

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**ANÁLISE DINÂMICA DAS ETAPAS INTEGRADAS DE EVAPORAÇÃO E
FERMENTAÇÃO EM BIORREFINARIA DE CANA-DE-AÇÚCAR**

ERICK YUKI EMORI

Maringá-PR-Brasil

Julho de 2018

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**ANÁLISE DINÂMICA DAS ETAPAS INTEGRADAS DE EVAPORAÇÃO E
FERMENTAÇÃO EM BIORREFINARIA DE CANA-DE-AÇÚCAR**

Erick Yuki Emori
Eng. Químico, UEM, 2016.
Orientadora: Prof.^a Dr.^a Caliane Bastos Borba Costa
Coorientador: Prof. Dr. Mauro Antônio da Silva Sá Ravagnani

Dissertação de Mestrado submetida à
Universidade Estadual de Maringá,
como parte dos requisitos necessários à
obtenção do Grau de Mestre em
Engenharia Química, área de
Desenvolvimento de Processos.

Maringá-PR-Brasil

Julho de 2018

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)
(Biblioteca Central - UEM, Maringá - PR, Brasil)

E548a Emori, Erick Yuki
Análise dinâmica das etapas integradas de
evaporação e fermentação em biorrefinaria de cana-
de-açúcar / Erick Yuki Emori. -- Maringá, PR, 2018.
118 f.

Orientador: Prof^a. Dr^a. Caliane Bastos Borba
Costa.
Co-orientador: Prof. Dr. Mauro Antônio da Silva
Sá Ravagnani.
Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de
Maringá, Centro de Tecnologia, Departamento de
Engenharia Química, Programa de Pós-Graduação em
Engenharia Química, 2018.

1. Etanol 2^a geração - Análise dinâmica. 2.
Etanol - Cana-de-açúcar. 3. Cana-de-açúcar -
Evaporação de múltiplo efeito. 4. Cana-de-açúcar -
Fermentação. I. Costa, Caliane Bastos Borba, orient.
II. Ravagnani, Mauro Antônio da Silva Sá, orient.
III. Universidade Estadual de Maringá. Centro de
Tecnologia. Departamento de Engenharia Química.
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. IV.
Título.

CDD 23.ed. 662.6692

Márcia Regina Paiva de Brito - CRB-9/1267

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

Esta é a versão final da Dissertação de Mestrado apresentada por Erick Yuki Emori perante a Comissão Julgadora do Curso de Mestrado em Engenharia Química em 20 de julho de 2018.

COMISSÃO JULGADORA


Prof.^a Dr.^a Caliane Bastos Borba Costa
Orientadora / Presidente


Prof. Dr. Antonio José Gonçalves da Cruz
Membro


Prof.^a Dr.^a Camila de Brito Miranda
Membro

AGRADECIMENTOS

À minha família e namorada por me apoiarem.

À Universidade Estadual de Maringá-UEM e ao programa de Pós-graduação em Engenharia Química-PEQ pela oportunidade do desenvolvimento desta pesquisa.

A todos os professores do DEQ-UEM que me guiaram na aprendizagem da engenharia química, especialmente à professora Caliane Bastos Borba Costa e ao professor Mauro Antônio da Silva Sá Ravagnani por orientarem esta dissertação.

Aos professores Argimiro Resende Secchi e Gabriel de Castro Fonseca pela ajuda com os modelos utilizados.

À CAPES por conceder a bolsa de pesquisa.

Às amigas do mestrado que, juntos, passamos por tudo isso: Mamãe Ana, Jesus, Luiz, Marcos, Murielk, Rafael Colombo, Rafael Santiago, Rubinho e Yuquiiko.

RESUMO

O Brasil é maior produtor mundial de etanol usando cana-de-açúcar como matéria-prima e sua produção tende a aumentar nos próximos anos. Dentre as tecnologias que procuram expandir o processo de produção de etanol, aquelas que levam à produção de etanol de segunda geração (2G) se apresentam como tecnologias promissoras. Apesar de ainda estar em desenvolvimento, é um consenso que o processo de produção de etanol 2G deve ser integrado à produção do etanol de primeira geração. A maior parte dos trabalhos nesse tema está dedicada em avaliar o processo em estado estacionário, porém o conhecimento da dinâmica do processo exerce um papel importante em sua eficiência operacional, economia, variabilidade, segurança e controle. Neste trabalho, duas etapas da produção de etanol são abordadas: evaporação de quádruplo efeito contínua e a fermentação operada no modo de batelada alimentada. Modelos fenomenológicos dinâmicos dessas etapas foram acoplados no simulador de processos EMSO. Para simulação do processo de etanol 2G foi inserida uma corrente de xarope de glicose na corrente de caldo e simulações foram executadas para análise do comportamento dinâmico desse sistema integrado. Perturbações degrau foram aplicadas no brix (concentração de açúcar), vazão volumétrica e temperatura do caldo de cana. A perturbação no brix apresentou a resposta com o maior tempo de estabilização e gerou a maior variação na concentração de açúcares no caldo concentrado e de etanol dos fermentadores. A perturbação na vazão volumétrica gerou respostas de menor variação, porém com ganhos de concentração crescentes com o aumento da magnitude da perturbação. O quarto evaporador exibiu um baixo ganho de concentração. Conseqüentemente, os fermentadores foram pouco afetados. A perturbação na temperatura da alimentação gerou respostas com menor tempo de estabilização, afetando de forma significativa o quarto evaporador, com queda total em sua taxa de evaporação. O sistema fermentativo não apresentou respostas relevantes à perturbação na temperatura.

Palavras chave: Etanol de segunda geração. Análise dinâmica. Cana-de-açúcar. Evaporação de múltiplo efeito. Fermentação.

ABSTRACT

Brazil is the largest producer of ethanol from sugarcane in the world and its production tends to increase in the coming years. Among the technologies that seek to expand the ethanol production process, those concerned with second-generation (2G) ethanol production is presented as a promising one. Although still in development, it is a consensus that this process should be integrated to the production of first generation ethanol. Most of the work is devoted to assess the steady-state process. However, the knowledge of the process dynamics has an essential role in its efficient operation, economics, variability, safety, and control. In this work, two stages of ethanol production are addressed: continuous quadruple effect evaporation and fed batch fermentation. Phenomenological dynamic models of these stages were coupled and implemented in EMSO process simulator. For the simulation of the 2G ethanol process, a stream of glucose syrup was mixed with the sugarcane juice feed and simulations were performed to analyze the dynamic behavior of this integrated system. Step disturbances were applied on brix (sugar concentration), volumetric flow rate and temperature of the sugarcane juice and the output response of the equipment was analyzed. The disturbance on brix presented the response with longer stabilization time and generated the greatest variation in sugar concentration in the concentrated juice and in the ethanol concentration of the fermenter. The disturbance in the volumetric flow rate generated responses of smaller variation, but with increasing concentration gains with the increase of disturbance magnitude. The fourth evaporator exhibited a low concentration gain. Consequently, the fermenters were little affected by the change. The disturbance on feed temperature generated responses with a lower stabilization time, significantly affecting the fourth evaporator leading to a complete stop in its evaporation rate. The fermentation system presented no relevant responses to temperature disturbance.

Keywords: Second generation ethanol. Dynamic analysis. Sugarcane. Multiple effect evaporation. Fermentation.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	16
2. FUNDAMENTOS E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	18
2.1. Biorrefinaria de cana-de-açúcar	18
2.2. O processo de produção do etanol de primeira geração no Brasil.....	22
2.2.1. Recepção e extração.....	24
2.2.2. Tratamento do caldo.....	25
2.2.3. Concentração do caldo.....	26
2.2.4. Fermentação.....	27
2.2.5. Destilação.....	28
2.3. O processo de produção do etanol de segunda geração.....	29
2.3.1. Pré-Tratamento.....	30
2.3.2. Hidrólise.....	36
2.3.3. Fermentação e destilação	38
2.4. Simulação e modelagem computacional na engenharia química	40
2.4.1. Simulação de biorrefinarias de etanol de segunda geração	44
2.4.2. Modelagem e simulação de evaporadores	46
2.4.3. Modelagem e simulação de fermentadores.....	51
2.4.4. Simulador de processos EMSO.....	55
2.5. Considerações finais	55
3. METODOLOGIA	57
3.1. Modelo matemático do sistema de evaporação	57
3.2. Modelo matemático do sistema de fermentação.....	62
3.3. Simulação e análise dinâmica.....	70
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	72
4.1. Aumento na concentração da corrente de caldo de cana-de-açúcar	72
4.1.1. Aumento de 1,0 °Brix na corrente de entrada.....	72
4.1.2. Perturbação degrau de diferentes magnitudes de concentração	81
4.2. Aumento na vazão volumétrica de caldo.....	84
4.2.1. Perturbação degrau de 5 %.....	84

4.2.2. Perturbação degrau de diferentes magnitudes de vazão	90
4.3. Aumento na temperatura do caldo	93
4.3.1. Perturbação degrau de 5 K.....	93
4.3.2. Perturbação degrau de diferentes magnitudes de temperatura.....	99
4.4. Considerações finais	100
5. CONCLUSÕES E SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS.....	101
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	104
Anexo A - Propriedades e equações do banco de dados VRTherm	115

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 - Representação esquemática do sistema de evaporação.....	57
Figura 2 - Representação esquemática do sistema de fermentação	63
Figura 3 - Dinâmica do volume de caldo no fermentador dois	65
Figura 4 - União dos modelos dos sistemas de evaporação e fermentação	70
Figura 5 - Resposta da fração mássica de açúcares e temperatura da corrente de saída líquida do primeiro evaporador a um aumento de 1,0 °Brix na concentração da corrente de caldo de cana-de-açúcar.....	73
Figura 6 - Resposta da fração mássica de açúcares e temperatura da corrente de saída líquida do segundo evaporador a um aumento de 1,0 °Brix na concentração da corrente de caldo de cana-de-açúcar.....	74
Figura 7 - Resposta da fração mássica de açúcares da saída líquida e transferência de calor do terceiro evaporador a um aumento de 1,0 °Brix na concentração da corrente de caldo de cana-de-açúcar.....	75
Figura 8 - Comparação das temperaturas dos evaporadores 2 e 3 para um aumento de 1,0 °Brix na concentração da corrente de caldo de cana-de-açúcar	75
Figura 9 - Resposta da fração mássica de açúcares e temperatura da corrente de saída líquida do quarto evaporador a um aumento de 1,0 °Brix na concentração da corrente de caldo de cana-de-açúcar.....	77
Figura 10 - Comparação das temperaturas dos evaporadores 3 e 4 para um aumento de 1,0 °Brix na concentração da corrente de caldo de cana-de-açúcar	77
Figura 11 - Dinâmica da fração mássica de açúcares nas correntes de entrada e saída do tanque pulmão para um aumento de 1,0 °Brix na concentração da corrente de caldo de cana-de-açúcar.....	78
Figura 12 - Resposta dos fermentadores à perturbação para um aumento de 1,0 °Brix na concentração da corrente de caldo de cana-de-açúcar	79
Figura 13 - Respostas da fração mássica das correntes líquida de saída de cada evaporador às perturbações de diferentes magnitudes na concentração da corrente de caldo de cana-de-açúcar.....	82
Figura 14 - Resposta do tanque pulmão para um aumento na concentração da corrente de caldo de cana-de-açúcar de diferentes magnitudes.....	83

Figura 15 - Resposta da fração mássica de açúcares e temperatura da corrente de saída líquida do primeiro evaporador a um aumento de 5 % na vazão volumétrica de caldo de cana-de-açúcar	85
Figura 16 - Resposta da fração mássica de açúcares e temperatura da corrente de saída líquida dos evaporadores 2 e 3 a um aumento de 5 % na vazão volumétrica de caldo de cana-de-açúcar	86
Figura 17 - Resposta da fração mássica de açúcares e temperatura da corrente de saída líquida do quarto evaporador a um aumento de 5 % na vazão volumétrica de caldo de cana-de-açúcar	87
Figura 18 - Comparação das temperaturas dos evaporadores 3 e 4 para um aumento de 5 % na vazão volumétrica de caldo de cana-de-açúcar	87
Figura 19 - Dinâmica da fração mássica de açúcares nas correntes de entrada e saída do tanque pulmão para um aumento de 5 % na vazão volumétrica de caldo de cana-de-açúcar	88
Figura 20 - Resposta dos fermentadores a um aumento de 5 % na vazão volumétrica de caldo de cana-de-açúcar	89
Figura 21 - Respostas da fração mássica de açúcares da corrente de saída líquida de cada evaporador às perturbações de diferentes magnitudes na vazão volumétrica de caldo de cana-de-açúcar	91
Figura 22 - Resposta do tanque pulmão para diferentes magnitudes de perturbação na vazão volumétrica do caldo de cana-de-açúcar	92
Figura 23 - Resposta da fração mássica de açúcares e temperatura da corrente de saída líquida do primeiro evaporador a um aumento de 5 K na temperatura do caldo de cana-de-açúcar	94
Figura 24 - Resposta da fração mássica de açúcares e temperatura da corrente de saída líquida do segundo evaporador a um aumento de 5 K na temperatura do caldo de cana-de-açúcar	95
Figura 25 - Resposta da fração mássica de açúcares e temperatura da corrente de saída líquida do terceiro evaporador a um aumento de 5 K na temperatura do caldo de cana-de-açúcar	95

Figura 26 - Comparação das respostas dinâmicas da temperatura dos evaporadores 2 e 3 para um aumento de 5 K na temperatura do caldo de cana-de-açúcar	96
Figura 27 - Resposta da fração mássica de açúcares e temperatura da corrente de saída líquida do quarto evaporador a um aumento de 5 K na temperatura do caldo de cana-de-açúcar	97
Figura 28 - Comparação das respostas dinâmicas da temperatura dos evaporadores 3 e 4 para um aumento de 5 K na temperatura do caldo de cana-de-açúcar	98
Figura 29 - Comparação das respostas dinâmicas da pressão dos evaporadores 3 e 4 para um aumento de 5 K na temperatura do caldo de cana-de-açúcar	98
Figura 30 - Respostas da fração mássica de açúcares da corrente de saída líquida de cada evaporador às perturbações de diferentes magnitudes na temperatura do caldo de cana-de-açúcar.....	99

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 - Dimensões dos evaporadores.....	62
Tabela 2 - Especificações das válvulas.....	64
Tabela 3 - Variação das concentrações de etanol em cada fermentador em kg/m ³ para um aumento de 1,0 °Brix na concentração da corrente de caldo de cana-de-açúcar	80
Tabela 4 - Ganhos na concentração de açúcares em cada evaporador para diferentes magnitudes de perturbação na concentração de açúcares da corrente de caldo de cana-de-açúcar (°Brix/°Brix)	83
Tabela 5 - Ganhos na concentração de açúcares no tanque pulmão para diferentes magnitudes de perturbação na concentração de açúcares da corrente de caldo de cana-de-açúcar (°Brix/°Brix).....	83
Tabela 6 - Variação das concentrações de etanol em cada fermentador em kg/m ³ a um aumento de 5 % na vazão volumétrica de caldo de cana-de-açúcar	90
Tabela 7 - Ganhos na concentração de açúcares em cada evaporador para diferentes magnitudes de perturbação na vazão volumétrica do caldo de cana-de-açúcar (°Brix/%)	91
Tabela 8 - Ganhos na concentração de açúcares no tanque pulmão para diferentes magnitudes de perturbação na vazão volumétrica da corrente de caldo de cana-de-açúcar (°Brix/%)	93
Tabela 9 - Ganhos na concentração de açúcares em cada evaporador para diferentes magnitudes de perturbação na temperatura do caldo de cana-de-açúcar (°Brix/K).....	100
Tabela A.1- Propriedades da sacarose	115
Tabela A.2 - Propriedades da glicose	116
Tabela A.3 - Propriedades da água.....	117
Tabela A.4 - Propriedades de misturas calculadas pelo VRTherm disponíveis em modelos dentro do EMSO.	118
Tabela A.5 - Propriedades estimadas a partir de pontos de referência.....	118

NOMENCLATURA

Letras gregas:

μ = velocidade específica de crescimento celular (h^{-1});

μ_{max} = velocidade específica máxima de crescimento celular (h^{-1});

ν_l = volume molar da mistura na fase líquida ($\text{m}^3 \text{mol}^{-1}$);

ν_v = volume molar do vapor ($\text{m}^3 \text{mol}^{-1}$);

Latim básico:

A = área de troca térmica (m^2);

$Brix$ = porcentagem mássica de açúcares na solução;

C = concentração mássica de cada componente dentro do fermentador (kg m^{-3});

C_{critP} = concentração crítica de etanol (kg m^{-3});

$C_{entrada}$ = concentração de cada componente na corrente de entrada do fermentador (kg m^{-3});

$C_{saída}$ = concentração de cada componente na corrente de saída do fermentador (kg m^{-3});

D_c = diâmetro da calandra (m);

D_t = diâmetro dos tubos (m);

$Energia$ = energia interna do volume de controle (J);

ϵ = fator de retangularização;

$F_{entrada}$ = vazão volumétrica da corrente de entrada do fermentador ($\text{m}^3 \text{h}^{-1}$);

f_{liq} = fugacidade da corrente de saída líquida do evaporador (Pa);

F_{saida} = vazão volumétrica da corrente de saída do fermentador ($m^3 h^{-1}$);

f_{vapp} = fugacidade da corrente de saída de vapor vegetal do evaporador (Pa);

H_e = altura total do evaporador (m);

h_{liq} = entalpia molar da corrente líquida que deixa o evaporador ($J mol^{-1}$);

H_t = altura dos tubos (m);

h_{vapp} = entalpia molar da corrente de vapor vegetal ($J mol^{-1}$);

k = velocidade de reação de primeira ordem (h^{-1});

k_D = constante de morte celular (h^{-1});

k_I = constante de inibição pelo produto ($kg m^{-3}$);

k_S = constante de meia-velocidade de crescimento celular ($kg m^{-3}$);

L = vazão molar da corrente de saída líquida do evaporador ($mol h^{-1}$);

M = massa de cada componente na corrente (kg);

MM = massa molar de cada componente ($kg mol^{-1}$);

n = quantidade de matéria de cada componente no evaporador (mol);

N_{comp} = número de componentes no modelo de corrente;

N_l = quantidade de matéria na fase líquida dentro do evaporador (mol);

N_t = quantidade de tubos;

N_v = quantidade de matéria na fase vapor dentro do evaporador (mol);

P = pressão interna do evaporador (Pa);

P_f = fração de variação no degrau em relação ao valor no estado estacionário;

P_{liq} = pressão da corrente de saída líquida do evaporador (Pa);

P_{vapv} = pressão da corrente de saída de vapor vegetal do evaporador (Pa);

\dot{Q} = taxa de calor trocado entre o caldo e o vapor alimentado em cada evaporador (W);

r = taxa de reação de cada componente ($\text{kg m}^{-3} \text{h}^{-1}$);

T = temperatura do conteúdo do evaporador (K);

t = tempo de simulação (s);

$t_{abertura}$ = tempo em que a válvula se mantém aberta (h);

t_{ciclo} = período do ciclo das válvulas (h);

t_{fase} = atraso de fase para abertura da válvula (h);

T_{inicio} = tempo de início da perturbação (s);

T_{liq} = temperatura da corrente de saída líquida do evaporador (K);

T_{vapv} = temperatura do vapor saturado na parede externa dos tubos (K);

T_{vap} = temperatura da corrente de saída de vapor vegetal do evaporador (K);

U = coeficiente global de transferência de calor ($\text{W m}^{-2} \text{K}^{-1}$);

u = função periódica que controla a abertura das válvulas;

V = vazão molar da corrente saída de vapor do evaporador (mol h^{-1});

V_f = volume de líquido no fermentador (m^3);

V_{ol} = volume interno do evaporador (m^3);

w = função que aproxima a função periódica u em uma função retangular;

X = valor da variável perturbada;

X_0 = valor da variável no estado estacionário;

$Y_{P/G}$ = coeficiente global de rendimento etanol/glicose;

$Y_{S/G}$ = coeficiente global de rendimento sacarose/glicose;

$Y_{X/G}$ = coeficiente global de rendimento células/glicose;

$z_{entrada}$ = fração molar na corrente de entrada do tanque pulmão;

z_{liq} = fração molar na corrente de saída líquida de cada evaporador;

z_{vapv} = fração molar na corrente de vapor vegetal de cada evaporador;

Sub Índices:

i = sub índice que indica a qual evaporador determinada variável se refere;

k = sub índice que indica o componente utilizado para o cálculo.

1. INTRODUÇÃO

O Brasil tem sido o líder mundial na produção de etanol usando cana-de-açúcar como matéria-prima. Esse setor industrial é de suma importância, impactando diretamente na economia do país. Na safra 2017/2018 foram produzidos 27,1 bilhões de litros de álcool (CONAB, 2018). O setor possui características próprias ao se comparar com produtores internacionais, sendo um dos diferenciais a junção da produção agrícola da matéria-prima com o seu processamento. Outro fator que torna o Brasil um destaque é a grande quantidade de usinas, distribuídas em sua maioria na região sul e sudeste. A disposição de espaço permite o acesso a uma variedade de microclimas, que possibilita a produção em grande escala em diferentes períodos do ano (CONAB, 2017).

Dada a demanda por combustíveis, a pesquisa de novas fontes de matérias-primas para uso no campo da bioenergia também aumentou. Dentre esses materiais, biomassa lignocelulósica como o bagaço da cana se destaca, pois seus componentes, quando hidrolisados, liberam açúcares que podem ser fermentados por leveduras, produzindo etanol. O produto assim produzido é denominado etanol de segunda geração e depende da disponibilidade de biomassa e do seu processamento antes da etapa de fermentação. Levando em conta que a cana-de-açúcar é composta por bagaço, palha e caldo, o uso de pelo menos uma parte dos componentes lignocelulósicos poderia aumentar significativamente a produção de energia por hectare. A grande produção de cana no Brasil e sua destacada produção de etanol de primeira-geração fazem do país um potencial produtor de etanol de segunda-geração (REIS *et al.*, 2016). Além disso, o uso do bagaço de cana como matéria-prima possui grande potencial, pois esse material está presente nas usinas de etanol de primeira-geração. Dessa forma, o processo de segunda-geração pode ser acoplado paralelamente, dividindo a instalação e os equipamentos, impactando diretamente nos investimentos necessários (ANDRADE *et al.*, 2017).

Por ser um processo ainda em pesquisa e desenvolvimento, a aplicação de modelagem e simulação é interessante, pois simuladores de processos são ferramentas que auxiliam a prever o comportamento da planta através de modelos

matemáticos, sem a necessidade de perturbar o processo real (ZHANG *et al.*, 2014). As simulações podem ser aplicadas tanto em regime estacionário como em regime dinâmico. Por possuírem menor custo computacional, as simulações em estado estacionário são indicadas para análise de sistemas complexos que possuem uma grande quantidade de modelos. São bastante úteis em estudos de projeto e melhorias de processo. Já as simulações dinâmicas são utilizadas para fornecer informações sobre o comportamento transiente do processo em resposta a diferentes tipos de perturbações impostas no sistema. Tais perturbações são comuns nas indústrias, podendo ser originadas principalmente pelas variações do meio ambiente, condições de operação e pela variabilidade da matéria-prima. Dessa forma, o estudo do comportamento dinâmico nas etapas iniciais do desenvolvimento de um processo pode resultar em benefícios econômicos relacionados a inicializações eficientes, consistência de qualidade do produto, menos paradas de emergência, redução de contaminações e segurança de operação (LUYBEN, 2004).

Neste trabalho o simulador de processos EMSO foi utilizado para análise dinâmica de dois sistemas integrados: evaporação de múltiplo efeito e fermentação por batelada alimentada. Além disso, foi implementada uma corrente de xarope de glicose a partir do bagaço da cana para configurar um sistema paralelo de produção de etanol de segunda geração. As análises foram realizadas através da aplicação de perturbações do tipo degrau na concentração de sacarose, vazão volumétrica e temperatura do caldo de alimentação, e a resposta da concentração de saída e temperatura dos evaporadores e concentração de etanol nos fermentadores foi analisada a partir de dados gerados no simulador.

Diante do exposto, este trabalho teve como objetivo integrar no simulador de processos EMSO modelos implementados de evaporação de múltiplo efeito, fermentação em batelada alimentada e realizar a análise dinâmica do processo.

2. FUNDAMENTOS E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Biorrefinaria de cana-de-açúcar

Biorrefinaria, de acordo com a IEA (*International Energy Agency*), é definida como o processamento sustentável de biomassa em um espectro de produtos comercializáveis e energia. Isso significa que a biorrefinaria pode ser uma instalação, um processo, uma planta química ou mesmo um conjunto de instalações (de JONG; JUNGMEIER, 2015).

O conceito é baseado na obtenção de diferentes produtos a partir de matérias-primas derivadas da biomassa. Além disso, a biorrefinaria envolve a avaliação e o uso de diferentes tecnologias para reduzir a biomassa em seus principais constituintes (carboidratos, proteínas, triglicerídeos, etc.), que podem ser subsequentemente transformados em produtos de maior valor agregado (MONCADA *et al.*, 2016).

A ideia da produção de diversos produtos aplicando diferentes tecnologias em um mesmo material derivou-se inicialmente das refinarias de petróleo. Nas biorrefinarias, utilizam-se tecnologias híbridas de diferentes campos, como agricultura, química, engenharia e microbiologia. Esse tipo de processamento possibilita a utilização por completo da matéria-prima, minimizando a geração de subprodutos indesejáveis. Além disso, possui vantagens como a diversificação do mercado de vendas, aproveitamento dos efeitos sinérgicos de diferentes tecnologias, o compartilhamento de mão-de-obra e equipamentos, bem como a possibilidade de gerar energia para a própria fábrica, tornando-a auto-suficiente (JIN *et al.*, 2018).

