



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS  
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA  
ÁREA DE CONCENTRAÇÃO  
DESENVOLVIMENTO DE PROCESSOS QUÍMICOS

**MODELAGEM E SIMULAÇÃO DO PROCESSO DE FERMENTAÇÃO  
EXTRATIVA A VÁCUO COM UMA CÂMARA DE FLASH E  
SEPARAÇÃO DO CO<sub>2</sub> UTILIZANDO UMA COLUNA DE  
ABSORÇÃO**

Dissertação de Mestrado apresentada à Faculdade  
de Engenharia Química como parte dos requisitos  
exigidos para obtenção do título de Mestre em  
Engenharia Química

**Autora: Lia Margarita Cohen Paternina**

**Orientador: Prof. Dr. Rubens Maciel Filho**

Campinas, São Paulo

Julho de 2011

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

C66m Cohen Paternina, Lia Margarita  
Modelagem e simulação do processo de fermentação  
extrativa a vácuo com uma câmara de flash e separação  
do CO<sub>2</sub> utilizando uma coluna de absorção / Lia  
Margarita Cohen Paternina. --Campinas, SP: [s.n.], 2011.

Orientador: Rubens Maciel Filho.  
Dissertação de Mestrado - Universidade Estadual de  
Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Etanol. 2. Fermentação extrativa. 3. Modelagem  
matemática. 4. Simulação. I. Maciel Filho, Rubens. II.  
Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de  
Engenharia Química. III. Título.

Título em Inglês: Modeling and simulation of the vacuum extractive  
fermentation process using a flash chamber and an absorption  
column for CO<sub>2</sub> separation

Palavras-chave em Inglês: Ethanol, Extractive fermentation, Mathematical  
modeling, Simulation

Área de concentração: Desenvolvimento de Processos Químicos

Titulação: Mestre em Engenharia Química

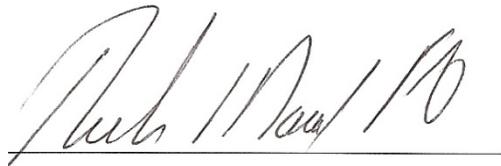
Banca examinadora: Carlos Eduardo Vaz Rossell, Otávio Cavalett

Data da defesa: 07/07/2011

Programa de Pós Graduação: Engenharia Química

MODELAGEM E SIMULAÇÃO DO PROCESSO DE FERMENTAÇÃO EXTRATIVA A  
VÁCUO COM UMA CÂMARA DE FLASH E SEPARAÇÃO DO CO<sub>2</sub> UTILIZANDO UMA  
COLUNA DE ABSORÇÃO

Dissertação de Mestrado defendida por  
Lia Margarita Cohen Paternina e aprovada em  
7 de julho de 2011 pela banca examinadora  
constituída pelos doutores:



Prof. Dr. Rubens Maciel Filho – Orientador



Dr. Carlos Eduardo Vaz Rossell



Dr. Otávio Cavalett



Este exemplar corresponde à versão final da Dissertação de Mestrado em Engenharia Química.

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'Rubens Maciel Filho', written over a horizontal line.

Prof. Dr. Rubens Maciel Filho – Orientador



Aos meus pais Guillermo e Nazly, com muito amor, por saber o quanto eles já dedicaram suas vidas a mim e aos meus irmãos. Muito obrigada por fazerem de nós o que somos hoje!

Ao Henderson, meu companheiro de todas as horas e meu grande amor,  
com muito carinho

*DEDICO*



## Agradecimentos

À Deus, por me dar forças para seguir em frente apesar das dificuldades, por ser meu alimento espiritual e amigo incondicional, por colocar cada uma das pessoas em meu caminho tornando aquilo que antes eram sonhos, agora realidade.

Ao meu papai Guillermo, por ser meu maior exemplo de superação e perseverança, por todo seu esmero e esforço para me dar em todos os momentos o melhor, por ser meu grande apoio em todas as duras e difíceis etapas da vida, por ser simplesmente *o Melhor Pai do Mundo*.

À minha mamãe Nazly, mulher que nunca se importou em deixar de lado sua vida profissional para dar o melhor de si aos seus filhos.... obrigada mãe por tua dedicação sem limites e por me ensinar o grande valor de uma verdadeira família.

Aos meus irmãos Ingrid, Saul, Steffany e Guillermo, por serem meus companheiros e amigos em todo momento, por todas aquelas palavras de afeto e carinho que nunca faltaram quando mais precisei ouvi-las. Obrigada por me fazer acreditar sempre que uma família feliz é o melhor presente que a vida pode nos dar.

À minha vovó Carlota e ao meu tio Alvaro, pelo carinho e incentivo em todo o decorrer da minha vida, sempre me ensinando a sorrir mesmo nos momentos mais difíceis e por sempre me fazerem sentir como sua *consentida*.

A meu amor Henderson, homem merecedor de todo meu carinho, respeito e admiração, nunca medindo esforços para que eu pudesse alcançar meus objetivos... muito obrigada por todo o apoio, dedicação e acima de qualquer coisa, por todo seu amor incondicional.

À minha amiga Rocio, por ser aquela pessoa ao lado da qual aprendi o verdadeiro significado de uma amizade, obrigada “bonequinha” por todos os momentos

inesquecíveis que vivemos juntas, fazendo nossa amizade cada dia mais forte, apesar da distância que outrora nos separa.

Não poderia me esquecer das novas amizades feitas neste período. À Laurita, Julian, Kary, Ruben, Olguita, Astrid, Memito, Natalie, Nany, Jaiver, Natalia, Monica, Laura, Katerine, Vinicius e Márcio pelos momentos de alegria e descontração que vivemos juntos. Muito obrigada por fazer desta etapa uma experiência única e inesquecível.

Ao meu orientador Prof. Dr. Rubens pela oportunidade de trabalhar e aprender muitas coisas da vida junto a ele, por sua confiança, compreensão, incentivo, otimismo e, especialmente, pelo exemplo de vida.

Aos membros da banca pela correção e enriquecimento do trabalho.

À Betânia, pela dedicação desinteressada no desenvolvimento deste trabalho, aparecendo no momento certo fazendo parte desta conquista.

Aos colegas do laboratório LDPS/LOPCA pela convivência durante estes anos, fazendo-me enxergar diante das dificuldades uma grande oportunidade de crescimento.

Ao CNPq pelo apoio financeiro.

Por fim, gostaria de agradecer a todos que contribuíram direta e indiretamente para a realização deste trabalho. Sem a ajuda de cada um de vocês, este sonho que agora se torna realidade, não teria o mesmo valor e imensa alegria.... Muito obrigada!!!

Meu bom Deus, que esta frase seja sempre o meu lema de vida:

*“Posso todas as coisas em Cristo que me fortalece”*

(Filipenses 4:13)



## Resumo

O álcool etílico, também conhecido como bioetanol, apresenta características positivas para ser utilizado como combustível em larga escala, como custo relativamente baixo, ser menos poluente quando comparado com os combustíveis de origem fóssil e poder ser produzido a partir de uma matriz renovável por meio da fermentação de produtos de origem vegetal. O processo de fermentação alcoólica convencional é caracteristicamente inibitório, porque o álcool etílico produzido inibe o crescimento das células de leveduras, diminuindo o rendimento do processo. Portanto, o estudo do processo de produção de bioetanol, visando o aumento da eficiência de cada uma das etapas do processo é essencial. Neste contexto, este trabalho tem como objetivo a simulação de um processo de produção de bioetanol baseado no conceito de fermentação extrativa a vácuo, na qual o etanol é retirado do meio fermentativo ao mesmo tempo em que é produzido, permitindo assim, que sua concentração no reator permaneça em níveis baixos durante o processo. Além disso, foi acoplada uma unidade de absorção para recuperação do etanol arrastado pela corrente de gases de fermentação. Este estudo foi realizado no simulador comercial ASPEN PLUS<sup>®</sup>. Para o cálculo das propriedades termodinâmicas no simulador, utilizou-se o modelo de equilíbrio termodinâmico NRTL-HOC (*Non-Random Two-Liquid – Hayden-O’Connell*), já que este descreveu adequadamente o comportamento da maioria dos sistemas binários presentes no processo. Através das análises de sensibilidade realizadas em estado estacionário, determinou-se as faixas de operação ótimas de cada unidade de processo (*flash*, coluna de absorção, entre outras.). Assim, foi determinando, que o processo de fermentação extrativa a vácuo apresentou maiores rendimentos (97,23%) frente ao processo convencional (96,59%) quando calculados com uma porcentagem de conversão de 93%. Para obter resultados mais reais na simulação do processo, foi programada uma unidade de fermentação baseada na modelagem matemática da fermentação alcoólica encontrada na literatura, a qual inclui parâmetros cinéticos estimados a partir de dados experimentais. Finalmente, esta unidade programada no modulo ASPEN CUSTOM MODELER foi exportada e acoplada à simulação do processo executada em ASPEN PLUS<sup>®</sup>. Com isso, foi possível simular um processo

mais eficiente devido à diminuição da inibição celular causada pelo produto, além de recuperar o etanol arrastado pelos gases de fermentação.

**Palavras chave:** Etanol, Fermentação Extrativa, Modelagem Matemática, Simulação

# ABSTRACT

The ethanol, also known as bioethanol, shows positive characteristics for being used as a large scale fuel, mainly because of the relatively low cost, low pollutant impact compared to fossil fuels and its feasibility of being produced from a renewable matrix through fermentation of vegetable origin products. The conventional fermentation process is typically inhibitory since the produced ethanol inhibits the yeast cells growth, reducing the yield of process. Therefore, improving the efficiency of bioethanol production is essential for reducing the production costs and it is necessary the study of each process step especially the fermentation one. In this context, this study aims the simulation of a bioethanol production process based on the concept of vacuum extractive fermentation in which the production and removal of ethanol occurs simultaneously, allowing low concentration levels into the during the process. In addition, it was coupled an absorption unit to recover the ethanol carried by the fermentation gases. This study was conducted in the commercial simulator ASPEN PLUS ®. It was used the thermodynamic equilibrium model NRTL-HOC (Non Random Two Liquid-Hayden-O'Connell) for the estimation of thermodynamic properties in the simulator since it adequately describes the behavior of most binary systems present in the process. Through the sensitivity analysis performed in steady state, it was determined the optimum operating ranges of each process unit (flash, absorption column, among others.). Therefore, it was determined that the vacuum extractive fermentation process had higher yields (97.23%) compared to the conventional process (96.59%) when calculated with a conversion percentage of 93%. It was programmed, for obtaining the most accurate process simulation results, a fermentation unit based on a fermentation mathematical modeling found in the literature, which includes the kinetic parameters estimated from experimental data. Finally, this unit programmed into ASPEN CUSTOM MODELER module was exported and coupled to the simulation process executed in ASPEN PLUS ®. As a result, it was possible to simulate a more efficient process due to the decreased in the cell inhibition caused by the product and it was recovered the ethanol dragged by the fermentation gases.

Keywords: Ethanol, Fermentation Extraction, Mathematical Modeling, Simulation.



# Sumário

Lista de Figuras .....	xxi
Lista de Tabelas .....	xxiii
Nomenclatura .....	xxv
Capítulo 1 .....	1
Introdução e Objetivos .....	1
1.1 Introdução .....	1
1.2 Objetivos .....	2
1.3 Estrutura da dissertação .....	3
Capítulo 2 .....	5
Revisão da Literatura .....	5
2.1 Bioenergia e biocombustíveis .....	5
2.1.1 Fundamentos da bioenergia .....	6
2.2 Etanol como combustível veicular .....	8
2.2.1 O Etanol .....	8
2.3 Produção de Bioetanol .....	11
2.3.1 Matérias-primas para produção do bioetanol .....	11
2.3.2 Bioetanol de cana-de-açúcar .....	12
2.4 Bioetanol combustível no Brasil .....	13
2.5 A planta industrial sucroalcooleira .....	14
2.6 O processo de produção do etanol .....	17
2.7 Processos fermentativos para produção de bioetanol .....	19
2.7.1 Fatores que afetam a fermentação alcoólica .....	21
2.7.2 Estratégias de remoção contínua de etanol .....	23
2.8 Modelos cinéticos da fermentação alcoólica .....	25
2.9 Parâmetros cinéticos .....	29
2.9.1 Efeito da temperatura nos parâmetros cinéticos .....	31
2.10 Lavagem dos gases da fermentação .....	33
2.11 Processo de destilação alcoólica .....	34
2.11.1 Coluna <i>A1</i> .....	37
2.11.2 Coluna <i>A</i> .....	38
2.11.3 Coluna <i>D</i> .....	38
2.11.4 Coluna <i>B</i> .....	38

2.11.5	Coluna <i>B1</i> .....	39
2.12	Simulação de processos.....	39
2.12.1	Simulação em engenharia de processos .....	39
2.12.2	Integração de ferramentas de simulação .....	41
2.12.3	ASPEN PLUS® .....	42
2.12.4	Simulação com ASPEN CUSTOM MODELER® (ACM).....	43
Capítulo 3	.....	45
Caracterização Termodinâmica	.....	45
3.1	Modelos para o cálculo das propriedades termodinâmicas no simulador.....	45
3.2	Determinação do Modelo Termodinâmico .....	47
Capítulo 4	.....	51
Descrição da simulação do processo de fermentação extrativa a vácuo usando um reator de conversão no ASPEN PLUS®	.....	51
4.1	Descrição geral do processo de fermentação extrativa a vácuo acoplado a uma coluna de absorção .....	51
4.2	Componentes utilizados na simulação.....	52
4.2.1	Componentes Hipotéticos.....	52
4.2.2	Componentes da base de dados do Simulador .....	53
4.3	Considerações feitas para o processo de simulação .....	54
Capítulo 5	.....	59
Análise e avaliação do processo de fermentação extrativa a vácuo usando o reator de conversão no ASPEN PLUS®	.....	59
5.1	Fermentação - Impacto do teor alcoólico do vinho.....	59
5.2	Evaporador Flash – Influência da temperatura e da pressão na determinação das condições normais de operação.....	64
5.3	Coluna de Absorção – Efeito do fluxo de água na recuperação do etanol arrastado na corrente de gases de fermentação .....	74
Capítulo 6	.....	77
Modelagem e simulação de um reator de fermentação alcoólica usando a ferramenta ASPEN CUSTOM MODELER.....	.....	77
6.1	Modelagem do processo de fermentação .....	77
6.2	Construção do REATOR-FERM na linguagem de programação ACM compatível com as ferramentas de simulação ASPEN PLUS® .....	81
6.2.1	Resolução das equações do modelo matemático e validação do módulo de programação ACM.....	82

6.2.2	Estrutura de programação utilizada para exportar a unidade REATOR-FERM visando sua interação com o simulador ASPEN PLUS .....	86
6.2.3	Procedimento para exportar e compilar a unidade REATOR-FERM.....	87
6.2.4	Unidade REATOR-FERM no entorno de ASPEN PLUS .....	88
Capítulo 7	.....	93
Simulação do processo de fermentação extrativa a vácuo com a unidade REATOR-FERM.....		93
7.1	Descrição geral do processo .....	93
7.2	Simulação do processo e avaliação dos resultados.....	94
Capítulo 8	.....	97
Conclusões e sugestões para trabalhos futuros.....		97
8.1	Conclusões.....	97
8.2	Sugestões de trabalhos futuros .....	98
BIBLIOGRAFIA.....		101
APENDICE 1 .....		111
Modelo de fermentação alcoólica em estado dinâmico. ....		111
APENDICE 2 .....		113
Modelo de fermentação alcoólica unidade exportável (.dll) .....		113
APENDICE 3 .....		117
Sub-modelo de calculo de propriedades físicas.....		117
APENDICE 4 .....		119
Porto entrada-saida de compatibilidade com ASPEN PLUS.....		119



## Lista de Figuras

Figura 2.1. Aplicações da Bioenergia.....	5
Figura 2.2. O processo de fotossíntese .....	7
Figura 2.3. Principais matérias primas para produção de bioetanol .....	11
Figura 2.4 Diagrama de uma planta industrial sucroalcooleira; com as principais linhas de fluxo na produção de açúcar, etanol e energia elétrica.....	15
Figura 2.5. Representação do sistema de fermentação com reciclo de levedura.....	17
Figura 2.6. Dados de equilíbrio líquido-vapor do sistema etanol-água à 760 mmHg de pressão	36
Figura 2.7. Configuração do processo de destilação alcoólica industrial.....	37
Figura 2.8. Esquema da simulação no ciclo de vida de um processo .....	40
Figura 3.1. Diagrama de equilíbrio x-y do sistema etanol-água a 760 mmHg, comparação entre dados experimentais e calculados pelo simulador. ....	49
Figura 5.1 Fluxograma do processo convencional de produção de etanol simulado.....	62
Figura 5.2 Fluxograma do processo de fermentação extrativa a vácuo simulado .....	63
Figura 5.3 Variação do fluxo de etanol na corrente vapor do <i>flash</i> (VAP-ALCO).....	65
Figura 5.4 Variação do fluxo de água na corrente vapor do <i>flash</i> (VAP-ALCO). ....	66
Figura 5.5 Variação do fluxo de etanol na corrente vapor do <i>flash</i> .....	66
Figura 5.6 Variação do fluxo de água na corrente vapor do <i>flash</i> .....	67
Figura 5.7 Variação da concentração de etanol na corrente líquida do <i>flash</i> . ....	69
Figura 5.8 Variação da concentração de etanol na corrente líquida do <i>flash</i> .....	69
Figura 5.9 Variação do fluxo de etanol na corrente vapor do <i>Flash</i> (VAP-ALCO) .....	72
Figura 5.10 Variação do fluxo de etanol na corrente vapor do <i>Flash</i> (VAP-ALCO) .....	73
Figura 5.11 Variação do fluxo de água na corrente vapor do <i>Flash</i> (VAP-ALCO) .....	73
Figura 5.12 Variação do fluxo de Água na corrente vapor do <i>Flash</i> (VAP-ALCO).....	74

Figura 5.13 Variação da recuperação de etanol na corrente SOL-ALCO.....	75
Figura 5.14. Variação da recuperação de etanol na corrente SOL-ALCO.....	76
Figura 6.1 Fluxograma da construção da unidade de fermentação.....	81
Figura 6.2 Variação da concentração de etanol ao longo do tempo (T = 304,15 K).....	84
Figura 6.3 Variação da concentração de substrato ao longo do tempo (T = 304,15 K).....	84
Figura 6.4 Variação da Concentração de biomassa ao longo do tempo (T = 304,15 K).....	85
Figura 6.5 Esquema de transferência de dados entre a unidade ACM e o simulador comercial ASPEN PLUS® .....	87
Figura 6.6 REATOR-FERM no entorno de ASPEN PLUS.....	88
Figura 6.7 Variação da conversão em função da temperatura no reator.....	89
Figura 6.8 Variação da concentração de células viáveis com a temperatura no reator .....	90
Figura 6.9 Variação da conversão com a concentração de substrato no mosto.....	90
Figura 6.10 Variação da conversão com o fluxo mássico de alimentação.....	91
Figura 7.1 Fluxograma do processo de fermentação extrativa a vácuo simulado no software ASPEN PLUS. ....	95
Figura 7.2 Variação do rendimento do processo com a fração de recirculação ao reator .....	96
Figura 7.3 Variação do rendimento do processo com o fluxo de alimentação.....	96

## Lista de Tabelas

Tabela 2.1. Propriedades da gasolina e do bioetanol .....	9
Tabela 2.2. Exigências de alterações em veículos para diferentes teores de bioetanol na gasolina .....	10
Tabela 2.3. Quadro geral dos biocombustíveis .....	12
Tabela 2.4. Composição básica da cana-de-açúcar .....	13
Tabela 2.5. Valores finais de custo e produtividade no processo de produção de etanol.....	25
Tabela 2.6. Valores de alguns parâmetros cinéticos para fermentação alcoólica, obtidos na literatura.....	30
Tabela 2.7. Perdas percentuais de etanol por evaporação em dornas abertas em função da temperatura e da graduação alcoólica do vinho.....	34
Tabela 2.8. Dados do equilíbrio líquido-vapor a pressão constante (760 mmHg) para o sistema etanol-água.....	35
Tabela 3.1. Composição média do vinho delevedurado.....	48
Tabela 3.2. Componentes do vinho estudados e nome correspondente no simulador.....	50
Tabela 4.1 Propriedades da Levedura e do componente Zymo .....	53
Tabela 4.2 Compostos presentes na base de dados utilizados na simulação .....	54
Tabela 4.3 Conversão considerada para as reações no fermentador .....	55
Tabela 4.4 Condições de operação de algumas unidades do processo.....	56
Tabela 4.5 Configurações e especificações do processo de destilação simulado.....	57
Tabela 4.6 Composição do vinho obtido da simulação do processo de fermentação extrativa .	58
Tabela 5.1 Resultados obtidos na simulação do processo de fermentação extrativa a vácuo com diferentes conversões.....	60
Tabela 5.2 Resultados obtidos na simulação do processo de fermentação convencional com diferentes conversões.....	61
Tabela 5.3 Vazão da corrente vapor do flash (VAP-ALCO) em diferentes temperaturas e pressão de 0,15 atm .....	67

Tabela 5.4 Vazão da corrente líquida do <i>flash</i> recirculada ao reator a diferentes temperaturas e pressão de 0,15 atm .....	68
Tabela 5.5 Vazão da corrente líquida do flash recirculada ao reator em diferentes temperaturas e pressão de 0,15 atm .....	70
Tabela 5.6 Dados de alguns trabalhos considerados como referências para a determinação das melhores condições de operação do <i>flash</i> . .....	71
Tabela 5.7: Variação do fluxo de etanol nas correntes de saída da coluna de absorção .....	76
Tabela 6.1 Parâmetros cinéticos corrigidos pela temperatura em °C (ATALA <i>et al.</i> , 2001 .....	79
Tabela 6.2 Valores das variáveis utilizadas na programação da unidade de fermentação .....	83
Tabela 6.3 Dados experimentais do processo batelada alimentada estendida com $T = 304,15\text{ K}$ .....	83
Tabela 6.4 Especificações das variáveis no código de programação.....	86

# Nomenclatura

## Letras Latinas

$E_a$	Energia de ativação
$f_i^0$	Fugacidade padrão do componente i
$G^E$	Energia livre de Gibbs em excesso da mistura (kcal/mol)
$K_{dp}$	Coeficiente de morte celular pelo etanol ( $m^3/kg$ )
$K_{dT}$	Coeficiente de morte celular pela temperatura ( $h^{-1}$ )
$K_i$	Constante de inibição pelo substrato ( $m^3/kg$ )
$k_i$	Constante de equilíbrio
$K_s$	Constante de afinidade ao substrato
$n$	Potência do termo de inibição pelo produto
$m$	Potência do termo de ajuste de células na fermentação
$P$	Concentração de etanol
$P_{max}$	Concentração de etanol em que o crescimento cessa (g/l)
$R$	Constante dos gases ideais (kcal/kmol*K)
$r_d$	Taxa de morte celular (g/h)
$r_p$	Taxa de formação de produto (g/l*h)
$r_s$	Taxa de consumo de substrato (g/l*h)
$r_x$	Taxa de crescimento de células (g/l*h)
$S$	Concentração de ART (g/l)
$S_s$	Concentração de ART na saída do reator (g/l)
$T$	Temperatura ( $^{\circ}C$ )
$X$	Concentração de células de levedura (g/l)
$X_d$	Concentração de células de levedura inviáveis para crescimento (g/l)
$x_i$	Fração molar na fase líquida do componente i
$X_{max}$	Concentração de células quando o crescimento cessa (g/l)
$X_v$	Concentração de leveduras viáveis para crescimento (g/l)
$y_i$	Fração molar na fase vapor do componente i
$Y_{PS}$	Rendimento teórico em etanol
$Y_{px}$	Relação de taxas de produção de etanol e de crescimento
$Y_{XS}$	Rendimento teórico em biomassa

## Letras Gregas

$\gamma_i$	Coefficiente de atividade do componente i na fase líquida
$\mu$	Velocidade específica de crescimento do microrganismo ( $\text{h}^{-1}$ )
$\mu_{max}$	Velocidade específica máxima de crescimento do microrganismo ( $\text{h}^{-1}$ )
$\mu_{max}^i$	Velocidade específica máxima de crescimento na presença de etanol ( $\text{h}^{-1}$ )
$\Phi_i$	Coefficiente de fugacidade na fase vapor do componente i.

## Siglas e definições

<i>ACM</i>	Aspen Custom Modeler
<i>AEAC</i>	Álcool Etílico Anidro Carburante
<i>AEHC</i>	Álcool Etílico Hidratado Carburante
<i>ART</i>	Açúcares Redutores Totais
<i>Brix</i>	Teor de sólidos solúveis
<i>ELL</i>	Equilíbrio Líquido-Líquido
<i>ELLV</i>	Equilíbrio Líquido-Líquido-Vapor
<i>ELV</i>	Equilíbrio Líquido-Vapor
$^{\circ}\text{GL}$	Teor alcoólico em volume a 15 °C
<i>HOC</i>	Equação de estado Hayden-O'Connell
$^{\circ}\text{INPM}$	Teor alcoólico em massa
<i>NRTL</i>	Non-Random Two Liquid, modelo para o cálculo do coeficiente de atividade
<i>PG</i>	Equação de estado Peng-Robinson
<i>RSD</i>	Residual Standard Deviation, desviação estandar residual
<i>RK</i>	Equação de estado Redlich-Kwong
<i>SRK</i>	Equação de estado Soave-Redlich-Kwong
<i>UNIFAC</i>	UNIversal Functional Activity Coefficient, método para previsão de parâmetros
<i>UNIQUAC</i>	UNIversal QUAsiChemical, modelo para o cálculo do coeficiente de atividade

# Capítulo 1

## Introdução e Objetivos

### 1.1 Introdução

A necessidade de pesquisa e desenvolvimento de combustíveis alternativos vem crescendo em todo o mundo, devido à previsão de escassez das fontes de energia de origem fóssil [1]. O aumento nos preços do petróleo observado desde o ano 2000 e a crescente preocupação mundial com o aquecimento global também tem estimulado a procura por combustíveis renováveis como o bioetanol e o biodiesel [2]. O álcool etílico ou também conhecido como bioetanol, apresenta características positivas para ser utilizado como combustível em larga escala devido ao seu custo relativamente baixo, ser menos poluente do que os combustíveis produzidos a partir de fontes fósseis e poder ser produzido a partir de uma matriz renovável pela fermentação de produtos de origem vegetal [1].

O Brasil tem produzido etanol a partir de cana-de-açúcar em larga escala desde a década de 1970, como consequência do programa governamental chamado de PROÁLCOOL [3]. A partir deste programa, a produção de etanol no Brasil foi marcada por uma trajetória pontuada por altos e baixos, apresentando seu auge nos anos 80 [4].

Atualmente, pode-se afirmar que a produção interna de etanol é capaz de abastecer o setor, fazendo com que o Brasil seja o maior produtor e consumidor de etanol combustível do mundo, refletindo na sua liderança mundial de produção de cana-de-açúcar, matéria-prima mais eficiente para produção de etanol. A cana-de-açúcar como matéria-prima para a produção de etanol possui vantagens frente as outras, pois por cada unidade de energia fóssil (gasolina, diesel) utilizada na produção de etanol, geram-se 9,3 unidades de energia renovável, esta relação é quase sete vezes maior que a obtida pelo etanol de milho (usado nos Estados Unidos) e quatro vezes maior que o da beterraba ou do trigo (produzidos na Europa). No entanto, melhorias no processo

devem ser buscadas e estudadas para que o país não perca a posição que ocupa quanto aos assuntos relacionados ao etanol [5, 6].

O setor sucroalcooleiro brasileiro encontra-se estagnado quanto à evolução tecnológica dos processos fermentativos e do sistema de destilação, embora, em 30 anos de experiência foram realizadas muitas melhorias nos processos. Desta forma, é importante retomar as pesquisas neste campo para manter o Brasil na vanguarda mundial da produção de etanol.

Além de combustível, o etanol pode ser utilizado como matéria-prima na produção de diferentes produtos químicos produzidos normalmente a partir de derivados do petróleo, como o eteno. O aumento nos preços do petróleo motiva também o desenvolvimento de rotas de produção alternativas para este e outros petroquímicos básicos, tornando-se a alcoolquímica uma alternativa cada vez mais atraente.

## 1.2 Objetivos

Diante da variada gama de utilização do bioetanol, o aumento da produção, sem aumentar proporcionalmente as áreas de cultivo, é um grande desafio. Assim, a melhoria da eficiência do seu processo de produção é essencial e o estudo de cada etapa do processo é necessário.

Neste contexto, o objetivo geral desta dissertação de mestrado é a modelagem e simulação do processo de fermentação extrativa a vácuo com uma câmara flash e separação do CO<sub>2</sub>, utilizando uma coluna de absorção. Para alcançar este objetivo, foram propostas as seguintes etapas:

- Simular o comportamento de um sistema de fermentação extrativo a vácuo acoplado a uma unidade de absorção, a partir das variáveis que afetam sua operação, baseando-se nas condições de trabalho de uma planta de

fermentação alcoólica, com a finalidade de retirar continuamente parte do etanol produzido, para reduzir a concentração deste no interior do fermentador diminuindo a inibição sofrida pela levedura, além de recuperar o etanol arrastado pelos gases de fermentação. Com isso, pretende-se aumentar o rendimento do processo e avaliar seu desempenho frente ao processo contínuo tradicional.

- Estabelecer as melhores condições de operação para o processo de fermentação extrativa a vácuo acoplada a uma coluna de absorção de CO<sub>2</sub> e estudar os efeitos destas sob o rendimento do processo.
- Modelagem e simulação de um biorreator de fermentação alcoólica com auxílio do software comercial ASPEN CUSTOM MODELER®.

### **1.3 Estrutura da dissertação**

Esta dissertação está dividida em oito capítulos. No capítulo 1 apresenta-se uma breve introdução na qual são descritos alguns tópicos diretamente relacionados com este trabalho, justificando a importância do desenvolvimento do mesmo. Os objetivos do trabalho também são apresentados no referido capítulo.

No Capítulo 2, é apresentada uma revisão bibliográfica sobre os assuntos de maior importância para o desenvolvimento e entendimento da proposta do trabalho, tais como, processos fermentativos utilizados na produção de bioetanol e os principais fatores que afetam a fermentação alcoólica, bem como, as principais estratégias de remoção contínua de etanol e modelagem matemática do processo fermentativo.

A caracterização termodinâmica do sistema é apresentada no Capítulo 3. Neste capítulo são apresentadas as bases para escolha do modelo termodinâmico utilizado na simulação do processo.

O Capítulo 4 apresenta a descrição da simulação do processo. É considerado tanto o processo convencional de produção de etanol como o processo fermentativo

extrativo a vácuo acoplado a uma câmara de flash, com a finalidade de estabelecer um padrão comparativo.

Resultados de diferentes simulações dos processos descritos no Capítulo 4 foram avaliados através de análises de sensibilidade envolvendo o estudo do impacto de algumas variáveis. Assim, no Capítulo 5 são apresentados os resultados obtidos para ambos os processos (convencional e o proposto neste trabalho) e a determinação das melhores condições de operação em regime estacionário.

Com o intuito de representar o processo real, no Capítulo 6 é apresentada a modelagem matemática da fermentação utilizada no desenvolvido da unidade personalizada de fermentação no ASPEN CUSTOM MODELER (ACM).

O Capítulo 7 apresenta os resultados obtidos com a implementação da unidade de fermentação programada no ACM, demonstrando as análises de sensibilidade das variáveis que afetam a reação e o processo extrativo a vácuo.

As conclusões e sugestões para trabalhos futuros são apresentados no Capítulo 8.

## Capítulo 2

# Revisão da Literatura

### 2.1 Bioenergia e biocombustíveis

A conversão da energia solar em energia química, realizada nos vegetais durante a fotossíntese, é um dos fenômenos mais fascinantes da natureza. Na planta iluminada pelo sol, a fugaz radiação solar se transforma em produtos estáveis, absolutamente essenciais para a vida em nosso planeta [7].

A biomassa como fonte de energia renovável, pode ser convertida em combustíveis gasosos, líquidos ou sólidos, por meio de tecnologias de conversão conhecidas. Neste contexto, o portador universal de energia renovável (biomassa) pode ser usado num vasto campo de aplicações no setor de energia, desde a utilização em domicílios até o fornecimento de combustíveis para os transportes (ver Figura 2.1) [8].



