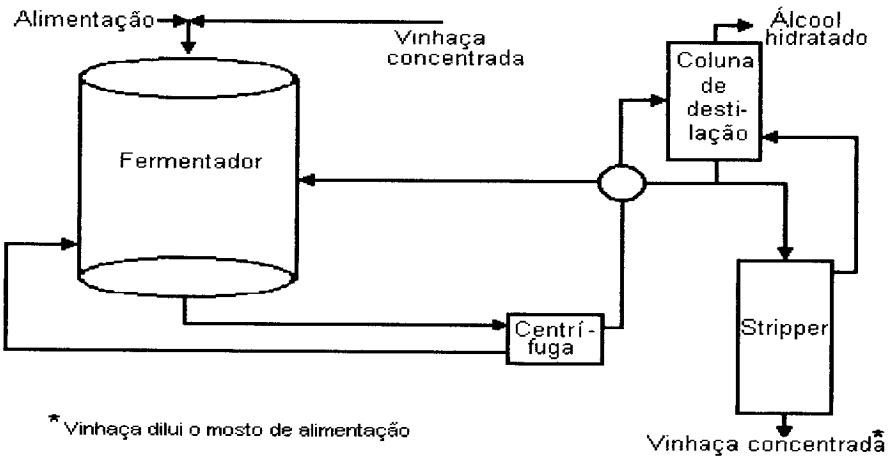


Figura 2.2- Esquema do processo BIOSTIL (Alfa Laval).

Nunca é demais enfatizar que o objetivo da operação de acoplar fermentação com sistema de recuperação é remover continuamente o produto inibidor, enquanto é formado, permitindo que a levedura possa utilizar completamente o substrato fermentescível e desta forma alcançar altos valores de produtividade e rendimento (QURESHI & MADDOX, 1995).

2.3 - Modelos cinéticos

A cinética da fermentação alcoólica é muito complexa. A taxa de fermentação muda continuamente com o desaparecimento do substrato e formação do álcool (MOULIN et alii, 1980). ANDRIETTA (1994) explica que por causa desta complexidade, é pouco aconselhável a utilização de modelos que consideram as células como indivíduos distintos constituídos de vários componentes e que mesmo utilizando modelos mais simples, a imprecisão que possa ocorrer é compensada pela facilidade de obtenção e diminuição do número de parâmetros cinéticos necessários. Os modelos cinéticos que são normalmente utilizados para modelagem matemática da fermentação alcoólica, são os não estruturados e os não segregados, ou seja, os microorganismos são considerados como soluto (BAYLEY & OLLIS, 1986).

Para a cinética da fermentação alcoólica com termos de inibição, a literatura relata várias formas de modelos que relacionam a velocidade específica de

produção de álcool e a velocidade específica de crescimento da levedura com os termos de inibição.

A taxa específica de crescimento é usualmente expressada como uma função de concentração do substrato limitante S .

$$\mu = f(S) \qquad (2.1)$$

A expressão mais conhecida que relaciona μ e S é dada por MONOD (1949):

$$\mu = \mu_{max} \frac{S}{K_s + S} \qquad (2.2)$$

Na presença de um produto inibidor, que geralmente é uma substância que decresce o valor da taxa específica de crescimento, a Equação 2.1 deverá ser estendida para incluir a concentração p (NOVAK et alii , 1981), ou seja:

$$\mu = f(S , p) \qquad (2.3)$$

Sendo o produto um inibidor não competitivo na fermentação alcoólica, a taxa específica máxima de crescimento (μ_{max}) é afetada, mas não influencia a constante Ks, assim a Equação 2.2 torna-se:

$$\mu = \mu_{max}^{i} \frac{S}{K_s + S} \qquad (2.4)$$

A função que relaciona μ, S e p na Equação 2.3 tem várias formulações. LUONG (1985) reporta que a capacidade de inibição é uma função linear da concentração de etanol. LEÃO & VAN UDEN (1982) citam que a capacidade de inibição é uma função hiperbólica da concentração do produto. Outros pesquisadores encontraram um ajuste exponencial, como MOULIN et alii (1980) ou funções mais complexas para modelar seus dados.

Para modelar os dados encontrados por vários pesquisadores para a Equação 2.4, a literatura fornece quatro principais tipos de dependência de μ_{max}^{i} com relação a p. São eles:

a) Relação linear

$$\mu_{max}^{i} = \mu_{max} - K_i\ p \qquad (2.5)$$

b) Relação hiperbólica

$$\mu_{max}^{i} = \mu_{max}\ \frac{K_i}{K_i + p} \qquad (2.6)$$

c) Relação exponencial

$$\mu_{max}^{i} = \mu_{max}\ \exp(-K_i\ p) \qquad (2.7)$$

d) Relação parabólica

$$\mu_{max}^{i} = \mu_{max}\left(1 - \frac{p}{p_{max}}\right)^{n} \qquad (2.8)$$

A Equação 2.8, foi proposta por LEVENSPIEL (1980), sendo muito utilizada para expressar o termo de inibição pelo produto e se adequa muito bem aos dados experimentais.

2.4 - Parâmetros cinéticos

A Tabela 2.2 apresenta alguns valores de parâmetros cinéticos. Nota-se uma grande diversidade de valores dos parâmetros cinéticos da fermentação alcoólica, evidenciando que estes dados são dependentes das condições operacionais no qual os valores foram determinados, do meio de cultura utilizado, do microrganismo usado no estudo da fermentação e das metodologias analíticas utilizadas. Estas dependências podem explicar tanta variação dos dados para um determinado parâmetro. Para o uso adequado dos valores dos parâmetros no modelo cinético que melhor representa o processo é de grande importância o conhecimento do procedimento utilizado nos levantamentos destes parâmetros.

2.4.1 - Efeito da temperatura nos parâmetros cinéticos

A temperatura na fermentação é um fator de grande importância, pois desempenha influência na multiplicação das células de leveduras, na produção de álcool, no consumo de substrato e na inibição pelo produto. Na busca de estabelecer condições otimizadas da fermentação alcoólica, procurando o aumento do rendimento e da produtividade, é necessário expressar o modelo matemático em função da temperatura, através deste efeito nos parâmetros cinéticos.

Utilizando-se de modelo não estruturado DALE et alii (1990) verificou que a temperatura influencia μ_{max} e p_{max} segundo a Equação de Arrhenius:

$$\mu_{max} = Z\ e^{\left(\frac{-E}{R_G T}\right)} \qquad (2.9)$$

$$p_{max} = K_0\ e^{a\,T} \qquad (2.10)$$

VAN UDEN (1985), em seus estudos mostrou que a tolerância das células de leveduras decrescem drasticamente com o aumento da temperatura crítica superior (28^0C).

ALVES (1996) através das análises dos dados cinético do crescimento anaeróbico de *Saccharomyces cerevisiae*, selecionada de destilaria de álcool, obteve modelos matemático de p_{max} e μ_{max} em função da temperatura:

$$p_{max} = 638{,}1\ e^{(-0{,}05741\ T)},\ \text{para } 30^0C < T < 38^0C \qquad (2.11)$$

$$\mu_{max} = 4{,}181.10^4\ e^{\left(\frac{-3535}{T}\right)} - 5{,}397.10^{69}\ e^{\left(\frac{-50475}{T}\right)},\ \text{para } 28^0C < T < 38^0C \qquad (2.12)$$

Tabela 2.2 - Valores de parâmetros cinéticos para fermentação alcoólica

K_S (g/l)	μ max (h^{-1})	p_{max} (g/l)	$Y_{X/S}$ (g/g)	$Y_{P/S}$ (g/g)	T (^oC)	n	Referências
-	0,43	-	-	0,35	30	-	AIBA & SHODA (1969)
-	0,45	80-100	-	-	30	-	BAZUA & WILKE (1977)
0,48	0,40	87	0,09	0,47	30	1,0	GHOSE & TYAGI (1979)
3,3	0,64	-	-	0,43	30	-	HOPPE & HANSFORD (1982)
1,6	0,24	90	0,06	0,375	-	1,0	LEE et alii (1983)
0,315	0,46	87,5	0,11	-	-	-	MAIORELLA et alii (1984)
-	0,35	44,5	0,043	0,48	30	-	BAJPAL & MARGARITIS (1987)
0,315-1,4	-	87,5-140	0,003-0,1	0,35-0,47	-	-	DAUGULIS & SWAINE (1987)
0,2	1,2	105	-	-	-	4,0	DOURADO et alii (1987)
-	-	90	0,12	0,454	30	-	LEE & CHANG (1987)
1,2	0,48-0,66	50	0,3-0,4	-	-	-	AGRAWAL et alii (1989)
0,5	0,24	90	0,12	0,30	30	0,85	JARZEBSKI et alii (1989)
1,6	0,41	103	0,033	0,445	32	3,0	ANDRIETTA & STUPIELLO (1990)
-	-	74-91	-	0,43-0,48	-	-	BAJPAI & BAJPAI (1991)
0,5	0,24	90	-	-	-	0,85	MONBOUQUETTE (1992)
-	-	69	0,32	0,49	-	-	VASCONCELOS et alii (1992)
22,6	0,19	-	0,28	0,36	30	-	DOMÍNGUEZ et alii (1993)
-	-	-	0,0218	0,369	28	-	CARVALHO (1996)
4,1	-	114	0,098	-	30	-	ALVES (1996)
-	-	106,73	0,0687	0,313	30	-	SIQUEIRA FILHO (1997)

Vários outros modelos matemáticos que relacionam p_{max} ou μ_{max} com a temperatura na fermentação alcoólica, são encontrados na literatura, tais como: SINCLAIR & KRISTIANSEN (1987); HUANG & CHEN (1988); CARVALHO (1996), SIQUEIRA FILHO (1997).

2.5- Termodinâmica do equilíbrio de fases

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

$$f_i^V = f_i^L \qquad (i=1,2,\ldots,n) \tag{2.13}$$

A expressão da fugacidade para cada fase:

a) Fase vapor:

$$f_i^V = y_i \phi_i P \tag{2.14}$$

b) Fase líquida:

$$f_i^L = x_i \gamma_i f_i^0 \tag{2.15}$$

Substituindo as Equações 2.14 e 2.15 na Equação 2.13, tem-se:

$$y_i \phi_i P = x_i \gamma_i f_i^0 \tag{2.16}$$

Para pressões baixas ou moderadas, a hipótese da 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 (SMITH & VAN NESS, 1980), ou seja:

$$f_i^0 = f_i = P_i^{sat}\left(\frac{f_i^{sat}}{P_i^{sat}}\right)\left(\frac{f_i}{f_i^{sat}}\right) \tag{2.17}$$

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 2.17, torna-se:

$$f_i^0 = P_i^{sat} \phi_i^{sat} \qquad (2.18)$$

Substituindo a Equação 2.18 na Equação 2.16, tem-se:

$$y_i \phi_i P = X_i P_i^{sat} \phi_i^{sat} \qquad (2.19)$$

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 menor 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 (REID et alii, 1987). Assim a Equação 2.19, torna-se:

$$y_i P = x_i \gamma_i P_i^{sat} \qquad (i=1,2,...,n) \qquad (2.20)$$

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

$$k_i = \frac{y_i}{x_i} \qquad (2.21)$$

Assim a Equação 2.20, torna-se:

$$k_i = \gamma_i \frac{P_i^{sat}}{P} \qquad (2.22)$$

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 e C), ajustadas com base nos dados experimentais:

$$\log P_i^{sat} = A - \frac{B}{T + C} \qquad (2.23)$$

onde P_i^{sat} é dado em mmHg, a temperatura T em ^0C e as constantes A, B e C são dadas na região de temperatura em ^0C.

O maior problema para o cálculo do equilíbrio da Equação 2.22 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 estudos que mostram modelos e métodos que calculam os coeficientes de atividade.

2.5.1 - Modelos e métodos para o cálculo do coeficiente de atividade

Neste item serão explanados, sucintamente, os modelos e métodos mais conhecidos e utilizados para o cálculo do coeficiente de atividade (γ_i).

2.5.1.1- Método ASOG (Analytical Solutions of Groups)

Segundo WILSON & DEAL e DERR & DEAL (citados por WALAS, 1985) que desenvolveram o método, o coeficiente de atividade é dividido em duas partes:

i) Contribuição devido a diferença de tamanho das moléculas, calculado pela equação de FLORY (1981);

ii) Contribuição devido a interação molecular calculada pela equação de WILSON (1964) com aplicação de parâmetros binários de grupo.

2.5.1.2 - Modelo UNIQUAC (Universal Quasi Chemical)

Modelo proposto por ABRAMS & PRAUSNITZ (citado por REID, 1989), utilizando-se da generalização, para moléculas de forma e tamanho diferentes, da teoria "quasi-chemical" de GUGGENHEIM (citado por WALAS, 1985). No modelo a energia livre de Gibbs em excesso é composta de duas partes:

i) A parte combinatorial (γ_i^C), que é devido às diferenças no tamanho e forma das moléculas;

ii) A parte residual (γ_i^R), que é devido às interações energéticas.

Este modelo pode ser expresso pela equação:

$$\ln\gamma_i = \ln\gamma_i^C + \ln\gamma_i^R \qquad (2.24)$$

2.5.1.3 - Método UNIFAC (Uniquac Functional Group Activity Coefficients)

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

Este método é baseado na contribuição de grupos, tendo como conceito principal a hipótese da independência da contribuição de um grupo em relação a outro, ou seja, a contribuição de um grupo é independente da contribuição de um outro grupo. A mistura líquida é supostamente considerada como uma solução de grupos estruturais que, quando adicionados, constituem a molécula.

Este modelo considera que a propriedade física de um fluido é a soma das contribuições individuais de cada grupo funcional (CH_3 , 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 misturas não eletroliticas e não poliméricas, pressão de até 5 atm.

2.5.1.4 - 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 dos tipos 1 e 2.

O coeficiente de atividade no modelo NRTL é encontrado por meio de uma equação originada de modelos de soluções líquidas (PRAUSNITZ et alii, 1986).

Outros modelos de equações para o cálculo do coeficiente de atividade são encontrados na literatura, tais como: equação de Margules, equação de Van Laar, equação de Wilson (WALAS,1985; SMITH & VAN NESS, 1980; GMEHLING et alli, 1977; HENLEY & SEADER, 1981).

2.6 - Planejamento experimental na otimização de processo

O processo que acopla fermentação alcoólica a um sistema de separação contínua do produto inibidor, possui várias variáveis (fatores) que interferem no processo, definindo tipicamente um sistema multivariável. Nos processos multivariáveis é fundamental determinar a influência de cada variável independente sobre as respostas de interesse (variáveis dependentes). A otimização do processo tem se tornado um método de análise na determinação de faixas de operação que obtenham ótimos desempenhos das respostas desejadas.

Os métodos de planejamento experimental mais conhecidos para otimização do processo são o simplex seqüencial, o planejamento fatorial e análise de superfície de resposta. Os métodos simplex necessitam do conhecimento da resposta da etapa imediatamente anterior para a continuação dos ensaios seguintes, limitando este método a realização de um experimento de cada vez. Como conseqüência desta limitação, o método simplex só otimiza uma resposta de cada vez. O simplex é definido como figura geométrica, sendo triangular com duas variáveis, tetraedro com três variáveis e hiperpoliedro com quatro ou mais variáveis. O simplex tem a característica de termo seqüencial, tornando-o mais adequado para experimentos de respostas rápida (BARROS NETO et alii, 1995).

O método de planejamento experimental por análise de superfície de resposta tem como princípio a técnica de planejamento fatorial, onde os

experimentos são programados através de um planejamento fatorial (BOX et alii, 1978), sendo possível a realização de vários experimentos ao mesmo tempo.

O principal objetivo do planejamento fatorial é relacionar empiricamente as variáveis dependentes (respostas) com as variáveis independentes (variáveis de entrada), além de se poder determinar estatisticamente o efeito de cada variável na(s) resposta(s) desejada(s). De acordo com BOX et alii (1978) a técnica de planejamento experimental por análise de superfície de resposta pode ser empregada para responder as seguintes perguntas:

- como um conjunto de variáveis de entrada podem ter efeitos, numa faixa de interesse, sobre às variáveis dependentes.

- quais conjuntos de variáveis de entrada produzirão um produto dentro das especificações desejadas.

- quais valores ou faixas das variáveis de entrada produzirão valor ótimo para uma resposta específica e como se comporta a superfície de resposta próximo deste ponto.

Segundo BARROS NETO et alii (1995) para a utilização do planejamento experimental é necessário primeiramente determinar quais às variáveis controladas (variáveis de entrada) e as respostas que se quer estudar. Logo depois, é necessário definir claramente qual objetivo que se quer conseguir através dos experimentos, para se determinar que tipo de planejamento fatorial deve ser utilizado. Definindo as variáveis de entrada e as respostas desejadas, pode-se utilizar um planejamento fatorial.

Seleciona-se inicialmente um número fixo de níveis para cada uma das variáveis de entrada, realizando, posteriormente, os experimentos com todas as combinações possíveis. Tendo o objetivo de realizar o mínimo de experimentos e determinar preliminarmente os fatores (variáveis de entrada) que tenham ou não influência significativa sobre a resposta, faz-se um planejamento fatorial com dois níveis (nível -1 e nível +1) para cada fator. Se n fatores estão contidos no estudo, o planejamento fatorial necessitará da realização de 2^n ensaios diferentes, cobrindo

todas as combinações possíveis. Para a obtenção do erro experimental é necessário a realização de pelo menos 2 ensaios no ponto central (nível 0), correspondendo a média aritmética dos níveis -1 e +1.

Para obter um modelo de 2ª ordem e percorrer outros níveis ou condições experimentais não pressupostas pelo planejamento fatorial inicial, que apenas oferece modelo de 1ª ordem, pode-se ampliar o planejamento realizando experimentos nos pontos axiais, ou seja, completar o planejamento fatorial inicial com mais 2n experimentos. Este planejamento fatorial + configuração estrela pode também ser realizado apenas com os fatores que apresentaram efeitos significativos no planejamento fatorial inicial mais os experimentos deslocados axialmente (níveis $-\delta$, -1, +1,$+\delta$). O cálculo do valor de δ é feito através da equação de BOX & WILSON (1951):

$$\delta = \left(2^K\right)^{\frac{1}{4}} \qquad (2.26)$$

onde K= número de variáveis (fatores) independentes.

Sendo o planejamento experimental um método baseado e executado com técnicas estatísticas é de fundamental importância a avaliação dos modelos empíricos obtidos através da regressão dos dados experimentais. O exame dos resíduos é ferramenta importante na avaliação da qualidade do ajuste de qualquer modelo. A Tabela 2.3, conhecida como tabela de Análise de Variância ou ANOVA ("Analysis of Variance"), resume toda a análise estatística que avalia a qualidade do ajuste do modelo (BARROS NETO et alii, 1995).

Observando-se a Tabela 2.3, pode-se notar que um modelo que apresenta valores altos de resíduos é um modelo de má qualidade. As notações que fazem parte da tabela, significam:

SQ_R = soma quadrática devida à regressão (modelo ajustado).

MQ_R = média quadrática devida à regressão.

SQ_r = soma quadrática residual (desvio).

MQ_r = média quadrática residual.

SQ_{faj} = soma quadrática devida à falta de ajuste.

MQ_{faj} = média quadrática devida à falta de ajuste.

SQ_{ep} = soma quadrática devida ao erro puro.

MQ_{ep} = média quadrática devida ao erro puro.

SQ_T = soma quadrática em torno da média.

L = número de termos do modelo completo.

M = número de níveis distintos.

N = número total de experimentos.

O valor de $SQ_T = SQ_R + SQ_r$, significa que uma parte da variação total das observações em torno da média é descrita pela equação ajustada (equação de regressão), e a outra parte é devida aos resíduos.

O valor da qualidade do ajuste (Ra^2) mostra que a variação total em torno da média é explicada pelo ajuste (regressão). O coeficiente de correlação ($\sqrt{Ra^2}$) representa a comparação da variância dos pontos experimentais em relação ao modelo ajustado. Quanto mais próximo o valor de Ra estiver de 1, os valores previstos pelo modelo estão em concordância com os valores observados experimentalmente. No caso de concordância total o valor de Ra =1.

O teste F é outro parâmetro importante na verificação da validade estatística do modelo ajustado. O teste F de significância é utilizado para investigar se o modelo explica uma quantidade significativa da variação nos valores experimentais. Comparando-se o valor de F calculado pela regressão dos dados experimentais com o valor tabelado para uma distribuição de referência $F_{confiança,L-1,N-L}$, e encontrando valores de F acima de quatro vezes o valor de F tabelado, a regressão é útil para fins preditivos, ou seja, a equação ajustada é estatisticamente significativa e os valores experimentais são bem representados pelo modelo proposto pelo ajuste.

RODRIGUES (1993) estudou a otimização de um processo contínuo de purificação de proteínas, por meio de planejamento experimental, através da modelagem e simulações do processo no computador. Este trabalho que foi pioneiro

na área, dissipou toda suspeita sobre a validade desta técnica na otimização de processos modelados matematicamente.

Tabela 2.3 - Análise de variância.

Fonte de variação	Soma dos quadrados	Média da soma dos quadrados	Grau de liberdade	Teste F
Devido a regressão	SQ_R	MQ_R	L - 1	MQ_R/MQ_r
Resíduos	SQ_r	MQ_r	N - L	-
Falta de ajuste	SQ_{faj}	MQ_{faj}	M - L	-
Erro puro	SQ_{ep}	MQ_{ep}	N - M	-
Total	SQ_T	-	N - 1	-
Qualidade do ajuste	$Ra^2 = SQ_R/SQ_T$	-	-	-
Coeficiente de correlação	Ra	-	-	-
F tabelado	-	-	-	$F_{confiança,L-1,N-L}$

2.7 - Estratégias de controle de processo

De acordo com FISHER (1991) para garantir a qualidade do produto, melhorar a segurança operacional, reduzir o custo do produto através da manutenção da performance ótima do processo e reduzir o impacto ambiental, necessita-se do uso de estratégia de controle durante a operação, tendo em vista às perturbações que normalmente ocorrem no decorrer do processo. Segundo HENSON & SEBORG (1992) as pesquisas na área de controle de fermentação têm crescido muito nas últimas duas décadas. Isto se deve ao fato de que a fermentação apresenta comportamento dinâmico, na maioria das vezes, não linear e os

parâmetros cinéticos mudam de maneira muitas vezes não previsíveis, tornando estes processos de difícil controle. Desta forma é muito relevante a utilização de estratégia de controle, para tentar regular as condições operacionais desejadas.

As estratégias mais eficientes de controle de bioreatores estão cada vez mais sendo implementadas, intensificadas pela necessidade crescente de aumento de produtividade dos processos biotecnológicos, nestes tempos de pressão econômica. Além disto, o desenvolvimento e avanços na área de biotecnologia, de ciência da computação ("sofware" e "hardware"), da engenharia de processos e grande progresso nas técnicas de sensores analíticos "on-line", acelerou a implantação destas estratégias de controle (SHIMIZU, 1993).

Na literatura são verificados vários trabalhos acerca da utilização de estratégias de controle para manter o processo em ótima performance. Seguem-se alguns trabalhos publicados nesta década, tendo como principal tema o controle de processos fermentativos.

VIGIÉ et alii (1990) apresentaram estudos teórico e experimental da aplicação da técnica de controlador adaptativo para o controle da fermentação alcoólica conduzida num CSTR ("Continuous Stirred Tank Reactor"). A variável controlada foi a concentração de substrato efluente. Os objetivos da implantação da estratégia de controle adaptativo no processo foram alcançados, permitindo uma performance satisfatória dos reatores, da manutenção em baixos níveis da concentração de substrato efluente e uma ótima utilização do volume dos reatores.

PARK & RAMIREZ (1990) estudaram a produção de células de leveduras em fermentadores batelada alimentada. Através de um algoritmo chamado de controle ótimo, mantiveram a concentração de substrato em níveis desejados. SHI et alii (1989) e SHI et alii (1990) utilizaram esta estratégia no estudo da produção de ácido lático e no cultivo de leveduras de panificação. A técnica de controle ótimo "on-line" foi implementada através da modelagem dinâmica dos processos e simuladas por computador e testadas experimentalmente.

SHEPPARD & COOPER (1990) estudaram o cultivo de *Bacillus subtilis* num reator de coluna com ciclone. Uitlizaram uma estratégia "feedback" para controlar a

fermentação em fase contínua, tendo como variáveis controladas a concentração do substrato limitante e o oxigênio dissolvido. Como variável manipulada utilizaram a vazão de alimentação do reator.

FISHER (1991) fez uma revisão ampla do controle de processos, discutindo a evolução das técnicas através da concepção e fundamentação de estratégias de controle desde os controles clássicos, tais como "feedback" e "feedforward" evoluindo-se para os controles avançados como os baseados em modelos, controle preditivo, controle adaptativo e uma visão geral do mais recente desenvolvimento em sistemas especialistas.

SISTU & BEQUETTE (1991) indicaram em seu trabalho o potencial da estratégia NLPC ("Nonlinear Predictive Control"). Implementado em um reator CSTR, verificaram que o controlador se apresentou como uma estratégia efetiva para processos químicos com restrições e atrasos de tempo. Foi verificado que o controle preditivo não linear se mostrou não satisfatório quando os parâmetros eram incertos, necessitando a inclusão de boas estimativas de parâmetros para uma boa performance do controlador.

LEE et alii (1991) aplicaram a estratégia adaptativa com medição DO ("Dissolved Oxigen") no controle de um fermentador batelada alimentada para cultivo de *Escherichia coli* comparando com a estratégia "feedback" convencional PID (Proporcional-Integral-Derivativo). O objetivo do controle era manter otimizada a concentração de oxigênio dissolvida no meio. Duas variáveis foram controladas e relacionadas com a concentração dissolvida: vazão e velocidade de agitação. Um filtro Kalman foi usado para remover o efeito causado pela perturbação do eletrodo de medida DO, melhorando o desempenho do controlador. Os resultados experimentais mostraram que a performance do controle adaptativo DO foi bem melhor que o controle clássico PID e o controle adaptativo sem o eletrodo DO.

ISSACS & THOMA (1992) apresentaram a aplicação de técnicas de controle baseado em modelo num reator de torre vertical com circulação de fluxo operado em batelada para produção de células. A primeira técnica abordada foi uma estratégia de controle adaptativo conhecido como OLFO ("Open-Loop-Feedback-Optimal"). A segunda estratégia discutida foi a técnica de controle adaptativo

"feedback". Verificaram que às estratégias controlaram bem a taxa de aeração do reator. A estratégia OLFO mostrou-se uma técnica promissora no controle de processos não estacionários e de curtas durações.

HENSON & SEBORG (1992) utilizaram uma estratégia de controlador não linear baseado numa linearização exata para regular o fermentador perto da produtividade ótima do processo de fermentação alcoólica contínua. A taxa de diluição e a concentração de substrato na alimentação foram as variáveis manipuladas, uma de cada vez. O controle "feedback" com lei PI (Proporcional-Integral) foi comparado com o controlador "input-output-linearing". A manutenção da produtividade perto do valor ótimo foi satisfatoriamente controlado pela estratégia proposta.

DAHHOU et alii (1992) aplicaram numa planta piloto de um processo de fermentação alcoólica um controlador chamado de L/A (controle por método clássico linear), com o objetivo de manter a concentração do substrato no fermentador em níveis desejados, tendo em vista a influência das mudanças da vazão de alimentação do reator CSTR. Os pesquisadores verificaram que o controle L/A foi eficiente e alcançou a finalidade desejada, principalmente por ser este controle adequado para processos não lineares, como é o caso do processo estudado.

EATON & RAWLINGS (1992) apresentaram discussões sobre a estratégia de controle preditivo com modelo. Esta técnica de controle incorpora um modelo dinâmico explícito do processo tendo o objetivo de predizer o efeito de ações futuras da variável manipulada sobre a variável controlada. Através de estudos da implantação da estrutura de controle preditivo com modelo, observaram que a técnica apresentou alta versatilidade em processos químicos não lineares, processos com restrições, plantas instáveis, processos em batelada e contínuos, funções objetivo de performance complexa. Segundo os autores do artigo, estas qualidades têm facilitado amplamente o uso desta estratégia de controle em processos industriais, além de ser de fácil entendimento e implantação do controle, quando se possui o modelo dinâmico do processo otimizado, usado para predizer os valores de saída.

RODRIGUES (1993) no estudo do controle de um processo contínuo de purificação de enzimas, inicialmente, utilizou-se de controle clássico do tipo "feedback" com leis de controle PI e PID na busca de manter o processo em ótimo desempenho (alto rendimento sem prejuízo da produtividade). Posteriormente, foi implementada uma estratégia de controle não convencional do tipo "feedback-feedforward", obtendo-se uma operação mais robusta com relação aos atrasos na análise "on-line" da variável controlada.

ANDRIETTA (1994) verificou que a estratégia de controle "feedback" apresentou ótimo desempenho na manutenção de alta performance (alta produtividade com alto rendimento) da fermentação alcoólica contínua em escala industrial. Através da modelagem e simulação em computador foram feitos os estudos necessários a implantação da estratégia de controle. O sistema de controle foi constituído de duas malhas tipo SISO ("Single Input-Single Output"). O controle da temperatura para cada reator foi feito por intermédio da manipulação da vazão de fluido de resfriamento, enquanto a manutenção da concentração de ART (açúcares redutores totais) do efluente do último reator foi controlada através da manipulação do tempo de residência. Para o controle da temperatura utilizou-se do controlador "feedback" com lei P (Proporcional) e para o controle da concentração de ART efluente o controlador "feedback" com leis PI e PID.

SCHALIEN et alii (1995) utilizaram modelo adaptativo "on-line" para controlar a fermentação de cultivo de *Saccharomyces cerevisiae.* A estratégia de controle foi aplicada num fermentador batelada em escala de laboratório. O estudo mostrou que os parâmetros da equação de Monod variavam muito durante o processo fermentativo, justificando o uso da técnica de controle adaptativo "on-line".

GRASSI (1995) estudou o controle de um tanque de aquecimento em batelada, através da modelagem e simulação do processo. Utilizou-se da estratégia de Controle preditivo com modelo não linear, que usa o conhecimento da dinâmica do processo para verificação dos movimentos futuros ótimos da variável manipulada, tendo em vista a estabilização de saída próxima do valor desejado. No estudo foi concluído que, mesmo para um processo simples como o proposto no

trabalho, o desempenho da estratégia NLMPC foi muito dependente dos parâmetros de sintonia, como o tempo de amostragem e a duração do horizonte de predição.

MARTINS et alii (1996) implementaram uma estratégia de controle avançado preditivo do tipo DMC no processo contínuo de purificação de enzimas baseado no princípio da cromatografia por afinidade, tendo como finalidade manter a concentração de enzima na saída do último reator a níveis constantes. Através dos resultados, verificaram que a estratégia proposta apresentou um bom desempenho, sendo este tipo de controle indicado nos casos onde exista tempo de atraso, em função da medida "on-line" da variável controlada.

GAWTHROP & PONTON (1996) descreveram uma técnica que usa a modelagem e a simulação para conseguir otimizar o processo. Esta técnica é chamada de MBO ('Model Based Observer"). Implantaram a técnica em dois processos não lineares: controle de três reatores em séries e um tanque flash. A conclusão foi de que o objetivo geral do artigo, que era de ajudar no entendimento da técnica proposta para otimização de processos químicos, foi alcançado.

FOLLY et alii (1996) apresentaram a aplicação de uma estratégia de controle adaptativo que torna possível o ajuste da densidade do mosto de uma fermentação alcoólica batelada alimentada, por intermédio da manipulação da vazão de alimentação de meio. O controlador adaptativo trabalhava com regras de adaptação à variação de alimentação de valores de referência da densidade ("set-point"). BOSKOVIC (1996) também utilizou esta estratégia, no controle de processos contínuos em bioreatores tubulares, aplicando a cinética de Monod com dois parâmetros incertos para representar os sistemas. A implantação e verificação do desempenho do controlador adaptativo foi executado através de simulações em computador.

ASSIS et alii (1996) estudaram os desempenhos de um controlador adaptativo, um controlador preditivo (DMC) e um controlador clássico PID digital, aplicados ao "design" ótimo de uma planta industrial de fermentação alcoólica obtido por ANDRIETTA (1994). Compararam os desempenhos dos controladores e verificaram que as três estratégias de controle apresentaram desempenho

semelhante na manutenção da concentração de ART efluente do reator em níveis desejado.

RODRIGUES & MACIEL FILHO (1996) apresentaram a avaliação de dois controladores na estabilização da concentração de oxigênio dissolvido da fase de produção do processo de penicilina. Através de um modelo matemático determinístico não-estruturado, estudaram o comportamento dinâmico do processo. Implementaram as estratégias de controle "feedback" com ações PID e de controle DMC. Quando o processo foi perturbado da mesma maneira, tanto para a estratégia PID como controle DMC, observaram que a configuração PID apresentava maior vantagem, porque esta estratégia é bem mais simples de implementação. No caso da robustez do processo referente à variações no período de amostragem e tempo morto da variável medida, verificaram que a estratégia DMC fornecia mais estabilidade ao processo.

KWONG & CORRÊA (1996) propuseram a estratégia de controle preditivo com modelo não linear (NMPC, "Nonlinear Model Predictive Control") para manter a produtividade do processo de fermentação contínua próxima do valor ótimo (3,73g/l h). As perturbações foram feitas nos parâmetros $Y_{X/S}$ e μ_{max}. A variável manipulada foi a taxa de diluição. Foi observado que o controle NMPC proposto apresentou um bom desempenho.

2.8 - Conclusões

Por intermédio da revisão bibliográfica, conclui-se que o desenvolvimento e a implantação da proposta deste estudo fica facilitado pelo grande número de trabalhos levantados na literatura referentes aos assuntos que são relevantes no entendimento e justificativa do estudo.

Procurou-se estabelecer vinculação entre os itens abordados no levantamento bibliográfico, como: os problemas causados pela alta concentração do produto no reator, as principais técnicas de remoção do produto inibidor, os modelos cinéticos mais utilizados na fermentação alcoólica, a apresentação dos procedimentos para levantamento dos dados de equilíbrio líquido-vapor da mistura etanol-água, a técnica de planejamento experimental na otimização de processo, e

por fim, as principais aplicações a processos industriais da estratégia de controle, dando ênfase aos processos fermentativos. A principal finalidade desta vinculação foi especificar e fixar os limites do trabalho.

Foi observado que com relação as estratégias de retirada do produto inibidor, nos últimos 20 anos, houve um crescente interesse no estudo de propostas para minimização do problema. No item que abordou o planejamento experimental, procurou-se apresentar os fundamentos teóricos indispensáveis ao entendimento da técnica. Com relação a estratégia de controle, notou-se que, principalmente, para técnicas avançadas de controle, nas últimas duas décadas, vêm-se incrementando a implantação destes controladores nos processos fermentativos, tentando permitir a manutenção da operação em alto desempenho, legitimando o estudo da implementação da estratégia de controle no presente trabalho.

3 - DESCRIÇÃO DO PROCESSO

Este capítulo teve como objetivos escolher o sistema de separação a ser conectado ao fermentador, descrever o processo e apresentar as variáveis independentes (fatores) e as variáveis dependentes (respostas) de maior importância para o estudo da otimização do processo.

3.1 - Escolha do processo

MAIORELLA et alii (1984) compararam 11 esquemas alternativos para produção de etanol através da fermentação e considerando como ponto principal o custo total para produção de uma unidade de etanol (litro), verificaram que 70% do custo final foi devido a matéria-prima. No entanto, economias substanciais eram alcançadas utilizando processos alternativos ao tradicional processo de fermentação em batelada, processo este que apresentou o maior custo. A Tabela 3.1 traz os valores dos 11 processos estudados. O valor do custo de referência é o processo batelada (valor 1).

Nota-se que os 3 últimos processos são extrativos e que o processo de fermentação alcoólica acoplado ao tanque flash apresentou um custo de 1% superior ao processo de fermentação acoplado com extração líquido-líquido. No caso do sistema de extração líquido-líquido os pesquisadores analisaram o custo do processo em condições otimizadas, enquanto que para o processo de fermentação com o flash a vácuo não foram utilizadas as condições otimizadas, o que pressupõe-se que otimizando o processo o custo final de produção de etanol reduzirá.

Processos extrativos que utilizam membrana no sistema de separação, como o sistema de pervaporação, perextração, já se mostraram operacionalmente eficientes, mas economicamente inviáveis. A grande restrição do processo que acopla fermentação ao sistema de extração líquido-líquido está relacionada com o solvente utilizado no processo, pois ainda não se conseguiu agrupar as qualidades necessárias num único solvente, dificultando a operação do processo, seja por inibição da fermentação pela toxidez do solvente , seja pelo elevado custo do

solvente, seja pela formação de emulsões, ou outros problemas.

Tabela 3.1 - Valores finais de custos de produção de etanol

Processos	**Valores dos custos finais**
Batelada	1
CSTR	0,967
CSTR com reciclo de células	0,925
CSTR com reciclo parcial de células	0,938
CSTR com 2 reatores em séries	0,960
Coluna de pratos perfurados	0,987
Reator tubular	0,925
Torre	0,918
Membrana seletiva	0,891
Extração líquido-líquido	0,828
Flash a vácuo	0,838

Além dos pontos abordados acima, 4 outros pontos determinaram a escolha do sistema de separação flash a vácuo, que foi usado por este trabalho. Foram:

1) facilidade prática na operação de todo o processo, já observado na literatura, em escala de laboratório;

2) sistema que melhor se ajusta, na atualidade, às unidades brasileiras;

3) provável eliminação do trocador de calor, reduzindo drasticamente os

custos fixos e de manutenção do processo;

4) capacidade de usar altas concentrações de açúcares no meio de alimentação do reator, o que tem como conseqüência maior produção de etanol, reduzindo o custo da destilação (retificação).

O tanque flash eqüivale a um estágio de uma coluna de destilação. O sistema opera em pressões reduzidas (vácuo) facilitando a separação da mistura etanol-água, em temperaturas baixas. Neste trabalho, o sistema flash a vácuo deverá ter outra função que é a de substituir o trocador de calor, indispensável no processo convencional.

3.2 - Esquema geral do processo

O esquema geral do processo que foi estudado por este trabalho é mostrado na Figura 3.1. O processo consiste em 4 unidades interligadas. São elas:

1) fermentador (reator bioquímico): unidade de produção do etanol;

2) centrífuga: unidade de separação de células de leveduras;

3) cuba: unidade de tratamento do fermento;

4) tanque flash a vácuo: unidade de separação da mistura etanol-água.

Observando-se a Figura 3.1, o processo inicia-se através da alimentação do fermentador, por meio do substrato açucarado, chamado comumente de mosto. O fermentador já deverá inicialmente conter um pé-de-cuba. O pé-de-cuba é definido como um volume de suspensão de células de leveduras com uma concentração que permite o consumo de açúcar principalmente para a produção de álcool.

O mosto de alimentação é misturado dentro do fermentador com o pé-de-cuba. Neste instante começa ocorrer a transformação dos açúcares contido no mosto em produto (etanol). O mosto fermentado que contém células de leveduras é enviado para a centrífuga, onde ocorrerá a separação do mosto em duas fases distintas: a fase pesada que contém as células (creme) e a fase leve, isenta de células (vinho). O fluxo das células de leveduras é enviado para a unidade de

tratamento do fermento (cuba), onde uma pequena quantidade do creme é retirado do processo por intermédio de uma sangria. No tratamento do creme de leveduras que acontece em cubas, que são tanques equipados com sistemas de agitação, o creme é diluido com água, na maioria das vezes na proporção de 1 volume de água para 1 volume de creme e concomitantemente é adicionado ácido sulfúrico até pH entre 2,5 e 2,0. O ácido sulfúrico deve ser sempre adicionado na cuba de tratamento sob forte agitação. O fermento tratado é então enviado para o reator para novo ciclo do processo. O tempo suficiente de repouso do fermento na cuba está em torno de 1 a 2 horas.

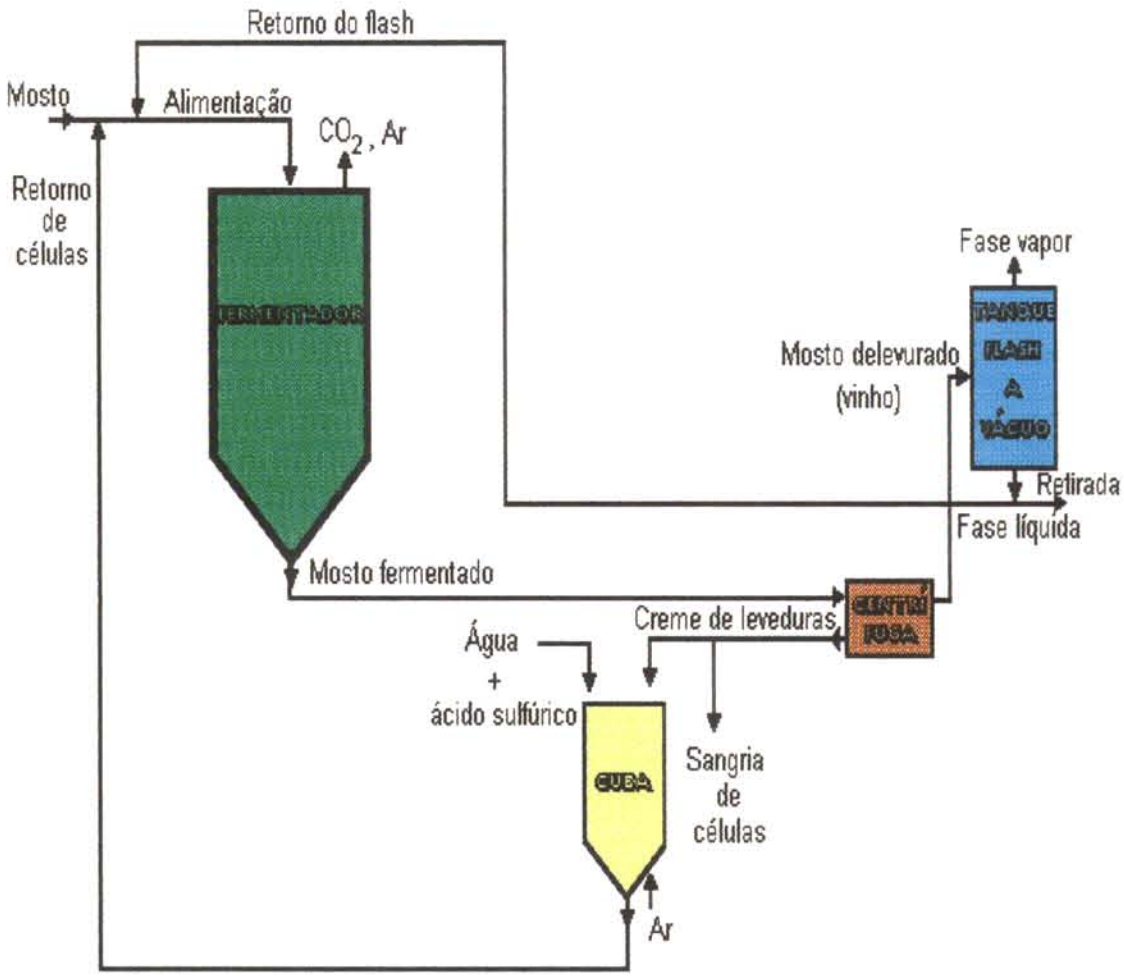


Figura 3.1 - Fluxograma esquemático geral do processo.