Existem diversos tipos de classificações para esse ramo industrial. Uma classificação proposta pela IEA consiste em quatro principais características que são capazes de identificar e diferenciar os diversos sistemas de biorrefinarias: plataformas, produtos, matéria-prima e processos de conversão. As plataformas são elementos intermediários que conectam diferentes sistemas e seus processos como, por exemplo, pentoses e hexoses, gás de síntese e biogás, podendo também ser um produto final. Os grupos dos produtos podem ser divididos em energia, como por

exemplo, os biocombustíveis, e materiais, tais como alimentos e produtos químicos. Os dois principais grupos de matéria-prima são os “cultivos energéticos”, provenientes da agricultura, e resíduos biomássicos de diferentes origens, tais como agricultura, indústria e silvicultura. No sistema de classificação quanto ao processo de conversão, existem quatro principais grupos: bioquímica (fermentação, conversão enzimática), termoquímica (gaseificação, pirólise), química (hidrólise ácida, síntese, esterificação) e processos mecânicos (fracionamento, pressurização, redução de tamanho). Dessa forma, os sistemas podem ser classificados a partir de suas plataformas, produtos, matéria-prima e processos (de JONG; JUNGMEIER, 2015).

Existem também conceitos de biorrefinarias avançadas, baseadas em diferentes formas de uso de matéria-prima e conversão, como por exemplo, as biorrefinarias de “colheita inteira”, que processam grão e palha, e as oleoquímicas, que convertem lipídios em produtos de alto valor agregado. Existe um destaque para a biorrefinaria lignocelulósica devido à abundância de matéria-prima. Neste tipo de indústria ocorre o refino de biomassa de composição lignocelular, como madeiras e palhas, em componentes intermediários (celulose, hemicelulose, lignina), para posterior conversão em produtos bioenergéticos (de JONG; JUNGMEIER, 2015).

Dessa forma, um dos principais objetivos das biorrefinarias é a produção de combustíveis a partir da biomassa, denominados biocombustíveis. Em comparação com combustíveis fósseis, os biocombustíveis possuem vantagens, por se originarem de uma fonte renovável e serem mais próximos da neutralidade em emissão de carbono, já que sua matéria-prima, os cultivos agrícolas e plantas, absorvem gás carbônico (VOLOSHIN *et al.*, 2016).

Combustíveis provenientes da biomassa são classificados de acordo com a sua origem e processo utilizado. Um biocombustível de primeira geração, como o biodiesel, o bioetanol e o biogás, são caracterizados por possuírem como matéria-prima biomassa de cultivos alimentícios ricos em açúcar, amido e óleo. O biodiesel, um substituto ao diesel, é produzido a partir da transesterificação de óleos em geral. O bioetanol, uma alternativa para a gasolina, é derivado de açúcares e amido através de processos fermentativos. O biogás pode ser produzido principalmente a partir da

digestão anaeróbica de materiais orgânicos. Dessa forma, a maior parte dos combustíveis de primeira geração são produzidos a partir de produtos alimentícios, gerando conflitos em relação ao destino da matéria-prima (NAIK *et al.*, 2010; VOLOSHIN *et al.*, 2016).

Já os combustíveis de segunda geração são caracterizados pela conversão de forma mais sustentável da biomassa, possuindo como principal fonte materiais lignocelulósicos por serem de baixo custo, abundantes e serem materiais não comestíveis provenientes de plantas (NAIK *et al.*, 2010). Podem utilizar de matérias-primas que produzem combustível de primeira geração, ou então utilizar subprodutos da produção agrícola, funcionando de forma integrada a uma agroindústria (SALADINI *et al.*, 2016).

A lignocelulose, em comparação com óleo e amido, está altamente presente na biomassa, sendo o principal componente da parede celular, e consiste basicamente de três componentes: celulose (40-50 %), lignina (15-20 %) e hemicelulose (25-35 %). Tais componentes possuem valor para processos de conversão, principalmente a celulose e a hemicelulose, por serem passíveis de serem hidrolisados em açúcares monoméricos fermentescíveis. Apesar de sua facilidade de obtenção, a extração de cada um dos componentes separadamente apresenta grandes dificuldades. A lignina, um polímero amorfo, provê rigidez à celulose e estabilidade contra diversas enzimas, sendo necessária sua remoção por outros métodos. A própria celulose também apresenta certa resistência à hidrólise. Portanto, a dificuldade técnica de tratamento é a principal desvantagem desse tipo de biomassa (VOLOSHIN *et al.*, 2016).

Diversos tipos de biomassa podem ser utilizados para produção de biocombustíveis, principalmente o bioetanol, já que boa parte contém quantidades consideráveis de açúcares ou materiais que podem ser convertidos a açúcares, como amido ou celulose. As mais utilizadas atualmente são baseadas em sacarose (cana-de-açúcar, beterraba, sorgo) ou matérias-primas ricas em amido (milho, mandioca, trigo, centeio), estando o milho, a beterraba e a cana dentre os cultivos mais produtivos, tanto em termos de rendimento de etanol, como em termos de

produtividade por área. Apesar do milho se mostrar mais presente, sendo a terceira cultura mais extensa do mundo, a cana e a beterraba mantêm o maior rendimento de plantio, mesmo apresentando condições climáticas de cultivo totalmente opostas. Enquanto a cana necessita de calor em todo o ano, a beterraba exige temperaturas mais frias (MANOCHIO *et al.*, 2017).

Dessa forma, dos tipos de processamento de biomassa, a indústria de cana-de-açúcar no Brasil se apresenta como uma das grandes produtoras de biocombustível do mundo. A maior parte da produção consiste no processo tradicional de etanol a partir da fermentação do caldo da cana. Grandes quantidades de resíduos lignocelulósicos se tornam disponíveis a partir do cultivo, colheita e processamento da cana-de-açúcar e eles podem ser usados para produção de energia elétrica e vapor (ALBARELI *et al.*, 2017). No processo de produção de etanol de primeira geração, apenas açúcares simples dissolvidos na parte líquida da biomassa são fermentados. Isso se deve ao fato de que, para serem utilizadas pelos microrganismos fermentadores, as moléculas de açúcares devem ser pequenas o suficiente para serem metabolizadas em meio líquido e escala microscópica (RAELE *et al.*, 2014).

O etanol de segunda geração, por sua vez, resulta da quebra de açúcares complexos, como polissacarídeos, em açúcares simples para posterior fermentação. A celulose contida na biomassa das hastes e folhas é um polissacarídeo composto por uma grande quantidade de moléculas de glicose ligadas entre si. Pelo seu tamanho e estrutura, as moléculas de glicose que compõem a celulose não são fermentescíveis por microrganismos, fazendo com que seu uso seja impossível para a tecnologia de etanol de primeira geração. Porém, é possível converter celulose em açúcares simples a partir da ação de enzimas e processos bioquímicos. Dessa forma, a celulose é convertida em açúcares simples, que são fermentados e convertidos em etanol. A biotecnologia capaz de converter biomassa em etanol caracteriza o etanol de segunda geração. Em nível molecular, não existem diferenças entre o etanol de primeira e segunda geração. A única mudança reside no processo ou na tecnologia para obtenção do produto (RAELE *et al.*, 2014).

O bagaço da cana-de-açúcar é um subproduto da produção sucroalcooleira e pode ser usado como fonte de produção de bioeletricidade através da utilização de caldeiras, bem como para produção de etanol de segunda geração. Porém, em tal cenário surgem dilemas como a viabilidade econômica do investimento em unidades de bioeletricidade e etanol de segunda geração, a disponibilidade de bagaço para os dois propósitos e a possibilidade de um ótimo entre a união das duas tecnologias (CARPIO; de SOUZA, 2017). A utilização de caldeiras de alta pressão para produção de eletricidade se apresenta uma vantagem nessa situação, pois são mais eficientes, gerando uma quantidade residual maior de bagaço para produção de etanol de segunda geração.

No Brasil, pesquisas e tecnologias estão sendo desenvolvidas para o etanol 2G (segunda geração). Estudos nas curvas de desenvolvimento apontam que a produção será competitiva com o etanol 1G (primeira geração) a prazo médio (após 2024) e que o uso de diferentes tecnologias e biomassas será possível até 2030. Nesse cenário, o biocombustível de segunda geração será responsável por significantes melhorias ao meio ambiente e irá contribuir para a sustentabilidade de combustíveis veiculares (CAVALETT *et al.*, 2017).

2.2. O processo de produção do etanol de primeira geração no Brasil

O Brasil é o maior produtor de cana-de-açúcar do mundo e um dos pioneiros no uso da cana para produção de etanol. Um dos motivos que apontam o sucesso do país nesse setor está em suas condições climáticas favoráveis, bem como o incentivo do governo em 1975 com o estabelecimento do Programa Nacional de Álcool, o Proalcool.

Inicialmente, com a urgência da expansão da produção de etanol, destilarias foram anexadas a moinhos de açúcar. Posteriormente o governo decidiu expandir ainda mais o setor, incentivando a instalação de destilarias autônomas. Porém, a produção do etanol sofreu declínios principalmente pela sua competição com o uso da matéria-prima para produção de açúcar, bem como com a queda dos preços do petróleo em 1986.

A produção estagnou e o governo voltou a incentivar a produção de açúcar, tornando o Brasil uma potência em exportação e, conseqüentemente, fábricas de açúcar foram anexadas a destilarias autônomas já existentes, consolidando novamente o modelo integrado de produção de açúcar e etanol. Dessa forma, a maior parte das plantas de cana-de-açúcar no Brasil foi projetada para produzir tanto açúcar como etanol, priorizando um ou outro de acordo com os preços no mercado. (SCHEITERLE *et al.*, 2018; DIAS *et al.*, 2015).

O cenário mudou em 2003 com a introdução dos carros *flex*, que possibilitam tanto o uso de etanol como o de gasolina ou então uma mistura dos dois combustíveis em qualquer proporção. Diversas destilarias autônomas foram instaladas no país para atender futuras demandas de álcool, tanto para uso doméstico em veículos, como para a necessidade internacional de um combustível renovável e mais sustentável (SCHEITERLE *et al.*, 2018; DIAS *et al.*, 2015).

Em 2017, a área designada para produção de cana-de-açúcar no Brasil foi estimada em 87000 km², sendo toda produção de etanol no país proveniente da cana, com aproximadamente 50 % dessa matéria-prima sendo usada para produzir etanol. A produção da safra de 2016/2017 foi de 25,7 x 10⁶ m³, sendo 10,7 x 10⁶ m³ de álcool anidro e 15,0 x 10⁶ m³ de álcool hidratado. O etanol anidro é misturado com a gasolina enquanto que o etanol hidratado é utilizado como combustível puro. A produção pode alcançar 54 x 10⁶ m³ em 2030, para a qual se estima necessitar de uma produção total de cana-de-açúcar de 1100 x 10⁶ toneladas e a expansão da área de plantio para aproximadamente 55000 km² (CERVONE *et al.*, 2017; UNICA, 2017).

A colheita da cana vinha sendo tradicionalmente realizada manualmente, posteriormente à queima da planta para facilitar o corte. Com o passar dos anos, a necessidade de melhorar a produção e restrições ambientais relacionadas com o processo de queima aceleraram a introdução do sistema mecânico, em que a cana é colhida e picada verde, sem o procedimento de queima. As vantagens desse tipo de colheita incluem menos riscos de acidentes com os funcionários, maior produtividade, desperdício de cultura reduzido e mitigação dos impactos ambientais

causados pelas emissões da queimada. O transporte de cana do campo até a unidade de processamento é normalmente realizada por caminhões pela estrada, que deve ocorrer o mais rápido possível depois do corte da cana para evitar perdas de açúcar (MANOCHIO *et al.*, 2017).

Uma usina com destilaria anexa normalmente contém uma seção frontal comum para a produção de álcool e açúcar, composta pelos seguintes procedimentos: recepção da cana, preparo da cana e extração de caldo. O caldo extraído é enviado para o sistema de tratamento físico-químico, onde impurezas são removidas a fim de fornecer um caldo adequado para as próximas etapas. Apesar da maioria das operações de tratamento de caldo serem comuns para produção de açúcar e etanol, existem especificações para cada um dos processos. Na fabricação do açúcar, uma solução residual concentrada (melaço) é obtida a partir da cristalização do açúcar. Parte do caldo obtido a partir do tratamento físico-químico é misturado com o melaço, fermentado através de leveduras, e o produto da fermentação contendo etanol é enviado para destilação e desidratação (DIAS *et al.*, 2015).

Atualmente, as usinas utilizam um sistema de cogeração baseada no ciclo de Rankine, no qual bagaço de cana é queimado em uma caldeira, produzindo vapor, que se expande em turbinas acopladas com geradores de eletricidade. O vapor de exaustão das turbinas é utilizado como fonte de energia térmica para diversas operações unitárias do processo de produção de açúcar e etanol. A maioria das instalações usam apenas turbinas de vapor à contrapressão, que limitam a quantidade de combustível que pode ser queimado para suprir a demanda de vapor do processo (DIAS *et al.*, 2015).

2.2.1. Recepção e extração

O processo industrial de produção de etanol e açúcar inicia-se com a recepção da matéria-prima à unidade de processamento, onde a cana é adicionada a esteiras, lavada para remoção de sujeira e impurezas (se é proveniente de colheita manual, pois a cana colhida mecanicamente já vem picada e a lavagem acarretaria

perda de açúcares) e, então, picada em uma série de facas e serras que promovem abertura das células e induzem a uma camada uniforme de cana, produzindo um material adequado para a etapa seguinte. Metais presentes são retirados através de separação magnética antes do processo de extração (DIAS *et al.*, 2015; MANOCHIO *et al.*, 2017).

A extração no Brasil é realizada normalmente em moendas, que consistem em conjuntos de três a cinco cilindros onde a cana é esmagada, separando o caldo do bagaço. Normalmente grupos de quatro a seis moendas em série (cada uma com um conjunto de cilindros) são utilizados, com o bagaço da primeira moenda sendo alimentado para a moenda subsequente e assim por diante. Água morna para embebição é adicionada no último conjunto, aumentando a recuperação de açúcares no caldo. O caldo produzido na última moenda também é usado como embebição para aumentar a extração de açúcares da moenda anterior, e assim por diante até a terceira moenda. O caldo é enviado para uma tela, por onde uma fração das fibras carregadas pelo caldo são removidas e reenviadas para a segunda moenda para recuperação de açúcares. Geralmente o caldo da primeira moenda é enviado para produção de açúcar já que contém maior teor de sacarose. Já o caldo retirado da segunda moenda é enviado para produção de etanol (DIAS *et al.*, 2015).

2.2.2. Tratamento do caldo

Posteriormente à extração, o caldo para a produção de etanol e açúcar contém diversas impurezas (minerais, sais, ácidos orgânicos, sujeira e partículas fibrosas finas) que devem ser removidas antes da fermentação. O processo de tratamento é composto por tratamentos físico-químicos que envolvem as seguintes etapas: peneiramento, calagem, aquecimento, decantação e filtração da lama para recuperação de caldo. O peneiramento elimina partículas insolúveis, como fibras e areia, para evitar sobrecarga das etapas seguintes. A adição de bases é realizada durante a calagem para correção de pH, para gerar coagulação de material coloidal e precipitação de impurezas. O pH ideal de 5,6 a 5,8 minimiza a ação corrosiva nos equipamentos e a degradação da sacarose, o que é indesejável se a usina produz açúcar, além de etanol. A redução de microrganismos contaminantes também é

favorecida, porém, é efetivamente obtida através do posterior aquecimento a temperaturas que variam de 103 °C a 105 °C. O caldo da cana é subsequentemente enviado para o processo de remoção de ar e posteriormente decantado em tanques através da adição de polímeros floculantes, por cerca de 3 a 4 horas, com o objetivo de separar as impurezas com perdas mínimas de nutrientes. A lama obtida do processo é filtrada para aumentar a recuperação de açúcares (DIAS *et al.*, 2015; MANOCHIO *et al.*, 2017).

2.2.3. Concentração do caldo

O caldo clarificado é concentrado até 18 a 20 °Brix para produção de etanol (LIMA *et al.* 2001). Em usinas que produzem açúcar e etanol, melaço da produção de açúcar, possuindo 50 a 60 °Brix, é adicionado ao caldo clarificado concentrado nessa etapa para atingir a concentração de açúcares necessária para a fermentação. Em destilarias autônomas utilizam-se evaporadores comuns de efeito único, enquanto que em destilarias anexas utilizam-se evaporadores de múltiplo efeito por possuírem menor consumo de vapor e necessitarem de um caldo mais concentrado para produção de açúcar. A estocagem do caldo concentrado é necessária para garantir a continuidade do processo posterior de fermentação durante paradas para manutenção. Antes de seguir em frente, a temperatura do caldo é reduzida para cerca de 30 °C por trocadores de calor (DIAS *et al.*, 2015; MANOCHIO *et al.*, 2017).

O objetivo da evaporação é concentrar uma solução que consiste de solutos não voláteis e solventes voláteis, normalmente água. A operação é conduzida pela vaporização de parte do solvente, produzindo uma solução líquida concentrada que é normalmente considerada o produto com valor. O principal fator que afeta o projeto desse tipo de equipamento é a característica do líquido a ser concentrado. Apesar de ser suficientemente diluída, a solução líquida tem sua concentração aumentada à medida que passa pelo equipamento, tornando as características do soluto mais evidentes e, conseqüentemente, aumentando o ponto de ebulição da solução. Outras características tais como formação de espuma, sensibilidade à temperatura (se a substância é termossensível) e deposição de incrustações devem ser analisadas no projeto do evaporador (MCCABE *et al.*, 1993).

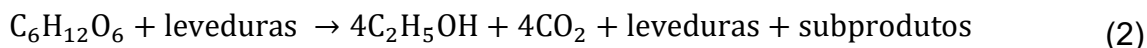
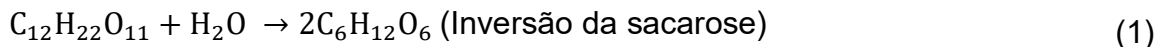
Quando um único evaporador é utilizado, o vapor do líquido em ebulição é condensado e descartado. Esse método é denominado evaporação de efeito simples e, apesar de simples, utiliza vapor de forma ineficiente. Para a evaporação de 1 kg de água da solução, é necessário cerca de 1 a 1,3 kg de vapor. O vapor de um evaporador pode ser alimentado em um segundo evaporador, reutilizando sua energia no segundo equipamento (para que isso seja termodinamicamente possível, o segundo evaporador precisa operar em pressão inferior). Dessa forma, a taxa de evaporação alcançada por unidade de massa de vapor alimentado no primeiro evaporador quase dobra. Mais evaporadores podem ser adicionados da mesma maneira formando uma série de unidades denominadas efeitos. Esse método é conhecido como evaporação de múltiplo efeito (MCCABE *et al.*, 1993).

A evaporação de múltiplo efeito é uma das operações mais comuns e importantes para concentração de suco de frutas, sucos vegetais, soluções de açúcar, leite e alimentos que, em geral, são materiais sensíveis à temperatura, sendo necessário realizar a evaporação em baixas temperaturas e pressão (CHEN; RUAN, 2016). Essa operação pode ser executada de três modos diferentes. No modo concorrente, o vapor flui na mesma direção da solução. Já no modo contracorrente, o vapor flui em direção contrária à da solução. O modo misto é configurado de forma que a corrente de vapor e a solução se movem em direções opostas em alguns efeitos e em mesma direção em outros (CHANTASIRIWAN, 2015).

2.2.4. Fermentação

A conversão de açúcares em etanol normalmente ocorre em um processo de batelada alimentada com reciclo de células. Nessa configuração, leveduras (*Saccharomyces cerevisiae*) recuperadas de bateladas anteriores são alimentadas para o fermentador antes da inserção do caldo. Após a entrada do caldo, com concentração ajustada de 16 a 23 °Brix, a mistura permanece no reator por cerca de 6 a 11 horas. Assim, os açúcares são fermentados em etanol e subprodutos (outros álcoois, ácidos orgânicos, etc.), simultaneamente produzindo dióxido de carbono. O processo ocorre em temperaturas em torno de 30 a 34 °C e produz vinho com conteúdo alcóolico relativamente baixo (até 10 °GL) devido a inibição da levedura

relacionada ao substrato, produto e temperatura. A sacarose é inicialmente hidrolisada pela levedura nessa conversão e então fermentada para álcool de acordo com a reação simplificada de Gay-Lussac (Equações (1) e (2)).



Dornas fermentativas mais modernas são fechadas e o dióxido de carbono recuperado é alimentado a colunas de absorção para recuperação de etanol carregado, que é enviado para destilação. O produto líquido da fermentação (vinho) é centrifugado para remoção de células, que passam por um tratamento químico com água e ácido sulfúrico para reduzir contaminação bacteriana. Parte das células é utilizada na próxima batelada, enquanto que o vinho centrifugado é enviado para destilação. O processo de reciclo de células é conhecido como Melle-Boinot, sendo um dos mais populares no Brasil (DIAS *et al.*, 2015; MANOCHIO *et al.*, 2017).

2.2.5. Destilação

O vinho produzido segue para as colunas de destilação, onde o etanol é separado do vinho por meio da exploração da diferença dos pontos de ebulição dos componentes da mistura. O vinho é dividido em duas correntes: flegma (vapor com 40 a 50 °GL) e vinhaça (corrente líquida com menos de 0,03 °GL usado como fertilizante nas áreas de plantio). A flegma segue para o processo de retificação com o objetivo de obter 96 °GL, resultando em etanol hidratado. Nessa forma, o etanol pode ser considerado um produto final para ser utilizado como combustível veicular, ou então seguir para o processo de desidratação (MANOCHIO *et al.*, 2017).

O etanol anidro (99.7 °GL) é mais comumente obtido através do uso de ciclohexano como desidratante, já que a mistura etanol-água possui um ponto de azeotropia, não podendo ser separada pelo processo de destilação simples. A adição de ciclohexano resulta em uma mistura azeotrópica ternária heterogênea com água e etanol cujo ponto de ebulição é menor que a mistura binária inicial. Após separação, o desidratante é recuperado e reutilizado. De forma alternativa, é

possível utilizar o sistema de peneiras moleculares para o processo de desidratação. O etanol anidro é mais utilizado na indústria química como matéria-prima para a manufatura de ésteres, éteres, solventes, tintas, verniz, cosméticos e pulverizadores, ou então é misturado à gasolina como aditivo para este combustível veicular (MANOCHIO *et al.*, 2017).

O processo de adição de ciclohexano, apesar de seu alto consumo energético, representa a configuração mais comum usada em usinas de cana-de-açúcar. Até o final dos anos 90, a destilação azeotrópica era a única alternativa para produção de etanol anidro no Brasil, mas benzeno era utilizado como agente separador até 1997, quando seu uso foi proibido por questões de segurança. O ciclohexano é, portanto, utilizado como substituto do benzeno, permitindo o uso da infraestrutura atual. Uma alternativa mais moderna utiliza monoetilenoglicol (MEG) como o agente separador, através da alteração da volatilidade relativa entre etanol e água, promovendo a separação do etanol anidro em uma coluna extrativa. Esse processo foi introduzido nas usinas brasileiras em 2001, apresentando consumos relativamente menores de energia e menos contaminação do produto pelo agente separador (DIAS *et al.*, 2015).

2.3. O processo de produção do etanol de segunda geração

Um parâmetro importante que afeta o rendimento de etanol é a capacidade de conversão de açúcares nas diferentes etapas de processamento. Teoricamente, 1 g de hexose (glicose ou frutose) rende 0,51 g de etanol e 0,49 g de dióxido de carbono. Porém, a eficiência de conversão durante as etapas de extração, tratamento de caldo, fermentação e destilação variam. Dessa forma, a otimização de tecnologias e uso de diferentes variedades de matéria prima são fatores importantes para melhorar a produtividade de etanol. Porém, além das exaustivas tentativas de melhoramento da rota tradicional já bem estabelecida, o uso integral da matéria-prima tem sido considerado. Dessa forma, a expansão do uso de terras poderia ser evitada e florestas deixariam de ser retiradas para o plantio. Além disso, seria possível aumentar a produção de etanol em uma mesma quantidade de área. Nesse contexto, o uso de matérias residuais lignocelulósicas tem sido pesquisado e se tornado

tecnicamente viável nos últimos anos, apesar de que o alto custo associado em alguns casos pode impedir o uso em larga escala (MANOCHIO *et al.*, 2017).

De forma geral, a produção do etanol de segunda geração consiste em diversos procedimentos sequenciais: pré-tratamento, hidrólise, fermentação e destilação. Cada uma das etapas é subdividida e cada subdivisão pode resultar em diferentes valores em qualidade de etanol e também em custos totais de produção. Além disso, as tecnologias disponíveis atualmente permitem aumentar as possibilidades de rotas de produção do bioetanol (ADITIYA *et al.*, 2016).

2.3.1. Pré-Tratamento

O pré-tratamento é o processo inicial da produção do etanol de segunda geração e tem como principais objetivos: reduzir o tamanho físico do material, prover a exposição dos componentes da biomassa (hemicelulose, celulose, amido) anteriormente à hidrólise, bem como prover um melhor acesso às enzimas para hidrolisar os carboidratos para açúcares fermentescíveis e reduzir o grau de cristalinidade da matriz celulósica. O processo de pré-tratamento é altamente recomendado, pois aumenta o rendimento direto e indireto dos açúcares fermentescíveis, previne a degradação prematura dos açúcares produzidos, previne a formação de inibidores anteriormente aos processos de hidrólise e fermentação e reduz o custo de processamento e a demanda energética de forma geral (ADITIYA *et al.*, 2016).

Nos materiais lignocelulósicos, o pré-tratamento funciona, em geral, como uma deformação dos componentes rígidos, que são estruturados pela lignina, celulose e hemicelulose, resultando na queda do grau de cristalinidade, condição necessária para uma hidrólise adequada, pois a presença de cristalinidade pode reduzir a velocidade da reação e a adsorção da enzima. Dessa forma, a celulose em forma amorfa é mais fácil de ser degradada. O método mecânico de pré-tratamento pode ser adequado para o material lignocelulósico, porém, a adição de outros métodos pode resultar em uma melhor condição para a próxima etapa, a hidrólise. Sem um pré-tratamento, a hidrólise da biomassa pode render menos de 20 % de açúcares totais, enquanto que com o pré-tratamento, pode chegar a 90 %. Tais

procedimentos de pré-tratamento dependem da estrutura física e composição química da biomassa, podendo ser categorizados especificamente em: pré-tratamento biológico, pré-tratamento químico, pré-tratamento físico e pré-tratamento físico-químico (ADITIYA *et al.*, 2016; SINDHU *et al.*, 2016).