Figura 2.1. Aplicações da Bioenergia

A variedade de utilizações possíveis da biomassa, as vantagens de armazenamento seguro e inofensivo, juntamente com a possibilidade de integrar

fornecedores locais de combustíveis, especialmente empresas agrícolas e florestais, oferecem um vasto campo de aplicações sustentáveis [8].

Em contraste com o uso direto da energia solar ou eólica, a biomassa como portadora de energia renovável está sempre disponível. Geralmente, depois do tratamento da biomassa, esta é convertida em três grandes formas de energia: eletricidade, calor e combustível. Esta flexibilidade permite à biomassa estar em concorrência direta com a energia produzida por fontes fósseis [8].

### **2.1.1 Fundamentos da bioenergia**

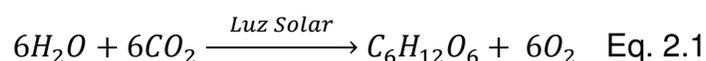
Em sua aceção mais rigorosa, energia é a capacidade de promover mudanças, que se apresenta em muitas formas, como energia elétrica e energia química, representando um potencial para causar transformações naturais ou determinadas pelo homem. A energia química é a forma de energia fornecida mediante reações químicas, em que acontece uma mudança de composição, por meio da qual, reagentes se convertem em produtos, geralmente com liberação de calor [7].

Um caso particular de energia química é a bioenergia, que pode ser definida como a energia acumulada mediante processos fotossintéticos. Em geral, denomina-se biomassa, os recursos naturais que dispõem de bioenergia e que podem ser processados para fornecer formas bioenergéticas mais elaboradas e adequadas para o uso final [7].

No contexto da bioenergia, a produção de biocombustíveis líquidos tem sido considerada para atender particularmente às necessidades de transporte veicular. Além dos biocombustíveis, ainda não existem outras alternativas renováveis com maturidade tecnológica e viabilidade econômica suficientes. Os biocombustíveis líquidos podem ser utilizados de forma eficiente em motores de combustão interna, podendo ser classificados basicamente em dois tipos, dependendo da maneira pela qual se inicia a combustão: motores de ciclo Otto, com ignição por centelha, para os quais o

biocombustível mais recomendado é o bioetanol; e motores de ciclo Diesel, no qual a ignição é conseguida por compressão e que podem utilizar com bom desempenho o biodiesel. Em ambas situações, os biocombustíveis podem ser usados puros ou misturados aos combustíveis convencionais derivados de petróleo [7].

A produção de biomassa, como resultado da reação de fotossíntese (Figura 2.2), depende essencialmente da energia solar e da presença de água e dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ), desenvolvendo-se nas células vegetais das folhas segundo ciclos que podem ser representados pela expressão a seguir, em que água e gás carbônico se combinam para a formação de uma molécula de glicose (que é um açúcar simples), e oxigênio [7].



**Figura 2.2. O processo de fotossíntese**

Entre os fatores necessários para a realização da fotossíntese o dióxido de carbono é o menos problemático, pois encontra-se distribuído na atmosfera em concentrações suficientes para as plantas. No entanto, é relevante observar que sua concentração tem mostrado, nas últimas décadas, um preocupante crescimento, principalmente associado ao uso intensivo de combustíveis fósseis e o desmatamento, capaz de promover o incremento do efeito estufa na atmosfera terrestre e o consequente aquecimento global. Nesse sentido, os biocombustíveis apresentam uma importante vantagem, já que seu uso permite reduzir a emissão de gás carbônico para a atmosfera e a produção de biomassa é potencialmente favorecida [7].

A água, um dos fatores essenciais para a fotossíntese, constitui, o grande limitante a ser considerado na produção vegetal. A reduzida disponibilidade de recursos hídricos com adequada qualidade e sua heterogênea distribuição sobre os continentes

configuram um dos grandes desafios para o desenvolvimento de muitas nações. Extensas áreas ensolaradas nas regiões semi-áridas pouco podem contribuir como fonte de biomassa sem que sejam irrigadas com volumes significativos de água, implicando custos muito elevados e, frequentemente, gastos energéticos que inviabilizam a produção bioenergética. Em escala mundial, atualmente, a irrigação, consome mais de 70% dos recursos hídricos disponíveis e responde por cerca de 40% da produção agrícola, tornando o acesso à água um tema de enorme prioridade [8]. Além disso, as possíveis variações climáticas decorrentes do aumento do efeito estufa no planeta tendem a alterar de forma preocupante os regimes pluviais e hídricos, ampliando os riscos de fenômenos críticos, como secas e enchentes, que, evidentemente, afetam a produção vegetal de modo negativo [7].

## **2.2 Etanol como combustível veicular**

Qualquer que seja sua origem “biomassa ou processos petroquímicos e carboquímicos”, o etanol é um combustível, que libera significativas quantidades de calor ao ser queimado. Contudo, o etanol apresenta algumas diferenças importantes em relação aos combustíveis convencionais derivados de petróleo. A principal delas é o elevado teor de oxigênio, que constitui cerca de 35% em massa do etanol. As características do etanol possibilitam a combustão mais limpa e o melhor desempenho dos motores, contribuindo para reduzir as emissões poluidoras, mesmo quando misturado à gasolina. Mas, apesar da experiência com o etanol, é notável como em diversos países, onde o etanol ainda não é utilizado regularmente, há preconceitos e falta de informações sobre as reais condições de uso e as vantagens que devem ser associadas ao seu uso como combustível e/ou aditivo [7].

### **2.2.1 O Etanol**

O etanol ou álcool etílico, é uma substância com fórmula molecular  $C_2H_6O$ , que pode ser utilizada como combustível em motores de combustão interna com ignição por centelha (ciclo Otto) de duas maneiras, basicamente: 1) em misturas de gasolina e

etanol anidro; ou 2) como etanol puro, geralmente hidratado. A Tabela 2.1 sintetiza as principais características do etanol e de uma gasolina típica. É importante ressaltar que essas propriedades não se referem às especificação da legislação, as quais incluem diversas outras propriedades e parâmetros associados à segurança, desempenho, contaminação e agressividade química [7].

**Tabela 2.1. Propriedades da gasolina e do bioetanol [9, 10]**

Parâmetro	Unidade	Gasolina	Etanol
Poder calorífico inferior	kJ/kg	43.500	28.225
	kJ/litro	32.180	22.350
Densidade	kJ/litro	0,72 - 0,78	0,792
Octanagem RON ( <i>Research Octane Number</i> )	-	90 – 100	102 – 130
Octanagem MON ( <i>Motor Octane Number</i> )	-	80 – 92	89 – 96
Calor latente de vaporização	kJ/kg	330 – 400	842 – 930
Relação ar/combustível estequiométrica	-	14,5	9,0
Pressão de vapor	kPa	40 – 65	15 – 17
Temperatura de ignição	°C	220	420
Solubilidade em água	% em volume	~ 0	100

O etanol hidratado puro deve ser usado em motores fabricados ou adaptados especificamente para esse fim, em particular com a adoção de taxas de compressão mais elevadas, visando utilizar adequadamente a octanagem mais alta do etanol frente à gasolina e obter ganhos de eficiência de 10%. Isto quer dizer que, a maior octanagem do etanol permite que os motores obtenham mais energia útil do calor do combustível, comparativamente à gasolina [7].

Os veículos equipados com motores bicompostíveis (*flex-fuel*) têm representado a maioria dos veículos novos vendidos no Brasil a partir de 2005 e, desde então, vêm se aperfeiçoando, em termos de desempenho e funcionalidade, dos sistemas de partida a frio. Esta concepção de veículos *flex-fuel* adotada no Brasil permite ao usuário escolher, de acordo com sua conveniência, o combustível a ser utilizado, podendo ser 100% de etanol hidratado ou mesmo gasolina contendo 20 a 25% de etanol. Nos Estados Unidos, Canadá e Suécia, também são comercializados veículos com motores

*flex-fuel*, mas sob outro conceito, operando em uma faixa que vai de gasolina pura (sem etanol) até uma mistura com 85% de etanol anidro e 15% de gasolina [7].

A Tabela 2.2 apresenta como variam as exigências de alterações nos veículos em função do teor de etanol na gasolina [11]. Observa-se que os veículos a gasolina utilizados no Brasil estão adaptados para utilizar teores médios de etanol, contando com algumas modificações em relação a um veículo fabricado para usar gasolina pura. No caso dos motores flex-fuel, verifica-se que a concepção norte-americana, que utiliza misturas com até 85% de etanol na gasolina, é mais simples do que a brasileira, pois não vem equipado com o sistema auxiliar de partida a frio, e não permite aos motores operar com etanol puro [7].

**Tabela 2.2. Exigências de alterações em veículos para diferentes teores de bioetanol na gasolina [12]**

Modificações em um veículo a gasolina pura												
% de bioetanol na gasolina	Carburador	Injeção de combustível	Bomba de combustível	Filtro de combustível	Sistema de ignição	Tanque de combustível	Conversor catalítico	Motor básico	Óleo do motor	Coletor de admissão	Sistema de escape	Sistema de partida a frio
≤ 5%	Para qualquer veículo											
≤ 10%		Para veículo produzido a partir de 1990										
≤ 25%	Veículo a gasolina Brasileiro											
≤ 85%	Veículo flexível utilizado nos EUA e no Canadá											
≥ 85%	Veículo flexível utilizado no Brasil											

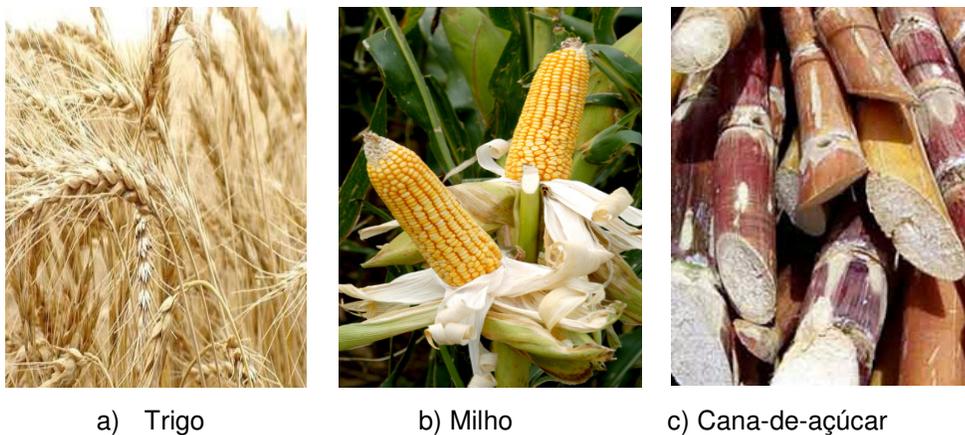
Não são necessárias alterações
  Provavelmente são necessárias alterações

## 2.3 Produção de Bioetanol

A produção de biocombustíveis com base em matérias-primas vegetais pode ser efetuada por distintas rotas tecnológicas, com diferentes vantagens e limitações. Dentre as fontes renováveis que utilizam a energia solar para a obtenção de um produto químico, o bioetanol se destaca, claramente, por ser a alternativa com maior maturidade e por sua efetiva inserção nas matrizes energéticas de diversos países [11].

### 2.3.1 Matérias-primas para produção do bioetanol

Entre os biocombustíveis líquidos, destacam-se o etanol e o biodiesel, conforme configurações mostradas na Tabela 2.3. Mediante rotas biológicas, o bioetanol pode ser produzido com base em biomassa (ver figura 2.3) que contenha quantidades significativas de amido ou açúcares.



**Figura 2.3. Principais matérias primas para produção de bioetanol**

Hoje em dia, há um pequeno predomínio da produção com base em materiais amiláceos (53% do total), como milho, trigo e outros cereais e grãos. Para esses casos, a tecnologia de conversão geralmente inicia-se com a separação, seguidas de posterior limpeza e a moagem do grão. Esta última pode ser úmida, quando o grão é embebido e fracionado antes da conversão do amido em açúcar, ou seca, quando é realizada durante o processo de conversão. Em ambos os casos, o amido é tipicamente

convertido em açúcares por meio de um processo enzimático sob altas temperaturas. Os açúcares liberados são, então, fermentados por leveduras e o vinho resultante é destilado para a purificação do bioetanol. Além deste biocombustível, estes processos envolvem, geralmente, diversos co-produtos, que variam conforme a biomassa utilizada [7].

Considerando a produção a partir de açúcares, como é o caso da cana-de-açúcar e da beterraba, o processo é mais simples e envolve uma etapa a menos, já que os açúcares estão disponíveis na biomassa. Normalmente, o processo se baseia na extração dos açúcares (por meio da moagem ou da difusão), que podem seguir diretamente para a fermentação. Após a fermentação, o vinho resultante é destilado, assim como no sistema que utiliza amido [7].

**Tabela 2.3. Quadro geral dos biocombustíveis [13]**

<b>Biocombustível</b>	<b>Matéria-prima</b>	<b>Redução na emissão de gases de efeito estufa</b>	<b>Custo de produção</b>	<b>Produção de Biocombustível por hectare</b>	<b>Terras utilizadas</b>
<b>Bioetanol</b>	Grãos (trigo, milho)	Moderado a baixo	Moderado	Moderado	Terras férteis
<b>Bioetanol</b>	Cana-de-açúcar	Alto	Baixo	Alto	Terras férteis
<b>Biodiesel</b>	Óleos de sementes (canola, soja etc.)	Moderado	Moderado	Baixo	Terras férteis
<b>Biodiesel</b>	Óleo de palma	Moderado	Moderado a baixo	Moderado	Terras litorâneas e úmidas

### 2.3.2 Bioetanol de cana-de-açúcar

A cana-de-açúcar é uma planta semiperene, pertencente ao gênero *Saccharum*, da família das gramíneas, composta de espécies de gramas altas perenes, oriundas de regiões temperadas quentes a tropicais da Ásia, especialmente da Índia [7]. A sacarose

é estocada predominantemente nos colmos da planta da cana-de-açúcar, que é constituída basicamente de um sistema radicular de colmos e de folhas que se encontram arrançadas ao redor da cana, nos nódulos entre os colmos e na parte superior da planta, onde se localiza a “ponta” ou “palmito” [6].

**Tabela 2.4. Composição básica da cana-de-açúcar [14]**

Componente	Teor (% em massa)
Sólidos Totais	24 a 27
Sólidos Solúveis	10 a 16
Fibras (base seca)	11 a 16
Água	73 a 76

O clima ideal para o cultivo da cana-de-açúcar é aquele que apresenta duas estações distintas: uma quente e úmida, para proporcionar a germinação, o perfilhamento (formação de brotos) e o desenvolvimento vegetativo, seguida de outra fria e seca, para promover a maturação e formação de sacarose nos colmos. A cana não apresenta boa produtividade em climas como os de regiões equatoriais úmidas, fazendo-se pouco sentido imaginar a Amazônia brasileira como área potencial para cultivos comerciais extensivos dessa planta [7].

## 2.4 Bioetanol combustível no Brasil

O Brasil conhecia a possibilidade de utilização do etanol como combustível desde 1925. Nesta época, porém, a gasolina era abundante, barata e consumida em pequena escala, não havendo interesse no aperfeiçoamento das pesquisas que conduzissem a uma melhor utilização e exploração do etanol como combustível. Em 1929 a grande crise internacional colocou em xeque as economias de todos os países e, no Brasil, a indústria açucareira não ficou a salvo. Sobrava açúcar e faltavam divisas para a aquisição de combustível líquido [15].

Desde a década de 1930 é obrigatória a adição de 5% de etanol anidro (em volume) à gasolina importada comercializada no Brasil, como medida de economia na

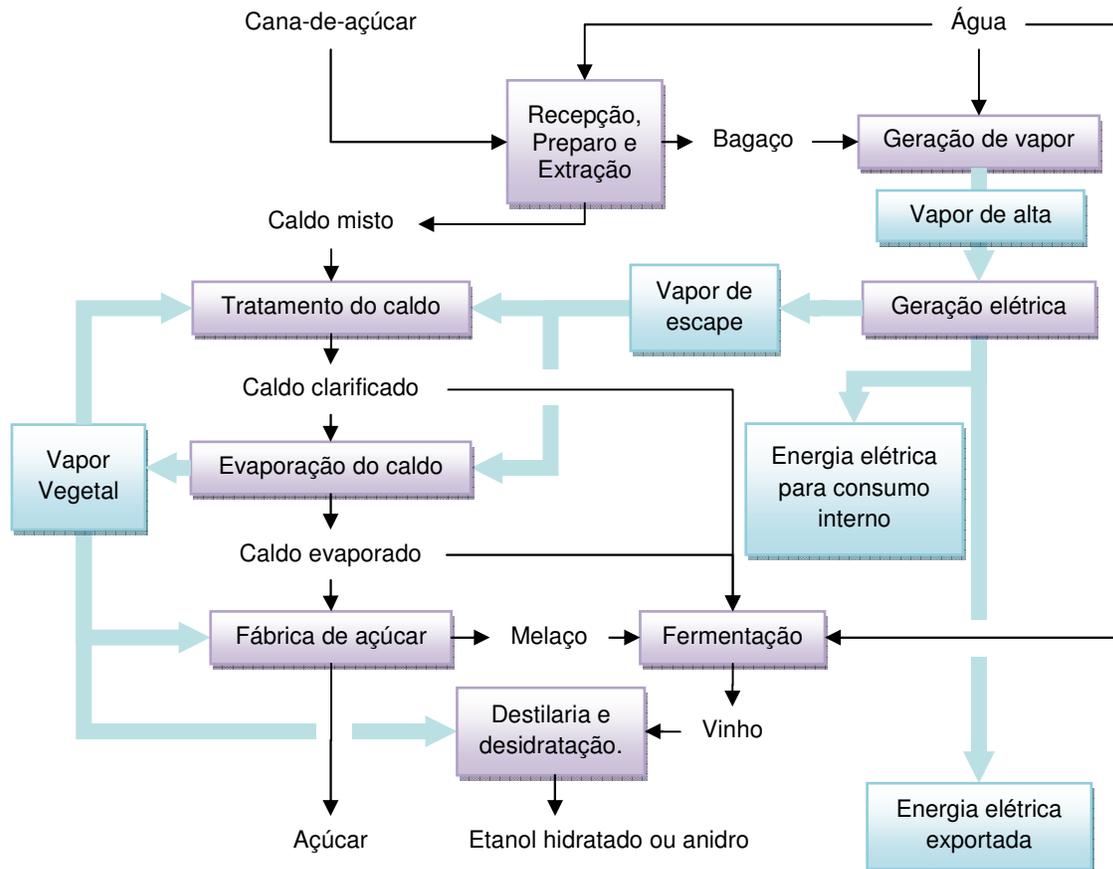
importação de combustível e para amparar a lavoura canavieira [16]. A produção de etanol foi implantada em larga escala para uso em motores a etanol a partir de 1975, quando o governo brasileiro criou o Programa Nacional do Álcool (Proálcool). No mesmo ano foi lançado o primeiro carro movido a etanol e aumentado o teor de etanol na gasolina de 5 para a faixa de 20 a 25% [3]. A produção de etanol aumentou consideravelmente até o fim dos anos 80, quando os preços do petróleo caíram. Após de um período de alta, a produção de etanol sofreu uma grande queda no fim dos anos 90, voltando a crescer a partir de 2003, devido ao lançamento dos carros bicomcombustíveis (*flex-fuel*).

No Brasil a principal matéria-prima para produção de etanol é a cana-de-açúcar, trazida ao país ainda na época colonial. A cana-de-açúcar é atualmente a matéria-prima mais eficiente para produção de etanol. A quantidade de energia fóssil necessária para a produção de etanol a partir da cana-de-açúcar é muito menor do que aquela para a produção de etanol do milho nos Estados Unidos: a relação entre energia produzida e energia fóssil consumida é cerca de 1,34 no caso do milho e pode facilmente chegar a 9 no caso da cana [6].

## 2.5 A planta industrial sucroalcooleira

Cerca de 70% das instalações industriais sucroalcooleiras no Brasil são plantas produtoras de açúcar, com destilarias anexas, e as demais são destilarias autônomas [8]. O processo integrado de produção de açúcar e etanol é, portanto, a situação predominante. Além do açúcar e do etanol, o setor sucroalcooleiro também incorporou a energia elétrica ao seu “mix” de produtos básicos [17].

A Figura 2.4 demonstra como as etapas deste sistema se relacionam. As operações de recepção e preparo da cana, extração, tratamento e concentração do caldo, são essencialmente as mesmas tanto para a produção do álcool, como para a produção do açúcar [17].



**Figura 2.4 Diagrama de uma planta industrial sucroalcooleira; com as principais linhas de fluxo na produção de açúcar, etanol e energia elétrica [17]**

A cana-de-açúcar chega à usina e é desfibrada em moinhos de faca e martelo, seguindo para ternos de moenda ou difusor, onde o caldo é extraído, separando-se do bagaço. O caldo é peneirado, tratado quimicamente e aquecido, visando coagular, flocular e precipitar suas impurezas. A matéria decantada, denominada lodo, será ainda prensada, gerando a torta de filtro. O sobrenadante é o caldo clarificado, onde estão solubilizados os açúcares [17].

Este caldo é primeiramente concentrado em evaporadores até a consistência de xarope (65°Brix) onde segue evaporando até a cristalização da sacarose. A massa de sacarose é centrifugada para separação dos cristais e enviada a um secador. O processo não é linear e são feitos ciclos das massas para maximizar a extração da sacarose. Resta o melaço, contendo essencialmente sacarose residual, glicose, frutose

e outros sólidos solúveis [17].

Misturas de caldo tratado, melão, caldo evaporado e água podem ser utilizados como matéria-prima para a produção do etanol mediante fermentação. A solução composta, açucarada, denominada mosto, segue para as dornas (reatores) contendo as leveduras que o fermentam, obtendo-se o vinho com um teor alcoólico entre 8% e 10% em volume [17].

O vinho é diretamente enviado para as colunas de destilação, onde é purificado, concentrado e recuperado como etanol hidratado (96°GL). Este álcool pode ainda ser enviado para sistemas de desidratação, produzindo-se o etanol anidro (99,7°GL). A desidratação pode ser feita basicamente por três vias: destilação de mistura ternária de etanol, água e cicloexano, destilação extrativa utilizando um agente de separação com por exemplo o monoetilenoglicol (MEG), adsorção por peneira molecular de zeólita [17].

O bagaço separado na moenda possui cerca de 50% de umidade. Este é direcionado para as caldeiras, onde é queimado, gerando vapor de alta pressão que é usado como força motriz para turbinas acionando geradores de energia elétrica e também outros elementos mecânicos. O vapor de escape das turbinas (2,5 bar a 135°C) é direcionado para os processos de aquecimento e evaporação. A água evaporada do caldo, denominada vapor vegetal (1,8 bar, saturado), assim como vapores de menor temperatura, possibilitam acrescentar energia ao processo de fabricação de açúcar e etanol, favorecendo a integração térmica [17].

A eficiência de recuperação global dos açúcares no processo é de aproximadamente 86%. Assim, para uma usina típica que opera com 14% de sacarose em peso na cana, fabricando açúcar e utilizando apenas melão para a produção de etanol, obterá cerca de 110 kg de açúcar e 15 L de etanol hidratado por tonelada de cana processada. Já uma destilaria autônoma, enviando todos os açúcares da cana para a fermentação, poderá alcançar 85 L de etanol por tonelada de cana [17].

As usinas são sistemas projetados para satisfazer toda a sua demanda térmica, suprir potência elétrica para a totalidade das suas necessidades e produzir excedente de energia elétrica para a venda. São, portanto, essencialmente plantas industriais de cogeração [18]. Visando maximizar a venda de energia elétrica, as usinas modernas têm sido projetadas totalmente eletrificadas, ou seja, não mais utilizam vapor diretamente como força motriz para os elementos mecânicos, mas apenas para gerar primariamente energia elétrica [7].

## 2.6 O processo de produção do etanol

Os sistemas de fermentação, destilação e desidratação, são as partes da planta industrial responsáveis pela produção do etanol. A reação de formação do etanol ocorre durante a fermentação alcoólica, a qual consiste em uma série de reações bioquímicas catalisadas por um microorganismo, a levedura *Saccharomyces cerevisiae*. Em geral, na indústria brasileira, a fermentação alcoólica para produção de etanol, segue o esquema demonstrado na Figura 2.5.

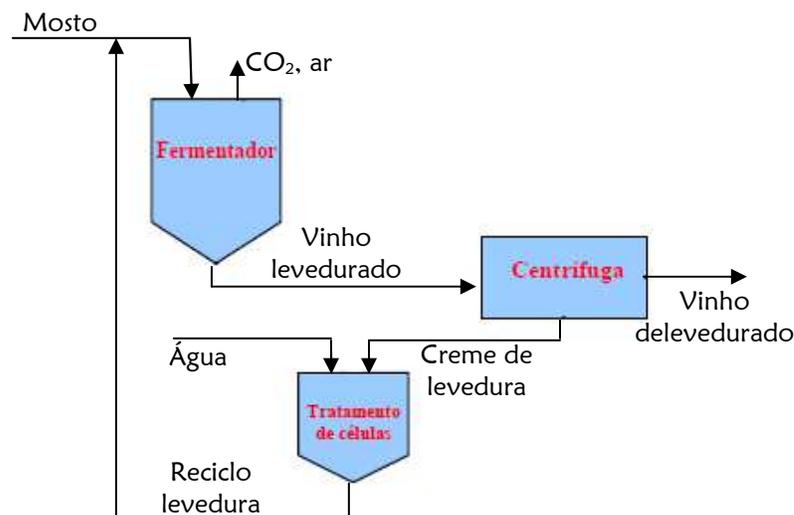


Figura 2.5. Representação do sistema de fermentação com reciclo de levedura

O mosto é a solução nutritiva que contém os açúcares fermentescíveis que serão convertidos em etanol, sustentando o crescimento celular. A água é adicionada para eliminar o poder tampão do creme, diminuir a concentração de compostos que

inibem o microorganismo, tais como o etanol, e adição de oxigênio ao meio. Usualmente também é adicionado ao fermento ácido sulfúrico para ajustar o pH do meio entre 2 e 2,5, de forma a diminuir a proliferação de bactérias entre a levedura.[19].

Todos os fluxos mostrados na figura 2.5, exceto o da água e do mosto, são suspensões hidro-alcoólicas contendo levedura: no “Creme de levedura” a concentração de biomassa é máxima, enquanto que no “vinho delevurado” há uma concentração residual de biomassa de 0,5% em volume.

A característica fundamental deste sistema é o reciclo da levedura por meio de uma operação unitária de separação. Nesta operação a levedura em suspensão no vinho bruto fermentado (vinho levedurado) é retida, permitindo-se apenas uma perda residual no vinho delevurado. A levedura, portanto, pode ser entendida como um catalisador biológico preso ao sistema. A purga de levedo deve ser inferior ao crescimento mínimo requerido para repor a perda da levedura, visando manter a viabilidade biológica do sistema [17].

A concentração de células no vinho levedurado varia entre 30 e 45 g/L (base seca) [19]. O vinho levedurado é centrifugado para recuperação da levedura, sendo obtidos dois produtos: vinho delevurado, que é purificado nas unidades de destilação e desidratação, e o creme de levedura, que é composto por uma solução concentrada de células de levedura e é encaminhado à seção de tratamento de fermento [6].

O vinho delevurado pode conter até 3 g/L de células. O teor de etanol do vinho delevurado depende grandemente da temperatura dos reatores e do teor de açúcar no caldo, variando entre 8 e 12% (massa), dependendo das condições da fermentação. O creme de levedura constitui a alimentação da seção de tratamento de fermento e possui concentração de células de 160 a 200 g/L (base seca) [19].

A separação do fermento é realizada, em quase a totalidade das plantas, por máquinas separadoras centrífugas, capazes de concentrar a levedura em cerca de

70%. Outra forma de separação empregada por poucas plantas sucroalcooleiras no Brasil é a decantação, utilizando cepas de levedura naturalmente floculantes. Na separação por decantação o fermento não resulta mais concentrado que 45% e o reciclo de vinho fermentado é maior. Isto afeta negativamente o rendimento fermentativo que, neste caso, resulta em 1% a 2% menor que no sistema com máquinas centrífugas [17].

O vinho de levedurado normalmente possui concentrações de etanol entre 7 e 10% em massa, dependendo das condições do processo fermentativo. Na unidade de destilação é produzido o álcool etílico hidratado carburante (AEHC), que possui entre 92,6 e 93,8 °INPM, ou seja, 92,6 e 93,8% de etanol em massa. Para se alcançar a concentração mínima do etanol anidro, é utilizado um sistema adicional de desidratação e é obtido o álcool etílico anidro carburante (AEAC), com teor alcoólico de 99,3 °INPM, no mínimo [6].

Na destilação, dispositivos denominados pratos e bandejas são usados para provocar o contato íntimo entre as duas fases, direcionando para o topo da coluna a fase mais volátil. As tecnologias para desidratação do etanol empregada no Brasil são de três tipos: destilação azeotrópica com ciclohexano, destilação extrativa com Mono Etileno Glicol (MEG) e adsorção com Peneira Molecular [18]. MOURA (2006) [20] menciona que para a destilação e desidratação de etanol, muitas tecnologias disponíveis no mundo são ainda consideradas como novas para o setor de sucroalcooleiro no Brasil.

## **2.7 Processos fermentativos para produção de bioetanol**

A produção de etanol por via fermentativa é o processo mais utilizado e aplicado pela indústria. No Brasil, a cana-de-açúcar se destaca, como a principal matéria-prima utilizada na fermentação, devido à sua disponibilidade e custo, bem com, por ser uma fonte rica de carbono com elevada concentração de açúcares [21]. O processo de fermentação alcoólica consiste em uma série de reações químicas catalisadas por um

microrganismo, sendo geralmente empregada a levedura *Saccharomyces cerevisiae*. Este microrganismo é utilizado, principalmente, devido à sua maior produtividade, adaptação ao meio e robustez [22].

A fermentação alcoólica ocorre em condições de anaerobiose como meio de produção de energia para manutenção das atividades vitais e crescimento. A sequência de reações pode ser resumida como:



As reações que ocorrem na fermentação alcoólica do mosto, resumidas na equação Eq. 2.2, podem ser representadas pelas seguintes etapas:

Inicialmente a sacarose presente no caldo é invertida a glicose e frutose:



Etanol é produzido a partir da conversão das hexoses, de acordo com a equação Eq. 2.4:



O rendimento estequiométrico da reação Eq. 2.4 é de 0,511 g<sub>etanol</sub>/g<sub>glicose</sub>. No entanto, parte dos açúcares presentes no meio é consumida em reações paralelas necessárias para a síntese de etanol. Outros produtos podem ser formados, dentre eles o glicerol e ácidos orgânicos, principalmente, acético e succínico, além de outros alcoóis. Costuma-se observar rendimentos na fermentação alcoólica industrial da ordem de 90% [6].

A formação de glicerol na fermentação alcoólica está acoplada ao crescimento, à formação de ácidos e a situações de *stress* para a levedura, tais como *stress* osmótico

causado por elevadas concentrações de açúcares ou sais no mosto, contaminação bacteriana, presença de sulfito no mosto e temperatura elevada [23]. A produção destes subprodutos implica diretamente na redução da produção de etanol, mas alguns deles são fundamentais para preservar a atividade microbiana; por exemplo, o ácido succínico é produzido nas reações de fermentação e possui atividade antibacteriana, e o glicerol é importante para a manutenção do crescimento da levedura [6].

## **2.7.1 Fatores que afetam a fermentação alcoólica**

### **2.7.1.1 Temperatura**

A temperatura em que é conduzida a fermentação representa uma etapa crítica do processo fermentativo. Em geral, as leveduras são capazes de executar eficientemente a fermentação alcoólica entre 28 e 35 °C. Apesar da taxa inicial de formação de etanol ser maior em temperaturas elevadas (40 °C), a produtividade geral do processo fermentativo diminui devido à inibição pelo produto [24]. Temperaturas elevadas afetam o comportamento da levedura e diminuem o teor alcoólico do vinho, o que aumenta o consumo de energia durante a etapa de destilação e a razão volume de vinhaça/volume de etanol produzido [6].

Quanto mais água existe no processo, o que ocorre quando a fermentação é conduzida em temperaturas elevadas, maior é a necessidade de volume de equipamento instalado e maior é a energia gasta nas centrífugas, elevando o custo de operação. Além disso, menores temperaturas possibilitam melhores condições de fermentação, com menor inibição da levedura por etanol e menor contaminação bacteriana [6].

### **2.7.1.2 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 em altas concentrações de açúcares, significará uma diminuição no custo de separação do produto e menor quantidade de resíduo (vinhaça). A quantidade de água será menor (menos diluição do substrato) e desta forma, resultará em menor custo de produção. Porém, a produtividade volumétrica de etanol resultará em inibição, que é um problema no processo [25].