Antes de se alcançar o estado permanente a operação do processo extrativo é semelhante ao processo convencional, ou seja, o mosto delevurado é enviado para a destilaria. Quando se atinge o estado estacionário do processo convencional, o sistema de separação a vácuo acoplado ao fermentador é então acionado. O mosto delevurado é conduzido para o tanque flash a vácuo onde ocorre parte da separação da mistura etanol-água. O vácuo é feito por intermédio de uma bomba de vácuo ou compressor. O tanque flash deverá trabalhar na temperatura entre 28°C e 30°C e pressão associada de 30 mmHg a 40mmHg regulada através de válvula. O tanque flash trabalhará nesta temperatura com o objetivo de eliminar o trocador de calor. A parte vaporizada é enviada para uma coluna de retificação conjuntamente com uma parte do líquido e a outra parte do líquido retorna ao fermentador. Este retorno da parte líquida, ou seja, parte do etanol, tem como finalidade deixar a concentração de etanol no fermentador em níveis que ele possa atuar como anti-séptico. É intenção deste trabalho controlar a concentração do etanol no fermentador abaixo do seu poder inibitório e nos níveis de concentração que exerça atividade anti-séptica. Esta concentração está em torno de 40g/l.

Foi considerado que o mosto delevurado enviado ao tanque flash, não continha CO_2 em excesso para não dificultar os cálculos na operação de separação. Considera-se que o CO_2 produzido é retirado no fermentador e enviado para uma coluna de absorção, onde o etanol é recuperado. O etanol é arrastado juntamente com o CO_2 e o ar, e absorvido pela água e posteriormente destilado. Num processo prático (em bancada, planta piloto ou em escala industrial) pode-se sugerir que antes que o mosto seja enviado ao tanque flash a vácuo, passe por um processo de "flasheamento" somente para a retirada do CO_2, se necessário. Por meio de levantamentos bibliográficos não foi constatado este problema em estudos de laboratório.

3.3 Variáveis controladas do processo

As variáveis de entrada de maior relevância para o processo em estudo são:

1) Concentração de ART no meio de alimentação (S_0)

Esta variável pode ser composta de caldo de cana tratado (mosto direto de

caldo de cana-de-açúcar), mel final (melaço) procedente das usinas de açúcar ou uma mistura de caldo de cana e melaço. A composição em açúcar do mosto de caldo de cana varia, mais ou menos, entre 250g/l e 150g/l dependendo de alguns fatores, tais como: variedade da cana-de-açúcar, estágio de maturação da cana, tempo de armazenagem, extração nas moendas (embebição). O mel final ou melaço é um subproduto da fabricação de açúcar, apresentando em geral uma composição média em açúcar em torno de 400g/l. Concentração de ART (Açúcares Redutores totais) é a maneira mais correta de expressar a concentração de açúcares no meio de alimentação que pode ser fermentado, pois as células de leveduras assimilam os açúcares redutores totais. As células de leveduras transformam o ART em álcool etílico. A concentração de ART no meio é geralmente expressa em glicose por litro de mosto. A reação estequiométrica de transformação de glicose em álcool etílico é mais conhecida como equação de Gay-Lussac:

$$C_6H_{12}O_6 \rightarrow 2C_2H_5OH + 2CO_2 + 56\ Kcal$$

Verifica-se pela equação de Gay-Lussac que 1 mol de glicose (180g) produz 2 moles de álcool etílico (92g), 2 moles de CO_2 (88g) mais a liberação de 56 Kcal de energia (reação exotérmica). O rendimento ideal de Gay-Lussac (máximo teórico), corresponde a 0,511 gramas de etanol/gramas de açúcares expressos em glicose (ART). O que se observa na prática são rendimentos máximo de 95% do ideal, pois mesmo em fermentações bem controladas ocorre utilização de parte dos açúcares redutores para síntese de material celular e manutenção das células.

A quantidade de etanol produzido é função direta da concentração de açúcares redutores totais no meio de alimentação do reator. Quando se trabalha com alta concentração no meio, torna-se possível alcançar um alto teor alcoólico na fermentação, provocando condições adversas às células de leveduras (problema da inibição). As principais vantagens deste modo de alimentação são redução do custo de separação da mistura etanol-água (menos consumo de vapor), redução do volume de resíduo (vinhaça), diminuição no tamanho dos fermentadores e menor quantidade de centrífugas. Tudo isto em função do aumento da produtividade do processo. Estas vantagens só serão alcançadas se o produto formado for retirado continuamente do fermentador para eliminação da inibição, se não, a fermentação

alcoólica será incompleta, provocando altos valores residuais de açúcares fermentescíveis no reator, ocasionando baixos rendimentos.

2) Taxa de reciclo de células (R)

A razão entre a vazão das células de leveduras e a vazão total de alimentação do fermentador é definida como taxa de reciclo de células.

GUERREIRO (1995) verificou que para o processo de fermentação contínua convencional a produtividade aumentava com o aumento da taxa de reciclo e que a melhor faixa de trabalho para a taxa de reciclo encontrada foi de 0,25 a 0,35. ANDRIETTA (1994) adotou em seu trabalho o valor de 0,3 para a taxa de reciclo, valor facilmente verificado nas unidades de produção de álcool etílico brasileira, principalmente em processos batelada alimentada. Um valor de taxa de reciclo acima de 0,3 traz alguns inconvenientes na operação do processo, como incremento de centrífugas e aumento das dificuldades de operação destas máquinas. Na atualidade já se trabalha com taxas de reciclo acima de 0,35, constatando ganhos de produtividade do processo, compensando os inconvenientes deste aumento.

3) Tempo de residência (t_r)

É definido como a razão entre o volume útil do reator e a vazão de alimentação do reator.

É verificado na literatura que o aumento do tempo de residência aumenta o rendimento, enquanto a produtividade decresce. Para um ótimo desempenho, tanto para rendimento como para produtividade, é fundamental a determinação do valor ou faixa ótima de trabalho desta variável.

RODRIGUES et alii (1992) estudaram o comportamento de reatores CSTRs ideais, frente a variável de tempo de residência. Verificaram que com a diminuição do tempo de residência a produtividade aumentava, para taxas de reciclo diferentes, enquanto o rendimento apresentava uma grande queda para tempos de residência abaixo de 4 horas, em função do alto valor da concentração residual de açúcares no mosto fermentado. O mesmo comportamento foi verificado para reatores reais com

presença de zonas mortas de até 10%. Os resultados para o rendimento e a produtividade foram afetados negativamente pela presença de zonas mortas nos reatores acima de 10%. ANDRIETTA & STUPIELLO (1990) verificaram que com o aumento da velocidade de alimentação, para o processo de fermentação alcoólica batelada alimentada, a produtividade alcançava valores mais elevados, mas apresentava o inconveniente de favorecer o desenvolvimento de microrganismos contaminantes e um consumo maior de anti-espumante, em função da maior agitação do meio, provocando um aumento de espuma. O aumento na contaminação foi devido ao aumento da temperatura, em conseqüência do aumento da concentração de açúcares no meio.

4) Taxa de reciclo de líquido do tanque flash (r)

Definida como sendo a fração entre a vazão de retorno do líquido que sai da base do tanque flash e a vazão total de saída do líquido do tanque flash.

Este líquido é composto de etanol, água e produtos secundários (acetaldeido, n-propanol, iso-butanol, n-butanol, iso-amílico). A principal finalidade do retorno desta vazão é controlar a concentração do etanol no fermentador em níveis aceitáveis e resfriar o mosto fermentado. O maior perigo nesta operação é o retorno ao fermentador dos produtos secundários concentrados pela destilação no flash. Estes produtos secundários em concentrações mais elevadas inibem às células de leveduras. CYSEWSKI & WILKE (1977) observaram o brusco decréscimo na massa celular após 2 dias de operação semicontínua do fermentador sob vácuo, indicando que os componentes não voláteis foram acumulando no fermentador e inibiram às células. A solução encontrada por estes autores foi a sangria de parte do mosto para permitir que a concentração dos produtos secundários permanecessem em níveis que não inibissem o crescimento celular e a produção de etanol. MAIORELLA et alii (1983) observaram que os sistemas para remoção da inibição pelo álcool etílico na fermentação alcoólica, poderiam concentrar produtos secundários tóxicos para às células. A fermentação acoplada ao sistema de tanque flash a vácuo concentrava produtos não voláteis no mosto. O processo que utilizava o sistema pervaporação, concentrava moléculas grandes, enquanto o processo acoplado ao sistema de extração líquido-líquido que empregava solvente apolar,

concentrava ácidos orgânicos. Para solucionar o problema da inibição das células pelos produtos secundários concentrados na destilação no tanque flash a vácuo, MAIORELLA et alii (1983) sugeriram que não se devia retornar totalmente o líquido que saia do tanque flash para o fermentador, conforme o processo genérico de remoção de etanol do mosto em fermentação juntamente com a eliminação do acúmulo dos produtos secundários, como mostrado pela Figura 3.2. No processo proposto neste trabalho, adotou-se para eliminação de grande parte do produto secundário, a retirada contínua de parte da vazão do líquido que saí do flash, através do envio desta vazão diretamente para a coluna retificadora, conjuntamente com a vazão de vapor que saí pelo topo do tanque flash. A retirada do produto secundário acumulado na vazão do creme de leveduras se faz através da sangria antes do envio do creme para a cuba de tratamento.

Há trabalhos na literatura que apresentam o valor ou faixa da concentração máxima de tolerância das leveduras em exposição aos produtos secundários, mas a cinética e os mecanismos inibitórios ainda não foram bem explicados, o que dificulta a inclusão destes produtos no modelo cinético utilizado por este trabalho. O que se tem de mais concreto é que se a retirada de parte do líquido que retorna do flash e a sangria do creme de leveduras forem feitas em uma fermentação bem controlada, elimina-se o problema do acúmulo destes produtos no fermentador.

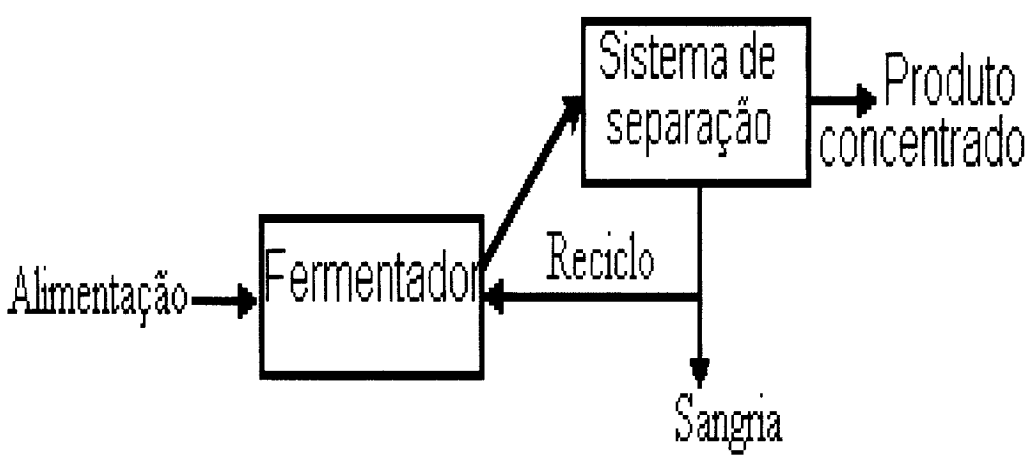


Figura 3.2 - Esquema genérico de remoção contínua de etanol da fermentação alcoólica e eliminação da acumulação de produtos secundários.

O processo Biostil não obteve sucesso no Brasil em função da constatação da inibição dos microrganismos na operação do processo. A alta concentração de produtos secundários no fermentador, provavelmente pode explicar o insucesso deste processo.

5) Pressão absoluta no tanque flash (P)

Sendo o tanque flash a vácuo o sistema de separação do processo extrativo utilizado por este trabalho, é de grande relevância no estudo da viabilidade técnica e econômica da operação do processo a verificação das faixas ótimas da pressão absoluta no tanque flash.

CYSEWSKI & WILKE (1977), em estudo de escala de laboratório, verificaram que a pressão absoluta do processo de fermentação alcoólica sob vácuo, para temperatura de 35^{0}C no mosto, foi de 50mmHg. RAMALINGHAM & FINN (1977), também no estudo da fermentação alcoólica extrativa em escala de laboratório, trabalharam na pressão de 32mmHg, conseguindo uma temperatura no fermentador sob vácuo de 30^{0}C.

Estas baixas pressões são necessárias para ajustar a temperatura entre 30 e 35^{0}C, faixas adequadas ao emprego da *Saccharomyces cerevisiae* como agente transformador do açúcar em etanol.

6) Concentração de células de leveduras no reciclo (X_R)

É uma variável que está diretamente relacionada com à concentração de células de leveduras no creme e à água adicionada na cuba de tratamento.

A faixa normal de trabalho da concentração de células no reciclo, nas unidades brasileira, está entre 80 e 120g/l.

3.4 - Variáveis respostas do processo

As Principais variáveis respostas a serem estabelecidas para a verificação da viabilidade deste processo, são:

- Rendimento e Produtividade.

O rendimento pode ser definido como a quantidade de etanol produzida pela fermentação alcoólica em relação a quantidade de açúcares que pode ser convertida em álcool pela multiplicação do valor estequiométrico (0,511g/g). Para o cálculo do rendimento na fermentação alcoólica são necessários a determinação da concentração de ART no meio de alimentação e a concentração de álcool etílico no mosto fermentado.

Em virtude das células de leveduras utilizarem também os açúcares redutores para sua própria síntese e manutenção bem como a produção de substâncias secundárias, provenientes de reações paralelas, o rendimento Gay-Lussac (0,511g/g) não pode ser alcançado, mesmo para fermentações bem conduzidas. A equação de Gay-Lussac é apenas uma representação simplificada do mecanismo da fermentação alcoólica.

Define-se a produtividade como a quantidade de álcool etílico formado em relação a uma unidade de volume do fermentador por unidade de tempo. Conforme YOKOYA (1989) a produtividade está relacionada com os mecanismos de controle de metabolismo das células de leveduras, seja pela síntese do sistema de enzimas, seja na atividade das enzimas presentes na célula. Sendo às leveduras formadas de células eucarióticas, os mecanismos são mais complexos que as células de bactérias (células procarióticas) o que resulta na redução ou aumento gradual do metabolismo de acordo com às condições ambientais e propriedades genéticas da célula.

Em síntese, o rendimento possui principalmente relação com a utilização adequada dos açúcares redutores totais, enquanto a produtividade tem relação com a redução de custos, através da diminuição do volume dos fermentadores para a mesma quantidade de produção de álcool etílico.

Para tentar reduzir o custo do processo faz-se necessário maximizar (otimizar) a produtividade sem prejuízo do rendimento e da viabilidade técnica e econômica do processo. A Tabela 3.2 apresenta valores de produtividades

alcançadas em processos de fermentação alcoólica.

O processo Fercen é um sistema contínuo de fermentação alcoólica em um único fermentador CSTR com reciclo de células, desenvolvido pelo Engenho Novo. Em geral, observa-se que o valor médio da produtividade para o processo contínuo convencional está em torno de 7 a 8g/l h, com exceção do valor alcançado por CYSEWISKI & WILKE (1977). Para o processo batelada convencional a faixa de produtividade está entre 1,8 e 2,5g/l h, podendo chegar próximo de 6g/l h no processo convencional de batelada alimentada. Nos processos extrativos os valores são bem mais altos, variando de 10 a 80g/l h. É de se estranhar o alto valor da produtividade obtido para o processo extrativo pelo trabalho de CYSEWSKI & WILKE (1977) 6,4 vezes maior que o alcançado por RAMALINGHAM & FINN (1977). Pode se argumentar que o processo que alcançou produtividade de 80g/l h foi operado com reciclo de células, mas o mesmo processo sem reciclo de células estudado pelos mesmos autores alcançou valor de produtividade de aproximadamente 3,2 vezes maior que o valor obtidos por RAMALINGHAM & FINN (1977). Por intermédio das análises dos artigos não se conseguiu determinar uma causa para tamanha diferença, tanto do valor do processo extrativo como do processo convencional estudados por CYSEWISKI & WILKE (1977) em relação aos valores dos outros pesquisadores que comportaram-se dentro de faixas de variações estreitas.

Tabela 3.2 - Valores de produtividades de processos de fermentação alcoólica

Processos	Produtividades	Referências
Processo contínuo convencional sem reciclo de células	7,0 g/l h	CYSEWSKI & WILKE (1977)
Processo contínuo convencional com reciclo de células	29 g/l h	CYSEWSKI & WILKE (1977)
Processo extrativo (sob vácuo) sem reciclo de células	40 g/l h	CYSEWSKI & WILKE (1977)
Processo extrativo (sob vácuo) com reciclo de células	80 g/l h	CYSEWSKI & WILKE (1977)
Processo extrativo (sob vácuo) sem reciclo de células	12,5 g/l h	RAMALINGHAM & FINN (1977)
Processo extrativo batelada usando membrana	2,4 - 4,0 g/l h	KHORAKIWALA et alii (1986)
Processo contínuo convencional	8,15 g/l h	KOLLERUP & DAUGULIS (1985)
Processo extrativo (extração líquido-líquido)	27,65 g/l h	KOLLERUP & DAUGULIS (1985)
Processo batelada simples	1,8 - 2,5 g/l h	BAILEY & OLLIS (1986)
Processo extrativo (perextração)	48 g/l h	MATSUMURA & MARKL (1986)
Processo com células imobilizadas	12 - 18 g/l h	RUBILAR (1987)
Processo batelada alimentada	5,94 g/l h	VASCONCELOS & VILELA FILHO (1988)
Processo extrativo (absorção e retificação)	13,2 g/l h	PHAM et alii (1989)
Processo Fercen	7 - 8 g/l h	VAZ (1991)
Processo contínuo convencional	7,9 g/l h	ANDRIETTA (1994)
Processo extrativo (coluna empacotada com stripping)	15,8 g/l h	TAYLOR et alii (1996)
Processo extrativo batelada repetida (tanque flash na pressão atmosférica)	12 g/l h	ISHIDA & SHIMIZU (1996)
Processo batelada repetida com leveduras termotolerantes	2,7 - 3,5 g/l h	MORIMURA et alii (1997)

3.5 - Conclusões

Os critérios utilizados na escolha do melhor sistema de retirada contínua do excesso de álcool etílico do meio de fermentação, a descrição do processo e às principais variáveis do processo foram embasados nas condições atuais de operação das destilarias brasileiras.

Apresentou-se valores de produtividade de vários "design" de processos fermentativos, tendo em vista futuras comparações com o valor obtido por este trabalho.

Procurou-se abordar neste capítulo, os itens de grande importância no entendimento dos estudos subseqüentes, principalmente, no estudo da otimização do processo proposto, para facilitar na compreensão das faixas determinadas dos valores das variáveis relevantes do processo.

4 - MODELAGEM MATEMÁTICA DO PROCESSO

Este capítulo teve como objetivo apresentar a modelagem matemática do processo em regime transiente, o método de resolução numérica escolhido e os parâmetros cinéticos utilizados.

Para a simulação de um processo, é necessário um modelo matemático que possa reproduzir, o mais próximo possível, o comportamento do processo sob diversas condições. A modelagem matemática pode basicamente ser obtida através de modelos determinísticos e modelos probabilísticos. No modelo determinístico, utilizado para representar o processo proposto neste trabalho, a cinética do processo, os fenômenos de transporte de massa, de quantidade de movimento e de calor constituem a base para a obtenção das equações do modelo, por intermédio de balanços de movimento, massa e energia. No caso do modelo probabilístico ou modelo estocástico é necessário a realização de vários experimentos e de posse dos dados, analisá-los estatisticamente. No modelo determinístico cada variável e parâmetro assume um valor definido ou um conjunto de valores para uma série de condições, enquanto no modelo probabilístico, o princípio da incerteza é introduzida nos valores de cada variável e parâmetro, podendo cada um possuir uma determinada probabilidade estatística (HIMMELBLAU & BISCHOFF, 1968). A grande vantagem do modelo determinístico é a não obrigatoriedade de experimentos extensivos e específicos, podendo, por meio de correlação de literatura ou dados obtidos em planta piloto ou laboratório, prever antecipadamente, o comportamento do processo. A principal utilização desta natureza de modelo está relacionada com a otimização de processos e a definição de políticas operacionais através de simulação extensiva, uma vez que os modelos determinísticos possuem uma boa capacidade preditiva. Nos últimos anos grande atenção tem sido dada para a representação do sistema por redes neurais, porém esta forma de modelo pode ser enquadrada dentro das técnicas probabilísticas, sofrendo das mesmas restrições, que é a dificuldade de extrapolação.

4.1 - Balanços de massa e energia do processo

A Figura 4.1 mostra o esquema geral do processo proposto com as simbologias de fluxos e concentrações de entradas e saídas para as 4 unidades que são partes integrantes do processo. Na representação do processo utiliza-se de modelo determinístico fundamentado nos balanços de massa para células, substrato limitante, produto e no tanque flash a vácuo para formular matematicamente o fenômeno de quantidade de massa do processo e balanço de energia para o fluido reagente no reator para modelar o fenômeno de transferência de calor do processo. A modelagem do processo se baseia na suposição em que o fermentador se comporta como um reator de mistura perfeita, o que é plenamente justificado pela forma de operação do sistema.

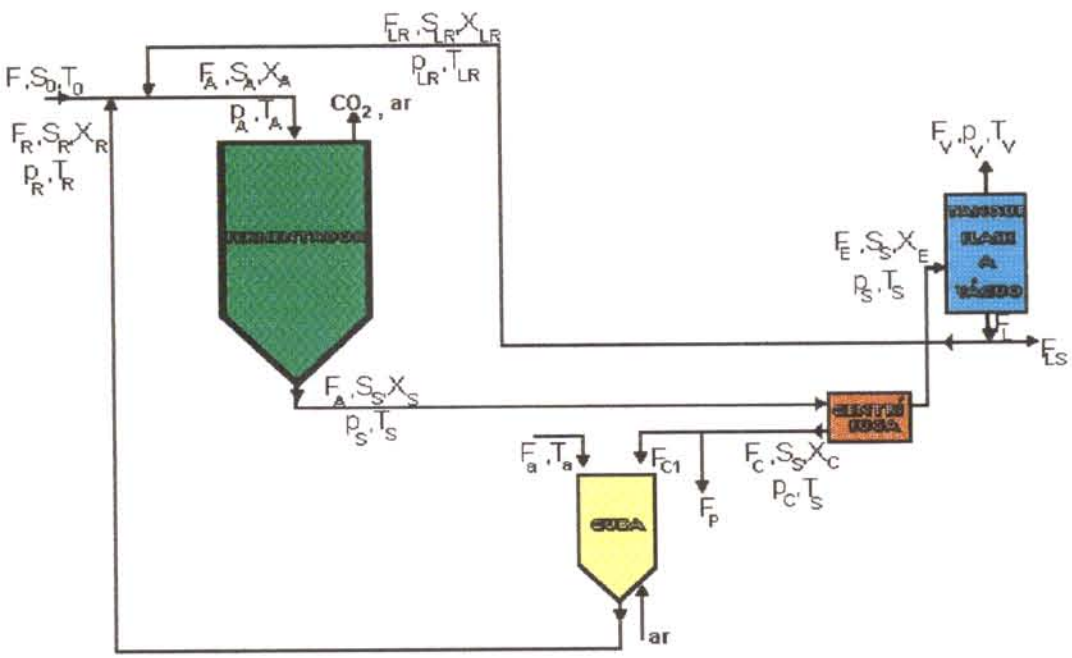


Figura 4.1 - Fluxograma geral do processo.

4.1.1 - Balanço de massa para células

$$\begin{matrix}\text{Acúmulo de células} & = & \text{Células que entram} & - & \text{Células que saem} & + & \text{Células que crescem}\end{matrix}$$

$$V\left(\frac{dX_{ac.}}{dt}\right) = F_A X_A - F_A X_S + V\left(\frac{dX_{gerado}}{dt}\right) \qquad (4.1)$$

Sabe-se que: $\left(\frac{dX_{gerado}}{dt}\right) = \mu X$ (4.2)

Substituindo a Equação 4.2 na Equação 4.1, tem-se:

$$V\left(\frac{dX_{ac.}}{dt}\right) = F_A X_A - F_A X_S + \mu X V \quad (4.3)$$

4.1.2 - Balanço de massa para o substrato limitante

Acúmulo de substrato = Substrato que entra - Substrato que sai + Substrato consumido

$$V\left(\frac{dS_{ac.}}{dt}\right) = F_A S_A - F_A S_S + V\left(\frac{dS_{cons.}}{dt}\right) \quad (4.4)$$

Sabe-se que: $Y_{XS} = -\frac{\left(\frac{dX}{dt}\right)}{\left(\frac{dS}{dt}\right)}$

Então, $\left(\frac{dS_{cons.}}{dt}\right) = -\frac{\left(\frac{dX}{dt}\right)}{Y_{xs}} = -\mu \frac{X}{Y_{xs}}$ (4.5)

Substituindo a Equação 4.5 na Equação 4.4, tem-se:

$$V\left(\frac{dS_{ac.}}{dt}\right) = F_A S_A - F_A S_S - \frac{(\mu X V)}{Y_{xs}} \quad (4.6)$$

4.1.3 - Balanço de massa para o produto

Acúmulo de produto = Produto que entra - Produto que sai + Produto gerado

$$V\left(\frac{dp_{ac.}}{dt}\right) = F_A p_A - F_A p_S + V\left(\frac{dp_{gerado}}{dt}\right) \quad (4.7)$$

Sabe-se que: $Y_{pS} = -\frac{\left(\frac{dp}{dt}\right)}{\left(\frac{dS}{dt}\right)}$

$$\left(\frac{dp_{gerado}}{dt}\right) = -Y_{pS}\left(\frac{dS}{dt}\right) = Y_{pS}\frac{(\mu X)}{Y_{xs}} \qquad (4.8)$$

Substituindo a Equação 4.8 na Equação 4.7, tem-se:

$$V\left(\frac{dp_{ac.}}{dt}\right) = F_A p_A - F_A p_S + \mu X V\left(\frac{Y_{pS}}{Y_{xS}}\right) \qquad (4.9)$$

Fazendo um balanço de massa global no processo, para determinação das concentrações e vazões de entrada do fermentador, é necessário algumas suposições (ANDRIETTA, 1994). Observando-se a Figura 4.1, nota-se que as concentrações de substrato e produto ao passarem pela centrífuga, permanecem constantes e iguais ao da saída do fermentador. Esta suposição é razoavelmente aceita. Outra suposição é fixar a concentração de células de leveduras no reciclo. Para se conseguir este valor fixo, varia-se a vazão de água (F_a) que dilui o creme de levedura. Para manter a vazão celular constante, utiliza-se de uma purga pela linha de sangria (F_p). O grande benefício desta purga é desprezar o efeito de morte celular e retirar produtos secundários acumulados no fermentador. A purga permite uma constante renovação celular (ANDRIETTA, 1994).

Com estas considerações, têm-se as seguintes equações:

$$F_A = \frac{(F + F_{LR})}{(1-R)} \qquad (4.10)$$

$$F_R = R\,\frac{(F + F_{LR})}{(1-R)} \qquad (4.11)$$

$$F_{C1} = F_R\,\frac{X_R}{X_C} \qquad (4.12)$$

$$F_a = F_R - F_{C1} \qquad (4.13)$$

$$F_E = F_A\,\frac{(X_C - X_S)}{(X_C - X_E)} \qquad (4.14)$$

$$F_C = F_A - F_E \tag{4.15}$$

$$F_p = F_C - F_{C1} \tag{4.16}$$

$$S_R = F_{C1}\,\frac{S_S}{F_R} \tag{4.17}$$

$$S_A = \frac{(F_R S_R + F\,S_0 + F_{LR} S_{LR})}{F_A} \tag{4.18}$$

$$S_{LR} = \frac{F_E S_S}{F_{LR}} \tag{4.19}$$

$$X_A = \frac{(F_R X_R + F_{LR} X_{LR})}{F_A} \tag{4.20}$$

$$X_{LR} = \frac{F_E X_E}{F_{LR}} \tag{4.21}$$

$$p_R = \frac{F_{C1} p_S}{F_R} \tag{4.22}$$

$$p_A = \frac{(F_R p_R + F_{LR} p_{LR})}{F_A} \tag{4.23}$$

$$t_r = \frac{V}{F_A} \tag{4.24}$$

$$F_L = F_E\,\frac{(p_S - p_v)}{(P_L - p_v)} \tag{4.25}$$

$$F_{LR} = r\,F_L \tag{4.26}$$

Sendo o rendimento e a produtividade do processo definidos no capítulo anterior, observa-se que o rendimento é função da quantidade produzida de álcool etílico e da quantidade de açúcares redutores totais do meio de alimentação, enquanto a produtividade é função da quantidade de etanol produzido e do volume do reator.

Abaixo estão as equações que representam algebricamente o rendimento e a produtividade:

$$\text{Rendimento} = \frac{(F_V p_V + F_{LS} p_L + F_P p_S)_X 100}{(F S_0)_X 0{,}511} \tag{4.27}$$

$$\text{Produtividade} = \frac{(F_V p_V + F_{LS} p_L + F_P p_S)}{V_R} \tag{4.28}$$

4.1.4 - Balanço de massa no tanque flash

O tanque flash que está acoplado com o processo de fermentação tem como finalidade retirar continuamente o etanol formado no fermentador, eliminando deste modo a inibição das células de leveduras causada pela concentração elevada de etanol. O tanque flash é um equipamento onde a proposta básica é tornar possível o íntimo contato entre a fase líquida e a fase vapor, tendo como objetivo a separação de um componente de uma fase para outra fase por intermédio da diferença de volatilidade de um componente em relação ao outro. O líquido se enriquecerá com o componente menos volátil e ocorrerá aumento da concentração do componente mais volátil no vapor. O tanque flash é uma coluna de destilação com apenas um estágio de contato líquido-vapor.

A Figura 4.2 mostra em detalhe o esquema do tanque flash a vácuo, também denominado tanque de vaporização de equilíbrio, porque o vapor formado está em equilíbrio com o líquido. Para trabalhar em baixas temperaturas, permitindo que o microrganismo empregado na fermentação encontre condições favoráveis para que apresente desempenhos satisfatórios (temperaturas entre 30°C e 35°C), o tanque flash deverá ser operado em baixas pressões, reduzindo desta maneira a temperatura necessária para a vaporização da mistura. A vaporização é obtida através da brusca redução da pressão da mistura líquida que alimenta o tanque flash (F_E). Neste trabalho a operação do tanque flash a vácuo é feita isotermicamente (temperatura constante).

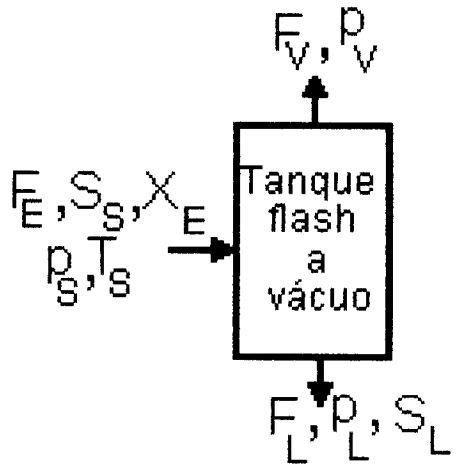


Figura 4.2 - Esquema do sistema de separação para balanço de massa

Através de um balanço global de massa e balanço parcial de massa no sistema de separação, têm-se:

$$F_E = F_V + F_L \tag{4.29}$$

$$F_E\, p_S = F_V\, p_V + F_L\, p_L \tag{4.30}$$

4.1.5 - Balanço de energia para o fluido reagente no reator

A contribuição das vazões de reciclos da cuba de tratamento e do tanque flash, que apresentam temperaturas em torno de 30°C , é que faz resfriar o mosto em fermentação no reator. Sabe-se por intermédio da estequiometria da transformação de açúcares em álcool etílico que a reação é exotérmica, ou seja, ocorre geração de energia dissipada no meio reagente. No processo proposto neste trabalho, o único modo de controlar a temperatura do meio reagente (mosto) é através da mistura das vazões provenientes do reciclo da cuba de tratamento (F_R) e do reciclo do tanque flash (F_{LR}), pois não se utiliza trocador de calor acoplado ao reator, como é fundamental no processo convencional.

Por intermédio de um balanço de energia no processo, considerando iguais as densidades e os calores específicos do fluido entrante e do fluido de saída, tem-se:

Acúmulo de energia	=	Energia que entra	-	Energia que sai	+	Energia dissipada

$$\rho\ c_P V\left(\frac{dT}{dt}\right) = F_A T_A \rho\ c_P - F_A T_S \rho\ c_P + V \Delta H r_S \qquad (4.31)$$

Substituindo a Equação 4.5 na Equação 4.31, tem-se:

$$V\left(\frac{dT}{dt}\right) = F_A T_A - F_A T_S + \frac{(V \Delta H \mu X)}{(\rho\ c_P Y_{XS})} \qquad (4.32)$$

Através de um balanço global, têm-se:

$$T_{C1} = T_S \qquad (4.33)$$

$$T_R = \frac{(F_{C1} T_{C1} + F_a T_a)}{F_R} \qquad (4.34)$$

$$T_A = \frac{(F\ T_0 + F_R T_R + F_{LR} T_L)}{F_A} \qquad (4.35)$$

Os valores das propriedades físicas ΔH, ρ e c_P para resolução da Equação 4.32 são apresentados na Tabela 4.1

Tabela 4.1 - Valores das constantes físicas da Equação 4.32

Constantes	**Valores**
ΔH	51,76 Kcal/Kg ART
ρ	1000 kg/m^3
c_P	1 Kcal/Kg ^{0}C

4.2 - Resolução numérica das equações diferenciais ordinárias

As Equações 4.3, 4.6, 4.9 e 4.32 serão resolvidas pelo método de Runge-Kutta de quarta ordem. Como visto na descrição do processo, inicialmente o reator possui um volume de mosto fermentado V (pé-de-cuba) onde este volume contém quantidades desprezíveis de etanol (p) e de açúcares redutores totais (S), uma concentração de células de leveduras (X) de, aproximadamente, 30g/l e a temperatura do mosto fermentado de 30^0C. Estes são os valores iniciais para a resolução pelo método de Runge-Kutta do processo convencional que sempre inicia a operação. Os valores de saída do reator S, X, p e T no estado estacionário encontrados nas simulações do processo contínuo convencional são os valores iniciais para integração pelo método de Runge-Kutta nas simulações do processo extrativo. A Tabela 4.2 apresenta os valores constantes das condições iniciais para as simulações do processo convencional. A vazão de alimentação utilizada como base de cálculo é de $100m^3/h$. A temperatura do meio de alimentação e a temperatura da água utilizada no tratamento do creme de leveduras estão fixadas dentro da realidade do clima da região sudeste do Brasil. A concentração de células no creme de leveduras é fixada em 180g/l para manter a concentração de células no reciclo na faixa de 80g/l a 120g/l, sendo necessário diluir o creme de leveduras na cuba de tratamento de acordo com o que é utilizado nas unidades brasileiras, volume de água adicionada no tratamento aproximadamente igual ao volume de creme. A concentração de células de leveduras no vinho delevurado é fixada em 3g/l, valor máximo tolerado no controle das separadoras centrífugas, pois valores superiores revela que as centrífugas estão operando com bicos obstruídos ou vazões acima da carga de projeto da máquina.

Tabela 4.2 - Valores das condições iniciais para o processo convencional

Variáveis	Valores
S	0 g/l
X	30 g/l
p	0 g/l
T	30^0C
T_0	30^0C
T_a	28^0C
F	100000 l
X_C	180 g/l
X_E	3 g/l

A Tabela 4.3 apresenta os parâmetros cinéticos utilizados na modelagem do processo, onde o valor da energia de ativação (E) foi determinado por DALE et alii (1990) e a constante Z foi um valor ajustado para as condições da *Saccharomyces cerevisiae* em cultivo com células livres (ANDRIETTA, 1994). A Tabela 4.4 apresenta os valores das constantes E e Z da equação que relaciona μ_{max} em função da temperatura.

A equação escolhida para calcular o valor de μ descreve a relação de μ com um termo de inibição pelo substrato (Monod) e um termo de inibição pelo produto (Levenspiel)

$$\mu = \mu_{max}\left(\frac{S}{K_s + S}\right)\left(1 - \frac{p}{p_{max}}\right)^n \qquad (4.36)$$

Tabela 4.3 - Parâmetros cinéticos

Parâmetros	Valores	Referências
μ_{max}	Z exp(-E/(R_G T)	DALE et alii (1990)
p_{max}	638,1 exp(-0,05741 T)	ALVES (1996)
n	3,0	ANDRIETTA (1994)
Y_{PS}	0,445	ANDRIETTA (1994)
Y_{XS}	0,033	ANDRIETTA (1994)
K_S	1,6	ANDRIETTA (1994)

Tabela 4.4 - Valores das constantes da equação para o cálculo de μ_{max}

Constantes	Valores
E	$1,54\ 10^4$ cal/ mol
Z	$4,5\ 10^{10} h^{-1}$

4.3 - Conclusões

O modelo determinístico que representa o processo, foi baseado em cinética fermentativa e balanços de massa e energia. Esta modelagem do processo é representado pelo sistema de equações diferenciais ordinárias para reproduzir os perfis de substrato, células, produto e temperatura no reator.

Sendo o modelo do processo apenas uma aproximação da realidade, teve-se o cuidado de escolher os modelos cinéticos que representem o mais real possível a operação, tendo o foco nas unidades brasileira. Então foram escolhidos parâmetros levantados em laboratórios com substratos e cepas de leveduras utilizados no processo fermentativo brasileiro. O único parâmetro que se afastou desta regra foi o valor de μ_{max}, calculado pela equação de Dale e colaboradores, onde o microrganismo utilizado no estudo foi a *Kluyveromyces fragilis* em reator de células imobilizadas. Mas neste trabalho, os dados foram ajustados para as condições da

Saccharomyces cerevisiae em cultivo com células livres. Através deste ajuste se conseguiu valores de μ_{max} dentro de níveis realísticos.

Para a resolução numérica das E.D.O, que será usada nas simulações dos estudos seguintes deste trabalho, foi utilizado o método de Runge-Kutta quarta ordem, através da elaboração de um programa de computador em linguagem fortran.

5 - ESTUDO TERMODINÂMICO DO SISTEMA DE SEPARAÇÃO

O objetivo deste capítulo foi encontrar as composições do equilíbrio líquido-vapor da mistura etanol-água nas condições operacionais do processo, através de um modelo termodinâmico. Estes valores de equilíbrio líquido-vapor (ELV) serão necessários como dados de entrada nas simulações do estudo dos próximos capítulos.

Para a modelagem e simulações do processo, que utiliza-se de um separador flash a vácuo acoplado ao fermentador, o conhecimento dos dados de ELV da mistura etanol-água é de vital importância, pois o tanque flash se comporta como um estágio de equilíbrio, onde as composições do líquido e do vapor que saem do tanque flash estão em equilíbrio entre si, podendo-se utilizar dos modelos ou métodos termodinâmicos para encontrar as composições das duas fases, nas condições operacionais em estudo.

Neste capítulo é estabelecido a mesma simbologia que foi utilizada no item 2.5 do capítulo 2, porque é a simbologia usualmente utilizada em estudo termodinâmico. Chama-se de x as concentrações (frações) molares de etanol (1) e água (2) na fase líquida e de y as concentrações (frações) molares de etanol e água na fase vapor.

5.1 - Pressão de vapor

Uma mistura líquida que está confinada num recipiente, numa temperatura constante, as moléculas se deslocam livremente de uma posição a outra, sendo que as que estão mais próximas à superfície e mais livres conseguem passar para a fase vapor, ultrapassando a interface líquido-vapor, enquanto moléculas da fase vapor condensam-se e cruzam a interface líquido-vapor indo para a fase líquida. Este processo de evaporação de moléculas da fase líquida e condensação de moléculas da fase vapor em iguais quantidades define o equilíbrio dinâmico do sistema. A pressão de vapor é definida como a tensão que as moléculas na fase vapor exercem sobre as paredes do recipiente que contém o líquido a uma dada

temperatura. Com a mudança na temperatura sobre o sistema, há mudança na energia cinética média das moléculas em ambas as fases, ou seja, aumentando a temperatura, a pressão de vapor também aumenta em função do aumento da energia cinética das moléculas, e com a diminuição da temperatura, a pressão de vapor também diminui.

O ponto de ebulição normal de uma substância química é uma propriedade que define a temperatura em que a pressão de vapor da substância se iguala a pressão externa exercida sobre o sistema. Para as substâncias em estudo, tem-se para a temperatura de ebulição do etanol, para uma pressão de 760mmHg, o valor de 78,3°C e para a água uma temperatura de ebulição normal de 100°C. Como é interesse deste estudo operar o sistema de separação na temperatura próxima a 30°C, a pressão sob o sistema tem que ser menor que a pressão atmosférica normal (operação a vácuo).

O valor da pressão de vapor (P_i^{sat}) do etanol e da água são conhecidos através da Equação de Antoine, definida pela Equação 2.23 no capítulo de revisão bibliográfica. A Tabela 5.1 apresenta os parâmetros da Equação de Antoine retirado de GMEHLING et alii (1977).