O pré-tratamento biológico emprega microrganismos em sua execução. Os microrganismos empregados neste método possuem especificamente capacidades de degradar os componentes lignocelulósicos da matéria-prima para sua forma amorfa. Os microrganismos típicos utilizados para quebrar a complexa estrutura lignocelulósica são fungos de podridão marrom, podridão mole e podridão branca, sendo o último o mais adequado. Esse método de pré-tratamento é favorável devido ao seu baixo impacto ao meio ambiente. Durante o processo, o pré-tratamento biológico exige uma condição de operação branda, ou seja, sem adição excessiva de energia. A habilidade intrínseca do fungo de degradar a parede lignocelulósica torna esse processo livre de substâncias químicas adicionais. Porém, esse método resulta em uma taxa de produção mais lenta, sendo desfavorável em escala industrial. Dessa forma, o pré-tratamento biológico é útil se combinado com outro método de pré-tratamento (ADITIYA *et al.*, 2016).

O pré-tratamento químico é caracterizado pela adição de substâncias químicas de suporte específicas, com o propósito de guiar o material lignocelulósico ou amiláceo para uma melhor forma para o processo de hidrólise subsequente. Apesar de não existir um melhor método para a etapa de pré-tratamento, acredita-se que o pré-tratamento químico é o mais adequado para a aplicação em escala comercial devido a sua conveniência. Substâncias químicas são mais fáceis de serem obtidas, mais baratas e são compatíveis com diferentes tecnologias. Além disso, são mais fáceis de serem estocadas e possuem maior durabilidade. As substâncias químicas degradam as paredes lignocelulósicas e a cadeia complexa de carboidratos do amido através de uma reação química direta que requer pouca energia (ADITIYA *et al.*, 2016).

Uma das formas de pré-tratamento químico utiliza ácidos como reagentes direcionados a materiais lignocelulósicos e é um dos métodos mais populares para

se obter alto rendimento de açúcares de biomassas lignocelulósicas, podendo ser executado de forma concentrada ou diluída. O método concentrado exige menos tempo e temperaturas mais brandas, porém, possui desvantagens como sua toxicidade, corrosividade e periculosidade, necessitar de reatores de materiais caros resistentes à corrosão e haver risco de formação de compostos inibidores. Dessa forma, em comparação com o método concentrado, o método diluído é mais eficiente na produção do bioetanol a partir de biomassa celulósica devido ao seu uso necessitar de condições menos severas e à geração de menos compostos degradantes. Além disso, o pré-tratamento diluído é adequado para outros tipos de matéria-prima, como cultivos herbáceos, resíduos de plantios, papel e efluentes sólidos municipais. Apesar de promover o aumento da eficiência da subsequente conversão da celulose em açúcar, o pré-tratamento ácido não remove totalmente a lignina, que pode precipitar na superfície da celulose e inibir o processo de hidrólise. Diversos tipos de ácidos podem ser utilizados para esse pré-tratamento, tais como ácido clorídrico, fosfórico, nítrico e sulfúrico ou ácidos orgânicos, como o peracético, maleico, láctico e acético. Dentre esses, a abordagem mais explorada e testada é baseada no uso de ácido sulfúrico diluído, devido ao seu baixo custo, alta atividade e pela sua fácil disponibilidade para aplicações industriais. Além disso, esse método possui baixa periculosidade e menores danos ao meio ambiente (SINGH *et al.*, 2015).

Outro tipo de pré-tratamento químico bastante utilizado para aumentar a hidrólise enzimática de diferentes biomassas lignocelulósicas é o alcalino. Enquanto o pré-tratamento ácido degrada principalmente a hemicelulose, o pré-tratamento alcalino quebra a lignina, tornando a celulose mais acessível para a posterior hidrólise. Soluções de NaOH, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ e NH_4OH são frequentemente utilizadas como agentes de pré-tratamento, sendo o hidróxido de sódio o mais utilizado devido a sua alta capacidade de deslignificação, de produção de etanol e de não geração de substâncias inibidoras. A desvantagem significativa do uso de bases é a conversão das substâncias alcalinas em sais, o que requer que um processo de regeneração das bases a partir dos seus sais seja necessário, caso deseje-se recuperar as bases,

ou a incorporação de sais na biomassa durante as reações químicas (SINGH *et al.*, 2015; ADITIYA *et al.*, 2016).

Agentes oxidativos como o peróxido de hidrogênio e o ácido peracético são utilizados no método denominado pré-tratamento oxidativo. Essas substâncias atuam na solubilização da lignina através de uma série de reações químicas, melhorando a atuação da enzima na hidrólise. O peróxido de hidrogênio é um forte agente oxidante para tratamento de biomassa usada para produção de biogás e bioetanol. Porém, possui a desvantagem de oxidar a lignina para formar compostos aromáticos inibidores. Além disso, possui riscos de explosão e altos custos de operação (KUMARI; SINGH, 2018).

Organosolv também é visto como um dos pré-tratamentos químicos especialmente efetivos para biomassas com alta quantidade de lignina, pois é capaz de quebrar as ligações internas da lignina e das hemiceluloses. Esse método é realizado pela mistura de solventes orgânicos com ou sem a adição de ácidos inorgânicos, como o ácido clorídrico e o sulfúrico, que atuam como catalisadores. Apesar de sua efetividade em produzir etanol de alta qualidade, esse método não é considerado prático devido aos altos custos de solventes. Além disso, requer muito cuidado em seu uso, pois os solventes orgânicos são, em geral, inflamáveis (ADITIYA *et al.*, 2016; KUMARI; SINGH, 2018). Outro caminho para o pré-tratamento da biomassa é o mecânico, onde o tamanho da biomassa é reduzido fisicamente através de picagem, corte ou um método de quebra do material. Como qualquer outro método, o propósito do pré-tratamento mecânico é degradar a cristalinidade da biomassa. Tradicionalmente, a redução do tamanho físico pode ser feita por moagem com disco úmido, esferas de moagem, esferas vibratórias de moagem, moagem de compressão, moagem com martelo e moagem com rolos. O principal desafio no uso desse pré-tratamento é seu alto consumo energético, podendo chegar a um terço do total de energia consumida na produção do bioetanol. Além disso, esse método, em geral, não é efetivo isoladamente e é usado em combinação com outros pré-tratamentos (ADITIYA *et al.*, 2016).

Um método mais avançado de trituração mecânica é o de extrusão. O pré-tratamento da biomassa por extrusão amplia o acesso para a enzima entrar em contato com os carboidratos melhor expostos. O método envolve o corte e mistura da matéria-prima com a finalidade de passar por um extrusor a uma temperatura alta, causando deformação da biomassa física e até quimicamente. Por sua capacidade de operar continuamente sem geração de efluentes, o método de extrusão é reconhecido como um método viável para aplicação em escala industrial, causando poucos problemas ambientais. Comparado com outros métodos mecânicos, a extrusão é reconhecida por ser mais eficaz já que usa uma combinação de mistura, aquecimento e corte, resultando na geração de uma alta quantidade de açúcares simples. O maior problema é a sua capacidade restrita de escoamento devido à separação necessária de líquido do sólido. (ADITIYA *et al.*, 2016; KUMARI; SINGH, 2018).

Outro método utiliza irradiação com micro-ondas, técnica que utiliza ondas eletromagnéticas para causar aquecimento interno de um material. Na produção de bioetanol, essa abordagem é executável com o propósito de ruptura estrutural da biomassa pré-tratada. Em materiais lignocelulósicos, as micro-ondas atacam as ligações polares através da vibração da estrutura até que se atinja o aquecimento interno do material. Como resultado, as complexas ligações lignocelulósicas são fraturadas, ampliando a área para o subsequente contato enzimático (ADITIYA *et al.*, 2016). O tratamento com micro-ondas possui vantagens, quando comparado com o método de aquecimento tradicional, como alta uniformidade e seletividade, baixo consumo de tempo e menor consumo de energia. Porém, a irradiação de ondas eletromagnéticas pode gerar produtos inibitórios como compostos fenólicos e furfural. Consequentemente, esse método não é produtivo em biomassa lignocelulósica, mas é usualmente aplicado como um método auxiliar a outros métodos de tratamento (KUMARI; SINGH, 2018).

A explosão de vapor é um tipo de pré-tratamento que aplica uma combinação de trocas hidrotérmicas e de pressão no tratamento da biomassa. Inicialmente a biomassa é exposta a altas temperaturas e pressão por alguns segundos e até

minutos. Então, uma súbita descompressão é provocada, levando à água presente na biomassa a, na forma de vapor, se expandir, provocando a explosão das fibras lignocelulósicas. Esse método é categorizado em pré-tratamento físico-químico por suas características mecânicas e químicas combinadas. De forma mecânica, o vapor atinge a biomassa causando a separação das fibras e reduzindo-as fisicamente, enquanto que quimicamente ocorre a auto-hidrólise dos grupos acetil presentes na hemicelulose em altas temperaturas, formando ácido acético. Dessa forma, a explosão de vapor possui vantagens em sistemas ricos em hemicelulose, possuindo baixo consumo energético e sendo benéfico ao meio ambiente. Por outro lado, pode ocorrer a formação de inibidores que podem atrapalhar no processo subsequente de fermentação (ADITIYA *et al.*, 2016).

A explosão de vapor é o método físico-químico mais utilizado em biomassa lignocelulósica devido ao seu potencial de romper a cristalinidade da celulose e de delignificação. O vapor age de forma similar ao pré-tratamento ácido. Porém, são obtidos açúcares de forma mais concentrada, pois a biomassa é aquecida rapidamente pelo vapor reduzindo a umidade dentro do reator (SINGH *et al.*, 2015). Outro método similar utiliza amônia como agente explosivo, deixando traços na biomassa que podem atuar como fonte de nitrogênio para os microrganismos fermentativos. Esse método é mais adequado para biomassas fibrosas, como o bagaço de cana-de-açúcar, do que para substratos ricos em lignina, como resíduos florestais (ADITIYA *et al.*, 2016).

Uma alternativa para o método de explosão a vapor utiliza água quente, em alta pressão e temperatura, para manter a água em estado líquido, em contato com a biomassa por cerca de 15 minutos. Esse método aumenta a eficiência da digestão da celulose através da remoção das hemiceluloses e é eficiente para o tratamento de diferentes tipos de materiais, como palha de arroz, bagaço de cana, espigas de milho e palha de trigo (KUMARI; SINGH, 2018).

A ultrasonificação é um pré-tratamento físico que é normalmente utilizado na presença de ácido ou base, sendo assim classificado como pré-tratamento físico-químico. Nesse processo, ultrassom é aplicado na biomassa para gerar cavitações

monolíticas, que resultam em várias mudanças físicas e químicas em soluções líquidas. A mudança física ocorre no colapso das bolhas de cavitação, gerando uma elevada alteração de natureza química por meio da formação de radicais livres. A parede celular é rompida devido à combinação de ambos os efeitos físicos e químicos. Dessa forma, ocorre um aumento a área superficial específica, reduzindo o grau de polimerização e aumentando a biodegradabilidade da biomassa lignocelulósica (KUMARI; SINGH, 2018).

Outro método físico-químico envolve a oxidação úmida, em que a biomassa é sujeita a alta pressão e temperatura (cerca de 500 a 2000 kPa e 170 a 200 °C respectivamente) por cerca de 10 a 15 minutos na presença de água e oxigênio ou ar. O mecanismo desse pré-tratamento envolve a dissolução do oxigênio na fase líquida e a subsequente reação química desse com a matéria orgânica, produzindo óxidos gasosos. Essa abordagem degrada o material lignocelulósico com menos inibidores, remove a lignina e reduz a cristalinidade da celulose. Porém, esse método possui desvantagens em eficiência energética e custos, pois envolve alta temperatura e pressão (TEMBHEKAR *et al.*, 2015; ADITIYA *et al.*, 2016).

2.3.2. Hidrólise

Após o pré-tratamento, a biomassa segue para o processo de hidrólise, que quebra a cadeia longa de carboidratos (celulose ou amido) com adição de água e geralmente um catalisador. Essa etapa é crítica na produção do bioetanol, já que a qualidade do hidrolisado pode afetar o processo subsequente de fermentação. O processo de hidrólise é necessário, pois os microrganismos fermentativos são capazes de digerir apenas açúcares simples derivados dos complexos carboidratos presentes na biomassa (ADITIYA *et al.*, 2016).

A hidrólise enzimática é conhecida por seu obstáculo econômico dos custos das enzimas, embora tenha havido queda em seu preço. Porém, em comparação com a hidrólise ácida, as enzimas funcionam em ambientes mais amenos, portanto, existirão menos custos de manutenção de equipamentos. Além disso, a hidrólise ácida necessita de um sistema de tratamento de efluentes, gerando custos adicionais. Outro grande problema é a capacidade do ácido de gradualmente

degradar os monômeros de açúcar, que são formados em um ambiente hostil ácido e em altas temperaturas. Com essa degradação, formam-se subprodutos que inibem a fermentação (ADITIYA *et al.*, 2016).

A lignocelulose, que é composta majoritariamente por celulose, hemicelulose e lignina, é degradável enzimaticamente em relação aos seus principais constituintes. Em sua forma natural, a celulose contém certo grau de cristalinidade devido às ligações de hidrogênio ao longo da cadeia. As enzimas que degradam a celulose são denominadas celulasas. Conforme sua atividade enzimática, a celulase pode ser dividida de acordo com sua função específica: endoglucanase, exoglucanase e β -glucosidase (ADITIYA *et al.*, 2016). O processo de hidrólise enzimática ocorre em condições brandas de pH e temperatura nas faixas de 4,5 a 5,0 e 50 a 55 °C, respectivamente. Fatores relacionados à enzima que influenciam a hidrólise incluem: concentração e adsorção da enzima, inibição por produto, inativação térmica e ligações improdutivas com a lignina. A taxa de hidrólise enzimática é afetada principalmente pelas características estruturais da celulose, que incluem cristalinidade, grau de polimerização, área superficial acessível, tamanho de partícula, bem como presença de materiais associados como hemiceluloses e lignina (SINDHU *et al.*, 2016).

Enzimas para a estrutura da hemicelulose são complexas, porém, mais específicas para seu propósito. Diferentemente da celulose, a hemicelulose é tipicamente mais simples de hidrolisar devido a sua propriedade amorfa. Porém, a hidrólise da hemicelulose concomitantemente à hidrólise da celulose não é, aparentemente, uma situação adequada, pois os produtos da quebra da hemicelulose, como a xilose, xilooligosacarídeos, galactose e manose, atuam como fortes inibidores para as enzimas que atuam na quebra da celulose. Isso demonstra que o foco na aplicação de celulasas devem visar apenas materiais ricos em celulose. Da mesma forma, o uso de enzimas hemicelulósicas é recomendado apenas para materiais ricos em hemicelulose (ADITIYA *et al.*, 2016).

A lignina, ao estabelecer ligações fortes com as fibras de celulose, é reconhecida por reduzir a aproximação da celulose com as celulasas. Em solução

aquosa a lignina adsorve proteínas, tendendo a se ligar e precipitar com estas. Dessa forma, acredita-se que a lignina resiste às atividades enzimáticas, causando redução na qualidade da hidrólise. Portanto, a presença da lignina na hidrólise é desfavorável e um processo de remoção deve ser realizado para maximizar a efetividade da hidrólise pelas celulases (ADITIYA *et al.*, 2016).

2.3.3. Fermentação e destilação

Os açúcares monoméricos formados na hidrólise são subsequentemente convertidos em bioetanol por diferentes microrganismos pelo processo de fermentação. Existem diferentes métodos para integrar a hidrólise à fermentação. Um dos métodos realiza a hidrólise e a fermentação de forma separada, denominado SHF (*separate hydrolysis and fermentation*). A biomassa lignocelulósica é inicialmente degradada em unidades monoméricas, como a glicose e a xilose, e direcionada para a fermentação, onde esses açúcares são convertidos em etanol. A principal vantagem desse processo é que, tanto a hidrólise enzimática quanto a fermentação funcionam em suas condições ótimas. Porém, neste método a hidrólise enzimática é limitada, pois ocorre um acúmulo de açúcares convertidos da biomassa, que inibem a atividade enzimática, representando um obstáculo que pode afetar o rendimento de etanol (RASTOGI; SHRIVASTAVA, 2017).

Outra abordagem combina a sacarificação da biomassa com a fermentação simultânea dos açúcares em um mesmo reator, denominada SSF (*simultaneous saccharification and fermentation*). A principal característica desse processo é que, logo que os açúcares são formados, são convertidos rapidamente em etanol. Dessa forma, ocorre a redução do acúmulo de açúcares inibidores no meio. Possuindo operação simples, são necessários menos equipamentos que o processo SHF e a presença de etanol no caldo faz com que o meio se torne menos vulnerável a contaminações. O principal obstáculo desse processo é a dificuldade em otimizar seus parâmetros, considerando a presença das enzimas e dos microrganismos ao mesmo tempo. Por exemplo, as enzimas celulósicas atuam melhor em temperaturas próximas de 50 °C. Porém, as condições ótimas para os microrganismos que

promovem a fermentação do etanol situam-se entre 28 °C e 37 °C (RASTOGI; SHRIVASTAVA, 2017).

Outra forma de integração, denominada SSCF (*simultaneous saccharification and co-fermentation*), é orientada para a assimilação de todos os açúcares liberados durante os processos de pré-tratamento e hidrólise da biomassa lignocelulósica. Uma das formas de operar esse processo é o uso de uma mistura de culturas de leveduras que podem assimilar tanto as hexoses quanto as pentoses. Porém, a conversão de hexoses em etanol cresce mais rápido que conversão de pentoses, o que acaba por inibir a fermentação pela presença de maiores concentrações de produto. Outra opção é o uso de um único tipo de microrganismo capaz de assimilar, de forma ótima, tanto as hexoses quanto as pentoses, permitindo alta conversão e rendimento de etanol. Vantagens como baixo custo, menor tempo operacional, baixos riscos de contaminação e menos efeitos inibidores durante a hidrólise enzimática têm atraído crescimentos na pesquisa dessa tecnologia (RASTOGI; SHRIVASTAVA, 2017).

O processo de destilação é a etapa final do processo e ocorre da mesma forma que a produção de etanol de primeira geração, utilizando a destilação simples para produção do etanol hidratado e diferentes métodos de desidratação ou destilação para produção de etanol anidro.

O etanol celulósico é o mais desenvolvido das diversas rotas biológicas para os biocombustíveis de segunda geração, com mais de cinco instalações em escala comercial, com um número similar de plantas de demonstração e mais de 40 plantas em escala piloto. De acordo com a IEA, existe uma previsão otimista de produção bem sucedida e de aumento de escala de etanol celulósico até 2025. Há previsão de que em 2060, cerca de 17% da demanda total de energia do mercado mundial será suprida com bioenergia (em 2015 esse percentual foi de 4,5 %), com crescimento de dez vezes em seu uso no setor de transporte, bem como um crescimento significativo na geração de eletricidade e na indústria (IEA, 2017).

2.4. Simulação e modelagem computacional na engenharia química

Simulações computacionais têm entrado em muitos setores da ciência e engenharia. Diversos periódicos com as palavras *computational* ou *numerical* apareceram nas últimas décadas. Na engenharia química, tecnologias computacionais auxiliam na compreensão quantitativa de forma completa de sistemas complexos. Dessa forma, a simulação numérica é uma ferramenta quase universal para apresentar as relações quantitativas com a influência de diversos fatores, baseado nas equações que governam mecanismos de interesse (MAO; YANG, 2016). As aplicações dessa ferramenta podem ser divididas em três grandes áreas:

- Engenharia: com estudos de controlabilidade, estudos de projetos e segurança de processos, de dimensionamento ótimo e de viabilidade.
- Operação e manutenção: através da resolução de problemas de processo, treinamento de operadores, controle integrado do sistema, sistema preventivo de manutenção integrado e suporte para operadores.
- Pesquisa e desenvolvimento: com estudos fenomenológicos, pesquisa experimental auxiliada por computadores, simulações de aumento de escala.

Essas áreas se unem para atingir o objetivo maior de se obter uma operação ótima da planta (AHMAD *et al.*, 2010).

O modelo de um processo é a representação matemática de um processo industrial existente ou proposto. Normalmente os modelos incluem descrições de massa, energia e correntes de fluidos, governados por leis e princípios físicos conhecidos. O modelo de uma planta industrial é um complexo sistema formado por relações matemáticas entre variáveis dependentes e independentes. Modelos de plantas são obtidos basicamente pela junção de um ou mais modelos de processos (AHMAD *et al.*, 2010).

Os projetos de processos químicos, desenvolvimento e simulação, os quais abrangem projeto de reatores, dimensionamento e avaliação de equipamentos, simulações em regime estacionário e dinâmico e otimização e controle de plantas,

são problemas que geram grandes sistemas de equações algébricas e/ou diferenciais não lineares para serem resolvidos. De forma geral, três abordagens podem ser usadas para resolver esses sistemas. A primeira envolve o usuário desenvolver uma simulação utilizando linguagem de programação de alto nível, necessitando habilidades em programação, entendimento da fenomenologia do processo, bem como dos métodos numéricos apropriados. A segunda abordagem é o uso de simuladores comerciais designados para aplicações específicas e a terceira situa-se entre as duas primeiras abordagens, consistindo no usuário utilizar simuladores comerciais ou outros software para implementar modelos e elementos específicos e obter resultados de simulações (CHEN; ADOMAITIS, 2006).

De acordo com Menad *et al.* (2016), no ramo da produção industrial o simulador é basicamente direcionado para auxiliar engenheiros e cientistas a modelar a operação da planta com os dados experimentais disponíveis e a determinar configurações ótimas que atendam a metas de produção. Essa ferramenta funciona basicamente permitindo uma representação de determinada situação em termos de correntes de matéria e energia circulando entre processos. Com a mudança de parâmetros chave do sistema (seja na corrente de entrada ou no processo), o simulador calcula o novo balanço material e de energia através da combinação dos seguintes elementos:

- Um fluxograma que descreve o sistema em termos de sucessivas operações unitárias e correntes materiais;
- Um modelo que descreve os materiais manipulados pelo sistema (matéria-prima, produtos, reagentes, água, etc.) para que as operações unitárias e o desempenho da planta possam ser avaliados;
- Modelos matemáticos para cada operação unitária que formalizam o conhecimento científico sobre cada operação;
- Um conjunto de algoritmos para junção de dados, ajuste de modelos, dimensionamento de operações unitárias, cálculo de todo o balanço material, consumo energético e custos.

Dessa forma, o uso de modelagem e simulação na engenharia de processos é bem reconhecido, já que simuladores de processos são poderosas ferramentas que auxiliam a previsão de certos comportamentos de forma precisa o suficiente a um baixo custo, sem colocar o processo real em risco. A modelagem e simulação têm um papel importante em tomadas de decisões críticas de processo e em sua otimização. Apesar de existir diferenças entre a simulação e operação real, os simuladores de processos podem fornecer informações confiáveis de operação devido à existência de pacotes termodinâmicos compreensivos, vastas bibliotecas de componentes e métodos computacionais avançados (ZHANG *et al.*, 2014).

A simulação é tradicionalmente classificada em dois tipos: estacionária e dinâmica. O primeiro tipo lida com variáveis constantes em função do tempo, enquanto que no segundo é comum a utilização de equações algébricas e diferenciais no tempo. A combinação das simulações em estado estacionário e dinâmico pode ajudar a entender a dinâmica do processo, formando a base de estudos de controlabilidade e estratégias de implementação de controle integrado. A modelagem dinâmica fornece possibilidades de avaliação de controle através de testes e depurações das operações através de simulações antes mesmo das instalações serem construídas. Um bom simulador de processos é também aplicável para pré-projetos e planejamento para treinamentos de operadores e resolução de problemas (AHMAD *et al.*, 2010).

Alguns exemplos de aplicações de simulação dinâmica no projeto do processo são na operabilidade de processos com integração energética, *scale-up*, melhoramento de processos e análise de processos cíclicos e batelada. No controle e operabilidade do processo, a simulação é usada no desenvolvimento e análise de diferentes tipos de controle. A simulação dinâmica pode também ser usada em estudos de segurança para projetos de sistemas de emergência e de socorro, investigação de acidentes ocorridos e para determinar consequências de possíveis falhas (AHMAD *et al.*, 2010).

Os simuladores de processos podem ser classificados de acordo com o método de resolução dos modelos matemáticos em sequencial-modular e orientado

a equações. A arquitetura sequencial-modular divide um sistema sofisticado em seqüências de subunidades conhecidas, fornecendo uma rota de simulação passo-a-passo, e geralmente possuindo uma interface mais compreensível ao usuário (SHAHRIVAR *et al.*, 2015). Essa abordagem permite o uso de diferentes tipos de modelos para cada passo do processo químico (como modelos a parâmetros concentrados e distribuídos) e determina a solução para cada subunidade usando os algoritmos apropriados. A estratégia usada em simuladores do tipo sequencial-modular é a determinação de uma solução para cada módulo separadamente e, em uma seqüência determinada pelas correntes materiais do processo, a incorporação de um laço de iterações caso o processo contenha correntes de reciclo. Apesar da fácil implementação, essa abordagem possui ineficiências computacionais devido à necessidade de frequentemente atualizar os estados locais de cada módulo. De forma a lidar com essa desvantagem, métodos híbridos são incorporados através da divisão do processo em diversos módulos e grupos de módulos consistindo de unidades acopladas. Dessa forma, grupos acoplados que têm forte interdependência são resolvidos simultaneamente, enquanto que o processo como um todo é solucionado sequencialmente de grupo em grupo (CHEN; ADOMAITIS, 2006). Essa abordagem é presente em diversos simuladores, comerciais ou não comerciais, tais como Aspen Plus, Aspen HYSYS, UniSim Design, PRO/II, CHEMCAD, COCO e DWSIM.