A inibição por etanol é do tipo não-competitiva, afetando a capacidade do sistema (taxa específica máxima de fermentação e taxa específica de crescimento) [26-27]. O etanol foi o primeiro fator a ser reconhecido como inibidor da fermentação alcoólica, sendo as leveduras dos gêneros *Saccharomyces* e *Schizosaccharomyces* consideradas as de melhor resistência ao efeito tóxico do etanol. Os fatores que influenciam na sensibilidade do microrganismo ao etanol são a temperatura, aeração e composição do meio, agindo de maneira direta ou indiretamente sobre as propriedades da membrana plasmática provocando modificações na membrana lipídica e nos sistemas de transporte de soluto e ação de algumas enzimas [28].

CARVALHO (1996) [29], estudando a influência da concentração de etanol nas faixas de 65 a 110 g/l na taxa de morte celular, realizando ensaios em batelada, verificou que com o aumento da concentração alcoólica no meio de fermentação, ocorria uma redução da viabilidade celular em função também do aumento de tempo de fermentação e temperatura. ZINES & ROGERS (1971) [26] verificaram que não ocorre inibição das leveduras nas concentrações inferiores a 30 g de etanol por litro. GHOSE & TYAGI (1979) [30] comprovaram que altas concentrações de etanol (87 g/l) produzem a interrupção do crescimento e acima de 114 g/l não ocorre mais a formação de etanol. Segundo MINIER & GOMA (1982) [31], quando a concentração do mosto em fermentação alcança 12°GL, o que equivale aproximadamente a 95 g/l, o crescimento celular cessa. MAIORELLA *et al.* (1983) [32], estudando o processo de produção de etanol, verificaram que a inibição por etanol começava em torno de 25 g/l e era total em 95 g/l. YOKOYA (1989) [33] constatou que o crescimento das células de levedura é muito sensível em concentrações acima de 10°GL e sendo completamente inibida em concentrações entre 12 e 13°GL. Entretanto, a análise desses valores deve ser

cuidadosa, uma vez que eles dependem do tipo de microrganismo, do seu estado fisiológico, meio de cultura e temperatura [34].

### 2.7.1.3 Concentração de substrato

Além do produto (etanol) e da temperatura, a levedura também sofre inibição pelo substrato. Segundo PHISALAPHONG *et al.* (2005) [35], a concentração inicial de substrato apresenta certa influência na velocidade máxima específica de crescimento microbiano em relação à temperatura na faixa de 17 a 22 % de substrato (peso/volume).

Em altas concentrações de substrato, há ocorrência de maior pressão osmótica na célula, o que reduz o transporte pela membrana. Isso resultaria em um aumento da morte celular e crescimento microbiano, além de um aumento significativo de forma linear da pressão osmótica em relação à temperatura [36].

### 2.7.1.4 Outros fatores

Outros fatores que afetam o comportamento da levedura são: qualidade da matéria-prima utilizada na fermentação; pH do processo; teor alcoólico do meio; aditivos químicos, tais como ácido, biocidas, antibióticos, íons  $\text{Ca}^+$  e  $\text{P}^+$ ; contaminação microbiana, promovendo a formação de ácidos e outros compostos; floculação celular; qualidade da centrifugação do fermento; tipo de processo fermentativo (batelada alimentada, contínuo); dimensionamento da planta; limpeza e assepsia [37].

## 2.7.2 Estratégias de remoção contínua de etanol

Em função da necessidade de aumentar a produção de etanol sem aumentar a capacidade volumétrica instalada, é preciso aumentar a produtividade, ou seja, o teor de etanol no vinho, necessitando para isto maiores concentrações de açúcares na alimentação. Sabe-se que a quantidade de etanol formada é uma consequência da

concentração de açúcares no substrato que alimenta o fermentador. Então, em um processo em que se empregam elevadas concentrações de açúcares, permite-se a obtenção de alto teor alcoólico, ocasionando condições inadequadas à fisiologia da célula da levedura, visto que o etanol é um inibidor do processo, e desta forma, ocasiona fermentações incompletas, reduzindo o rendimento e a produtividade [38].

A utilização de técnicas de extração do etanol do meio fermentativo assim que ele é produzido, melhora o desempenho do processo [21]. Nos últimos anos vários projetos combinando a fermentação com um sistema de separação, foram propostos: Ramalingham & Finn (1977) [39] e Cysewski & Wilke (1978) [40] utilizaram a fermentação sob vácuo; Christen *et al.* (1990) [41] estudaram o método de pervaporação; Daugulis *et al.* (1994) [42] acoplaram um sistema de extração líquido-líquido ao fermentador; Ishida & Shimizu (1996) [43] usaram um sistema de destilação *flash* a pressão atmosférica no processo fermentativo e Maiorella *et al* (1984<sub>a</sub>) [44] e Atala *et al.* (2004) [21] acoplaram à fermentação um sistema de destilação *flash* a vácuo.

Dentro da realidade brasileira, o sistema que acopla o fermentador a um evaporador *flash* apresenta a maior quantidade de aspectos positivos. Além de ser o sistema que mais se ajusta às unidades brasileiras, pode-se operar o *flash* a uma temperatura que elimine a necessidade de trocadores de calor no estágio fermentativo, reduzindo drasticamente os custos fixos e de manutenção. A remoção parcial do etanol produzido até níveis de 40 g/L no meio fermentativo, diminui significativamente o poder inibitório exercido na atividade metabólica do microrganismo, por outro lado, garante a ação anti-séptica do meio. O uso do evaporador *flash* possibilita a utilização de altas concentrações de açúcares no meio de alimentação do fermentador, tendo como consequência maior produção de etanol, reduzindo o custo da destilação e diminui a produção de vinhaça [38].

O evaporador *flash* equivale 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 [21].

Em um processo, usando altas concentrações de açúcares, a eliminação do produto inibidor é essencial para conseguir alta produtividade. Maiorella *et al* (1984<sub>b</sub>) [45] analisaram alternativas econômicas no processo de produção de etanol por via fermentativa, comparando onze esquemas, e considerando como ponto principal, o custo total para a produção por litro de etanol e a produtividade. A Tabela 2.5 apresenta os valores dos 11 processos estudados com relação ao custo e a produtividade, utilizando como referência o processo batelada [21].

**Tabela 2.5. Valores finais de custo e produtividade no processo de produção de etanol [21]**

Processos	Custos Finais	Produtividade
Batelada	1	1
CSTR	0,967	1,195
CSTR com reciclo	0,925	3,602
CSTR com reciclo parcial	0,938	3,042
CSTR com 2 reatores em série	0,961	1,140 <sup>a</sup>
Colunas de pratos perfurados	0,987	0,763
Reator Tubular	0,926	4,466
Torre	0,918	7,364
Membrana Seletiva	0,891	8,339
Extração Líquido-Líquido	0,828	5,822
<i>Flash</i> a vácuo	0,838	10,423

<sup>a</sup> valor médio entre os dois reatores

## 2.8 Modelos cinéticos da fermentação alcoólica

A cinética da fermentação alcoólica é muito complexa. A taxa de fermentação muda continuamente com o desaparecimento do substrato e formação do etanol [46]. Devido a esta 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 [22]. Os modelos cinéticos que são normalmente utilizados para modelagem matemática da fermentação alcoólica são os não estruturados e os não segregados, ou seja, os microrganismos são considerados como soluto [47].

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 [38].

A velocidade específica de crescimento é usualmente expressa como uma função de concentração do substrato limitante  $S$ , onde [38]:

$$\mu = f(S) \tag{Eq. 2.5}$$

A expressão mais conhecida que relaciona  $\mu$  e  $S$  foi dada por MONOD (1949) [48], ao propor a seguinte equação:

$$\mu = \mu_{max} \frac{S}{K_s + S} \tag{Eq. 2.6}$$

Na presença de um produto inibidor, que geralmente é uma substância que decresce o valor da taxa específica de crescimento, a equação Eq. 2.5 deve ser estendida, a fim de incluir a concentração  $p$  [49], ou seja:

$$\mu = f(S, p) \tag{Eq. 2.7}$$

Sendo o produto um inibidor não competitivo na fermentação alcoólica, a velocidade específica máxima de crescimento ( $\mu_{max}$ ) é afetada, mas não influencia a constante  $K_s$ , assim a equação Eq. 2.5 torna-se [38]:

$$\mu = \mu_{max}^i \frac{S}{K_s + S} \tag{Eq. 2.8}$$

A função que relaciona  $\mu$ ,  $S$  e  $p$  na equação Eq. 2.7 tem várias formulações. LOUNG (1985) [34] afirmou que a capacidade de inibição é uma função linear da concentração de etanol. LEÃO & VAN UDEN (1982) [27] citaram que a capacidade de inibição é uma função hiperbólica da concentração do produto. Outros pesquisadores encontraram um ajuste exponencial [46] ou mesmo funções mais complexas para modelar seus dados.

Para modelar os dados encontrados por vários pesquisadores para a equação Eq. 2.8, a literatura fornece quatro principais tipos de dependência de  $\mu_{max}$  com relação a  $p$ . [38]. São eles:

Relação Linear:

$$\mu_{max}^i = \mu_{max} - K_i p \quad \text{Eq. 2.9}$$

Relação hiperbólica:

$$\mu_{max}^i = \mu_{max} \left( \frac{K_i}{K_i + p} \right) \quad \text{Eq. 2.10}$$

Relação exponencial:

$$\mu_{max}^i = \mu_{max} \exp(-K_i p) \quad \text{Eq. 2.11}$$

Relação parabólica:

$$\mu_{max}^i = \mu_{max} \left( 1 - \frac{p}{p_{max}} \right)^n \quad \text{Eq. 2.12}$$

A equação Eq. 2.12 foi proposta por LEVENSPIEL (1980) [50], sendo muito utilizada para expressar o termo de inibição pelo produto.

A equação Eq. 2.13 considera o termo de inibição pelo produto associado ao termo de inibição pelo substrato, como apresentado por TOSETTO (2002) [51], que se baseou em GHOSE e THYAGI (1979) [30]. Este modelo considera o substrato limitante, como em MONOD (1949) [48], e inibição pelo produto linear ou parabólica, se  $n = 1$ , ou  $n > 1$ , respectivamente.

$$\mu = \mu_{max} \left( \frac{S}{K_s + S + \frac{S^2}{K_i}} \right) \left( 1 - \frac{P}{P_{max}} \right)^n \quad \text{Eq. 2.13}$$

Outros termos de inibição pelo produto foram apresentados por diversos autores. São equações em função de  $P$ , do tipo hiperbólica ou exponencial.

Existem ainda equações para  $\mu$  que incorporam a inibição pela própria biomassa, como o apresentado por BONOMI e SCHMIDELL (2001) [52], conforme equação Eq. 2.14, onde a concentração de biomassa multiplica o coeficiente de Monod, afetando diretamente a inibição pelo substrato.

$$\mu = \mu_{max} \frac{S}{K_s X + S} \quad \text{Eq. 2.14}$$

LEE *et al.* (1983) [53] incluíram o termo de inibição por alta concentração de biomassa na equação Eq. 2.15. Segundo ANDRIETTA (2002) [54], este modelo é válido para uma variação entre 10 e 15% de volume de levedura em relação ao volume total.

$$\mu = \mu_{max} \frac{S}{K_s + S} \left( 1 - \frac{P}{P_{max}} \right)^n \left( 1 - \frac{X}{X_{max}} \right)^m \quad \text{Eq. 2.15}$$

ATALA *et al.* (2001) [55] utilizam na equação Eq. 2.16 os mesmos termos da equação Eq. 2.15, incluindo um termo de inibição exponencial pelo substrato e multiplicando-o pela própria concentração de biomassa.

$$\mu = \mu_{max} \frac{S}{K_s + S} \left(1 - \frac{X}{X_{max}}\right)^m \left(1 - \frac{P}{P_{max}}\right)^n X e^{(-K_i S)} \quad \text{Eq. 2.16}$$

## 2.9 Parâmetros cinéticos

Na literatura pode ser encontrada uma grande variedade de valores para os parâmetros cinéticos da fermentação alcoólica. Esta variação de parâmetros acontece devido ao tipo de microrganismo utilizado, das condições experimentais, tais como temperatura e meio de cultivo, das condições fisiológicas, entre outros. A Tabela 2.6 apresenta alguns valores de parâmetros cinéticos conforme citado por ATALA (2000) e DOURADO *et al.* (1987) [56, 57] evidenciando que estes dados são dependentes das condições já mencionadas. Estas dependências podem explicar melhor a 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 [38].

Tabela 2.6. Valores de alguns parâmetros cinéticos para fermentação alcoólica, obtidos na literatura [56, 57].

Modelo	Parâmetros	Referências
$\mu = \mu_{max} \left(1 - \frac{P}{P_{max}}\right) \left(\frac{S}{K_S + S + \frac{S^2}{\lambda}}\right)$ $V_S = -\frac{V_P}{Y_{PS}}$ $V_P = V_0 \left(1 - \frac{P}{P'm}\right) \left(\frac{S}{K's + S + \frac{S^2}{\lambda'}}\right)$	$\mu_{max} = 0,4h^{-1}$ $V_0 = 1,4h^{-1}$ <hr/> $K_S = 0,48 \text{ g/L}^{(1)}$ $P'm = 114 \text{ g/L}$ <hr/> $\lambda = 205,2 \text{ g/L}$ $\lambda' = 303 \text{ g/L}$ <hr/> $P_{max} = 87 \text{ g/L}$ $K's = 0,66 \text{ g/L}$ <hr/> $Y_{PS} = 0,48$	GHOSE and THYAGI (1979) [30] <i>Saccharomyces cerevisiae</i> NRRL Y132
$\mu = \mu_{max} \left(\frac{S}{K_S + S}\right) \left(\frac{K_P}{K_P + P}\right) \left(1 - \frac{P}{P_{max}}\right)$ $V_S = -\frac{V_P}{Y_{PS}} - \frac{\mu}{Y_X}$ $V_P = \alpha\mu + \beta$	$\mu_{max} = 0,3h^{-1}$ $Y_{PS} = 0,5$ <hr/> $K_S = 5 \text{ g/L}^{(1)}$ $Y_X = 0,83$ <hr/> $K_P = 4,5 \text{ g/L}^{(1)}$ $\alpha = 13$ <hr/> $P_{max} = 85 \text{ g/L}$ $\beta = 0,05h^{-1}$	SEVELEY <i>et al.</i> (1980), citado por ATALA (2000) e DOURADO (1987) [56, 57] <i>Saccharomyces cerevisiae</i>
$\mu = \mu_{max} \left(\frac{S}{K_S + S}\right) \exp[-K_1P - K_2S]$ $V_S = -\frac{V_P}{Y_{PS}}$ $V_P = V_0 \left(\frac{S}{K_S + S}\right) \exp[-K_3P - K_4S]$	$\mu_{max} = 0,453h^{-1}$ $K_S = 0,22 \text{ g/L}$ <hr/> $K_1 = 0,06 \text{ g/L}$ $K_P = 0,44 \text{ g/L}$ <hr/> $K_2 = 0,0055 \text{ g/L}$ $Y_P = 48 \text{ g/L}$ <hr/> $K_3 = 0,024 \text{ g/L}$ $V_0 = 1,657h^{-1}$ <hr/> $K_4 = 0,0013 \text{ g/L}$	JIN, C. K. <i>et al.</i> (1983), citado por ATALA (2000) e DOURADO (1987) [56, 57] <i>Saccharomyces Sakekiokai</i>
$\mu = \mu_0 \left(\frac{S}{K_S + S}\right) \left(1 - \frac{P}{Pm}\right)^n \left(1 - \frac{X}{Xm}\right)^m$ $V_S = -\frac{\mu}{Y_{XS}}$ $V_P = \frac{\mu}{Y_{XP}}$	$\mu_0 = 0,24h^{-1}$ $n = 1$ <hr/> $K_S = 1,6 \text{ g/L}$ $m = 1$ <hr/> $Pm = 90 \text{ g/L}$ $Y_{XS} = 0,06$ <hr/> $Xm = 100 \text{ g/L}$ $Y_{XP} = 0,16$	LEE, M. J. <i>et al.</i> (1983), citado por ATALA (2000) e DOURADO (1987) [56, 57]

$K_S$  e  $K_P$  são constantes cinéticas;

$K_1$ ,  $K_2$ ,  $K_3$ ,  $K_4$  e  $\lambda$  são constantes empíricas;

$\alpha$  e  $\beta$  expressam a parte de produção de etanol associada com o crescimento celular e a parte de produção de etanol combinada com a concentração celular, respectivamente.

$Y_{XS}$ ,  $Y_{XP}$  e  $Y_{PS}$  são taxas de transformações de consumo de substrato por concentração de microrganismo, formação de produto por concentração de microrganismo e transformação de produto por concentração de substrato, respectivamente.

### 2.9.1 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 etanol, no consumo de substrato e na inibição pelo produto. Na busca de estabelecer condições otimizadas da fermentação alcoólica, objetivando o aumento do rendimento e produtividade, é necessário expressar o modelo matemático em função da temperatura através do efeito desta sobre os parâmetros cinéticos [38].

Um dos primeiros cientistas a pesquisar o efeito da temperatura nas velocidades de reações foi ARRHENIUS. Ele verificou que a velocidade de uma reação química poderia ser expressa como função exponencial da temperatura [56].

$$\frac{dCi}{dt} = v = A_0 \exp \left[ -\frac{Ea}{RT} \right] \quad \text{Eq. 2.17}$$

Onde:

$DCi/dt$  : variação da concentração da espécie i com o tempo

$A_0$  : velocidade à temperatura infinita

$Ea$  : energia de ativação

$T$  : temperatura

$R$  : constante termodinâmica

ALVES (1996) [28] descreveu que em um modelo não estruturado é normal expressar os parâmetros das equações cinéticas como funções da temperatura do tipo ARRHENIUS. A equação de MONOD (Equação Eq. 2.6) para o crescimento celular pode ser escrita na forma da equação Eq. 2.18, onde  $\mu_{max}(T)$  e  $K_s(T)$  são, respectivamente, velocidade específica de crescimento máxima e constante de MONOD, expressas em função da temperatura [56].

$$\mu = \mu_{max}(T) \left( \frac{s}{K_s(T) + s} \right) \quad \text{Eq. 2.18}$$

De maneira análoga, a equação para a taxa de crescimento celular em função dos efeitos da concentração de produto e da concentração celular pode ser representada da seguinte maneira [56]:

$$\mu = \mu_{max}(T) \left( \frac{S}{K_S(T)+S} \right) \left( 1 - \frac{P}{P_{max}(T)} \right)^n \left( 1 - \frac{X}{X_{max}(T)} \right)^m \quad \text{Eq. 2.19}$$

A equação Eq. 2.19 foi utilizada por SIQUEIRA (1997) [58] para verificar o efeito da temperatura na cinética da fermentação alcoólica contínua com alta densidade celular, sendo os parâmetros obtidos para uma faixa de temperatura de 28°C a 37°C foram:

$$P_{max} = -9,8973T + 403,65$$

$$Y_{PS} = -0,0033T + 0,4124$$

$$Y_{XS} = -0,0048T + 0,2127$$

$$X_{max} = 63,8 \text{ g/L}$$

$$n = 2$$

$$m = 4$$

ALVES (1996) [28], estudando a influência da temperatura na cinética de crescimento anaeróbico de *Saccharomyces cerevisiae*, obteve os seguintes parâmetros para a equação Eq. 2.19:

$$P_{max} = 638,1 \exp[-0,05741 * T] \quad \text{para } 30 < T < 38^\circ\text{C}$$

$$\mu_{max} = 4,18 * 10^4 \exp\left[-\frac{3535}{T}\right] - 5,397 * 10^{69} \exp\left[-\frac{50475}{T}\right] \quad \text{para } 30 < T < 38^\circ\text{C}$$

$$Y_{XS} = 0,098 \text{ gcel. seca/gART} \quad \text{para } 28 < T < 34^\circ\text{C}$$

$$T_{XS} = 0,292 \exp[-0,032T] \quad \text{para } 34 < T < 38^\circ\text{C}$$

$$K_S = 4,1 \text{ gART/L} \quad \text{para } 28 < T < 38^\circ\text{C}$$

## 2.10 Lavagem dos gases da fermentação

Durante o processo de fermentação alcoólica, ocorre produção de gás carbônico ( $\text{CO}_2$ ), com evaporação de vários componentes, dentre os quais o etanol. Com a canalização deste gás, desprendido nas dornas para uma torre de lavagem com água, é possível recuperar o etanol evaporado (cerca de 1 a 1,5% da produção total de etanol). As torres de lavagem podem ser de dois tipos: com recheio ou com pratos valvulados [59].

A solução hidroalcoólica pode ser enviada para o preparo do mosto ou para o preparo do fermento nas cubas ou ainda encaminhada à dorna volante, dependendo do grau alcoólico dessa solução [59].

Para que haja maior eficiência na recuperação do etanol, a água de lavagem dos gases deve ser limpa e fria, evitando a incrustação no interior da torre, no caso de torre com recheios [59].

A Tabela 2.7 apresenta as perdas percentuais de etanol por evaporação em dornas abertas em função da temperatura e da graduação alcoólica final do vinho [59].

A água resultante da torre de lavagem de  $\text{CO}_2$  deve apresentar um teor alcoólico muito baixo, na ordem de 0,5 °GL. A recirculação parcial da solução hidroalcoólica provoca uma redução na eficiência da torre de lavagem a níveis de 60 a 70%, devido ao aumento da graduação alcoólica na água recirculada. O uso de torre com pratos valvulados permite operar com um teor maior na água de lavagem, na ordem de 3 a 5 °GL [59].

A quantidade de água utilizada na torre de lavagem de gases é  $3,6 \text{ m}^3/\text{m}^3_{\text{etanol}}$ . Isto significa dizer que o consumo de água em uma torre de lavagem de gases liberados na fermentação é de  $0,31 \text{ m}^3/\text{t}$  cana etanol e na torre de pratos valvulados, de  $0,13 \text{ m}^3/\text{t}$  cana etanol [59].

**Tabela 2.7. Perdas percentuais de etanol por evaporação em dornas abertas em função da temperatura e da graduação alcoólica do vinho [60]**

T [°C]	[°GL]					
	6,0	7,0	8,0	9,0	10,0	11,0
30	0,80	0,91	1,01	1,11	1,16	1,21
31	0,85	0,96	1,07	1,17	1,24	1,31
32	0,90	1,01	1,13	1,24	1,32	1,41
33	0,96	1,06	1,19	1,30	1,39	1,49
34	1,01	1,11	1,25	1,37	1,47	1,58
35	1,06	1,16	1,29	1,43	1,55	1,68
36	1,12	1,24	1,37	1,52	1,65	1,79
37	1,18	1,31	1,44	1,61	1,75	1,90
38	1,24	1,39	1,52	1,69	1,84	2,00
39	1,30	1,41	1,59	1,78	1,94	2,11
40	1,36	1,54	1,67	1,87	2,04	2,22
41	1,44	1,63	1,77	1,98	2,15	2,33
42	1,51	1,71	1,87	2,08	2,26	2,46
43	1,59	1,80	1,96	2,19	2,36	2,55
44	1,66	1,88	2,06	2,29	2,47	2,67
45	1,74	1,97	2,16	2,40	2,58	2,77

## 2.11 Processo de destilação alcoólica

A destilação consiste na separação, mediante vaporização, de misturas líquidas de substâncias voláteis miscíveis nos seus componentes individuais ou em grupos de componentes. A sua integração com outros processos, como a pervaporação, e a possibilidade de se trabalhar com altas quantidades de forma contínua, tornam o processo de separação por destilação o mais comumente usado nas indústrias químicas e petroquímicas. Além disso, o uso da destilação proporciona um considerável aumento no valor agregado dos produtos e possibilita o cumprimento das exigências cada vez mais restritas do mercado, quer seja em termos econômicos, quer seja na minimização da geração de poluentes [61]. Apesar dos avanços significativos em processos alternativos de separação como peneira molecular, a destilação ainda é a operação mais utilizada, especialmente devido à sua flexibilidade e à possibilidade de

trabalhar com altas vazões sem a necessidade de procedimentos de regeneração que acarretam complicações adicionais em escala industrial [62].

O vinho delevedurado normalmente possui concentração de etanol entre 7 e 10% em massa, dependendo das condições do processo fermentativo. Na unidade de destilação é produzido o álcool etílico hidratado carburante (AEHC), que possui entre 92,6 e 93,8 °INPM, ou seja, 92,6 e 93,8 % de etanol em massa. Nas unidades de desidratação é obtido o álcool etílico anidro carburante (AEAC), com teor alcoólico de no mínimo 99,3 °INPM [64].

O sistema etanol-água constitui uma mistura não ideal, pois os seus componentes formam um azeótropo com fração molar de aproximadamente 89% de etanol (ou 95,6% em massa) e 11% de água a 1 atm [65]. Azeótropo é uma mistura de componentes que possui a mesma concentração nas fases líquida e vapor no equilíbrio, não sendo possível a separação dos componentes por destilação convencional. Na Tabela 2.8 são apresentados dados de equilíbrio líquido-vapor para o sistema.

**Tabela 2.8. Dados do equilíbrio líquido-vapor a pressão constante (760 mmHg) para o sistema etanol-água [53]**

Temperatura (°C)	Fração molar de etanol na fase líquida	Fração molar de etanol na fase vapor
94,3	0,021	0,199
91,9	0,033	0,272
90,0	0,050	0,353
87,3	0,085	0,411
86,1	0,105	0,458
85,2	0,125	0,488
84,7	0,135	0,484
81,8	0,315	0,571
81,6	0,321	0,572
80,6	0,406	0,619
80,2	0,408	0,625
79,5	0,556	0,675
79,2	0,602	0,695
79,1	0,643	0,713
78,6	0,689	0,741
78,3	0,805	0,814
78,3	0,926	0,917
78,2	0,987	0,985

Na Figura 2.6 é apresentado o diagrama x-y para o sistema etanol-água a 760 mm Hg, considerando os dados experimentais apresentados na Tabela 2.8 e dados estimados pelo simulador ASPEN, utilizando o modelo NRTL (Non-Random Two Liquid model). Nesta figura é possível verificar a formação do ponto azeotrópico do sistema com teor de etanol igual a 89% (molar), correspondente a 95,6% (em massa de etanol) [6].

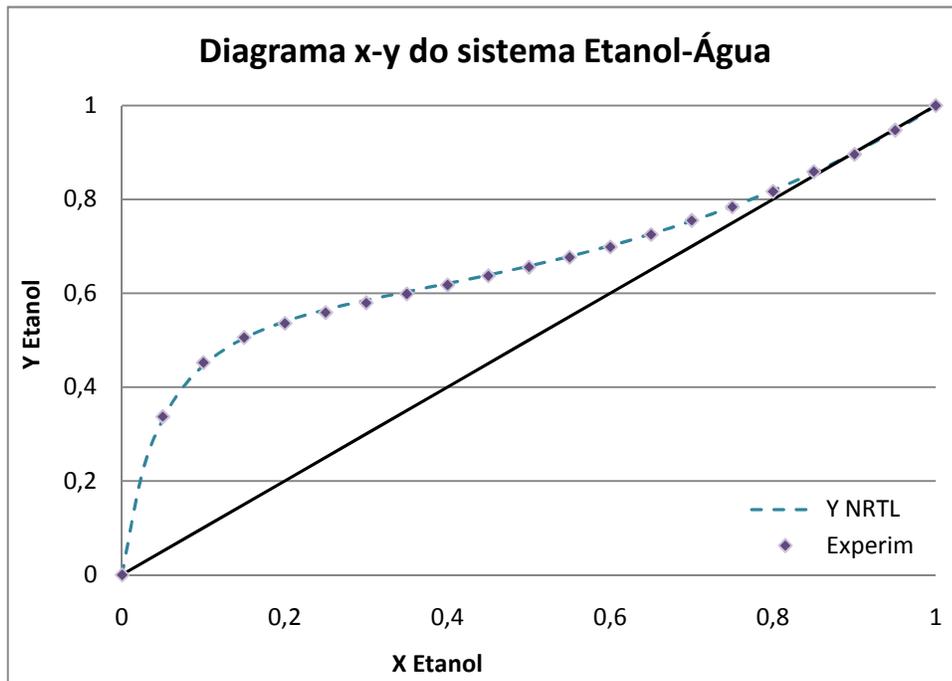


Figura 2.6. Dados de equilíbrio líquido-vapor do sistema etanol-água à 760 mmHg de pressão

Devido à azeotropia do sistema binário etanol-água, na unidade de destilação é utilizado um processo de destilação convencional que promove a concentração da mistura até pontos próximos do azeótropo, permitindo a produção de etanol dentro da especificação para ser utilizado como AEHC [6].

A destilação alcoólica tem como objetivo a concentração do vinho até teores alcoólicos próximos ao ponto azeotrópico para a produção de AEHC, com teor de etanol variando entre 92,6 e 93,8 % (em massa). Na configuração mais frequentemente utilizada no processo de destilação alcoólica das usinas brasileiras, existem 5 colunas: *A*, *A1*, *D*, *B* e *B1*. A coluna *A* é conhecida como coluna de esgotamento do vinho, *A1* de

epuração do vinho e *D* de concentração de álcool de segunda. O conjunto destas três colunas é chamado de coluna de destilação. A coluna *B* é a coluna de retificação, e a coluna *B1*, de esgotamento. Este segundo conjunto (coluna *B* e *B1*) é chamado de conjunto de retificação, onde se obtém o AEHC. Na Figura 2.7 é apresentado um esquema simplificado do processo de destilação empregado na indústria. A seguir será apresentada uma descrição das colunas do sistema de destilação alcoólica convencional [6].

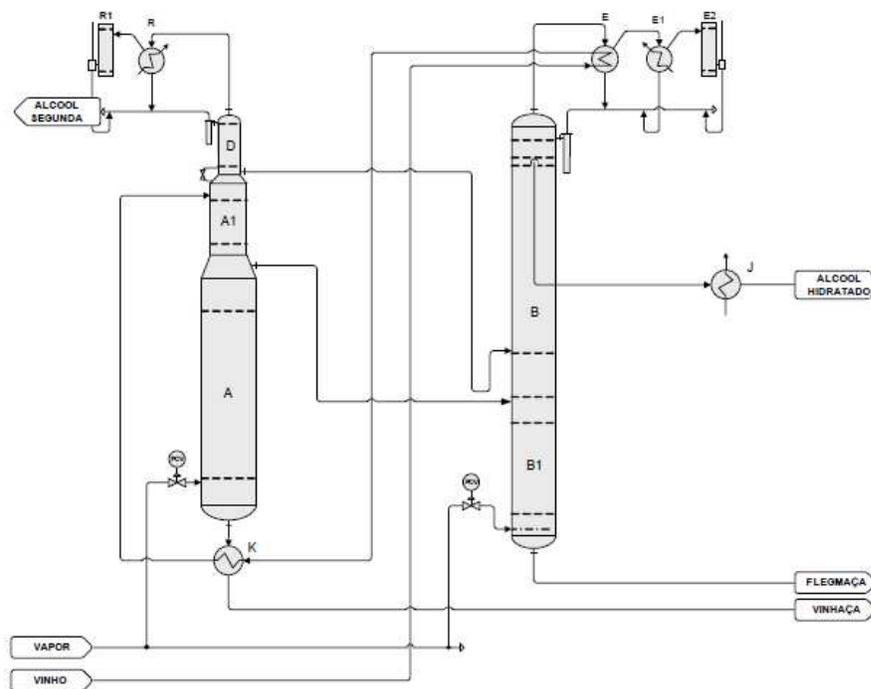


Figura 2.7. Configuração do processo de destilação alcoólica industrial.

### 2.11.1 Coluna A1

A alimentação do vinho ocorre no topo da coluna A1, que possui geralmente 8 pratos e tem como função purificar o vinho de substâncias de maior volatilidade e dos gases contaminantes, além de completar o seu aquecimento [66]. O vinho é alimentado a aproximadamente 93 °C, pois foi previamente aquecido de 30 a 60 °C no condensador (*E*) de álcool hidratado da coluna *B*, e de 60 a 93 °C no trocador de calor (*K*) de resfriamento da vinhaça produzida na coluna *A* [6].

Os vapores produzidos na coluna *A1* servem como alimentação no fundo da coluna *D*, e o produto de fundo desce diretamente à coluna *A* [6].