Tabela 5.1 - Parâmetros da Equação de Antoine

$$\log P_i^{sat} = A - \frac{B}{T + C}$$

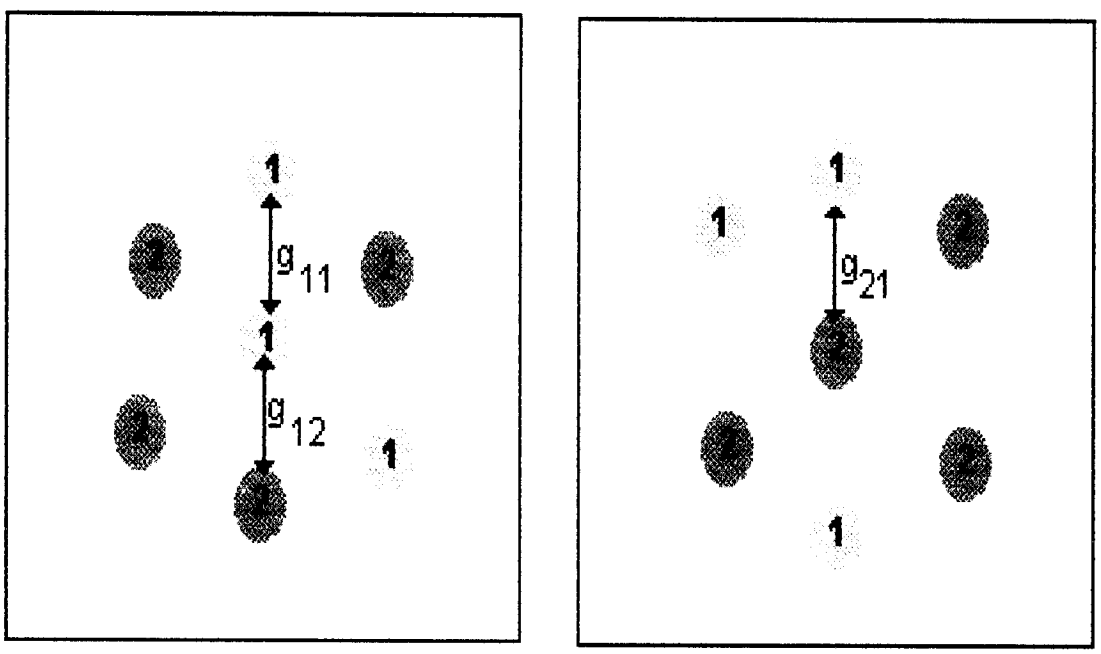
Substâncias	A	B	C	Regiões de temperatura (°C)
Etanol	8,11220	1592,864	226,184	20 - 93
Água	8,07131	1730,630	233,426	1 - 100

5.2 - Cálculo do coeficiente de atividade

Segundo WALAS (1985) para misturas aquosas, NRTL é o melhor modelo para o cálculo dos coeficientes de atividade. Por isto, este trabalho utiliza-se deste modelo, considerando que o fluxo de alimentação do tanque flash (F_E) é composto apenas por duas substâncias (mistura binária de etanol e água).

O modelo NRTL apresenta equações semi-empíricas que reunem a idéia de arranjo não-aleatório mais a idéia da teoria dos dois líquidos (fluidos) de SCOTT (citado por WALAS, 1985).

A teoria inicial de Scott, procurou determinar as propriedades residuais de dois fluidos hipotéticos, onde estes fluidos têm suas moléculas agrupadas espacialmente de forma cruzada e cada conjunto de moléculas vizinhas é chamado de agrupamento molecular ou célula, conforme Figura 5.1. As propriedades residuais são obtidas a partir das propriedades das substâncias puras.



(a) (b)

Figura 5.1 - Dois tipos de agrupamentos moleculares ou células de acordo com a teoria binária líquida de Scott, onde pode ocorrer as interações g_{11}, g_{12}, g_{22} e g_{21}. (a) tipo 1 - a molécula central das células é o componente 1 e (b) tipo 2 - a molécula central das células é o componente 2.

De acordo com PRAUSNITZ (1986):

$$g^{(1)} = \theta_{11}\, g_{11} + \theta_{21}\, g_{21} \qquad (5.1)$$

$$g^{(2)} = \theta_{12}\, g_{12} + \theta_{22}\, g_{22} \qquad (5.2)$$

onde $g^{(i)}$ é a energia livre de Gibbs residual molar do fluido hipotético (1) e (2), e θ_{ii}, θ_{ij} e θ_{ji} são as composições locais da Equação de Wilson, dadas pelas expressões:

$$\frac{\theta_{21}}{\theta_{11}} = \frac{x_2\, e^{-\frac{\alpha_{12} g_{12}}{R_G T}}}{x_1\, e^{-\frac{\alpha_{12} g_{11}}{R_G T}}} \qquad (5.3)$$

$$\frac{\theta_{12}}{\theta_{22}} = \frac{x_1\, e^{-\frac{\alpha_{21} g_{12}}{R_G T}}}{x_2\, e^{-\frac{\alpha_{21} g_{22}}{R_G T}}} \qquad (5.4)$$

sendo considerado $\alpha_{12} = \alpha_{21} = \alpha$ = constante.

A energia livre em excesso de Gibbs da mistura é dada pela equação:

$$G^E = x_1 (g^{(1)} - g^{(1)}_{puro}) + x_2 (g^{(2)} - g^{(2)}_{puro}) \qquad (5.5)$$

onde $g^{(i)}_{puro}$ é a energia livre de Gibbs residual molar da substância pura, dada pela expressão:

$$g^{(i)}_{puro} = \theta_{ii} \qquad (5.6)$$

Substituindo as Equações 5.1, 5.2, 5.3, 5.4 e 5.6 em 5.5, tem-se:

$$\frac{G^E}{R_G T} = x_1 x_2 \left[\frac{\tau_{21} G_{21}}{x_1 + x_2 G_{21}} + \frac{\tau_{12} G_{12}}{x_2 + x_1 G_{12}} \right] \qquad (5.7)$$

Através da Equação de GIBBS- DUHEM (citado por GIORDANO, 1985), sabe-se

que:

$$\frac{G^E}{R_G T} = \ln \gamma_i = \left[\frac{\partial \left(\frac{G^E}{R_G T} \right)}{\partial n_i} \right]_{T, P, n_j \neq i} \tag{5.8}$$

Derivando a Equação 5.8, tem-se:

$$\ln \gamma_i = x_j^2 \left[\tau_{ji} \left(\frac{G_{ji}}{x_i + x_j G_{ji}} \right)^2 + \frac{\tau_{ij} G_{ij}}{(x_j + x_i G_{ij})^2} \right] \tag{5.9}$$

onde:

$$G_{ij} = e^{-\alpha \tau_{ij}} \tag{5.10}$$

$$\tau_{ij} = \frac{a_{ij}}{R_G T} \tag{5.11}$$

A Equação 5.9 é a expressão matemática do modelo NRTL.

A Tabela 5.2 apresenta os parâmetros de interação binário da mistura etanol-água que foram encontrados em GMEHLING et alii (1977), cujos parâmetros foram ajustados a partir de dados experimentais de ELV, para resolução da Equação 5.9.

Tabela 5.2 - Parâmetros ajustados para o modelo NRTL para temperatura de 30°C*

Parâmetros	Valores
a_{12}	-8012,7716
a_{21}	9927,0082
α	0,0088

*Dados ajustados por PEMBERTON & MASH (Citado por GMEHLING et alii,1977)

5.3 - Cálculo das composições de equilíbrio etanol-água

Através de um programa computacional em linguagem fortran (FORTRAN Powerstation versão 1,0), utilizando-se do modelo NRTL para cálculo do coeficiente de atividade e a Equação de equilíbrio 2.22, determinou-se as composições de equilíbrio da mistura etanol-água, estando os valores apresentados na Tabela 5.3.

Tabela 5.3 - Equilíbrio líquido-vapor da mistura etanol-água para temperatura de 30°C

Dados experimentais		**Dados calculados**		**Dif. P**	**% erro**
x_1	Pressão (mmHg)	y_1	Pressão (mmHg)	$P_{experimental} - P_{calculado}$	$\frac{\text{Dif. P}}{P_{experimental}}$
0,0000	31,86	0,0000	31,74	0,12	0,38
0,0043	33,10	0,0459	33,13	-0,03	0,09
0,0152	36,06	0,1409	36,41	-0,35	0,97
0,0273	39,03	0,2205	39,67	-0,64	1,64
0,0463	43,36	0,3107	44,12	-0,76	1,75
0,0678	47,90	0,3817	48,32	-0,42	0,88
0,1099	54,97	0,4694	54,57	0,40	0,73
0,1711	61,42	0,5398	60,54	0,88	1,43
0,2469	65,43	0,5889	65,02	0,41	0,63
0,3238	68,14	0,6215	67,95	0,19	0,28
0,3866	69,78	0,6435	69,75	0,03	0,04
0.4176	70,53	0,6538	70,54	-0,01	0,01
0,5049	72,48	0,6838	72,54	-0,06	0,08
0,5809	74,02	0,7131	74,11	-0,09	0,12
0,6343	75,00	0,7365	75,13	-0,13	0,17
0,7246	76,50	0,7829	76,64	-0,14	0,18

Observando-se a Tabela 5.3, pode-se verificar que a dispersão média está em torno de 0,6% entre o valor da pressão encontrada experimentalmente e o valor da pressão calculada pelo modelo. Através destes resultados pode-se afirmar que os valores determinados para o equilíbrio líquido-vapor que são necessários como valores de entrada nos próximos estudos de simulações do processo são confiáveis.

5.4 - Conclusões

Este capítulo tratou dos aspectos ligados às equações do modelo NRTL, e através de um programa computacional, foram obtidas as composições do equilíbrio líquido-vapor da mistura binária etanol-água na temperatura de 30°C. A temperatura de operação do tanque flash, fixada em 30°C (sistema isotérmico), tem como interesse tentar eliminar o trocador de calor, sistema de refrigeração normalmente utilizado nos processos convencionais.

Pela comparação entre as composições do equilíbrio líquido-vapor calculadas por este estudo e os valores exatos, pôde-se observar que a dispersão média ficou em torno de 0,6%, mostrando que as composições calculadas apresentaram uma boa precisão.

Os valores de equilíbrio líquido-vapor, obtidos neste capítulo, são dados de entrada para as futuras simulações em computador do processo proposto.

6 - OTIMIZAÇÃO DO PROCESSO

Neste capítulo, o objetivo foi avaliar a influência de 6 variáveis de entrada (S_0: concentração de ART no meio de alimentação, R: taxa de reciclo de células da cuba, t_r: tempo de residência, r: taxa de reciclo do tanque flash, P: pressão absoluta de operação do tanque flash e X_R: concentração de células no reciclo da cuba) sobre os valores das variáveis respostas: rendimento e produtividade do processo. Estudando a influência das variáveis de entrada sobre o rendimento e a produtividade, pretendeu-se definir as faixas ótimas de operação do processo proposto, pois para a obtenção da performance máxima do processo, é necessário operar o processo em ótimas condições, ou seja, manter a conversão em níveis acima de 99% com elevação dos valores de produtividade.

O método proposto para estudar a otimização do processo foi baseado em planejamento fatorial e posterior análise de superfície de resposta. A maioria dos métodos de otimização de processos são executados variando apenas um fator, fixando os outros fatores (análise univariável). O planejamento fatorial possibilita conduzir a otimização de um modo que possa ocorrer uma completa combinação de todos os fatores (análise multivariável), variando simultaneamente todos os fatores estudados, permitindo a quantificação dos efeitos causados pelas variáveis independentes (fatores) nas respostas e as interações entre elas. Outra grande vantagem do planejamento experimental é poder progressivamente alargar as faixas dos fatores até encontrar um modelo ajustado do fenômeno estudado que apresente parâmetros estatisticamente validados, onde a validação do modelo é feito através da comparação dos dados experimentais com os previstos pelo modelo ajustado em função das variáveis estudadas (BARROS NETO, 1995).

6.1 - Planejamento experimental

Elaborou-se um planejamento fatorial de 2 níveis para avaliar a influência de 6 variáveis independentes (S_0, R, t_r, r, P e X_R) sobre às variáveis dependentes: rendimento e a produtividade do processo. Realizou-se um planejamento fatorial (2^6) totalizando 64 experimentos simulados através das equações da modelagem do processo (capítulo 4). A Tabela 6.1 mostra os valores reais e os níveis dos fatores estudados nas simulações. As faixas estudadas neste planejamento fatorial foram

definidas tendo como base os valores possíveis de serem operados nas destilarias brasileiras.

Tabela 6.1 - Valores reais e os níveis dos fatores estudados para o planejamento fatorial completo (2^6) do processo

Variáveis	Nível inferior (-1)	Ponto central (0)	Nível superior (+1)
S_0 (g/l)	140	180	220
R	0,3	0,38	0,46
t_r (h)	1,2	3,1	5,0
r	0,2	0,41	0,62
P (mmHg)	33	34,5	36
X_R (g/l)	80	100	120

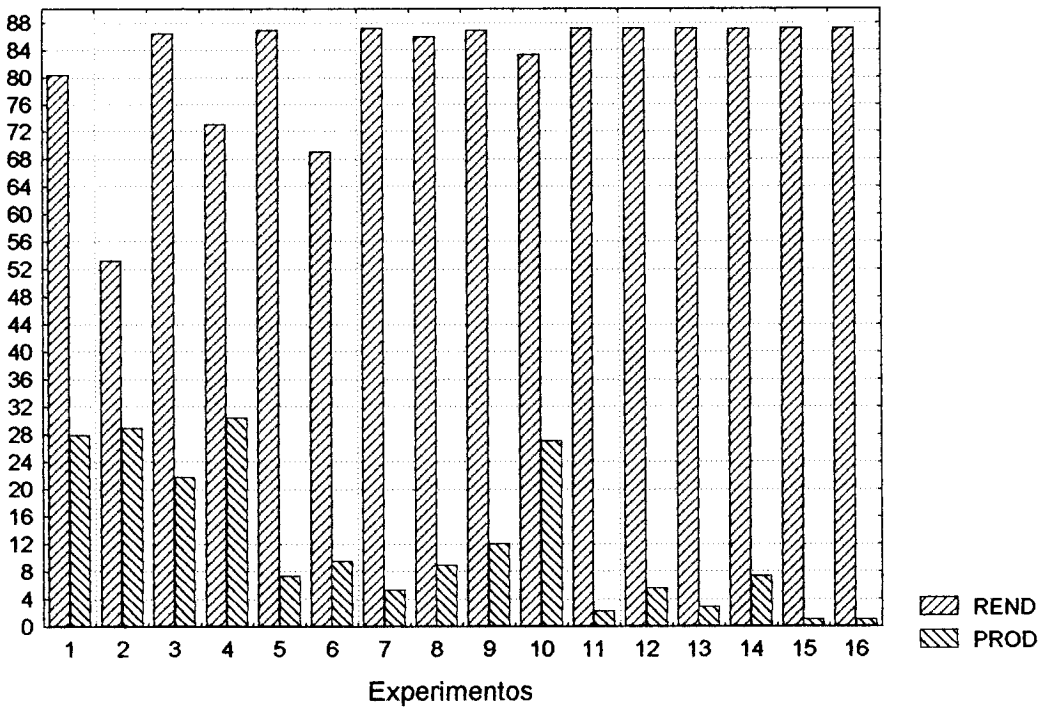
Com o método de planejamento experimental para o estudo que abrange muitas variáveis, torna-se possível o planejamento e realização de maneira organizada de uma quantidade mínima necessária de experimentos. Na Tabela 6.2 são apresentados a matriz de planejamento com as respostas: rendimento e produtividade para os 64 experimentos, obtidos pelas simulações.

Tabela 6.2 - Matriz do planejamento fatorial (2^6) com as respostas: rendimento e produtividade

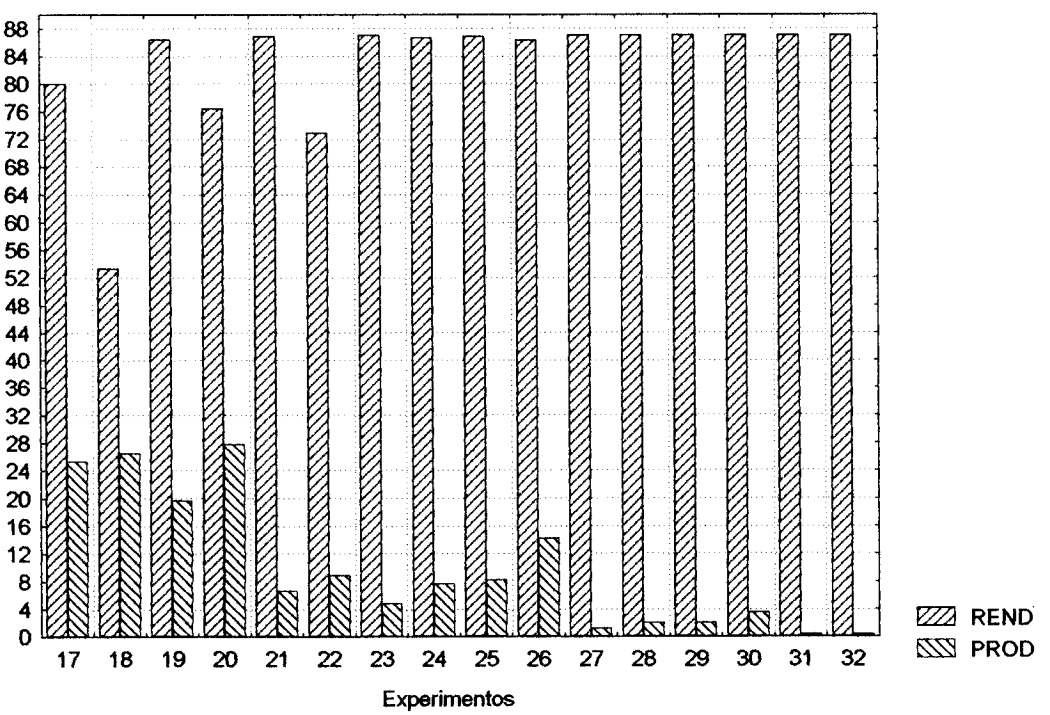
Experimentos	S_0	R	t_r	r	P	X_R	Rendimento	Produtividade
1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	80,35	27,90
2	+1	-1	-1	-1	-1	-1	53,20	29,00
3	-1	+1	-1	-1	-1	-1	86,39	21,76
4	+1	+1	-1	-1	-1	-1	73,10	30,47
5	-1	-1	+1	-1	-1	-1	86,88	7,33
6	+1	-1	+1	-1	-1	-1	69,04	9,53
7	-1	+1	+1	-1	-1	-1	87,08	5,30
8	+1	+1	+1	-1	-1	-1	85,91	8,94
9	-1	-1	-1	+1	-1	-1	86,85	12,05
10	+1	-1	-1	+1	-1	-1	83,34	27,13
11	-1	+1	-1	+1	-1	-1	87,08	2,20
12	+1	+1	-1	+1	-1	-1	87,08	5,60
13	-1	-1	+1	+1	-1	-1	87,08	2,92
14	+1	-1	+1	+1	-1	-1	87,07	7,35
15	-1	+1	+1	+1	-1	-1	87,08	1,00
16	+1	+1	+1	+1	-1	-1	87,08	1,00
17	-1	-1	-1	-1	+1	-1	80,00	25,30
18	+1	-1	-1	-1	+1	-1	53,30	26,50
19	-1	+1	-1	-1	+1	-1	86,41	19,73
20	+1	+1	-1	-1	+1	-1	76,40	27,83
21	-1	-1	+1	-1	+1	-1	86,90	6,63
22	+1	-1	+1	-1	+1	-1	72,90	8,90
23	-1	+1	+1	-1	+1	-1	87,08	4,80
24	+1	+1	+1	-1	+1	-1	86,66	7,70
25	-1	-1	-1	+1	+1	-1	86,83	8,20

26	+1	-1	-1	+1	+1	-1	86,30	14,20
27	-1	+1	-1	+1	+1	-1	87,08	1,25
28	+1	+1	-1	+1	+1	-1	87,08	2,00
29	-1	-1	+1	+1	+1	-1	87,08	2,00
30	+1	-1	+1	+1	+1	-1	87,08	3,50
31	-1	+1	+1	+1	+1	-1	87,08	0,40
32	+1	+1	+1	+1	+1	-1	87,08	0,40
33	-1	-1	-1	-1	-1	+1	81,18	29,07
34	+1	-1	-1	-1	-1	+1	53,32	30,00
35	-1	+1	-1	-1	-1	+1	86,40	23,10
36	+1	+1	-1	-1	-1	+1	67,70	29,48
37	-1	-1	+1	-1	-1	+1	86,90	7,54
38	+1	-1	+1	-1	-1	+1	65,40	9,20
39	-1	+1	+1	-1	-1	+1	87,08	5,70
40	+1	+1	+1	-1	-1	+1	79,10	8,60
41	-1	-1	-1	+1	-1	+1	87,00	15,80
42	+1	-1	-1	+1	-1	+1	76,80	29,20
43	-1	+1	-1	+1	-1	+1	87,08	7,95
44	+1	+1	-1	+1	-1	+1	86,92	20,20
45	-1	-1	+1	+1	-1	+1	87,08	3,86
46	+1	-1	+1	+1	-1	+1	85,10	9,00
47	-1	+1	+1	+1	-1	+1	87,08	1,90
48	+1	+1	+1	+1	-1	+1	87,08	5,00
49	-1	-1	-1	-1	+1	+1	81,40	26,58
50	+1	-1	-1	-1	+1	+1	54,00	27,67
51	-1	+1	-1	-1	+1	+1	86,45	20,91
52	+1	+1	-1	-1	+1	+1	70,90	27,34
53	-1	-1	+1	-1	+1	+1	86,92	6,83
54	+1	-1	+1	-1	+1	+1	69,10	8,60
55	-1	+1	+1	-1	+1	+1	87,08	5,10
56	+1	+1	+1	-1	+1	+1	84,60	8,00
57	-1	-1	-1	+1	+1	+1	86,90	10,82
58	+1	-1	-1	+1	+1	+1	86,10	18,70
59	-1	+1	-1	+1	+1	+1	87,08	5,33
60	+1	+1	-1	+1	+1	+1	87,07	9,34
61	-1	-1	+1	+1	+1	+1	87,08	2,60
62	+1	-1	+1	+1	+1	+1	87,08	4,60
63	-1	+1	+1	+1	+1	+1	87,08	1,30
64	+1	+1	+1	+1	+1	+1	87,08	2,30

Tendo a finalidade de facilitar a visualização dos resultados listados na Tabela 6.2, são apresentados através da Figura 6.1 (a), (b), (c) e (d), em formato de barras, os valores das respostas estudadas para as 64 simulações.

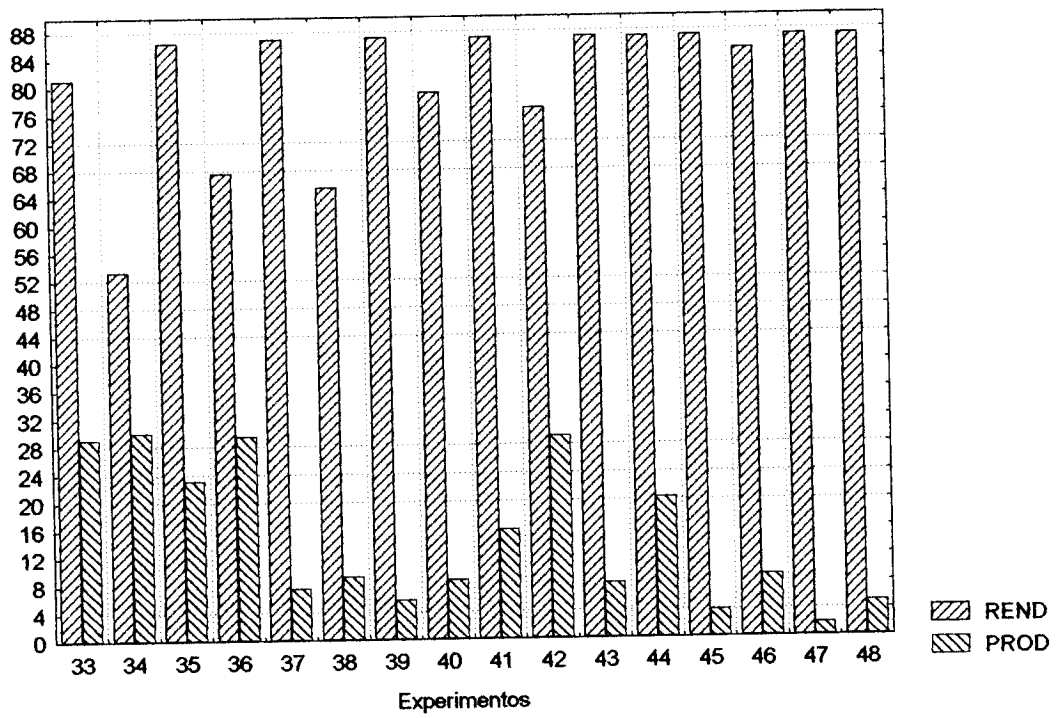


(a)

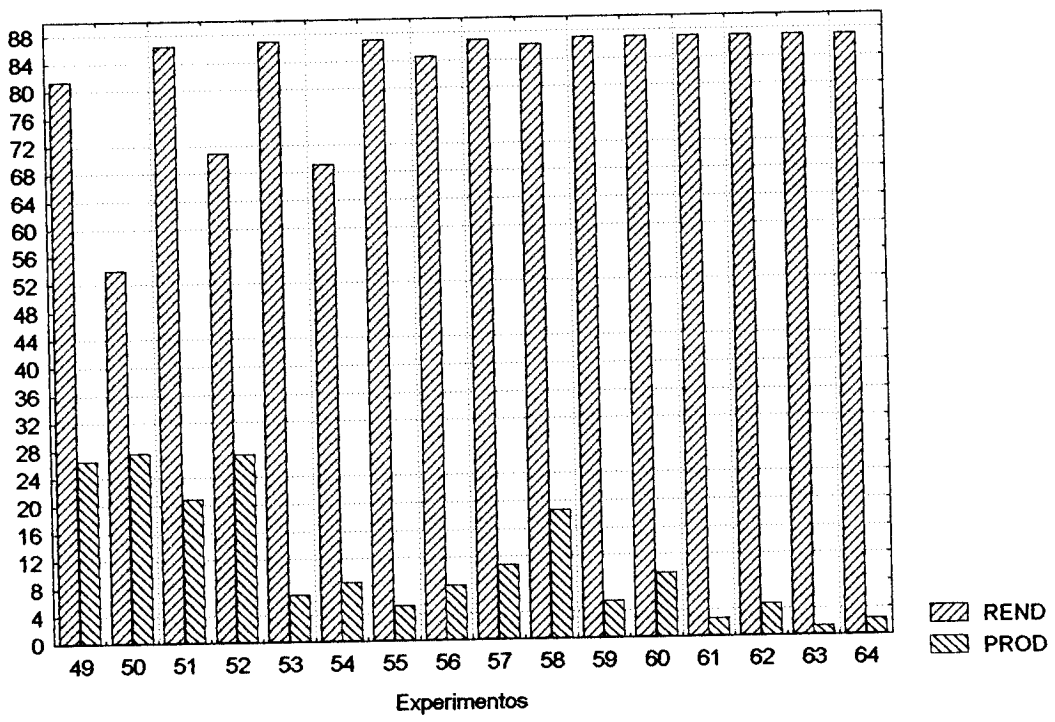


(b)

Figura 6.1 - Valores do rendimento e da produtividade do planejamento fatorial (2^6), em forma de barras. (a) Experimentos de 1 a 16. (b) Experimentos de 17 a 32.



(c)



(d)

Figura 6.1 - Valores do rendimento e da produtividade do planejamento fatorial (2^6), em forma de barras. (c) Experimentos de 33 a 48. (d) Experimentos de 49 a 64.

Com os resultados obtidos, foram calculados os efeitos das variáveis de entrada sobre o rendimento e produtividade utilizando-se de um programa comercial de domínio público adaptados e implementados por BARROS NETO et alii (1995). Foram calculados o efeito global médio (1), os efeitos principais (6), os efeitos de interação de 2ª ordem (15), os efeitos de interação de 3ª ordem (20), os efeitos de interação de 4ª ordem (15), os efeitos de interação de 5ª ordem (6) e os efeitos de interação de 6ª ordem (1), como está mostrado na Tabela 6.3.

Tabela 6.3 - Resultados dos efeitos das variáveis do planejamento fatorial completo (2^6) no Rendimento e Produtividade

Efeitos	Rendimento	Produtividade	Efeitos	Rendimento	Produtividade	Efeitos	Rendimento	Produtividade
Global médio	**81,99**	**12,19**	3ª ordem			4ª ordem		
Principais			1.2.3	-0,16	-0,25	1.2.4.5	-0,58	0,29
$S_0 = 1$	**-8,4**(10%)	**4,19**(34%)	1.2.4	-2,93	**-1,90**	2.3.4.5	0,54	-0,22
R = 2	**5,50**(6,7%)	**-4,3**(35%)	1.3.4	-2,20	**-1,00**	1.2.3.6	0,11	-0,16
$t_r = 3$	**4,77**(5,8%)	**-14**(114%)	2.3.4	0,69	**1,52**	1.2.4.6	0,62	**0,57**
r = 4	**9,02**(11%)	**-9,45**(78%)	1.2.5	-0,31	0,19	1.3.4.5	-0,53	**0,55**
P = 5	1,10(1,3%)	**-2,80**(23%)	1.3.5	-0,13	**0,53**	1.3.4.6	0,28	-0,30
$X_R = 6$	-1,0(1,2%)	**1,96**(16%)	2.3.5	0,09	-0,30	2.3.4.6	-0,52	**-0,62**
2ª ordem			1.4.5	-0,21	**-1,00**	1.2.5.6.	-0,11	-0,30
1.2	**3,98**	-0,04	2.4.5	-0,58	**0,61**	1.3.5.6	0,00	0,00
1.3	**3,02**	**-1,85**	3.4.5	-0,53	**0,69**	2.3.5.6	0,32	0,30
1.4	**7,30**	**0,81**	1.2.6	-0,07	0,36	1.4.5.6	0,12	-0,18
1.5	1,12	**-1,10**	1.3.6	0,04	-0,14	2.3.5.6	-0,37	-0,38
1.6	-1,18	0,36	2.3.6	0,25	-0,34	3.4.5.6	-0,25	0,15
2.3	-1,59	**2,20**	1.4.6	0,62	**0,74**	5ª ordem		
2.4	**-4,40**	**-2,29**	2.4.6	0,74	**0,78**	1.2.3.4.5	0,53	0,01
2.5	-0,30	**0,65**	3.4.6	0,41	**-0,86**	1.2.3.4.6	-0,41	-0,41
2.6	-0,22	0,36	1.5.6	0,41	-0,09	1.2.3.5.6	0,29	0,23
3.4	**-3,90**	**5,10**	2.5.6	-0,14	-0,34	1.2.4.5.6	-0,41	-0,39
3.5	-0,11	**1,50**	3.5.6	-0,03	0,14	1.3.4.5.6	-0,29	-0,01
3.6	-0,12	**-1,18**	4.5.6	0,09	-0,37	2.3.4.5.6	-0,06	0,27
4.5	-0,21	**-1,27**	4ªordem			6ª ordem		
4.6	0,48	**1,58**	1.2.3.4	-0,64	**1,06**	1.2.3.4.5.6	-0,02	0,22
5.6	0,44	-0,30	1.2.3.5	0,11	0,00			

Analisando-se a Tabela 6.3 pode-se verificar, principalmente em função dos valores dos efeitos principais, que as variáveis que mais influência exercem, em ordem decrescente, sobre o rendimento são: r, S_0, R, tr, P e X_R. Para produtividade, as variáveis em ordem decrescente são: t_r, r, R, S_0, P e X_R. Assim as 4 variáveis mais importantes tanto sobre o rendimento como produtividade são: S_0, R, t_r e r. Considerando-se a análise em função dos efeitos principais mais interações (2ª, 3ª, 4ª,5ª e 6ª ordem), pode-se verificar que sobre o rendimento as variáveis P e X_R não

apresentam influência significativa nos efeitos principais, nem nas interações de ordem superiores. Os efeitos significativos (em negrito) têm apenas participação das 4 variáveis mais significativas (S_0, R, t_r e r) no rendimento. No caso da produtividade, além das variáveis P e X_R apresentarem influência significativa nos efeitos principais, estas variáveis têm participação nos efeitos significativos de segunda ordem (S_0 P, R P, t_r P, t_r X_R, r P e r X_R), de terceira ordem (S_0 t_r P, S_0 r P, R r P, t_r r P, S_0 r X_R, R r X_R, t_r r X_R) e de quarta ordem (S_0 R r X_R, S_0 t_r r P, R t_r r X_R). Os valores entre parênteses, representam o percentual do efeito principal da variável em relação a média.

Para escolher quais variáveis que maior influência exercem sobre o rendimento e produtividade do processo, utilizou-se de um critério de comparação entre o resultado dos efeitos principais em relação ao efeito global médio para cada resposta. Desta forma escolheu-se as 4 variáveis (S_0, R, t_r e r) porque elas exercem maior influência tanto para rendimento como para produtividade. Pode-se argumentar que as duas variáveis P e X_R apresentam-se com valores de significativa influência para a produtividade do processo proposto, mas observando-se a Figura 6.2 verifica-se que uma variável compensa a outra, porque o valor do efeito principal da variável P é positivo e baixo para rendimento (1,1) e para o valor de produtividade tem-se um efeito negativo e um pouco maior (-2,8), enquanto com relação a variável X_R ocorre o inverso, ou seja, o efeito principal calculado para o rendimento tem valor baixo e negativo (1,0), mas para o valor de produtividade o efeito é positivo, apresentando um valor mais alto (1,96). O que se observa é que os valores são da mesma magnitude, mas inversos.

A variável de maior efeito sobre o rendimento é a taxa de reciclo do tanque flash (r). Um aumento de 0,2 para 0,62 causa um acréscimo de 9,02% no rendimento. Já para a concentração de ART no meio de alimentação (S_0), que é a segunda variável que exerce maior influência sobre o rendimento, quando ocorre a mudança na concentração da alimentação do meio de 140g/l para 220g/l o rendimento é reduzido em 8,35%. Para a produtividade, a variável que maior influência exerce é o tempo de residência (t_r). Quando ocorre à mudança no tempo de residência do reator de 1,2h para 5,0h a produtividade decresce 13,9g/l h e para r, que é a segunda variável de maior influência, um acréscimo de 0,2 para 0,62

ocasiona uma redução de 9,45g/l h na produtividade, o que representa 114% e 78% de decréscimo na produtividade respectivamente.

Os valores dos efeitos das 6 variáveis estudadas são antagônicas em função das respostas. Pode-se verificar nos efeitos dos valores das variáveis principais, que quando o efeito da variável é positivo para a resposta rendimento na resposta produtividade o valor é negativo, o que mostra que para otimizar o processo é de fundamental importância encontrar uma região na qual os valores das variáveis leve ao melhor desempenho da produtividade sem comprometer o rendimento. Por este motivo é necessário encontrar faixas de operação que satisfaçam simultaneamente as duas respostas

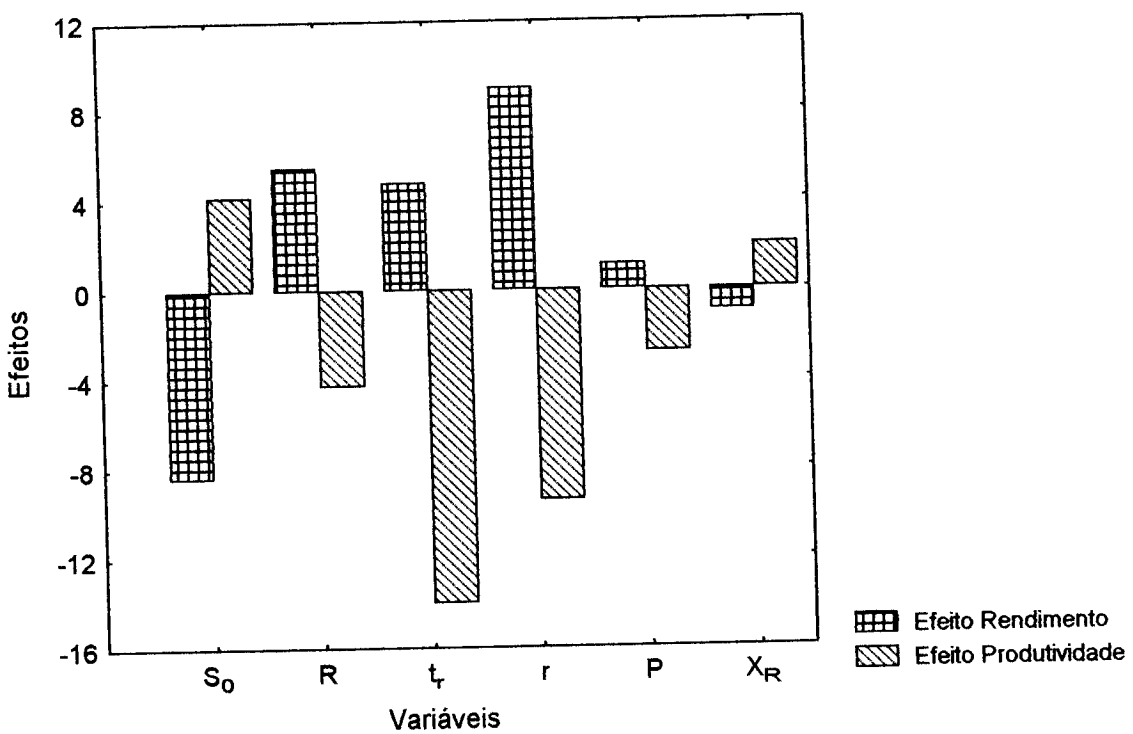


Figura 6.2 - Efeitos principais das variáveis sobre o rendimento e produtividade.

O planejamento fatorial 2^6 de dois níveis (-1 +1) foi de grande importância na verificação prévia do efeito de cada variável estudada sobre o rendimento e produtividade do processo. Como etapa seguinte, tendo o objetivo de otimizar o processo, procurando ampliar mais as faixas de variação no estudo das 4 variáveis de maior influência, observada no planejamento de dois níveis, e buscando produzir

modelos matemáticos empíricos de 1ª ordem ou de 2ª ordem (modelo quadrático), foi realizado um planejamento experimental 2^4 + configuração estrela para rendimento e produtividade em função das 4 variáveis mais significativas S_0, R, t_r e r, mantendo constante os valores de P=34,5mmHg (ponto central) e X_R=90g/l (valor comumente usado no processo industrial). Na Tabela 6.4 são apresentados os valores reais e os níveis estudados para as 4 variáveis.

Tabela 6.4 - Níveis dos fatores estudados para o planejamento fatorial 2^4 + configuração estrela do processo

Variáveis	Nível -2	Nível -1	Ponto central (0)	Nível +1	Nível +2
S_0	100	140	180	220	260
R	0,2	0,25	0,3	0,35	0,4
t_r	1,2	1,4	1,6	1,8	2,0
r	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6

O cálculo do valor de δ (pontos axiais) da Tabela 6.4 foi feito através da Equação 2.26, já descrita no capítulo de revisão bibliográfica, ou seja:

$$\delta = (2^4)^{1/4} = 2$$

Tabela 6.5 - Matriz do Planejamento fatorial 2^4 + estrela para o Rendimento e Produtividade do processo

Experimentos	S_0	R	t_r	r	Rendimento	Produtividade
1	-1	-1	-1	-1	83,04	21,83
2	+1	-1	-1	-1	56,30	23,30
3	-1	+1	-1	-1	86,24	18,65
4	+1	+1	-1	-1	68,90	24,11
5	-1	-1	+1	-1	85,00	17,40
6	+1	-1	+1	-1	60,00	19,48
7	-1	+1	+1	-1	86,60	14,60
8	+1	+1	+1	-1	72,20	19,80
9	-1	-1	-1	+1	86,44	15,10
10	+1	-1	-1	+1	74,00	21,80
11	-1	+1	-1	+1	86,83	11,30
12	+1	+1	-1	+1	86,00	19,61
13	-1	-1	+1	+1	86,70	11,80
14	+1	-1	+1	+1	77,74	18,06
15	-1	+1	+1	+1	86,93	8,80
16	+1	+1	+1	+1	86,40	15,43
17	-2	0	0	0	86,80	10,23
18	+2	0	0	0	62,11	21,00
19	0	-2	0	0	71,20	19,71

20	0	+2	0	0	86,65	15,40
21	0	0	-2	0	81,50	24,90
22	0	0	+2	0	85,60	15,85
23	0	0	0	-2	69,80	22,13
24	0	0	0	+2	86,90	11,00
25	0	0	0	0	84,40	19,50

Através de uma regressão multilinear dos experimentos de 1 a 16 da Tabela 6.5, determinou-se os modelos matemáticos de 1ª ordem para rendimento e produtividade. Os experimentos de 17 a 24, experimentos distribuídos rotacionalmente (pontos axiais) que têm uma distância $\pm \delta$ do ponto central (experimento 25) observados na matriz de planejamento, completaram o planejamento fatorial inicial produzindo o ajuste dos modelos quadráticos, tanto para rendimento como para produtividade. Para o ajuste do modelo de 2ª ordem foi realizado uma regressão não linear dos experimentos de 1 a 24. Utilizou-se o programa STATISTICA, versão 5,0 para realizar as regressões, que gerou os modelos matemáticos codificados, com os parâmetros estatisticamente significativos, de 1ª ordem e 2ª ordem:

modelo de 1ª ordem para rendimento:

$$Rend.= 79,4932 - 6,6113S_0 + 3,5346R + 1,5252t_r + 4,5838r \quad (6.1)$$

modelo de 2ª ordem para rendimento:

$$Rend. = 84,4002 - 6,4391S_0 + 3,3624R + 0,8658t_r + 4,4116r - 2,4121S_0^2 - 1,2946R^2 - 1,4384r^2 + 2,5701S_0 R + 0,6063S_0 t_r + 3,8626S_0 r - 0,5876R r \quad (6.2)$$

modelo de 1ª ordem para produtividade:

$$Prod. = 17,4838 + 2,806S_0 - 1,1994R - 1,8476t_r - 2,6344r \quad (6.3)$$

modelo de 2ª ordem para produtividade:

$$Prod. = 19,5 + 2,8220S_0 - 1,2153R - 2,0775t_r - 2,6503r - 1,0072S_0^2 - 0,5222R^2 - 0,7697r^2 + 0,8230S_0 R + 1,1105S_0 r - 0,6780R r \quad (6.4)$$

A Tabela 6.6 e a Tabela 6.7 apresentam os resultados das análises de variância para o rendimento e produtividade, respectivamente. Verifica-se pelos dados da Tabela 6.6 que para o modelo de 1ª ordem o coeficiente de correlação, que explica a qualidade do ajuste entre as respostas observadas e os valores determinados pelo modelo ajustado, não é muito bom, explicando apenas 90% da qualidade de correlação. Para o modelo de 2ª ordem obtém-se uma ótima qualidade de correlação explicando 99,9% do ajuste entre os valores de rendimento obtidos pelas simulações do processo e os valores obtidos através do modelo probabilístico. Observando-se a Figura 6.3(a) pode-se verificar que em todas as regiões o modelo de 2ª ordem para rendimento tem boa qualidade de ajuste. Com relação ao teste F, que verifica se o modelo explica uma quantidade significativa da variação nos dados obtidos pelas simulações, observa-se que o valor calculado de F é mais de 4,8 vezes superior ao valor tabelado a um nível de confiança de 99% para o modelo de 1ª ordem, mostrando que a equação ajustada é estatisticamente significativa. Para o modelo de 2ª ordem o valor de F obtido pelo modelo é mais de 52 vezes superior ao valor tabelado para 99% de confiança. A comparação dos valores de F tabelados com relação aos obtidos pelos modelos, garante que tanto o modelo de 1ª ordem como o modelo de 2ª ordem para rendimento apresentam uma quantidade de variação devido ao modelo ajustado bem superior a variação não explicada, mostrando que os valores experimentais são bem representados pelo modelo ajustado, validando os modelos.