Outra arquitetura de simuladores de processos é a orientada a equações. Sua principal característica é a de resolver todo o sistema de equações simultaneamente. Como consequência, a implementação de modelos é independente de qualquer aplicação ou algoritmo particular que possa ser usado para sua resolução. Os modelos das operações são escritos em linguagem descritiva. Esses modelos dividem com a planta industrial suas equações e não apenas sua solução numérica. Apesar de ser útil quando existe uma alta quantidade de correntes de reciclo no processo, essa abordagem impede a aplicação de estratégias para resolução de problemas de convergência locais. Além disso, o usuário necessita possuir um conhecimento mínimo do modelo para poder estimar quais variáveis podem ser fixadas para adequar os graus de liberdade. Para sistemas dinâmicos a situação

pode ser ainda pior devido aos mesmos problemas aparecerem para as condições iniciais. Exemplos de simuladores que usam esse tipo dessa arquitetura são o gPROMS e o EMSO (SOARES; SECCHI, 2007; FURLAN *et al.*, 2016).

2.4.1. Simulação de biorrefinarias de etanol de segunda geração

No contexto da valorização da biomassa e produção de biocombustíveis, existe um interesse na literatura no processo de produção de etanol de primeira e segunda geração nos últimos anos. Por ser um processo ainda em desenvolvimento, os trabalhos possuem, em geral, o objetivo de utilizar simulações para estudar e otimizar condições operacionais para uma biorrefinaria de etanol. Dessa forma, são analisados diferentes tecnologias, bem como a viabilidade econômica e o impacto ambiental dos modelos utilizados. Diversos trabalhos objetivam o melhoramento do processo através do gerenciamento de seus recursos energéticos.

Dias *et al.* (2013) simularam um modelo de produção integrado de etanol de primeira e segunda geração no software Aspen Plus[®], avaliando diferentes sistemas de cogeração através de análises técnicas, econômicas e ambientais. O modelo proposto no trabalho consiste em um processo de produção de etanol de primeira geração, que gera matéria-prima para uso no processo de cogeração e sobressalentes para o processo de segunda geração. A simulação engloba as etapas de limpeza, extração de açúcares, tratamento, concentração e fermentação do caldo, destilação e desidratação por peneiras moleculares. Os autores avaliaram também a utilização de tecnologias como a biodigestão de pentoses e caldeiras de alta pressão, além de diferentes configurações de cogeração.

Oliveira *et al.* (2016) executaram simulações de uma biorrefinaria de etanol de primeira e segunda geração no software EMSO, avaliando, por meio do método Pinch, o aprimoramento da utilização de recursos energéticos através da integração energética. O processo simulado utiliza a configuração típica de instalações brasileiras de produção de primeira geração juntamente com o processo de segunda geração, avaliando a utilização de três configurações diferentes de pré-tratamento do bagaço: hidrotérmico, ácido diluído e explosão de vapor. Os autores concluíram que

o uso da integração energética fornece vantagens significativas, provendo reduções consideráveis no consumo energético e, conseqüentemente, nos custos operacionais.

Bechara *et al.* (2016) aplicaram uma metodologia para o projeto de um processo integrado de etanol de primeira e segunda geração com cogeração e integração energética, que consiste na simulação, análise econômica e aplicação de otimização multi-variável biobjetiva, visando encontrar uma configuração mais eficiente de processo. Nesse trabalho foram avaliadas as tecnologias de evaporação de múltiplo efeito, o processo Melle-Boinot de fermentação, pré-tratamento do bagaço por explosão de vapor e hidrólise enzimática. Os autores utilizaram diferentes ambientes computacionais para execução de cada passo de sua metodologia, dentre eles Aspen, MILP-GLK, MATLAB, OSMOSE, Chauvel, QMOO e Excel.

Osaki e Seleglim Jr. (2017) simularam e avaliaram a integração de tecnologias de conversão de biomassa em uma planta pré-existente de processamento de cana-de-açúcar, comparando os impactos do uso do bagaço de cana e seus constituintes para geração de eletricidade ou para produção de bioetanol, objetivando encontrar uma razão operacional ótima para a taxa de biomassa destinada à queima com a taxa de biomassa processada para produção de álcool. O modelo utilizado inclui os processos de pré-tratamento hidrotérmico e de hidrólise, bem como os processos tradicionais de usinas de álcool: fermentação e destilação. A simulação foi executada avaliando diferentes variáveis de controle de operação e variáveis estocásticas, utilizando o método de Monte Carlo.

Outra estratégia para aumentar a viabilidade do processo integrado de produção de etanol de primeira e segunda geração foi utilizada por Mosqueira-Salazar *et al.* (2013), consistindo na quantificação e redução do consumo de água na planta ao inserir o processo de etanol de segunda geração. Os autores simularam no software Aspen Plus[®] diferentes cenários e compararam duas tecnologias de concentração de caldo: evaporação de múltiplo-efeito e separação por membranas. Os autores verificaram que o consumo de água cresce significativamente com a

adição de uma planta paralela para conversão de bagaço, porém, pode ser drasticamente reduzido com a utilização de circuitos fechados e reutilização de condensado, alcançando valores abaixo do limite máximo estipulado pelo estado de São Paulo. Liu e Bao (2017) utilizaram a mesma estratégia em seu trabalho. Por meio de simulações em Aspen Plus[®], os autores propuseram a redução do consumo de água e vapor através da aplicação da tecnologia de pré-tratamento com ácido seco e biodetoxificação. O trabalho demonstrou reduções significativas no consumo energético e de utilidades, reduzindo o custo do etanol celulósico para valores próximos aos do etanol proveniente do milho.

2.4.2. Modelagem e simulação de evaporadores

A modelagem de evaporadores de múltiplos efeitos é um assunto presente na literatura, principalmente por ser uma operação que tem o potencial de reduzir o consumo energético da planta e por possuir aplicações em diversas áreas diferentes. Em geral, os trabalhos nesse assunto possuem o objetivo de reduzir custos de operação através da utilização de técnicas de otimização ou de estratégias de gerenciamento de utilidades. Diversas configurações de evaporadores de múltiplo efeito podem ser encontrados na literatura. Os modelos matemáticos recentes mais comuns baseiam-se em operação em estado estacionário e usam equações de balanço de massa e energia e de transferência de calor.

Gautami e Khanam (2012) desenvolveram um modelo estacionário de um sistema de evaporadores de sete efeitos, típico de indústrias de papel e celulose, e executaram simulações objetivando encontrar uma configuração ótima, considerando complexidades como a variação do ponto de ebulição e das propriedades físicas dos componentes ao passarem pelos efeitos, bem como a formação de incrustações nos efeitos. Para resolução do sistema de equações do modelo, os autores utilizaram um método iterativo. Outra aplicação na indústria de papel e celulose foi feita por Diel *et al.* (2016). Os autores simularam e desenvolveram um modelo estacionário não linear de um sistema de evaporação de múltiplo efeito para essa indústria, equacionando variações de propriedades físicas e de ponto de ebulição e utilizando diferentes configurações e tecnologias, como o flash do condensado, sangria de

vapor, divisão de vapor, pré-aquecimento do licor usando o condensado. O modelo foi desenvolvido no software MAPLE e utilizou-se de um *solver* não linear para resolução do modelo, bem como dados de indústrias de papel e celulose para estimativa de parâmetros.

Chen e Ruan (2016) desenvolveram um modelo matemático em estado estacionário para um sistema de evaporadores de múltiplo efeito acoplado a um sistema de compressão de vapor, objetivando a redução do consumo energético na operação de concentração em uma indústria de suco de frutas. O sistema de equações é solucionado através de um método iterativo combinado com métodos matriciais, utilizando linguagem Visual Basic 6.0.

Sharan e Bandyopadhyay (2017) desenvolveram um modelo estacionário de um sistema de evaporadores de múltiplo efeito acoplado com um sistema de captação de energia solar em uma indústria de produção de glicose de milho, visando à redução dos custos anuais do uso do equipamento. Os autores utilizaram a análise de sensibilidade para calcular melhores parâmetros de operação.

Onishi *et al.* (2017) desenvolveram e otimizaram modelos não-lineares de evaporadores de simples e múltiplo efeito com recompressão de vapor e integração térmica em estado estacionário. O trabalho teve como objetivo reduzir custos de operação de sistemas de evaporadores para dessalinização de água. Os autores utilizaram uma superestrutura matemática como modelo não-linear, solucionado pelo software GAMS e validado pela ferramenta Aspen HYSYS. Os autores demonstraram que a configuração de múltiplo efeito com recuperação de vapor apresenta o menor custo anual para essa aplicação.

Zhang *et al.* (2018) modelaram e simularam um sistema estático de evaporadores de três e cinco efeitos usados para produção de leite em pó, objetivando comparar a performance dessas duas configurações. As simulações foram executadas no software VMGSim.

Diversos trabalhos estudaram a aplicação do sistema de múltiplo efeito na indústria sucroalcooleira. Jorge *et al.* (2010) desenvolveram e validaram um modelo

de quatro evaporadores em série em estado estacionário para o processo de concentração de caldo de cana-de-açúcar, utilizando o software HYSYS. Os autores representaram o evaporador como uma combinação de um trocador de calor com um separador flash. Outra abordagem de sistemas de evaporadores de efeito quádruplo em estado estacionário para concentração de caldo de cana foi feita por Chantasiriwan (2017), com o objetivo de encontrar a melhor distribuição de área de troca de calor para redução de custos de operação.

Lewis *et al.* (2010) modelaram um sistema de evaporação de cinco efeitos em estado estacionário testando diferentes configurações e distribuições de evaporadores do tipo Kestner e Robert. Os autores focaram seu trabalho na modelagem dos parâmetros termodinâmicos da solução de sacarose, principalmente na elevação do ponto de ebulição, usando para isso o modelo UNIFAC e dados de propriedades do software Aspen Plus.

Chantasiriwan (2015) desenvolveu um modelo de um sistema de evaporadores de triplo efeito concorrente usado na concentração de caldo de cana em estado estacionário, objetivando a otimização da distribuição de área de troca térmica nos evaporadores. O modelo considera a presença de incrustações, consistindo em um conjunto de equações que forma um sistema não linear resolvido por métodos iterativos.

Cyklis (2017) modelou um sistema de evaporadores de filme descendente de cinco efeitos para concentração de caldo-de-cana com o objetivo de estimar coeficientes de transferência de calor na presença de incrustações. O modelo contém correlações experimentais para estimar a variação das propriedades físicas do caldo em função da temperatura e o uso de números adimensionais para estimativa do coeficiente de troca de calor.

Outra abordagem de interesse na modelagem de evaporadores é o estudo de seu comportamento em regime não estacionário, ou seja, com propriedades e variáveis que podem variar com o tempo em um mesmo volume de controle. Cadet *et al.* (2000) modelaram e validaram um sistema dinâmico de cinco efeitos formados

por evaporadores de líquido ascendente, usado em indústrias de cana-de-açúcar, usando modelagem a parâmetros concentrados e supondo equilíbrio termodinâmico dentro dos equipamentos.

Pérez (2001) simulou um sistema dinâmico de evaporadores de cinco efeitos do tipo Robert e filme descendente, com o auxílio de um banco de dados externo com dados estruturais de evaporadores. O autor simulou perturbações na pressão do vapor e vazão do caldo, com o objetivo de analisar a resposta dos equipamentos a essas perturbações.

Lerkkasemsan *et al.* (2017) desenvolveram um modelo dinâmico para evaporadores de múltiplo efeito de filme descendente para concentração de soluções de açúcar, levando em conta balanços de massa, energia e momento. Em seu trabalho, os autores elaboraram perfis de concentração, temperatura e taxa de evaporação do fluido ao percorrer as paredes externas do tubo por onde se passa internamente o vapor.

Outros trabalhos desenvolveram a modelagem dinâmica de evaporadores de múltiplo efeito para diferentes aplicações industriais. Miranda e Simpson (2005) desenvolveram um modelo e executaram simulações dinâmicas de um sistema de evaporadores de cinco efeitos para concentração de suco de tomate. Em seu trabalho, os autores apresentaram uma análise de sensibilidade e estimativa de parâmetros. Além disso, realizaram análises da resposta do equipamento para perturbações na temperatura do vapor. Kumar *et al.* (2013) modelaram e executaram simulações dinâmicas de um sistema de evaporação de seis efeitos composto por evaporadores de filme descendente usados na indústria de papel e celulose. Os autores usaram o software MATLAB para resolver o sistema de equações algébrico-diferenciais e analisaram a dinâmica do sistema aplicando perturbações nas correntes de entrada. Mazini *et al.* (2014) desenvolveram um modelo dinâmico de evaporadores de seis efeitos para uma planta de dessalinização usando o software MATLAB. Bojnourd *et al.* (2015) desenvolveram um modelo dinâmico de evaporadores de quatro efeitos para produção de leite em pó. Os autores consideraram o líquido como uma mistura binária de água e sólidos e compararam

os modelos a parâmetros concentrados e distribuídos com dados de uma instalação industrial. Os resultados demonstram que o modelo a parâmetros distribuídos prevê melhor o comportamento do processo, principalmente as temperaturas dos efeitos. Díaz-Ovalle *et al.* (2017) modelaram o comportamento dinâmico de líquidos ao percorrerem as paredes externas dos tubos de um evaporador de múltiplo efeito. Os autores usaram a equação de Bernoulli e dos gases ideais para descrever o comportamento do vapor e abordaram em seu trabalho a presença de incrustações, bem como a variação da viscosidade do líquido em função do comprimento do tubo.

Jesus (2004), em sua tese de doutorado, aplicou redes neurais para a modelagem e simulação dinâmica das etapas de evaporação e cristalização do processo de produção de açúcar. O autor também validou seu modelo através de comparações com dados reais de usinas do estado de São Paulo.

Silva (2013) em sua dissertação de mestrado modelou um sistema de evaporadores múltiplo efeito do tipo Robert, usado para concentração de caldo em usinas sucroalcooleiras, implementou e executou simulações dinâmicas no software EMSO. O trabalho contava com modelagens abordando parâmetros concentrados e distribuídos, consistindo em um sistema de equações diferenciais ordinárias e parciais de balanço de massa e energia, bem como equações empíricas para o cálculo de propriedades físicas e termodinâmicas a partir de um *plugin* externo, o VRTherm. A autora utilizou *solvers* presentes no simulador para resolução do sistema e o método das diferenças finitas para solução de equações diferenciais parciais. O trabalho apresentou também análises dinâmicas através da simulação de perturbações. Quagliata (2015) também utilizou o software EMSO para a implementação de modelos de evaporadores, comparando os modelos flash, Robert e filme descendente, de simples e múltiplo efeito, com atuação de controladores, visando uma melhoria a partir do método de análise de sensibilidade. Em sua dissertação, a autora realizou análises dinâmicas através da simulação de perturbações para uma mistura de água e sacarose, objetivando validar a efetividade dos controladores. A principal diferença das dissertações mencionadas está nas considerações dos modelos. Silva (2013) utilizou um modelo de corrente de caldo

mais complexo, contando com a presença de sólidos insolúveis e usou uma abordagem mais simples para a descrição do fenômeno de transferência de calor, sem considerar as zonas de aquecimento e de evaporação no interior dos tubos, considerando-os sempre cheios. Já Quagliata (2015) considerou o caldo como uma mistura de água e sacarose e considerou zonas de aquecimento e mudanças de fase dentro dos tubos. Esses trabalhos diferenciam-se dos demais ao utilizarem do cálculo das propriedades físicas de cada um dos componentes do modelo para estimativa de variáveis termodinâmicas e de estado das misturas, como a elevação do ponto de ebulição, ao invés do uso de correlações empíricas diretas.

2.4.3. Modelagem e simulação de fermentadores

A modelagem e simulação de fermentadores para produção de etanol é um assunto abundante devido à vasta quantidade de aplicações e formas diferentes de operação desse processo. Em geral, os trabalhos recentes procuram encontrar formas de melhorar, otimizar ou alterar o tradicional processo de produção de álcool de primeira geração e segunda geração através da simulação, avaliação e validação de diferentes modelos matemáticos e cinéticos.

Dai *et al.* (2014) simularam um modelo de um sistema dinâmico de fermentação em batelada alimentada para produção de etanol. O sistema de equações que governava o processo era composto por equações diferenciais de balanço de massa e de componente e contava também com as equações cinéticas de reação. Além disso, os autores introduziram no modelo equações que descrevem a temperatura e a energia do sistema, permitindo uma estimativa de parâmetros mais precisa e a otimização dinâmica do processo.

Rodman e Gerogiorgis (2016) simularam e validaram um modelo cinético de fermentação alcoólica para produção de cerveja no software MATLAB, objetivando a otimização multi-objetivo do processo. O modelo contava com equações algébrico-diferenciais de crescimento celular específico e das variáveis cinéticas que descrevem a reação de fermentação. Dessa forma, os autores encontraram

parâmetros ótimos de operação capazes de reduzir em até 16 horas o tempo de fermentação.

Halder *et al.* (2016) simularam um modelo de fermentador para produção de bioetanol a partir do néctar de flores usando os ambientes computacionais MATLAB, GRAPHPAD PRISM, POLYMATH e Microsoft Office Excel para resolução do sistema de equações algébrico-diferenciais que governam o modelo cinético do processo. Os autores também executaram experimentos em bancada para estimativa de parâmetros e validação do modelo matemático, usando três concentrações diferentes de substrato e comparando diferentes modelos cinéticos de fermentação com as curvas obtidas experimentalmente. O modelo de Hinshelwood demonstrou-se mais consistente, prevendo mais efetivamente a resposta dinâmica de crescimento celular durante a fermentação.

Liu *et al.* (2016) simularam e otimizaram um modelo de um sistema de sacarificação e fermentação simultânea de arroz para produção de etanol a partir de um conjunto de equações algébrico-diferenciais que descrevem a cinética da reação. Para resolução do sistema, os autores utilizaram o software MATLAB e executaram experimentos em bancada para estimativa de parâmetros. Além disso, houve também um equacionamento das constantes cinéticas em função da temperatura para a modelagem de um sistema dependente da temperatura. Dessa forma, os autores melhoraram o processo, encontrando os limites de temperatura de operação, bem como seu perfil para uma operação ótima.

Karapatsia *et al.* (2016) modelaram, simularam e otimizaram um sistema dinâmico de fermentação de etanol em batelada e batelada alimentada de açúcares hidrolisados de origem lignocelulósica e executaram experimentos em escala de bancada para estimativa de parâmetros e validação do modelo. O conjunto de equações que descreviam a fermentação era composto por equações algébrico-diferenciais de balanço material dentro e fora da célula e de cinética de reação, seguindo o modelo de Monod. Os autores verificaram que a alimentação seguindo uma curva exponencial apresentou resultados promissores. Porém, concluíram que estudos mais avançados são necessários.

Pardo-Planas *et al.* (2017) simularam um modelo de um processo de fermentação alcóolica a partir de gás de síntese de origem biomássica usando Aspen Plus. O modelo do processo contava com módulos de gaseificação, fermentação e recuperação de produto e usava parâmetros fixos de fermentação. Os autores avaliaram o desempenho da planta, demonstrando o potencial desse método de produção de etanol.

Rodrigues *et al.* (2018) modelaram e simularam matematicamente um processo de fermentação alcóolica extrativa em estado estacionário a partir do caldo de cana com arraste de etanol por retirada contínua de gás carbônico. O autor também realizou experimentos em bancada para validar o desempenho da simulação, bem como estimar os parâmetros das equações cinéticas. O modelo cinético adotado foi o de Andrews-Levenspiel, que considera inibição por produto e substrato. O trabalho demonstrou que a retirada de CO₂ permite um aumento na concentração de açúcar da alimentação, o que leva a maiores concentrações de etanol.

Sreemahadevan *et al.* (2018) modelaram, simularam e validaram um modelo cinético de fermentação de glicose e xilose por *Saccharomyces cerevisiae* e *Scheffersomyces stipitis*. O modelo conta com equações cinéticas de conversão e crescimento celular específico com inibição por produto, as quais foram solucionadas no software MATLAB. Os autores concluíram que o uso de co-culturas com concentrações iguais resultam em quantidades de etanol abaixo dos resultados do uso de culturas puras, necessitando uma otimização das condições de uso desse método fermentativo.

Song *et al.* (2018) simularam e otimizaram uma planta de bioetanol lignocelulósico no software PRO/II v9.3. O modelo era composto por módulos de hidrólise, fermentação e purificação. Os autores analisaram o impacto econômico da implementação de recompressão de vapor e integração energética e concluíram que essas estratégias podem fornecer uma economia de até 42,8 % de utilidades quentes.

Fonseca (2014), em sua dissertação de mestrado, implementou no simulador de processos EMSO modelos matemáticos de sistemas de fermentação com duas configurações: um sistema composto de seis biorreatores em batelada alimentada e um sistema composto por quatro biorreatores em série operados em regime permanente. O autor utilizou o modelo cinético de Ghose & Tyagi, que leva em conta a inibição pelo substrato e pelo produto e comparou a precisão dos modelos com um modelo de fermentação com conversão estequiométrica, verificando que, para configurações contínuas e descontínuas os modelos implementados de fermentação contínua e batelada alimentada são mais adequados, apesar do modelo de conversão estequiométrica possuir menor consumo computacional, sendo recomendado para aplicações em otimização. Nesse contexto, Fonseca *et al.* (2017) compararam os modelos de fermentadores citados anteriormente e analisaram o comportamento da taxa de conversão de sacarose para cada um deles. Os autores propuseram o melhoramento do modelo de conversão estequiométrica através do uso de uma aproximação linear para a taxa de conversão de sacarose.

Guilherme (2014), em sua tese de doutorado, modelou um processo de hidrólise enzimática de bagaço de cana consistindo de um sistema de sacarificação e fermentação simultânea e realizou experimentos para estimativa de parâmetros e validação do modelo. O autor comparou a performance da fermentação em sistemas de batelada e batelada alimentada, concluindo que o sistema de batelada alimentada alcança valores ótimos de etanol utilizando 1/3 da carga enzimática utilizada no processo em batelada.

Pereira (2016), em sua dissertação de mestrado, modelou e simulou em Excel e com algoritmos implementados em Python/IPython Notebook um processo de produção de etanol a partir do pedúnculo de caju, objetivando sua otimização. O autor utilizou dados experimentais para estimativa de variáveis através do uso de redes neurais artificiais e comparou diferentes configurações e modelos matemáticos. Analisando as simulações, o autor concluiu que o modelo com adição da influência da concentração inicial da célula e agitação pela hipótese de um filme

estagnado em torno da célula floculante bem como o modelo predito pelas redes neurais foram os mais adequados para o processo.

2.4.4. Simulador de processos EMSO

EMSO (*Environment for Modeling, Simulation and Optimization*) é um simulador de processos orientado a equações não comercial, disponível sem custos para propósitos acadêmicos. Diferente de ambientes computacionais como MATLAB, EMSO possui bibliotecas de modelos de equipamentos e de propriedades termodinâmicas e de fluidos. Além disso, esse simulador possui características que permitem a construção de modelos, seja unindo pequenos modelos ou alterando modelos padrões, bem como estimar seus parâmetros e formular problemas de otimização através do uso de sua linguagem orientado a objeto. Todas essas tarefas podem ser executadas através do uso de estruturas básicas e regras de sintaxe. A partir da conexão de modelos, o programa permite modelar complexos processos, dinâmicos ou estacionários, e solucionar suas equações através da aplicação de diferentes *solvers* implementáveis (SOARES; SECCHI, 2003; SOARES, 2007).

O simulador EMSO também possui ferramentas que verificam a consistência de unidades de medida utilizadas, das condições iniciais e da capacidade de resolução do sistema de forma automática. O teste de resolução é executado através da análise dos graus de liberdade do sistema de equações algébrico-diferenciais, objetivando zerar esse valor, indicando a necessidade de adicionar equações ou especificar variáveis quando necessário. Além disso, esse ambiente computacional possui compatibilidade com programas externos (*plug-ins*) que podem auxiliar na execução de simulações, como biblioteca de propriedades termodinâmicas, e gera dados em forma de tabelas em Excel (SOARES; SECCHI, 2003; SOARES, 2007).

2.5. Considerações finais

A pesquisa bibliográfica apresenta diversos trabalhos abordando temas relacionados à simulação de biorrefinarias de produção de etanol ou de duas das etapas principais do processo: a evaporação e fermentação. Esses trabalhos focam

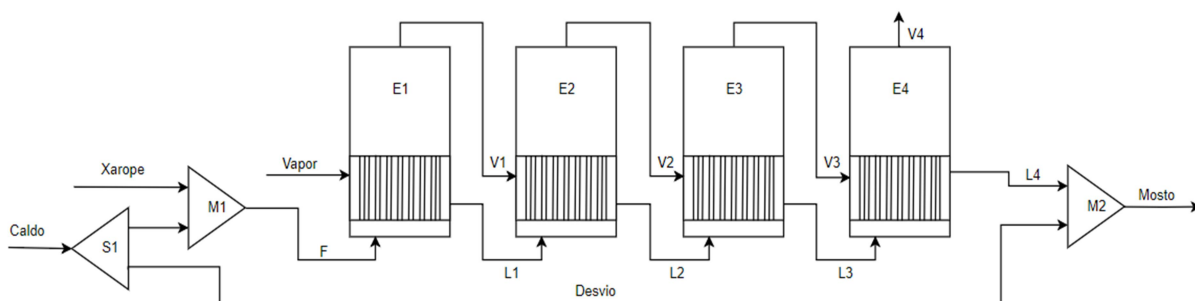
em trabalhar diferentes configurações e métodos de processamento de matéria-prima, objetivando o melhoramento da operação do processo de obtenção de etanol de primeira e segunda geração. Porém, nota-se que esses estudos utilizam modelos simples dessas principais etapas, focando na abordagem estacionária, uso de equações de conversão no lugar de equações cinéticas de fermentação e correlações empíricas de mistura. A abordagem dinâmica é mais notada nos trabalhos que focam especificamente na modelagem de evaporadores de múltiplo efeito e fermentadores. Desses trabalhos, nota-se bastante interesse na modelagem de fermentadores para produção de etanol de primeira e segunda geração. Em contraste, pouco se encontra sobre esse tema na modelagem dinâmica de evaporadores de múltiplo efeito. Dessa forma, existem grandes lacunas no que se refere a análises dinâmicas do processo de produção de etanol, seja de primeira ou de segunda geração. Além disso, a maioria dos trabalhos apresentados utilizam simuladores comerciais de arquitetura sequencial-modular que, além de possuírem difícil acesso, utilizam modelos prontos que não permitem a visualização e alteração de suas equações.