### **2.11.2 Coluna A**

A coluna *A* está localizada sob a coluna *A1* e possui entre 16 e 24 pratos [66]. O produto de fundo da coluna *A1* é alimentado no topo da *A* e esgotado no fundo, sendo produzida a vinhaça. Esta vinhaça é responsável pelo pré-aquecimento de vinho no trocador de calor *K*. A vinhaça pode conter teor alcoólico da ordem de 0,02 % em massa e é utilizada para fertirrigação do canavial, mas pode alternativamente ser submetida à biodigestão e utilizada para produção de energia [6].

Próximo ao topo da coluna *A* é obtido vapor de flegma, que possui teor alcoólico da ordem de 40 % (massa) e constitui a alimentação da coluna *B*, sendo alimentado em seu fundo. O aquecimento das colunas é feito no refeedor da coluna *A* [6].

### **2.11.3 Coluna D**

A coluna *D* está localizada sobre a coluna *A1* e contém, geralmente, seis pratos [62]. Nesta coluna, são concentrados os produtos mais voláteis do vinho. O vapor obtido no topo da coluna *D* é condensado no trocador de calor *R* e no condensador auxiliar *R1*, sendo que a corrente líquida obtida é dividida em duas partes: uma volta à coluna na forma de reciclo, e a outra é retirada como álcool de segunda. O fundo da coluna *D* é fechado, e nele é obtida a corrente de flegma líquida, a qual é alimentada no fundo da coluna *B* [6].

### **2.11.4 Coluna B**

A coluna *B* possui cerca de 40 pratos e está localizada sobre a coluna *B1*, que possui 13 pratos [66]. Quase todo o vapor produzido no topo da coluna *B* é condensado nos trocadores de calor *E*, *E1* e *E2*, sendo que o AEHC é retirado através de uma saída

lateral, um prato abaixo do topo da coluna *B* e resfriado no trocador de calor *J*. Este procedimento permite a obtenção de um álcool hidratado de melhor qualidade. No trocador de calor *E* os vapores alcoólicos do topo da coluna *B* realizam o pré-aquecimento do vinho, que é posteriormente aquecido no trocador de calor *K*, promovendo o resfriamento da vinhaça no fundo da coluna *A1*. O vinho aquecido é então alimentado na coluna *A1*. O produto de fundo da coluna *B* constitui a alimentação do topo da coluna *B1* [6].

### **2.11.5 Coluna *B1***

No fundo da coluna *B1* é obtida a flegmaça, que deve conter teor alcoólico inferior a 0,02 % em massa. Alternativamente, em caso de obtenção de flegmaça com teores alcoólicos mais elevados é feito o seu reciclo na coluna *A1* para recuperação de etanol. Nos pratos inferiores da coluna *B* é retirado o óleo fúsel, composto essencialmente por uma mistura de alcoóis superiores, etanol, água e outros componentes, com composição variando em função da matéria-prima, tipo de levedura, condições de fermentação, entre outros. O principal componente do óleo fúsel é o álcool iso-amílico [6].

Energia é fornecida na forma de vapor de baixa pressão no fundo das colunas *A* e *B*, por contato direto (via injeção no borbotor) ou indireto (utilizando trocadores de calor) [6].

## **2.12 Simulação de processos.**

### **2.12.1 Simulação em engenharia de processos**

A simulação é uma atividade fundamental na engenharia química e de processos. A seguinte definição expressa as características essenciais: “*Simulação é um processo de design de um modelo operacional de um sistema e a condução de experimentos com este modelo com a finalidade de proporcionar um melhor*

*entendimento do comportamento do sistema ou de avaliar estratégias alternativas para o desenvolvimento ou operação do sistema. O modelo deve ser capaz de reproduzir aspectos selecionados do comportamento do sistema modelado com uma precisão aceitável.” [67]*

A principal atividade de simulação em engenharia de processos é o “flowsheeting”, que é o uso de computadores para a execução de balanços de massa e energia em estado estacionário, dimensionamento e cálculo de custos para um processo químico [68]

A revolução atual em tecnologia da informação, assim como também, os impressionantes progressos em modelagem e simulação têm um impacto significativo em engenharia de processos. Um novo paradigma surgiu, no qual a simulação é envolvida através de todas as etapas do ciclo de vida de um processo, partindo da “idéia”, passando pelos experimentos de laboratório e processos de escalado, até o processo de projeto e operação da planta [68]. A Figura 2.8 ilustra esta metodologia.



**Figura 2.8. Esquema da simulação no ciclo de vida de um processo [69]**

### 2.12.2 Integração de ferramentas de simulação

A simulação computacional cobre hoje praticamente todas as atividades referentes à processos de engenharia. Flowsheeting é a atividade chave, mas não é a única. Outras ferramentas computacionais são necessárias para tomar vantagem desta. Algumas ferramentas de natureza conceitual podem ser situadas antes do flowsheeting, como análises termodinâmicas e sínteses de processos. Outras podem ser situadas depois, como desenhos detalhados de unidades e análises econômicos, e outros seriam executados no mesmo nível de desenho, como integração de calor [69].

Além disso, a simulação está cada vez mais relacionada com sofisticados sistemas de computação para operações em tempo real e treinamento de operadores. O software para gerenciamento e planejamento de negócios pode também ser integrado com pacotes de flowsheeting, sabendo que estas ferramentas precisam de informação essencial de balanços de calor e massa, disponíveis em software de simulação rigorosa. Estes componentes formam o centro dos sistemas com computação integrada para manufatura que se têm hoje [69].

A variedade de aplicações mencionadas anteriormente é o reflexo de um grande número de ferramentas de pequena e grande extensão. No entanto, a única maneira de assegurar um uso eficiente é a sua integração em um sistema coerente. Pode-se pensar em três abordagens [69]:

1. Integração de produtos complementários em torno de um sistema central de flowsheeting.
2. Geração de uma interface para comunicação dos produtos fornecidos mediante um sistema de arquivos para uso exclusivo deste.
3. Agrupamento de diferentes pacotes dentro de um ambiente gráfico e um sistema de base de dados, guiado por padrões gerais aceitados.

### 2.12.3 ASPEN PLUS®

O simulador ASPEN PLUS® resolve grande parte dos problemas críticos de engenharia juntamente com os problemas operacionais que aparecem durante todo o ciclo de vida de um processo químico, tal como o projeto de um novo processo, a pesquisa de efeitos de uma unidade de processo ou a otimização das operações de um processo completo. As potencialidades deste simulador de processos permite aos engenheiros predizer o comportamento de um processo usando relações básicas de engenharia tais como balanços de massa e energia, equilíbrio de fase e químico e cinética das reações.

O ASPEN PLUS® possui interface gráfica que permite ao usuário visualizar todas as etapas do processo que está sendo montada bem como todos os dados de entrada que estão sendo inseridos pelo usuário, o que permite uma melhor compreensão do processo que está sendo projetado.

O simulador dispõe de um grande número de modelos de propriedades físicas, dados e métodos de estimativa que cobrem grande parte dos processos de comportamento simples e ideal bem como os processos com misturas não ideais. O simulador faz também uma análise de convergência que analisa automaticamente e sugere cortes ótimos no fluxo, métodos de convergência do “flowsheeting” e a sequência de solução para maior parte dos “flowsheeting” com recirculação de dados.

O ASPEN PLUS® é capaz de fazer uma análise de sensibilidade para gerar convenientemente as tabelas e os gráficos que mostram como o desempenho do processo varia com mudanças feitas nas especificações do equipamento e nas condições de operação selecionadas. Através das especificações de projeto, o simulador calcula condições de operação ou parâmetros de equipamentos para encontrar o desempenho desejado.

O simulador pode ainda determinar as condições de operação que maximizarão qualquer função objetivo especificada, incluindo a taxa de produção do processo, o uso de energia, pureza dos fluxos, a economicidade do processo e promover um ajuste do modelo do processo aos dados reais da planta para assegurar uma representação exata, validando a planta real.

#### **2.12.4 Simulação com ASPEN CUSTOM MODELER<sup>®</sup> (ACM)**

O modulo ASPEN CUSTOM MODELER<sup>®</sup> (ACM) do software de simulação ASPEN TECH é uma ferramenta desenvolvida para criar, editar e utilizar modelos próprios em unidades de processos. Esta ferramenta permite desenvolver simulações em estado estável e dinâmico e exportar os modelos ou diagramas de fluxo a outros módulos do software como ASPEN PLUS<sup>®</sup> e ASPEN DYNAMICS<sup>®</sup>. A implementação desta ferramenta abre a possibilidade de simular bioreatores em ASPEN PLUS<sup>®</sup> com modelos cinéticos simples e complexos que não se encontram disponíveis na base de dados do simulador, potencializando assim os benefícios que oferece o software.

##### *2.12.4.1 Estrutura básica de programação no ACM*

Os códigos de programação na linguagem ACM incluem varias etapas descritas a seguir:

1. Declarar as variáveis usadas na modelagem e associá-las aos tipos de variáveis inclusas no modulo ACM.  
<variable name> as <variable type>
2. Utilizar portas de entrada e saída de dados dependendo do tipo de variáveis utilizadas na modelagem.  
<port name> as <Input or Output> <port type>
3. Declarar os sub-modelos ou sub-rotinas utilizadas no programa.  
<submodel name> as <model type>
4. Escrever as equações algébricas ou diferenciais incluídas na modelagem

<equation name> : <expression1> = <expression2>

5. Ligar procedimentos inclusos nas livrarias para cálculos específicos quando necessário.

Call (<output argument list>) = <procedure name> (<input argument list>)

6. END

## Capítulo 3

# Caracterização Termodinâmica

### 3.1 Modelos para o cálculo das propriedades termodinâmicas no simulador

O uso de equações de estado (EOS) para prever as propriedades de sistemas contendo hidrocarbonetos tem se demonstrado muito eficiente para uma vasta faixa de condições operacionais. No entanto, a aplicação de EOS é limitada a componentes apolares ou fracamente polares. Para o caso de sistemas polares ou não-ideais, como é o caso deste trabalho, o estado da arte em relação à predição de propriedades de sistemas químicos é baseado no emprego de modelos de atividade [70].

A razão de equilíbrio  $K_i$  para um componente  $i$  pode ser definida em termos do coeficiente de fugacidade na fase vapor e do coeficiente de atividade na fase líquida por meio da expressão representada na equação Eq. 3.1:

$$K_i = \frac{y_i}{x_i} = \frac{\gamma_i f_i^\circ}{P \phi_i} \quad \text{Eq. 3.1}$$

Onde  $\gamma_i$  é o coeficiente de atividade do componente  $i$  na fase líquida,  $f_i^\circ$  é a fugacidade padrão do componente  $i$ ,  $P$  é a pressão do sistema e  $\phi_i$  é o coeficiente de fugacidade na fase vapor do componente  $i$  [6].

No caso de soluções ideais o coeficiente de atividade é igual à unidade, mas para a maioria dos sistemas químicos não é possível fazer essa aproximação. Componentes de estruturas diferentes apresentam grandes desvios em relação a soluções ideais em função da composição da mistura. Os modelos de cálculo de coeficiente de atividade foram desenvolvidos para prever os coeficientes de mistura na fase líquida e são baseados no conceito de energia livre de Gibbs em excesso [70].

Para uma mistura multicomponente com  $n_i$  mols do componente  $i$ , a energia livre de Gibbs em excesso é representada pela equação Eq. 3.2:

$$G^E = RT \sum (n_i \ln \gamma_i) \quad \text{Eq. 3.2}$$

O coeficiente de atividade ( $\gamma$ ) para qualquer sistema pode ser obtido a partir de expressões derivadas do cálculo da energia livre de Gibbs em excesso e da equação de Gibbs-Duhem. Os modelos mais recentes, como Wilson, NRTL e UNIQUAC utilizam o conceito de composição local e envolvem parâmetros de interação binários, baseados em ajustes feitos a partir de dados experimentais [70].

A não-idealidade da fase vapor pode ser considerada para o uso de diferentes modelos de coeficiente de atividade (NRTL, UNIQUAC, etc) considerando no simulador o uso das EOS Redlich-Kwong, Peng-Robinson, Soave-Redlich-Kwong (SRK) ou Hayden-O'Connell (HOC) para o modelo na fase vapor. Quando uma EOS é utilizada para a fase vapor, a forma padrão do fator de correção de Poynting é utilizada na fase líquida [6].

Os parâmetros binários de interação apresentados na base de dados do simulador são baseados em dados apresentados na série de equilíbrio líquido-vapor da *DECHEMA Chemistry Data Series* [71].

Os modelos NRTL e UNIQUAC podem calcular automaticamente três fases, considerando o uso correto dos parâmetros energéticos. São também capazes de representar os equilíbrios líquido-líquido (ELL), líquido-vapor (ELV) e líquido-líquido-vapor (ELLV). A pressão de vapor usada nos cálculos da fugacidade no estado padrão é baseada nos coeficientes do componente puro presentes na base de dados do simulador utilizando a equação de Antoine modificada [6].

## 3.2 Determinação do Modelo Termodinâmico

No processo de produção de bioetanol, há uma grande variedade de componentes devido à formação de subprodutos e à ocorrência de reações paralelas na etapa de fermentação. Condições do processo fermentativo, tais como temperatura, pH e concentração de açúcares, influenciam significativamente a composição do vinho produzido. A qualidade da matéria-prima e do fermento utilizado, teor alcoólico do meio, aditivos químicos, tipo do processo fermentativo (batelada ou contínuo) também podem afetar o comportamento da levedura e, conseqüentemente, induzir à formação de outros compostos. Portanto, além de etanol e água, podem ser encontrados açúcares, outros alcoóis, ácidos orgânicos, acetaldeído, acetona e glicerol [62].

O objetivo deste estudo foi verificar o modelo termodinâmico mais adequado para a simulação dos processos envolvidos na câmara *flash* e nas colunas de destilação multicomponente utilizadas para a obtenção de álcool hidratado. Assim, foram realizadas uma série de simulações preliminares a fim de estudar o equilíbrio de fase dos componentes envolvidos no vinho e a seleção do modelo termodinâmico a ser utilizado.

Na Tabela 3.1 é apresentada a composição média do vinho de levedurado, o qual é a matéria-prima da produção de álcool etílico hidratado, constituindo a alimentação do flash e das colunas de destilação [6]. Em uma fermentação bem controlada (baixas temperaturas), com eficiente processo de tratamento de caldo e esterilização, a presença de compostos como acetona, acetal, propanol, butanol e outros alcoóis superiores não é significativa. O acetal é decorrente, principalmente, do processo de desidratação de etanol e pode estar presente no vinho somente se há retorno de solução alcoólica residual do processo de desidratação para o processo de destilação. Acetona, propanol, butanol e outros alcoóis superiores são formados em decorrência da presença de proteínas no mosto, que é pouco significativa na fermentação industrial com eficiente pré-tratamento do caldo. Os compostos citados não serão incluídos na

análise, com exceção do álcool iso-amílico, que é importante para a simulação do processo de fermentação devido à formação de óleo fúsel [6].

**Tabela 3.1. Composição média do vinho de levedurado [6]**

Composto	Unidade	Quantidade
Acetaldeído	mg/L	8,7
Acetona	mg/L	10,9
Acetal	mg/L	< 5
n-Propanol	mg/L	103,1
Iso-Butanol	mg/L	330,3
n-Butanol	mg/L	< 2,5
Etanol	% (m/m)	7,26
Sólidos solúveis totais	mg/L	2000
Alcoóis superiores	mg/L	1938,3
Álcool iso-amílico	mg/L	1504,9
Teor de água	% (m/m)	91,22
Glicerol	% (m/m)	0,39
Ácido acético	(mg/Kg)	< 300
ART	%	0,07

Outro subproduto da fermentação presente em quantidade relevante é o ácido succínico, sendo este o ácido presente na fermentação em maior quantidade. Quanto maior a quantidade de ácido succínico no vinho, menor é o rendimento de etanol, mas a partir do terceiro ciclo fermentativo a diminuição da formação de ácido succínico pode comprometer os rendimentos devido à maior contaminação bacteriana, ou seja, a formação de ácido succínico é importante para a manutenção das leveduras, pois este possui ação antibacteriana, o que aumenta o rendimento de etanol [23].

O glicerol é o principal concorrente do etanol: a formação de glicerol significa diretamente redução da produção de etanol. A formação de glicerol pode ser decorrente de reações de redução da glicose, derivado também de situações de *stress* para a levedura, tais como *stress* osmótico (elevadas concentrações de açúcares ou sais no mosto), contaminação bacteriana e presença de sulfitos no mosto [23].

O álcool iso-amílico é o principal componente do óleo fúsel, que é um subproduto do processo de destilação, sendo retirado em saídas laterais da coluna de retificação, nos estágios onde a concentração deste componente é maior [6].

Para o caso do sistema etanol-água existem muitas fontes experimentais de dados de equilíbrio, tais como os indicados no item 2.11. Com o objetivo de verificar a precisão de estimativa dos dados de equilíbrio utilizando os modelos UNIQUAC e NRTL, foi construído o gráfico indicado na Figura 3.1 com o simulador ASPEN. Observando a Figura 3.1, é possível concluir que os dois modelos estudados (NRTL e UNIQUAC) descrevem muito bem os dados experimentais obtidos para o sistema etanol-água, incluindo o ponto azeotrópico.

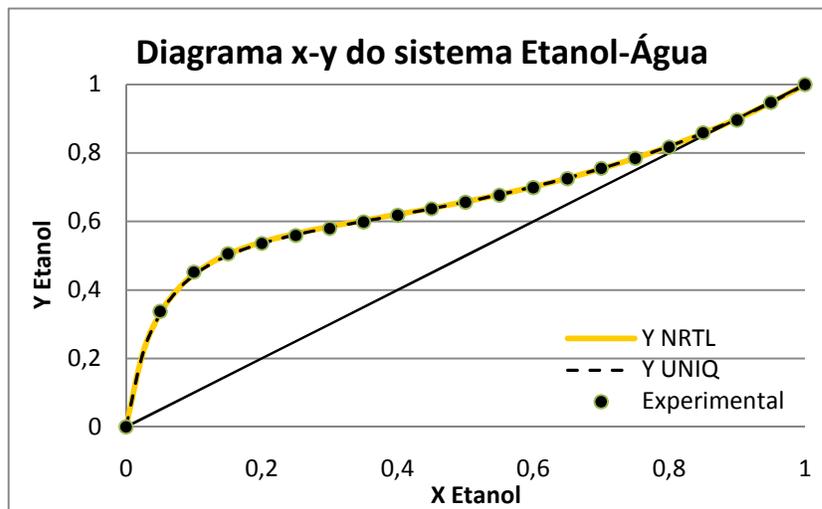


Figura 3.1. Diagrama de equilíbrio x-y do sistema etanol-água a 760 mmHg, comparação entre dados experimentais e calculados pelo simulador.

Para verificar o impacto de todos os componentes do vinho, foram construídas curvas de equilíbrio 2 a 2 entre todos os componentes relevantes, utilizando o simulador ASPEN PLUS® e os modelos NRTL e UNIQUAC, para o cálculo do coeficiente de atividade na fase líquida e a equação de estado SRK e HOC para a fase vapor. Todos os açúcares redutores foram considerados como componente Dextrose (d-glicose), existente na base de dados do simulador. Os diagramas foram construídos utilizando os parâmetros já fornecidos pelo simulador, e nos casos de parâmetros desconhecidos foi

utilizado o método de estimativa UNIFAC-ELV. Na Tabela 3.2 são mostrados os componentes estudados e seus nomes no simulador.

**Tabela 3.2. Componentes do vinho estudados e nome correspondente no simulador**

Composto	Nome no simulador
Etanol	Ethanol
Álcool iso-amílico	3-M-1-C4ol
Água	Water
Glicerol	Glycerol
Ácido acético	AceticAcid
ART	Dextrose
Ácido Succínico	SuccinicAcid

Os diagramas construídos para todos os componentes mostrados na Tabela 3.2, permitiram verificar que os dois modelos forneceram curvas semelhantes para todos os binários estudados. É necessário ressaltar que, a ausência de alguns dados de equilíbrio líquido-vapor na literatura dificultou a escolha do modelo termodinâmico. Os diagramas permitem observar também, que o sistema é não ideal, podendo ocorrer a formação de vários azeótropos e pares de baixa e alta volatilidade relativa na coluna de destilação (por exemplo, água – álcool iso-amílico, água – ácido acético, ácido acético – álcool iso-amílico), além do azeótropo etanol-água, o que torna o cálculo das colunas de destilação muito mais complexo. Por este motivo, a utilização de uma coluna convencional para separar uma mistura binária de etanol e água pode não ser suficiente para realizar a separação desejada do vinho real. Os modelos NRTL e UNIQUAC predizem satisfatoriamente os resultados do simulador ASPEN PLUS<sup>®</sup>, sendo que o NRTL apresentou melhor capacidade de prever o comportamento de soluções de açúcares e representou adequadamente o comportamento do sistema etanol-água. Observou-se também, que em sistemas onde existe a presença de ácidos orgânicos, o desvio da idealidade da fase vapor deve ser considerado, mesmo a pressões moderadas, como é o caso deste estudo. Sendo assim, foi empregada a correlação de Hayden-O'Connell para a predição da dimerização do ácido acético nesta fase.

## Capítulo 4

# Descrição da simulação do processo de fermentação extrativa a vácuo usando um reator de conversão no ASPEN PLUS®

A simulação computacional de processos vem sendo usada cada vez com mais frequência, tanto na indústria, pois permite a determinação, ainda que teórica, de dados muito difíceis de serem medidos ou obtidos na planta de processamento, como no meio acadêmico, com o objetivo de possibilitar um conhecimento mais aprofundado do processo em questão. A ferramenta de simulação permite o estudo de alternativas de processamento, possibilitando ajustes de entradas das condições de operação e do projeto de equipamento que não poderiam ser feitos em escala industrial, pois pequenas variações nas condições de operação, poderiam gerar alterações indesejáveis à rentabilidade do processo na planta de processamento [72].

Para o estudo do processo de fermentação extrativa a vácuo e da destilação convencional de etanol, a simulação computacional torna-se uma excelente ferramenta, já que as operações unitárias que estes processos envolvem, possuem um grande número de variáveis a serem consideradas no seu funcionamento. Devido à grande aplicabilidade desta ferramenta para estudos de sistemas complexos, este trabalho visa aplicar a simulação computacional para estudar o processo de produção de etanol no simulador comercial ASPEN PLUS®.

### 4.1 Descrição geral do processo de fermentação extrativa a vácuo acoplado a uma coluna de absorção

No processo fermentativo extrativo, um reator de fermentação contínua é acoplado a um sistema de extração a vácuo, fazendo com que o etanol seja retirado ao mesmo tempo em que é produzido, permitindo que sua concentração no reator

permaneça em níveis baixos ao longo do processo. Assim, a inibição da levedura pelo produto diminui, aumentando a produtividade do processo. O reator opera de forma semelhante a um reator contínuo convencional: mosto e células de levedura (pé de cuba) são adicionados de forma contínua ao reator e vinho levedurado é retirado também de forma contínua.

Em seguida, o vinho levedurado obtido no reator de fermentação passa por um processo de separação para remoção das células de levedura, que são recicladas. O processo de separação consiste na passagem do vinho levedurado por uma centrífuga, na qual o leite de levedura é separado do vinho. O etanol é removido do vinho clarificado obtido na centrífuga, utilizando um evaporador *flash* a vácuo. É possível operar o evaporador a uma temperatura que elimine o trocador de calor na dorna de fermentação, considerando que uma parte da fase líquida obtida no *flash*, a baixa temperatura, é reciclada ao reator, enquanto que a fração remanescente sofre uma purga sendo enviada à dorna volante. A corrente de vapor obtida no *flash* é parcialmente condensada. A fase vapor obtida no condensador contém a maior parte do CO<sub>2</sub> produzido na fermentação, sendo enviada a uma coluna de absorção para recuperação do etanol arrastado. A fase líquida obtida no condensador constitui a flegma líquida, que pode ser enviada à dorna volante ou diretamente para a coluna de destilação.

## **4.2 Componentes utilizados na simulação**

### **4.2.1 Componentes Hipotéticos**

Para a realização da simulação baseada na situação real de operação de uma usina foi necessária a criação na etapa de fermentação do componente Levedura. A levedura é um microrganismo sólido que atua na reação de fermentação alcoólica como catalisador. Este componente não está presente na base de dados do simulador, sendo, então, inserido como um componente sólido não convencional usando os dados fornecidos no *Development of an ASPEN PLUS Physical Property Database for Biofuels*

*Components* (Abril, 1996) [73] para o componente *Zymo* (microrganismo com propriedades muito próximas da levedura), sendo que o *Zymo* pode ser considerado como um tipo de levedura de fermentação aeróbica com limitação de carbono e com maior porcentagem de nitrogênio enquanto que a levedura de uso comum na fermentação alcoólica descrita na tabela 4.1, tem limitações de nitrogênio y possui maior conteúdo de oxigênio.

Para criar um componente não convencional com características gerais é preciso conhecer a densidade e o coeficiente de capacidade calorífica do componente, além da distribuição de partícula e a porcentagem em peso dos componentes da levedura.

**Tabela 4.1. Propriedades da Levedura e do componente Zymo**

Propriedade	Levedura [6]	Zymo
<b>Capacidade calorífica (Btu/lb.R)</b>	-	0,45
<b>Densidade (lb/ft<sup>3</sup>)</b>	62,43	80
<b>Fórmula Molecular</b>	CH <sub>1,8</sub> O <sub>0,9</sub> N <sub>0,145</sub>	CH <sub>1,8</sub> O <sub>0,5</sub> N <sub>0,2</sub>
<b>Massa Molar (g/mol)</b>	30,23	25,2

Inicialmente, foi inserida a levedura como *Zymo*, atuando como sólido inerte para ser considerado nas etapas de separação e reciclo, porém sem participar das reações. Na unidade de fermentação personalizada, descrita no Capítulo 6, a levedura foi inserida na simulação como um componente com efeito catalisador na reação de fermentação, levando em consideração a influência do crescimento ou de morte celular no processo. Para isso, novas propriedades foram requeridas pelo simulador, sendo estas obtidas a partir de um modelo padrão do software (*ASPEN PLUS BIOETHANOL FROM CORN MODEL*).

#### 4.2.2 Componentes da base de dados do Simulador

Além dos componentes hipotéticos, outros compostos estão presentes ao longo do processo de produção de etanol. Na Tabela 4.2 são apresentados estes compostos

e os nomes pelos quais estão representados no simulador. Todos os açúcares redutores foram considerados como o componente Dextrose (d-glicose). O componente hidrogênio foi utilizado, somente, como parte das reações secundárias da fermentação, que ocorrem na presença de íons  $H^+$ .

**Tabela 4.2. Compostos presentes na base de dados utilizados na simulação**

Composto	Nome no simulador
Glicose	Dextrose
Sacarose	Sucrose
Água	$H_2O$
Etanol	Ethanol
Dióxido de Carbono	$CO_2$
Glicerol	Glycerol
Hidrogênio	Hydrogen
Ácido Succínico	SuccinicAcid
Ácido Acético	AceticAcid
Álcool Iso-amílico	3-M-1-C4ol

### 4.3 Considerações feitas para o processo de simulação

O fermentador foi considerado inicialmente como um reator de conversão. Um único reator foi utilizado e as reações foram determinadas com base nos resultados de rendimentos obtidos na indústria, como formação de etanol e outros subprodutos.

Inicialmente, a sacarose presente no caldo é invertida a glicose e frutose:



Foi considerada a conversão de 100% de sacarose. Etanol é produzido a partir da conversão de hexoses, de acordo com a equação:

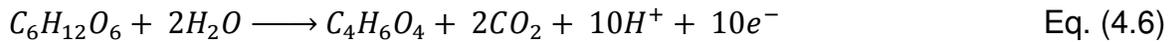


Durante a fermentação são produzidos diversos subprodutos. Os principais são formados de acordo com as equações a seguir [74]:

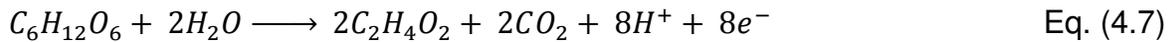
*Glicerol:*



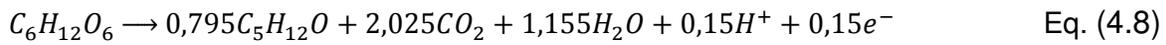
*Ácido Succínico*



*Ácido Acético:*



*Álcool Iso – amílico:*



Em simuladores, não é muito comum trabalhar com íons nas reações, sendo por tanto, realizadas algumas simplificações nas reações de conversão nas quais o íon  $H^+$  está presente na forma de hidrogênio ( $H_2$ ).

A conversão de sub-produtos considerada no reator foi calculada baseada nos dados fornecidos por DIAS, 2008 [6]. Estes dados são apresentados na Tabela 4.3 e baseados no consumo de glicose.

**Tabela 4.3. Conversão considerada para as reações no fermentador**

Produto	Conversão (%)
Etanol	90,48
Glicerol	2,67
Ácido Succínico	0,29
Ácido Acético	1,19
Álcool iso-amílico	$3,1 \cdot 10^{-4}$

Considerou-se a adição de levedura (“pé-de-cuba”) no reator até completar cerca de 10% do volume do meio reacional. A dorna de fermentação é fechada e os gases liberados são recuperados e encaminhados a uma coluna para lavagem e recuperação do etanol. Foi considerada uma fermentação a 30°C, considerando que a essa temperatura o rendimento fermentativo é maior [6]. A separação nas centrífugas foi determinada especificando a fração de sólidos no líquido (considerou-se que o vinho de levedurado possuía concentração de células igual a zero, apesar de ocorrer perdas de células nas centrífugas) e líquidos no fundo.

O vinho clarificado obtido na centrífuga é encaminhado para o tanque *flash* a vácuo, tendo como finalidade retirar continuamente o etanol formado no fermentador, eliminando deste modo a inibição das células causadas pela concentração elevada de etanol. Para que o evaporador *flash* trabalhe em baixas temperaturas, permitindo que o microorganismo empregado na fermentação encontre condições favoráveis e que apresente desempenhos satisfatórios (temperatura entre 30 e 35 °C), o tanque flash deve ser operado em baixas pressões, reduzindo desta maneira a temperatura necessária para a vaporização da mistura. A corrente vapor obtida no *flash* é parcialmente condensada. Neste condensador são obtidas duas correntes uma líquida e outra vapor. A fase líquida constitui a flegma líquida, que é enviada à dorna volante. A fase vapor obtida neste condensador contém a maior parte do CO<sub>2</sub> produzido na fermentação. Esta corrente, junto com a de gases de fermentação que sai da dorna, são encaminhadas para uma coluna de absorção com a finalidade de recuperar o etanol arrastado. Para a simulação do processo de lavagem de gases de fermentação foram definidas, a temperatura e pressão de operação da coluna de absorção e, também de outras unidades de operação do processo, como se pode observar na Tabela 4.4.

**Tabela 4.4. Condições de operação de algumas unidades do processo**

<b>Unidade do Processo</b>	<b>Temperatura [°C]</b>	<b>Pressão [atm]</b>
<b>Reator de conversão</b>	30	1
<b>Coluna de Absorção</b>	-	1
<b>Corrente AGUA-LAV</b>	28	1

O processo de destilação simulado é semelhante ao processo de destilação convencional observado na indústria, como descrito na seção 2.11. Algumas adaptações foram realizadas a fim de propiciar o melhor desenvolvimento das operações. As colunas A e A1 foram reunidas em uma única coluna, assim como, as colunas B e B1. Desta forma, as primeiras bandejas da coluna AA1 representam a coluna A1 e as últimas representam a coluna A. De maneira semelhante, as primeiras bandejas da coluna BB1 representam a coluna B e, as últimas a coluna B1. O fornecimento de calor nas colunas de destilação dá-se por meio de contato indireto.

Os dados do número de estágios, posição de alimentação e pressão de operação foram baseados no trabalho de DIAS 2008 [6], com algumas modificações, devido a que o fluxo de alimentação das colunas neste trabalho é muito menor que os usados por DIAS 2008 [6]. Os dados considerados na simulação do processo são apresentados na Tabela 4.5.

**Tabela 4.5. Configurações e especificações do processo de destilação simulado**

Coluna AA1	
Número de pratos	13
Pressão no topo (kPa)	136,3
Pressão no fundo (kPa)	152,5
Posição de retirada de vapor de Flegma	5
Coluna D	
Número de pratos	3
Pressão no topo (kPa)	133,8
Pressão no fundo (kPa)	136,3
Fração de vapor de destilado	0,99
Coluna BB1	
Número de pratos	22
Pressão no topo (kPa)	116
Pressão no fundo (kPa)	135,7
Posição de alimentação de vapor de flegma	11
Posição de alimentação de flegma líquida	11

A corrente de vinho foi alimentada na coluna A1 a uma temperatura de 93 °C e uma concentração de etanol de 0,1061 em massa, representando um vinho de 13,01 °GL. A composição da corrente de vinho esta descrita na Tabela 4.7.