A Tabela 6.7 apresenta os resultados da análise de variância para a produtividade. Verifica-se que para o modelo de 1ª ordem o coeficiente de correlação explica apenas 92,5% de qualidade da regressão, mas para o modelo de 2ª ordem o ajuste é bem melhor, observando um coeficiente de correlação de 99,5%. A Figura 6.3(b) apresenta os pontos obtidos pelo levantamento experimental para produtividade em ótima concordância com a reta dos valores previstos pelo modelo. O teste F também segue o mesmo perfil observado nos resultados de regressão para o rendimento, ou seja, tanto para o modelo de 1ª ordem como para o modelo de 2ª ordem os valores obtidos pelos modelos são mais de 6 vezes superior ao valor de F tabelado para 99% de confiança, validando os dois modelos.

Sendo observado que o modelo quadrático é válido para o rendimento e para

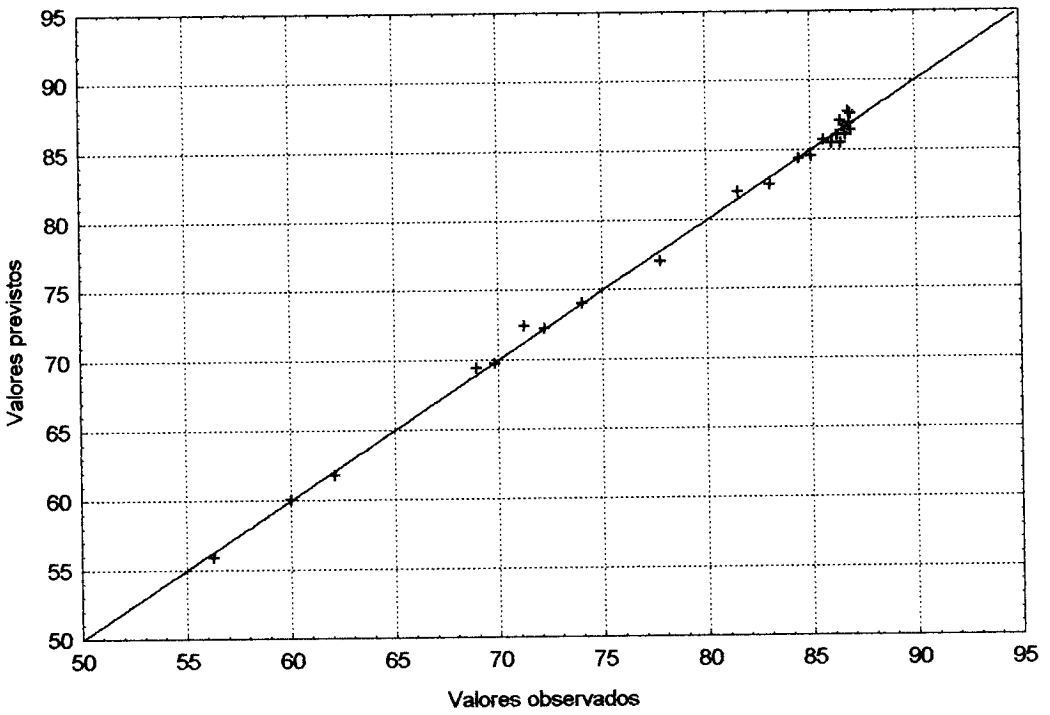
a produtividade, e em relação ao modelo de 1ª ordem apresenta um melhor desempenho dos valores de coeficiente de correlação e teste F, o mesmo foi usado para gerar as superfícies de resposta.

Tabela 6.6 - Resultados da análise de regressão para o Rendimento do processo

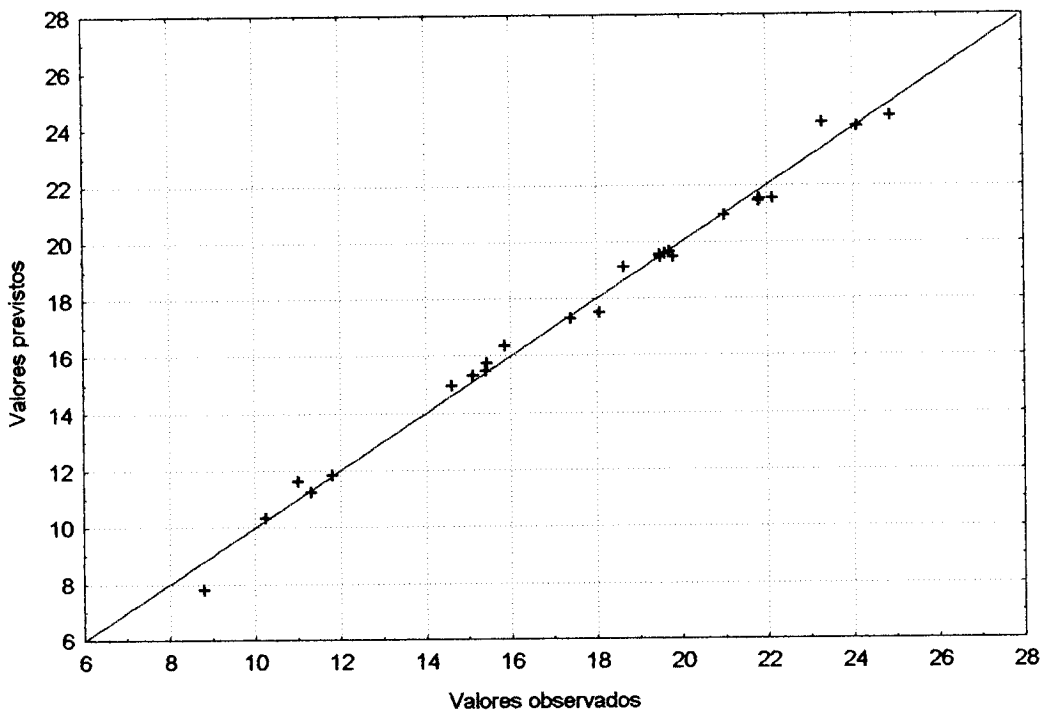
Fonte de variação	Soma dos quadrados		Média da soma dos quadrados		Grau de liberdade		Teste F	
	1ª ordem	2ª ordem	1ª ordem	2ª ordem	1ª ordem	2ª ordem	1ª ordem	2ª ordem
Devido a regressão	1818,733	2237,581	454,683	159,827	4	14	21,37	239,28
Resíduos (erro)	425,528	6,679	21,276	0,668	20	10	-	
Total	**2244,26**	**2244,26**	-		**24**	**24**	-	
Qualidade do ajuste	0,810	0,997	-			-		-
Coeficiente de correlação	0,900	0,999	-			-		-
F tabelado para 99% de confiança		-		-		-	4,43	4,6

Tabela 6.7 - Resultados da análise de regressão para a Produtividade do processo

Fonte de variação	Soma dos quadrados		Média da soma dos quadrados		Grau de liberdade		Teste F	
	1ª ordem	2ª ordem	1ª ordem	2ª ordem	1ª ordem	2ª ordem	1ª ordem	2ª ordem
Devido a regressão	422,365	489,384	105,591	34,956	4	14	29,44	74,30
Resíduo (erro)	71,724	4,705	3,5862	0,471	20	10		
Total	**494,089**	**494,089**	-		**24**	**24**	-	
Qualidade do ajuste	0,855	0,991	-			-		-
Coeficiente de correlação	0,925	0,995	-			-		-
F tabelado para 99% de confiança		-		-		-	4,43	4,6



(a)



(b)

Figura 6.3 - Valores observados versus valores previstos para: (a) Rendimento e (b) Produtividade.

Nas Figuras de 6.4 a 6.9 são mostradas as superfícies de resposta construídas a partir dos modelos de 2ª ordem. As superfícies de respostas foram construídas para todas as combinações possíveis de variação de dois fatores mantendo os outros dois fatores fixados no ponto central (0).

A Figura 6.4(a) apresenta o efeito de S_0 e R no rendimento para t_r = 1,6 horas (ponto central) e r = 0,4 (ponto central). Observa-se que o valor do rendimento é bem suscetível à variação de S_0 , mas pouco sensível a variação de R. Verifica-se que a região que apresenta um melhor valor de rendimento está na faixa de valores de S_0 baixos, ou seja, quanto menores os valores de S_0 maior é o rendimento para valores de R intermediários. A Figura 6.3(b) apresenta o efeito de S_0 e t_r no rendimento para R fixado em 0,2 e r fixado em 0,4. Verifica-se novamente que a variável S_0 apresenta maior influência nos valores de rendimento. Quanto maiores os valores de S_0 menor é o rendimento, para qualquer faixa de valor de tempo de residência (t_r). Os melhores valores de rendimento são alcançados para valores de S_0 baixos. Observa-se que o rendimento praticamente não é afetado pela variação de t_r, apresentando resultados melhores de rendimento quando se conjuga valores baixos de S_0 e valores mais altos de t_r. Através da Figura 6.5(a) observa-se que para valores constantes de R=0,3 e t_r =1,6h o rendimento é afetado negativamente, principalmente para valores superiores a 180g/l de S_0 e valores inferiores a 0,4 para r. O que se observa é que para valores altos de S_0 o valor de rendimento cai drasticamente. A Figura 6.5(a) apresenta os efeitos de R e t_r no rendimento para valores fixos de S_0 = 180g/l e r = 0,4. A região ótima de rendimento é alcançada para valores de R acima de 0,35 e t_r acima de 1,4 horas, mas pode se conseguir bons valores de rendimentos para valores altos de t_r (acima de1,8h) e valores intermediários de R (em torno de 0,3). Para faixas de R abaixo de 0,3 o efeito no valor do rendimento é bem pronunciado. Analisando-se a Figura 6.6(a) verifica-se que mantendo constantes os valores de S_0 e t_r em 180g/l e 1,6 horas, respectivamente, a diminuição no valor de r influencia bastante no resultado do rendimento, observando-se valores extremamente baixos de rendimento para valores de r baixos. A influência do fator R no rendimento não é muito pronunciada obtendo-se bons valores de rendimento para altos valores de r numa ampla faixa de fração de R acima de 0,25. Fixando S_0 igual a 180g/l e R igual a 0,3, a Figura 6.6(b)

mostra que praticamente não é observada nenhuma influência da variável t_r no rendimento, enquanto observa-se baixos valores de rendimento para valores baixos de r (abaixo de 0,4) para qualquer faixa de valores de t_r.

Com as discussões das Figuras 6.4, 6,5 e 6.6 que apresentam os efeitos das variáveis sobre o rendimento, pode-se deduzir que operando o processo numa faixa intermediária de valor de S_0 entre 140g/l a 180g/l, um valor de R acima de 0,3 , o tempo de residência (t_r) numa faixa de valores intermediário e valores altos de r, consegue-se alcançar ótimos valores de rendimento. A variável t_r para valores fixos de S_0 igual ou inferior a 180g/l e de r acima de 0,5 não apresenta qualquer variação ao longo de toda faixa estudada do valor de rendimento, alcançando valores máximos. Pode-se explicar que com o aumento do valor de r ocorre uma maior diluição do meio de alimentação, ocasionando uma maior facilidade na fermentação, pois com o mosto diluído as fermentações são mais rápidas e completas, ou seja, todo o açúcar é facilmente assimilado pelas células de leveduras levando ao final da fermentação a um baixo valor de açúcar residual, o que faz aumentar o rendimento. Para altos valores de S_0, baixos valores de R e r, a variável t_r precisa ser alta (acima de 2h) para se obter bons rendimentos. Observa-se valores de rendimentos acima do valor máximo (87,08%) nas superfícies de resposta, que é devido ao erro residual introduzido pelo modelo ajustado através da regressão.

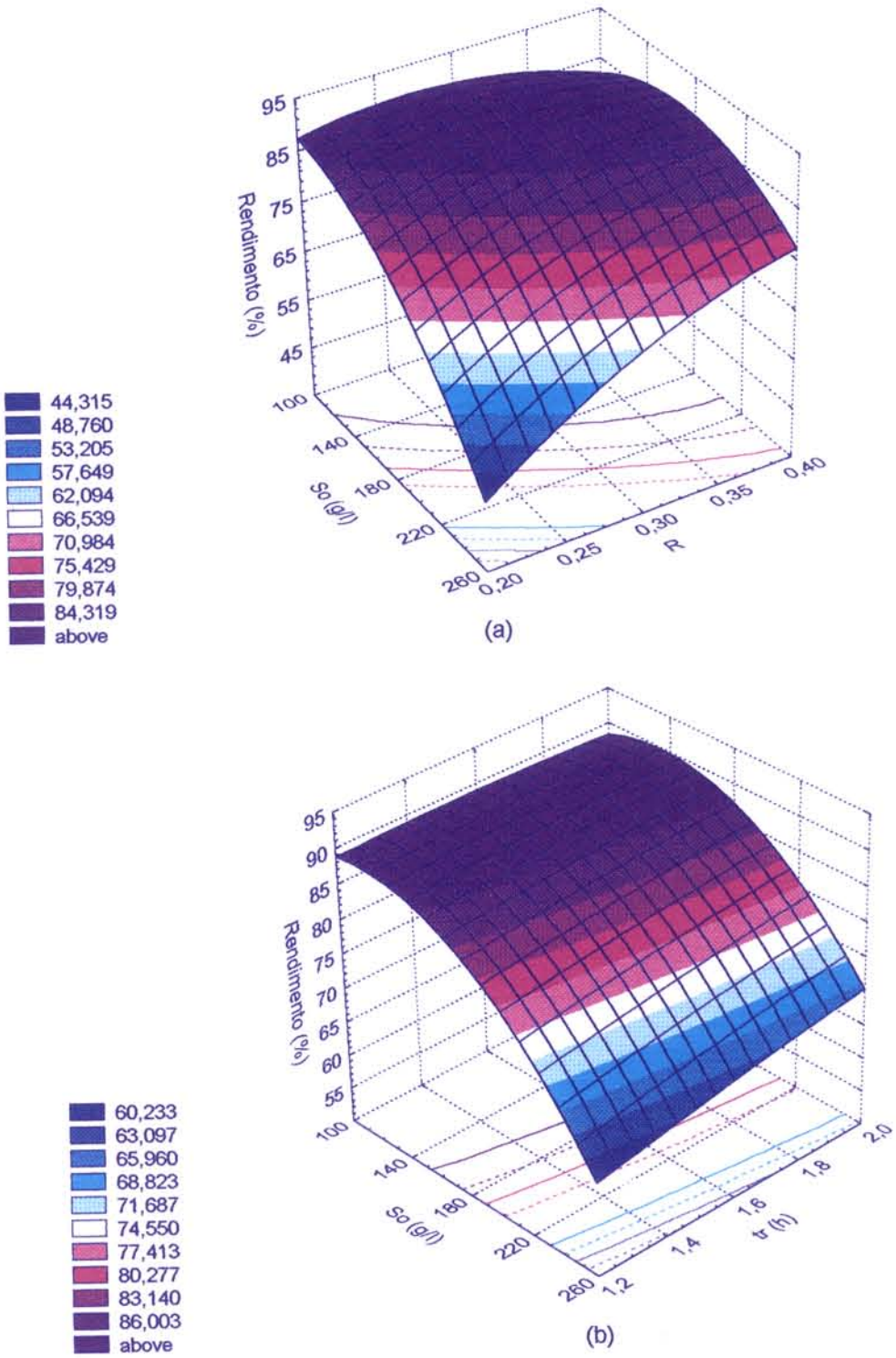


Figura 6.4 - Superfícies de resposta do rendimento em função de: (a) S_0 e R para t_r = 1,6h e r = 0,4 e (b) S_0 e t_r para R = 0,3 e r = 0,4

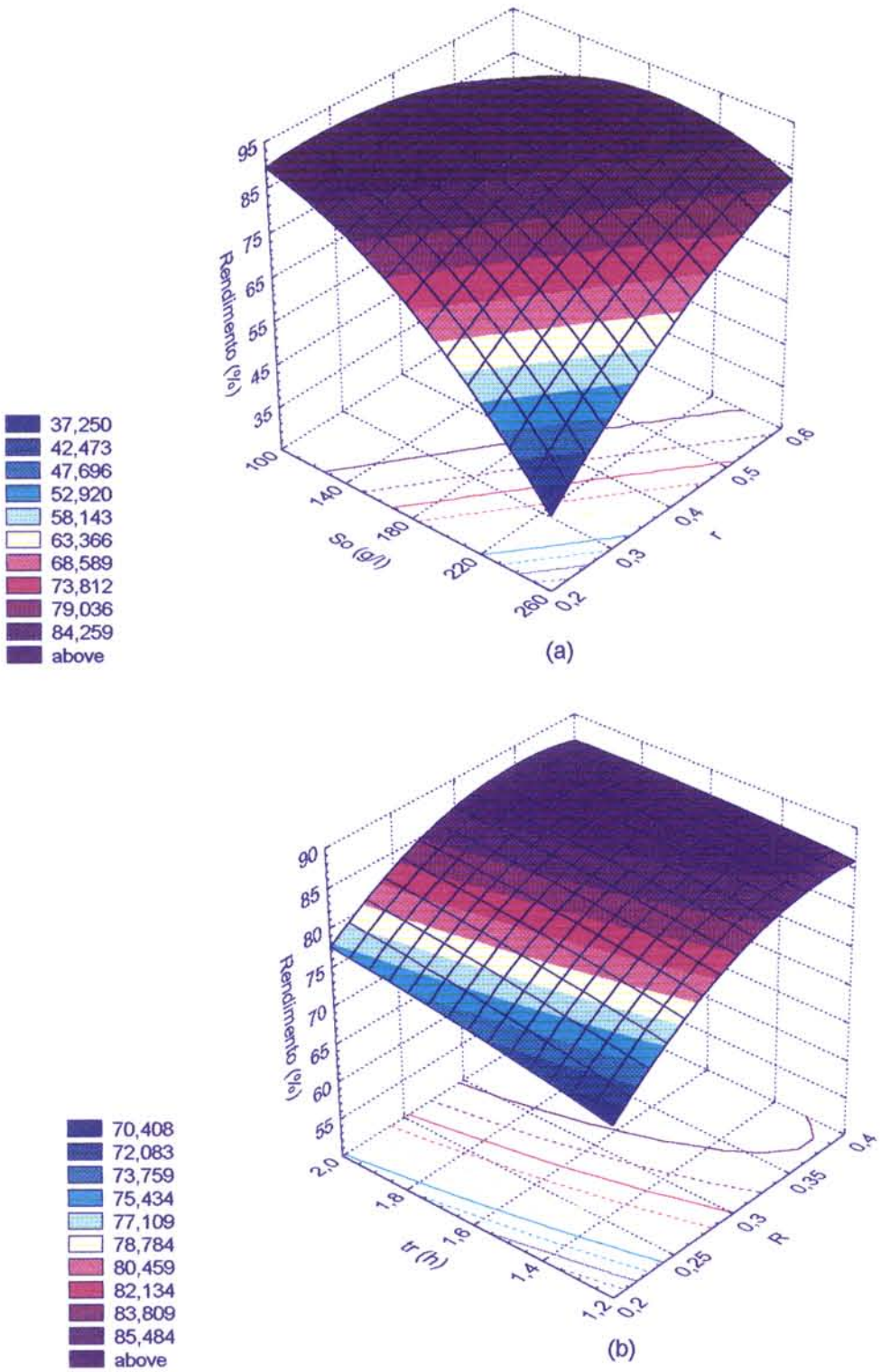


Figura 6.5 - Superfícies de resposta do rendimento em função de: (a) S_0 e r para R = 0,3 e t_r = 1,6h e (b) R e t_r para S_0 = 180g/l e r = 0,4

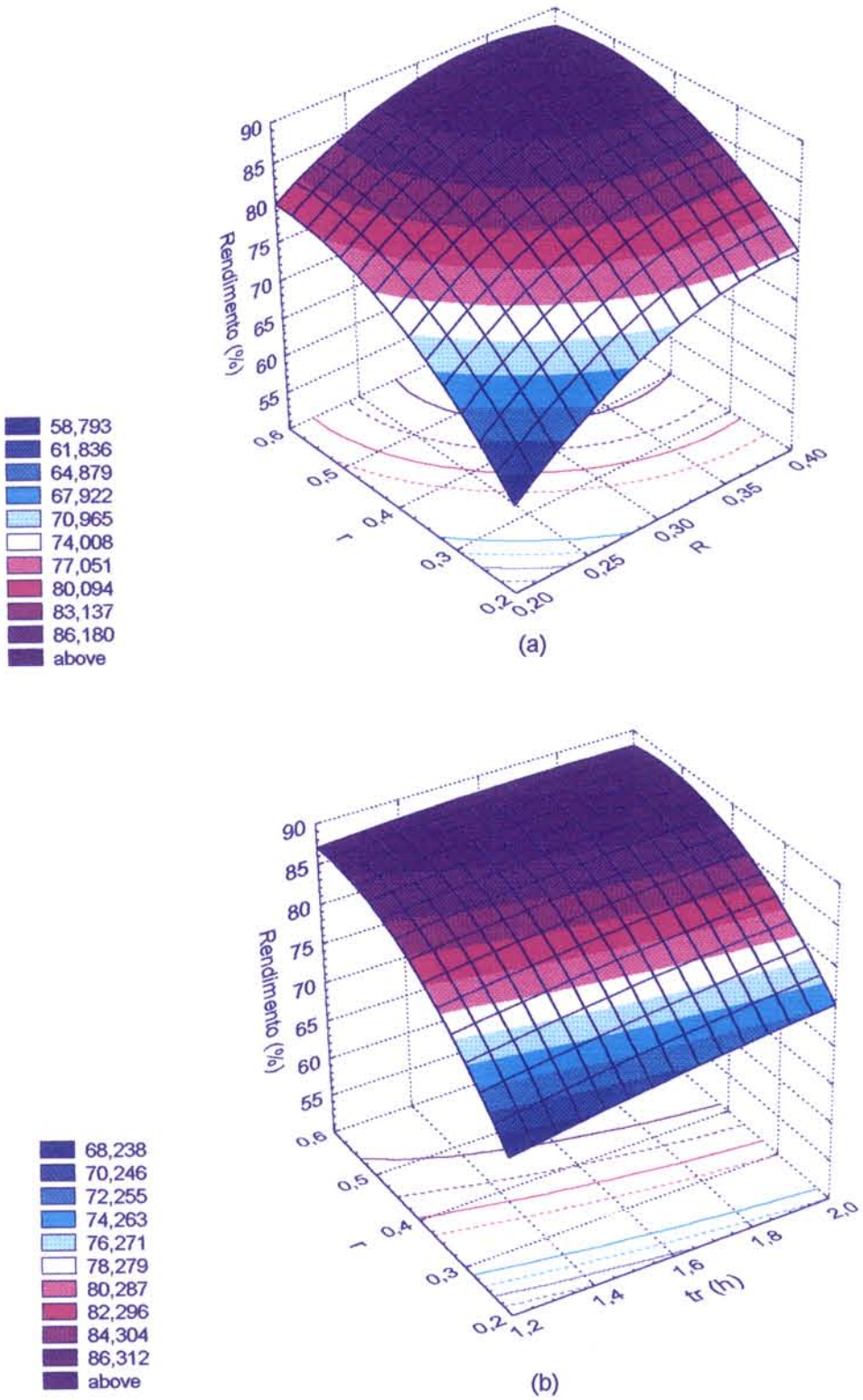


Figura 6.6 - Superfícies de resposta do rendimento em função de: (a) R e r para S_0 = 180g/l e t_r = 1,6h e (b) t_r e r para S_0 = 180g/l e R = 0,3

A Figura 6.7(a) apresenta os efeitos de S_0 e R na produtividade para t_r = 1,6 horas e r = 0,4. Observa-se que para valores altos de S_0, a partir de 180g/l, consegue-se os melhores valores de produtividade para uma grande variação no valor de R, entre 0,20 e 0,35. O que se nota é que a variável R não apresenta grande influência na produtividade quando a concentração de açúcar do meio de alimentação (S_0) é alto. Com relação a Figura 6.7(b), verifica-se que para os efeitos de S_0 e t_r na produtividade , mantendo-se R e r no ponto central, os maiores valores de produtividade são alcançados quando se conjuga valores de S_0 acima de 180g/l e tempo de residência (t_r) abaixo de 1,3 horas, conseguindo valores de produtividade acima de 26g/l h. A Figura 6.8(a) traz os efeitos de S_0 e r na produtividade para R = 0,3 e t_r = 1,6h. O que se observa nesta figura é que se consegue alcançar ótimos valores de produtividade com uma ampla faixa de valores de S_0 (entre 140g/l a 260g/l) e também ampla faixa de valores de r (entre 0,2 e 0,48). Quando se quer valores de produtividade acima de 20g/l h pode-se conjugar baixos valores de S_0 com baixos valores de r , ou o inverso, altos valores de S_0 e altos valores de r. A Figura 6.8(b) mostra, para valores fixados S_0 igual a 180g/l e r igual a 0,4, os efeitos de R e t_r na produtividade. Para se alcançar a melhor faixa de valores de produtividade, neste caso, é necessário valores baixos de t_r, abaixo de 1,3h, e valores de R variando entre 0,2 e 0,32, podendo se conseguir valores de produtividade acima de 24g/l h. Observando a Figura 6.9(a), que mostra os efeitos de R e r na produtividade mantendo-se constantes os valores de S_0 = 180g/l e t_r = 1,6h, verifica-se que para uma ampla faixa de operação de R e r consegue-se atingir valores elevados de produtividade (acima de 21g/l h). Neste caso, a melhor faixa de trabalho para obter altas produtividades é operar com r abaixo de 0,34 e R abaixo de 0,37. A Figura 6.9(b) apresenta os efeitos das variáveis t_r e r na produtividade para S_0 = 180g/l e R = 0,3. Para tempo de residência (t_r) abaixo de 1,4h e taxa de reciclo do flash (r) abaixo de 0,4, consegue-se valores de produtividade acima de 26g/l h.

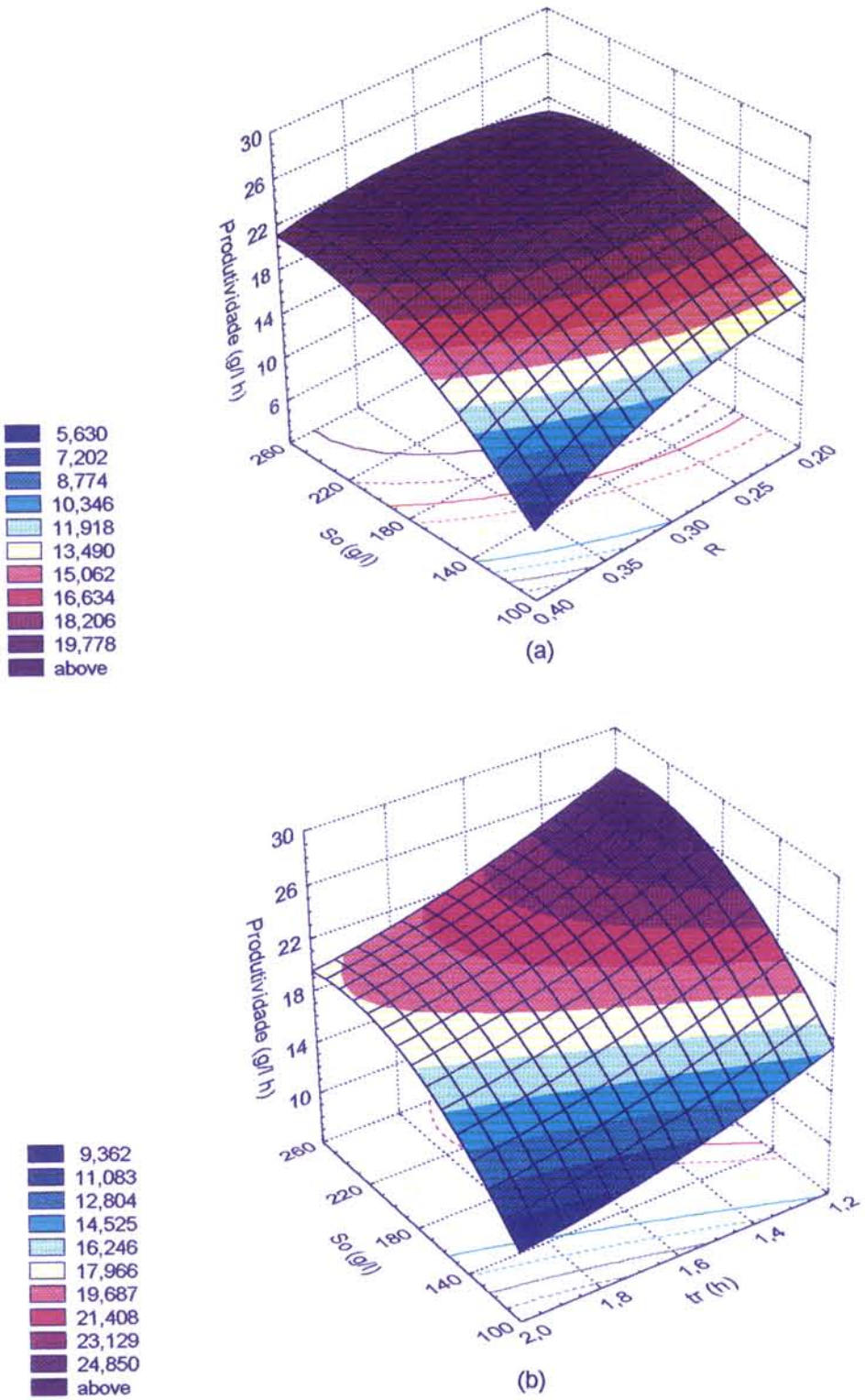


Figura 6.7 - Superfícies de resposta da produtividade em função de: (a) S_0 e R para t_r = 1,6h e r = 0,4 e (b) S_0 e t_r para R = 0,3 e r = 0,4

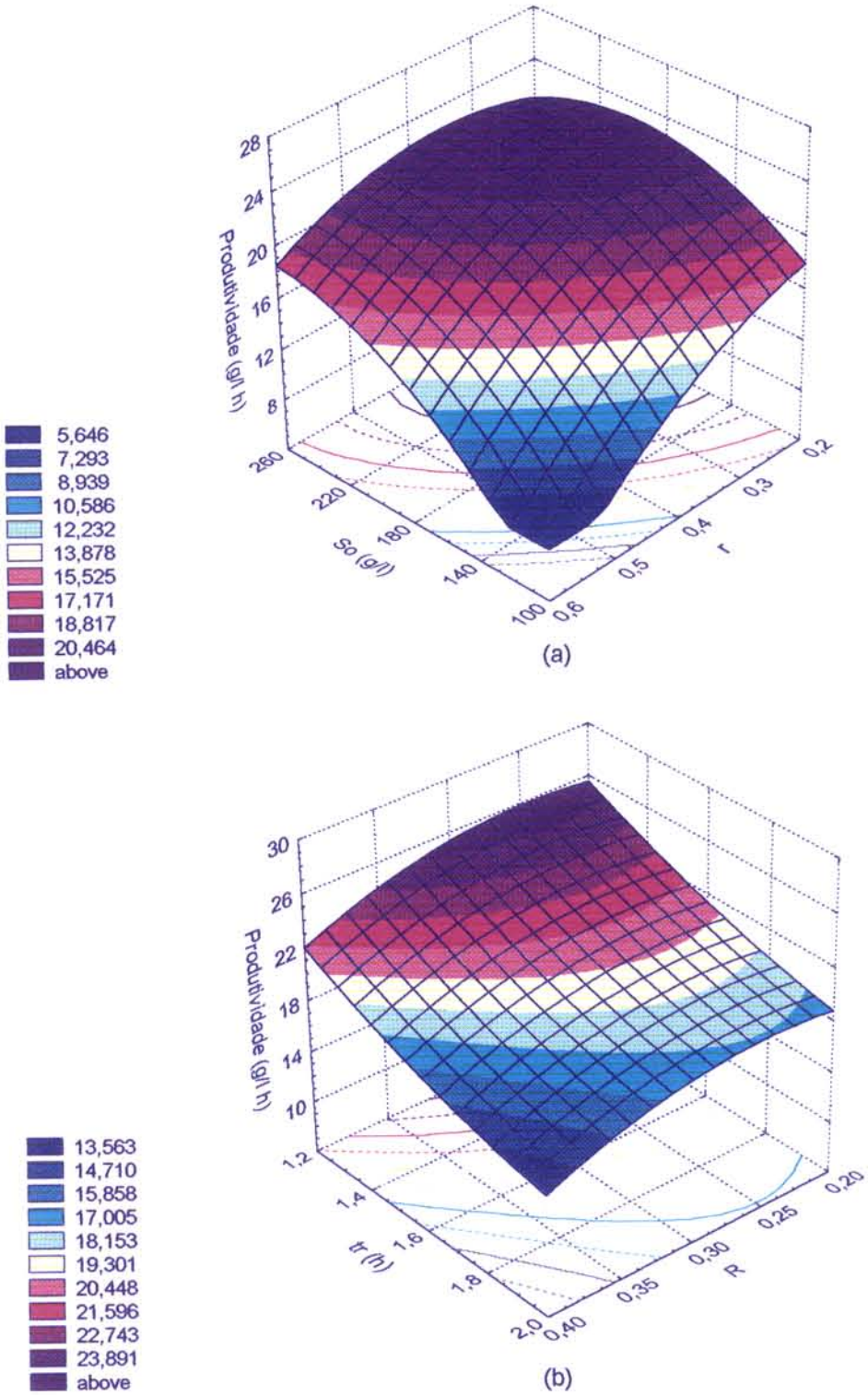


Figura 6.8 - Superfícies de resposta da produtividade em função de: (a) S_0 e r para R = 0,3 e t_r = 1,6h e (b) R e t_r para S_0 = 180g/l e r = 0,4

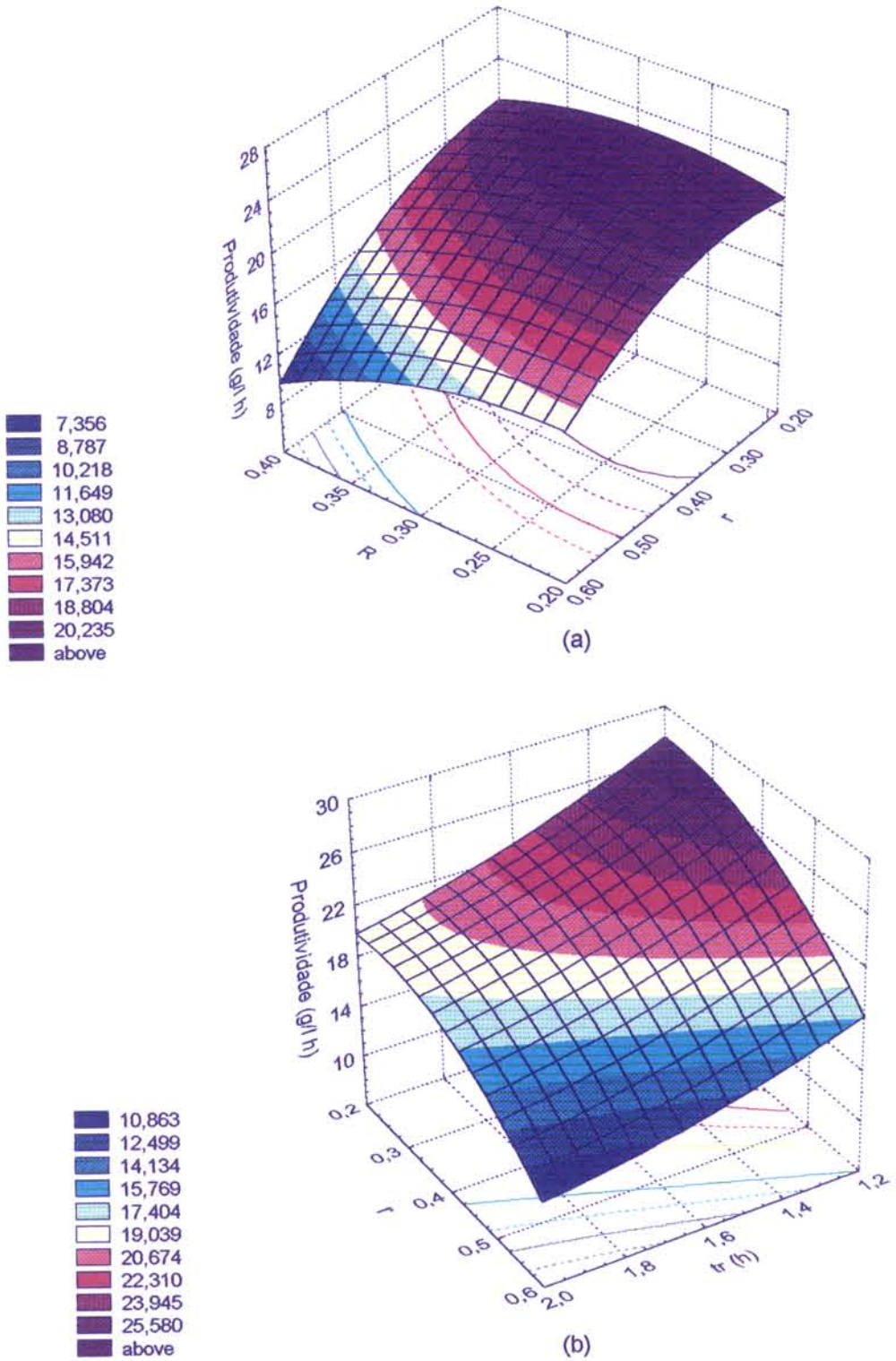


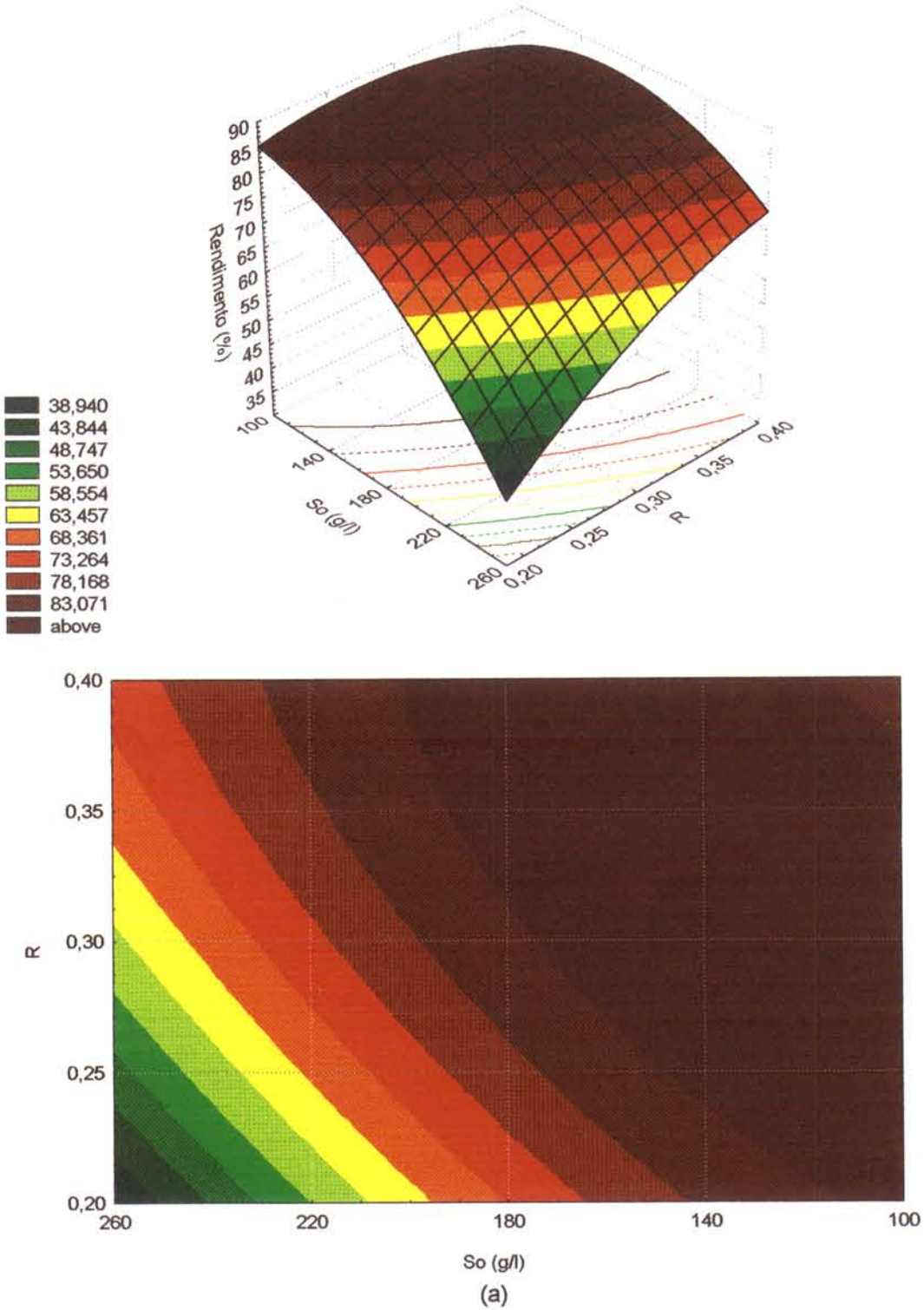
Figura 6.9 - Superfícies de resposta da produtividade em função de: (a) R e r para S_0 = 180g/l e t_r = 1,6h e (b) t_r e r para S_0 =180g/l e R = 0,3

As Figuras 6.7, 6.8 e 6.9 apresentam todas as combinações dos efeitos das 4 variáveis sobre a produtividade. Pode-se notar que os melhores valores de produtividade são alcançados quando se conjuga altos valores de S_0 (acima de 180g/l), valores intermediários de R (em torno de 0,3), baixos valores de r (abaixo de 0,4) e valores de t_r baixos (abaixo de 1,4h). O aumento dos valores de produtividade com a diminuição de r é devido a diminuição da vazão de alimentação do reator (F_A). Baixos tempos de residência produz um aumento na produtividade, sendo facilmente observado verificando-se a equação que define a produtividade. Provoca-se uma diminuição na produtividade quando se conjuga altos valores de R e r, pois o acréscimo dos valores de R e r tem como conseqüência o aumento no volume do reator pela maior quantidade do fluxo que retorna ao reator. A concentração de açúcares redutores totais no meio de alimentação está particularmente ligado à produção de álcool. Então para altos valores de S_0 obtém-se altos teores de álcool, facilitado pela retirada contínua do etanol formado, permitindo condições adequadas à fisiologia do microrganismo, tendo como conseqüência altos valores de produtividade.