3. METODOLOGIA

3.1. Modelo matemático do sistema de evaporação

A representação esquemática do sistema de evaporação de múltiplo efeito é mostrada na Figura 1. O modelo do sistema, escrito em EMSO, consiste de um conjunto de quatro evaporadores em série do tipo Robert. Cada um dos evaporadores possui uma entrada de vapor, uma entrada de caldo, uma saída líquida (caldo concentrado), uma saída de vapor (vapor vegetal). A primeira operação consiste na separação da corrente de caldo clarificado, proveniente das etapas de extração e tratamento do caldo, em duas partes: uma é misturada com o xarope, proveniente da etapa de hidrólise da celulose presente no bagaço de cana-de-açúcar e usado como corrente de alimentação para os evaporadores, e a outra é misturada com a corrente de saída do quarto evaporador (caldo concentrado), formando a corrente de mosto enviada a um tanque-pulmão que abastece o sistema de fermentação.

Figura 1 - Representação esquemática do sistema de evaporação



Fonte: elaborada pelo autor

O sistema de evaporadores é alimentado por uma corrente *Vapor* composta de vapor saturado a 394,2 K e 2,3 atm (QUAGLIATA, 2015). As saídas líquidas e de vapor do primeiro evaporador (*L1* e *V1* na Figura 1) são usados como correntes de entrada do segundo, e assim por diante.

A corrente *Caldo*, baseada no trabalho de Quagliata (2015), está a 373 K e 2,3 atm e representa o caldo de cana-de-açúcar tratado, consistindo de uma mistura

de 15 % em massa de sacarose em água, concentração usual para teor de sacarose em cana-de-açúcar. Sua vazão volumétrica é de 650 m³/h (supondo um processamento de 600 t/h de cana-de-açúcar), do qual 350 m³/h são desviados e o restante é misturado com o xarope de glicose e concentrado nos evaporadores, onde a alimentação F é concentrada até cerca de 50 °Brix. O caldo concentrado ($L4$) é então misturado ao caldo desviado ($Desvio$) para atingir cerca de 20 °Brix, concentração ideal para o processo fermentativo.

A corrente *xarope* é considerada uma mistura de água e glicose (10 % em massa) a 373 K e 2,3 atm, baseando-se no trabalho de Furlan *et al.* (2012). Os autores apresentaram uma simulação de um processo de pré-tratamento pelo método organosolv, onde a celulose é separada da lignina em forma sólida e diluída em uma razão mássica de 1:10, depois hidrolisada por enzimas com conversão de 80 % em glicose. A vazão da corrente *xarope* (145 m³/h) é calculada a partir da quantidade de celulose presente na cana-de-açúcar, cuja composição em massa adotada pelos autores é de 0,62 % de glicose, 4,77 % celulose, 13,3 % sacarose, 71,57 % água e 9,74 % de outras substâncias inertes ao processo. Foi adotado também um dos cenários abordados no trabalho, onde todo o bagaço é hidrolisado, sendo a celulose usada para produção de etanol e o restante (hemicelulose e lignina) queimado nas caldeiras.

O modelo de cada evaporador é baseado no trabalho de Quagliata (2015) e consiste de um conjunto de equações fenomenológicas algébrico-diferenciais, consistindo de balanços de massa, energia, equações de transferência de calor, equações de equilíbrio de fases e de equações que descrevem os parâmetros termodinâmicos e físicos dos componentes do sistema. As seguintes hipóteses foram feitas no desenvolvimento do modelo:

- A corrente líquida é representada por uma mistura de água, sacarose e glicose.
- As fases estão completamente misturadas.
- Não há perdas de energia através das paredes do evaporador.

- A mistura é ideal.
- As correntes líquidas e gasosas são representadas por modelos de líquido ideal e gás ideal, respectivamente.

O balanço material (Equação (3)) é aplicado para cada componente do sistema. Por ser um sistema dinâmico as equações são representadas por equações diferenciais representadas pelo acúmulo, entrada e saída de matéria em cada evaporador i .

$$\frac{dn_{k,i}}{dt} = L_{i-1}zliq_{k,i-1} - L_i zliq_{k,i} - V_i zvapv_{k,i} \quad (3)$$

As equações de balanço material possuem a restrição algébrica representada pela Equação (4).

$$n_{k,i} = Nl_i zliq_{k,i-1} + Nv_i zvapv_{k,i} \quad (4)$$

na qual L_{i-1} é a vazão molar da corrente de alimentação (para o primeiro evaporador, L_0 corresponde à corrente F), L_i e V_i são as vazões molares das correntes de saída líquida e vapor vegetal, Nl_i e Nv_i são as quantidades de matéria nas fases líquida e de vapor dentro de cada evaporador i , respectivamente. $zliq_{k,i}$ e $zvapv_{k,i}$ representam a fração molar do componente k presente nas correntes de saída ($zliq$ para a fase líquida e $zvapv$ para a vapor) e $n_{k,i}$ é a quantidade de matéria de cada componente k no evaporador i . O volume de controle do balanço material é representado pelo casco interno do evaporador e seus tubos. Dessa forma, a entrada de vapor para aquecimento do caldo em cada evaporador não aparece no balanço.

Como $zliq$ e $zvapv$ representam a fração molar de cada componente na fase líquida e vapor, respectivamente, suas somas em k devem ser unitárias em cada corrente, como descrito nas Equações (5)-(6), onde $NComp$ é o número de componentes da corrente.

$$\sum_{k=1}^{NComp} zliq_{k,i} = 1 \quad (5)$$

$$\sum_{k=1}^{NComp} z_{vapv_{k,i}} = 1 \quad (6)$$

Analogamente ao balanço material, o balanço de energia é baseado no acúmulo, entrada e saída de energia. O balanço, Equação (7), contabiliza a troca de calor entre o caldo dentro do evaporador e o vapor nas paredes externas dos tubos e a entrada e saída de energia por meio das correntes materiais em cada evaporador i .

$$\frac{dEnergia_i}{dt} = L_{i-1}hliq_{i-1} - L_i hliq_i - V_i hvapv_i + \dot{Q}_i \quad (7)$$

nas quais $hliq_{i-1}$, $hliq_i$ e $hvapv_i$ são a entalpia molar das correntes de alimentação, de saída líquida e de vapor vegetal, respectivamente, \dot{Q}_i é a taxa de calor trocado entre o caldo e o vapor alimentado ao evaporador em questão. A variável *Energia* representa a energia interna do volume de controle e é calculada a partir da Equação (8)

$$Energia_i = N_l hliq_i + N_v hvapv_i - P_i Vol_i \quad (8)$$

na qual P_i e Vol_i são a pressão e volume internos do evaporador i , respectivamente.

Em cada evaporador i , o equilíbrio térmico, mecânico e químico entre as correntes de saída líquida e vapor vegetal são estabelecidos pelas Equações (9)-(11)

$$T_{liq,i} = T_{vapv_i} \quad (9)$$

$$P_{liq,i} = P_{vapv_i} \quad (10)$$

$$f_{liq,i} = f_{vapv_i} \quad (11)$$

Propriedades físico-químicas de componentes são obtidas de biblioteca de equações e propriedades do EMSO e correlações empíricas e equações de estado do banco de dados termodinâmicos VRTherm, que usa variáveis de estado (pressão, temperatura) para executar os cálculos. A partir das propriedades individuais, da fração molar de cada componente da mistura, das variáveis de estado e dos modelos de líquido e vapor considerados, o banco de dados calcula as

propriedades físico-químicas da mistura. O Anexo A mostra as propriedades e respectivas equações executadas no banco de dados para cada componente.

A taxa de transferência de calor entre o vapor e o caldo de cana em cada evaporador i é calculada pela Equação (12),

$$\dot{Q}_i = U_i A_i (T_i - T_{vap_i}) \quad (12)$$

sendo U_i o coeficiente global de transferência de calor, A_i a área de troca térmica, T_i a temperatura do conteúdo do evaporador e T_{vap_i} a temperatura do vapor saturado na parede externa dos tubos. A taxa de transferência de calor também está relacionada com a quantidade de vapor retirado do caldo, como estabelecido na Equação (13)

$$\dot{Q}_i = V_i (h_{vap} v_i - h_{liq_i}) \quad (13)$$

O volume interno de cada evaporador, cujas dimensões são apresentadas na Tabela 1, é calculado a partir das dimensões da calandra e dos tubos através da Equação (14)

$$Vol_i = \pi \frac{Dc_i^2}{4} (He_i - Ht_i) + \pi \frac{Dt_i^2}{4} Ht_i Nt_i \quad (14)$$

sendo Dc_i o diâmetro da calandra, He_i a altura total do evaporador, Ht_i a altura dos tubos, Dt_i seu diâmetro e Nt_i sua quantidade. O volume também está relacionado com a restrição algébrica de espaço, consistindo no fato de que o caldo e o vapor ocupam todo o volume interno da calandra, considerando que os tubos estão completamente cheios pelo líquido. Essa relação está apresentada na Equação (15).

$$Vol_i = Nv_i v v_i + Nl_i v l_i - \pi \frac{Dt_i^2}{4} Ht_i \quad (15)$$

sendo $v v_i$ e $v l_i$ os volumes molares do vapor e do líquido, respectivamente.

A área de troca térmica em cada efeito também é calculada a partir das propriedades geométricas do equipamento (Equação (16)), variando em função das dimensões dos tubos.

$$A_i = Nt_iDt_iHt_i \quad (16)$$

O cálculo de grau Brix do caldo em cada evaporador é realizado a partir da massa de cada componente na saída líquida, como demonstrado na Equação (17).

$$Brix_i = \frac{M_{sacarose,i} + M_{glicose,i}}{M_{sacarose,i} + M_{glicose,i} + M_{\text{água},i}} \quad (17)$$

Tabela 1 - Dimensões dos evaporadores

	Evaporador			
	1	2	3	4
Diâmetro da calandra (D_c) (m)	5,2	5,2	4,2	4,2
Altura total (H_e) (m)	7,2	7,2	7,2	7,2
Quantidade de tubos (Nt)	8178	8178	5232	5232
Diâmetro dos tubos (D_t) (m)	0,0328	0,0328	0,0328	0,0328
Altura dos tubos (H_t) (m)	3,6	3,6	3,6	3,6

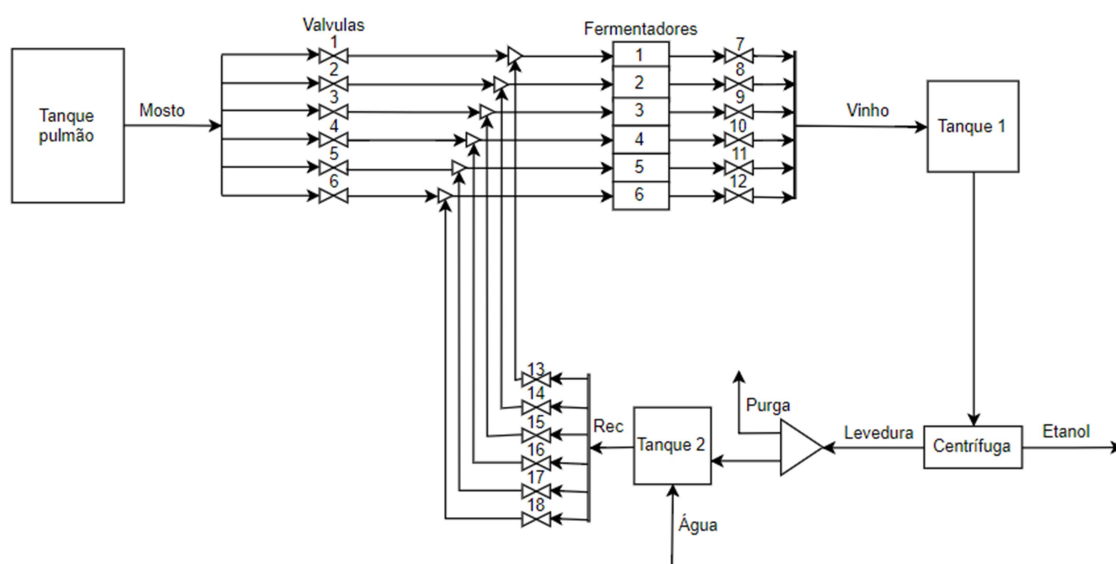
Fonte: Elaborada pelo autor

3.2. Modelo matemático do sistema de fermentação

A representação esquemática do sistema de fermentação em regime de batelada alimentada é mostrada na Figura 2. O modelo do sistema baseia-se nos trabalhos de Fonseca (2014) e Fonseca *et al.* (2017) e consiste de um conjunto de seis fermentadores em paralelo. Cada um dos fermentadores possui uma entrada de mosto, uma entrada de reciclo de leveduras (o esquema apresenta essa entrada como uma junção com a corrente de mosto para facilitar a visualização) e uma saída de produto. A corrente de mosto é inicialmente dividida em seis partes. Porém, como os fermentadores operam em regime de batelada alimentada, a alimentação em cada fermentador é executada de forma descontínua, através do estado de abertas e fechadas das válvulas numeradas de 1 a 6 no esquema. A descarga dos fermentadores também é executada da mesma forma (válvulas 7 a 12 no esquema). Dessa forma, cada fermentador opera de forma descontínua, com entrada e saída de corrente em um determinado intervalo de tempo. Porém, o sistema de seis

fermentadores em paralelo como um todo opera de forma contínua, ou seja, em todo momento existe passagem de corrente de mosto por pelo menos uma das válvulas 1 a 6 e de corrente de vinho por pelo menos uma das válvulas 7 a 12, cada uma com seu tempo específico de abertura.

Figura 2 - Representação esquemática do sistema de fermentação



Fonte: adaptado de Fonseca (2014)

O sistema contém 18 válvulas: as válvulas de 1 a 6 controlam a alimentação da corrente *Mosto* nos fermentadores, as de 7 a 12 controlam a descarga (*Vinho*), as de 13 a 18 controlam a entrada de reciclo de leveduras (*Rec*). Cada válvula possui um tempo específico para abertura, permanência em abertura e fechamento, a partir do tempo de início da simulação. Os valores de tempo especificados para cada válvula são demonstrados na Tabela 2.

A simulação do modelo dos fermentadores pode ser dividida em operações de inoculação, enchimento, batelada e descarga. Essas operações são executadas em cada fermentador em seu período específico, definido pelo tempo de abertura e fechamento de suas válvulas estabelecido por Fonseca *et al.* (2017). O período de inoculação consiste na abertura da respectiva válvula de reciclo (uma das válvulas dentre as 13 a 18), que contém água, células e etanol. Trinta minutos depois ocorre

o fechamento do reciclo e a abertura da respectiva válvula de alimentação (uma das válvulas dentre as 1 a 6), caracterizando o período de enchimento do tanque com a corrente *mosto* (solução de água, glicose e sacarose), que dura 5 horas.

Tabela 2 - Especificações das válvulas

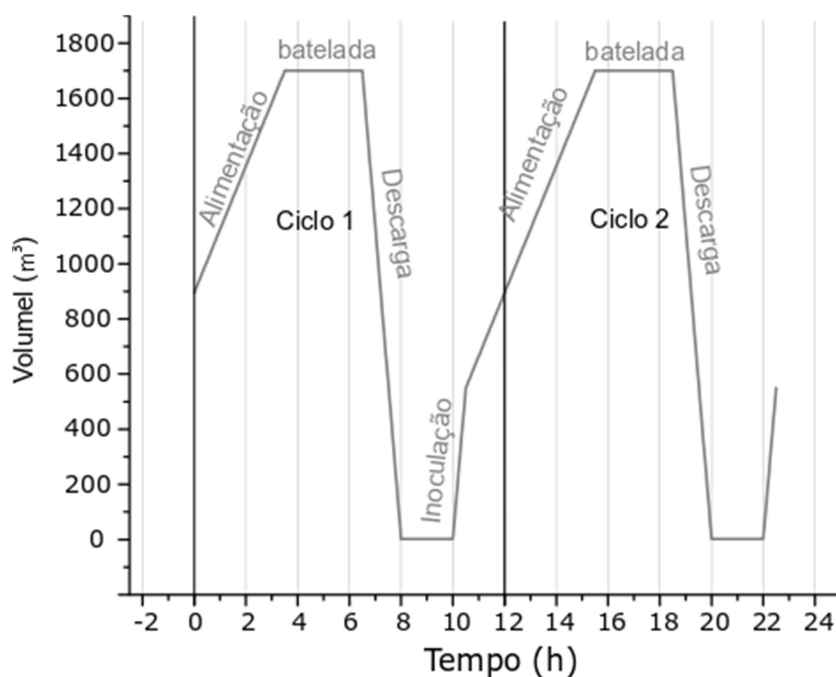
Válvula	Início da abertura (h)	Tempo de permanência aberta (h)
1	0,5	
2	10,5	
3	8,5	5
4	6,5	
5	4,5	
6	2,5	
7	8,5	
8	6,5	
9	4,5	1,5
10	2,5	
11	0,5	
12	1,5	
13	12	
14	10	
15	8	0,5
16	6	
17	4	
18	2	

Fonte: adaptado de Fonseca *et al.* (2017)

A batelada é o período em que as válvulas de entrada e saída do respectivo fermentador estão fechadas, com duração de 3 horas. Logo após, inicia-se o período de descarga do vinho (mistura de água, células e etanol), com a abertura da respectiva válvula de saída (uma das válvulas dentre as 7 a 12), por 90 minutos. Após a descarga, os fermentadores ficam sem caldo por 2 horas, representando o

período de limpeza do equipamento. O ciclo completo de operação dura 12 horas. Isso significa que algumas válvulas iniciam a simulação já abertas, pois seu período de abertura cruza com o tempo de ciclo, como ocorre, por exemplo, com a válvula de alimentação do segundo fermentador. Conforme se vê na Figura 3 e na Tabela 2, como a válvula de alimentação de caldo do fermentador dois (válvula 2) inicia sua abertura em 10,5 horas e permanece aberta por 5 horas, no início do ciclo seguinte esta já inicia-se aberta. Nesse intervalo existe o aumento no volume de caldo dentro do equipamento, cessando após o fechamento da válvula. O vinho descarregado de cada fermentador é encaminhado para o *Tanque 1*.

Figura 3 - Dinâmica do volume de caldo no fermentador dois



Fonte: elaborado pelo autor

O tanque de armazenamento (*Tanque 1*) recebe correntes de saída de todos os fermentadores e continuamente envia vinho para *Centrifuga*, a uma vazão de 850 m³/h, onde ocorre a separação da corrente de entrada em duas correntes de saída, uma rica em etanol (*Etanol*) e uma rica em leveduras (*Levedura*). Da corrente rica em leveduras (creme de levedura), retira-se uma *Purga* de 7,5 % da água presente, e o restante é enviado para um tanque de mistura (*Tanque 2*), onde é diluído com

uma corrente de água (simulando o processo de tratamento) e enviada para as válvulas de reciclo que estão conectadas aos fermentadores.

Os modelos de operações usados no sistema de fermentação, assim como de evaporação, seguem equações de balanço de massa, porém, não possuem balanço de energia, pois considera-se que o sistema opera de forma isotérmica. As equações são funções da concentração mássica de cada elemento presente no caldo e de sua vazão. Por sua vez, o modelo da corrente assume uma mistura de cinco componentes: água, sacarose, glicose, leveduras e etanol. A densidade dessa corrente é considerada constante.

Os fermentadores são modelados como tanques de mistura perfeita, com duas entradas (uma de mosto e uma de inoculação) e uma saída. Dessa forma possui equações diferenciais de volume (considerando densidade constante) e concentração por componente (Equações (18)-(20)).

$$\frac{dV_f}{dt} = F_{entrada1} + F_{entrada2} - F_{saída} \quad (18)$$

$$\frac{dC_k}{dt} = \frac{F_{entrada1}(C_{entrada1,k} - C_k)}{V_f} + \frac{F_{entrada2}(C_{entrada2,k} - C_k)}{V_f} + r_k \quad (19)$$

$$C_k = C_{saída,k} \quad (20)$$

Sendo V_f o volume de líquido no fermentador, C_k sua concentração (para cada componente k), $F_{entrada1}$, $F_{entrada2}$ e $F_{saída}$ as vazões volumétricas das duas correntes de entrada e da corrente de saída do equipamento e $C_{entrada1,k}$, $C_{entrada2,k}$ e $C_{saída,k}$ suas respectivas concentrações de cada componente k . O modelo do fermentador não possui especificações de suas dimensões, na simulação o volume máximo de caldo apresentado por cada fermentador é de 1700 m³ e uma média de 6050 m³ de volume total presente simultaneamente nos seis fermentadores. Os tanques de armazenamento são modelados da mesma forma que os fermentadores, seguindo balanços semelhantes, diferindo apenas por não haver termos de geração.

Os termos de geração presente nos balanços de massa por componente são calculados de acordo com o modelo cinético de Ghose-Tyagi de crescimento celular adotados por Fonseca (2014) (Equação (21)) e com uso de informações de

coeficientes de rendimento, conforme Equações (22)-(26). Para a conversão de sacarose para glicose o autor adotou uma cinética de primeira ordem, com coeficiente de velocidade alto o suficiente para realizar a conversão completa da hexose.

$$\mu = \mu_{max} \frac{C_g}{k_s + C_g + \frac{C_g^2}{k_I}} \left(1 - \frac{C_P}{C_{critP}}\right) \quad (21)$$

$$r_a = 0 \quad (22)$$

$$r_X = (\mu - k_D)C_X \quad (23)$$

$$r_s = -kC_s \quad (24)$$

$$r_g = -\mu \frac{C_X}{Y_{X/G}} + \frac{kC_s}{Y_{S/G}} \quad (25)$$

$$r_{etanol} = \mu C_X \frac{Y_{P/G}}{Y_{X/G}} \quad (26)$$

Sendo μ a velocidade específica de crescimento celular (h^{-1}), μ_{max} a velocidade específica de crescimento celular máxima (h^{-1}), k a constante de velocidade de reação de primeira ordem (h^{-1}), k_s a constante de meia-velocidade de crescimento celular ($kg\ m^{-3}$) e k_I a constante de inibição pelo produto ($kg\ m^{-3}$). C e r são a concentração ($kg\ m^{-3}$) e a taxa de reação ($kg\ m^{-3}\ h^{-1}$) de cada componente indicado pelo seu subscrito (g para glicose, s para sacarose, P para etanol, X para as leveduras, a para a água), C_{critP} é a concentração crítica de etanol ($kg\ m^{-3}$), k_D é a constante de morte celular (h^{-1}), $Y_{X/G}$, $Y_{P/G}$ e $Y_{S/G}$ são os coeficientes globais de rendimento células/glicose, etanol/glicose e sacarose/glicose, respectivamente (todos adimensionais). O modelo das válvulas alterna entre dois estados: aberto e fechado. A alternância ocorre em função do tempo de acordo com o valor de uma função retangular periódica (isto é, uma função com um degrau unitário seguido por outro degrau em sentido contrário). Esse esquema foi elaborado por Fonseca (2014) e está descrito pelas Equações (27) e (28).

$$u = \text{sen}\left(\pi\left(2\frac{t}{t_{ciclo}} + 1,5 - \frac{t_{abertura}}{t_{ciclo}} + 2\frac{t_{fase}}{t_{ciclo}}\right)\right) + \text{cos}\left(\pi\frac{t_{abertura}}{t_{ciclo}}\right) \quad (27)$$

$$w = 0,5 \left(1 + \tanh \left(-\frac{u}{\text{eps}} \right) \right) \quad (28)$$

A função u é uma função periódica que executa a abertura das válvulas, sendo t o tempo, t_{ciclo} o período do ciclo, t_{abertura} o tempo em que a válvula se mantém aberta e t_{fase} o atraso de fase para abertura da válvula. A função w aproxima a função periódica em uma função retangular quanto menor for o valor de eps .