**Tabela 4.6. Composição do vinho obtido da simulação do processo de fermentação extrativa**

<b>Componente</b>	<b>Concentração (w/w)</b>
Água	0,8864
Etanol	0,1061
Alc. Iso-amílico	$2,51 \cdot 10^{-8}$
Glicerol	0,00058
Acid. Acético	0,00017
Acid. Succinico	$4,09 \cdot 10^{-5}$
Glicose	0,0042
Sacarose	0
Hidrogênio	$3,20 \cdot 10^{-8}$
CO <sub>2</sub>	0,0026

## Capítulo 5

# Análise e avaliação do processo de fermentação extrativa a vácuo usando o reator de conversão no ASPEN PLUS®

Neste capítulo serão apresentados os resultados das simulações do processo de fermentação extrativa a vácuo acoplado a uma coluna de absorção (Figura 5.1) para recuperação do etanol, com o intuito de observar a variação no rendimento do processo e avaliar seu desempenho frente ao processo contínuo tradicional (Figura 5.2), bem como, identificar o impacto de algumas variáveis no desempenho do processo.

### 5.1 Fermentação - Impacto do teor alcoólico do vinho

Foram realizadas diferentes simulações, variando o teor alcoólico do vinho obtido no fermentador e mantendo constante a alimentação do mosto (concentração e quantidade de substrato) para efeito de comparação e estudo de seu impacto no rendimento do processo. Foram realizadas variações na conversão a etanol, definida no fermentador, de modo a representar eventuais problemas que podem surgir no processo industrial, tais como, aumento da temperatura da fermentação, com consequente aumento na inibição da levedura pelo etanol ou contaminação bacteriana, dificultando obter teores elevados de etanol no vinho. Os resultados obtidos nas simulações são apresentados nas Tabelas 5.1 e 5.2.

De acordo com os resultados apresentados nas Tabelas 5.1 e 5.2, é possível visualizar que uma limitação no teor alcoólico do vinho leva a menores rendimentos do processo. Considerando a mesma alimentação de mosto, tanto para o processo de fermentação extrativa a vácuo como para o convencional, a vazão de AEHC aumenta com um aumento do teor alcoólico do vinho (quando a fermentação é conduzida em boas condições de operação, ou seja, alta porcentagem de conversão a etanol). Com estas condições pode-se verificar que o processo fermentativo extrativo a vácuo

apresenta maiores porcentagens de rendimento e teor alcoólico que o processo convencional. Isto é possível visualizar, por exemplo, quando foi obtida uma conversão no reator de 91%, a fermentação extrativa a vácuo alcança rendimentos de 95,06% e teor alcoólico de 10,98% em massa, enquanto que o processo convencional, assumindo a mesma conversão no reator, atingiu rendimento de 94,75% e teor alcoólico de 10,50% em massa. No entanto, a diferença em relação ao rendimento do processo não é muito significativa para conversões abaixo de 90%.

O rendimento pode ser definido como a quantidade de etanol produzido pela fermentação alcoólica em relação a quantidade de açúcares que pode ser convertida em álcool pela multiplicação do valor estequiométrico (0,511 g/g). Para o cálculo do rendimento no processo fermentativo extrativo a vácuo e no processo convencional foram necessárias a concentração de ART no meio de alimentação e a concentração de álcool etílico no mosto fermentado. Assim, foram calculados os diferentes rendimentos para cada processo segundo a equação Eq. 5.1.

$$\text{Rendimento}(\%) = \left( \frac{\text{Etanol Produzido}}{\text{ART}_{\text{alimentação}} * 0,511} \right) * 100 \quad \text{Eq. 5.1}$$

**Tabela 5.1. Resultados obtidos na simulação do processo de fermentação extrativa a vácuo com diferentes conversões**

Parâmetros Calculados	Conversão (%)						
	93	92	91	90,48	80	75	70
<b>Teor Alcoólico (%massa)</b>	11,13	11,05	10,98	10,94	10,44	10,10	9,73
<b>Vazão vinho reator (Kg/h)</b>	468,94	471,01	473,09	474,18	480,06	487,69	496,30
<b>Vazão gases de fermentação (Kg/h)</b>	43,98	43,82	43,65	43,57	41,92	40,96	39,93
<b>Vazão vinho colunas (Kg/h)</b>	493,16	493,29	493,41	493,48	495,04	495,88	496,82
<b>Vazão de vinhaça (Kg/h)</b>	384,80	384,91	385,02	385,07	386,41	387,13	387,95
<b>Vazão de AEHC (Kg/h)</b>	56,90	56,86	56,81	56,64	54,88	53,96	52,72
<b>Rendimento (%)</b>	97,23	96,14	95,06	94,50	83,20	77,85	72,51

**Tabela 5.2. Resultados obtidos na simulação do processo de fermentação convencional com diferentes conversões**

Parâmetros Calculados	Conversão (%)						
	93	92	91	90,48	80	75	70
<b>Teor Alcoólico (%massa)</b>	10,75	10,63	10,50	10,44	9,14	8,53	7,92
<b>Vazão vinho reator (Kg/h)</b>	458,73	459,24	459,75	460,02	465,39	467,94	470,50
<b>Vazão gases de fermentação (Kg/h)</b>	41,45	40,93	40,42	40,15	34,79	32,23	29,68
<b>Vazão vinho colunas (Kg/h)</b>	466,70	467,20	467,71	467,97	471,15	473,66	475,13
<b>Vazão de vinhaça (Kg/h)</b>	362,25	362,63	363,02	363,22	365,54	367,51	368,61
<b>Vazão de AEHC (Kg/h)</b>	53,34	53,16	52,41	52,08	46,21	43,21	40,24
<b>Rendimento (%)</b>	96,59	95,70	94,75	94,24	83,16	77,83	72,42

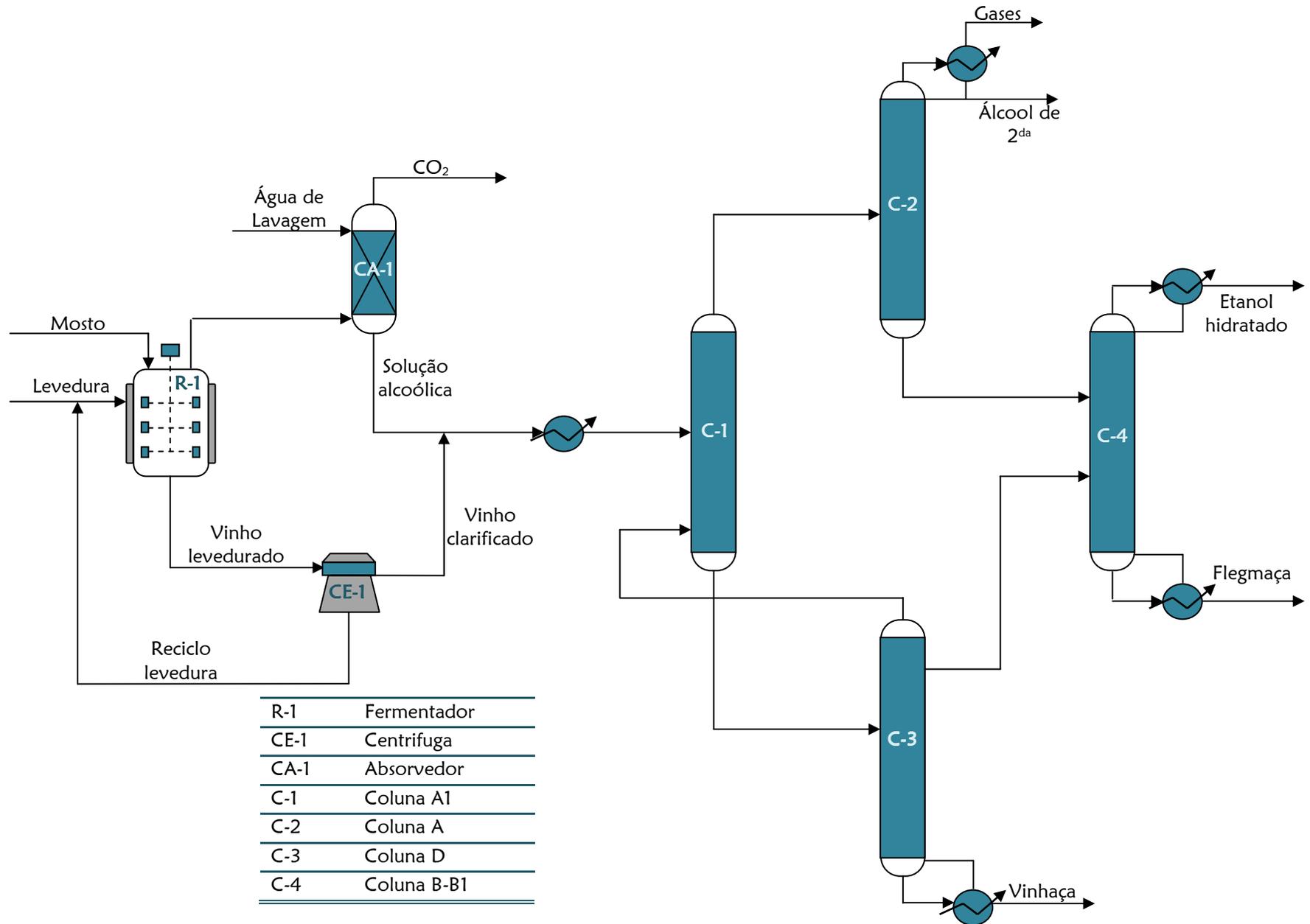


Figura 5.1. Fluxograma do processo convencional de produção de etanol simulado

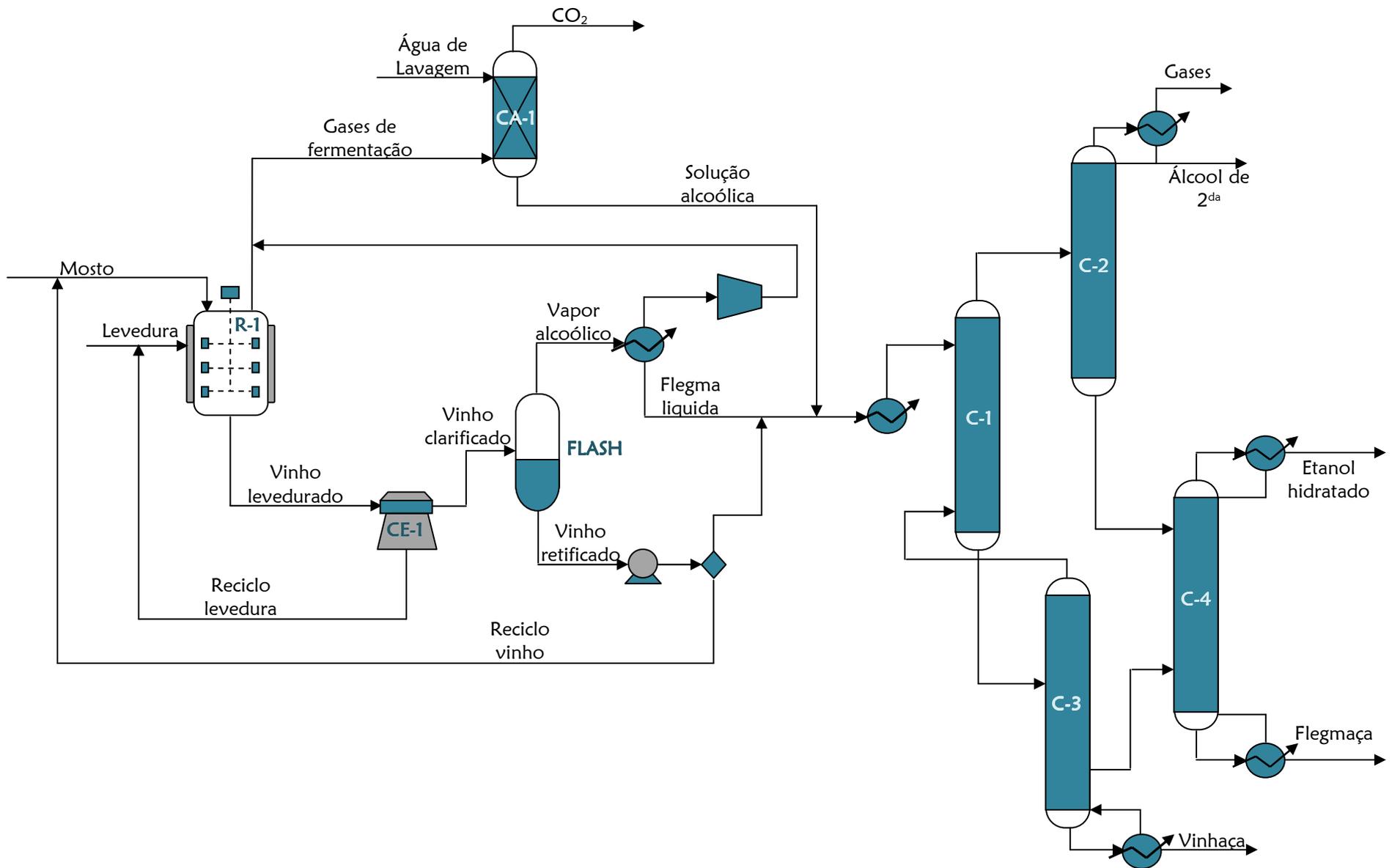


Figura 5.2. Fluxograma do processo de fermentação extrativa a vácuo simulado

## 5.2 Evaporador Flash – Influência da temperatura e da pressão na determinação das condições normais de operação

Entre as funções atribuídas ao evaporador *flash* no processo fermentativo, estão:

- Controlar a temperatura no fermentador, eliminando a necessidade da utilização de trocadores de calor para resfriamento da dorna.
- Reduzir a concentração de etanol no meio fermentativo, retirando continuamente o etanol, com o objetivo de se obter menor inibição das leveduras pelo produto.

Para a escolha das variáveis que podem ser manipuladas para o estudo do comportamento do sistema, é preciso levar em consideração que no interior do *flash*, onde ocorre a separação de fases, três variáveis estão interligadas entre si, as quais são: pressão, temperatura e composição. Portanto, uma alteração em uma delas influencia diretamente as demais, tornando-se ainda mais difícil a determinação das melhores condições de trabalho.

O evaporador *flash* é um equipamento onde se promove um contato íntimo entre as fases líquida e vapor, com o objetivo de extrair o etanol do caldo fermentativo, através da diferença de pressão entre a alimentação e o tanque, usando a mesma temperatura do processo fermentativo.

Inicialmente, foram feitas análises de sensibilidade, como mostrado nas Figuras 5.3 e 5.4, variando a faixa de pressão (0,118 a 0,197 atm) e temperatura, baseadas nas condições de trabalho de ATALA 2004 [21]

Na Figura 5.3 é representada a variação do fluxo de etanol na corrente de vapor que sai do tanque flash. Esta figura demonstra claramente que, para poder separar maiores quantidades de etanol do vinho fermentado pela corrente de vapor do flash (VAP-ALCO), em uma faixa de pressões entre 0,118 e 0,197 atm é preciso trabalhar com temperaturas de operação superiores a 320,15 K, o que desfavorece as condições da fermentação na hora de retornar a corrente líquida que sai do *flash* (VIN-RECT) para a dorna de fermentação. No entanto, é possível concluir que ao operar o *flash* a

temperaturas inferiores a 320,15 K e com as mesmas condições de pressão (0,118 - 0,197 atm), não seria possível, termodinamicamente, obter uma boa separação de etanol pela corrente de vapor do *flash*. Além disso, uma quantidade considerável de etanol retornaria ao fermentador, o que causaria inibição das células pelo produto.

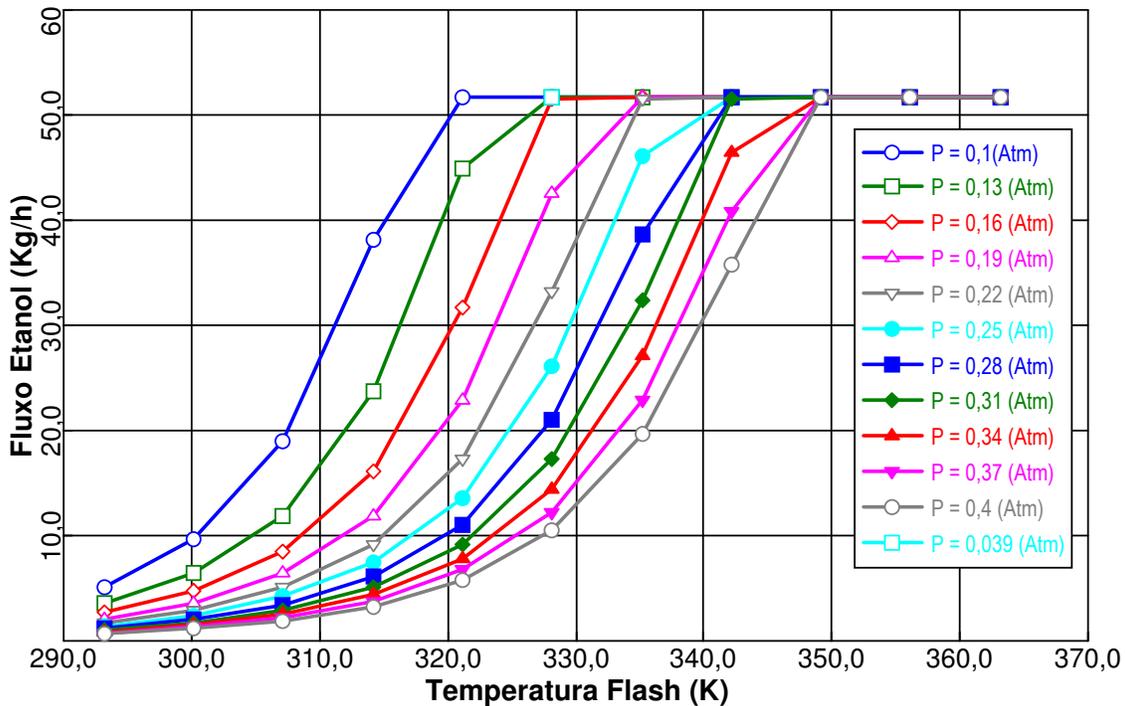


Figura 5.3. Variação do fluxo de etanol na corrente vapor do *flash* (VAP-ALCO).

A Figura 5.4 apresenta a variação do fluxo de água na corrente vapor do flash (VAP-ALCO). Nela, pode-se observar que a variação do fluxo de água tem um comportamento semelhante ao descrito para o fluxo de etanol, indicando que a corrente de vapor do *flash* terá uma elevada concentração de água em qualquer condição de operação do *flash*.

Analisando conjuntamente os dois gráficos (Figura 5.4 e 5.5) e procurando selecionar uma pressão de operação que não seja muito baixa, mas que forneça significativa separação de etanol na corrente vapor do *flash*, foi selecionada uma pressão de operação de 0,15 atm. Nesta condição, foi possível obter menor concentração de água na corrente de vapor com alta concentração de etanol a uma

temperatura menor. Este comportamento pode ser observado na Tabela 5.3, que apresenta a variação dos fluxos de água e etanol na corrente vapor do *flash* em diferentes temperaturas de operação. As Figuras 5.5 e 5.6 demonstram os perfis de comportamento descritos pelos valores apresentados na Tabela 5.3.

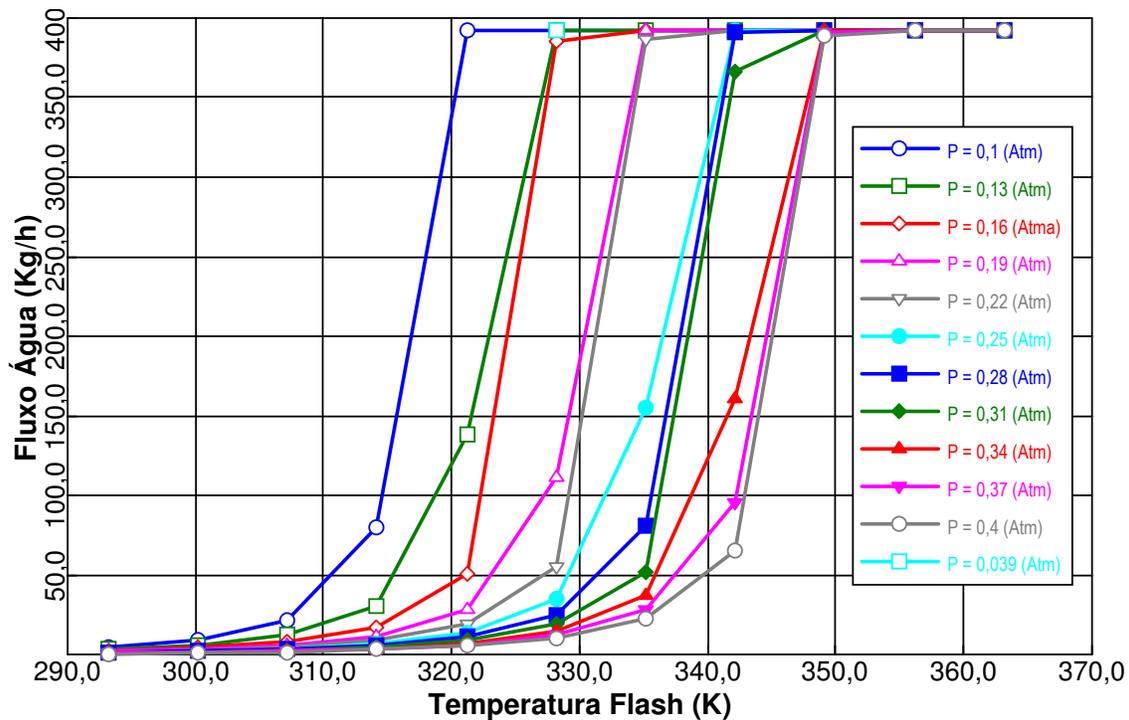


Figura 5.4. Variação do fluxo de água na corrente vapor do *flash* (VAP-ALCO).

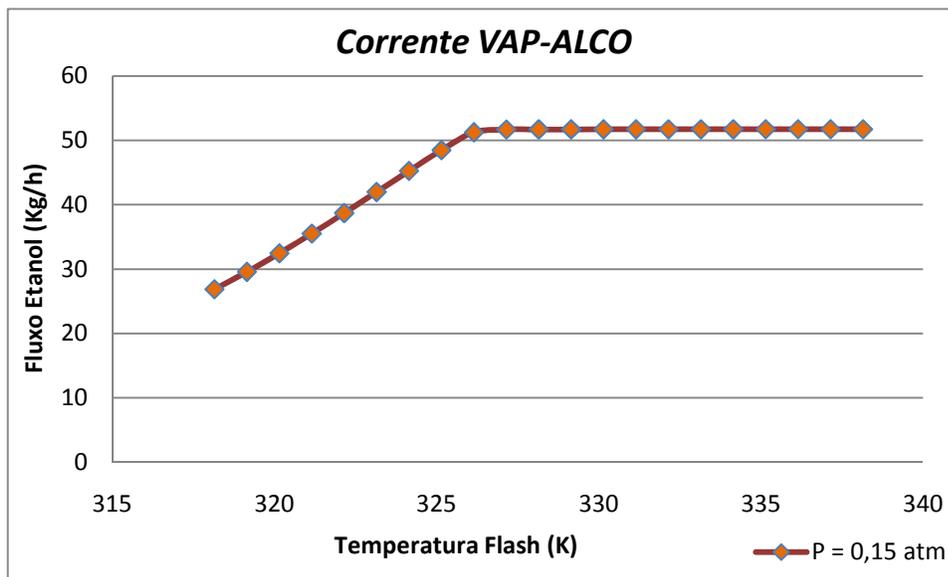


Figura 5.5 Variação do fluxo de etanol na corrente vapor do *flash*.

Tabela 5.3. Vazão da corrente vapor do flash (VAP-ALCO) em diferentes temperaturas e pressão de 0,15 atm

TEMP (K)	FLAGVP (Kg/h)	FLETVP (Kg/h)
318,15	36,93	26,86
319,15	43,98	29,56
320,15	53,13	32,44
321,15	65,32	35,50
322,15	82,11	38,69
323,15	106,42	41,96
324,15	144,24	45,25
325,15	210,05	48,47
326,15	338,82	51,24
327,15	387,87	51,67
328,15	391,11	51,69
329,15	392,12	51,695
330,15	392,62	51,697
331,15	392,91	51,699
332,15	393,097	51,70
333,15	393,23	51,70
334,15	393,33	51,70
335,15	393,41	51,70
336,15	393,48	51,71
337,15	393,53	51,71
338,15	393,57	51,71

FLAGVP = Fluxo de Água na corrente VAP-ALC  
 FLETVP = Fluxo de Etanol na corrente VAP-ALC

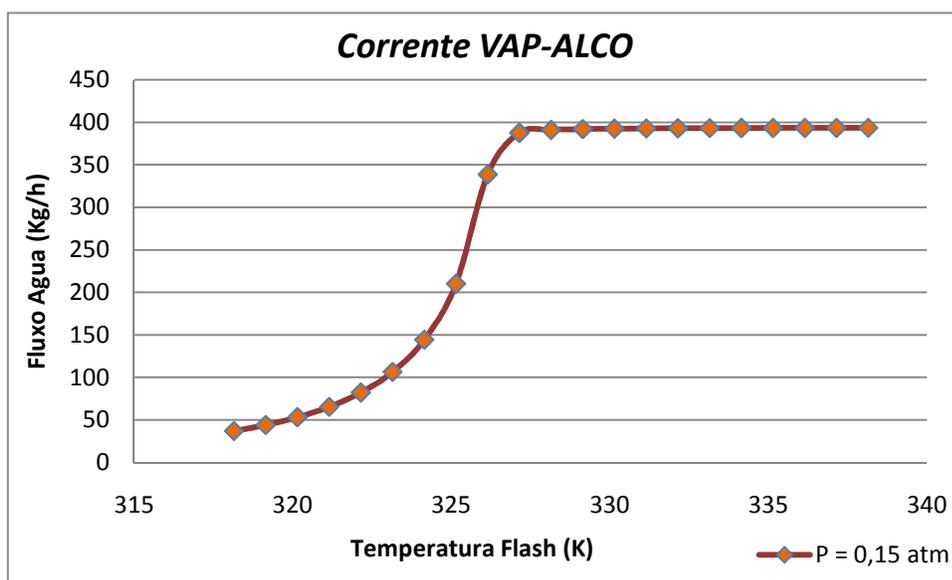


Figura 5.6. Variação do fluxo de água na corrente vapor do flash.

Para determinar as melhores condições de operação do *flash* foi necessário fazer um estudo detalhado da corrente líquida obtida (VIN-RECT) com as condições de trabalho descritas. Esta corrente deve cumprir a condição de não inibir as células de levedura ao retornar ao reator de fermentação. Assim, a concentração de etanol no fermentador deveria ser controlada de forma que ele pudesse atuar como anti-séptico (cerca de 40 g/L) evitando a proliferação exagerada de contaminantes, principalmente bactérias. Foi calculada a concentração de etanol na corrente líquida do *flash* em g/L, determinando a temperatura de operação adequada à uma pressão de 0,15 atm de tal forma que não fossem inibidas as células de levedura, como descrito anteriormente.

A Tabela 5.4 mostra os resultados da concentração de etanol na corrente líquida do flash (VIN-RECT). De acordo com os dados desta tabela é possível visualizar que, para recircular uma quantidade baixa de etanol à dorna de fermentação é preciso trabalhar com temperaturas de operação iguais ou menores 50°C. Porém, a esta temperatura as células seriam inibidas, sendo necessário resfriar a corrente recirculada ao reator para não afetar as condições de fermentação. A Figura 5.7 representa o comportamento descrito na Tabela 5.4.

**Tabela 5.4. Vazão da corrente líquida do *flash* recirculada ao reator a diferentes temperaturas e pressão de 0,15 atm**

TEMP (K)	FLUETR (Kg/h)	FLUVLR (l/min)	FLUVLR (l/h)	[ ] Et-VIN-RECT (g/l)
<b>298,15</b>	239,22	37,92	2275,11	105,15
<b>303,15</b>	227,89	37,48	2248,69	101,34
<b>308,15</b>	209,62	36,75	2205,00	95,06
<b>313,15</b>	178,83	35,43	2125,71	84,13
<b>318,15</b>	127,04	32,72	1963,23	64,71
<b>323,15</b>	51,55	25,31	1518,38	<b>33,95</b>
<b>328,15</b>	0,229	0,424	25,46	<b>8,998</b>
<b>333,15</b>	0,097	0,244	14,62	<b>6,611</b>
<b>338,15</b>	0,065	0,214	12,86	<b>5,089</b>

FLUETR = Fluxo de Etanol na corrente VIN-RECT

FLUVLR = Fluxo volumétrico de Etanol na corrente VIN-RECT

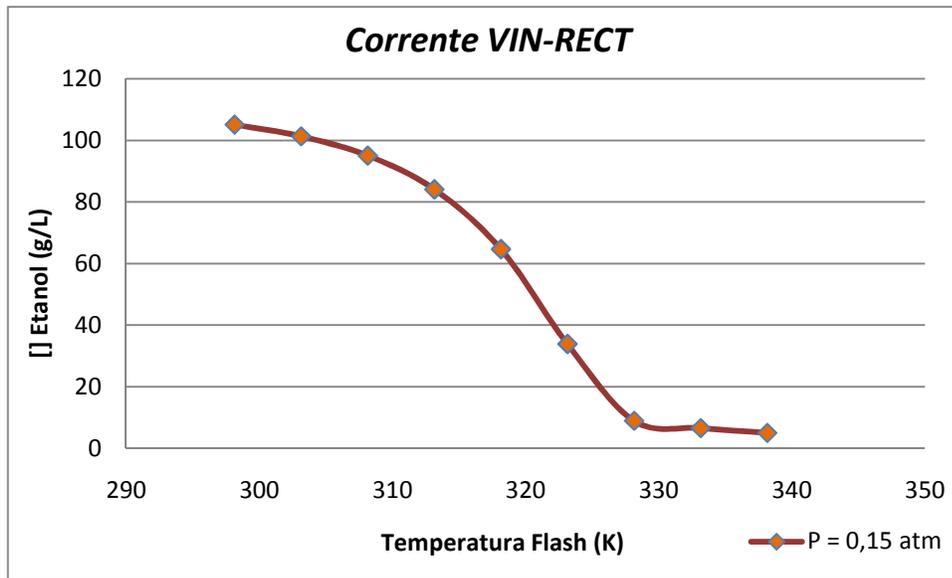


Figura 5.7. Variação da concentração de etanol na corrente líquida do flash.

Com o objetivo de obter dados mais detalhados do fluxo de etanol na corrente recirculada ao reator, foi reduzida a faixa de temperatura estudada. Os resultados obtidos são apresentados na Figura 5.8 e Tabela 5.5.

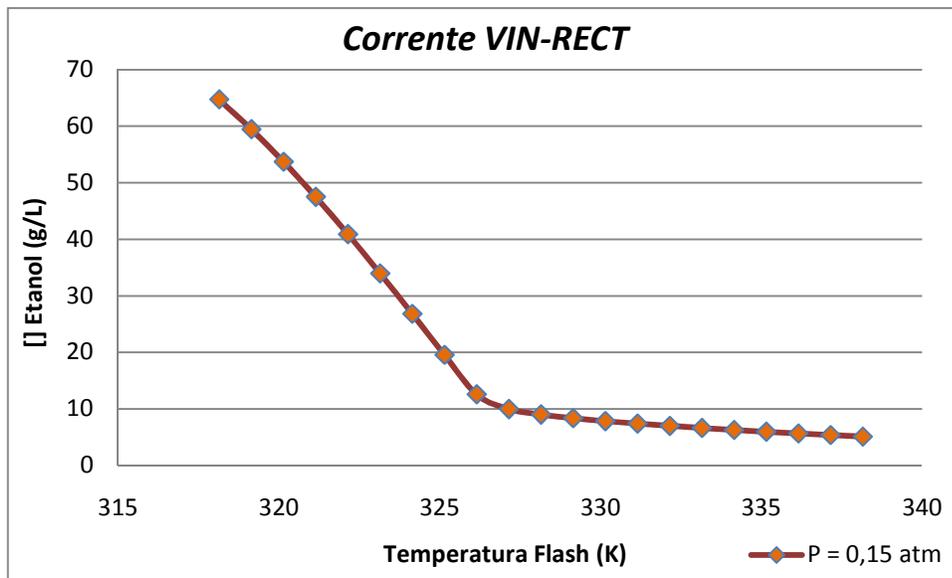


Figura 5.8. Variação da concentração de etanol na corrente líquida do flash.