Para operar o processo em faixas de trabalho que garantam altas produtividades e altos rendimentos, ou seja, procurando operar o processo na máxima performance, é de vital importância enfocar conjuntamente os efeitos das variáveis de entrada sobre o rendimento e a produtividade do processo. Verifica-se que às variáveis são antagônicas em função das respostas, dificultando a determinação de uma região ótima para o rendimento e a produtividade. O objetivo principal deste estudo é encontrar uma região onde se possa obter altas produtividades sem comprometer o rendimento e vice-versa, altos rendimentos sem prejudicar a produtividade.

Através das Figuras 6.10(a) e 6.10(b), pode-se observar que para valores de S_0 acima de 200g/l e R em torno de 0,3, com t_r = 1,2h e r = 0,4, consegue-se produtividade de mais de 26g/l h. Com relação ao rendimento se consegue valores ótimos com valores de S_0 abaixo de 180g/l, R acima de 0,35, sendo fixados os valores de t_r =1,2h e r = 0,4. Pode-se generalizar que os melhores valores para produtividade são obtidos para altos valores de S_0 e médios valores de R, enquanto para rendimento os melhores valores obtidos estão na faixa de baixos valores de S_0

e altos valores de R, com valores fixos de t_r = 1,2h e r = 0,4. A observação destes valores são facilitados pela apresentação das curvas de área juntamente com a superfície de resposta.



(a)

Figura 6.10 - (a) Efeitos de S_0 e R no rendimento para t_r = 1,2h e r =0,4 juntamente com a curva de área.

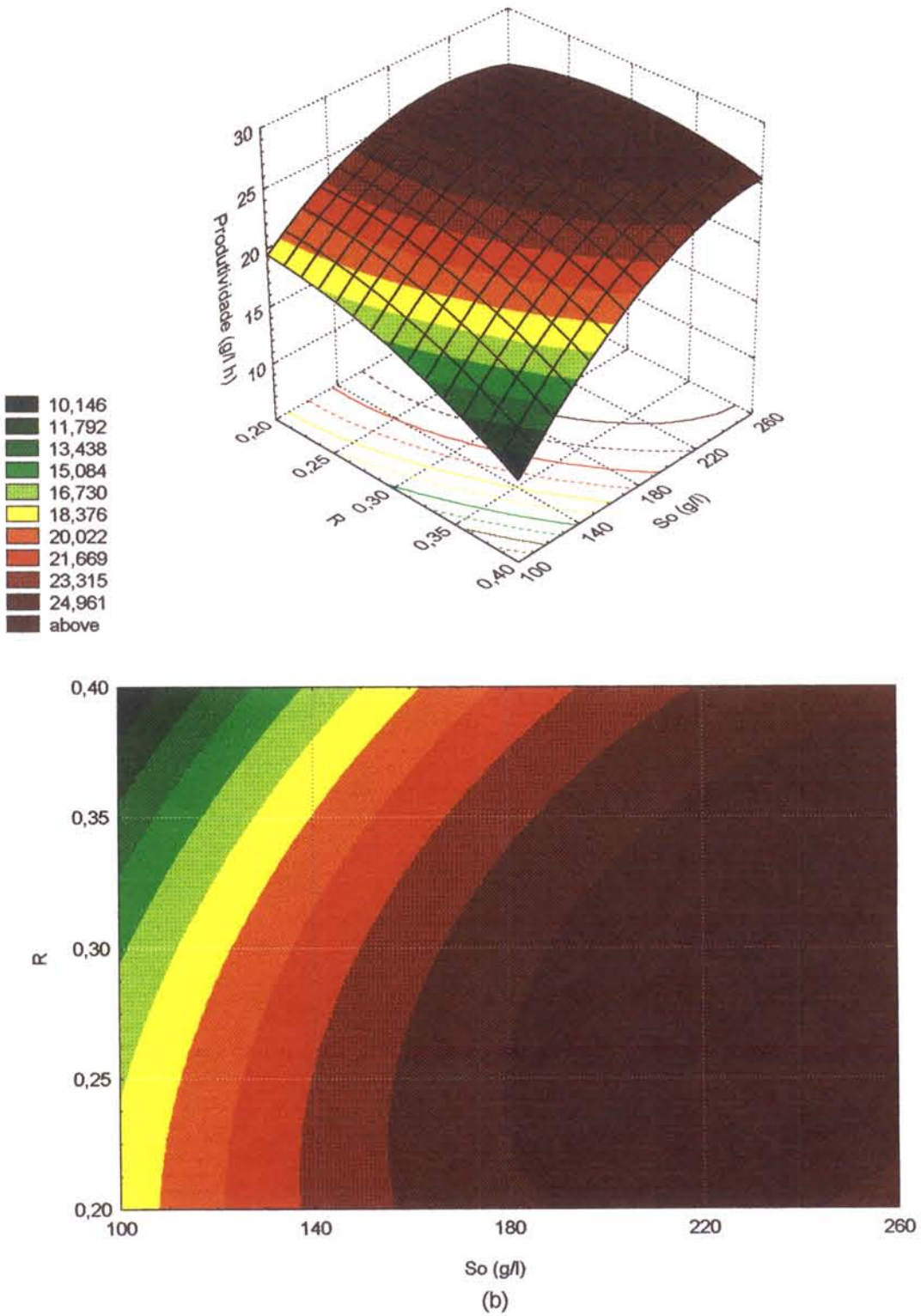


Figura 6.10 - (b) Efeitos de S_0 e R na produtividade para t_r = 1,2h e r = 0,4 juntamente com a curva de área.

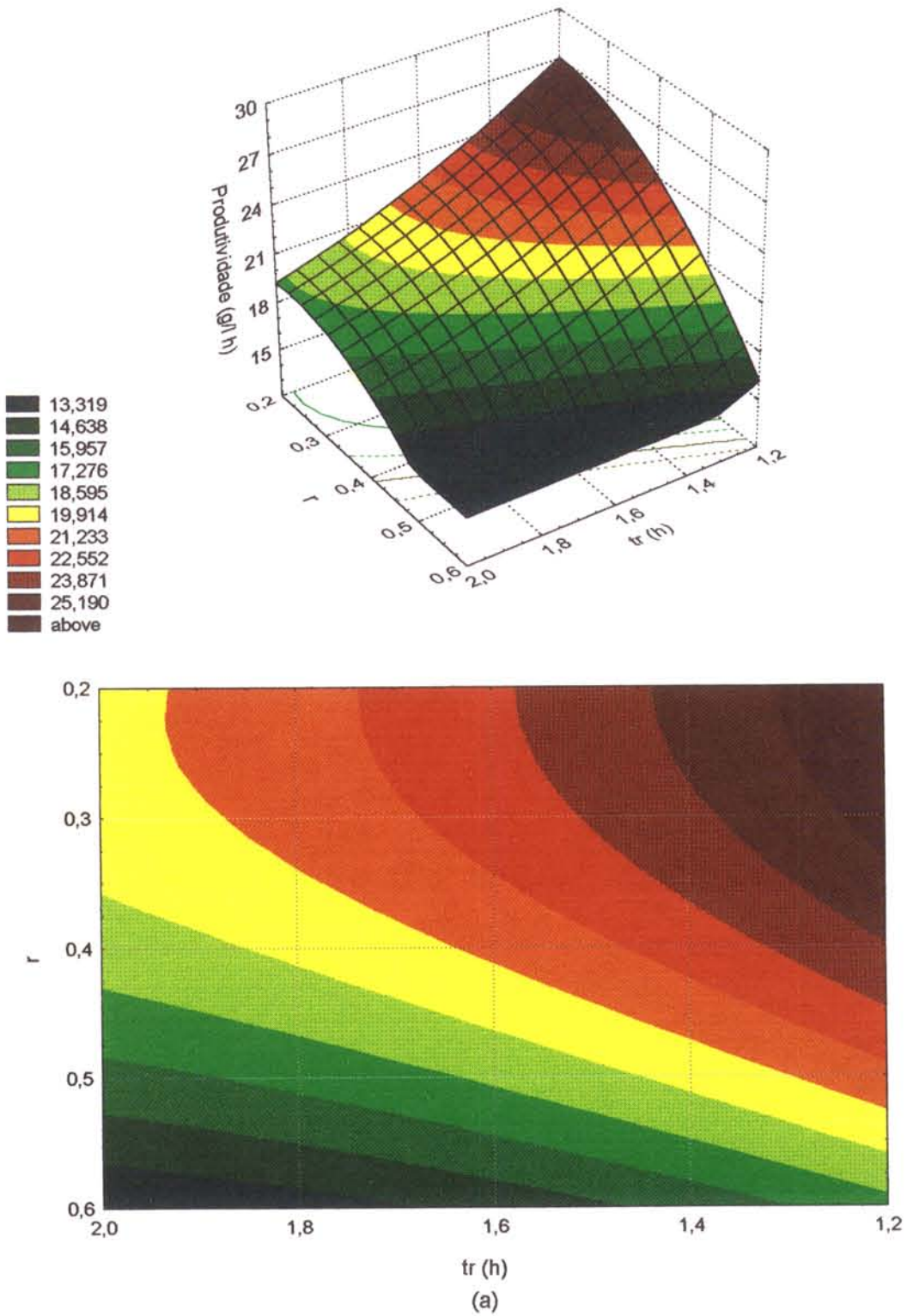


Figura 6.11 (a) Efeitos de t_r e r na produtividade para S_0 = 180g/l e R = 0,35 juntamente com a curva de área.

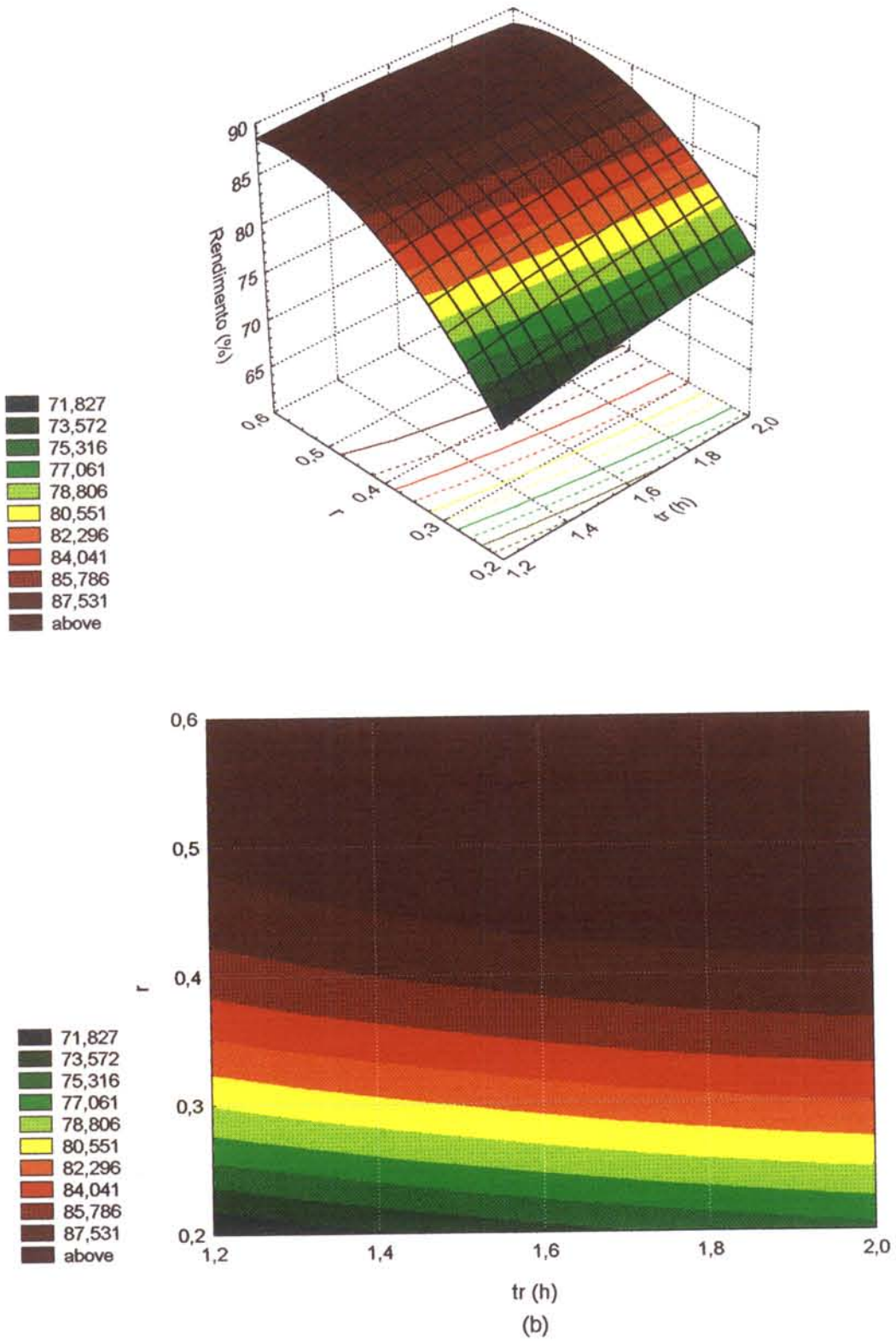


Figura 6.11 - (b) Efeitos de t_r e r no rendimento para S_0 = 180g/l e R = 0,35 juntamente com a curva de área.

As Figuras 6.11(a) e 6.11(b) apresentam os efeitos de t_r e r na produtividade e no rendimento mantendo S_0 = 180g/l e R = 0,35, facilitando a observação das melhores regiões de maximização do processo. São apresentados na Tabela 6.8 as faixas dos valores das variáveis independentes que maximizam a produtividade e o rendimento do processo. Operando o processo dentro das faixas de maximização, otimiza-se o processo, podendo-se atingir valor máximo de produtividade de até 25g/l h para valor mínimo de conversão e valor máximo de conversão de até 99,9% para valor mínimo de produtividade. Estes resultados são esperados, pois como já foi observado as respostas caminham em sentido contrário. Desta forma, nunca é demais enfatizar que é necessário encontrar a melhor combinação de valores das variáveis de entrada que satisfaçam as duas respostas. No próximo capítulo se determinará qual combinação será analisada para o estudo das perturbações. A manuntenção da operação desejada, escolhida como de melhor desempenho, será feita através do controle automático do processo (capítulo 8).

Tabela 6.8 - Faixas de valores das variáveis que otimiza o processo

Variáveis	**Faixas de valores**
S_0	180 - 190g/l
R	0,30 - 0,35
t_r	1,2 - 1,3h
r	0,38 - 0,45

6.2 - Conclusões

A metodologia utilizada baseada no planejamento experimental e análise de superfície de resposta apresentou-se uma ferramenta muito útil, diminuindo o número de experimentos realizados, evitando inúmeras simulações (ensaios) do tipo tentativa e erro. Pôde-se então avaliar sistematicamente o processo, validando estatisticamente o estudo, obtendo-se muito mais informações, chegando-se as

faixas ótimas de operação do processo e fornecendo subsídios para o estudo futuro da implementação da estratégia de controle do processo.

Através do planejamento fatorial completo (2^6), observou-se que, principalmente em função dos valores dos efeitos principais, as variáveis que mais influência exerceram sobre as respostas foram: S_0, R, t_r e r. Verificou-se que todas as 6 variáveis de entrada estudadas apresentaram respostas antagônicas, ou seja, quando o rendimento sobe a produtividade desce e vice-versa. Desta maneira foi de vital importância encontrar faixas que permitissem satisfazer tanto o rendimento como a produtividade. Tendo a finalidade de otimizar o processo, foi realizado o planejamento experimental 2^4 + configuração estrela, procurando alargar mais as faixas de variação no estudo das 4 variáveis de maior influência. Encontrou-se modelos matemáticos probabilísticos e foi construído as superfícies de resposta. Pela tabela ANOVA, verificou-se que os modelos ajustados apresentaram ótima correlação bem como ótimo valor de F, validando-se os modelos.

Por intermédio dos valores determinados das faixas ótimas das variáveis de entrada do processo, pôde-se verificar que operando-se nestes valores alcança-se produtividade máxima de 25g/l h com prejuízo do valor do rendimento, e conversão máximo de 99,9% com abaixamento significativo do valor da produtividade. No próximo capítulo, será realizado a escolha da melhor combinação de valores das variáveis independentes que leve à alta performance do processo, satisfazendo simultaneamente um bom rendimento e um valor alto de produtividade.

7 - ESTUDO DINÂMICO DO PROCESSO

Este capítulo teve como objetivo analisar o comportamento dinâmico do processo frente às perturbações nas variáveis de entrada, visando a determinação da variável ou conjunto de variáveis mais convenientes na estratégia de controle do processo. Com este estudo, determina-se as variáveis mais adequadas para serem controladas e ou manipuladas,com a finalidade de manter o "set-point".

O ideal como prática operacional de um processo é conseguir manter continuamente a situação determinada de melhor desempenho. Além de manter o processo otimizado, manter o processo em estado estacionário, tem como consequência um produto de qualidade uniforme, facilitando a operação subsequente de destilação. Para manutenção do estado estacionário ótimo, utilizando-se de estratégia de controle com modelo dinâmico do processo, é necessário conhecer o comportamento do processo frente às perturbações nas variáveis independentes. De fato este é um estágio importante na definição da estrutura de controle.

Na análise do comportamento dinâmico do processo, mudanças nas variáveis de entrada podem alterar de forma significativa as condições das variáveis na saída do processo, deslocando os valores destas variáveis para outro patamar de estado estacionário. A determinação do impacto das mudanças das condições operacionais tanto do ponto de vista qualitativo quanto quantitativo é importante para a definição da política operacional, assim como para projetar um sistema de controle com viabilidade prática de implementação.

7.1 - Estado estacionário de referência

Na descrição do processo (capítulo 3), verifica-se que só quando se atinge o estado estacionário do processo convencional, inicia-se o processo extrativo. Através de simulação em computador foram obtidos os valores do estado estacionário de referência do processo convencional mostrados na Tabela 7.1 e Figura 7.1.

A partir dos valores do estado estacionário do processo convencional, realizou-se as simulações do processo extrativo. Através do estudo feito no capítulo anterior, foram obtidas faixas ótimas de operação do processo extrativo. Com estas faixas se escolheu os valores das variáveis de entrada. Os valores das variáveis para obtenção do estado estacionário de referência do processo extrativo são: S_0 = 180g/l, R = 0,35, t_r = 1,2h, r = 0,45, P = 34,5mmHg e X_R = 90g/l. Tendo como referencial as análises do capítulo anterior, as justificativas para escolha destes valores são:

- Bom rendimento alcançado (99,3% de conversão dos açúcares em etanol);

- Produtividade de 21,0g/l h, um aumento de 165% em relação ao processo convencional;

- Com um valor maior da taxa de reciclo do tanque flash (r), há um maior abaixamento na temperatura do reator, facilitando a conversão do substrato em produto por intermédio das leveduras.

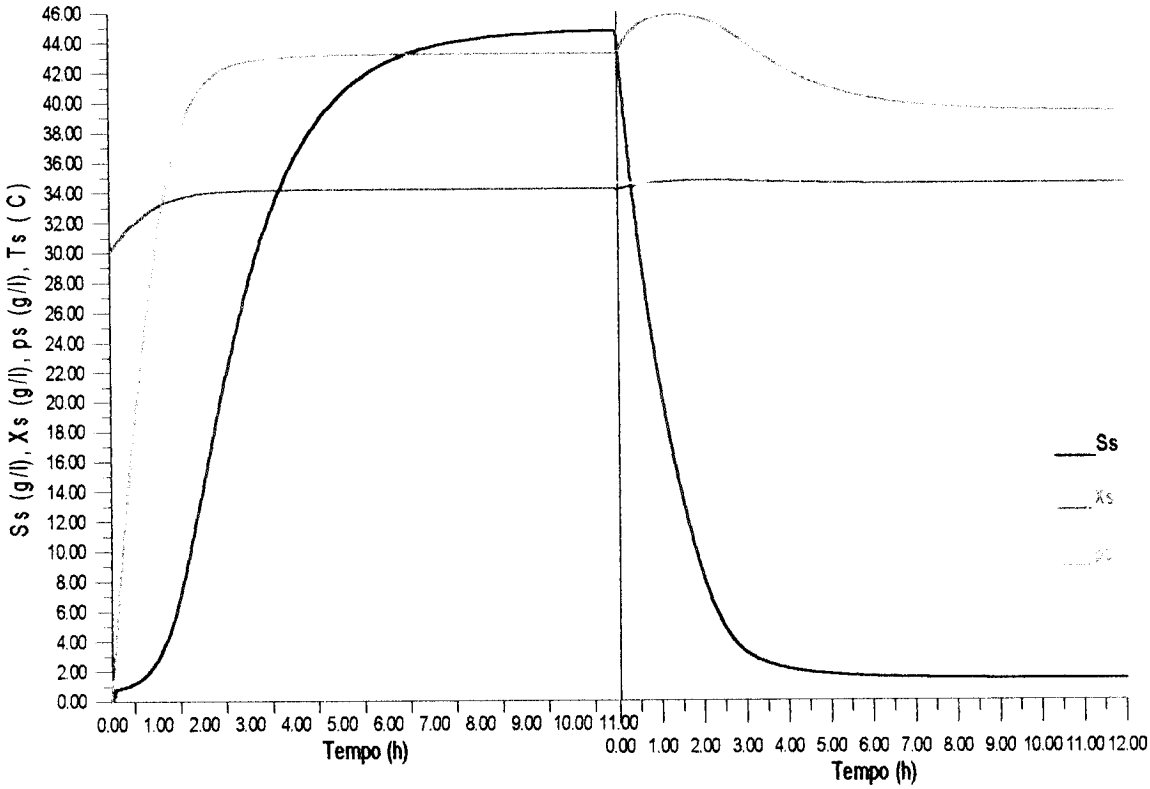
Pode-se conseguir produtividades maiores, como foi visto no estudo de otimização do processo, mas o rendimento diminui, o que não é interesse neste estudo.

Tabela 7.1 - Estado estacionário de referência do processo convencional

Variáveis	**Valores**
S_S	44,7g/l
X_S	34,1g/l
p_S	43,2g/l
T_S	34,7°C

A Figura 7.1 mostra o comportamento dinâmico das variáveis de saída para o processo de fermentação alcoólica convencional (perfil da Figura 7.1a) e processo extrativo (perfil da Figura 7.1b). A Tabela 7.2 lista os valores do estado de

referência. Com estes valores, inicia-se o estudo dinâmico do processo extrativo frente às perturbações nas variáveis de entrada.



Processo convencional (a)

Processo extrativo (b)

Figura 7.1 - Perfis de S_S, X_S, p_s e T_s no reator.

Tabela 7.2 - Estado estacionário de referência do processo extrativo

Variáveis	**valores**
S_S	1,47g/l
X_S	34,45g/l
p_S	39,24g/l
T_S	33,1^{0}C
Rendimento	86,4%
Produtividade	21,0g/l h

A dinâmica do processo foi estudada sob diferentes condições de operação e a Figura 7.1 representa o perfil típico do processo em condições otimizadas. Nesta figura, a primeira fase da fermentação (11 primeiras horas) representa uma fermentação contínua convencional até que o estado estacionário seja atingido, quando então entra em operação o flash. A partir do instante de operação do flash, indicado pelo tempo final do processo convencional (11 horas) e nova contagem de tempo para o processo extrativo, nota-se mudanças significativas no perfil do processo: queda gradual da temperatura, queda acentuada da concentração de substrato para níveis compatíveis com a atividade industrial. O valor de saída da concentração de ART no reator (S_S) permanece um pouco acima do operado nos processos convencionais que é de no máximo 1,0g/l. Poderia se tentar diminuir o valor de S_S, mas com a obtenção de valor abaixo de 1,5g/l, verifica-se um pequeno incremento no rendimento com uma redução significativa da produtividade. Há uma diferença marcante entre o processo em estudo e o processo convencional. Enquanto no processo convencional toda concentração de ART no efluente do reator é perdida, pois esta concentração é enviada para a coluna de destilação (mosto delevurado), no esquema do processo extrativo se consegue recuperar continuamente praticamente 50% deste valor, que retorna ao reator através do fluxo de reciclo do tanque flash (F_{LR}). A concentração de células (X_S) mantém-se praticamente constante, enquanto que a concentração de etanol (p_S) apresenta um rápido aumento e estabiliza-se em níveis aceitáveis, ficando na concentração desejada que é de 40 g/l. Constata-se que a temperatura no reator é mantida dentro de níveis desejados para o emprego da *Saccharomyces cerevisiae* como agente transformador do açúcares em álcool. Há um abaixamento significativo de 1,6^{0}C na temperatura do reator (T_S) em relação ao valor de início do processo extrativo. Este abaixamento de temperatura é devido à contribuição das vazões de reciclos da cuba de tratamento e principalmente do tanque flash, que apresenta temperaturas em torno de 30^{0}C. Sabe-se que no decorrer da fermentação alcoólica, a temperatura do meio em fermentação apresenta tendência a elevar-se, porque ocorrem reações exotérmicas. No processo proposto neste trabalho, o único modo de controlar a temperatura do meio reagente é através da mistura dos fluxos provenientes do reciclo da cuba de tratamento e do reciclo do tanque flash, pois não se utiliza

trocador de calor acoplado ao reator, como é utilizado no processo convencional. O resultado obtido indica o bom funcionamento do sistema de extração flash a vácuo. Como já comentado, o processo sempre se inicia com a operação convencional. Neste instante inicial, o reator possui um volume que contém uma concentração de células de levedura (X_S), uma quantidade desprezível de etanol (p_S) e uma concentração remanescente de açúcares fermentescíveis também desprezível (S_S). Estes são os valores iniciais para simulações do processo, mostrado na Tabela 7.1.

Conseguindo-se manter o processo operando de acordo com o comportamento apresentado pela Figura 7.1, com valores estabilizados nos patamares mostrados na Tabela 7.2, alcança-se o ótimo desempenho do processo. A manutenção deste "set-point" só será conseguido através de estratégia adequada de controle do processo.

7.2 - Escolha da variável manipulada

Através de variações degraus nas variáveis de entrada selecionadas, pode-se verificar os efeitos destas perturbações nas variáveis de saída e observar os comportamentos que estas variáveis apresentam, tais como comportamentos regulares (respostas simétricas, lineares) ou comportamentos irregulares (respostas inversas, assimétricas, não lineares). O comportamento irregular da variável de saída frente à perturbação na variável de entrada, pode ser um ponto de exclusão na sua escolha como variável manipulada. Escolhendo uma variável de entrada que gere comportamento irregular na variável de saída, fará com que a estratégia de controle que será projetada necessite de maior esforço para impedir instabilidades para operar em torno do valor do "set- point" desejado.

Neste estudo dinâmico em malha aberta com perturbações degraus, a escolha das variáveis de entrada que são sujeitas à manipulação fica facilitada, pois já se tem o conhecimento prévio obtido no capítulo anterior, onde verificou-se os efeitos das variáveis de entrada/variáveis de saída. Desta forma, as variáveis passíveis de manipulação com perturbação do tipo degrau de $\pm 10\%$ e as variáveis de saída escolhidas são:

-Passíveis de manipulação:

1) Concentração de ART no mosto de alimentação (S_0);

2) Fração de reciclo de células (R);

3) vazão de mosto de alimentação (F);

4) Fração de reciclo do tanque flash (r);

5) Temperatura de entrada do meio de alimentação (T_0).

-Variáveis de saída:

1) Concentração de ART no reator (S_S);

2) Concentração de células no reator (X_S);

3) Concentração de etanol no reator (p_S);

4) Temperatura no reator (T_S).

Observa-se que nas variáveis passíveis de manipulação acrescentou-se a variável de entrada T_0 que não foi estudada na otimização do processo (capítulo 6), ampliando-se mais as possibilidades de escolha adequada da variável manipulada.

As Figuras 7.2, 7.3, 7.4, 7.5 e 7.6 apresentam o perfil de concentração das variáveis de saída S_S, X_S, p_S e T_S frente às perturbações nas variáveis de entrada S_0, R, F e r.

Na Figura 7.2, onde é mostrado o perfil das variáveis de saída para perturbação degrau em S_0, nota-se que para perturbação degrau de +10% todas variáveis de saída se afastam positivamente do valor de referência, enquanto para perturbação degrau de -10% constata-se um comportamento em sentido contrário.

A Figura 7.3 exibe o perfil das respostas para perturbação degrau em R. Observa-se que o perfil das variáveis de saída para perturbações degrau de $\pm$ 10% têm as mesmas respostas, apenas voltadas em sentido contrário. Somente a

variável X_S apresenta aumento em relação ao valor de referência frente à perturbação de +10%.

Observando-se a Figura 7.4, nota-se que as perturbações degrau de $\pm 10\%$ imposta a variável de entrada F, resulta em que a variável S_S apresenta resposta regular. No caso das variáveis X_S e T_S, as respostas são decrescentes em relação ao estado estacionário de referência, tanto para perturbação de +10% como de -10%, apresentando pequenas variações em relação ao valor de referência. A variável p_S apresenta respostas inversas frente as perturbações $\pm 10\%$ imposta a variável F.

A Figura 7.5 apresenta o comportamento das variáveis de saída frente a perturbação degrau de $\pm 10\%$ na variável r. Observa-se que para todas as 4 variáveis de saída estudadas os perfis de concentração estão acima do patamar de referência para perturbação de -10% e respostas abaixo do valor de referência para perturbação de +10%.

Na Figura 7.6 são apresentados os perfis de concentração no reator das variáveis de saída para perturbações degrau em T_0. Nota-se que as variáveis S_S e T_S apresentam comportamentos regulares com respostas das concentrações acima do valor de referência para perturbações +10% e comportamentos contrários para perturbações -10%. Para p_S verifica-se a diminuição da concentração em relação ao valor de concentração de referência frente a perturbação de +10% e acréscimo no perfil para perturbação de -10%. Com relação a variável X_S ocorre uma quase imperceptível diminuição da concentração para as perturbações de $\pm 10\%$ impostas a variável T_0.

As respostas das variáveis dependentes frente às perturbações nas variáveis independentes, mostram que o comportamento dinâmico do processo pode apresentar respostas irregulares em função da variável de entrada perturbada.

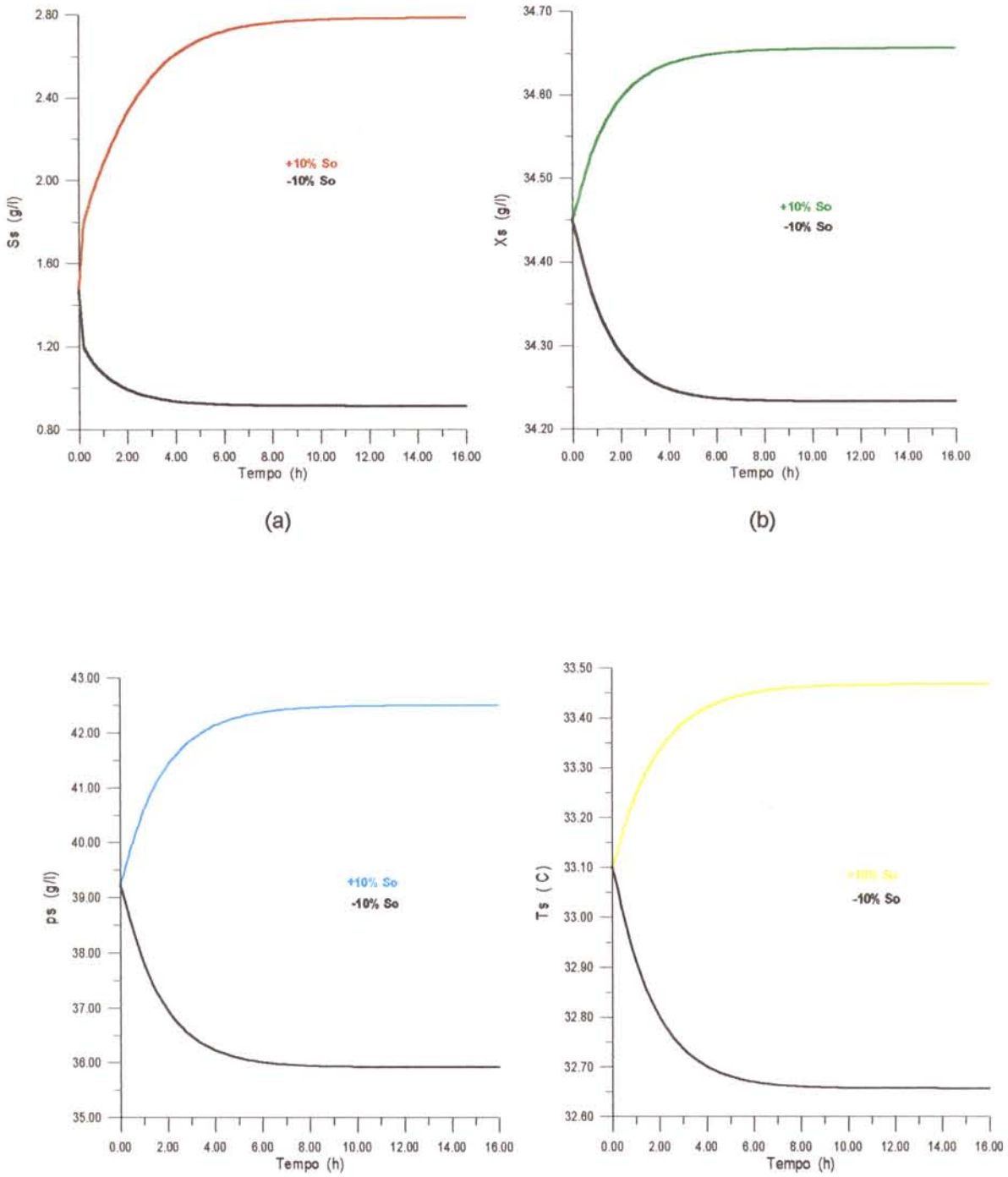
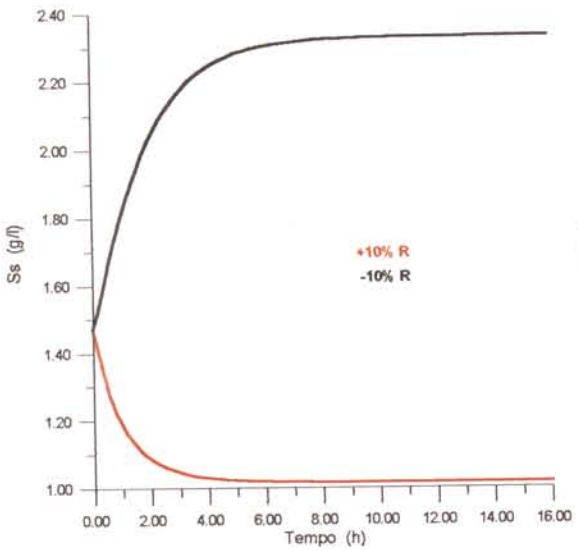
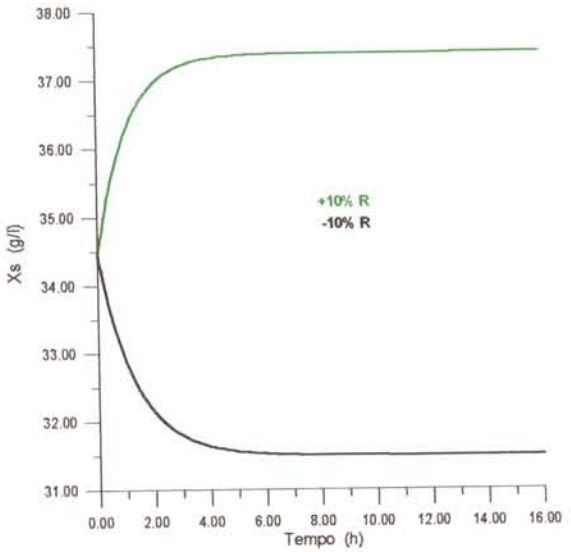


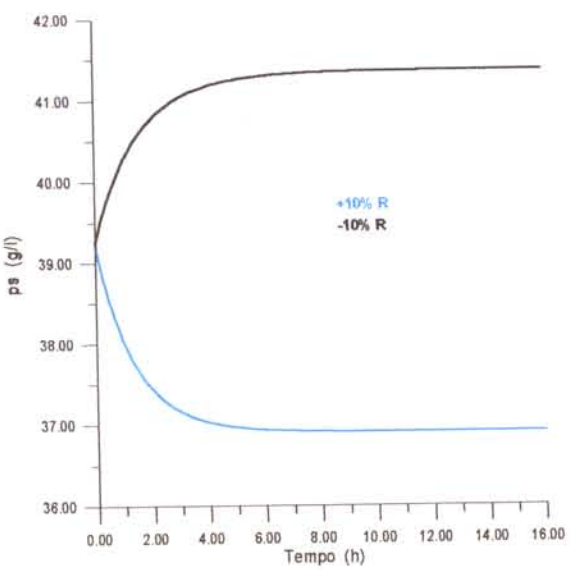
Figura 7.2 - Perfil de concentração no reator de: (a) S_S, (b) X_S, (c) p_S e (d) T_S para perturbação degrau em S_0



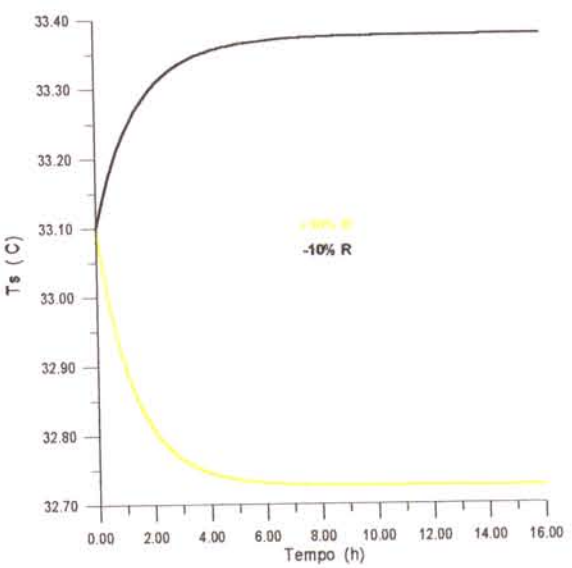
(a)



(b)

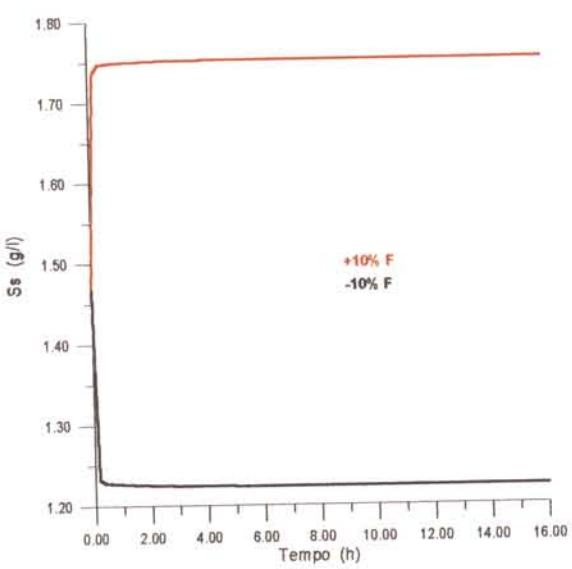


(c)

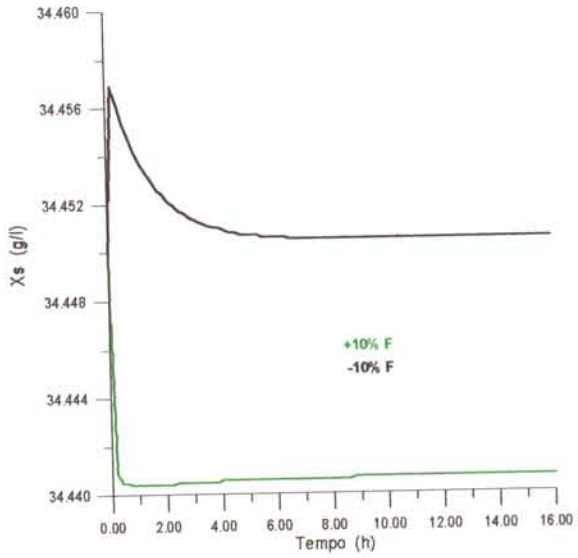


(d)

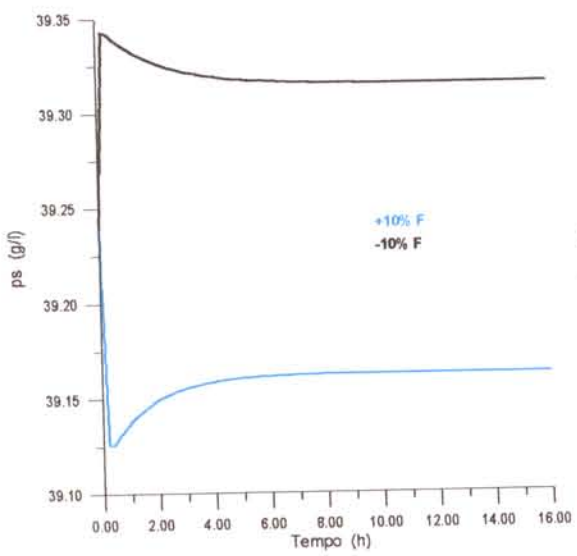
Figura 7.3 - Perfil de concentração no reator de: (a) S_S, (b) X_S, (c) p_s e (d) T_S para perturbação degrau em R