As centrífugas são modeladas como divisores de corrente, com uma entrada e duas saídas. Dessa forma considera-se que não existe acúmulo no equipamento. Os balanços de massa são feitos de forma parcial para as correntes de saída rica em etanol (vinho de levedurado, Equação (32)) e em leveduras (creme de leveduras, Equação (30)). As concentrações de cada componente k (exceto as leveduras) na saída são calculadas levando em conta a conservação de massa, comparando suas frações mássicas na entrada e na saída, considerando que toda levedura saia no creme de leveduras. Dito de outra forma, a centrífuga separa a sua alimentação em duas correntes, o creme de leveduras e o vinho de levedurado. O creme de leveduras contém todas as leveduras presentes na entrada. Por outro lado, as concentrações da fase líquida da entrada (composta por etanol e água) se mantém nas duas correntes de saída da centrífuga.

$$F_{\text{entrada}} = F_{\text{saida1}} + F_{\text{saida2}} \quad (29)$$

$$\frac{C_{\text{saida1},k}}{\sum C_{\text{saida1},k} - C_{\text{saida1},\text{leveduras}}} = \frac{C_{\text{entrada},k}}{\sum C_{\text{entrada},k} - C_{\text{entrada},\text{leveduras}}} \quad (30)$$

$$F_{\text{entrada}} C_{\text{entrada},\text{leveduras}} = F_{\text{saida1}} C_{\text{saida},\text{leveduras}} \quad (31)$$

$$\frac{C_{\text{saida2},k}}{\sum C_{\text{saida2},k}} = \frac{C_{\text{entrada},k}}{\sum C_{\text{entrada},k} - C_{\text{entrada},\text{leveduras}}} \quad (32)$$

$$C_{\text{saida2},\text{leveduras}} = 0 \quad (33)$$

O acoplamento do sistema de evaporação e fermentação necessita de um tanque pulmão entre os dois modelos, pois os fermentadores possuem uma variação periódica em sua vazão de alimentação. Além disso, o modelo de corrente usado para os dois sistemas são diferentes: enquanto que o sistema de evaporação usa um modelo em base molar com três componentes (água, sacarose e glicose), o de

fermentação usa um modelo em base volumétrica com concentrações mássicas e cinco componentes (água, sacarose, glicose, leveduras e etanol). Dessa forma, o tanque pulmão é modelado como os tanques de armazenamento do sistema fermentativo, com equações adicionais que convertem um modelo de corrente para outro (Equações (34)-(37))

$$F_{entrada} = L_{mosto} v l_{mosto} \quad (34)$$

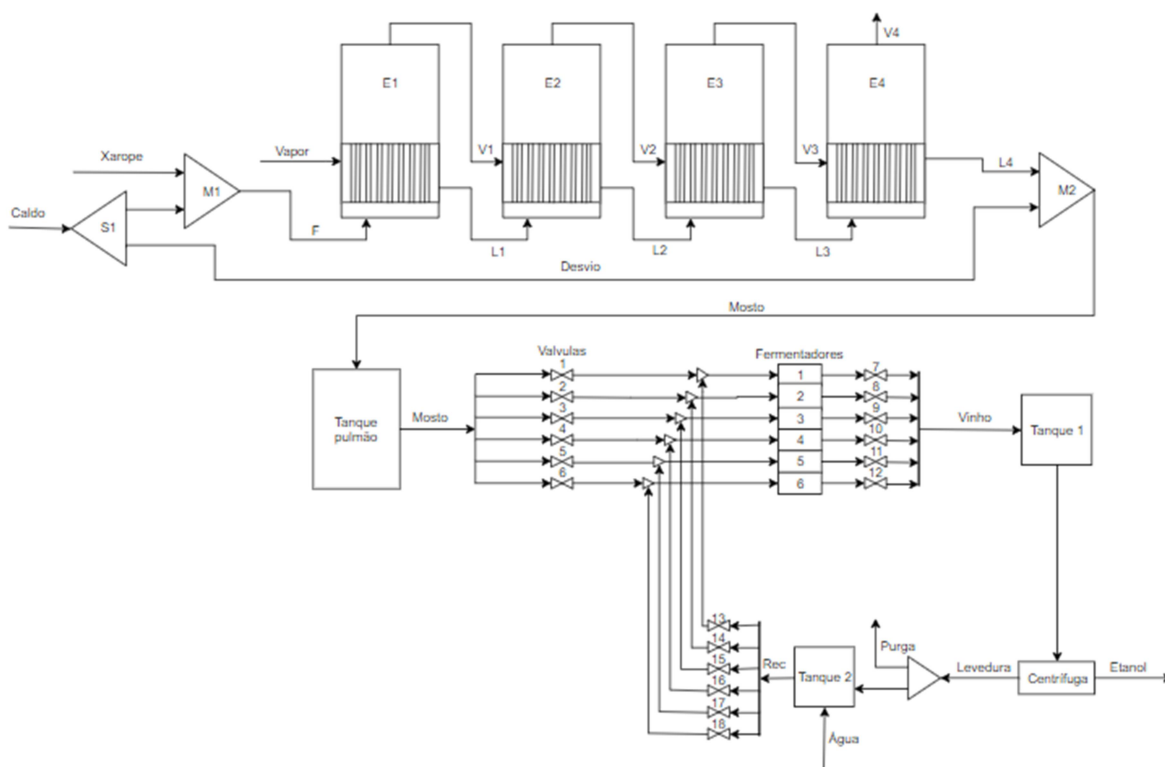
$$C_{entrada,k} = z_{entrada,k} \frac{MM_{k,mosto}}{v l_{mosto}} \quad (35)$$

$$C_{etanol} = 0 \quad (36)$$

$$C_{leveduras} = 0 \quad (37)$$

Sendo L_{mosto} , $v l_{mosto}$, $MM_{k,mosto}$ a vazão molar, o volume molar e a massa molar do componente k da corrente proveniente da evaporação e $C_{entrada,k}$ e $z_{entrada,k}$ a concentração e fração molar de seus componentes k (o termo entrada é referente a entrada no tanque pulmão, após deixar a etapa de evaporação). Como não existe álcool e leveduras no sistema de evaporação, suas concentrações no tanque (C_{etanol} e $C_{leveduras}$) e, conseqüentemente, na sua saída são zerados. As variáveis de vazão volumétrica e concentrações são então usadas como variáveis da corrente de entrada para as equações do modelo do tanque pulmão. A Figura 4 esquematiza a união dos modelos dos dois sistemas.

Figura 4 - União dos modelos dos sistemas de evaporação e fermentação



Fonte: Elaborada pelo autor

3.3. Simulação e análise dinâmica

A análise dinâmica do processo integrado de concentração e fermentação foi executada no simulador de processos EMSO a partir da implementação de perturbações do tipo degrau em diferentes variáveis da corrente de entrada (caldo clarificado) do processo. A aplicação do degrau na simulação pode ser realizada alterando, em um determinado tempo t , uma variável especificada através da estrutura de seleção *if-else*. Porém, isso introduz uma descontinuidade que necessita a reinicialização do *solver* e instabilidades numéricas que dificultam sua convergência. Dessa forma a perturbação foi modelada de forma contínua através da multiplicação da variável perturbada por uma equação de natureza sigmoideal (Equação (38)).

$$X = X_0 \left[\left(\frac{Pf}{1 + e^{T_{inicio} - t}} \right) + 1 \right] \quad (38)$$

X representa a variável perturbada, X_0 a variável no estado estacionário, Pf a fração de variação no degrau em relação ao valor no estado estacionário (em uma variação de 5 %, o valor de Pf seria de 0,05), $T_{início}$ o tempo de início da perturbação e t o tempo da simulação. As perturbações foram aplicadas 600 segundos após o início da simulação separadamente em três variáveis: concentração de sacarose, vazão volumétrica e temperatura do caldo clarificado. Todas as perturbações ocorrem no ponto anterior ao divisor de correntes do caldo (S1 na Figura 1).

A perturbação na concentração de sacarose consiste na elevação do percentual mássico de sacarose do caldo clarificado (°Brix) em uma unidade, elevando sua concentração de 15 para 16 °Brix. A perturbação na vazão volumétrica consiste na elevação da vazão volumétrica do caldo clarificado em 5 % do seu valor no estado estacionário (650 m³/h) e a perturbação na temperatura consiste na elevação da temperatura do caldo em 5 K. Perturbações de diferentes magnitudes também foram inseridas para análise de ganho dos evaporadores, com aumento de 2, 3 e 4 °Brix para a perturbação na concentração, 4 %, 6 % e 7 % para a perturbação na vazão volumétrica e 4, 6 e 7 K para a perturbação na temperatura. Após o término da simulação, o software gera dados em forma de tabelas e gráficos, que serão demonstrados nos resultados deste trabalho.

Apesar da corrente de caldo estar já a 100 °C ao receber a perturbação na temperatura, espera-se que não ocorra degradações significativas na sacarose presente que possam afetar o comportamento do processo (OGANDO, 2015).

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados serão apresentados em forma de gráficos, demonstrando o comportamento dinâmico das variáveis das correntes de saída dos modelos em resposta às perturbações inseridas. Para cada perturbação, a resposta foi analisada seguindo a ordem de percurso da corrente perturbada, ou seja, pela sequência de evaporadores e, em seguida, pelo sistema de fermentação.

4.1. Aumento na concentração da corrente de caldo de cana-de-açúcar

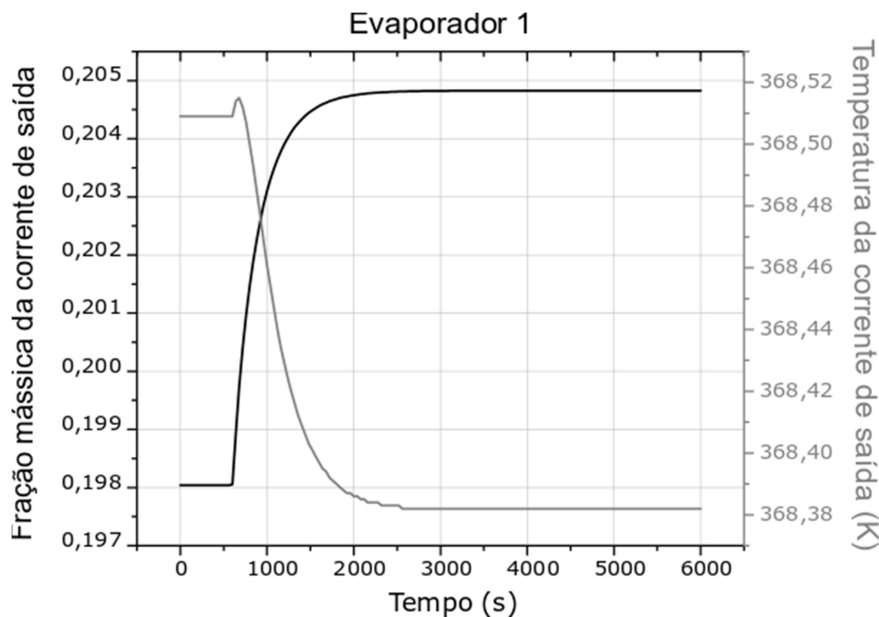
4.1.1. Aumento de 1,0 °Brix na corrente de entrada

A Figura 5 apresenta um gráfico demonstrando o comportamento da corrente líquida de saída do primeiro evaporador, por meio da variação de sua temperatura e fração mássica de açúcares em resposta à perturbação. O gráfico apresenta duas ordenadas: a que está à esquerda representa a fração mássica da corrente líquida de saída do primeiro evaporador, e à direita representa a temperatura em Kelvin dessa mesma corrente. Os eixos das ordenadas estão em diferentes tons, cada um correspondendo ao tom da variável correspondente. Nota-se que as duas variáveis de saída se comportam de forma oposta: enquanto ocorre um ganho na fração mássica, a temperatura da corrente se reduz (após um leve aumento inicial). A alimentação de uma corrente mais concentrada eleva a temperatura do evaporador por possuir maior temperatura de ebulição. Porém, após um leve aumento, ocorre a redução da temperatura até um novo estado estacionário. Com essa redução, ocorre o aumento do gradiente de temperatura entre o caldo e o vapor de alimentação da calandra e, conseqüentemente, da taxa de transferência de calor, gerando um produto mais concentrado. A redução na temperatura é consequência da redução da quantidade de vapor dentro do equipamento (N_v) com o aumento da vazão de vapor de saída, reduzindo a pressão e, conseqüentemente, a temperatura de ebulição.

Outro fator que leva a esse comportamento é o fato de que a saída de uma corrente líquida mais concentrada afeta o nível de líquido do equipamento e, conseqüentemente, sua proporção entre a quantidade de líquido e vapor dentro do equipamento (*holdup*), gerando um novo estado estacionário. O primeiro evaporador

apresentou dinâmicas de resposta transiente de baixa variação na temperatura e concentração de saída, estabilizando após cerca de 35 minutos, com ganho de 0,7 °Brix e perda de 0,13 K, valores pouco relevantes industrialmente.

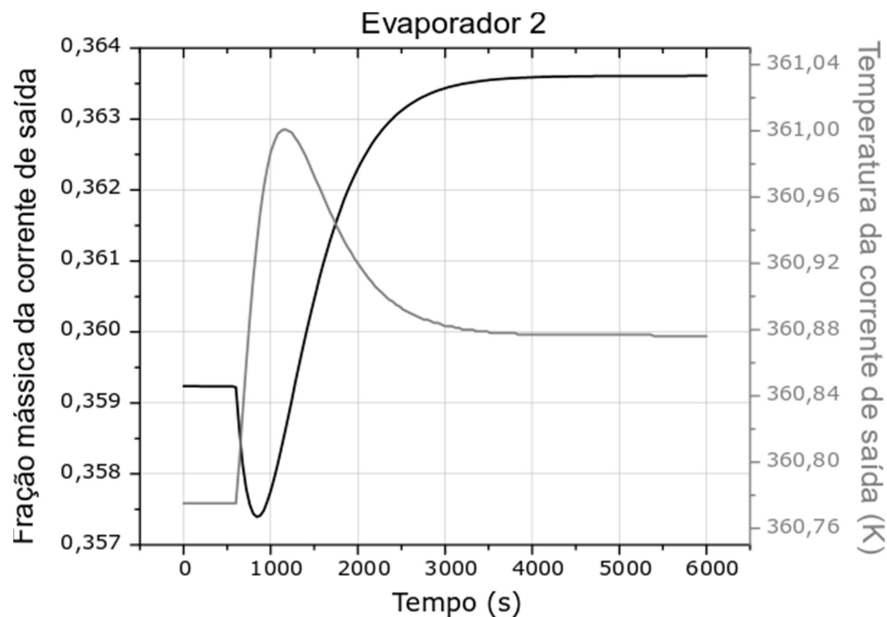
Figura 5 - Resposta da fração mássica de açúcares e temperatura da corrente de saída líquida do primeiro evaporador a um aumento de 1,0 °Brix na concentração da corrente de caldo de cana-de-açúcar



Fonte: Elaborado pelo autor

Por ser o primeiro equipamento a receber a perturbação, o primeiro evaporador recebe apenas uma corrente perturbada, mas gera duas (líquido e vapor). Dessa forma, os demais evaporadores são perturbados de duas formas: na alimentação líquida e de vapor, apresentando respostas com variações relativamente maiores. A Figura 6 demonstra esse tipo de resposta no segundo evaporador. Nota-se uma resposta inversa na fração mássica de açúcares (uma queda inicial seguida de uma elevação) e uma sobrelevação na temperatura de saída. Assim como ocorre para o primeiro evaporador, a corrente de saída líquida desse equipamento também apresenta pequenas variações de temperatura e fração mássica, mas com um maior tempo de estabilização, entrando em um novo regime estacionário após cerca de 63 minutos com ganhos de 0,44 °Brix e 0,10 K.

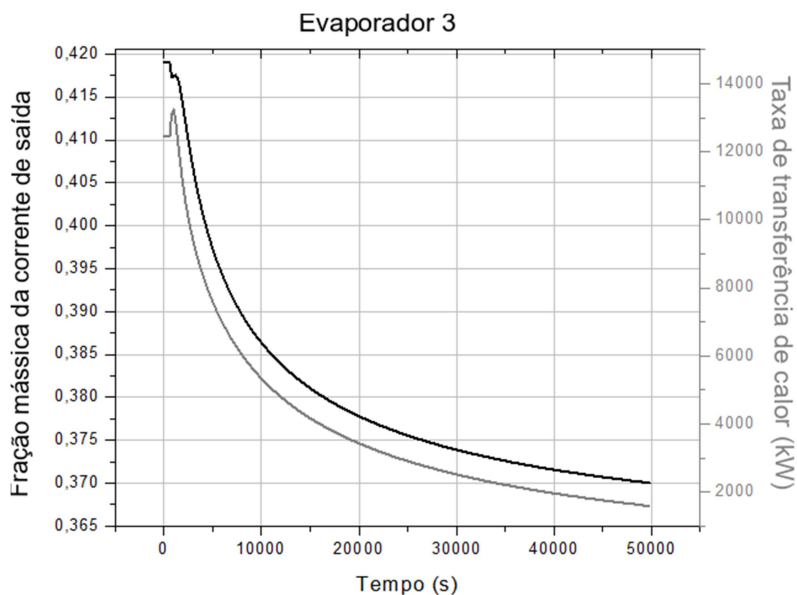
Figura 6 - Resposta da fração mássica de açúcares e temperatura da corrente de saída líquida do segundo evaporador a um aumento de 1,0 °Brix na concentração da corrente de caldo de cana-de-açúcar



Fonte: Elaborado pelo autor

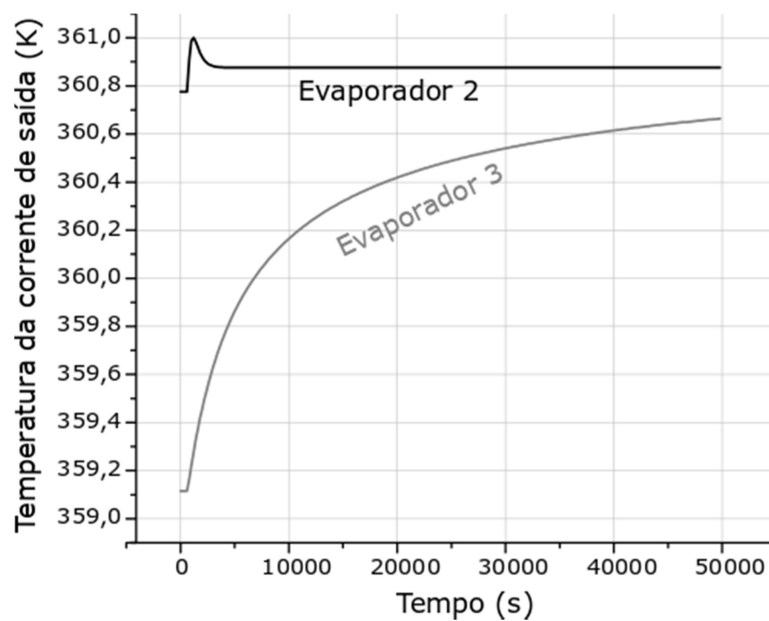
O terceiro evaporador se comportou de forma diferente dos anteriores, apresentando uma resposta com redução na concentração de açúcares e aumento na temperatura da corrente líquida de saída. A Figura 7 apresenta um gráfico demonstrando a mudança na composição e na taxa de transferência de calor após receber a perturbação. Nota-se que inicialmente esse equipamento se comporta de forma semelhante ao segundo evaporador. Porém, subitamente a curva representando a fração mássica muda de formato, sendo a redução da taxa de transferência de calor o principal motivo desse comportamento. A queda da taxa de transferência de calor ocorre devido à gradual redução na diferença de temperatura entre o caldo do terceiro evaporador e o vapor do segundo evaporador, que o alimenta, como demonstrado na Figura 8. Este evaporador apresentou um tempo de estabilização substancialmente mais alto e uma resposta dinâmica com maiores variações da resposta transiente em comparação com os dois primeiros, atingindo o estado estacionário aproximadamente 813 minutos após a perturbação, com perda de 4,9 °Brix e ganho de 1,55 K.

Figura 7 - Resposta da fração mássica de açúcares da saída líquida e transferência de calor do terceiro evaporador a um aumento de 1,0 °Brix na concentração da corrente de caldo de cana-de-açúcar



Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 8 - Comparação das temperaturas dos evaporadores 2 e 3 para um aumento de 1,0 °Brix na concentração da corrente de caldo de cana-de-açúcar

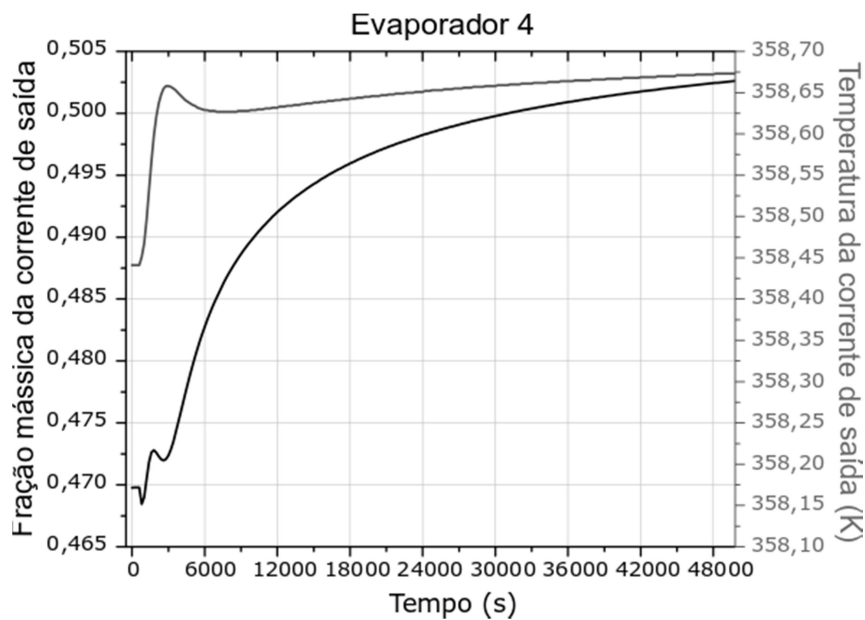


Fonte: Elaborado pelo autor

Apesar de receber uma corrente menos concentrada, o quarto evaporador apresentou um ganho relativamente alto de concentração quando comparado com os dois primeiros evaporadores. A Figura 9 demonstra esse comportamento. O equipamento apresentou ganhos simultâneos em temperatura e na fração mássica da corrente de saída. Ao receber uma alimentação menos concentrada, ocorreu uma elevação do nível de líquido do equipamento e, dessa forma, uma redução do volume de vapor interno, aumentando sua pressão e temperatura. Nos equipamentos anteriores, o aumento de temperatura reduzia a taxa de transferência de calor devido à redução da diferença de temperatura entre o caldo e o vapor de alimentação. Porém, nesse caso o ganho de temperatura do quarto evaporador foi relativamente pequeno ao se comparar com o ganho da temperatura do vapor vegetal do terceiro evaporador (que é o vapor de alimentação do quarto evaporador), como demonstrado na Figura 10. O tempo de estabilização é afetado pelo evaporador anterior. Como o terceiro evaporador apresentou um tempo substancialmente longo para entrar em um novo estado estacionário, o mesmo ocorre no quarto evaporador, levando cerca de 820 minutos para estabilizar, com ganhos de 3,28 °Brix e 0,23 K.

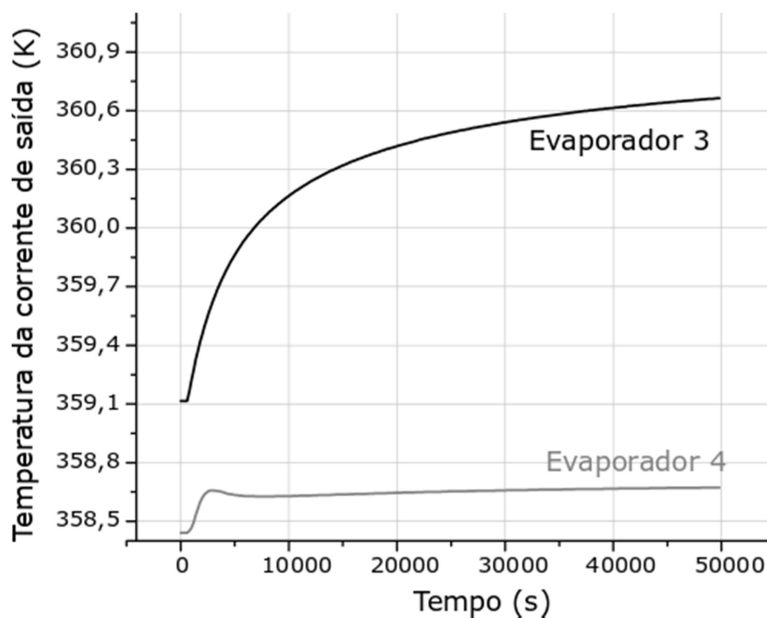
Os dois últimos efeitos apresentaram um comportamento dinâmico diferente, com variações mais significativas. Além do fato de estarem situado nas últimas posições da série e, dessa forma, receberem uma corrente cada vez mais perturbada, outro fator que influencia essa dinâmica é a sua dimensão. Por apresentarem um volume significativamente menor (66 m³, em comparação com 101 m³ dos dois primeiros evaporadores), os evaporadores três e quatro são mais susceptíveis a uma resposta transiente com maior variação. Por possuírem menor capacidade de armazenamento, mudanças nas correntes de entrada geram mais influência em seu comportamento, visto que variáveis como temperatura e pressão são afetadas pela quantidade de líquido e vapor dentro do equipamento. A corrente perturbada, após percorrer o sistema de evaporação, é misturada com a corrente de caldo inicialmente desviada e enviada para um tanque pulmão, onde é direcionada para o sistema fermentativo.

Figura 9 - Resposta da fração mássica de açúcares e temperatura da corrente de saída líquida do quarto evaporador a um aumento de 1,0 °Brix na concentração da corrente de caldo de cana-de-açúcar



Fonte: Elaborado pelo autor

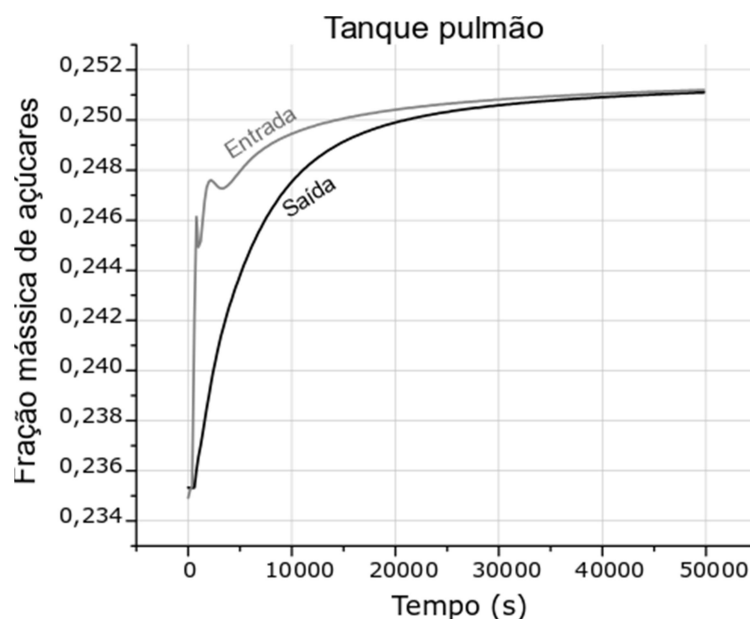
Figura 10 - Comparação das temperaturas dos evaporadores 3 e 4 para um aumento de 1,0 °Brix na concentração da corrente de caldo de cana-de-açúcar



Fonte: Elaborado pelo autor

A dinâmica dessa operação é demonstrada na Figura 11, onde a entrada do tanque pulmão corresponde à saída do misturador. Nota-se que o tanque gera um atraso no ganho de concentração do mosto, afetando o tempo de resposta dos fermentadores.