**Tabela 5.5. Vazão da corrente líquida do flash recirculada ao reator em diferentes temperaturas e pressão de 0,15 atm**

TEMP (K)	FLUETR (Kg/h)	FLUVLR (l/min)	FLUVLR (l/h)	Et-VIN-RECT (g/l)
318,15	127,05	32,72	1963,28	64,71
319,15	113,58	31,84	1910,64	59,44
320,15	99,13	30,77	1846,27	53,69
321,15	83,85	29,43	1765,695	47,49
322,15	67,91	27,68	1661,07	40,88
323,15	51,55	25,31	1518,41	33,95
324,15	35,05	21,795	1307,71	26,799
325,15	18,69	15,95	956,88	19,54
326,15	3,67	4,87	292,05	12,57
327,15	0,42	0,699	41,96	9,955
328,15	0,23	0,42	25,46	8,998
329,15	0,17	0,34	20,29	8,34
330,15	0,14	0,296	17,78	7,82
331,15	0,12	0,27	16,299	7,38
332,15	0,11	0,26	15,32	6,98
333,15	0,09	0,24	14,62	6,61
334,15	0,09	0,23	14,095	6,27
335,15	0,08	0,23	13,69	5,95
336,15	0,075	0,22	13,36	5,65
337,15	0,07	0,22	13,09	5,36
338,15	0,065	0,21	12,86	5,09

Para cumprir com todos os requerimentos necessários para fazer com que o processo fermentativo extrativo a vácuo tenha o maior rendimento possível, foram realizados outros cálculos e análises de sensibilidade, visando diminuir a temperatura de operação do *flash* para que a corrente que retorna ao reator não iniba as células de levedura (pela temperatura) e, também, não necessite ser resfriada. Os valores usados nas novas análises de sensibilidade foram obtidos a partir do estudo desenvolvido por SILVA (1998) [38] o qual considerou que o tanque *flash* deve trabalhar em temperaturas entre 301,15 e 303,15 K e pressão associada de 0,039 a 0,052 atm. A Tabela 5.6 apresenta algumas das condições de operação consideradas na seleção das melhores condições de operação do *flash*.

**Tabela 5.6. Dados de alguns trabalhos considerados como referências para a determinação das melhores condições de operação do *flash*.**

Referência	Método de Avaliação	Modelo de Equilíbrio	Condições de operação do <i>flash</i>	
			Pressão (atm)	Temperatura (K)
SILVA (1998) [38]	Simulação	NRTL	0,045	303,15
ATARASSI (2001) [1]	Simulação	UNIFAC modificado PERES & MACEDO (1997)	0,047	303,15
COSTA (2001) [72]	Simulação	NRTL	0,045	303,15
ATALA (2001) [55]	Experimental	-	~0,157	-
<b>Este trabalho</b>	Simulação	NRTL-HOC	0,039	302,15

É possível observar com os dados da Tabela 5.6, que os trabalhos avaliados através de simulação, utilizaram condições de operação próximas, no entanto o trabalho desenvolvido por ATALA (2001) [55], o qual foi avaliado experimentalmente, apresenta pressão de operação no flash diferente dos demais. De acordo com ATARASSI (2005) [1], uma provável explicação para esta diferença é que quando o sistema não possui CO<sub>2</sub>, os demais solutos provocam uma redução na pressão do sistema, sendo mais acentuada quanto maior a concentração de etanol no meio, o qual pode ser o motivo das divergências entre os trabalhos.

Quando existe CO<sub>2</sub> dissolvido no meio, ocorre grande aumento da pressão no evaporador *flash*, aumentando mais rapidamente com menores concentrações de etanol, devido à maior solubilidade do gás carbônico em água.

Por isto, pode-se concluir que os açúcares e o CO<sub>2</sub> afetam o equilíbrio do sistema, principalmente o CO<sub>2</sub>. Portanto, a operação do flash pode ser afetada, quando se passa de um estudo de fermentação considerando o meio somente binário para um meio multicomponente.

As Figuras 5.9, a 5.12 demonstram os perfis de variação dos fluxos de etanol e água na corrente de vapor obtida no *flash*. A partir destas figuras é possível concluir que a melhor pressão de operação do *flash* é de 0,039 atm em temperaturas entre

301,15 e 303,15 K, uma vez que trabalhando sob estas condições é possível obter fase vapor rica em etanol, bem como dispõe de condições favoráveis para a levedura no processo de fermentação. Além disso, com estas condições de operação o fluxo de água na corrente vapor diminui, fazendo com que o gasto energético no condensador seja menor.

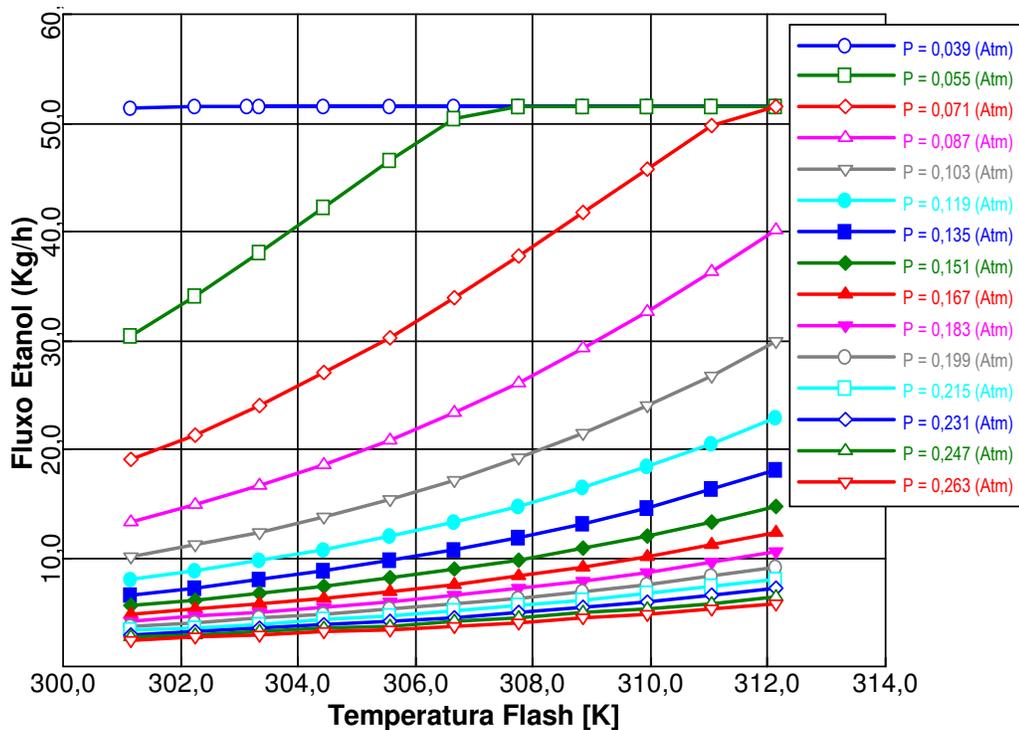


Figura 5.9. Variação do fluxo de etanol na corrente vapor do *Flash* (VAP-ALCO)

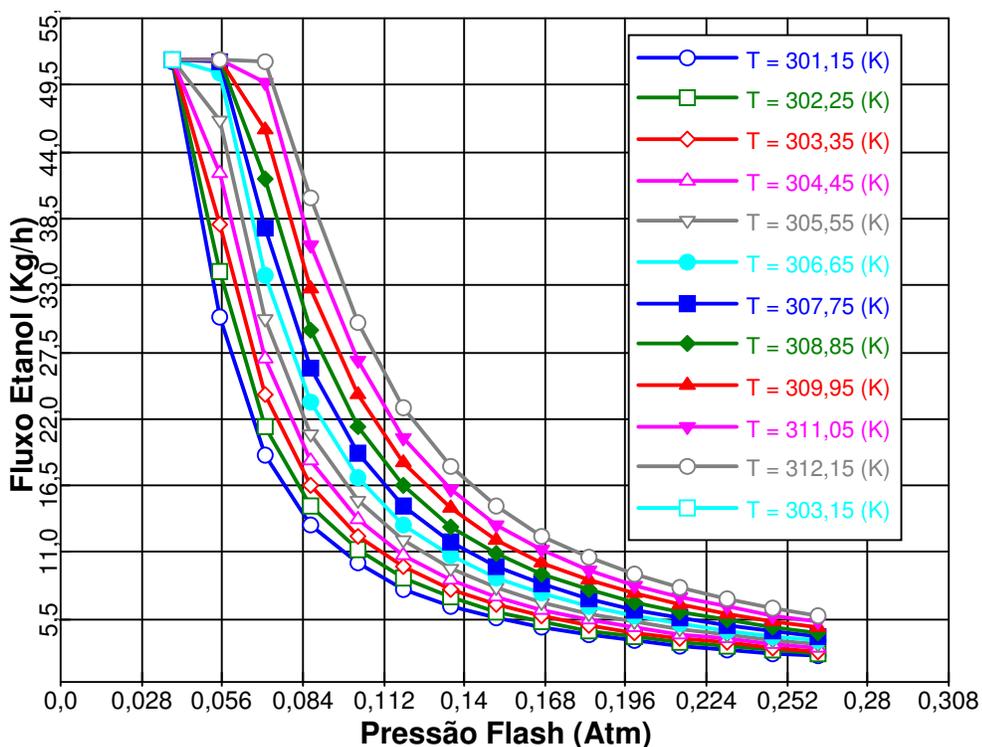


Figura 5.10. Variação do fluxo de etanol na corrente vapor do *Flash* (VAP-ALCO)

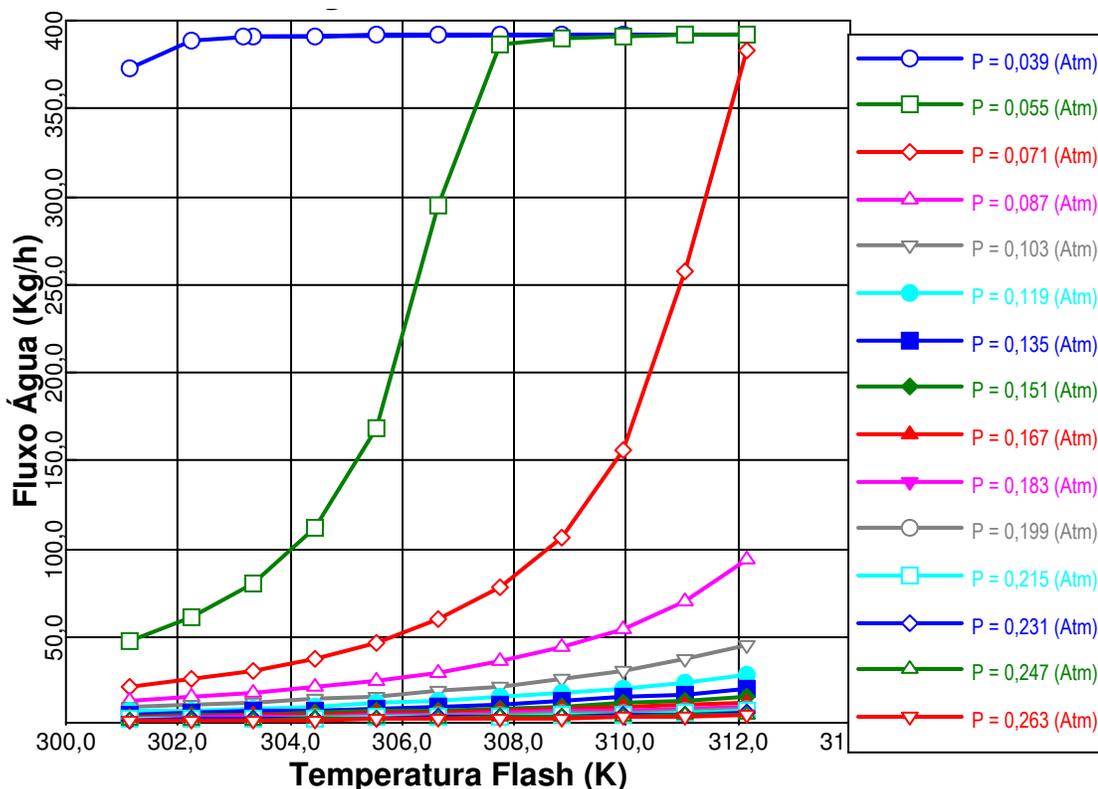


Figura 5.11. Variação do fluxo de água na corrente vapor do *Flash* (VAP-ALCO)

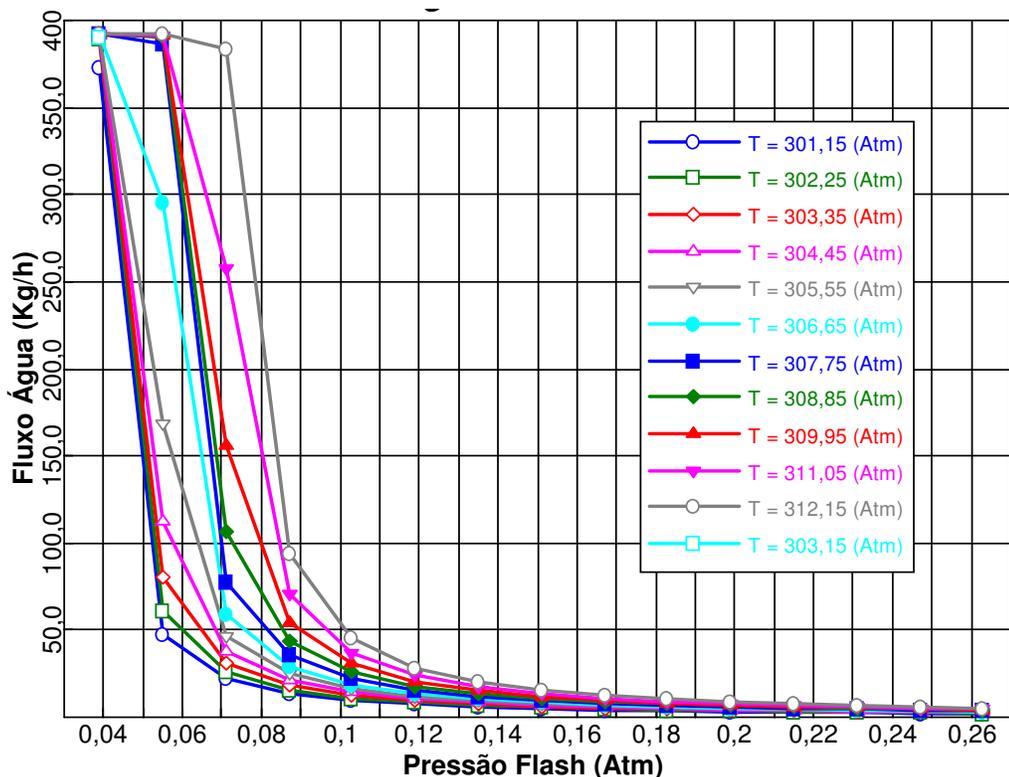


Figura 5.12. Variação do fluxo de Água na corrente vapor do *Flash* (VAP-ALCO)

### 5.3 Coluna de Absorção – Efeito do fluxo de água na recuperação do etanol arrastado na corrente de gases de fermentação

No processo de fermentação extrativa simulado neste trabalho foi empregada uma câmara *flash* para remoção do etanol da corrente de vinho clarificado.

A corrente vapor obtida no *flash* foi parcialmente condensada e a fase vapor obtida continha a maior parte do CO<sub>2</sub> dissolvido no vinho, arrastando uma quantidade razoável de etanol, bem como, a corrente de gases de fermentação. Visando recuperar a maior quantidade possível de etanol, estas duas correntes (GAS-FERM e VAP-ALCO) foram encaminhadas para uma coluna de absorção para recuperação do etanol.

Da mesma forma que para as outras unidades de operação do processo, para a coluna de absorção foram feitas análises de sensibilidade variando a vazão de água de

lavagem (AGUA-LAV) e também, o número de pratos da coluna, com a finalidade de observar quais eram as melhores condições de operação, para obter uma boa recuperação de etanol.

As Figuras 5.13 e 5.14 apresentam a variação do fluxo de etanol recuperado na coluna de absorção, modificando o fluxo de água de lavagem e o número de estágios da coluna. Nestas figuras também é possível visualizar que um número de estágio superior a 20 não influencia significativamente na recuperação do etanol, uma vez que acima deste número, o valor do fluxo de etanol na corrente SOL-ALCO é praticamente constante, não justificando colunas maiores. Também, é possível verificar que a recuperação de etanol aumenta conforme aumenta o fluxo de água de lavagem quando usada uma vazão máxima desta (água de lavagem) de aproximadamente 50 kg/h. De acordo com as Figuras 5.13 e 5.14 e com os cálculos da simulação, um fluxo de água de lavagem de 45 Kg/h oferece ótima recuperação de etanol com 20 estágios na coluna de absorção. A Tabela 5.7 apresenta alguns dos resultados obtidos da simulação do processo.

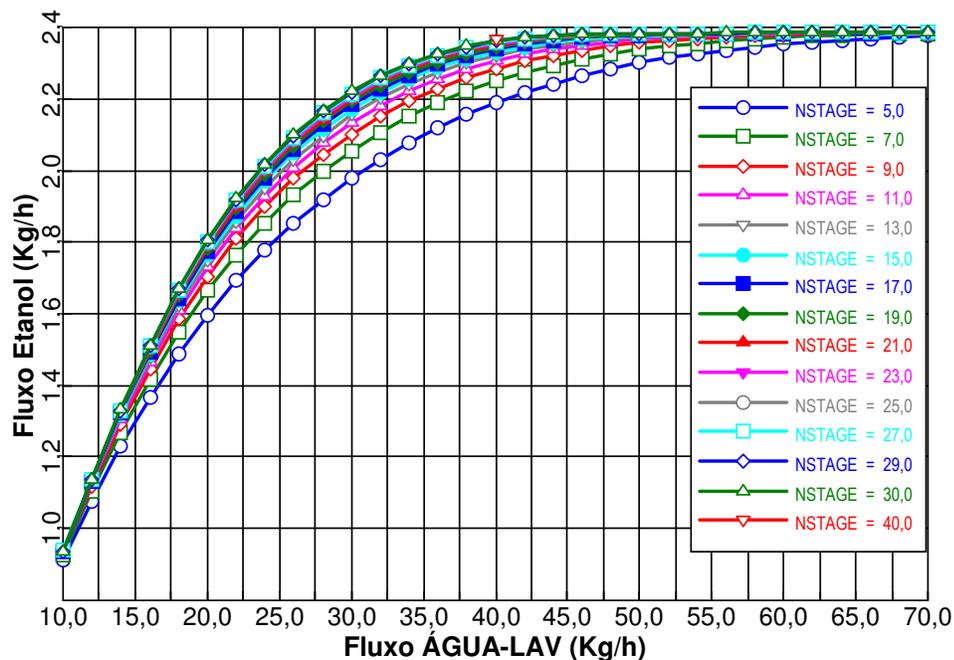


Figura 5.13. Variação da recuperação de etanol na corrente SOL-ALCO.

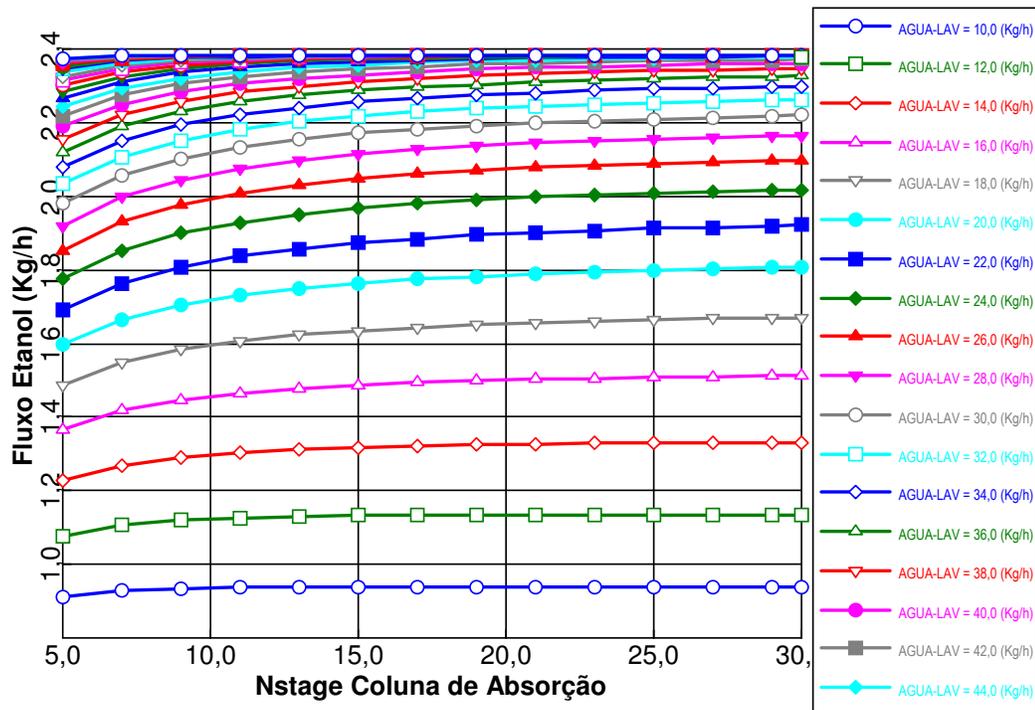


Figura 5.14. Variação da recuperação de etanol na corrente SOL-ALCO.

Tabela 5.7. Variação do fluxo de etanol nas correntes de saída da coluna de absorção

Fluxo de água de Lavagem (Kg/h)	Fluxo de Etanol na corrente CO <sub>2</sub> (Kg/h)	Fluxo de Etanol na corrente SOL-ALCO (Kg/h)
10	1,48	0,93
15	1,01	1,40
20	0,63	1,78
25	0,37	2,04
30	0,20	2,21
35	0,10	2,31
40	0,04	2,36
45	0,013	2,386
46	0,010	2,389
50	$3,6 \cdot 10^{-3}$	2,396

## Capítulo 6

# Modelagem e simulação de um reator de fermentação alcoólica usando a ferramenta ASPEN CUSTOM MODELER

Este capítulo tem como objetivo apresentar a modelagem matemática utilizada para a construção de uma unidade personalizada de fermentação alcoólica (REATOR-FERM) através da ferramenta ASPEN CUSTOM MODELER®.

Para representar da melhor maneira possível o processo real, inicialmente, foi definido o modelo de fermentação contínua, a partir dos balanços de massa e energia e do comportamento cinético da reação em função da temperatura, concentração do substrato, produto e células no interior do fermentador. Este modelo foi baseado no trabalho de ATALA *et al.* (2001) [55], o qual desenvolveu um modelo teórico que descreveu adequadamente o comportamento do processo baseado em dados experimentais. O trabalho de COSTA *et al.* (2001) [75], que obteve as condições ótimas de operação para um modelo teórico de fermentação extrativa também foi utilizado. O modelo aplicado nesta dissertação é um modelo determinístico, onde as saídas possuem um valor ou valores fixos para um determinado conjunto de entrada.

### 6.1 Modelagem do processo de fermentação

A modelagem do processo foi baseada na suposição de que o volume do reator é constante e ele se comporta como um reator de mistura perfeita. Segundo ATALA *et al.* (2001) [55], os dados experimentais mostraram que existe uma perda da viabilidade celular durante a fermentação. Levando isto em consideração, assume-se que a biomassa total tem uma fase viável  $X_v$  e uma fase inativa  $X_d$ .

As equações de balanço de massa são as seguintes:

Balanço de massa de células:

$$X_{tot} = X_v + X_d \quad \text{Eq. 6.1}$$

$$\left(\frac{dX_v}{dt}\right) = r_x - r_d - \frac{F}{V} (X_{vs} - X_{ve}) \quad \text{Eq. 6.2}$$

$$\left(\frac{dX_d}{dt}\right) = r_d - \frac{F}{V} (X_d - X_{de}) \quad \text{Eq. 6.3}$$

Balanço de massa do substrato limitante:

$$\left(\frac{dS}{dt}\right) = \frac{F_e}{V} (S_e - S_s) + r_s \quad \text{Eq. 6.4}$$

Balanço de massa de produto:

$$\left(\frac{dP}{dt}\right) = \frac{F_e}{V} (P_e - P_s) + r_p \quad \text{Eq. 6.5}$$

Diferentes modelos têm sido propostos na literatura para descrever as velocidades cinéticas na fermentação de etanol. Neste trabalho a velocidade cinética de crescimento celular foi descrita de acordo com:

$$r_x = \mu_{max} \frac{S}{K_S + S} \left(1 - \frac{X}{X_{max}}\right)^m \left(1 - \frac{P}{P_{max}}\right)^n X e^{-K_i S} \quad \text{Eq. 6.6}$$

A qual é similar à equação proposta por JARZEBSKI *et al.* (1989) [76] e foi utilizada por ATALA *et al.* (2001) [55] incorporando um termo de inibição exponencial pelo substrato e multiplicando-o pela própria concentração de biomassa.

As velocidades cinéticas de morte celular, produção de etanol e consumo de substrato são apresentadas a seguir:

$$r_d = [K_{dT} \exp(K_{dP} P)]X_v \quad \text{Eq. 6.7}$$

$$r_p = Y_{px}r_x + m_p X_v \quad \text{Eq. 6.8}$$

$$r_s = r_x Y_x + m_x X_v \quad \text{Eq. 6.9}$$

As velocidades de reação aqui mencionadas utilizam parâmetros cinéticos corrigidos pela temperatura de acordo com a Tabela 6.1. Estes dados foram obtidos de ATALA *et al.* (2001) [55], que realizou os experimentos com alta concentração de células em uma faixa de temperatura de 301,15 a 313,15 K com reciclo de células, separadas através de microfiltração tangencial.

**Tabela 6.1. Parâmetros cinéticos corrigidos pela temperatura em °C (ATALA *et al.*, 2001[55])**

Parâmetro	Expressão
$\mu_{\max}$	$1,57 \exp\left(\frac{-41,47}{T}\right) - 12948,91 \exp\left(\frac{-431,4}{T}\right)$
$X_{\max}$	$-0,3279 T^2 + 18,484 T - 191,06$
$P_{\max}$	$-0,4421 T^2 + 26,41 T - 279,75$
$Y_x$	$2,704 \exp(-0,1225 T)$
$Y_{px}$	$0,255 \exp(0,1086 T)$
$K_s$	4,1
$K_i$	$1,393 * 10^{-4} \exp(0,1004 T)$
$m_p$	0,1
$m_x$	0,2
$m$	1
$n$	1,5
$K_{dp}$	$7,421 * 10^{-3} T^2 - 0,4654 T + 7,69$
$K_{dT}$	$4,10^{13} \exp\left[-\frac{41947}{1,987 (T + 273,15)}\right]$

$D = \frac{F}{V}$  taxa de diluição ( $h^{-1}$ )

$F =$  Fluxo de alimentação de substrato  $\left(\frac{m^3}{h}\right)$

$K_{DP} =$  Coeficiente de morte celular por etanol  $\left(\frac{m^3}{kg}\right)$

$K_{DT} =$  Coeficiente de morte celular por temperatura ( $h^{-1}$ )

$K_i =$  Coeficiente de inibição por substrato  $\left(\frac{m^3}{kg}\right)$

$K_S =$  Constante de saturação do substrato  $\left(\frac{kg}{m^3}\right)$

$m_p =$  Produção de etanol associada ao crescimento celular ( $kg/(kg \cdot h)$ )

$m_x =$  Coeficiente de conservação ( $kg/(kg \cdot h)$ )

$P =$  Concentração de Produto  $\left(\frac{kg}{m^3}\right)$

$P_{max} =$  Concentração máxima de produto  $\left(\frac{kg}{m^3}\right)$

$S =$  Concentração de substrato  $\left(\frac{kg}{m^3}\right)$

$S_f =$  Concentração de substrato na alimentação  $\left(\frac{kg}{m^3}\right)$

$V =$  Volume do Reator ( $m^3$ )

$X_{max} =$  Concentração máxima de biomassa  $\left(\frac{kg}{m^3}\right)$

$Y_{px} =$  Rendimento do produto baseado no crescimento celular  $\left(\frac{kg}{kg}\right)$

$Y_x =$  Limite de crescimento celular  $\left(\frac{kg}{kg}\right)$

$\gamma =$  razão de concentração de etanol intracelular a etanol extracelular

$\mu_{max} =$  Máxima velocidade de crescimento ( $h^{-1}$ )

$\rho =$  razão de peso de célula seca por célula úmida  $\left(\frac{kg}{m^3}\right)$

## 6.2 Construção do REATOR-FERM na linguagem de programação ACM compatível com as ferramentas de simulação ASPEN PLUS®

Com a finalidade de construir uma unidade de fermentação (REATOR-FERM) compatível com o simulador ASPEN PLUS®, foram desenvolvidas 4 etapas como descrito a seguir. A Figura 6.1 ilustra um esquema do processo utilizado para a construção desta unidade.

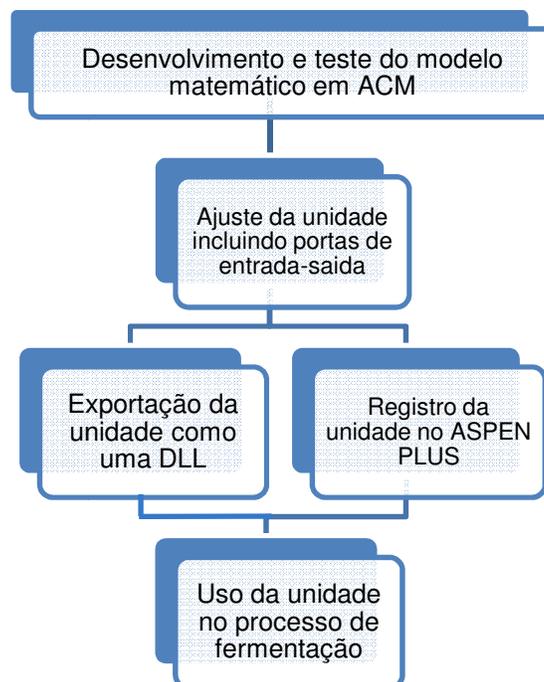


Figura 6.1. Fluxograma da construção da unidade de fermentação

1. Desenvolvimento e teste da unidade (REATOR-FERM) que resolve o modelo matemático da fermentação alcoólica na linguagem ASPEN CUSTOM MODELER, que é uma linguagem compatível com o simulador ASPEN PLUS®.
2. Ajuste da estrutura de programação da unidade (REATOR-FERM) criando uma interface para a vinculação das entradas e saídas do modelo desenvolvido visando sua interação com o simulador ASPEN-PLUS®.

3. Exportar e instalar a unidade (REATOR-FERM) compilada e ligada como uma DLL (Dynamic Library Link), para sua disponibilização no entorno do ASPEN PLUS®.
4. Uso da unidade (REATOR-FERM) no entorno de simulação no ASPEN PLUS®.

### **6.2.1 Resolução das equações do modelo matemático e validação do módulo de programação ACM**

O código de programação na linguagem *ACM* utilizado neste trabalho foi desenvolvido como descrito no capítulo 2 seção 2.12.4.1 e é apresentado no apêndice 1. Este modelo utiliza o método de Euler implícito para a resolução do sistema de equações diferenciais, com um intervalo de integração ajustado automaticamente pelo software na faixa de 0,001-1 horas.

Foram realizadas simulações em estado dinâmico no simulador ASPEN CUSTOM MODELER, para reproduzir o trabalho desenvolvido por ATALA et al. 2001 [55], usando os valores iniciais de concentrações de substrato, produto e biomassa no processo batelada estendida mostrados na Tabela 6.3. A tabela 6.2 apresenta valores das variáveis utilizadas na programação da unidade de fermentação, e os resultados obtidos no simulador à temperatura de 304,15 K são apresentados nas Figuras 6.2 à 6.4.