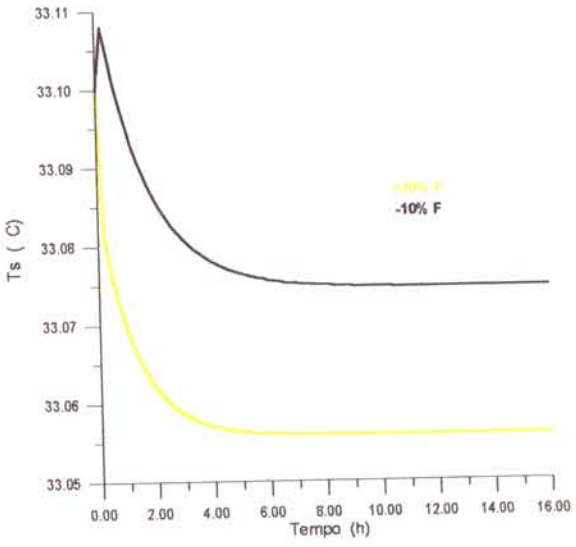
(a)



(b)

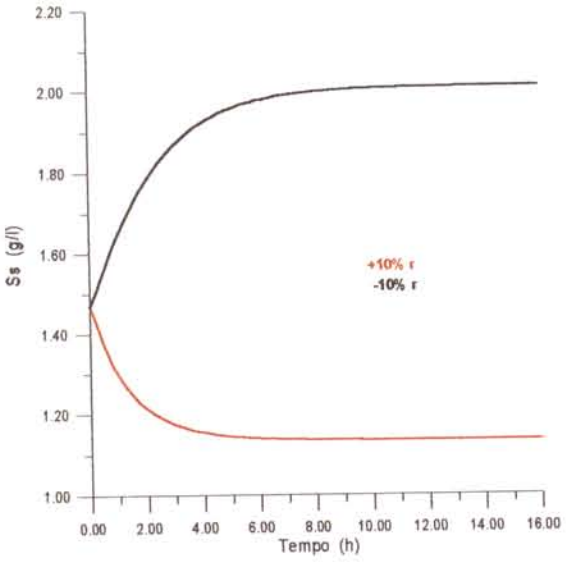


(c)

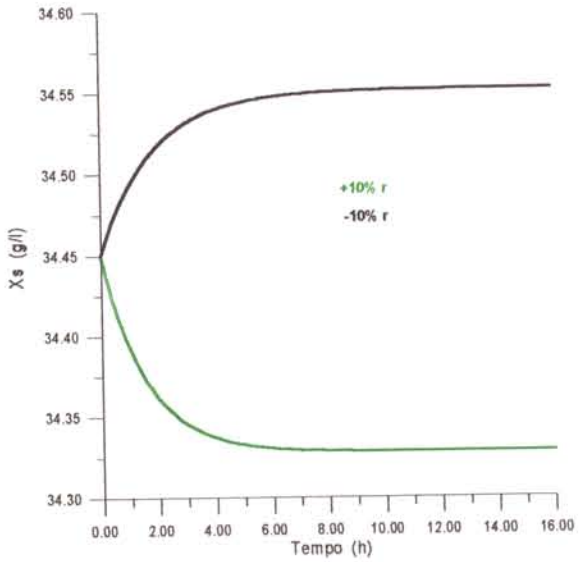


(d)

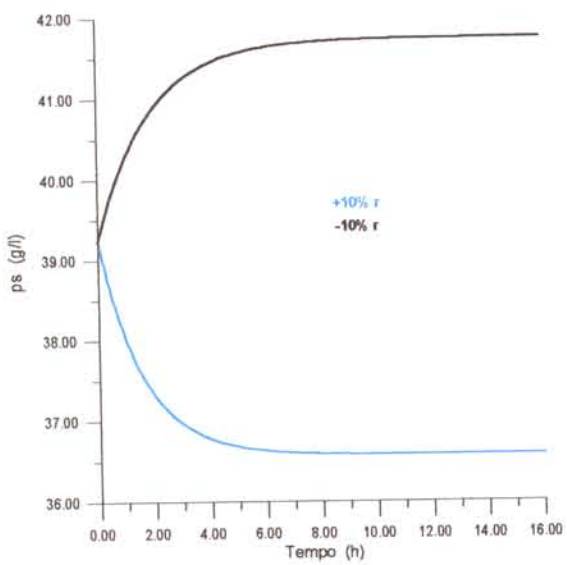
Figura 7.4 - Perfil de concentração no reator de: (a) S_S, (b) X_S, (c) p_S e (d) T_S para perturbação degrau em F



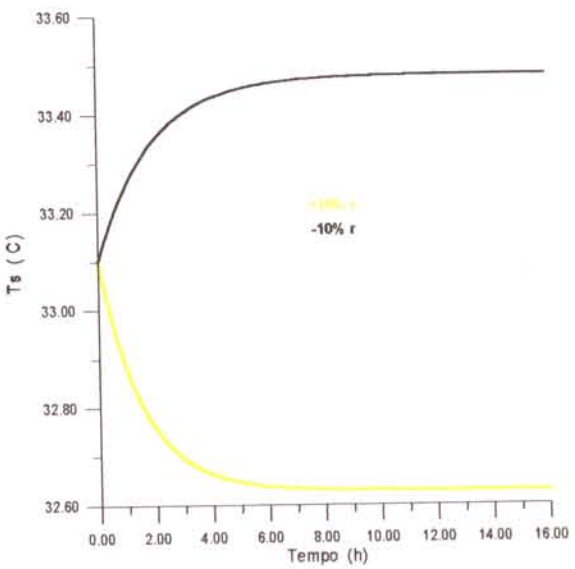
(a)



(b)

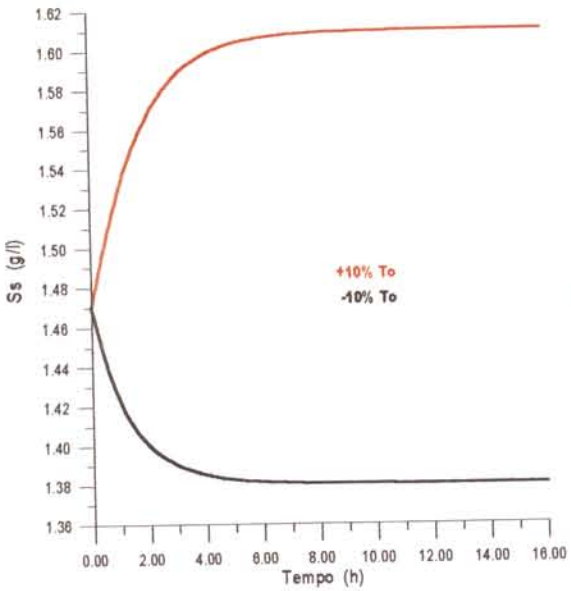


(c)

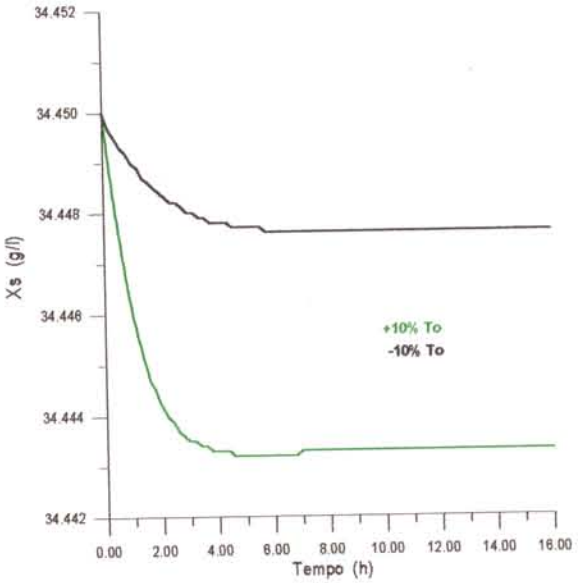


(d)

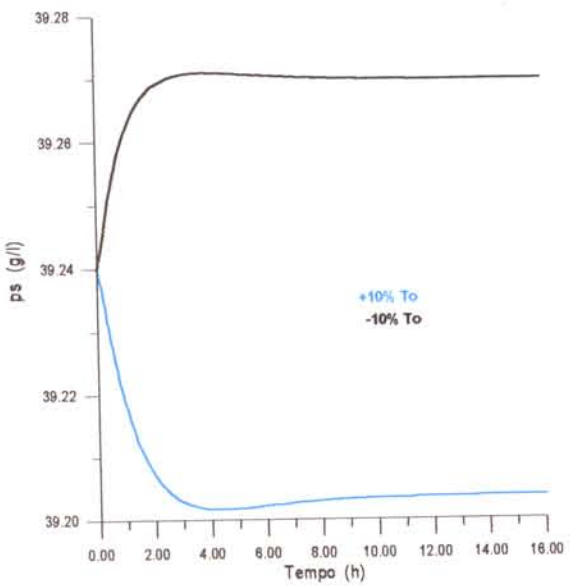
Figura 7.5 - Perfil de concentração no reator de: (a) S_S, (b) X_S, (c) p_S e (d) T_S para perturbação degrau em r



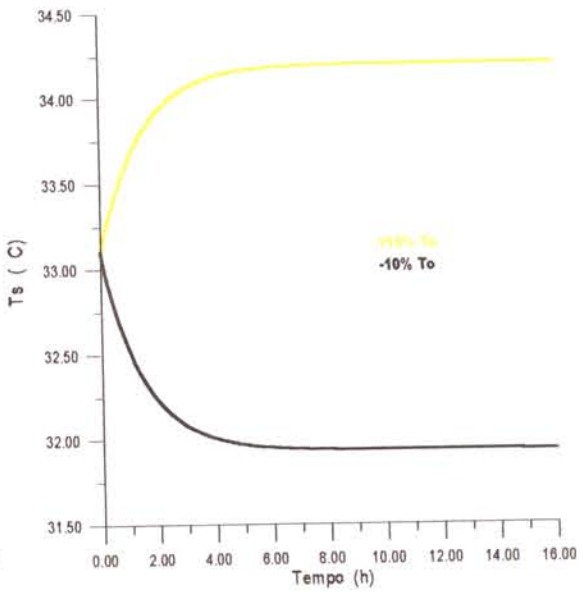
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 7.6 - Perfil de concentração no reator de: (a) S_S, (b) X_S, (c) p_S e (d) T_S para perturbação degrau em T_0

A escolha da variável manipulada mais adequada no controle do processo deve ser feita observando o estudo realizado e a questão operacional. As respostas regulares das variáveis de saída frente à perturbação em S_0, credencia esta variável como passível de ser manipulada. O grande incoveniente nesta variável é a necessidade de se acrescentar uma operação que possa permitir mudanças no seu valor. Isto é possível através de diluição ou elevação na sua concentração, necessitando no mínimo de um diluidor. A variável T_0 além de apresentar respostas irregulares, também apresenta grandes dificuldades na sua manipulação. Há necessidade de um trocador de calor para permitir a manipulação, o que vai de encontro ao objetivo do trabalho, que é de eliminar este equipamento. As outras 3 variáveis de entrada estudadas são facilmente manipuladas, precisando apenas de válvulas reguladoras de fluxos.

Previamente, pode-se constatar que para o processo considerado, a variável F apresenta para algumas variáveis de saída, comportamento dinâmico irregular frente às perturbações, podendo afetar o desempenho do controlador. Esta variável será analisada juntamente com as variáveis R e r na estratégia de controle. Este estudo é implementado no capítulo seguinte.

7.3 - Escolha da variável controlada

A implementação de controle de processo tem como objetivo a manutenção dos valores de alta performance, definidos através dos valores listados na Tabela 7.2. Para o desempenho desejado de rendimento e da produtividade, a variável de saída que mais relação direta apresenta com estas respostas é a concentração de ART no reator (S_S). Assim a manutenção desta variável no patamar desejado determina a obtenção da alta performance operacional do processo.

7.4 - Conclusões

O comportamento dinâmico do processo em malha aberta frente a perturbações degrau nas variáveis de entrada otimizadas apresentou desde comportamentos regulares como respostas lineares, à dinâmicas complexas como comportamentos similares à respostas inversas. Das variáveis passíveis de manipulação, pode-se concluir que F, R e r são passíveis de manipulação,

descartando-se de imediato as variáveis S_0 e T_0 , deixando-se a escolha da mais adequada variável na estratégia de controle para o próximo capítulo. A concentração do efluente do reator (S_S) foi escolhida para ser controlada, em vista de ser a variável de saída mais diretamente relacionada com o rendimento e a produtividade.

O perfil de temperatura no reator, apresentou uma queda significativa, mantendo-se em níveis aceitáveis, evidenciando a boa operação do sistema flash a vácuo para retirada contínua do produto inibidor, sem necessidade do trocador de calor acoplado ao reator. Adicionalmente, a operação do tanque flash proporcionou uma concentração de álcool etílico no reator suficiente para inibir a produção de grande número de bactérias contaminantes. Esta concentração foi de 40g/l, concentração abaixo do poder inibitório às leveduras alcoólicas e aos níveis de atuar como anti-séptico.

Observou-se que a operação do processo em alta performance, ou seja, rendimento de 86,4% e produtividade de 21,0g/l h foi alcançada para a combinação dos valores das variáveis de entrada em: S_0=180g/l, R=0,35, t_r=1,2h, r=0,45, P=34,5mmHg e X_R=90g/l.

8 - ESTRUTURA DE CONTROLE DO PROCESSO

Este capítulo teve como objetivo descrever e implementar a estratégia preditiva para controle da operação do processo em alta performance.

O Controle por Matriz Dinâmica (DMC, "Dynamic Matrix Control") foi escolhido neste trabalho por ser uma estratégia de controle que, nos últimos anos, está sendo empregada industrialmente com sucesso e muito estudada em pesquisas acadêmicas. Além disto, foi notado que há poucos trabalhos voltados ao desenvolvimento e implantação desta técnica nos processos fermentativos.

Entre os poucos trabalhos encontrados no levantamento bibliográfico que utiliza a estratégia DMC em processos fermentativos, pode-se citar o de GOOCHEE et alii (1989), primeiro estudo que aplicou esta técnica em processo biotecnológico. Os pesquisadores implantaram a técnica DMC no controle do cultivo competitivo da bactéria *Escherichia coli* e da levedura *Candida utilis* em fermentadores contínuos agitados. O controlador apresentou bom desempenho na manutenção do pH ótimo para a faixa de seletividade da bactéria e da levedura. DECHECHI (1996) observou uma carência da aplicação deste controlador aos processos fermentativos, mas uma grande quantidade de aplicações nos processos químicos em geral, tanto a nível industrial como aplicações em plantas pilotos e simulações. Ele implementou a estratégia DMC na fermentação alcoólica contínua convencional e através de modelagem e simulações por computador, verificou que o controlador apresentou bons resultados na manuntenção da operação em altas taxas de produtividade e rendimento, mostrando-se ser uma técnica de controle factível de implantação a nível industrial.

8.1 - Controle preditivo com modelo

O Controle Preditivo com Modelo (MPC, "Model Predictive Control") é definido por GARCÍA et alii (1989) como uma família de controladores no qual incorporam um modelo dinâmico explícito do processo. Segundo EATON & RAWLINGS (1992) a definição anterior é muito genérica, pois por este conceito pode-se incluir vários controladores clássicos, como o controle "feedback". Desta

forma, eles redefiniram o MPC como um controlador que utiliza-se diretamente de um modelo dinâmico explícito do processo para predizer os efeitos futuros da variável manipulada sobre a variável controlada. Os controladores MPC são fundamentados em predições do comportamento futuro do processo que se quer controlar por intermédio de um modelo dinâmico que represente bem este processo. Estão incluidos na família do MPC as técnicas de controle: DMC ("Dynamic Matrix Control"), IMC ("Internal Model Control"), MAC ("Model Algorithmic Control"), GPC ("Generalized Predictive Control"). As técnicas DMC e MAC empregam modelos de convolução discreta e dinâmica do processo, enquanto as outras técnicas empregam modelos matemáticos com parâmetros que necessitam de ajustes para predizer o comportamento do processo.

GARCÍA et alii (1989) descreveram com precisão a evolução histórica do controle preditivo com modelo, mostrando que esta técnica, desde o início, apresentou uma grande aceitação, porque possui capacidade de trabalhar explicitamente com restrições operacionais de maneira sistemática durante o projeto e a implantação do controlador. A partir do desenvolvimento desta estratégia, ocorrida no final da década de 79, os estudos de pesquisas acadêmicas e implantação na indústria vêm crescendo progressivamente. As principais áreas de aplicação do MPC são: coluna de destilação, unidade de craqueamento catalítico, reator químico em batelada, trocador de calor e tanque exotérmico agitado.

8.2 - Estratégia DMC

A técnica de controle preditivo mais popular têm sido o DMC, em função de ser esta estratégia de fácil entendimento e de boa clareza no ajuste de seus parâmetros, sendo estudada e aplicada nos processos industriais com sucesso, principalmente em muitos casos onde o controle convencional do tipo PID apresenta insuficiência por várias razões (MAITI & SARAF, 1995 ; NIKRAVESH et alii, 1995). O controle DMC utiliza-se de modelos de convolução conseguidos através do estudo do comportamento dinâmico do processo frente a perturbações nas variáveis operacionais do processo. Este modelo age paralelamente a operação do processo, predizendo os futuros valores da variável manipulada, tendo em vista os valores

passados desta variável e valores atuais medidos da variável controlada.

RICHALET et alii (1978) descreveram a aplicação do "Model Predictive Heuristic Control" e em seguida, no ano de 1979, dois engenheiros da Shell Oil Company lotados em Houston, CUTLER & RAMAKER (1979) desenvolveram um controle, como o anterior, baseado no uso de um modelo de domínio do tempo do processo como parte do controlador. Denominaram esta estratégia de controle de matrix dinâmica ou em inglês "Dynamic Matrix Control - DMC".

O controle DMC originalmente foi desenvolvido para processo com comportamento dinâmico linear. Como se sabe, os processos químicos e bioquímicos, em geral apresentam comportamentos dinâmicos não lineares, necessitando-se de uma constante adaptação do modelo para aproximar-se o mais próximo da modelagem matemática que descreve o processo para tornar a estratégia DMC possível de ser aplicada nestes casos. Todos controladores preditivos são baseados no mesmo preceito, mas verifica-se na literatura maneiras diferentes de formulação para o procedimento de cálculos das funções objetivo que otimizam a estratégia de controle, fazendo com que se produzam diferentes controladores preditivos, no qual cada um apresenta propriedade particular (HOVD et alii, 1993 ; MUSKE & RAWLINGS, 1993 ; ALI & ZAFIRIOU, 1993). São eles:

- LDMC (modelo linear DMC), utiliza-se da técnica de otimização baseada no uso de programação linear para que às condições operacionais do processo sejam definidas com restrições;

- QDMC (modelo quadrático DMC), utiliza-se da técnica de otimização baseada no uso de minimização quadrática em linha, tendo o objetivo de determinar condições ótimas de operação do processo;

- NLDMC e NLQDMC (modelo não linear e não linear quadrático DMC), utilizam de técnicas de otimização com aplicação de um modelo não linear ao DMC.

8.2.1 - Conceitos do DMC

O controle DMC para o caso monovariável SISO (uma entrada: variável manipulada/uma saída: variável controlada) tem uma atuação muito parecida com a estratégia de controle clássico "feedback", caracterizando-se pela aplicação direta de um modelo dinâmico do processo, chamado de modelo de convolução, atuando paralelamente com o processo. O modelo de convolução é obtido diretamente da resposta prática do processo, não necessitando que se estabeleça uma ordem para o modelo, sendo também um modelo não paramétrico. O modelo de convolução é gerado através de perturbação degrau em uma variável manipulada tendo a resposta do sistema em malha aberta (estudo feito no capítulo 7). Com os valores da resposta da variável controlada frente a perturbação, são obtidos os valores b_0, b_1, b_2,..., b_T, utilizando-se de uma amostragem Δt, como apresentado na Figura 8.1. Os coeficientes b_i são os valores numéricos da variável controlada, a cada instante discreto no tempo, para uma perturbação degrau na variável manipulada. Sendo $b_i = 0$ para $i \leq 0$, $M\Delta t$ é definido como o tempo de resposta do processo em malha aberta para atingir de 95 a 99% do estado estacionário, onde M é definido como o Horizonte do Modelo. Sendo Δm_1 uma variação no valor de entrada da variável manipulada para a perturbação degrau, c^*_n o valor predito da variável de saída e m_n o valor da variável manipulada ao $n^{ésimo}$ instante de amostragem, tem-se o modelo de convolução dado pela expressão:

$$c^*_{n+1} = c_0 + \sum_{i=1}^{T} b_i \, \Delta m_{n+1-i} \qquad (8.1)$$

Para T Horizonte do Modelo, têm-se:

$$c^*_1 = c_0 + b_1 \, \Delta m_0$$
$$c^*_2 = c_0 + b_2 \, \Delta m_0$$

.

.

.

$$c^*_T = c_0 + b_T \, \Delta m_0$$

onde: $b_n = \frac{c_n^* - c_0}{\Delta m_0}$ (8.2)

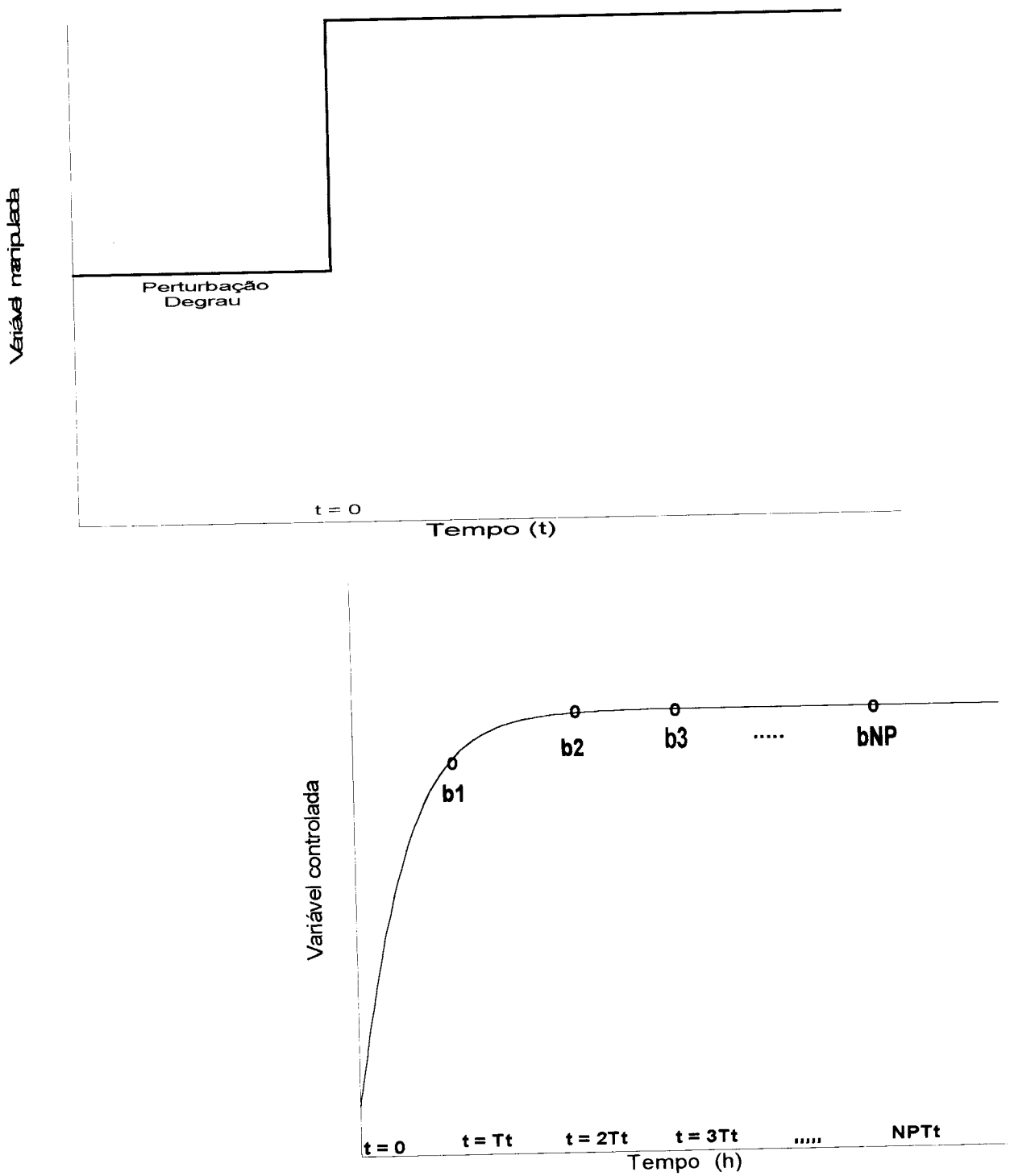


Figura 8.1 - Gráfico representativo do modelo dinâmico de convolução para perturbação degrau na variável manipulada.

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

$$
\begin{aligned}
&t=0 && c_0 = 0 \\
&t=T_t && c_1 = b_1\ \Delta m_1 \\
&t=2T_t && c_2 = b_2\ \Delta m_1 + b_1\ \Delta m_2 \\
&t=3T_t && c_3 = b_3\ \Delta m_1 + b_2\ \Delta m_2
\end{aligned}
\qquad (8.3)
$$

Segundo LUYBEN (1990), o horizonte do modelo (M) está relacionado ao próprio Horizonte de Predição (NP). O controle DMC consegue 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 como base para desenvolver a matriz dinâmica:

$$
\begin{bmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \\ \dots \\ c_{NP} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} b_1 & 0 & . & . & 0 \\ b_2 & b_1 & 0 & . & 0 \\ b_3 & b_2 & b_1 & 0 & . \\ \multicolumn{5}{c}{\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots} \\ b_{NP} & b_{NP-1} & b_{NP-2} & b_{NP-NC1} & \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \Delta m_1 \\ \Delta m_2 \\ \Delta m_3 \\ \dots \\ \Delta m_{NC} \end{bmatrix} \qquad (8.4a)
$$

$$
\underline{C} = \underline{\underline{B}}\ \underline{\Delta m} \qquad (8.4b)
$$

sendo $\underline{\underline{B}}$ a matriz definida pela Equação 8.4a, com dimensão NP x NC.

Tendo a finalidade de facilitar as operações matemáticas matriciais, pode-se definir a matriz $\underline{\underline{A}}$ de dimensão NP x NC, como:

$$\underline{\underline{A}} = \begin{bmatrix} a_{11} & a_{12} & . & . & . & a_{1,NP} \\ a_{21} & a_{22} & . & . & . & a_{2,NP} \\ . & . & . & . & . & . \\ . & . & . & . & . & . \\ . & . & . & . & . & . \\ a_{NP,1} & a_{NP,2} & . & . & . & a_{NP,NC} \end{bmatrix} \tag{8.5}$$

Verifica-se que os elementos da matriz $\underline{\underline{A}}$ podem ser relacionado aos elementos de $\underline{\underline{B}}$ através da Equação 8.6, sendo $b_i = 0$, para $i \leq 0$.

$$a_{i\,k} = b_{i+1-k} \tag{8.6}$$

Define-se $(\Delta m)^{passada}$ como as mudanças passadas na variável de entrada. A resposta para as mudanças passadas são definidas como respostas em malha aberta (c_{ol}). Rearranjando as equações (para melhor entendimento, LUYBEN, 1990 descreve passo a passo a dedução das equações), tem-se o modelo de convolução que prediz as respostas em malha aberta em função das mudanças passadas na variável de entrada manipulada $(\Delta m_k)^{passada}$:

$$c_{Ol,i}^{*} = c_0^{medido} + \sum_{K=0}^{-NP+1} [b_{i+1-k} - b_{1-k}](\Delta m_k)^{passada} \tag{8.7}$$

onde:

$c_{ol,i}^{*}$ é o valor predito no tempo atual de amostragem;

C_0^{medido} é a medida da saída do processo no instante de amostragem igual a 0.

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

$$C_{cl,i} = C_{cl,i}^{*} + \sum_{K=1}^{NC} a_{ik} (\Delta m)^{futura} \qquad (8.8)$$

onde:

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

A Equação 8.8 acomoda os efeitos passados inserido através de $c_{ol,i}^{*}$ que é definida pela Equação 8.7 e sendo função das modificações passadas na variável manipulada $(\Delta m_k)^{passada}$.

De acordo com LUYBEN (1990) a idéia da estratégia DMC consiste em encontrar o valor ótimo das futuras mudanças na variável manipulada $(\Delta m_k)^{futura}$ tal que o desempenho da função objetivo J seja minimizada. A otimização da função objetivo J é a soma de dois termos:

1. O quadrado dos erros ($c_{set\ point}$ - $c_{cl,i}$) somados sobre NP (Horizonte de Predição) intervalos de tempo para cobrir de 90 a 95% da resposta do sistema;

2. O quadrado das variações na variável manipulada somadas sobre NC (Horizonte de Controle) intervalos de tempo, multiplicados por um fator f^2 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:

$$J = \sum_{i=1}^{NP} \left[C_{set} - C_{ol,i} - \sum_{k=1}^{NC} a_{ik} (\Delta m_k)^{futura} \right]^2 + f^2 \sum_{i=1}^{NC} \left[(\Delta m_k)^{futura} \right]^2 \qquad (8.9)$$

onde:

$$(\Delta m)^{futura} = [\underline{\underline{A}}^T \underline{\underline{A}} + f^2 \underline{\underline{I}}]^{-1} \underline{\underline{A}}^T \underline{x} \qquad (8.10)$$

sendo:

$$\underline{x} = C_{set\ point} - \underline{C}_{ol} \qquad (8.11)$$

8.2.2 - Algoritmo DMC-SISO

LUYBEN (1990) descreveu objetivamente os passos necessários na implantação da metodologia DMC a cada intervalo de tempo. São eles:

1. Calcula-se os NP valores de $c_{ol,i}$ da Equação 8.7. 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 $(\Delta m_k)^{futura}$ da Equação 8.10, usando a matriz dinâmica $\underline{\underline{A}}$ dada pela Equação 8.5.

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

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.

8.3 - 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);
- NP (Horizonte de Predição);
- NC (Horizonte de Controle);
- f (Fator de Supressão).

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.

O horizonte de predição (NP) pode ser entendido como o número de saídas preditas nos próximos NP instantes de amostragem. O horizonte de controle (NC) é

o número de atuações de controle, no qual serão calculados nos próximos NC instantes de amostragem, onde afeta a variável de saída durante NP.

O fator de supressão (f) 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.

8.3.1 - Escolha da técnica de monitoramento da variável controlada e definição do parâmetro Δt

Segundo DOCHAIN & PERRIER (1997) os processos biotecnológicos além de apresentarem comportamentos dinâmicos complexos, não mostraram maiores avanços no controle automático, tanto como deveria, em função da pouca disponibilidade de técnicas de monitoramento de custo relativamente baixo e de fácil manejo. O alto custo e o tempo de duração das análises "on-line" limitou, na década de 70, a implantação de estratégia de controle nos processos biotecnológicos, mas nos últimos 15 anos, com a evolução dos sistemas eficientes de monitoramento de processos fermentativos que apresentam análises rápidas e simples, vêm facilitando e motivando a implementação de estratégias de controle nestes processos.

A aplicação da técnica HPLC ("High-Performance Liquid Chromatographic") na análise de açúcares e álcool tem sido indicada no monitoramento de processos fermentativos. Este é um sistema que apresenta um bom desempenho, com um tempo de análise relativamente baixo, Δt em torno de 12 minutos, mas com um custo relativamente alto (TANNOCK, 1985; GOMIS et alii, 1988), o que é ainda verdade. Desta forma, mesmo com a inconveniência do custo de análise ser ainda relativamente alto, é a técnica atual que apresenta o melhor custo benefício. Assim, este trabalho optou pela técnica HPLC em linha para monitorar a variável controlada.

8.3.2 - Estimativa dos parâmetros NP, NC e f

Na determinação dos parâmetros NP, NC e f, utilizou-se da metodologia sugerida por MAURATH et alii (1988) e SEBORG et alii (1989). A metodologia apresenta como 1º passo encontrar o valor de NP, através da fixação dos valores de NC=1 e f=0, variando-se o valor de NP e analisando-se $(c_{setpoint} - c_{processo})^2$, ou seja, o valor da integral absoluta dos erros quadráticos. A Tabela 8.1 e 8.2 apresentam os valores dos erros para a estimativa do parâmetro NP, com perturbação de +10% e -10% em S_0, respectivamente. Pode-se observar que tanto para o estudo de perturbação +10% como -10% a diferença dos valores da variável controlada e o valor do "set-point" diminuem com o aumento de NP, estando os menores valores de erro em $NP \geq 14$. Praticamente não ocorre variação do erro com NP=14 e NP=15, podendo-se escolher tanto um como o outro. Atribuiu-se o valor do parâmetro NP=15 por apresentar o valor de $(c_{setpoint} - c_{processo})^2$ relativamente menor. É conveniente observar que segundo MAURATH (1988) o aumento no valor do parâmetro NP estabiliza a resposta do processo em malha fechada, ou seja, sob ação de controle, mas por outro lado, pode-se ter atuações do controlador exageradas. Com a determinação dos parâmetros NC e f, pode-se verificar se o valor de NP encontrado é viável. As Figuras 8.1 e 8.2 apresentam o comportamento das variáveis controlada e manipulada para o estudo da estimativa do valor do parâmetro NP.

Como 2º passo tendo a finalidade de estimar os parâmetros NC e f aplicou-se o procedimento de fixar NP=15 e variar NC e f. Observando-se as Figuras 8.3, 8.4 e 8.5 verifica-se que não é necessário calcular o valor de $(c_{setpoint} - c_{processo})^2$, pois observando-se diretamente o comportamento da variável controlada (S_S), nota-se que com o aumento dos valores do fator de supressão (f) o erro absoluto ao quadrado tende a diminuir, ficando o processo mais estável. Para valores de f igual a 0,4 e 0,5 a diferença do erro é mínima, podendo-se atribuir para este parâmetro o valor de 0,4 como 0,5. Fixou-se o valor do parâmetro f em 0,4. Para estimativa do parâmetro NC (Horizonte de Controle), variou-se o valor para NC igual a 40% de NP, 50% de NP e 60% de NP. A Figura 8.6 apresenta o comportamento de S_S para NC=6, NC=8 e NC=9 mantendo-se fixados os parâmetros NP=15 e f=0,4. Este procedimento permitiu comparar os melhores comportamentos da variável

controlada para a estimativa dos parâmetros do controlador DMC, determinando-se deste modo o valor de NC. Observando-se a Figura 8.6 nota-se que os perfis de S_S para NC=8 e NC=9 são praticamente coincidentes (superpostos), sendo um pouco melhores que o perfil de S_S para NC=6. Com esta análise, fixou-se o valor de NC=8, ou seja, aproximadamente 50% de NP, concordando com LUYBEN (1990) que propõe para a estimativa do parâmetro NC um valor de 50% do valor determinado para NP. O parâmetro NC (Horizonte de Controle) está correlacionado com a dimensão da matriz a ser invertida ($\underline{\underline{A}}^T \underline{\underline{A}} + f^2 \underline{\underline{I}}$). Assim, pode-se verificar que com o aumento de NC o esforço computacional pode aumentar demasiadamente.

8.4 Escolha da variável manipulada

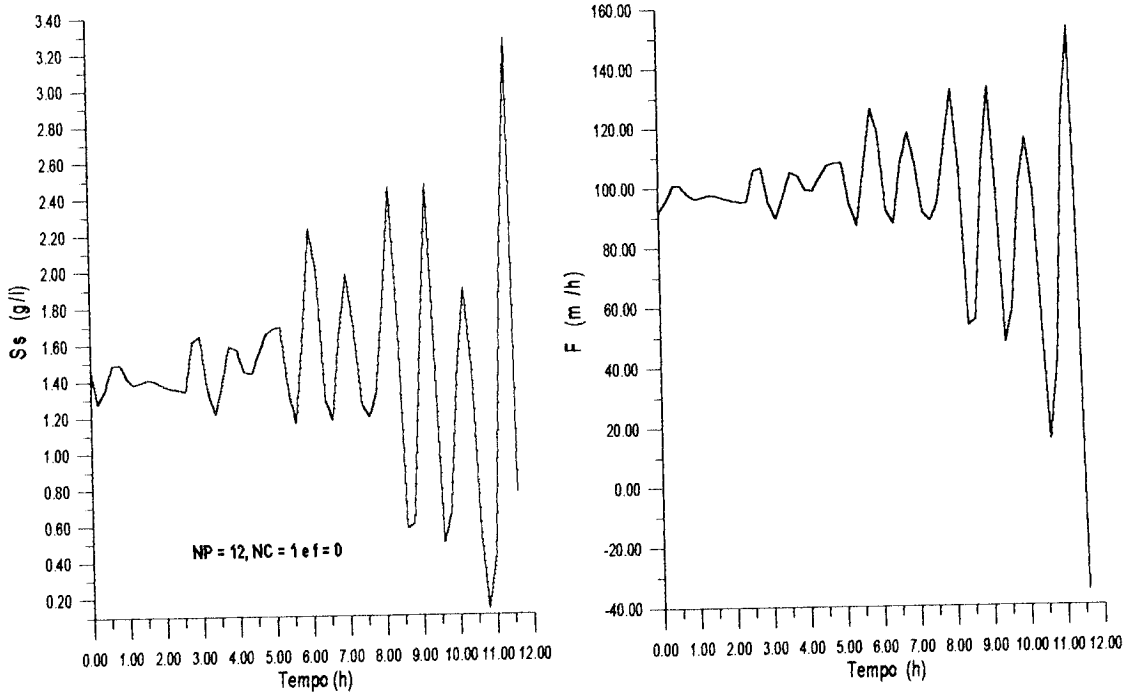
Dos resultados obtidos pelas análises dinâmica do processo (capítulo 7), através das perturbações degrau sobre as variáveis de entrada e suas influências nas variáveis de saída, constatou-se que três variáveis de entrada poderiam ser passíveis de manipulação: R, r e F. No estudo de estimativas dos parâmetros do controlador DMC, feito no item anterior, verificou-se que tanto a variável R (fração de reciclo de células) como a variável r (fração de reciclo do flash) utilizadas como variáveis manipuladas, deixou o sistema muito instável, ou seja, ocorrem grandes oscilações da variável controlada (S_S), necessitando de um alto fator de supressão (f) para se conseguir manter o processo operando no estado determinado ("set-point"). A variável F (fluxo de alimentação) apresentou-se como a mais indicada para ser manipulada, por apresentar uma maior estabilidade ao sistema, conseguindo influenciar mais estavelmente a variável controlada.