Figura 11 - Dinâmica da fração mássica de açúcares nas correntes de entrada e saída do tanque pulmão para um aumento de 1,0 °Brix na concentração da corrente de caldo de cana-de-açúcar



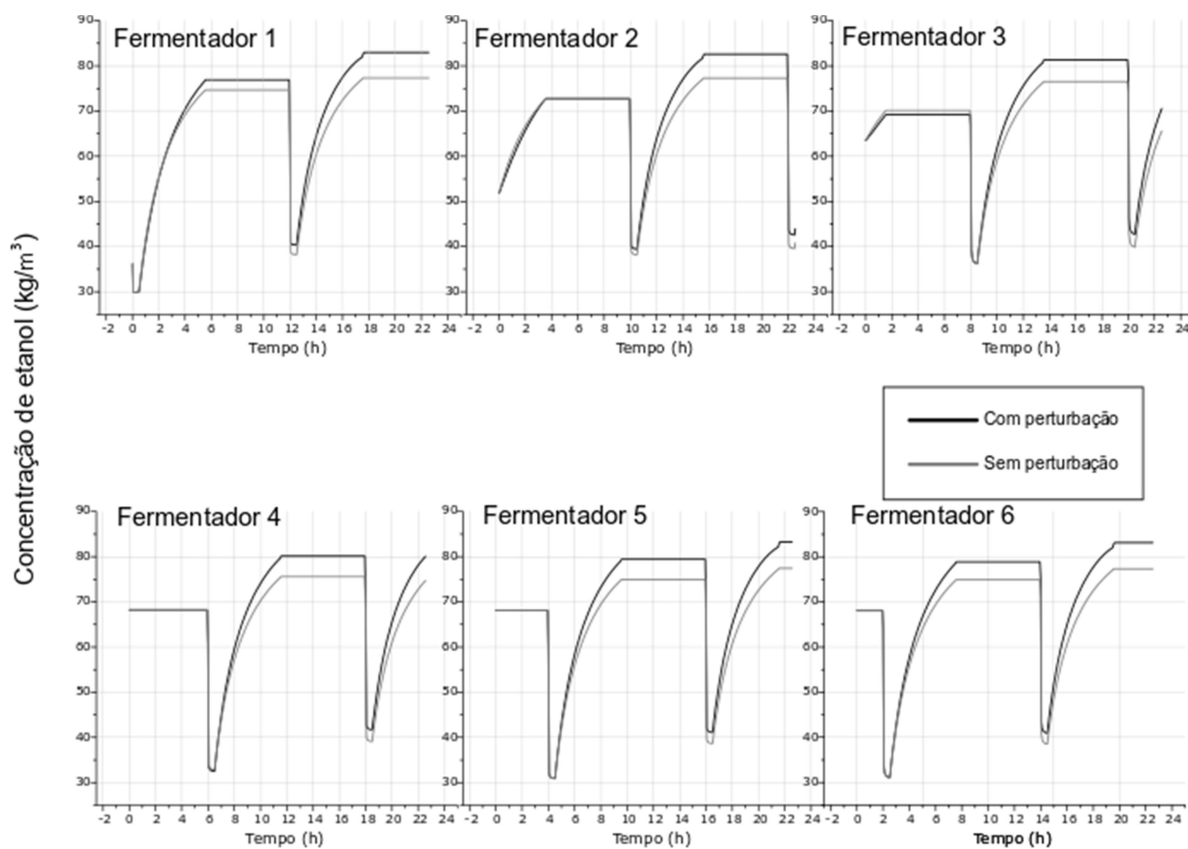
Fonte: Elaborado pelo autor

Por funcionar em modo de batelada alimentada, cada fermentador opera individualmente de forma dinâmica. Dessa forma a análise é realizada comparando o comportamento de cada fermentador na ausência de perturbações com o comportamento após a perturbação. A Figura 12 demonstra o comportamento dos seis fermentadores a partir de gráficos de concentração de etanol (em kg/m^3) em cada equipamento em um período de 24 horas, onde ocorrem dois ciclos completos de fermentação.

Nota-se na Figura 12 o funcionamento característico do regime de alimentação seguido de um período de batelada, para o qual ocorre a alimentação do mosto e das células (aumento na concentração de etanol) e, com o fechamento das

válvulas de entrada (batelada), ocorre a conversão total dos açúcares presentes no equipamento. Posteriormente ocorre a abertura das válvulas de saída (descarga) e um período onde o equipamento fica sem caldo (limpeza).

Figura 12 - Resposta dos fermentadores à perturbação para um aumento de 1,0 °Brix na concentração da corrente de caldo de cana-de-açúcar



Fonte: Elaborado pelo autor

No período de batelada, descarga e limpeza a concentração de etanol situa-se em uma faixa constante (durante a limpeza, o volume do equipamento não fica de fato nulo pois pode gerar erros na resolução das equações do modelo, dessa forma é atribuído um valor pequeno, próximo de zero). Após a limpeza, ocorre novamente a alimentação do mosto e das células recicladas, reduzindo a concentração de etanol para o valor presente no reciclo. Como o sistema de evaporação exibiu um ganho de concentração no último evaporador, um mosto mais rico em açúcares é enviado para o sistema fermentativo, produzindo mais etanol. A resposta é evidente no primeiro

ciclo apenas no primeiro fermentador, pois é o que permanece no período de enchimento de mosto por mais tempo no início da simulação, recebendo a maior quantidade do mosto mais concentrado nesse ciclo. Os demais equipamentos demonstraram sua resposta a partir do segundo ciclo.

A Tabela 3 demonstra as variações máximas das concentrações de etanol no período de batelada (em kg/m³) em cada fermentador no decorrer dos ciclos, em um período de 24 horas. Nota-se um ganho maior de concentração de etanol no segundo ciclo em comparação com o primeiro, pois o tempo de estabilização da corrente de saída do sistema de evaporação foi elevado. Além disso, o tanque pulmão também gera um atraso na resposta. Dessa forma, o mosto atinge o estado estacionário mais concentrado depois de aproximadamente 14,5 h, duração de tempo superior ao de um ciclo fermentativo.

Tabela 3 - Variação das concentrações de etanol em cada fermentador em kg/m³ para um aumento de 1,0 °Brix na concentração da corrente de caldo de cana-de-açúcar

	Fermentador					
	1	2	3	4	5	6
Ciclo 1	2,2	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Ciclo 2	5,7	5,3	4,8	4,6	4,5	4,0
Ciclo 3	-	-	-	-	5,9	5,8

Fonte: Elaborado pelo autor

Percebe-se também que o ganho se reduz à medida que o caldo é inserido nos fermentadores, indicando uma inibição pelo produto presente no equipamento no momento em que é alimentado pelo caldo mais concentrado. Em comparação com os evaporadores, os fermentadores se demonstraram menos afetados, principalmente pelo fato de que a corrente perturbada passa por um misturador e um tanque pulmão que diluem a variação da concentração do caldo. Apesar disso, esse

efeito de diluição prolonga o tempo de estabilização da corrente de mosto nos fermentadores.

Como os fermentadores não possuem equações de balanço de energia, não é possível avaliar o efeito do mosto aquecido na fermentação. Apesar disso, espera-se que esse tipo de perturbação não afete de forma significativa o sistema fermentativo, pois houve pouca variação da temperatura na corrente de saída do quarto evaporador. Além disso, a operação de mistura com o caldo desviado reduz a variação da temperatura do mosto.

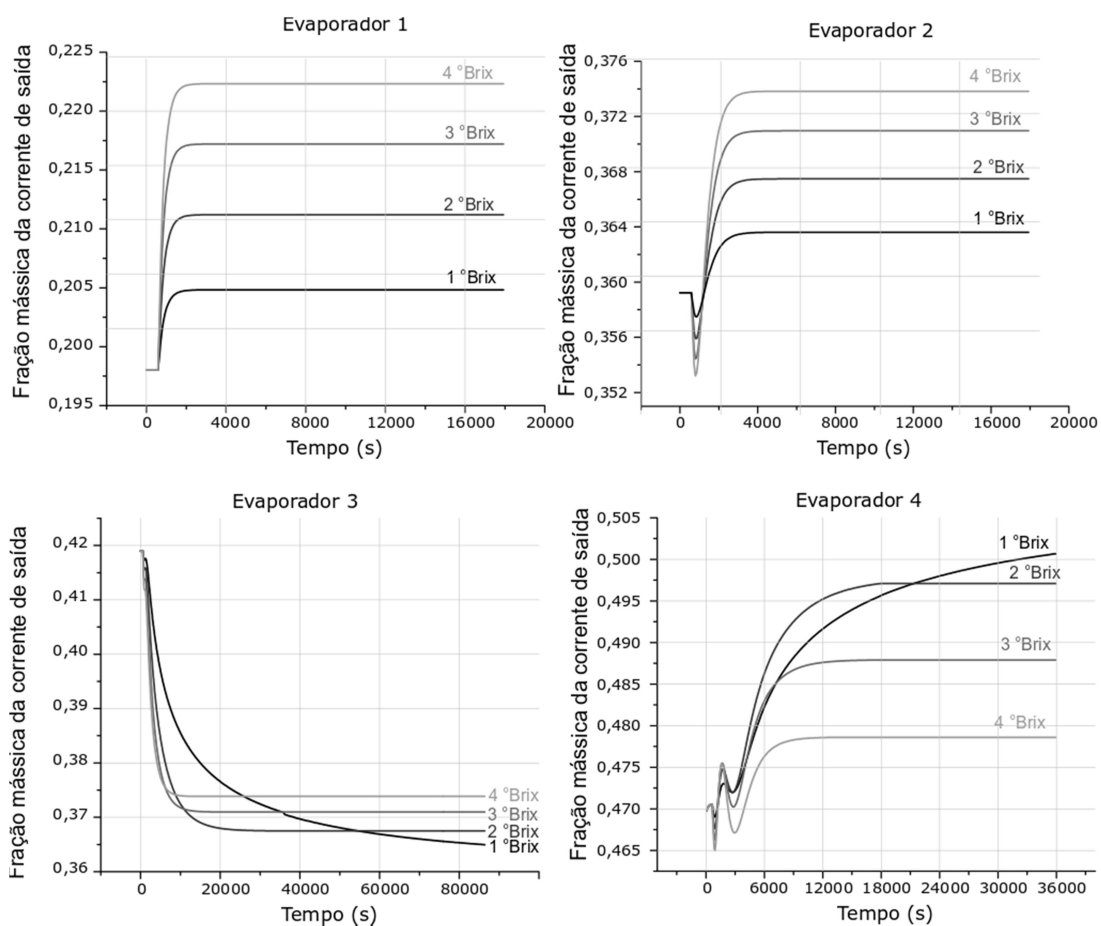
4.1.2. Perturbação degrau de diferentes magnitudes de concentração

Para perturbações de diferentes magnitudes, nota-se que perturbações de maior intensidade geram respostas que atingem mais rapidamente um novo estado estacionário. A Figura 13 demonstra a resposta da fração mássica de saída de cada evaporador para diferentes magnitudes de perturbações na concentração de açúcares do caldo de alimentação. Nota-se também o comportamento diferenciado do terceiro evaporador, apresentando perda de concentração (ganho negativo). A Tabela 4 apresenta os ganhos do processo em °Brix da corrente de saída por °Brix aumentados na entrada do sistema de evaporadores, para cada evaporador. Nota-se que os dois primeiros evaporadores apresentam comportamento mais próximo da linearidade, com variações pequenas nos ganhos, os quais se reduzem à medida que a magnitude da perturbação aumenta. Já os dois últimos efeitos apresentam comportamento claramente não-linear, com grandes reduções nos ganhos.

A Figura 14 mostra a resposta da fração mássica da corrente de saída do tanque pulmão, que corresponde a corrente de alimentação dos fermentadores. Apesar da saída do quarto evaporador apresentar redução no ganho com o aumento da magnitude, o tanque pulmão demonstra um ganho crescente. Isso acontece devido à operação de mistura do caldo concentrado com o caldo desviado: a perturbação no caldo é propagada à corrente de caldo desviado de forma que sua concentração aumenta, compensando a perda de concentração presente no último

efeito. Dessa forma, o caldo inserido no tanque pulmão apresenta uma concentração crescente com o aumento da magnitude da perturbação.

Figura 13 - Respostas da fração mássica das correntes líquida de saída de cada evaporador às perturbações de diferentes magnitudes na concentração da corrente de caldo de cana-de-açúcar



Fonte: Elaborado pelo autor

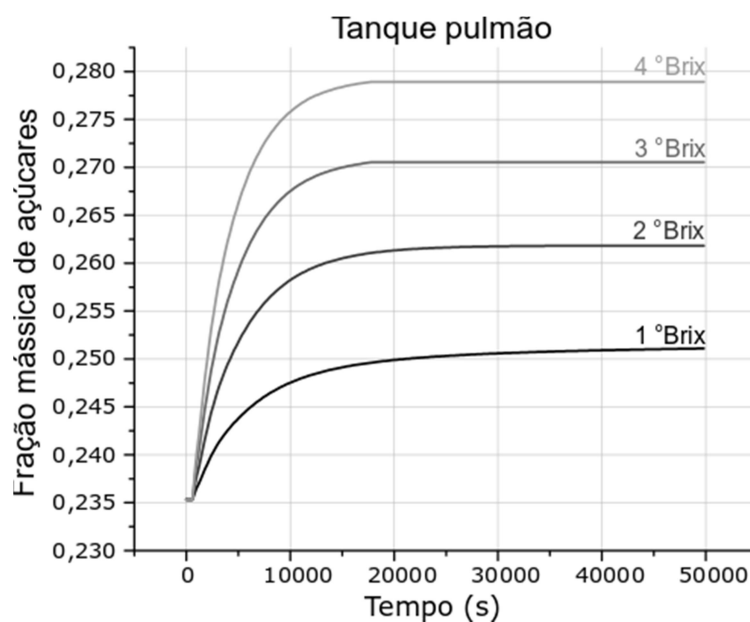
A Tabela 5 apresenta os ganhos em °Brix da corrente de saída do tanque pulmão por °Brix da perturbação. Nota-se que, apesar do comportamento altamente não linear da resposta do quarto evaporador, o tanque pulmão apresentou uma resposta mais próxima da linearidade. Isso se deve à forte contribuição da perturbação da corrente desviada na concentração do tanque, pois essa corrente apresenta um aumento linear de concentração com o ganho.

Tabela 4 - Ganhos na concentração de açúcares em cada evaporador para diferentes magnitudes de perturbação na concentração de açúcares da corrente de caldo de cana-de-açúcar (°Brix/°Brix)

Perturbação (°Brix)	Evaporador			
	1	2	3	4
1,0	0,68	0,44	-4,90	3,28
2,0	0,66	0,41	-2,54	1,37
3,0	0,64	0,39	-1,60	0,60
4,0	0,61	0,36	-1,13	0,22

Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 14 - Resposta do tanque pulmão para um aumento na concentração da corrente de caldo de cana-de-açúcar de diferentes magnitudes



Fonte: Elaborado pelo autor

Tabela 5 - Ganhos na concentração de açúcares no tanque pulmão para diferentes magnitudes de perturbação na concentração de açúcares da corrente de caldo de cana-de-açúcar (°Brix/°Brix)

Perturbação (°Brix)	Ganho do tanque pulmão (°Brix/°Brix)
1,0	1,58
2,0	1,32
3,0	1,17
4,0	1,09

Fonte: Elaborado pelo autor

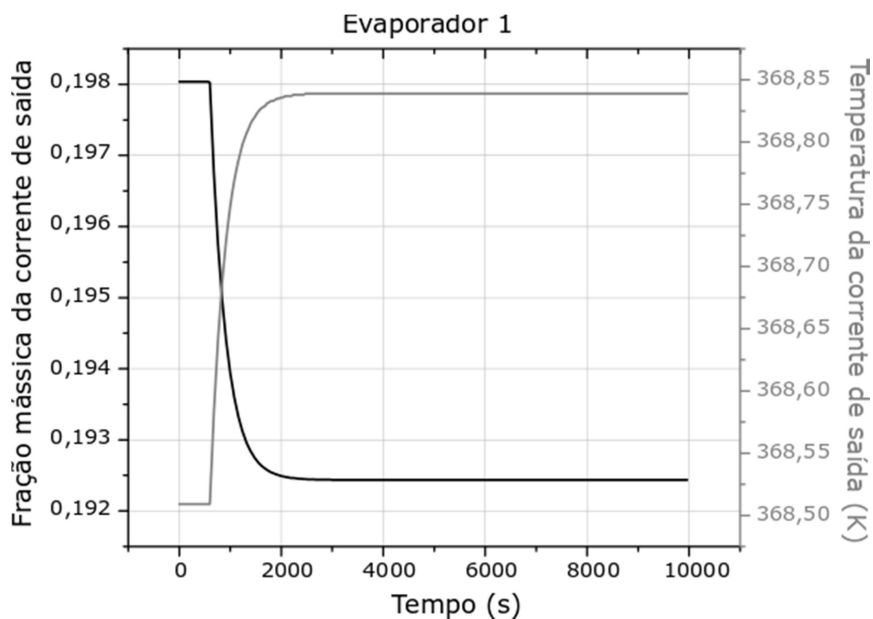
4.2. Aumento na vazão volumétrica de caldo

4.2.1. Perturbação degrau de 5 %

A Figura 15 demonstra que o primeiro evaporador, após ser perturbado, exibiu uma redução na fração mássica de açúcares na corrente de saída e um aumento na temperatura. O aumento na vazão volumétrica da alimentação gera uma maior quantidade de líquido para o equipamento concentrar, reduzindo sua efetividade. Além disso, a corrente de entrada, por ser mais quente que a temperatura de operação do primeiro evaporador, gera uma carga térmica mais elevada. O ganho de temperatura também acompanha a perda em concentração devido à redução da diferença de temperatura entre o caldo e o vapor de alimentação e, conseqüentemente, à menor quantidade de vapor vegetal retirado. Em comparação com a perturbação na concentração de sacarose do caldo de cana-de-açúcar, o tempo de estabilização do primeiro evaporador foi mais rápido, atingindo o estado estacionário em aproximadamente 21 minutos com uma perda de 0,5 °Brix e ganho de 0,33 K, valores baixos em nível industrial.

O segundo e terceiro evaporador apresentaram comportamento similar ao primeiro, como demonstrado na Figura 16, estabilizando em 43 minutos e 148 minutos, respectivamente.

Figura 15 - Resposta da fração mássica de açúcares e temperatura da corrente de saída líquida do primeiro evaporador a um aumento de 5 % na vazão volumétrica de caldo de cana-de-açúcar



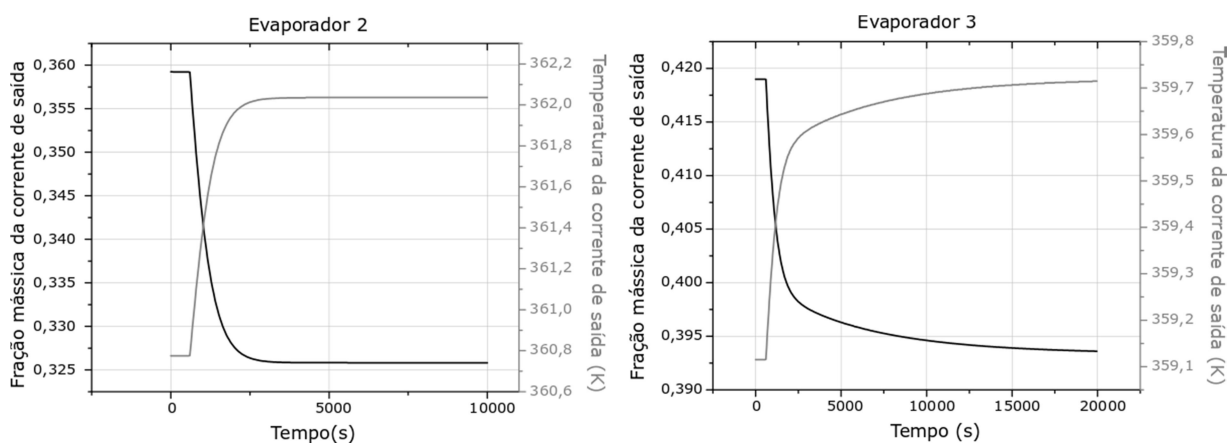
Fonte: Elaborado pelo autor

Em comparação com o primeiro evaporador, os dois evaporadores exibiram respostas de maior magnitude na temperatura e fração mássica. Por receberem correntes mais perturbadas tanto na alimentação de vapor, como na alimentação de caldo, os equipamentos foram mais afetados, com perda de 3,34 °Brix e ganho de 1,25 K para o segundo evaporador e perda de 2,56 °Brix e ganho de 0,61 K para o terceiro.

O comportamento dinâmico do quarto evaporador foi diferente dos demais. A Figura 17 mostra que o caldo concentrado apresentou uma queda inicial em sua concentração e uma elevação na temperatura. Porém, com o decorrer do tempo de simulação houve uma inversão na resposta, atingindo o estado estacionário com um ganho de fração mássica e perda de temperatura na corrente líquida de saída. Esse

comportamento ocorre devido à variação das temperaturas das correntes dos evaporadores 3 e 4.

Figura 16 - Resposta da fração mássica de açúcares e temperatura da corrente de saída líquida dos evaporadores 2 e 3 a um aumento de 5 % na vazão volumétrica de caldo de cana-de-açúcar

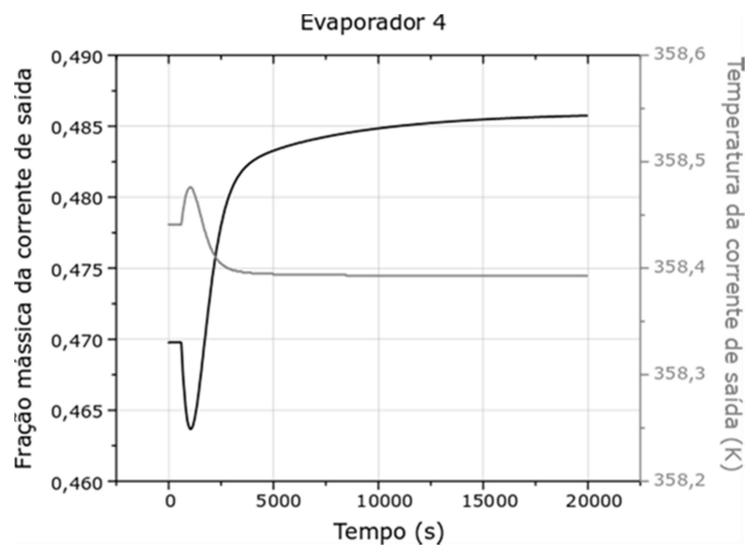


Fonte: Elaborado pelo autor

A corrente de vapor vegetal do terceiro evaporador apresenta um aumento relativamente maior de temperatura ao se comparar com o aumento de temperatura do quarto evaporador. Ao ser alimentada, a corrente mais quente gera um gradiente maior de temperatura e, conseqüentemente, um caldo mais concentrado. A Figura 18 compara as temperaturas dos dois evaporadores. Assim, em comparação aos evaporadores 2 e 3, o último evaporador apresentou respostas com pouca variação, estabilizando-se 284 minutos após a perturbação, com ganho de 1,6 °Brix e perda de menos de 0,1 K.

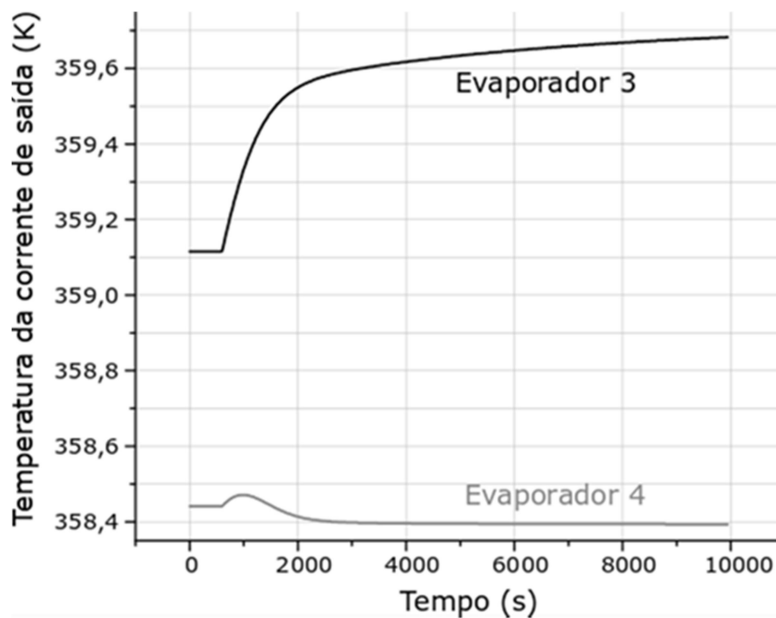
A corrente de saída do quarto evaporador é misturada com a corrente de caldo desviada e enviada para o tanque pulmão. A Figura 19 demonstra o comportamento das correntes de entrada e saída do tanque pulmão.

Figura 17 - Resposta da fração mássica de açúcares e temperatura da corrente de saída líquida do quarto evaporador a um aumento de 5 % na vazão volumétrica de caldo de cana-de-açúcar



Fonte: Elaborado pelo autor

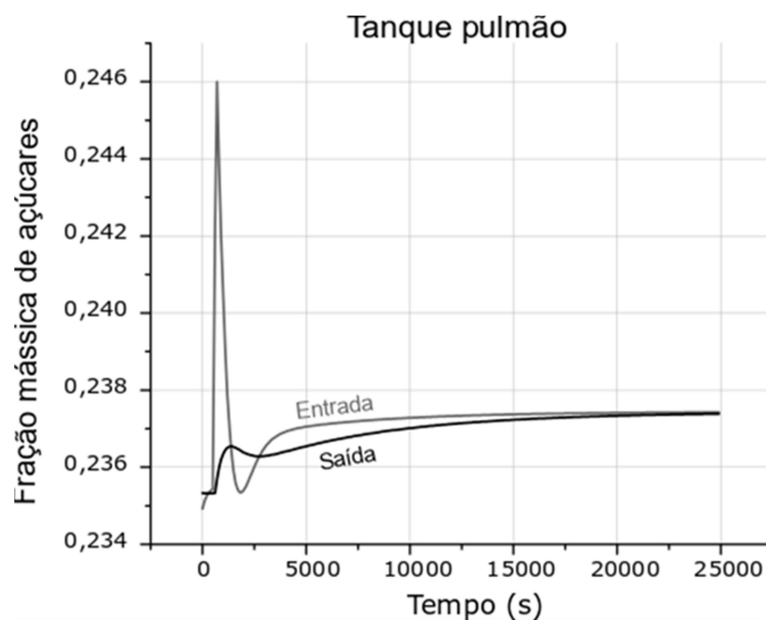
Figura 18 - Comparação das temperaturas dos evaporadores 3 e 4 para um aumento de 5 % na vazão volumétrica de caldo de cana-de-açúcar



Fonte: Elaborado pelo autor

Nota-se que a corrente de saída do misturador (entrada do tanque pulmão) exibe um súbito aumento de concentração no início da perturbação. Isso ocorre devido à resposta dos evaporadores à perturbação, gerando uma corrente com maior vazão volumétrica e, dessa forma, a adição de uma carga maior de açúcares ao misturador.