Tabela 6.2. Valores das variáveis utilizadas na programação da unidade de fermentação

Variável	Valores (t = 0)	Valores (t = 75 h)	Especificação	Unidades
D	0,1	0,1	Fixo	1/h
K <sub>dp</sub>	0,335	0,335	Fixo	m <sup>3</sup> /Kg
K <sub>dt</sub>	2,87*10 <sup>-17</sup>	2,87*10 <sup>-17</sup>	Fixo	1/h
K <sub>i</sub>	0,00313	0,00313	Fixo	Kg/m <sup>3</sup>
K <sub>s</sub>	4,1	4,1	Fixo	Kg/m <sup>3</sup>
m	1,0	1,0	Fixo	-
M <sub>p</sub>	0,1	0,1	Fixo	Kg/Kg/h
M <sub>x</sub>	0,18	0,18	Fixo	Kg/Kg/h
N	1,5	1,5	Fixo	-
P	101,2	83,4277	Inicial	Kg/m <sup>3</sup>
P <sub>max</sub>	114,1	114,1	Fixo	Kg/m <sup>3</sup>
r	390,0	390,0	Fixo	Kg/m <sup>3</sup>
R <sub>d</sub>	0,0	0,0021813	Livre	Kg/h/m <sup>3</sup>
R <sub>p</sub>	0,0	8,18104	Livre	Kg/h/m <sup>3</sup>
R <sub>s</sub>	0,0	14,4283	Livre	Kg/h/m <sup>3</sup>
R <sub>x</sub>	0,0	0,357367	Livre	Kg/h/m <sup>3</sup>
S	17,79	74,7009	Inicial	Kg/m <sup>3</sup>
Sf	220,0	220,0	Fixo	Kg/m <sup>3</sup>
U <sub>max</sub>	0,4	0,4	Fixo	1/h
X <sub>d</sub>	1,0	1,17293	Inicial	Kg/m <sup>3</sup>
X <sub>max</sub>	66,83	66,83	Fixo	Kg/m <sup>3</sup>
X <sub>t</sub>	11,0	56,5132	Livre	Kg/m <sup>3</sup>
X <sub>v</sub>	10,0	55,3403	Inicial	Kg/m <sup>3</sup>
y	0,78	0,78	Fixo	-
Y <sub>px</sub>	7,407	7,407	Fixo	Kg/Kg
Y <sub>x</sub>	0,08	0,08	Fixo	Kg/Kg

Tabela 6.3. Dados experimentais do processo batelada alimentada estendida com T = 304,15 K [56]

Tempo (h)	[ ] Substrato (kg/m <sup>3</sup> )	[ ] Produto (kg/m <sup>3</sup> )	[ ] Células totais (kg/m <sup>3</sup> )
0	17,79	101,72	12,28
5,5	74,65	87,05	13,84
12	103,92	76,55	15,07
16	109,82	78,05	16,55
26,5	90,79	78,68	25,38
36	86,97	85,65	31,55
40	84,46	89,24	33,26
48,5	89,47	82,53	39,1
53	86,47	82,22	45,22
58,5	88,25	79,23	47,8
64,5	99,64	77,54	54,27
71	110,41	80,43	56,17
76	112,46	76,72	54,85
82	111,24	81,3	64,85

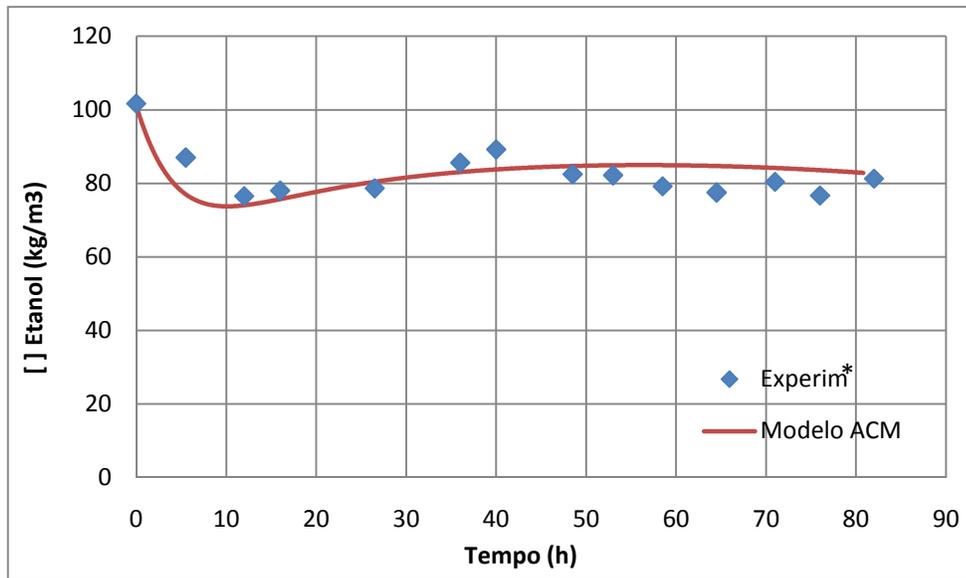


Figura 6.2. Variação da concentração de etanol ao longo do tempo (T = 304,15 K)  
\*Dados experimentais reportados por ATALA (2000) [56]

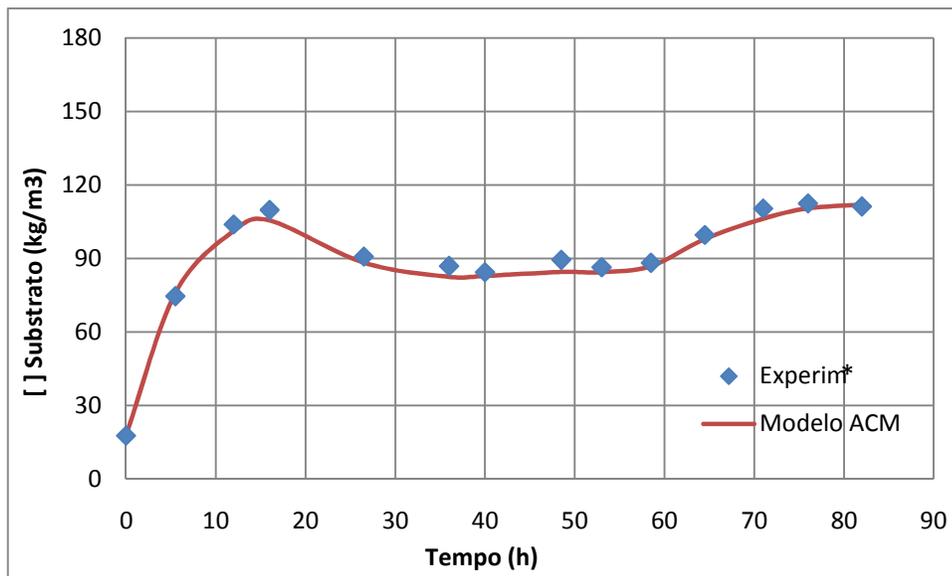
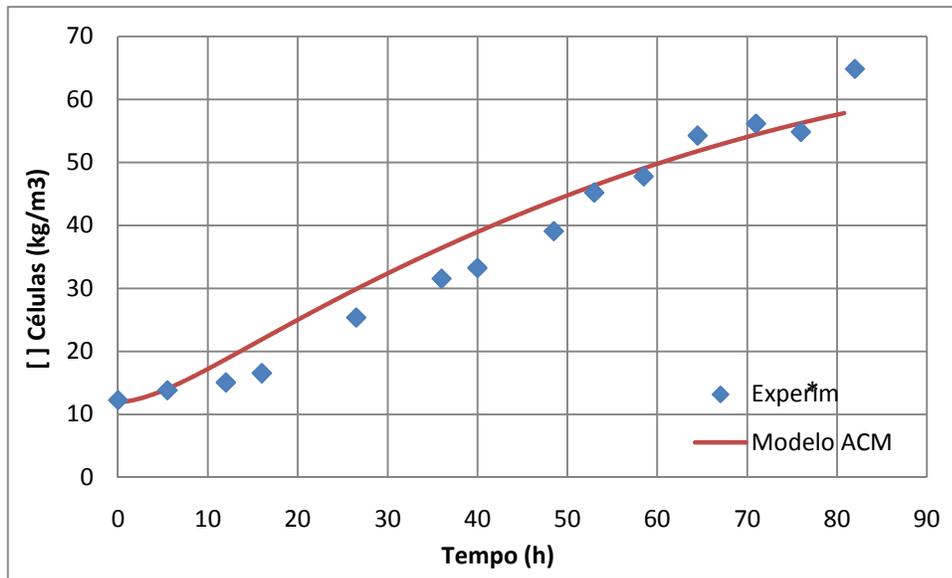


Figura 6.3. Variação da concentração de substrato ao longo do tempo (T = 304,15 K)  
\*Dados experimentais reportados por ATALA (2000) [56]



**Figura 6.4. Variação da Concentração de biomassa ao longo do tempo (T = 304,15 K)  
\*Dados experimentais reportados por ATALA (2000) [56]**

A qualidade de predição do modelo foi caracterizada usando o desvio padrão residual, o qual dá uma indicação da exatidão da predição. Foi utilizada a equação sugerida por CLERAN et al. (1991) [77] onde  $y_i$  é o valor experimental,  $y_{pi}$  é o valor predito pelo modelo matemático e  $n$  é o número de pontos experimentais.

$$RSD = \frac{\sqrt{\sum_{i=1}^n (y_i - y_{pi})^2}}{n} \quad \text{Eq. 6.10}$$

$$RSD (\%) = \frac{RDS}{\bar{y}_i} * 100 \quad \text{Eq. 6.11}$$

A porcentagem do desvio na simulação do processo à 304,15 K foi de 3,34% para a concentração de etanol, 6,8 % para a concentração de substrato e 8,3 % para a concentração de biomassa total.

Pode-se observar nas Figuras 6.1 à 6.3, que o comportamento da variação da concentração de produto, substrato e biomassa com o tempo foram bem reproduzidos no módulo ASPEN CUSTOM MODELER quando comparado com os dados experimentais e com a predição da modelagem feita por ATALA et al. 2001 [55].

## 6.2.2 Estrutura de programação utilizada para exportar a unidade REATOR-FERM visando sua interação com o simulador ASPEN PLUS

Com o intuito de simular o processo de fermentação real, o código de programação do REATOR-FERM foi re-estruturado, para ser exportado como um arquivo .DLL (Dinamyc Link Library) e posteriormente ser utilizado no entorno do simulador comercial ASPEN PLUS®. O código é apresentado no apêndice 2. Foram declaradas todas as variáveis ou parâmetros cinéticos utilizados, definindo suas unidades e faixas de operação, como é apresentado na Tabela 6.4.

**Tabela 6.4. Especificações das variáveis no código de programação**

Variável	Tipo de variável	Valor mínimo	Valor Máximo	Valor utilizado	Unidades
<b>Conversão</b>	Notype	$1 \cdot 10^{-30}$	$1 \cdot 10^{30}$	Livre	-
<b>conv (%)</b>	Notype	$1 \cdot 10^{-30}$	$1 \cdot 10^{30}$	Livre	-
<b>Crc (%)</b>	Notype	$1 \cdot 10^{-30}$	$1 \cdot 10^{30}$	Livre	-
<b>Temp</b>	Temperature	-246	5000	Livre	C
<b>Pres</b>	Pressure	$1 \cdot 10^{-30}$	$5 \cdot 10^6$	1	Bar
<b>Delta P</b>	Pressure	$1 \cdot 10^{-30}$	$5 \cdot 10^6$	Livre	Bar
<b>Duty</b>	Enthflow	$-1 \cdot 10^5$	$1 \cdot 10^5$	Livre	GJ/h
<b>Comps</b>	Molefraction	0	1	livre	-
<b>Coef</b>	Notype	$1 \cdot 10^{-30}$	$1 \cdot 10^{30}$	Fixo	-
<b>R</b>	Flowvol	0	$1 \cdot 10^{12}$	Livre	m <sup>3</sup> /h
<b>G</b>	molweight	$1 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{10}$	Fixo	Kg/kmol
<b>Vol</b>	Volume	0	$1 \cdot 10^{10}$	Fixo	m <sup>3</sup>
<b>X<sub>max</sub>, P<sub>max</sub>, K<sub>s</sub></b>	Conc_mass	0	$5 \cdot 10^5$	Fixo	Kg/m <sup>3</sup>
<b>R<sub>x</sub>, R<sub>s</sub>, R<sub>d</sub></b>	Reaction_mass	$-1 \cdot 10^{20}$	$1 \cdot 10^{20}$	Livre	Kg/m <sup>3</sup> *h
<b>m, n</b>	constant	0	$1 \cdot 10^{12}$	Fixo	-
<b>Kdp</b>	Vol_mass	$2 \cdot 10^{-8}$	$1 \cdot 10^{30}$	Fixo	m <sup>3</sup> /Kg
<b>K<sub>i</sub></b>	Coeficiente_K	$1 \cdot 10^{-20}$	$1 \cdot 10^{30}$	Fixo	Kg/m <sup>3</sup>
<b>Y<sub>px</sub>, Y<sub>x</sub></b>	Yvariable	0	100	Fixo	-
<b>μ<sub>max</sub>, K<sub>dt</sub></b>	Timedepend	$1 \cdot 10^{-20}$	$1 \cdot 10^{20}$	Fixo	h <sup>-1</sup>
<b>M<sub>p</sub>, M<sub>x</sub></b>	Coeficiente	0	100	Fixo	Kg/Kg*h
<b>X<sub>v</sub>, X<sub>d</sub></b>	Flow_mass	0	$1 \cdot 10^{10}$	Livre	Kg/h

conv (%) = porcentagem de conversão  
 crc (%) = porcentagem de crescimento celular  
 Temp = temperatura  
 Pres = Pressão  
 Comps = Fração molar dos componentes  
 Coef = coeficientes estequiométricos  
 R = Fluxo volumétrico  
 G = Massa molar

Uma lista de componentes reais (CompFerm) que intervêm na reação principal de produção de etanol foi criada e o modelo termodinâmico NRTL-HOC foi utilizado para calcular as propriedades, com auxílio do módulo ASPEN PROPERTIES. Este procedimento foi realizado, visando usar os componentes (etanol, glicose, água e dióxido de carbono) na modelagem, para que fossem reconhecidos no ASPEN PLUS®.

Se utilizou um sub-modelo de cálculo de propriedades físicas para as fases líquida e vapor da mistura, chamado PROPS. O código utilizado neste sub-modelo é mostrado no apêndice 3.

Outro requerimento da modelagem foi incluir portas de entrada e saída compatíveis com o software ASPEN PLUS®. A porta utilizada foi o *MOLEFRACTIONPORT\_SI* que inclui o mínimo de variáveis exportáveis (F fluxo molar, T temperatura, P pressão, H entalpia, V volume molar, z fração molar) em unidades do sistema internacional (Apêndice 4).



Figura 6.5. Esquema de transferência de dados entre a unidade ACM e o simulador comercial ASPEN PLUS®

### 6.2.3 Procedimento para exportar e compilar a unidade REATOR-FERM

Com o intuito de disponibilizar a unidade nas livrarias do simulador ASPEN PLUS® é necessário exportá-la seguindo o procedimento descrito a seguir:

1. O modelo deve ser compilado e testado.
2. Gerar tabelas de entrada e saída de dados, as quais devem conter as variáveis mais relevantes para o estudo do processo.
3. A unidade compilada é exportada gerando um arquivo DLL e outro arquivo .apm (Aspen Plus User Model Library). Para realizar este procedimento é necessário o uso do compilador Microsoft C++.
4. Acessar nas livrarias de ASPEN PLUS<sup>®</sup> e, habilitar a unidade criada em ACM facilitando seu uso como um ACM flowsheet.

### 6.2.4 Unidade REATOR-FERM no entorno de ASPEN PLUS

Com a unidade de fermentação já exportada como uma .DLL e disponível nas livrarias de ASPEN PLUS como mostrado na Figura 6.6, foram feitas algumas análises de sensibilidade das variáveis que afetam a conversão como a temperatura, concentração de substrato e a concentração de etanol no reator.

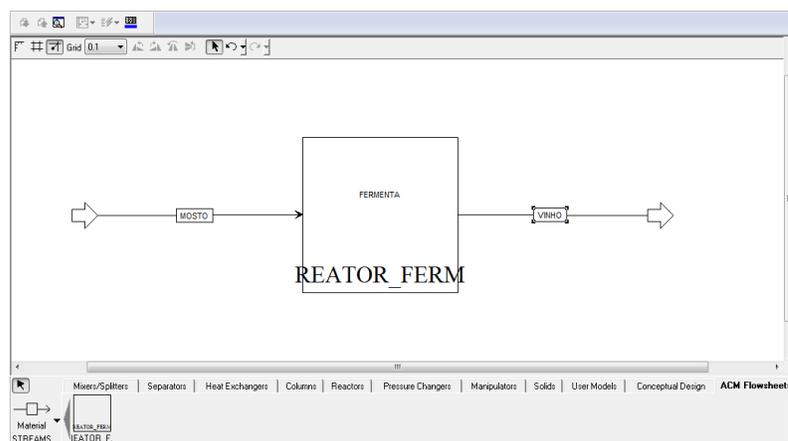


Figura 6.6. REATOR-FERM no entorno de ASPEN PLUS.

As análises de sensibilidade da unidade REATOR-FERM no ASPEN PLUS foram desenvolvidas com um fluxo mássico de alimentação de 500 kg/h e concentração inicial de substrato de 20% em massa, o modelo do reator de fermentação foi ajustado para ter uma carga de biomassa de 10% em volume com relação ao fluxo volumétrico de alimentação.

Na Figura 6.7 é possível observar a variação da porcentagem de conversão no fermentador com temperatura de reação entre 298,15 e 308,15 K. A partir da análise, de sensibilidade foi identificado que as maiores conversões foram alcançadas entre 303,15 e 305,15 K, encontrando conversões de até 87% à temperatura de reação de 304,15 K.

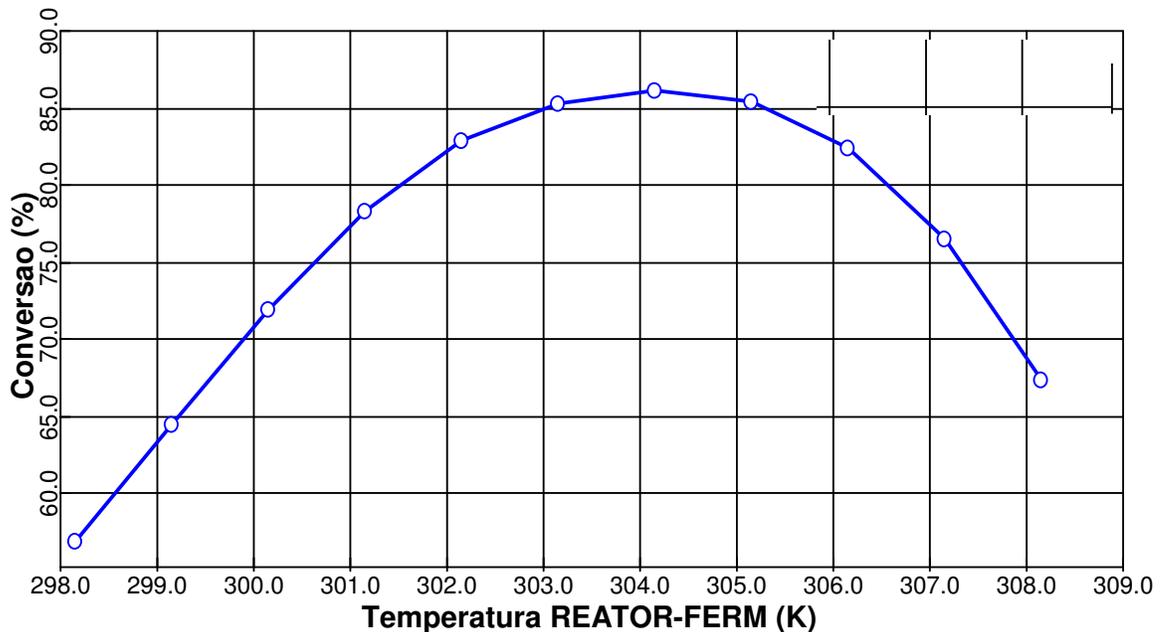


Figura 6.7. Variação da conversão em função da temperatura no reator

Pode-se observar na Figura 6.8, que a concentração de célula viável tem um comportamento análogo ao comportamento mostrado na Figura 6.7 em relação à porcentagem de conversão, quando analisado na faixa de temperatura de 298,15 a 308,15 K. O valor máximo de concentração de células viáveis é de 46 kg/m<sup>3</sup>, obtido à 303,15 K.

A Figura 6.9 mostra o perfil de variação da conversão com o aumento da concentração de substrato no mosto. A maior conversão foi alcançada no ponto inicial da faixa de análise, correspondendo a uma concentração de substrato de 15%, deixando evidente que, qualquer aumento na concentração de substrato no mosto, causa uma diminuição na conversão.

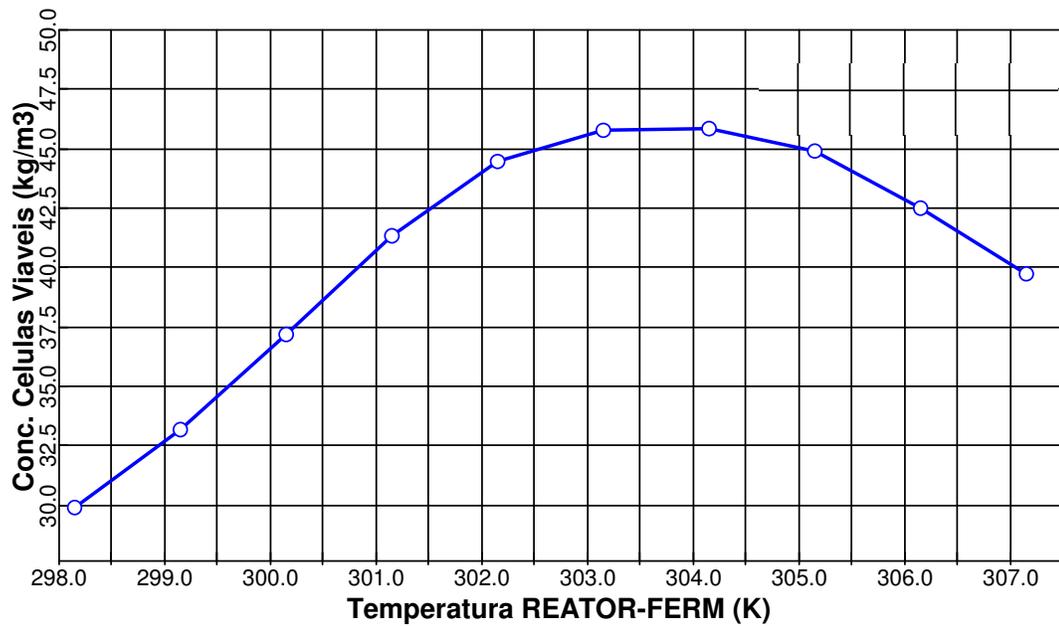


Figura 6.8. Variação da concentração de células viáveis com a temperatura no reator

A Figura 6.10 mostra que uma variação de fluxo de alimentação entre 250 e 500 kg/h não representa uma variação significativa na porcentagem de conversão, mas para fluxos de alimentação acima de 500 kg/h a porcentagem de conversão cai consideravelmente obedecendo ao aumento da taxa de diluição no reator e conseqüentemente à diminuição do tempo de residência.

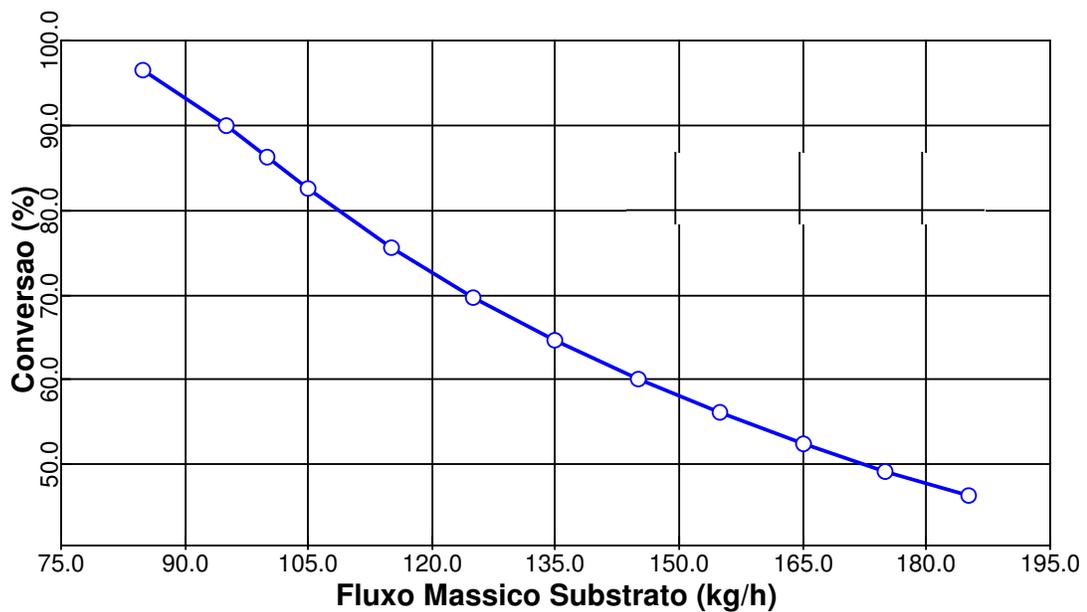


Figura 6.9. Variação da conversão com a concentração de substrato no mosto.

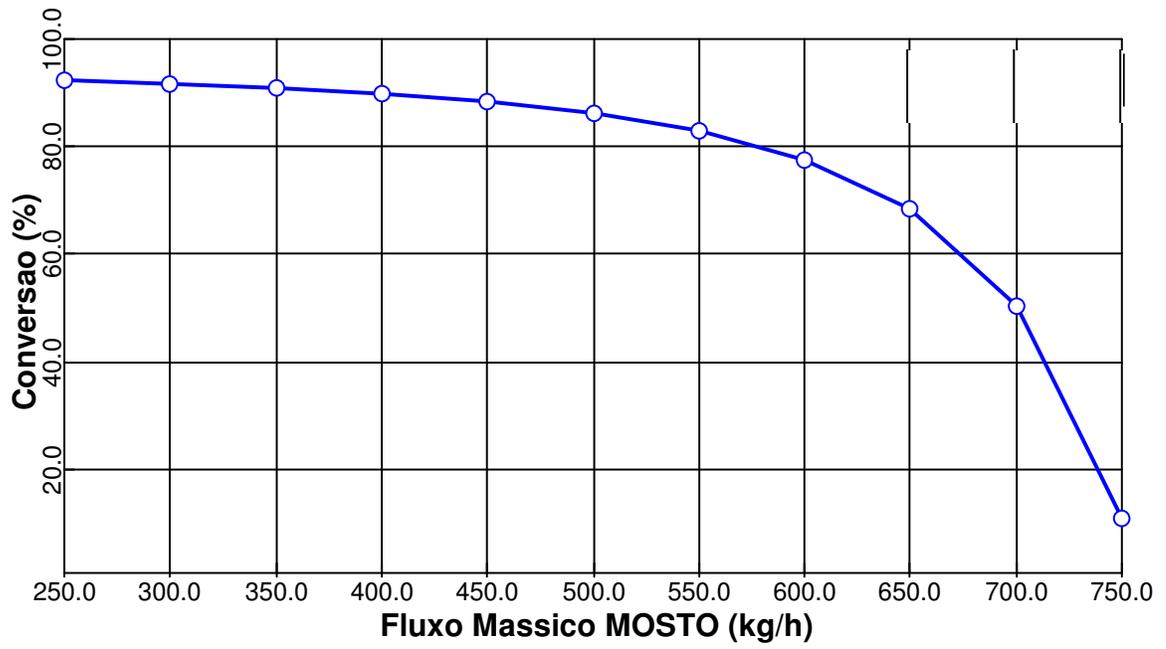


Figura 6.10. Variação da conversão com o fluxo mássico de alimentação.



## Capítulo 7

# Simulação do processo de fermentação extrativa a vácuo com a unidade REATOR-FERM

Este capítulo tem como objetivo a simulação do processo de fermentação extrativa a vácuo no simulador ASPEN PLUS<sup>®</sup>, com o intuito de representar da melhor maneira possível o processo real. Previamente no capítulo 6, foi definido o modelo de fermentação contínua, a partir dos balanços de massa e energia e do comportamento cinético da reação em função da temperatura, concentração do substrato, produto e células no interior do fermentador. Este modelo foi baseado no trabalho de ATALA et al. (2001) [55], o qual desenvolveu um modelo teórico que descreve muito bem o comportamento do processo baseado em dados experimentais. O trabalho de COSTA et al. (2001) [72], que obteve as condições ótimas de operação para um modelo teórico de fermentação extrativa também foi usado.

### 7.1 Descrição geral do processo

O processo consiste de quatro unidades interligadas, a saber, fermentador (unidade de produção de etanol), centrífuga (unidade de separação de células), unidade de tratamento de células e evaporador *flash* (unidade de separação etanol-água). Este tipo de processo, proposto inicialmente por SILVA (1998) [38], visa à remoção parcial do etanol produzido durante a fermentação, reduzindo a inibição provocada pelo produto, e ao mesmo tempo, resfriar o mosto fermentado, eliminando a necessidade de trocadores de calor [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 etanol [38].

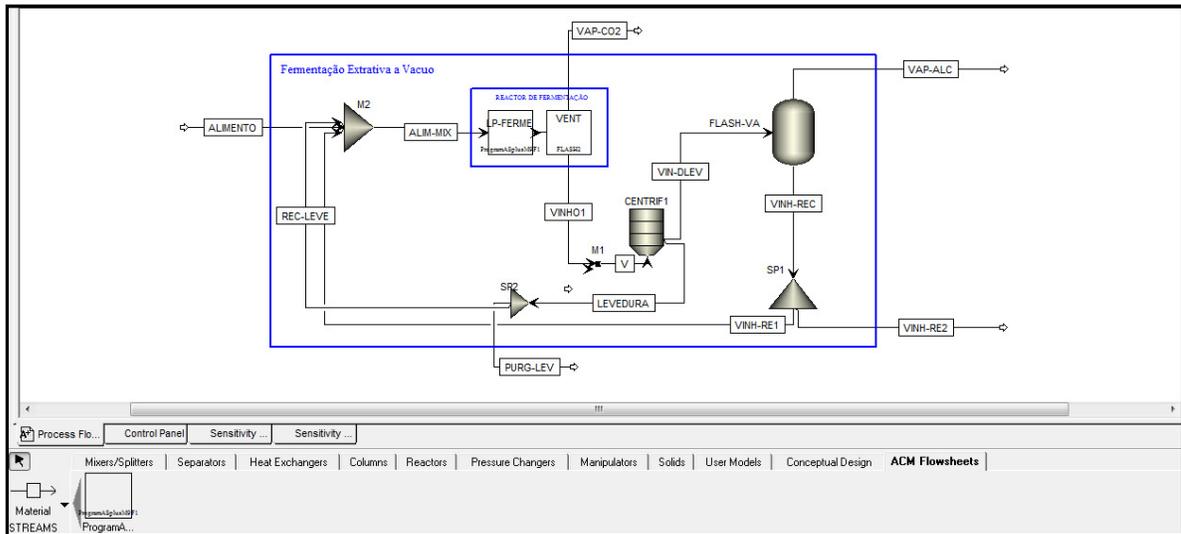
O mosto de alimentação é misturado dentro do fermentador, com o pé-de-cuba. Neste instante, começa ocorrer a transformação dos açúcares contidos no mosto em produto (etanol). O mosto fermentado que contém células de leveduras é enviado para a centrífuga, onde ocorrerá a separação do mosto em duas fases distintas: a fase pesada que contém as células (creme) e a fase leve, isenta de células (vinho) [38].

Antes de se alcançar o estado estacionário, a operação do processo extrativo é semelhante ao processo convencional, ou seja, mosto de levedurado 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 de levedurado 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 com temperatura entre 301,15 e 303,15 K e pressão associada de 0,039 a 0,053 atm, 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 reciclo 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. Esta concentração está em torno de 40 g/l [38].

## **7.2 Simulação do processo e avaliação dos resultados**

As análises de sensibilidade realizadas na unidade de fermentação permitiram avaliar o modelo, mostrando que o comportamento no reator foi bem reproduzido quando foram analisadas diferentes faixas de operação das variáveis que afetam o processo, uma vez que os resultados ficaram bem próximos dos reportados na literatura. Visando integrar a nova unidade de fermentação ao processo de remoção

contínua de etanol (fermentação extrativa a vácuo) foi simulado o processo completo em estado estacionário, como mostrado na figura 7.1.