Tabela 8.1 - Estimativa do parâmetro NP da estratégia DMC com perturbação de +10% em S_0

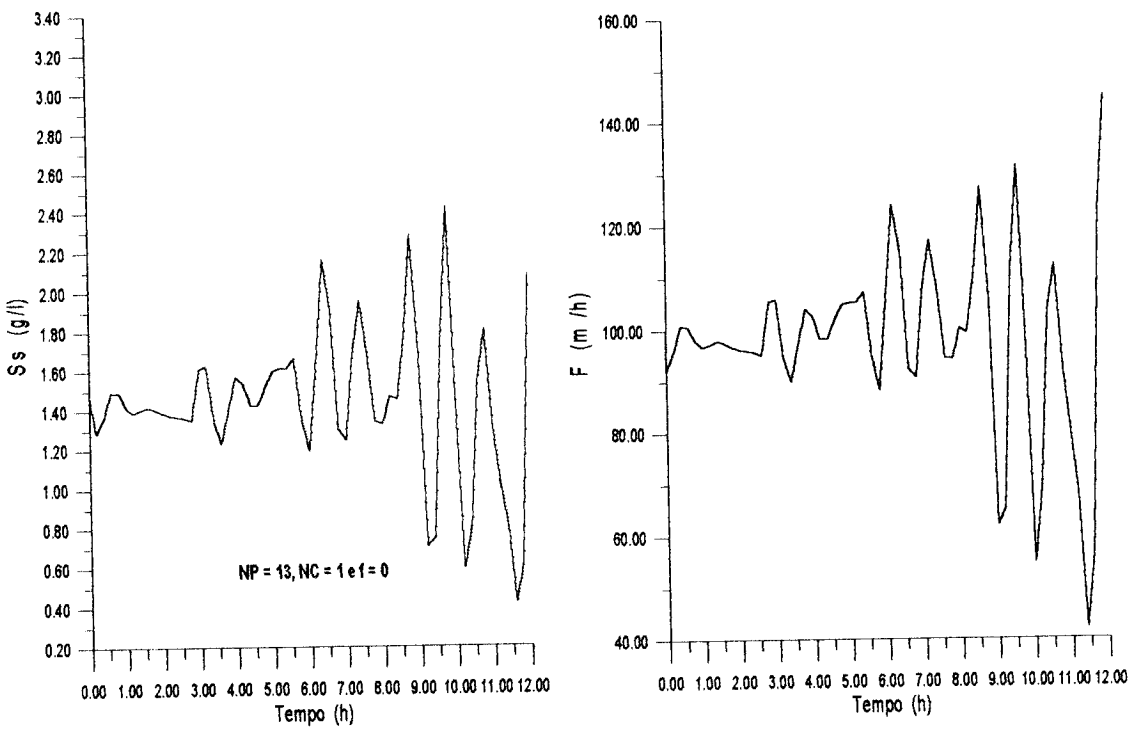
NP	NC	f	$\sum (C_{setpoint} - C_{processo})^2$
1	1	0	-
2	1	0	-
3	1	0	-
4	1	0	-
5	1	0	-
6	1	0	-
7	1	0	-
8	1	0	-
9	1	0	-
10	1	0	-
11	1	0	-
12	1	0	9,0
13	1	0	7,4
14	1	0	6,2
15	1	0	5,6

Tabela 8.2 - Estimativa do parâmetro NP da estratégia DMC com perturbação de -10% em S_0

NP	NC	f	$\sum (C_{setpoint} - C_{processo})^2$
1	1	0	-
2	1	0	-
3	1	0	-
4	1	0	-
5	1	0	-
6	1	0	-
7	1	0	-
8	1	0	-
9	1	0	-
10	1	0	-
11	1	0	18,0
12	1	0	16,2
13	1	0	10,5
14	1	0	5,5
15	1	0	5,0

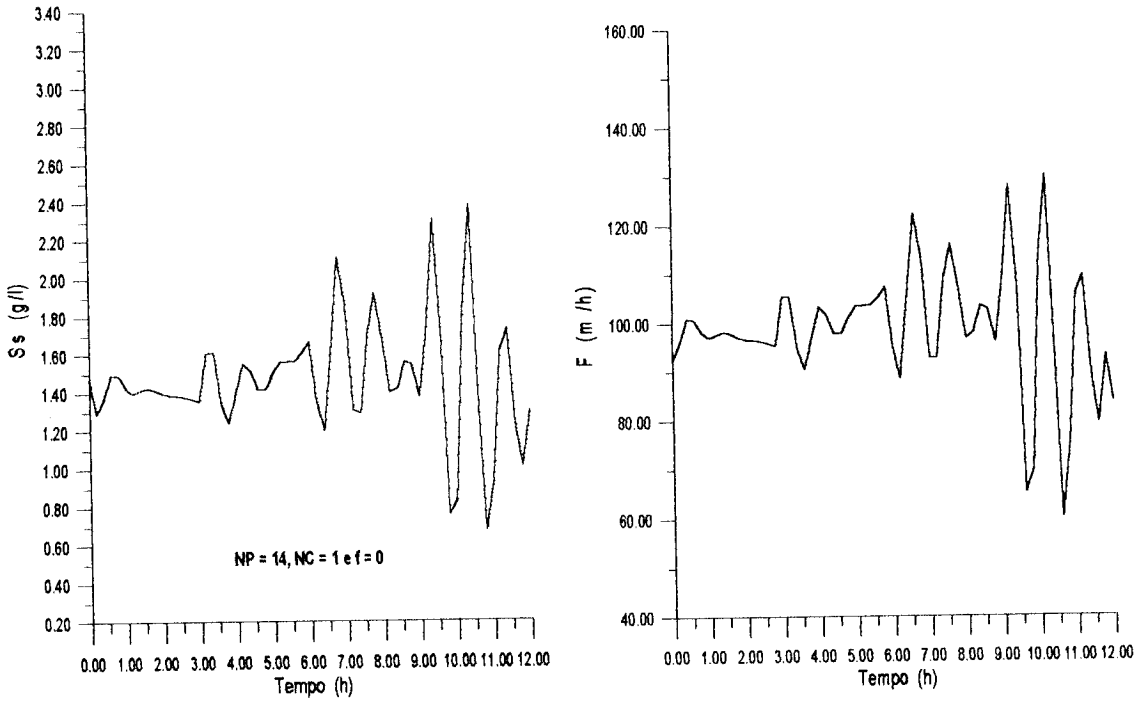


(a)

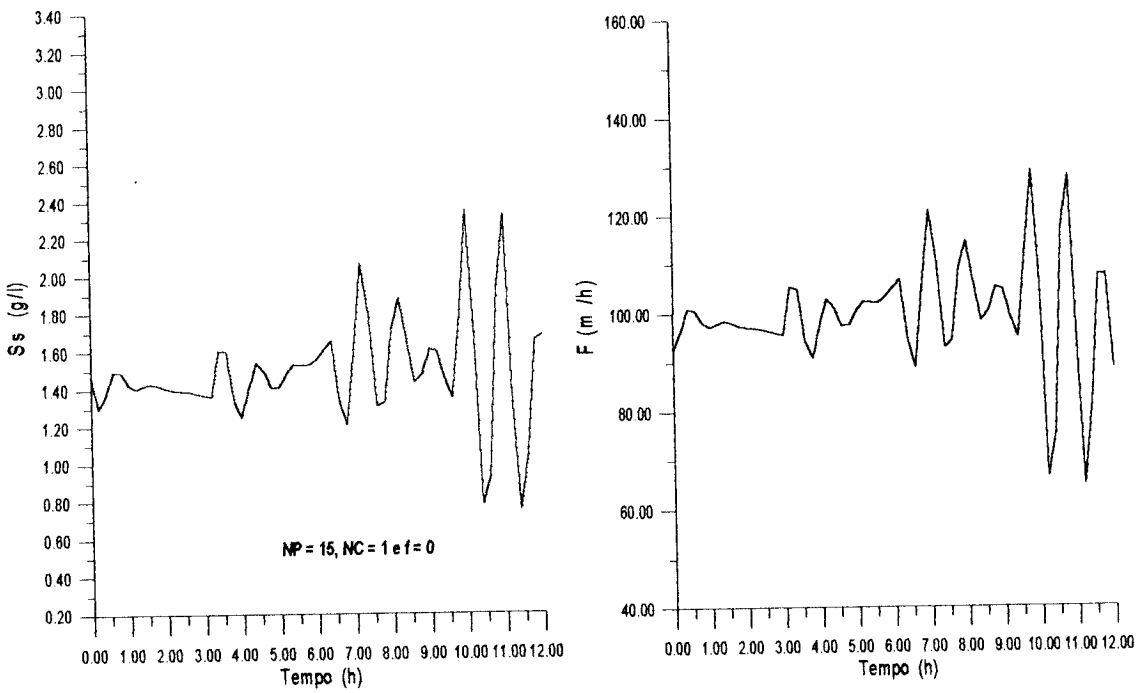


(b)

Figura 8.1 - Perfil da variável controlada (S_S) e manipulada (F) para perturbação +10% em S_0. Parâmetros do controlador com NC = 1 e f = 0 para NP: (a) 12 e (b) 13



(a)



(b)

Figura 8.2 - Perfil da variável controlada (S_S) e manipulada (F) para perturbação +10% em S_0. Parâmetros do controlador com NC = 1 e f = 0 para NP: (a) 14 e (b) 15

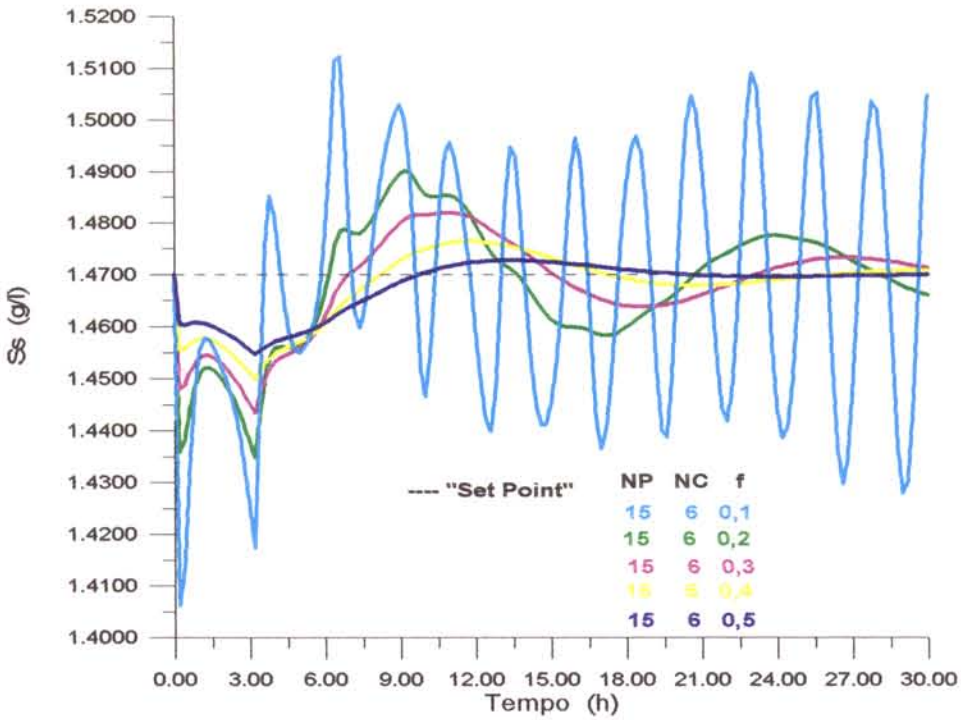


Figura 8.3 - Perfil da variável controlada (S_S) para parâmetros do controlador: NP=15, NC=40% de NP e f variando de 0,1 a 0,5

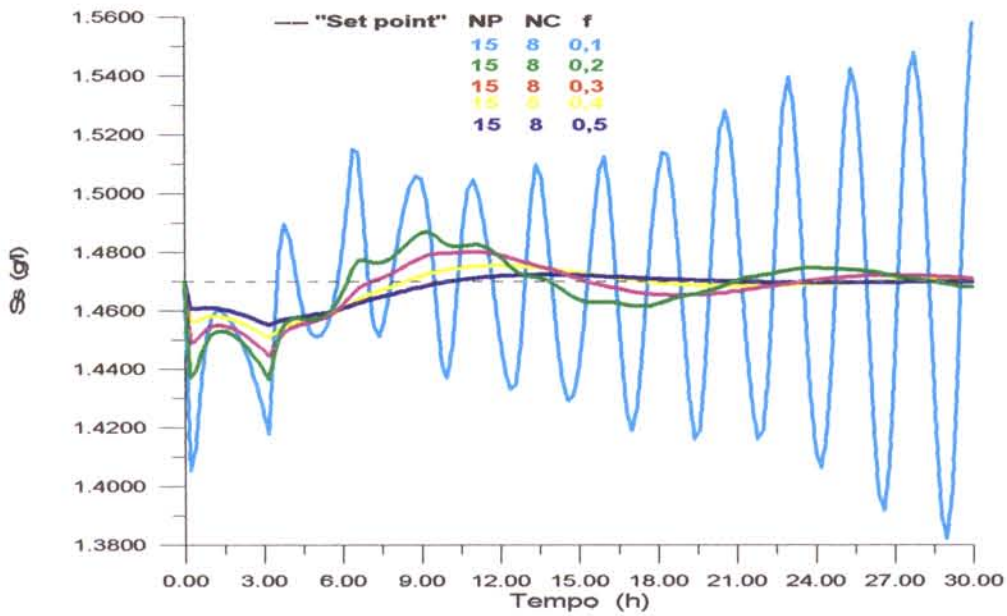


Figura 8.4 - Perfil da variável controlada (S_S) para parâmetros do controlador: NP=15, NC $\cong$ 50% de NP e f variando de 0,1 a 0,5

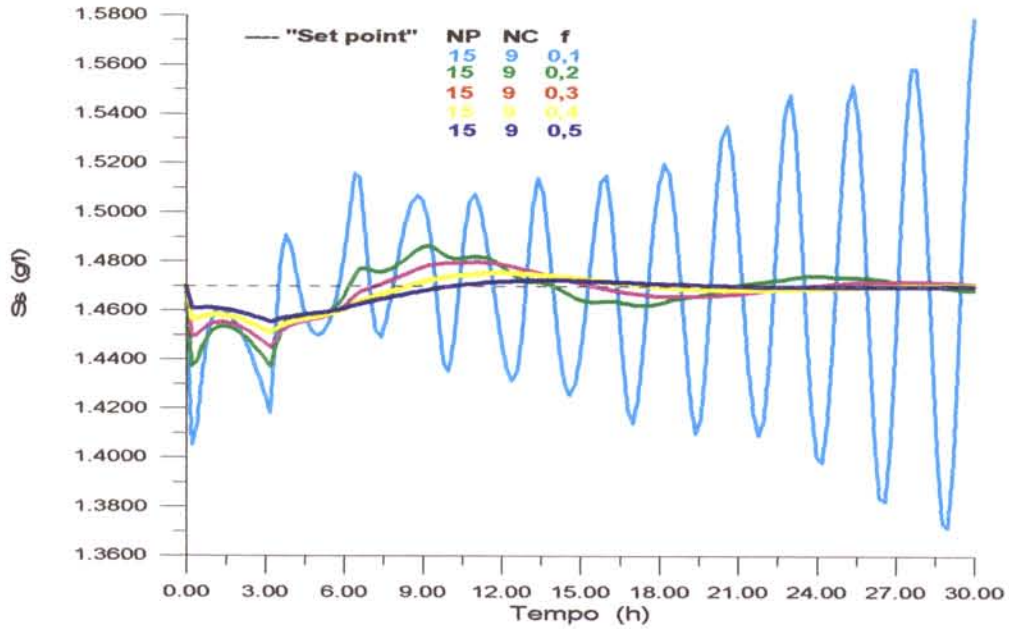


Figura 8.5 - Perfil da variável controlada (S_S) para parâmetros do controlador: NP=15, NC=60% de NP e f variando de 0,1 a 0,5

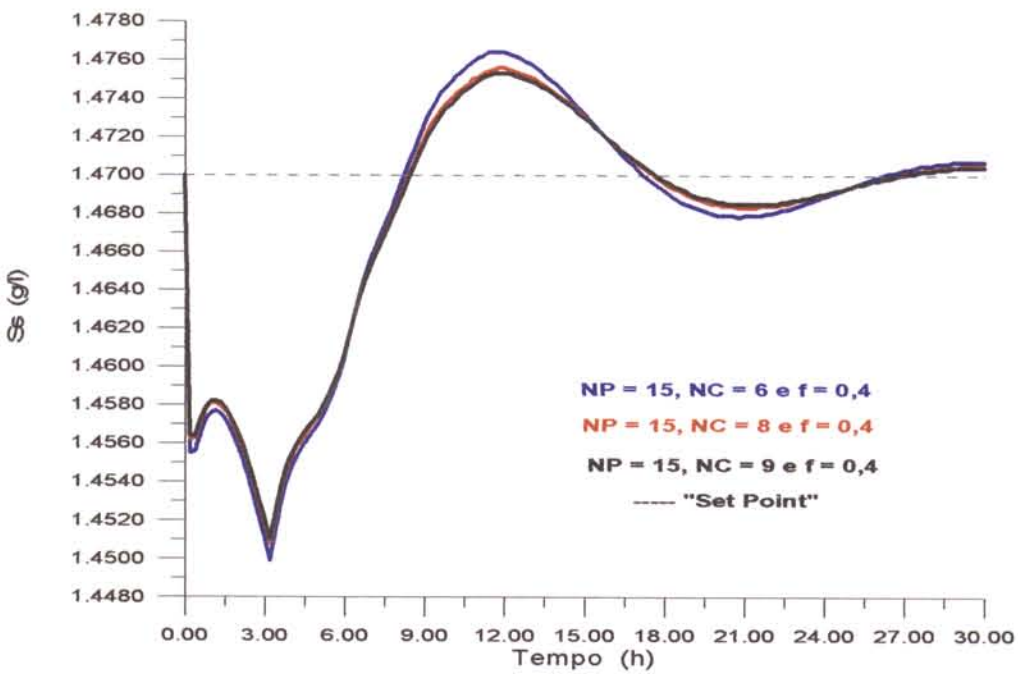


Figura 8.6 - Comparação dos melhores valores para estimativas dos parâmetros de NC e f

8.5 - Controle DMC no processo

Com as definições das variáveis manipulada e controlada e fixando os parâmetros do controlador no valor ótimo, serão observados os resultados da performance da estratégia DMC, através de perturbações degrau impostas nas variáveis de entrada S_0 e T_0 no tempo igual a 0. A malha de controle é apresentada na Figura 8.7, representada pelo diagrama de bloco, que mostra simplificadamente a estratégia DMC.

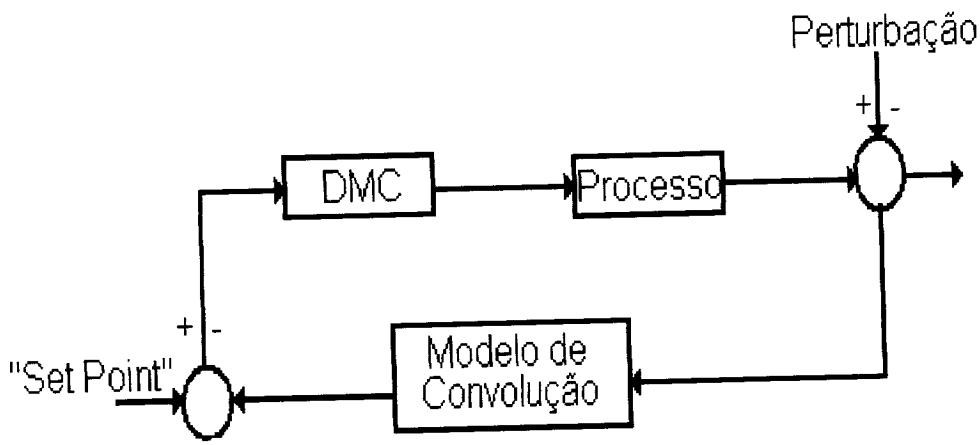


Figura 8. 7 - Malha do controle DMC

Através da observação da malha do controle DMC, verifica-se que o modelo dinâmico do processo (modelo de convolução), que é obtido em malha aberta, é empregado paralelamente com o processo, se tornando o principal agente de ações de controle. Com as perturbações impostas ao processo (+positivos ou -negativos) em malha fechada, o modelo de convolução traz implicitamente as ações de controle que serão necessárias, por intermédio do comportamento da variável controlada sobre NC (Horizonte de Controle) apoiado nas variações que ocorrem nas variáveis de entrada em NP (Horizonte de Predição) passados. Desta forma, consegue-se controlar o processo dentro dos patamares desejados.

Os perfis da variável controlada (S_S) e da manipulada (F) em função das perturbações $\pm 20\%$ em S_0 para comportamento em malha aberta e malha fechada

(com controle), são mostradas na Figura 8.8. Observa-se que em malha aberta o comportamento da variável controlada afasta-se rapidamente do valor ótimo determinado ("set-point"), alcançando um estado permanente bem acima do valor desejado. No caso da perturbação de +20% imposta a variável S_0, verifica-se que a diferença entre o valor de S_S no estado permanente em malha aberta e o seu valor desejado (1,47 g/l) é de 5,3 g/l, ou seja, aproximadamente 360%. Quando se aplica o controle DMC no processo (malha fechada), nota-se que a variável controlada permanece no patamar do valor desejado. Com relação a variável manipulada (F), observa-se que em malha aberta o valor é constante (100 m^3/h), sendo evidente o seu comportamento, pois não há manipulação (mudança) no valor desta variável, enquanto em malha controlada, observa-se que F apresenta valores oscilando entre 99,15 m^3/h até 100, 4 m^3/h. É óbvio que as variações do valor da variável manipulada tem como objetivo produzir o ajuste da variável controlada. O importante é observar que esta variação nos valores de F não é de grande magnitude, podendo-se afirmar que operacionalmente está dentro de patamares aceitáveis. O comportamento da variável controlada e manipulada para perturbação de -20% em S_0 é bem semelhante ao caso da perturbação imposta a S_0 de +20%. Para as perturbações de $\pm 20\%$ em S_0, pode-se constatar que mesmo sendo de alta magnitude o controlador DMC apresenta alta performance, conseguindo manter a variável controlada nos níveis de valores desejados.

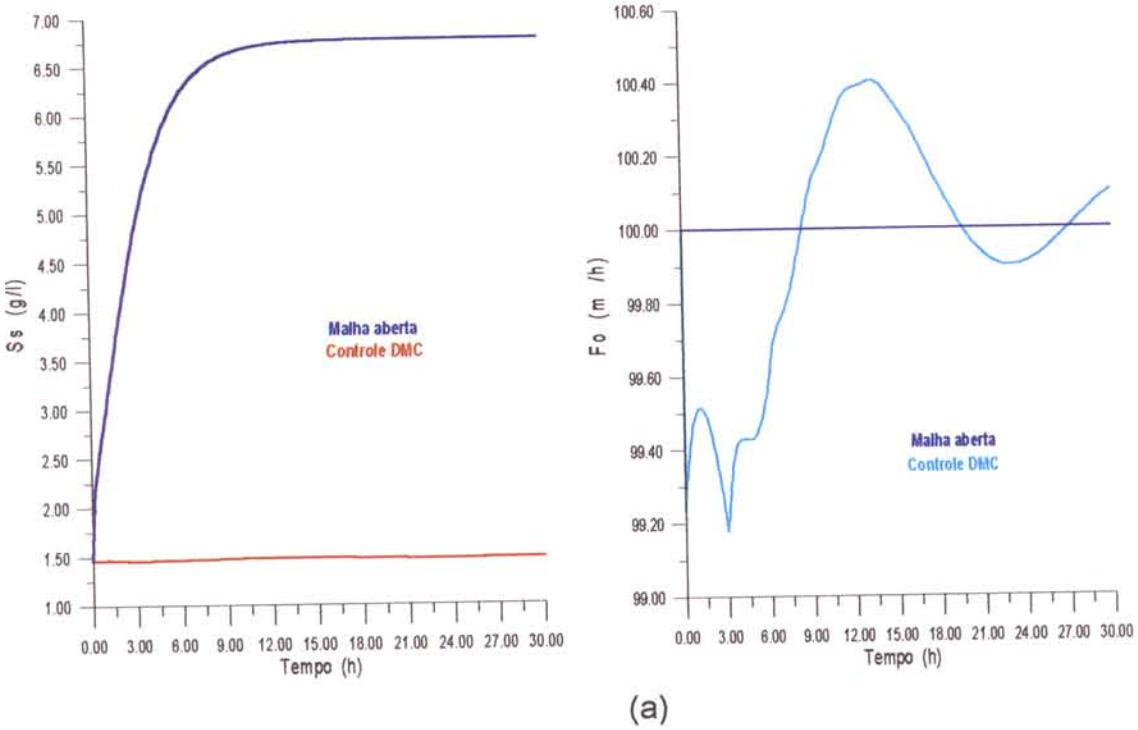
Na Figura 8.9 são apresentados os perfis da variável controlada e da variável manipulada para perturbações impostas à variável T_0. Verifica-se que o comportamento tanto para a variável controlada como para a variável manipulada são similares para malha fechada. O comportamento de S_S apresenta inicialmente uma pequena queda, mas após as 3 horas iniciais o valor tende a se aproximar do "set-point".

Tendo a finalidade de facilitar a observação das variações do valor da variável controlada para as quatro perturbações impostas ao processo ($\pm 20\%$ em S_0 e $\pm 10\%$ em T_0), graficou-se apenas o perfil da variável S_S com atuação da estratégia DMC e o valor desejado ("set-point"), comportamentos observados na Figura 8.10. Verifica-se que há pequenas oscilações dos valores da variável controlada em malha fechada, para todas as perturbações estudadas, alcançando-

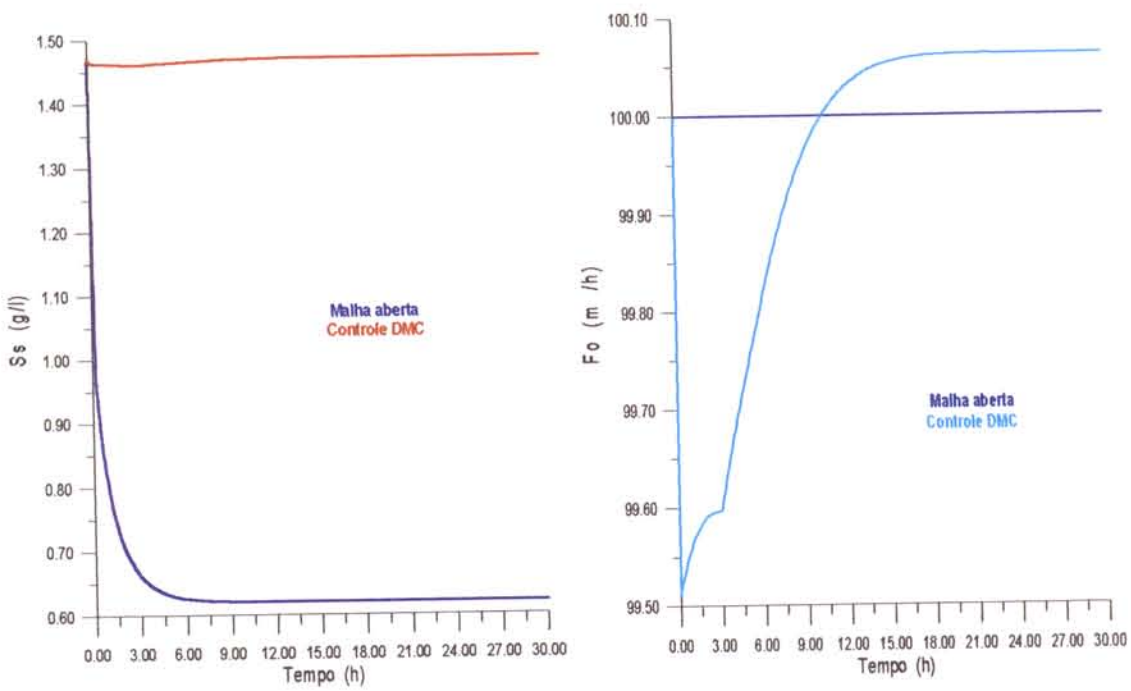
se rapidamente o "set-point". Através desta figura que mostra com maiores detalhes as variações da variável controlada, o que não se consegue ser observado nas Figuras 8.8 e 8.9, devido a escala, pode-se concluir que os parâmetros estimados no item anterior (NP, NC e f) apresentaram excelentes resultados, sendo o erro quadrático praticamente desprezível, comprovando-se que as estimativas foram muito satisfatórias.

São visualizados através da Figura 8.11, os perfis da variável T_S (temperatura do reagente no fermentador) para a atuação do controlador DMC e em malha aberta (sem controle). Nos processos de fermentação alcoólica é de grande importância a manuntenção da temperatura no reator em valores com mínima variação no gradiente, sendo considerada faixas ótimas de atuação das leveduras entre 30^0C e $33,5^0$C. Altas oscilações reduzem drasticamente a viabilidade celular, por ser o choque térmico (gradientes acima de 4^0C) altamente danosa ao microrganismo A temperatura ótima de operação desejada para este processo é a do estado estacionário de referência (33^0C). Para uma perturbação de +10% imposta a variável T_0, ocorre um aumento de 1^0C na temperatura do meio reagente, mostrando que o processo é bem conservativo com relação a variável T_S, ou seja, o fluxo de retorno do tanque flash (F_{LR}) ajusta bem a temperatura juntamente com o fluxo de retorno da cuba de tratamento (F_R).

O perfil da temperatura no reator com a atuação do controlador apresenta uma tendência de se manter no valor desejado, confirmando que o controle DMC-SISO consegue manter os valores de concentração de ART efluente (S_S) no "set-point". Consequentemente alcança-se alta performance do processo (alto rendimento com ótima produtividade) e também com valores de temperatura sem grandes oscilações, viabilizando a ação das leveduras. Pelos perfis obtidos de temperatura do meio reagente no reator frente as perturbações em malha controlada, fica evidente que este sistema não necessita de um equipamento extra para resfriar o fermentador.

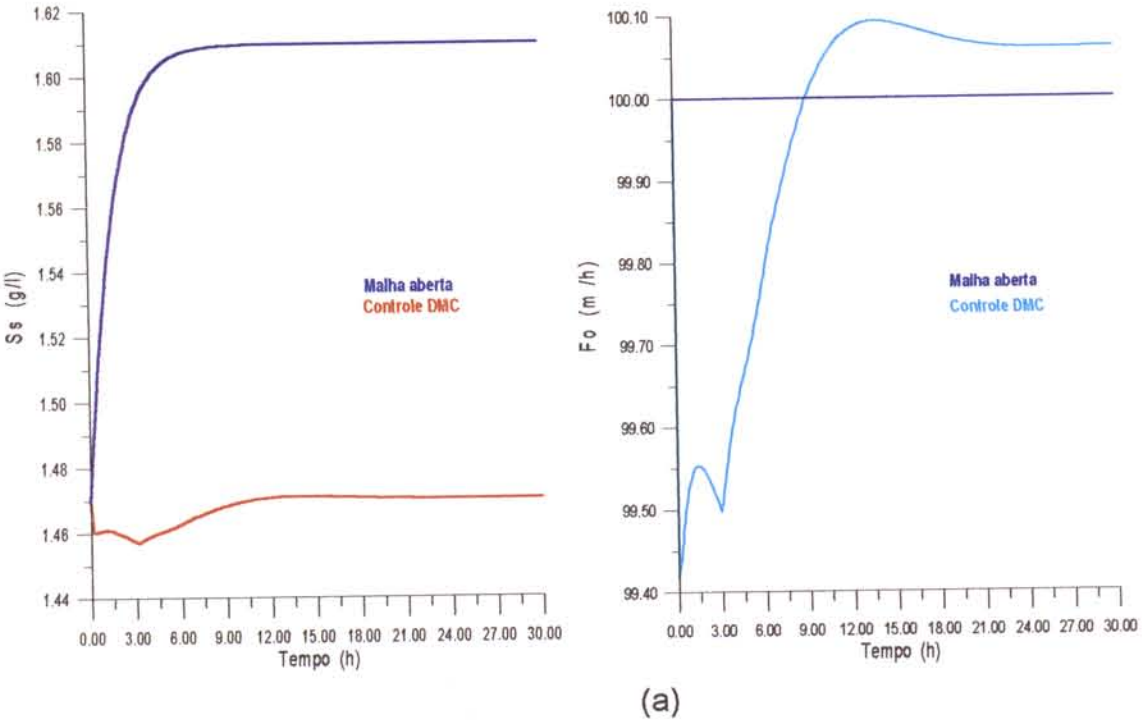


(a)

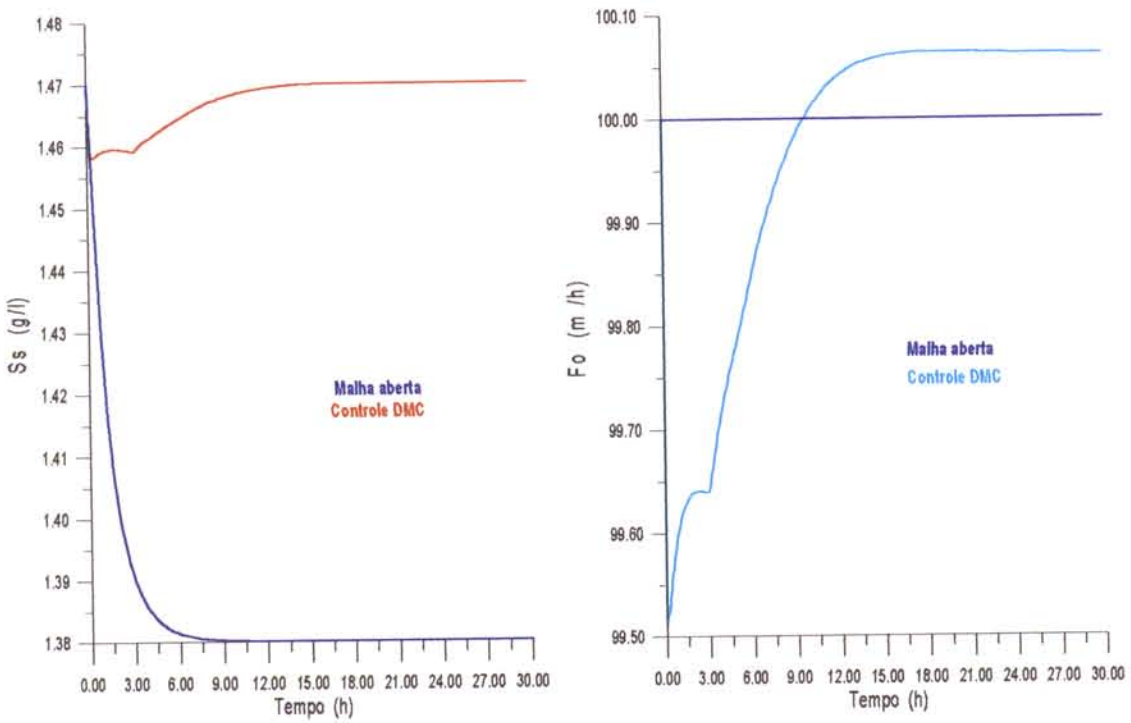


(b)

Figura 8.8 - Perfil da atuação do controlador DMC nas variáveis controlada e manipulada. Parâmetros: NP = 15, NC = 8, f = 0,4 e $\Delta t = 12$.
(a) Perturbação de +20% em S_0 e (b) Perturbação de -20% em S_0



(a)



(b)

Figura 8.9 - Perfil da atuação do controlador DMC nas variáveis controlada e manipulada. Parâmetros: NP = 15, NC = 8, f = 0,4 e $\Delta t = 12$.
(a) Perturbação de +10% em T_0 e (b) Perturbação de -10% em T_0

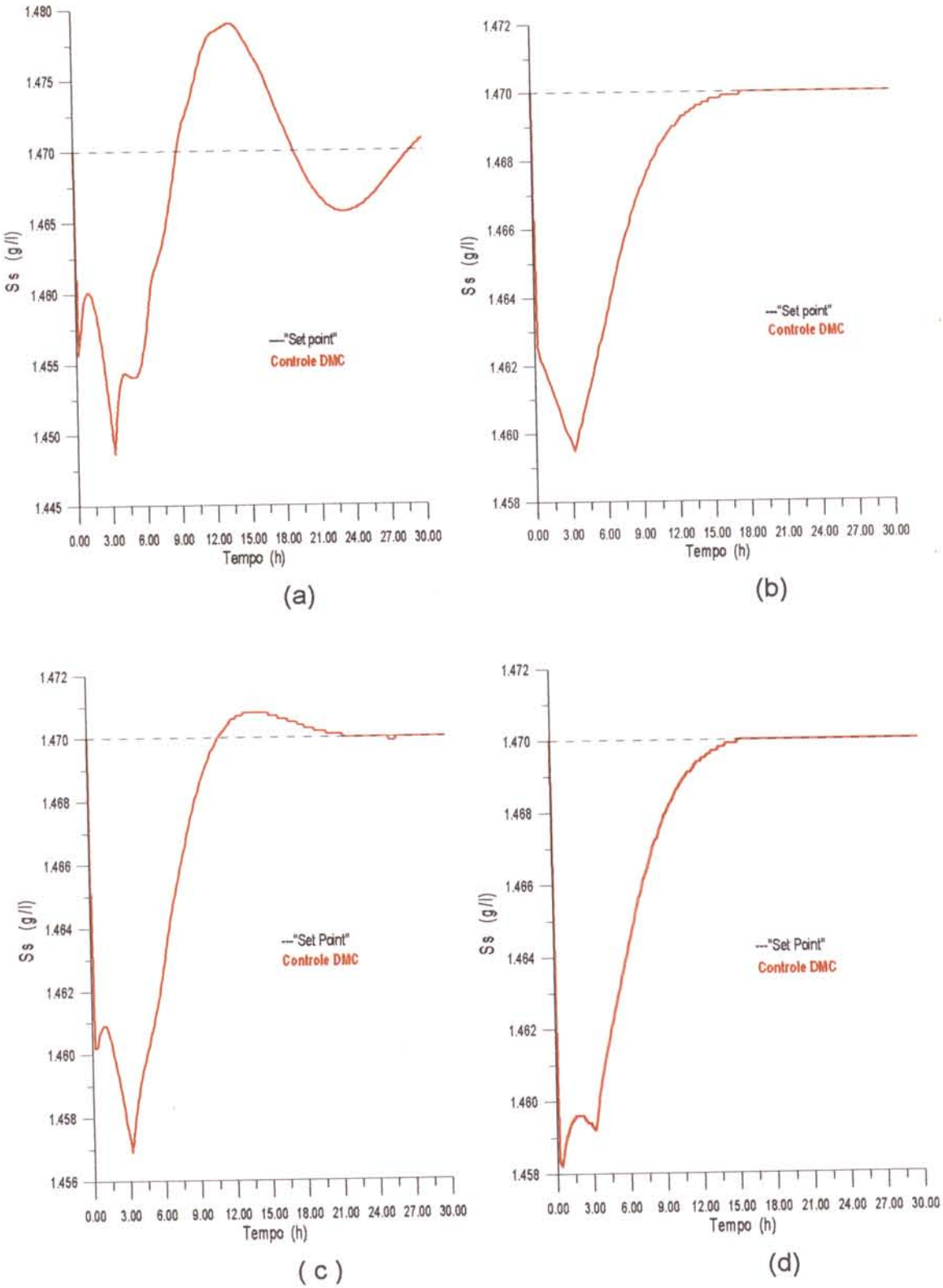
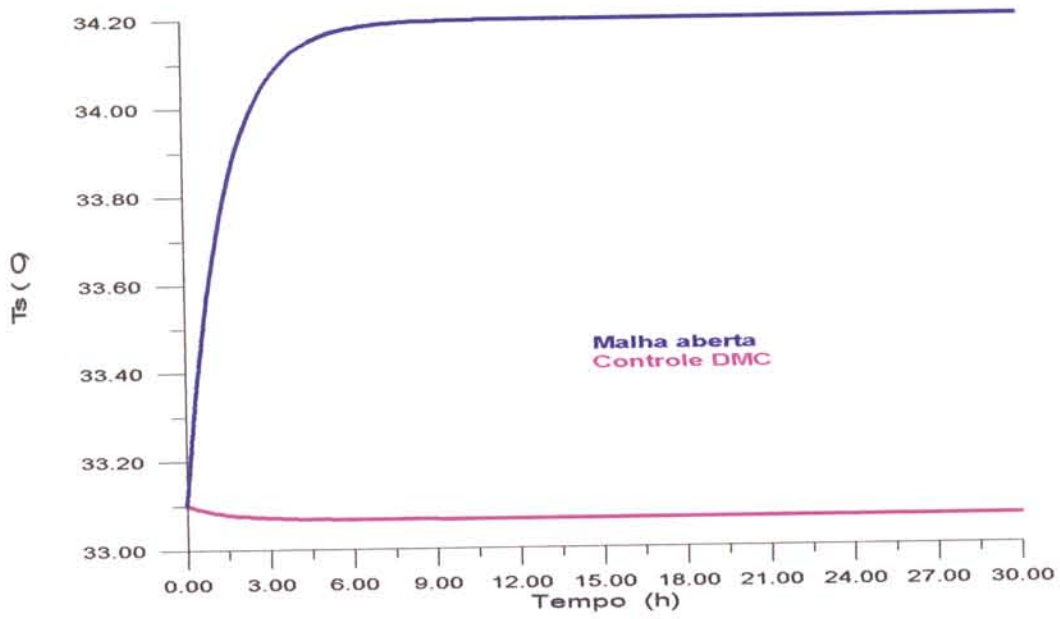
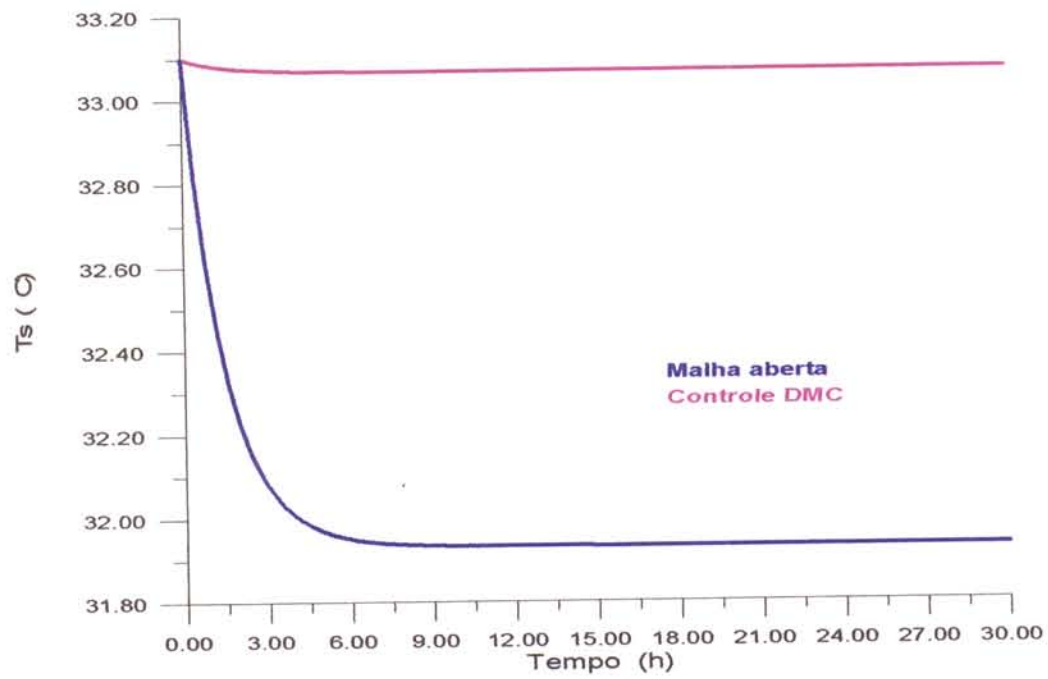


Figura 8.10 - Perfil da atuação do controlador DMC na variável controlada. Parâmetros: NP =15, NC = 8, f = 0,4 e Δt = 12. Perturbação: (a) 20% em S_0, (b)-20% em S_0, (c)10% em T_0 e (d)-10% em T_0



(a)



(b)

Figura 8.11-Perfil da atuação do controlador DMC na variável Ts. Parâmetros: NP = 15, NC = 8, f = 0,4 e $\Delta t = 12$. (a) Perturbação +10% em T_0 e (b) Perturbação -10% em T_0

A Figura 8.12 apresenta os perfis das variáveis de saída (S_S, X_S, p_S e T_S) para perturbação +20% em S_0, mostrando os comportamentos das variáveis em malha aberta e sob ação de controle. Observa-se que mantendo-se a variável controlada (S_S) dentro de patamares desejados através da manipulação da variável F_0, consegue-se manter todas as outras variáveis de saída (X_S, p_S e T_S) nos valores do estado estacionário de referência, mostrando que a estratégia DMC, como já foi verificada na análise dos outros resultados, apresenta ótima performance e uma robustez muito satisfatória.

Os resultados obtidos com a implantação da estratégia DMC, mostram que as suas qualidades para este processo não justificam considerações na literatura quanto a queda de desempenho do controlador DMC de comportamento linear, para processos de dinâmicas complexas, não lineares e lentas. O que pode-se confirmar através dos resultados é que o controlador DMC apresenta-se como uma estratégia viável de controle para o processo em estudo, mantendo a operação em faixas desejadas, ou seja, altas taxas de produtividade e rendimento. Estes resultados também foram encontrados no trabalho de DECHECHI (1996) na aplicação da estratégia DMC no processo de fermentação alcoólica contínua convencional de porte industrial.

8.5.1 - Estudo do tempo de atraso da amostragem

No item 8.3.1 foi citada a técnica de análise "on-line" da concentração da variável controlada, conseguindo-se resultados a cada 12 minutos. O estudo do tempo de atraso da amostragem na atuação da estratégia DMC é de grande relevância, visto que este estudo permite verificar se o processo consegue se manter sob controle com outros valores de tempo de amostragem. Esta análise também é importante para observar o desempenho do controlador frente a estes tempos de atraso, pois o resultado do valor da concentração de ART no efluente é comparada com o "set-point" desejado e o controle DMC toma as medidas necessárias para reduzir esta diferença.

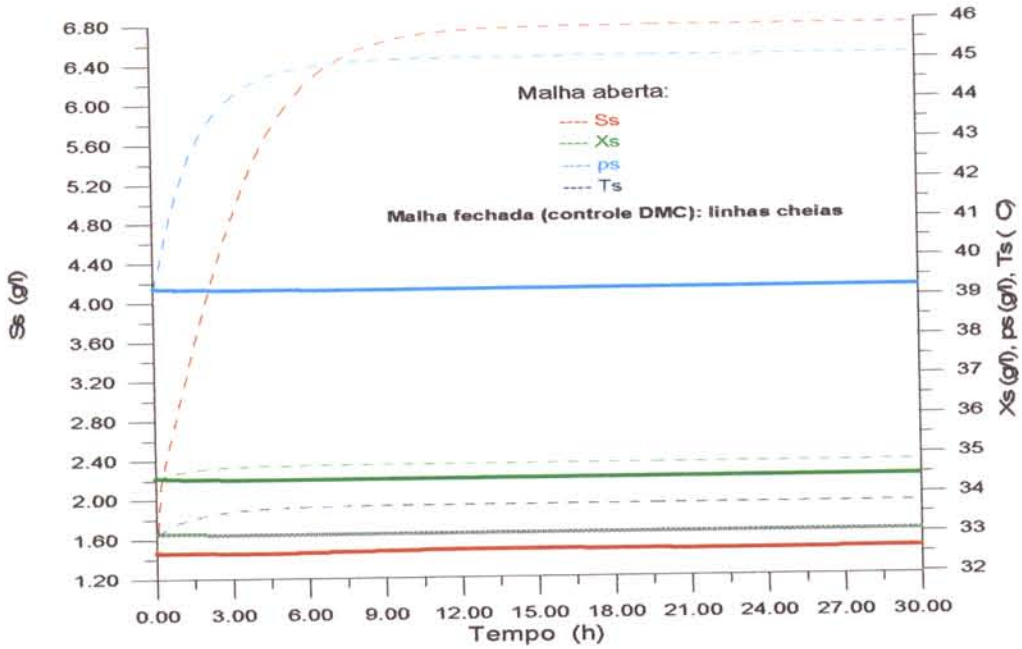


Figura 8.12 - Perfis das variáveis de saída (S_S, p_S, X_S e T_S) para perturbação +20% em S_0. Linhas pontilhadas: malha aberta. Linhas cheias: controle DMC.

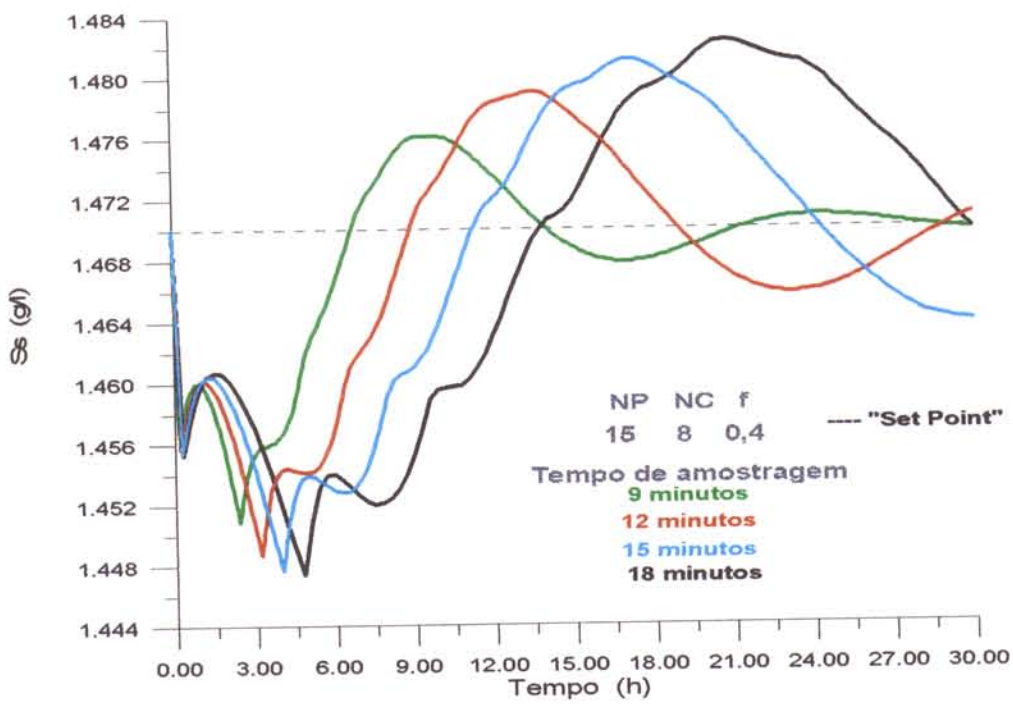


Figura 8.13 - Comportamento da variável S_S para a atuação do controlador DMC com perturbação de +20% em S_0 para análise da variação do tempo de amostragem.

A Figura 8.13 apresenta o perfil da concentração de ART efluente para vários tempos de amostragem: 6 minutos, 12 minutos, 15 minutos e 18 minutos. Observa-se pelo perfil de S_S que o aumento do tempo de amostragem para perturbação de +20% em S_0 aumenta sensivelmente o erro quadrático, e o perfil da concentração de S_S apresenta picos abaixo e acima do valor de "set-point" mais acentuados e respostas mais lentas. A oscilação da variável controlada cresce proporcionalmente com o aumento do tempo de atraso. Então, quanto menor o valor do tempo de amostragem, a ação do controlador se torna mais rápida, chegando mais cedo ao valor desejado com menos oscilações.

Verifica-se que os resultados mostram que com a diminuição do tempo de amostragem, a ação do controle é melhorada, aumentando-se a performance do controlador. Como já foi citado através de referências da literatura, a otimização das técnicas de amostragem acelerou a utilização de controles avançados. Espera-se que num futuro próximo possa ocorrer redução do tempo de amostragem, através de novas técnicas instrumentais de análise ou técnicas mais rápidas, o que justifica estudos com Δt abaixo dos 12 minutos necessários na atualidade para o uso da técnica HPLC.

8.6 - Conclusões

Neste capítulo foi abordado a problemática do desenvolvimento e de implementação de uma estratégia de controle baseado no algoritmo DMC, para o processo não convencional de obtenção de etanol proposto neste trabalho.

O controle DMC-SISO mostrou-se um algoritmo de implantação muito claro e simples. O método de estimativas dos parâmetros desta estratégia de controle foi satisfatório, pois os parâmetros escolhidos levaram a ótimo desempenho do controlador.

Para todas as perturbações impostas as variáveis S_0 e T_0, o controlador DMC SISO mostrou-se com alto desempenho e bem robusto na manutenção dos valores desejados ("set-point").

No estudo do tempo de amostragem, observou-se que quanto maior o tempo

de atraso da análise da concentração de ART no efluente, as ações do controlador apresentavam resultados mais lentos e maiores diferenças entre o valor corrigido e o valor desejado.

Os resultados obtidos neste trabalho mostraram que a estratégia DMC com técnica de otimização baseada no uso de programação linear, foi adequada para controlar o processo dentro do desejado, mesmo sendo o sistema estudado complexo, de dinâmica relativamente lenta e não linear.

9 - CONCLUSÕES GERAIS

A revisão bibliográfica mostrou que houve nos últimos 20 anos um grande aumento nas estratégias de retirada do produto enquanto ele é formado, tentando desta forma aumentar o rendimento e a produtividade, pela minimização da inibição pelo produto, bem com a utilização de técnicas avançadas de controle para permitir que o processo opere em condições desejadas (otimizadas). A literatura apresenta vários modelos cinéticos e parâmetros necessários no estudo de modelagem matemática da fermentação alcoólica.

Tendo como embasamento as condições atuais de operação das destilarias brasileiras, escolheu-se para a retirada contínua do excesso de etanol do fermentador o sistema flash a vácuo, por apresentar maior facilidade na operação prática de todo o processo e provável redução nos custos fixos e de manutenção.

A representação matemática do processo foi baseado em cinética fermentativa e balanços de massa e energia. Os valores dos parâmetros cinéticos foram cuidadosamente escolhidos, baseados em dados experimentais de cepas usadas nas usinas brasileiras em condições o mais próximo possível da realidade, tendo como base a representação mais realística da operação do processo proposto. Utilizou-se do método de Runge-Kutta de quarta ordem para resolver o conjunto de equações diferenciais ordinárias.

Utilizou-se do modelo NRTL para obtenção das composições do equilíbrio líquido-vapor (ELV) da mistura binária etanol-água na temperatura desejada de operação do tanque flash (30^0C). Comparando-se as composições de ELV calculadas e os valores exatos, observou-se uma dispersão média em torno de 0,6%, o que mostra um erro bem pequeno, validando os valores calculados.

O processo proposto neste trabalho foi otimizado utilizando-se da metodologia baseada em planejamento fatorial e posterior análise de superfície de resposta. Esta metodologia apresentou-se como uma ferramenta útil, pois conseguiu-se muitas informações do processo sem necessidade de utilização de grande número de simulações, com os resultados obtidos estatisticamente

validados. Em função dos efeitos principais, determinados pela técnica de planejamento fatorial completo (2^6), verificou-se que as variáveis que mais influência exerceram sobre o rendimento e a produtividade foram: S_0, R, t_r e r. Através do planejamento experimental 2^4 + configuração estrela, foram encontradas faixas ótimas das variáveis de entrada, que garantam altos rendimentos e produtividades.

Através do estudo dinâmico, verificou-se que o perfil da temperatura no reator, em operação otimizada, manteve-se em patamares bem aceitáveis, tornando claro a boa escolha feita do sistema de separação (tanque flash a vácuo). Com a operação otimizada não há necessidade do trocador de calor, reduzindo consideradamente o custo deste processo. Observou-se também que a concentração de etanol no reator manteve-se em níveis desejados, ou seja, abaixo do poder inibitório às leveduras alcoólicas e em concentrações que inibem os microrganismos indesejados. Verificou-se uma acentuada queda na concentração de ART no reator, valor compatível com os obtidos nos processos práticos.

Por intermédio de perturbações degrau nas variáveis operacionais (variáveis de entrada) otimizadas, observou-se que o comportamento dinâmico do processo em malha aberta apresentou perfis regulares como respostas lineares e também dinâmicas complexas como perfis de respostas inversas. A variável escolhida, por ser mais adequada, para ser controlada foi a concentração de ART do efluente do fermentador.

Os melhores valores para se obter uma alta performance, ou seja, rendimento de 83,4% e produtividade de 21,0g/l h foi alcançada para valores das variáveis operacionais mantidas em: S_0=180g/l, R=0,35, t_r=1,2h, r=0,45, P=34,5mmHg e X_R=90g/l.

A vazão do meio de alimentação apresentou-se como a mais indicada para ser manipulada, pois foi observado que esta variável conferiu uma maior estabilidade ao processo, através da influência mais estável na variável controlada.

Tendo o objetivo de fixar a operação do processo otimizado, implementou-se a estratégia DMC-SISO, onde se conseguiu manter a operação em alta performance. Verificou-se que os resultados obtidos sob controle da estratégia

DMC, permitem concluir que a mesma, se mostrou robusta e adequada para operar o processo dentro do desejado, mesmo constatando-se que o sistema é complexo e com dinâmica relativamente lenta e não linear. O estudo do tempo de amostragem permitiu verificar que quanto maior este tempo, as ações do controle DMC apresentavam respostas mais lentas e maiores erros.

O valor da produtividade alcançada pelo processo proposto foi mais de 166% acima do valor de produtividade alcançado pelo processo convencional otimizado, mantendo-se o mesmo nível de rendimento.

10 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. AGRAWAL, P. ; KOSHY, G. ; RAMSEIER, M. An algorithm for operating a fed- batch fermentor at optimun specific-growth rate. Biotechnology and Bioengineering, New York, v.33, p. 115-125, 1989.

2. AIBA, S. ; SHODA, M. ; NAGATANI, M. Kinetics of product inhibition in alcohol fermentation. Biotechnology and Bioengineering, New York, v.10, p. 845-864, 1968.

3. AIBA, S. & SHODA, M. Reassessment of the product inhibition in alcohol fermentation. Journal of Fermentation Technology, Osaka, v.47, p.790-794, 1969.

4. ALI, E. & ZAFIRIOU, E. Optimization-based tuning of nonlinear model predictive control with state estimation. Journal of Process Control, Oxford, v. 3, n. 2, p. 97-107, 1993.

5. ALVES, J. G. L. F. Estudo da influência da temperatura na cinética de crescimento anaeróbico de *Saccharomyces cerevisiae*. Campinas, 1996. 69 p.Tese (Mestre em Engenharia de Alimentos) - Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas.

6. ANDRIETTA, S. R. ; STUPIELLO, J. P. Simulação e modelagem para processo de fermentação alcoólica (II) contínua. Stab Açúcar, Álcool e Subprodutos, Piracicaba, v.9, p. 45-51, set./dez., 1990.

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

8. ANDRIETTA, S. R. & MAUGERI, F. Optimum design of a continuous fermentation unit of an industrial plant for alcohol production. Advances in Bioprocess Engineering, eds. E. Galindo & O. T. Ramirez, Kluwer Academic Publishers, 1994, p. 47-52.

9. ANGELIS, D. F. Fermentação etanólica: microbiologia. Buckman Laboratórios Ltda & Departamento de Bioquímica - UNESP, 1986 , p. 1-2.

10. ASSIS, A. J. ; DECHECHI, E. C. ; MACIEL FILHO, R. Controle adaptativo e preditivo (DMC) de um processo contínuo de fermentação alcoólica: comparação de desempenhos. In: XI Simpósio Nacional de Fermetações, 1996, São Carlos. Anais. Universidade Federal de São Carlos, 1996, v.1, p. 156-161.

11. BAJPAI, P. K. & BAJPAI, P. Cultivation and utilization of *Jerusalem artichoke* for ethanol, single cell protein, and high-fructose syrup production. Enzyme and Microbial Technology, New York, v. 13, n. 4 p. 359-362, apr., 1991.

12. BAJPAI, P. & MARGARITIS, A. Ethanol inhibition kinetics of *Kluyveromyces marxianus* grown on *Jerusalem artichoke* juice. Applied and Environmental Microbiology, Washington, v. 44, n. 6, p. 1325-1329, dec., 1982.

13. BAJPAI, P. K. & MARGARITIS, A. The effect of temperature and pH on ethanol production by free and immobilized cells of *Kluyveromyces marxianus* grown on *Jerusalem artichoke* extract. Biotechnology and Bioengineering, New York, v. 30, p. 306-313, 1987.

14. BARROSO, C. V. & ROSEMBERG, J. A. Obtenção de mutantes *Saccharomyces cerevisiae* resistentes a 15% de etanol. Brasil Açucareiro, Rio de Janeiro, p. 162-165, 1968.

15. BARROS NETO, B. ; SCARMINIO, J. S. ; BRUNS, R. E. Planejamento e otimização de experimentos. Campinas: edit. da Unicamp, 1995, 299p.

16. BAYLEY, J. E. & OLLIS, D. F. Biochemical engineering fundamentals. 2ª ed. New York: McGraw-Hill International Editions, 1986. 984p.

17. BAZUA, C. D. ; WILKE, C. R. Ethanol effects on the kinetics of a continuous fermentation with *Saccharomyces cerevisiae* . Biotechnology and Bioengineering Symposium, New York, v.7, p. 105-118, 1977.

18. BOSKOVIC, J. D. Stable adaptative control of a class of continuous-flow bioreactors, AIChE Journal, New York, v. 42, n.1, p. 176-186, 1996.

19. BOX, G. E. P. & WILSON, K. B. On the experimental altainment of optimun condition. J. Royal Stat., v. 13, p. 1-45, 1951.

20. BOX, G. E. P. ; HUNTER, W. G. ; HUNTER, J. S. Statistics for experimenters. New York: Wiley, 1978. 652p.

21. BROWN, S. W. ; OLIVER, S. G. ; HARRISON, D. E. F. Ethanol inhibition of yeast growth and fermentation: differences in the magnitude and complexity of the effect. Europ. Journal App. Microbiol. Biotechnol., Berlin, v. 11, p. 151-155, 1981.

22. CALIBO, R. L. ; MATSUMURA, M. ; TAKAHASHI, J. ; KATAOKA, H. Ethanol stripping by pervaporation using porous PTFE membrane. Journal of Fermentation Technology, Osaka, v. 65, n.6, p. 665-674, 1987.

23. CALIBO, R. L. ; MATSUMURA, M. ; KATAOKA, H. Continuous ethanol fermentation of concentrated sugar solutions coupled with membrane distillation using a PTFE module. Journal of Fermentation and Bioengineering, Osaka, v. 67, n.1, p. 40-45, 1989.

24. CARVALHO, B. S. Efeito da temperatura na cinética de morte celular e em fermentação alcoólica contínua com reciclo de células. Campinas, 1996. 83p.Tese (Mestre em Engenharia de Alimentos) - Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas.

25. 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.

26. CUTLER, C. R. & RAMAKER, B. L. Dynamic matrix control- a computer algorithm. AIChE National Meeting, Houston, april, 1979.

27. CYSEWSKI, G. R. ; WILKE, C. R. Rapid ethanol fermentatios using vacuum and cell recycle. Biotechnology and Bioengineering, New York, v.19, p. 1125-1143, 1977.

28. DAHHOU, B. ; LAKRORI, M. ; QUENNED, E. F. ; CHÉRUY, A. Control of a continuous fermentation process. Journal of Process Control, Oxford, v. 2, n. 2, p. 103-111, abr., 1992.

29. DALE, M. C. CHEN, C. ; OKOS, M. R. Cell growth and death rates as factors in the long-term performance, modelling, and design of immobilized cell reactors. Biotechnology and Bioengineering, New York, v. 36, n.10, p. 983-992, 1990.

30. DAUGULIS, A. J. & SWAINE, D. E. Examination of substrate and product inhibition kinetics on the production of ethanol by suspended and immobilized cell reactors. Biotechnology and Bioengineering, New York, v. 29, p. 639-645, 1987.

31. DAUGULIS, A. J. ; SWAINE, D. E. ; KOLLERUP, F. ; GROOM, C. A. Extractive fermentation-integrated reaction and product recovery. Biotechnology Letters, London, v. 9, n. 9, p. 425-430, 1987.

32. 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.

33. DECHECHI, E. C. Controle "DMC" de um processo de fermentação alcoólica contínua em escala industrial. Campinas, 1996.126p. Tese (Mestre em Engenharia Química) - Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas.

34. DOCHAIN, D. & PERRIER, M. Dynamical modelling, analysis monitoring and control design for nonlinear bioprocesses. Advances in Biochemical Engineering, Berlin, v. 56, p. 147-197, 1997.

35. DOMÍNGUEZ, H. ; NÚNEZ, M. J. ; CHAMY, R. ; LEMA, J. M. Determination of kinetic parameters of fermentation processes by a continuous unsteady-state method: application to the alcoholic fermentation of D-Xylose by *Pichia stipitis*. Biotechnology and Bioengineering,New York, v. 41, p. 1129-1132, 1993.

36. DOURADO, A. ; GOMA, G. ; ALBUQUERQUE, U. ; SEVELLI, Y. Modelling and static otimization of ethanol production in a cascade reactor. Biotechnology and Bioengineering, New York, v.29, p. 187-194, 1987.

37. EATON, J. W. & RAWLINGS, J. B. Model-predictive control of chemical processes. Chemical Engineering Science, Oxford, v. 47, n.4, p. 705-720, 1992.

38. FERRAS, E. ; MINIER, M. ; GOMA, G. Acetonobutylic fermentation: improvement of performances by coupling continuous fermentation and ultrafiltration. Biotechnology and Bioengineering, New York, v. 28, p. 523-533, 1986.

39. FINGUERUT, J. CÉSAR, A. R. P. ; LEIMER, K. H. ; ROSSEL, C. E. V. Fermentação contínua em múltiplos estágios. Stab Açúcar, Álcool e Subprodutos, Piracicaba, v. 10, n. 3, p.41-42, jan./fev., 1992.

40. FISHER, D. G. Process control: an overview and personal perspective. The Canadian Journal of Chemical Engineering, Ottawa, v. 69, p. 5-26, 1991.

41. FLORY, P. J. Principles of polymer chemistry. Sthaca: Cornell University Press, 1981, 672p.

42. FOLLY, R. ; BERLIM, R. ; SALGADO, A. ; FRANÇA, R. ; VALDMAN, B. Controle adaptativo a variação de carga da alimentação de uma fermentação alcoólica. In: XI Simpósio Nacional de Fermentações, 1996, São Carlos. Anais. Universidade Federal de São Carlos, 1996, v.1, p. 150-155.

43. FREDENSLUND, A. ; JONES, R. L. ; PRAUSNITZ, J. M. Group-contribution estimation of activity coefficients in nonideal liquid mixtures. AIChE Journal, New York, v.21, 1086-1099, 1975.

44. GARCIA, C. E. ; PRETT, D. M. ; MORARI, M. Model predictive control: theory and practice - a survey. Automatica, Oxford, v. 25, n.3, p. 335-348, 1989.

45. GAWTHROP, P. J. & PONTON, J. W. Improved control using dynamic process models. Trans IChemE, v. 74, part A, p. 63-69, jan., 1996.

46. GHOSE, T.K. ; TYAGI, R.D. Rapid ethanol fermentation of cellular hydrolysate I. Batch versus continuous systems. Biotechnology and Bioengineering, New York, v.21, p.1387-1400,1979.

47. GIORDANO, R. C. Termodinâmica do equilíbrio aplicada à destilação etanol/água. Campinas, 1985. 221p. Tese (Mestre em Engenharia Química) - Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas.

48. GMEHLING,J. ; ONKEN, U. ; ARLT, W. Vapor-liquid equilibrium data collection: aqueous organic systems. Vol. 1-Supplement 1, Frankfurd: Dechema, Chemical data series, v.1, pt. 1a,1977.

49. GOMIS, D. B. ; ALVAREZ, M. D. G. ; ALONSO, J. J. M. ; VALLINA, A. N. Determination of sugars and alcohols in apple juice and cider by high performance liquid chromatography. Chromatographia, v. 25, n.8, aug., 1988.

50. GOOCHEE, C. F. ; HATCH, R. T. ; CADMAN, T. W. Control of *Escherichia coli-Candida utilis* continuous, competitive mixed-culture system using the dynamic matrix control algorithm. Biotechnology and Bioengineering New York, v. 33, p. 282-292, 1989.

51. GRASSI, M. O. Controle preditivo com modelo não-linear de um tanque de aquecimento em batelada. Campinas, 1995. 135p.Tese (Mestre em Engenharia Química) - Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas.

52. GROOT, W. J. ; VAN den OEVER, C. E. ; KOSSEN, N.W. F. Pervaporation for simultaneous product recovery in the butanol/isopropanol batch fermentation. Biotechnology Letters, London, v.6, n.11, p.709-714, 1984.

53. GUERREIRO, M. A. Desenvolvimento de um sistema especialista para o projeto de unidades industriais de produção de álcool. Campinas, 1995. 98p. Tese (Mestre em Engenharia de Alimentos) - Faculdade de Engenharia de Alimentos - Universidade Estadual de Campinas.

54. GYAMERAH, M. & GLOVER, J. Production of ethanol by continuous fermentation and liquid-liquid extraction. Journal of Chemical Technology & Biotechnology, Oxford, v. 66, p. 145-152, 1996.

55. HENSON, M. A. & SEBORG, D. E. Nonlinear control strategies for continuous fermenters. Chemical Engineering Science, Oxford, v. 47, n.4, p.821-835, 1992.

56. HENLEY, E. J. ; SEADER, J. D. Equilibrium stage separation operations in chemical engineering. New York: Jonh Wiley & Sons, 1981. 742p.

57. HIMMELBLAU, D. M. & BISCHOFF, K. B. Process analysis and simulation: deterministic systems. New York: Jonh Wiley & Sons, 1968. 348p.

58. HOLZBERG, I. ; FINN, R. K. ; STEINKRAUS, K. H. A kinetic study of the alcoholic fermentation of grape juice. Biotechnology and Bioengineering, New York, v. 9, p. 413-427, 1967.

59. HOPPE, G. K. ; HANSFORD, G. Ethanol inhibition of continuous anaerobic yeast growth. Biotechnology Letters, London, v.4, n.1, p. 39-44, 1982.

60. HORII, J. Uso de microrganismos selecionados na fermentação alcoólica. In: Fermentações Industriais e Transformações Microbianas do Solo, São Paulo. Anais. Sociedade Brasileira de Microbiologia, São Paulo, p. 18-20, 1980.

61. HOVD, M. ; LEE, J. H. ; MORARI, M. Truncated step response models for model predictive control. Journal of Process Control, Oxford, v. 3, n. 2, p. 67-74, may, 1993.

62. HUANG, S. Y. & CHEN, J. C. Analyses of the kinetics of ethanol fermentation with *Zymomonas mobilis* considering temperature efect. Enzyme Microbial Technology, New York, v.10, p.431-439, jul., 1988.

63. ISHIDA, K. & SHIMIZU, K. Novel repeated batch operation for flash fermentation system: experimental data and matchematical modelling. Journal of Chemical Technology & Biotechnology, Oxford, v. 66, p. 340-346, 1996.

64. ISSACS, S. H. & THOMA, M. The adaptative control of an airlift tower loop fermenter: an application of model-based control employing a sophisticated process model. Chemical Engineering Science, Oxford, v.47, n.4, p. 943-958, 1992.

65. JARZEBSKI, A. B. ; MALINOWSKI, J. J. ; GOMA, G. Modeling of ethanol fermentation at the higt yeast concentration. Biotechnology and Bioengineering, New York, v. 34, n.9, p. 1225-1290, 1989.

66. KALIL, S. J. Modelagem, simulação e otimização de um processo de fermentação alcoólica contínua, com reciclo de células, em reator cascata. Campinas, 1997. 93p.Tese (Mestre em Engenharia de Alimentos)- Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas.

67. KHORAKIWALA, K. H. ; CHERYAN, M. ; MEHAIA, M. A. Ethanol production in a membrane recycle bioreactor: comparison of the performance of *Saccharomyces cerevisiae* and *Zymomonas mobilis*. Biotechnology and Bioengineering Symposium, New York, n.15, p. 251-261, 1986.

68. KOLLERUP, F. & DAUGULIS, A. J. A Mathematical model for ethanol production by extractive fermentation in a continuous stirred tank fermentor. Biotechnology and Bioengineering, New York, v. 27, p. 1335-1346, 1985.

69. KÜHM, I. Communications to the editor: Alcoholic fermentation in an aqueous two - phase system. Biotechnology and Bioengineering, New York, v.22, p. 2393-2398, 1980.

70. KWONG, W. H. & CORREA, R. G. Controle preditivo com modelo não-linear de um fermentador contínuo. In: XI Simpósio Nacional de Fermentações, 1996, São Carlos. Anais. Universidade Federal de São Carlos, 1996, v.1, p.339- 344.

71. LEÃO, C. ; VAN UDEN, N. Effects of ethanol and other alkanols on the glucose transport system of *Saccharomyces cerevisiae*. Biotechnology and Bioengineering, New York, v.24, p. 2601-2604, 1982.

72. 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, n. 4, p. 177-182, 1981.

73. LEE, J. M. ; POLLARD, J. F. ; COULMAN, G. A. Ethanol fermentation with cell recycling: computer simulation. Biotechnology and Bioengineering, New York, v. 25, n.2, p. 497-511, 1983.

74. LEE, C. W. & CHANG, H. N. Kinetics of ethanol fermentation in membrane cell recycle fermentors. Biotechnology and Bioengineering, New York, v. 29, p. 1105-1112, 1987.

75. LEE, S. C. ; HWANG, Y. B. ; CHANG, H. N. ; CHANG, Y. K. Adaptative control of dissolved Oxygen concentration in a bioreactor. Biotechnology and Bioengineering, New York, v. 37, p. 597-607, 1991.

76. LEVENSPIEL, O. The Monod equation a revisit and a generalization to product inhibition situations. Biotechnology and Bioengineering, New York, v. 22, n. 8, p.1671-1687, 1980.

77. LUONG, J. H. T. Kinetics of ethanol inhibition in alcohol fermentation. Biotechnology and Bioengineering, New York, v.27, n.3, p.280-285, 1985.

78. LUYBEN, W. L. Process modeling, simulation and control for chemical engineers. New York: McGraw-Hill international editions, 1990. 725p.

79. MAIORELLA, B. L. & WILKE, C. R. Communications to the editor - Energy requirements for the vacuferm process. Biotechnology and Bioengineering, New York, v. 22, p. 1749-1751, 1980.

80. 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.

81. MAIORELLA, B. L. ; BLANCH, H. W. ; WILKE, C. R. Biotechnology report-Economic evaluation of alternative ethanol fermentation processes. Biotechnology and Bioengineering, New York, v.26, p. 1003-1025,1984.

82. MAITI, S. N. & SARAF, N. Adaptive dynamic matrix control of a distillation column with closed-loop online identification. Journal of Process Control, Oxford, v. 5, n. 5, p. 315-328, oct., 1995.

83. MARTINS, M. I. DECHECHI, E. C. ; MACIEL FILHO, R. ; MAUGERI FILHO, F. Controle por matriz dinâmica de um processo contínuo de purificação de enzimas. In: XI Simpósio Nacional de Fermentações, 1996, São Carlos. Anais. Universidade Federal de São Carlos,1996,v.1, p.422-427.

84. MATSUMURA, M. & MÄRKL, H. Elimination of ethanol inhibition by perstraction. Biotechnology and Bioengineering, New York, v.28 p. 534-541, 1986.

85. MAURATH, P. R. ;MELLICHAMP, D. A .; SEBORG, D. E. Predictive controller design for Single – Input/Single-Output (SISO) system. Ind. Eng. Chem. Res., v.27, n.6, p.956-963, 1988.

86. MENEZES, T. J. B. Etanol o combustível do Brasil. São Paulo:ed. Agron. Ceres, 1980, 233p.

87. MINIER, M. & GOMA, G. Ethanol production by extractive fermentation. Biotechnology and Bioengineering, New York, v.24, p.1565-1579, 1982.

88. MONBOUQUETE, H. G. Modeling higt-biomass-density cell recycle fermentors. Biotechnology and Bioengineering, New York, v. 39, n.5, p. 498-503, 1992.

89. MONOD, J. The growth of bacterial culture. Annual Review of Microbiology, Palo Alto, v.3, p. 371-394, 1949.

90. MORIMURA, S. ; LING, Z. Y. ; KIDA, K. Ethanol production by repeated-batch fermentation at high temperature in a molasses medium containing a high concentration of total sugar by a thermotolerant flocculating yeast with improved salt-tolerance. Journal of Fermentation and Bioengineering, Osaka, v. 83, n. 3, p. 271-278, 1997.

91. 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.

92. MOULIN, G. ; BOZE, H. GALZY, P. Inhibition of alcoholic fermentation by substrate and ethanol. Biotechnology and Bioengineering, New York, v. 22, p. 2375-2381, 1980.

93. MÜLLER, M. & PONS, M. N. Coupling of gas membrane smooth pervaporation and alcoholic fermentation. Journal of Chemical Technology & Biotechnology, Oxford, v.53,n. 3, p. 343-358, 1991.

94. MUSKE, K. R. & RAWLINGS, J. B. Linear model predctive control of unstable processes. Journal of Process Control, Oxford, v. 3, n. 2, p. 85-96, may, 1993.

95. NIKRAVESH, M. ; FARELL, A. E. ; LEE, C. T. ; VAN ZEE, J. W. Dynamic matrix control of diaphragm-type chlorine/caustic electrolysers. Journal of Process Control, Oxford, v. 5, n. 3, p. 131-136, jun., 1995.

96. NOVAK, M. ; MORENO, P. S. ; GOMA, G. Alcoholic fermentation: on the inhibitory effect of ethanol. Biotechnology and Bioengineering, New York, v.23, p. 201-211, 1981.

97. PARK, S. & RAMIREZ, W. F. Optimal regulatory control of bioreactor nutrient concentration incorporating system identification. Chemical Engineering Science, Oxford, v. 45, n.12, p. 3467-3481, 1990.

98. PHAM, C. B. ; MOTOKI, M. ; MATSUMURA, 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.

99. PHILIPPIDIS, G. P. & HATZIS, C. Biochemical engineering analysis of critical process factors in the biomass-to-ethanol technology. Biotechnology Progress, New York, v. 13, n. 3, may/jun., p. 222-231, 1997

100. 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. 123-131, 1983.

101. PRADELLA, J. G. C. Utilização de fermentadores não convencionais na produção de etanol. In: X Encontro sobre Escoamento em Meios Porosos, 1982, São Carlos. Anais. Universidade Federal de São Carlos, 1982, v. 1, p. 15-51.

102. PRAUSNITZ , J. M. ; LICHTENTHALER , R.M. ; AZEVEDO , E. G. Molecular thermodynamics of fluid phase equilibria. 2ª edition, Englewood Chiffs: Prentice - Hall, 1986. 600p.

103. 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 Bioengineering, Osaka, v. 80, n.2, p.185-189,1995.

104. RAMALINGHAM, A. ; FINN, R. K. The vacuferm process, a new approach to fermentation of alcohol. Biotechnology and Bioengineering, New York, v. 19, p. 583-589, 1977.

105. REID , R. C. ; PRAUSNITZ , J. M; POLING , B.E. The properties of gases and liquids . 4ª ed. Singapure: McGraw - Hill Book Company,1987. 741p.

106. RIBA, J. P. ; GOMA, G. Procedes d'extraction de l'ethanol et fermentation extractive. Colloque Soc. Fr. Microbiol., Reims, P. 83-108. 1981.

107. RICHALET, J. ; RAULT, A. ; TESTUD, J. L. ; PAPON, J. Model predictive heuristic control: applications to industrial processes. Automatica, Oxford, v. 14, p. 413-428, 1978.

108. RODRIGUES, M. I. ; ANDRIETTA, S. R. ; MAUGERI FILHO, F. Simulação da produtividade e rendimento em fermentação alcoólica contínua, para reatores operando em condições ideais e não-ideais de mistura. Stab, Açúcar, Álcool e Subprodutos, Piracicaba, p. 35-41, maio/jun.,1992.

109. RODRIGUES, M. I. Modelagem, simulação e controle de um processo contínuo de purificação de enzimas. Campinas, 1993. 208p. Tese (Doutora em Engenharia de Alimentos)- Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas.

110. RODRIGUES, J. A. D. & MACIEL FILHO, R. Avaliação de performance do controlador preditivo DMC em fermentador batelada alimentada. In: XI Simpósio Nacional de Fermentações, 1996, São Carlos. Anais. Universidade Federal de São Carlos, 1996, v. 1, p. 333-338.

111. RUBILAR, A. A. M. Aspectos cinéticos e operacionais da fermentação alcoólica contínua em fermentador cascata com células livres e imobilizadas. Campinas, 1987. 150p. Tese (Mestre em Engenharia de Alimentos)-Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas.

112. SANCHEZ, E. N. ; ALHADEFF, E. M. ; ROCHA-LEÃO, M. H. M. ; FERNANDES, R. C. ; PEREIRA Jr., N. Performance of a continuous bioreactor with immobilized yeast cells in the ethanol fermentation of molasses-stillage medium. Biotechnology Letters, London, v. 18, n. 1, p. 91-94, 1996.

113. SANDLER, S. J. Chemical and engineering thermodynamics, 2ª ed. New York: John Wiley & Sons, 1989, 622p.

114. SEBORG, D. E. ; EDGARD, T.F. ; MELLICHAMP, D. A . Process dynamics and control, New York: John Wiley & Sons, 1989, 717p.

115. SCHALIEN, R. ; FAGERVIK, K. ; SAXÉN, B. ; RINGBOM, K. ; RYDSTRÖM, M. Adaptive on-line model for aerobic *Saccharomyces cerevisiae* fermentation. Biotechnology and Bioengineering, New York, v. 48, p. 631-638, 1995.

116. SHEPPARD, J. D. & COOPER, D. G. Development of computerized feedback control for the continuous phasing of *Bacillus subtilis*. Biotechnology and Bioengineering, New York, v. 36, p. 539-545, 1990.

117. SHI, Z. ; SHIMIZU, K. ; LIJIMA, S. ; MORISUE, T. ; KOBAYASHI, T. Theorical development and performance evaluation for extractive fermentation using multiple extractants. Biotechnology and Bioengineering, New York, v. 36, p. 520-529, 1990.

118. SHIMIZU, K. An overview on the control system design of bioreactors. Advances in Biochemical Engineering, Berlin, v. 50 , p. 65-84, 1993.

119. SILVA, F. L. H. ; DECHECHI, E. C. ; MACIEL FILHO, R. ; RODRIGUES, M. I. & MAUGERI FILHO, F. Modeling, simulation, optimization and control of an extractive alcoholic fermentation process. In: 8th European Congress on Biotechnology. Book of abstracts. Budapest, 1997, p.269

120. SILVA, F. L. H. & MAUGERI FILHO, F. Fermentação alcoólica: estudo dinâmico. In: 1$^{er.}$ Congreso de Ingenieria de Procesos del Mercosur. Anais. Bahia Blanca, 1997, p.421-422

121. SINCLAIR, C. G. & KRISTIANSEN , B. Fermentation kinetics and modelling. New York: Taylor & Francis, 1987. 113p.

122. SIQUEIRA FILHO, E. P. Efeito da temperatura na cinética da fermentação alcoólica contínua com alta densidade celular. Campinas, 1997. 87p. Tese (Mestre em Engenharia de Alimentos) - Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas.

123. SISTU, P. B. & BEQUETTE, B. W. Nonlinear predictive control of uncertain processes: application to a CSTR. AIChE Journal, New York, v. 37, n.11, p. 1711-1723, nov., 1991.

124. SLAPACK, G. E. ; RUSSEL, I. ; STEWART, G. G. Thermophilic microbes in ethanol production. Florida: CRC Press, 1987, 186p.

125. SMITH, J. M. VAN NESS, H. C. Introdução à termodinâmica da engenharia química. 3ª ed. Rio de Janeiro: ed. Guanabara Dois,1980, 593p.

126. SOUZA DIAS, J. M. C. Aplicação do método dinâmico de medida da velocidade específica máxima de crescimento celular à fermentação alcoólica contínua de mosto de melaço. São Paulo, 1982. 225p. Tese (Mestre em Engenharia)- Escola Politécnica da USP, Universidade Estadual de São Paulo.

127. TANNOCK, J. The application of high pressure liquid for process control. Sugar Journal, New Orleans, p. 21-25, jan., 1985.

128. 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.

129. TAYLOR, F. ; KURANTZ, M. J. ; GOLDBERG, N. ; CRAIG Jr., J. C. Control of packed columm fouling in the continuous fermentation and stripping of ethanol. Biotechnology and Bioengineering, New York, v. 51, p. 33-39, 1996.

130. TUBB, R. S. Genetics of ethanol producing microorganisms. CRC Crit. Rev. Biotechnol., v. 1, n. 3, p. 241-261, 1984.

131. UDRIOT, H. ; AMPUERO, S. ; MARISON, I. W. ; von STOCKAR, U. Extractive fermentation of ethanol using membrane destillation. Biotechnology Letters, London, v. 11, n. 7, p. 509-514, 1989.

132. VAN UDEN, N. Ethanol toxicity and ethanol tolerance in yeasts. Annual Reports on Fermentation Processes, New York, v. 8, p. 11-58, 1985.

133. VASCONCELOS, J. N. ; VILELA FILHO, V. Estudo do comportamento cinético da fermentação alcoólica industrial conduzida pelo processo descontínuo. Stab Açúcar, Álcool e Subprodutos, Piracicaba, p. 40-50, nov./dez. , 1988.

134. VASCONCELOS, J. N. ; PINTO, V. C. ; SILVA, R. A. Fermentação alcoólica industrial: modelagem e simulação do processo descontínuo alimentado. In: 9º Congresso Brasileiro de Engenharia Química, 1992, São Carlos. Anais. ABEQ, 1992, v. 2, p. 403-410.

135. VAZ, C. M. Processo Fercen-fermentação alcoólica contínua Engenho novo. Stab Açúcar, Álcool e Subprodutos, Piracicaba, p.33-35, jan/fev.,1991

136. VIANE, P. & von STOCKAR, U. An ivestigation of ethanol inhibition and other limitations occurring during the fermentation of concentrated whey permeate by *Kluyveromyces fragilis*. Biotechnology Letters, London, v. 7, n. 7, p. 521-526, 1985.

137. VICENTE, M. S. ; GONZO, E. E. ; GOTTIFREDI, J. C. Separation de ethanol-water mixtures by pervaporation through poly (acrylamide-co-bisacrylamide) gel membranes. Latin American Applied Research, Buenos Aires, v. 23, n. 3, p. 173-178, 1993.

138. VIGIÉ, P. ; GOMA, G. ; RENAUD, P. Y. CHAMILOTHORIS, G. ; DAHHOV, B. ; POURCIEL, J. B. Adaptive predictive control of a multistage fermentation process. Biotechnology and Bioengineering, New York, v 35, p 217-223, 1990.

139. WALAS, S. M. Phase equilibria in chemical engineering. Boston: Butterworth, 1985, 671p.

140. WEILNHAMMER, C. & BLASS, E. Continuous fermentation with product recovery by in-site extraction. Chemical Engineering & Technology, Weinheim, v. 17, n. 6, dec., p. 365-373, 1994.

141. WILSON, G. M. Vapor-liquid equilibrium. XI: A new expression for the excess free the energy of mixing. J. Am. Chem. Soc., Chicago, v.86, p. 127-130, 1964.

142. WIRTH, H. G. ; PARK, K. J. Principios de destilação aplicada a economia de combustível. Campinas: ed. Fundação Tropical de Pesquisas e Tecnologia, 1980, 113p.

143. 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: F.T.P. e tecnologia André Tosello, 1989. p. 11-12.

144. ZINES, D. O. ; ROGERS, P. L. A chemostat study of ethanol inhibition. Biotechnology and Bioengineering, New York, v. 13, p. 293-308, 1971.