**Figura 7.1. Fluxograma do processo de fermentação extrativa a vácuo simulado no software ASPEN PLUS.**

Foi analisada a influência da fração da corrente líquida do flash recirculada ao reator no rendimento do processo, a Figura 7.2 mostra o comportamento destas variáveis, observando-se um aumento do rendimento do processo com o aumento da fração de recirculação ao reator.

Variando o fluxo de alimentação entre 300 e 500 kg/h foi observada uma queda no rendimento do processo de 4% como é mostrado na Figura 7.3, o qual pode ser atribuído ao fato de que menores fluxos de alimentação teriam maior tempo de residência no reator, fazendo com que o rendimento do processo seja maior.

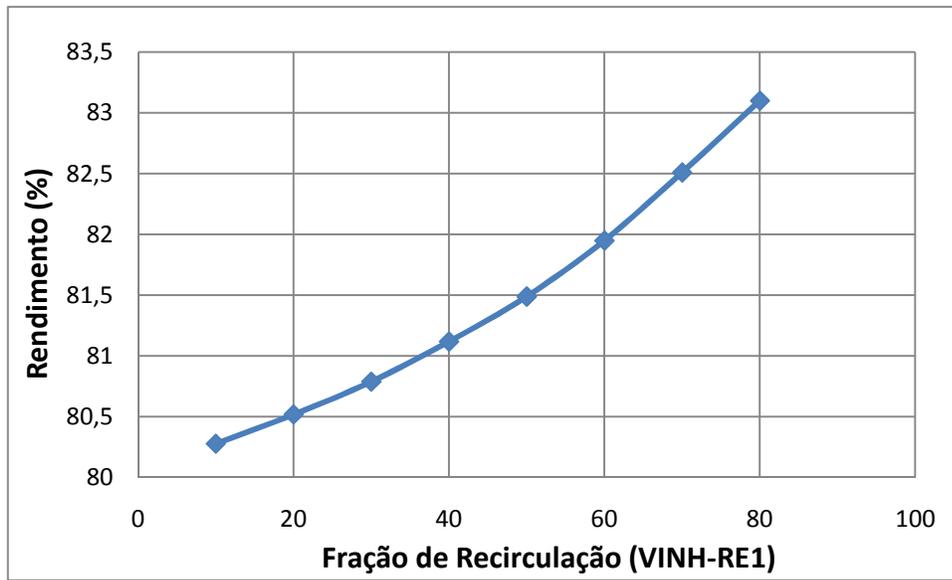


Figura 7.2. Variação do rendimento do processo com a fração de recirculação ao reator

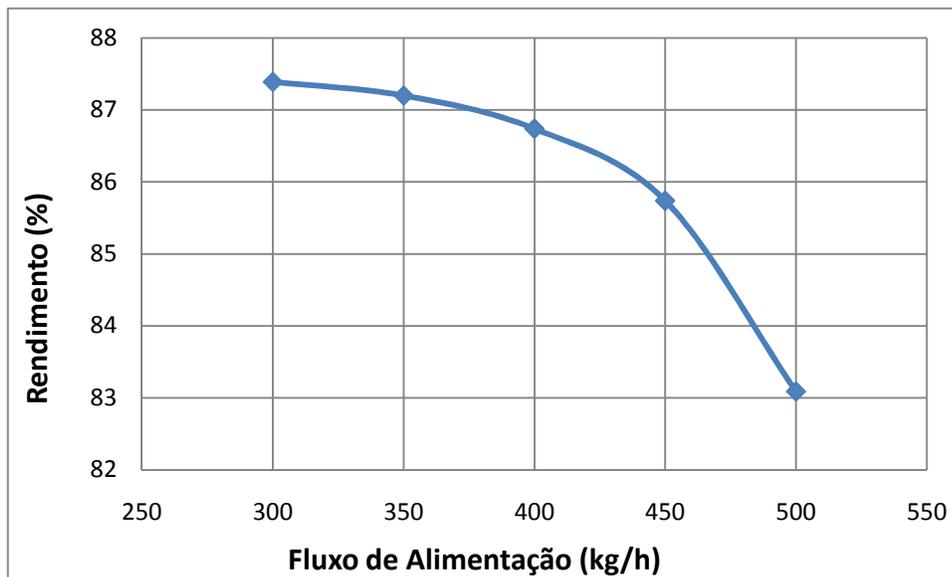


Figura 7.3. Variação do rendimento do processo com o fluxo de alimentação.

## Capítulo 8

# Conclusões e sugestões para trabalhos futuros

### 8.1 Conclusões

Vários estudos e pesquisas tem sido feitos, procurando sempre melhorar a eficiência do processo de produção de bioetanol, fazendo com que exista na atualidade um grande suporte na literatura para as diversas opções de otimização do processo incluindo a remoção contínua do etanol do meio fermentativo, que é o caso de estudo deste trabalho.

A simulação computacional de processos vem sendo usada cada vez com mais frequência, tornando-se uma excelente ferramenta de apoio na otimização de processos, já que permite o ajuste de parâmetros de entrada e condições de operação, os quais poderiam ser implementados em situações reais em escala piloto ou industrial.

O modelo NRTL foi selecionado como modelo termodinâmico para a simulação do processo, já que este descreve muito bem o comportamento da maioria dos sistemas binários presentes no processo. Foi considerado também um desvio da idealidade da fase vapor, pela presença de ácidos orgânicos no sistema, motivo pelo qual foi empregada a correlação de Hayden-O'Connell para a predição da dimerização do ácido acético nesta fase.

O processo de fermentação extrativa a vácuo apresentou maiores rendimentos frente ao processo convencional, fazendo da fermentação extrativa uma boa alternativa ao processo convencional.

Operar o evaporador flash a condições de pressão entre 0,039 e 0,052 atm traz altos benefícios, sendo possível trabalhar com temperaturas entre 301,15 e 303,15 K, fazendo com que as células de levedura não sejam inibidas por causa da temperatura

nem pela concentração de substrato. Estes comportamentos foram facilmente observados nas análises de sensibilidade realizadas no processo simulado.

Utilizando um fluxo de água de lavagem de gases de 46 kg/h e 20 estágios de absorção na coluna foi obtida uma boa recuperação de etanol (99,5% recuperação) da corrente de gases da fermentação.

O modulo ACM mostrou-se como uma ferramenta útil para construir unidades personalizadas principalmente para avaliar o comportamento dos bioprocessos a escala piloto ou industrial quando inseridos em simuladores comerciais como ASPEN PLUS ou HYSYS.

A modelagem matemática do processo baseado na cinética fermentativa e balanços de massa e energia fundamentados em dados experimentais, tem contribuído fortemente na representação mais realística da operação do processo de fermentação alcoólica, por isso neste trabalho utilizou-se uma unidade de fermentação personalizada programada em ASPEN CUSTOM MODELER.

A partir da análise de sensibilidade das variáveis, foi possível constatar a influência do efeito inibitório da temperatura, concentração inicial do substrato e concentração do produto, mostrando que a unidade REATOR-FERM desenvolvida representa bem o comportamento nas condições ótimas de operação real (temperatura de 303,15 K, concentração de substrato de 20% em massa).

## **8.2 Sugestões de trabalhos futuros**

Com esta dissertação de mestrado foi possível identificar diferentes oportunidades de investigação, apresentadas aqui como sugestões de trabalhos futuros:

Fazer estudos experimentais do comportamento termodinâmico dos componentes que intervêm no processo de produção de etanol pois atualmente muitos destes parâmetros não estão disponíveis na literatura dificultando a caracterização termodinâmica e a seleção do modelo termodinâmico.

Obter dados experimentais para reconciliá-los com parâmetros de modelos cinéticos já existentes.

Simular o comportamento do processo de fermentação extrativa a vácuo no regime transiente na ferramenta de simulação ASPEN CUSTOM MODELER, já que neste módulo é possível programar as unidades utilizando modelos que descrevem o processo real.

Fazer um estudo detalhado da viabilidade econômica e integração energética do processo.

Simular o processo de produção de etanol em estado dinâmico no ASPEN PLUS® usando unidades personalizadas em ACM como bioreatores de fermentação e diversos modelos de separação utilizados atualmente nas usinas de produção de etanol



## BIBLIOGRAFIA

- [1] ATARASSI, M. M. *Modelagem, simulação e controle de um evaporador flash acoplado a uma unidade de fermentação alcoólica contínua*. Tese (Mestrado) – Faculdade de Engenharia de alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas 2005.
- [2] DIAS, M. O.; MATEUS, F. D.; MACIEL, M. W.; FILHO, R. M.; ROSSELL, C. V. *B12 - Produção de bioetanol anidro por meio de destilação extrativa utilizando bioglicerina em coluna de destilação com retirada lateral*. In: UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS. Campinas: V Workshop Internacional Brasil - Japão em Biocombustível, Meio Ambiente e Novos Produtos da Biomassa, 2007.
- [3] ROSILLO-CALLE, F.; CORTEZ, L. A. B. A review of the Brazilian ethanol programme. *Biomass and Bioenergy*, v.14, p. 115-124, 1997.
- [4] SANTOS, E. P. D. *Sistema de geração de energia elétrica de células a combustível operando com hidrogênio obtido da reforma do etanol: Projeto de Pesquisa – Laboratório de Hidrogênio da Unicamp – CENEH*. Universidade Estadual de Campinas, Campinas 2002.
- [5] CARNICELLI, M. Álcool volta à tona com motor bicombustível. Disponível em [http://carsale.uol.com.br/opapoecarro/mercado/mercado\\_190304.shtml](http://carsale.uol.com.br/opapoecarro/mercado/mercado_190304.shtml)
- [6] DIAS, M. O. *Simulação do processo de produção de etanol a partir do açúcar e do bagaço, visando a integração do processo e a maximização da produção de energia e excedentes do bagaço*. Tese (Mestrado) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas 2008.

- [7] BNDES - Banco Nacional de Desenvolvimento Econômico e Social (Brasil). *Bioetanol de cana-de-açúcar: energia para o desenvolvimento sustentável/ organização BNDES e CGEE.* – Rio de Janeiro: BNDES, 2008.
- [8] HORTA, L. A. N. *Perspectivas de un programa de biocombustibles em América Central.* Cidade de México: Proyecto Cepal/GTZ Uso Sustentable de hidrocarburos, comisión económica para América Latina y el Caribe, 2004.
- [9] API, AMERICAN PETROLEUM INSTITUTE. *Alcohols and ethers, a technical assessment of their application as fuel and fuel components.* Washington: American Petroleum Institute, 1998 (API publication 4.261).
- [10] GOLDEMBERG, J; MACEDO, I. C. “*The Brazilian Alcohol Program – An overview*”. Energy for sustainable development, v.1, 1994.
- [11] JOSEPH J. H. *Ethanol fuel: vehicular application technology.* São Paulo: Anfavea, Energy and Environment Division, 2005.
- [12] EIA – Energy Information Administration. Petroleum Statistics. Energy Information Administration, Department of Energy. Disponível em: [http://www.eia.doe.gov/oil\\_gas/petroleum/info\\_glance/petroleum.html](http://www.eia.doe.gov/oil_gas/petroleum/info_glance/petroleum.html).
- [13] IEA – International Energy Agency. Biofuels for transport: na international perspective. Paris: International Energy Agency, 2004.
- [14] COPERSUCAR. *Apostila do curso de Engenharia açucareira: Processo de Fabricação de Açúcar, parte I.* Piracicaba, 1987.
- [15] PORTO, L. M. *Modelagem de processo industrial de fermentação alcoólica contínua com reatores de mistura ligados em série.* Tese (Doutorado) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas 2005.

[16] MOREIRA, J. R.; GOLDEMBERG, J. The alcohol program. *Energy Policy*, v. 27, p. 229-245, 1999.

[17] HENDLER, B. *Construção de um Software de Simulação e Modelagem Para Processo de Fermentação Alcoólica em Batelada Alimentada, Considerando Diauxia Para a Glicose e a Frutose*. Tese (Mestrado) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas em impressão.

[18] FIOMARI, M. C. *Análise energética e exergética de uma usina sucroalcooleira do oeste paulista com sistema de cogeração de energia em expansão*. Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”. Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira, Ilha Solteira, Brasil, 2004.

[19] GOUVÊIA, V. L. R. *Modelagem Dinâmica de Bioprocessos por Modelos Híbridos*. Dissertação (Mestrado) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2000.

[20] MOURA, A.G. Novas Tecnologias de destilação e desidratação de álcool no Brasil. In MARQUES, M.O. *et al.*. Tópicos em tecnologia sucroalcooleira. Jaboticabal: Gráfica Multipress Ltda, 2006. p. 151-174.

[21] ATALA, D. I. *Montagem, Instrumentação, Controle e Desenvolvimento experimental de um processo fermentativo extrativo de produção de etanol*. Tese (Doutorado) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas 2004.

[22] ANDRIETTA, S. R. *Modelagem, simulação e controle de Fermentação alcoólica contínua em escala industrial*. Tese (Doutorado) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1994.

- [23] BASSO, L. C. Fisiologia e ecologia da fermentação alcoólica. In: FAPESP. *Workshop do Projeto Diretrizes de Políticas Públicas para a Agroindústria Cana-vieira do Estado de São Paulo: Produção de etanol*. Lorena, 2006. Disponível em <http://www.apta.sp.gov.br/cana/>.
- [24] ROEHR, M. (Ed.). *The Biotechnology of Ethanol – Classical and Future Applications*. Weinheim: Wiley-VCH, 2001.
- [25] 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.
- [26] ZINES, D. O.; RORERS, P. L. A. *A chemostat study of ethanol inhibition*. *Biotechnology and Bioengineering*. New York. V. 13, p. 293-308, 1971.
- [27] LEAO, C.; VAN UDEN, N. *Effects of ethanol and others alkanols on the glucose transport system of Saccharomyces cerevisiae*. *Biotechnology and Bioengineering*. New York. V. 24, p. 2601-2604. 1982.
- [28] ALVES, J. G. *Estudo da influência da temperatura na cinética de crescimento anaeróbico de Saccharomyces cerevisiae*. Tese (Mestrado) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas 1996.
- [29] CARVALHO, B. S. *Efeito da temperatura na cinética de morte celular e em fermentação alcoólica contínua com reciclo de células*. Tese (Mestrado) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas 1996.
- [30]. GHOSE, T. K.; THYAGI, R. D. *Rapid ethanol fermentation of cellulose hydrolisate. I. Batch versus continuous systems*. *Biotechnology and Bioengineering*, New York, v.21, n.8, p.1387-1400, 1979.

- [31] MINIER, M.; GOMA, G. *Ethanol production by extractive fermentation*. Biotechnology and bioengineering. New York. V. 24, p. 1565-1579, 1982.
- [32] 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.
- [33] YOKOYA, F. *Pontos críticos microbiológicos em usinas de açúcar e álcool*. Microbiologia de processo de fermentação. In: Eguchi, S. Y.; Yokoya, F.; Canhos, V. P.; Gallo, C. R. Fundação Tropical de pesquisa e Tecnologia André Tosello, p. 11-12. Campinas 1989.
- [34] LUONG, J. H. T. Kinetics of ethanol inhibition in alcohol fermentation. Biotechnology and Bioengineering, v. 27, n. 3, p. 280-85, 1985.
- [35] PHISALAPHONG, M et al. *Mathematical modeling to investigate temperature effect on kinetic parameters of ethanol fermentation*. Biochemical Engineering Journal, 2005. v 28. p. 36-43.
- [36] ANDRADE, R. R. *Procedimento para o desenvolvimento de um modelo matemático robusto para o processo de fermentação alcoólica*. Tese (Mestrado) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas 2007.
- [37] NETO, P. O. Efeito de fatores inibidores na fermentação alcoólica. In: FAPESP. *Workshop do Projeto Diretrizes de Políticas Públicas para a Agroindústria Canavieira do Estado de São Paulo: Qualidade da Matéria Prima*. Lorena, 2008. Disponível em <http://www.apta.sp.gov.br/cana/>.
- [38] SILVA, F. L. *Modelagem, simulação e controle de fermentação alcoólica contínua extrativa*. Tese (Doutorado) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas 1998.

- [39] RAMALINGHAM, A; FINN, R. K. The vacuform process: A new approach to fermentation alcohol. *Biotechnology and bioengineering*, v. 19, p. 583-589, 1977.
- [40] CYSEWSKI, G. R; WILKE, C. R. Process design and economic studies of alternative fermentation methods for the production of ethanol. *Biotechnology and bioengineering*, v. 20, n. 9, p. 1421-1444, 1978.
- [41] CHRISTEN, P.; MINER, M.; RENON, H. Ethanol extraction by supported liquid membrane during fermentation. *Biotechnology and bioengineering*, v. 36, p. 116-123, 1990.
- [42] DAUGULIS, A. J.; AXFORD, D. B.; CISZEK, B.; MALINOWSKI, J. J. Continuous fermentation of high-strength glucose feeds to ethanol. *Biotechnology and bioengineering*, v. 16, n. 6, p. 637-642, 1994.
- [43] ISHIDA, K.; SHIMIZU, K. Novel Repeated Batch Operation for *flash* fermentation system: Experimental data and mathematical modeling. *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, v. 66, p. 340-346, 1996.
- [44] MAIORELLA, B. L.; BLANCH, H. W.; WILKE, C. R. Feed component inhibition in ethanol fermentation by *Saccharomyces cerevisiae*. *Biotechnology and bioengineering*, v. 26, n. 10, p.1155-1166, 1984a.
- [45] MAIORELLA, B. L.; BLANCH, H. W. e WILKE, C. R. Economic evaluation of alternative ethanol fermentation processes. *Biotechnology and bioengineering*, v.26, n.9, p.1003-1025, 1984b.
- [46] 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.

- [47] BAYLEY, J. E. & OLLIS, D. F. *Biochemical engineering fundamentals*. 2da ed. New York, p. 984, McGraw-Hill International Editions, 1986.
- [48] MONOD, J. *The growth of bacterial culture*. Annual Review of Microbiology, Palo Alto, v.3, p. 371-394, 1949.
- [49] 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.
- [50] LEVENSPIEL, O. *The Monod equation a revisit and generalization to product inhibition situations*. Biotechnology and Bioengineering, New York, v. 22, n. 8, p. 1671-1687, 1980.
- [51] TOSETTO, G. M., *Influência da matéria-prima no comportamento cinético de levedura na produção de etanol*. Tese (Mestrado) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, (2002).
- [52] BONOMI, A. & SCHMIDELL, W. *Modelagem matemática e simulação de processos fermentativos*. In. BORZANI, W. *Biotecnologia Industrial*. Vol. 2. Editora Edgard Blucher. São Paulo, 2001. p.123-178. V
- [53] LEE, J. M.; POLLARD, J. F.; COULMAN, G. A. *Ethanol fermentation with cell recycling: computer simulation*. Biotechnology and Bioengineering, v. 25, n.2, p. 497-511, 1983. V
- [54] ANDRIETTA, S. R.; VIEGAS, M. C.; ANDRIETTA, M. G. S. *Use of tower reactors for continuous ethanol production*. Brazilian Journal of Chemical Engineering, Brasil, v. 19, n. 02, p. 167-173, 2002.

- [55] ATALA, D. I.; COSTA. A. C.; MACIEL. R; MAUGERI. F. *Kinetic of ethanol fermentation with high biomass concentration considering the effect of temperature*. Applied Biochemistry and Biotechnology. V. 91-93, p. 353-365. 2001.
- [56] ATALA, D. I. *Fermentação alcoólica com alta densidade celular: modelagem cinética, convalidação de parâmetros e otimização do processo*. Tese (Mestrado) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, (2000).
- [57] DOURADO, A.; GOMA, G.; ALBUQUERQUE, U.; e SEVELY, Y. *Modeling end static optimization of the ethanol production in a cascade bioreactor: I. Modeling*. Biotechnology and Bioengineering, 1987. V. 29-2, p 187-194.
- [58] SIQUEIRA, E. P. F. *Efeito da temperatura na cinética da fermentação alcoólica com alta densidade celular*. Tese (Mestrado) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, (1997).
- [59] Agência Nacional de Águas; Federação das Indústrias do Estado de São Paulo; União da Indústria da Cana-de-Açúcar; Centro de Tecnologia Canavieira. *Manual de conservação e reúso de água na agroindústria sucroenergetica*. Brasília: ANA, 2009.
- [60] FORMAGGIO, G. & FINGUERUT, J. *Fechamento de Dornas: recuperação do etanol dos gases: RT – 506 – 91/92*. Piracicaba, Copersucar, (CTC), 1990.
- [61] NORILER, D. *Modelagem matemática e simulação numérica do escoamento líquido-vapor num prato de destilação*. Tese (Mestrado) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas 2003.
- [62] JUNQUEIRA, T. L. *Simulação de colunas de destilação convencional, extrativa e azeotrópica no processo de produção de bioetanol através da modelagem de não equilíbrio e da modelagem de estágios de equilíbrio com eficiência*. Tese (mestrado) –

---

Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas 2010.

[63] GMEHLING, J.; ONKEN, U.; ARLT, W. *Vapor-liquid equilibrium data collection – Organic Hydroxy Compounds: Alcohols*. Frankfurt: DECHEMA, 1982.

[64] BRASIL. *Resolução ANP n. 36, de 06/12/2005*. Brasília, 2005. Publicada no Diário oficial da união em 07/12/2005.

[65] VASCONCELOS, C. J. G. *Simulação, otimização e controle de processos para a separação de misturas não ideais*. Dissertação (Mestrado) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1999.

[66] MEIRELLES, A. J. A. Expansão da produção de bioetanol e melhoria tecnológica da destilação alcoólica. In: FAPESP. *Workshop do Projeto Diretrizes de Políticas Públicas para a Agroindústria Canavieira do Estado de São Paulo: Produção de etanol*. Lorena, 2006. Disponível em <http://www.apta.sp.gov.br/cana/>.

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

[68] DIMIAN, A.C., *Integrated design and simulation of chemical processes*. University of Amsterdam, Capítulo 2, 2006

[69] RAMÍREZ, R. *Modelagem matemática e simulação de uma unidade industrial FCC*. Tese (mestrado) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas 2009.

[70] HYPROTECH. *Simulation Basis – Hysys 3.0*. Calgary, Canada, 2002.

- [71] KNAPP, H.; LANGHORST, R.; ZECK, S. *Vapor-Liquid Equilibria for Mixtures of low Boiling Substances*. Frankfurt: Chemistry Data Series Vol. VI, DECHEMA, 1989.
- [72] SCANAVINI, H.; CERIAE, R.; MEIRELLES, A.; CASSINI, C.; MAUGERI F. *Computer Simulation of a Batch Still for Cachaça Production*. Trabalho publicado nos anais da 4th Mercosur Congress on Process Systems Engineering, Costa Verde, Rio de Janeiro, 2005.
- [73] WOOLEY, R. J.; PUTSCHE, V. Development of an ASPEN PLUS Physical Property Database for Biofuels Components. National Renewable Energy Laboratory, Golden, Colorado 80401-3393, April 1996
- [74] EIJSBERG, R. *The desing and economic analysis of a modern bioethanol factory located in Brazil*. Tese (Mestrado) – School of Applied Sciences, Delft University of Technology, Delft, 2006.
- [75] COSTA, A. C.; ATALA, D. I. P.; MACIEL FILHO, R.; MAUGERI FILHO, F. *Factorial design and simulation for the optimization and determination of control structure for an extractive alcoholic fermentation*. Process Biochem. V 37, p. 125-137, 2001.
- [76] 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.
- [77] CLERAN, Y.; THIBAUT, J.; CHÉRUY, A. and CORRIEU, G. *Comparison of prediction performances between models obtained by the group method of data handling and neural networks for the alcoholic fermentation rate in enology*, J. Ferment. and Bioeng. 71 (5) (1991), p. 356–362.

# APENDICE 1

## Modelo de fermentação alcoólica em estado dinâmico.

Modelo CSTRLEV

//Nomes das Variáveis//

S, P, Xd, Xv as conc\_mass;  
 Xt, Xmax, Sf, Pmax, Ks, r as conc\_mass;  
 Rx, Rs, Rp, Rd as reaction\_mass;  
 F as flow\_vol;  
 V as volume;  
 m, n, y as constant;  
 Kdp as vol\_mass;  
 Ki as Coeficiente\_K;  
 Ypx, Yx as Yvariable;  
 Umax, D, Kdt as timedepend;  
 Mp, Mx as Coeficiente;

//Modelagem daProdução de Etanol//

$\dot{S} = (D*(Sf-S) - R_s + (R_x*S/r))/(1-(X_t/r));$   
 $\dot{P} = (R_p - D*P + (1-y)*R_x*P/r)/(1-(X_t/r) + y*X_t/r);$   
 $\dot{X}_d = R_d;$   
 $\dot{X}_v = R_x - R_d;$   
 $X_t = X_v + X_d;$   
 //Taxas de Reação//

$R_x = U_{max} * (S / (K_s + S)) * \exp(-K_i * S) * ((1 - (X_t / X_{max}))^m) * ((1 - (P / P_{max}))^n) * X_v;$   
 $R_d = (K_{dt} * \exp(K_{dp} * P)) * X_v;$   
 $R_p = Y_{px} * R_x + M_p * X_v;$   
 $R_s = (R_x / Y_x) + M_x * X_v;$

// <parameter name> as <parameter type> (<default>, description:"<description>");  
 // <variable name> as <variable type> (default, <spec>, description:"<description>");  
 // <submodel name> as <model type> (<submodel variable> = <variable name>,...);  
 // <structure name> as external <structure type>("<default instance>");  
 // <port name> as <Input or Output><port type>;  
 // <equation\_name> : <expression1> = <expression2>;  
 // Call (<output argument list>) = <procedure name>(<input argument list>);

End



## APENDICE 2

### Modelo de fermentação alcoólica unidade exportável (.dll)

Model ReatorACM

```
//Variaveis gerais do processo//
Temp as temperature (free, Description:"Temperatura do Reator");//Temperatura em graus Celsius//
Pres as Pressure (Description:"Pressao do Reator");//Pressao em bar//
Xconv as notype (Description: "Porcentagem de Conversao de Glicose");
W (componentlist) as molweight; //Massa molar dos componentes//

//Variaveis dos Balancos//
PS, S, Xv, Xd, Xt as conc_mass;//concentracoes em Kg/m3//
PA, SA, XvA, XdA, Xo as conc_mass;//concentracoes na alimentacao em Kg/m3//
FA, FS as flow_vol;//Fluxo Volumetrico em m3/hr//
Vol as volume;//Volume do Reator//
Rx, Rs, Rp, Rd as reaction_mass;//Taxas Cineticas de Reacao Kg/m3hr//
dm as conc_mass;//Densidade em Kg/m3//
DHr as head;//Delta de entalpia de reacao em KJ/Kg//
Cp as cp_mass;//Capacidade Calorifica em KJ/Kg*K//

//Parametros Cineticos//
Xmax, Pmax, Ks as conc_mass;//Variaveis em Kg/m3//
Umax, D, Kdt, Mp, Mx as timedepent;//Variaveis em 1/hr//
Yx, Ypx as Yvariavel;//Variaveis em Kg/Kg//
Ki, Kdp as vol_mass;//Variavel em m3/Kg//
m, n as constant;//constantes//

//Parametros Cineticos em funcao da Temperatura//
Umax=1.57*(exp(-41.47/Temp))-12900*(exp(-431.4/Temp));
Xmax=(-0.3279*(Temp^2))+(18.484*Temp)-191.06;
Pmax=(-0.4421*(Temp^2))+(26.41*Temp)-279.75;
Yx=2.704*(exp(-0.1225*Temp));
Ypx=0.2556*(exp(0.1086*Temp));
Ki=0.0001393*exp(0.1004*Temp);
Kdp=(0.007421*Temp^2)-(0.4654*Temp)+7.69;
Kdt=(4.1E13)*(exp(-(41947/(1.987*(Temp+273.15))))));

//Portas de Entrada e Saida//
Inlet as input molefractionport;
Outlet as output molefractionport;

//Submodelo de Calculo das Propriedades Fisico-Quimicas//
```

```

pvap as Props (T=Outlet.T, P=Outlet.P, Z=Outlet.z, h=Outlet.h, V=Outlet.V);

//Equacoes das Portas//
FA=Inlet.F*Inlet.V;
//FS=Outlet.F*Outlet.V;
PA=(Inlet.F*Inlet.z("ETANOL")*W("ETANOL"))/FA;
PS=(Outlet.F*Outlet.z("ETANOL")*W("ETANOL"))/FA;
SA=(Inlet.F*Inlet.z("GLICOSE")*W("GLICOSE"))/FA;
S=(Outlet.F*Outlet.z("GLICOSE")*W("GLICOSE"))/FA;
Sigma (Outlet.z)=1;

//Temperatura e Pressao//
Outlet.T=Temp;
Outlet.P=Pres;

//Balancos de massa//
O=(FA/Vol)*(PA-PS)+Rp;
0=(FA/Vol)*(SA-S)-Rs;
//$Xv=(FA/Vol)*(XvA-Xv)+Rx-Rd;//
//$Xd=(FA/Vol)*(XdA-Xd)+Rd;//
Xv=Xo+Rx-Rd;
Xd=Rd;
Xt=Xv+Xd;

//Balancos de massa adicionais//
Inlet.F*Inlet.z("AGUA")=Outlet.F*Outlet.z("AGUA");
((Inlet.F*Inlet.z("CO2")*W("CO2"))/Vol)+Rp=(Outlet.F*Outlet.z("CO2")*W("CO2"))/Vol;

//Balanco de Energia para o fluido Reagente//
0=(FA/Vol)*(Inlet.T-Temp)+(DHR/(dm*Cp));

//Taxas Cineticas//
Rx=Umax*(S/(Ks+S))*exp(-Ki*S)*((1-(Xt/Xmax))^m)*((1-(PS/Pmax))^n)*Xv;
Rd=(Kdt*exp(Kdp*PS))*Xv;
Rp=(Ypx*Rx)+(Mp*Xv);
Rs=(Rx/Yx)+(Mx*Xv);

//Equacoes Algebricas//
Xo=(FA*0.1)*1000;
Xconv=((SA-S)/SA)*100;

// <parameter name> as <parameter type> (<default>, description:"<description>");
// <variable name> as <variable type> (default, <spec>, description:"<description>");
// <submodel name> as <model type> (<submodel variable> = <variable name>,...);
// <structure name> as external <structure type>("<default instance>");
// <port name> as <Input or Output> <port type>;
// <equation_name> : <expression1> = <expression2>;

```

```
// Call (<output argument list> = <procedure name>(<input argument list>);
```

```
End
```



## APENDICE 3

### Sub-modelo de calculo de propriedades fisicas

Esta é uma adaptação do modelo de calculo de propriedades para as fases liquida e vapor de uma mistura tomado doAspen Dynamics (TM) 10.2 Library.

Model props

```
// Input/output variables
T      as hidden temperature;
P      as hidden pressure;
z(componentlist) as hidden molefraction;
//
y(componentlist) as hidden molefraction;
x(componentlist) as hidden molefraction;
lf      as hidden liqfraction;
vf      as hidden vapfraction (Description:"Vapor fraction");
//
hv      as hidden enth_mol_vap;
hl      as hidden enth_mol_liq;
h       as hidden enth_mol;
Rhov    as hidden dens_mol_vap;
Rhol    as hidden dens_mol_liq;
Rho     as hidden dens_mol (description:"Mixed density");
V       as hidden vol_mol (Description:"Molar volume");
MW      as hidden molweight;

//EQUATIONS
// properties variables
lf = 1- vf;
1.0 = Rho*(lf/Rhol + vf/Rhov);
V = 1/Rho;

Rig_enth_mol: call (h) = pEnth_Mol (T, P, Z);
Rig_dens_mol_vap: call (rhov) = pDens_Mol_Vap (T, P, Y);
Rig_dens_mol_liq: call (rhol) = pDens_Mol_Liq (T, P, X);
Flash_variables: call (y, x, vf, hv, hl) = pFlash (T, P, Z);
```

End



## APENDICE 4

### Porto entrada-saida de compatibilidade com ASPEN PLUS

Port MoleFractionPort\_SI

Description: "Porto com os requerimentos básicos de uma corrente do AspenPlus";

ExportAs as ExportParam("MoleFractionPort");

F as notype (Description:"Molar flow rate"); // in kmol/s

T as notype (Description:"Temperature"); // in K

P as notype (Description:"Pressure"); // in N/m2

H as notype (Description:"Molar enthalpy"); // in J/kmol

V as notype (Description:"Molar volume"); // in m3/kmol

Z(componentlist) as notype (Description:"Mole fractions"); // in kmol/kmol

End