Figura 19 - Dinâmica da fração mássica de açúcares nas correntes de entrada e saída do tanque pulmão para um aumento de 5 % na vazão volumétrica de caldo de cana-de-açúcar

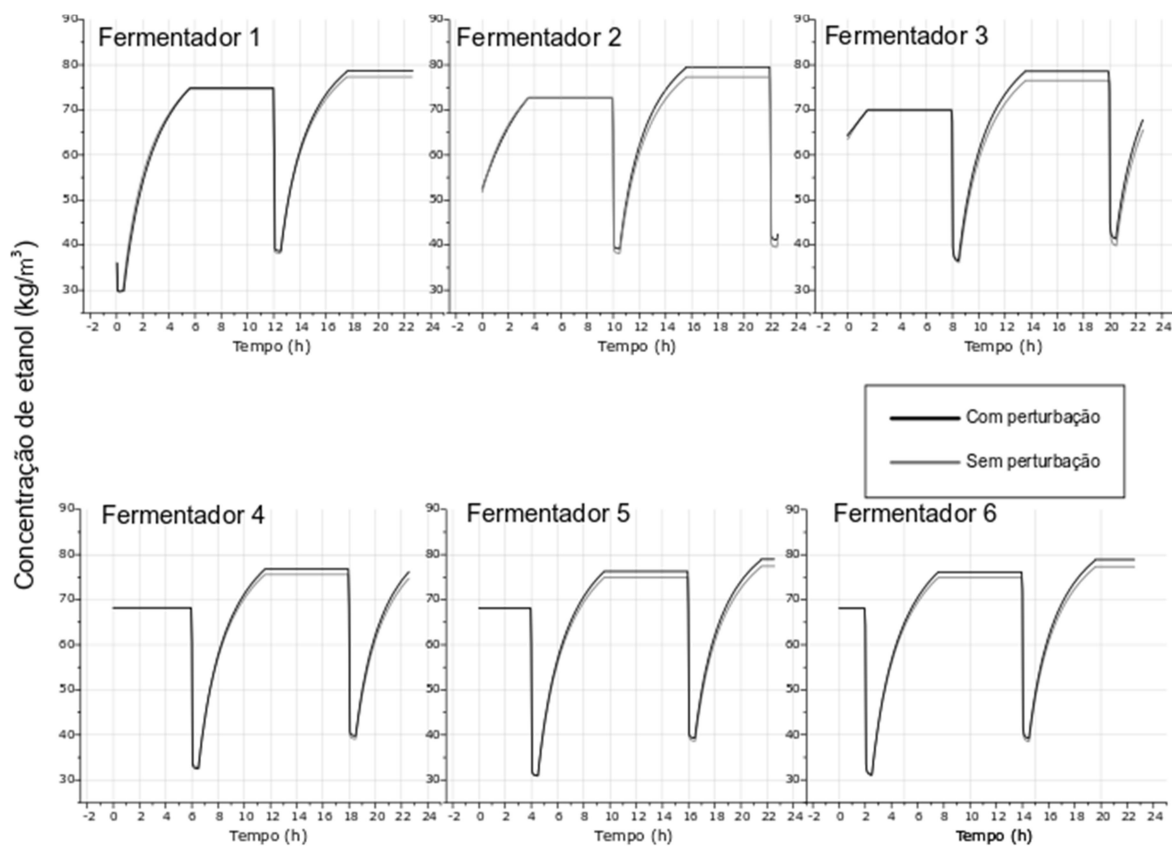


Fonte: Elaborado pelo autor

A análise dinâmica dos fermentadores foi realizada de forma análoga àquela realizada quando se perturbou a concentração da corrente de caldo de cana-de-açúcar apresentada no item anterior. A Figura 20 demonstra o comportamento dos seis fermentadores a partir de gráficos de concentração de etanol (em kg/m^3) em cada equipamento em um período de 24 horas, onde ocorrem dois ciclos completos de fermentação. A dinâmica dos fermentadores não difere muito da observada em resposta à perturbação na concentração. De forma análoga, ocorre um aumento na concentração de etanol com o tempo, pois os evaporadores apresentaram um ganho na fração mássica de substrato. Nota-se que, como o ganho de concentração de açúcares foi baixo, a resposta na concentração de etanol também foi de pequena

escala. Como houve baixa variação de temperatura da corrente de saída do sistema de evaporação, espera-se que esse fator não interfira no processo fermentativo.

Figura 20 - Resposta dos fermentadores a um aumento de 5 % na vazão volumétrica de caldo de cana-de-açúcar



Fonte: Elaborado pelo autor

A Tabela 6 demonstra as variações das concentrações de etanol no período de batelada (em kg/m³) em cada fermentador ao decorrer dos ciclos, em um período de 24 horas. Apesar do sistema de múltiplo efeito se estabilizar em menos de 12 horas, é possível evidenciar desvio na resposta dos fermentadores apenas no segundo ciclo em diante. Isso acontece pois o tanque pulmão distribui o ganho de concentração ao longo do tempo. Dessa forma, a alimentação de mosto atinge o estado estacionário após cerca de 6 horas e 30 minutos, sendo que os fermentadores que iniciam o enchimento do primeiro ciclo nesse período recebem um mosto com ganho de concentração pouco relevante.

Tabela 6 - Variação das concentrações de etanol em cada fermentador em kg/m³ a um aumento de 5 % na vazão volumétrica de caldo de cana-de-açúcar

	Fermentador					
	1	2	3	4	5	6
Ciclo 1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Ciclo 2	1,6	1,4	1,2	1,2	1,3	1,2
Ciclo 3	-	-	-	-	1,6	1,6

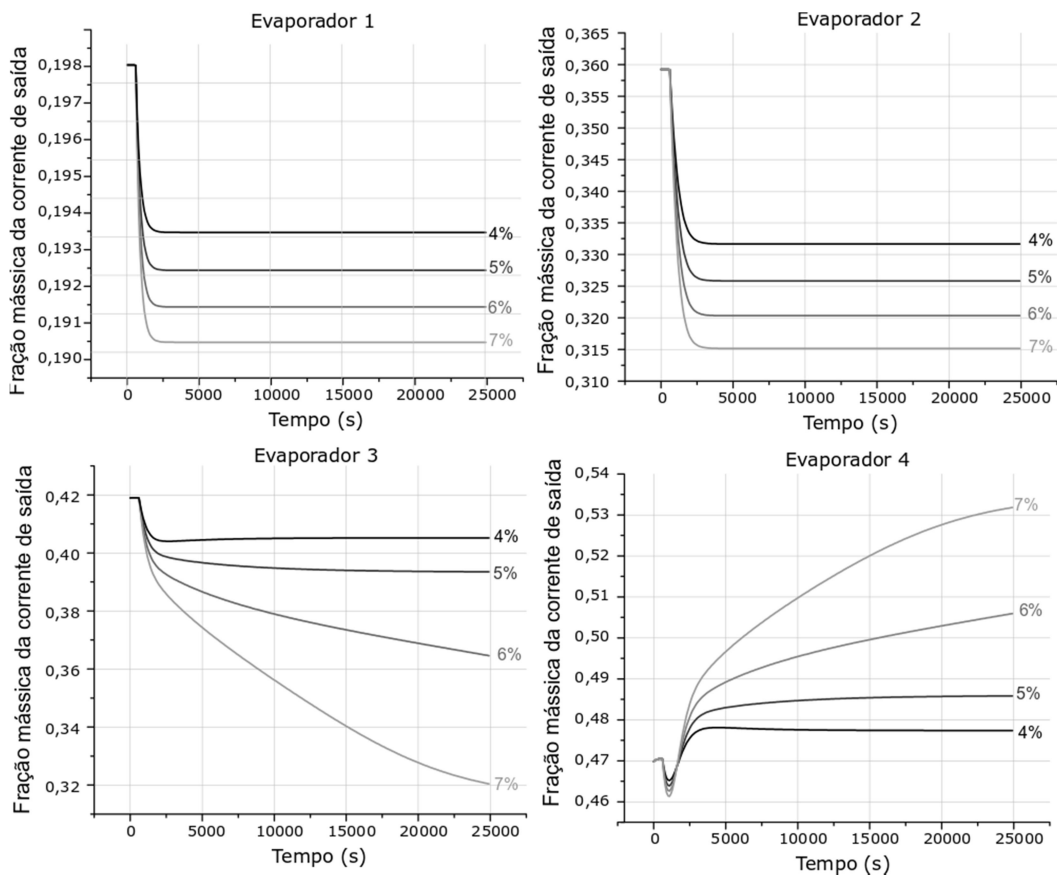
Fonte: Elaborado pelo autor

4.2.2. Perturbação degrau de diferentes magnitudes de vazão

Ao executar perturbações de diferentes magnitudes, nota-se um comportamento diferente nos dois últimos evaporadores. A Figura 21 demonstra a resposta da fração mássica de saída de cada evaporador para perturbações na vazão volumétrica do caldo de alimentação em diferentes magnitudes. Apesar dos dois primeiros evaporadores apresentarem pouca sensibilidade à magnitude da perturbação, o terceiro apresenta variações de maior intensidade em sua resposta. Conseqüentemente, o quarto evaporador por receber a alimentação do terceiro, também apresenta uma resposta mais perturbada.

A Tabela 7 demonstra os ganhos em °Brix por porcentagem de vazão volumétrica perturbada, mostrando que o primeiro evaporador apresenta um comportamento linear e o segundo um comportamento próximo da linearidade, sofrendo pequenas reduções em seu ganho com o aumento da magnitude da perturbação. Nota-se também uma resposta distante da linearidade dos dois últimos evaporadores, apresentando um ganho cada vez maior com o crescimento do degrau na vazão.

Figura 21 - Respostas da fração mássica de açúcares da corrente de saída líquida de cada evaporador às perturbações de diferentes magnitudes na vazão volumétrica de caldo de cana-de-açúcar



Fonte: Elaborado pelo autor

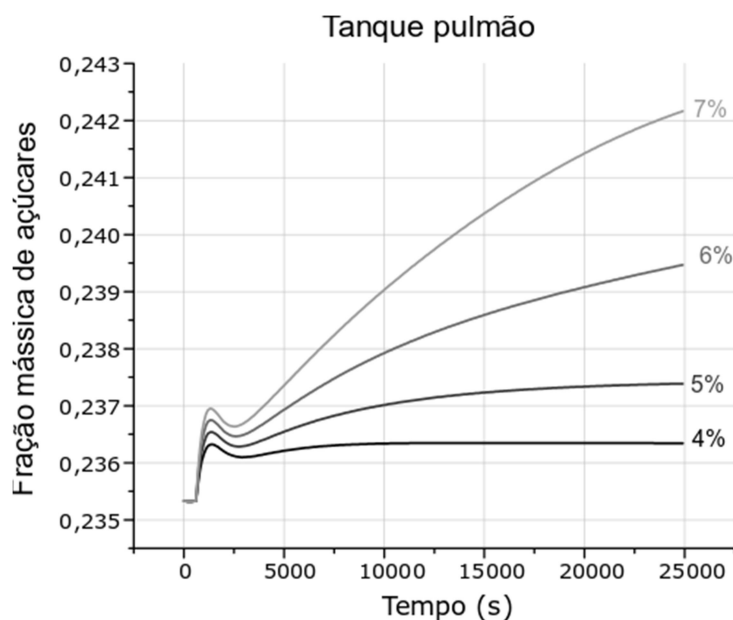
Tabela 7 - Ganhos na concentração de açúcares em cada evaporador para diferentes magnitudes de perturbação na vazão volumétrica do caldo de cana-de-açúcar (°Brix/%)

Perturbação (%)	Evaporador			
	1	2	3	4
4,0	-0,11	-0,69	-0,34	0,19
5,0	-0,11	-0,67	-0,51	0,32
6,0	-0,11	-0,65	-0,91	0,60
7,0	-0,11	-0,63	-1,41	0,89

Fonte: Elaborado pelo autor

A Figura 22 mostra a resposta da fração mássica da corrente de saída do tanque pulmão, que corresponde a corrente de alimentação dos fermentadores. Como a saída do quarto evaporador apresenta um ganho crescente com o aumento da magnitude, o tanque pulmão demonstra também um aumento na concentração da corrente de saída. Nota-se que, ao ser misturada com a corrente de caldo concentrado, a corrente desviada, com maior vazão, gera uma mistura mais diluída.

Figura 22 - Resposta do tanque pulmão para diferentes magnitudes de perturbação na vazão volumétrica do caldo de cana-de-açúcar



Fonte: Elaborado pelo autor

A Tabela 8 apresenta os ganhos em °Brix da corrente de saída do tanque pulmão por porcentagem de vazão perturbada. Nota-se que a resposta do tanque exibe um comportamento não linear propagado do quarto evaporador. Porém, o ganho de processo é menor devido à diluição gerada pela mistura da corrente concentrada com a corrente desviada com maior vazão.

Tabela 8 - Ganhos na concentração de açúcares no tanque pulmão para diferentes magnitudes de perturbação na vazão volumétrica da corrente de caldo de cana-de-açúcar (°Brix/%)

Perturbação (%)	Ganho do tanque pulmão (°Brix/%)
4,0	0,025
5,0	0,042
6,0	0,098
7,0	0,112

Fonte: Elaborado pelo autor

4.3. Aumento na temperatura do caldo

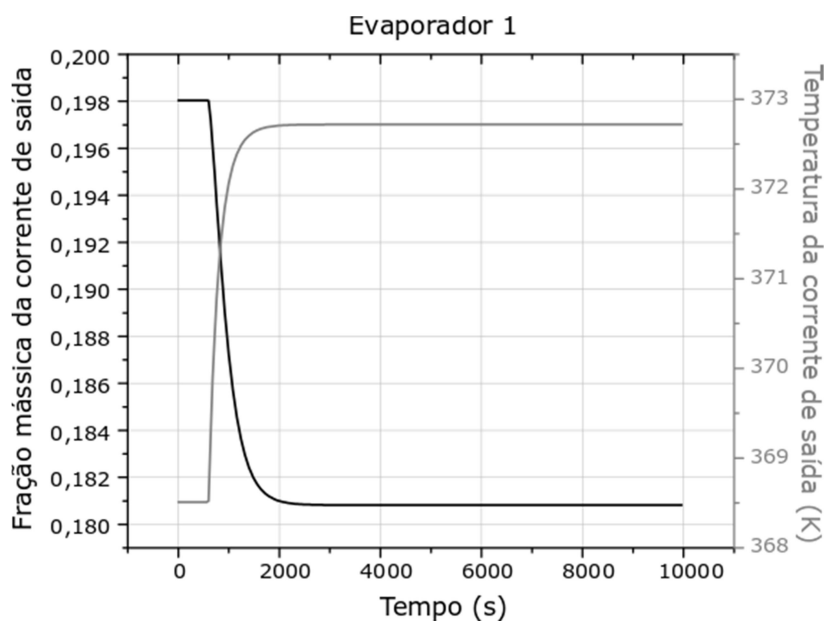
4.3.1. Perturbação degrau de 5 K

Foi simulado um degrau positivo, aumentando a temperatura do caldo em 5 K (atingindo 378,15 K) antes de ser dividido e misturado com o xarope. Ao ser misturado com o xarope (a 373,15 K), a temperatura da mistura resulta em um valor de 375,11 K. Dessa forma a perturbação real na alimentação do evaporador foi de cerca de 2 K. A Figura 23 demonstra os efeitos na concentração da corrente líquida de saída e em sua temperatura em resposta à perturbação. Ao ser alimentado com um caldo mais quente, o primeiro evaporador demonstra perda de taxa de transferência de calor já que o vapor de alimentação não é perturbado. Dessa forma, a diferença de temperatura entre o caldo e o vapor é reduzida, levando a uma perda de concentração na corrente de saída. Depois de perturbado, o primeiro evaporador estabilizou-se após 28 minutos, com perda de 1,3 °Brix e ganho de 4,0 K na corrente líquida de saída.

O segundo evaporador apresentou comportamento semelhante, porém, com variações relativamente maiores na temperatura e fração mássica, como demonstrado na Figura 24. Pelo fato de receber uma alimentação mais perturbada, tanto na entrada de vapor como na entrada de caldo, o segundo evaporador é mais

afetado. A corrente também é afetada pelo fato de que a temperatura do vapor de alimentação proveniente do primeiro evaporador não se aquece com a mesma proporção que o conteúdo do segundo, provocando redução na quantidade de vapor vegetal retirado devido à perda de gradiente de temperatura. O segundo evaporador atingiu estado estacionário após 47 minutos, com perdas de 7,4 °Brix e ganho de 6,1 K na corrente de saída.

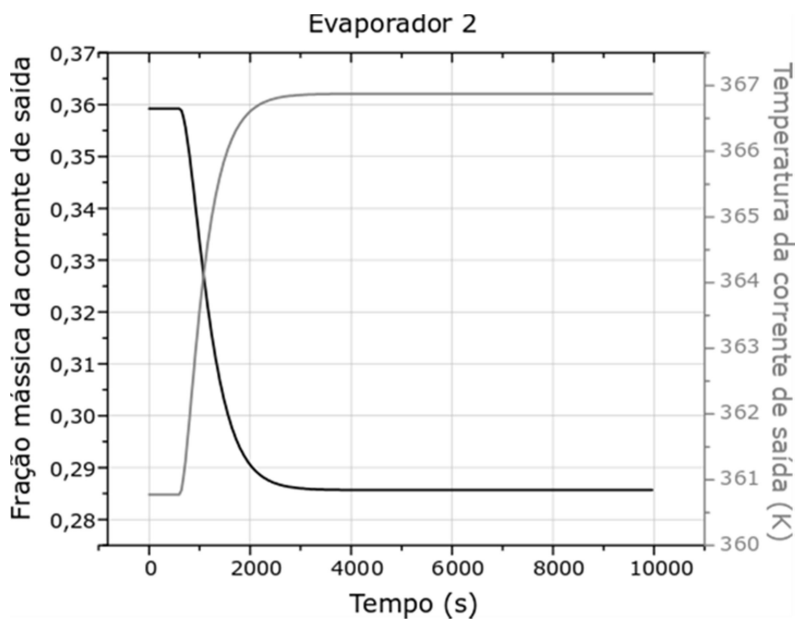
Figura 23 - Resposta da fração mássica de açúcares e temperatura da corrente de saída líquida do primeiro evaporador a um aumento de 5 K na temperatura do caldo de cana-de-açúcar



Fonte: Elaborado pelo autor

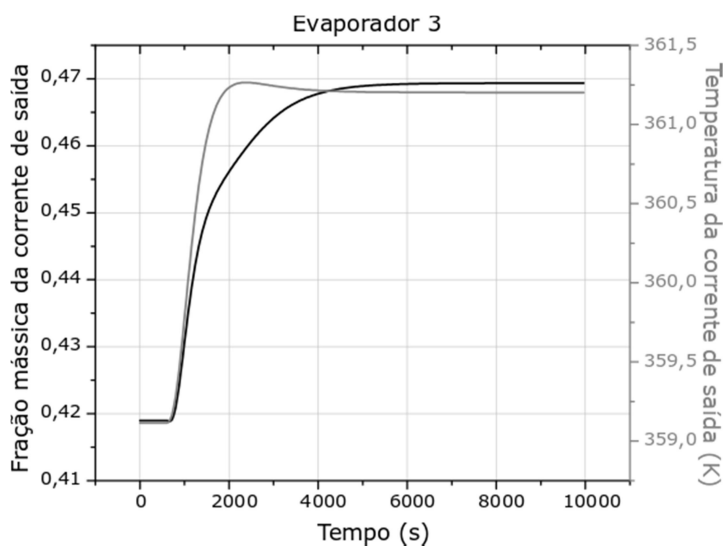
Diferentemente dos dois primeiros evaporadores, o terceiro apresentou ganho em concentração, como demonstra a Figura 25. Ao receber uma corrente mais aquecida a temperatura das correntes de saída aumenta. Porém, não ocorre redução na taxa de transferência de calor, pois a corrente de vapor de alimentação deste evaporador (proveniente do segundo) apresenta um ganho de temperatura relativamente maior. Dessa forma, ocorre um aumento na diferença de temperatura entre o caldo e o vapor de alimentação, demonstrado na Figura 26.

Figura 24 - Resposta da fração mássica de açúcares e temperatura da corrente de saída líquida do segundo evaporador a um aumento de 5 K na temperatura do caldo de cana-de-açúcar



Fonte: Elaborado pelo autor

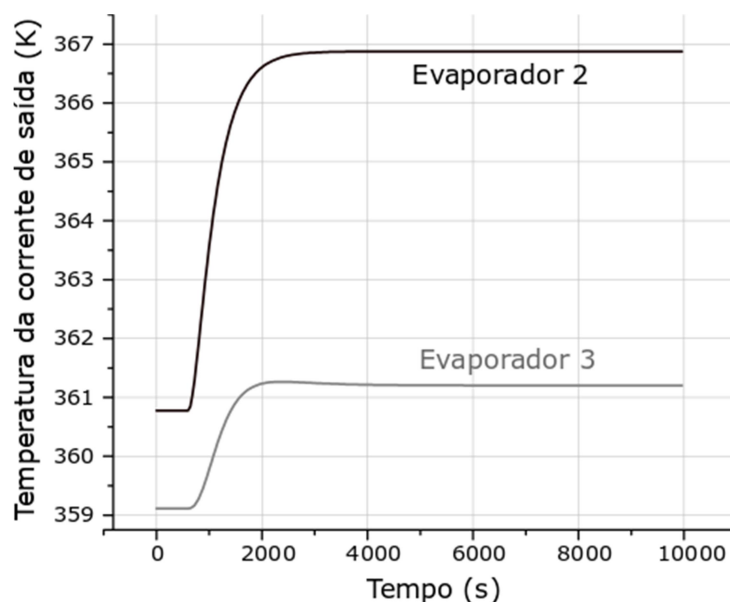
Figura 25 - Resposta da fração mássica de açúcares e temperatura da corrente de saída líquida do terceiro evaporador a um aumento de 5 K na temperatura do caldo de cana-de-açúcar



Fonte: Elaborado pelo autor

A diferença no ganho de temperatura dos dois evaporadores se deve ao fato de que os dois apresentam diferenças significativas em suas dimensões. Por possuir menor volume interno, a magnitude do aquecimento no terceiro evaporador é menor. Dessa forma, o equipamento atingiu o estado estacionário cerca de 93 minutos após a perturbação, com ganhos de 5,0 °Brix e 2,1 K na corrente de saída.

Figura 26 - Comparação das respostas dinâmicas da temperatura dos evaporadores 2 e 3 para um aumento de 5 K na temperatura do caldo de cana-de-açúcar

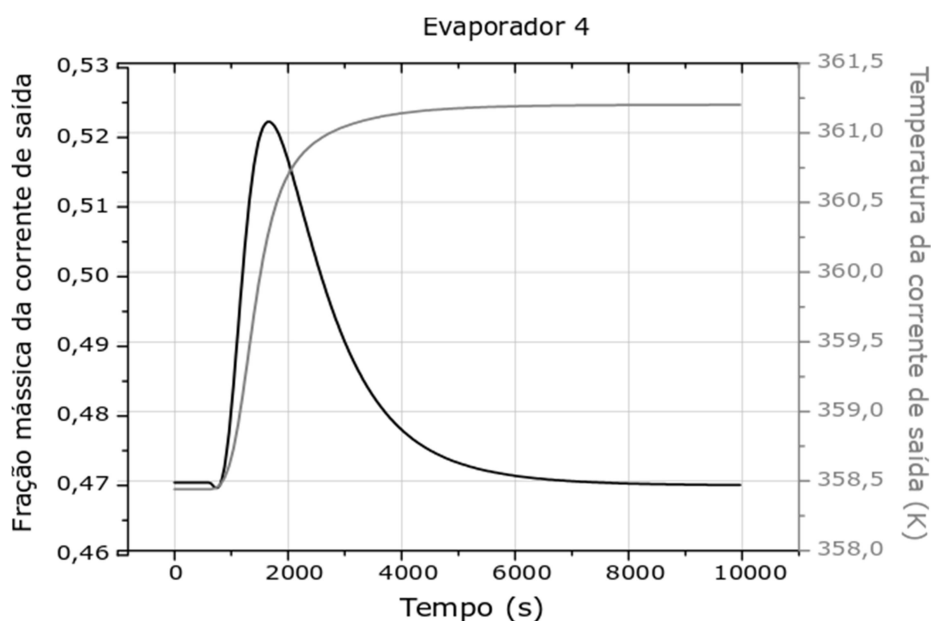


Fonte: Elaborado pelo autor

O quarto evaporador apresentou inicialmente um comportamento similar ao terceiro evaporador. A Figura 27 mostra que logo após uma pequena queda inicial seguida de um aumento, a corrente de saída apresentou uma queda de concentração. Analogamente ao terceiro evaporador, a diferença de temperatura entre o caldo e o vapor de alimentação influenciou a resposta do equipamento. Inicialmente houve um aumento no gradiente de temperatura, porém, com o aquecimento do caldo, esse gradiente se reduziu a zero, como pode ser visto na Figura 28. Dessa forma, o quarto evaporador cessou a retirada de vapor, adquirindo a mesma pressão e temperatura do terceiro evaporador, como demonstrado nas Figura 29. Apesar disso, como o terceiro evaporador havia apresentado um ganho

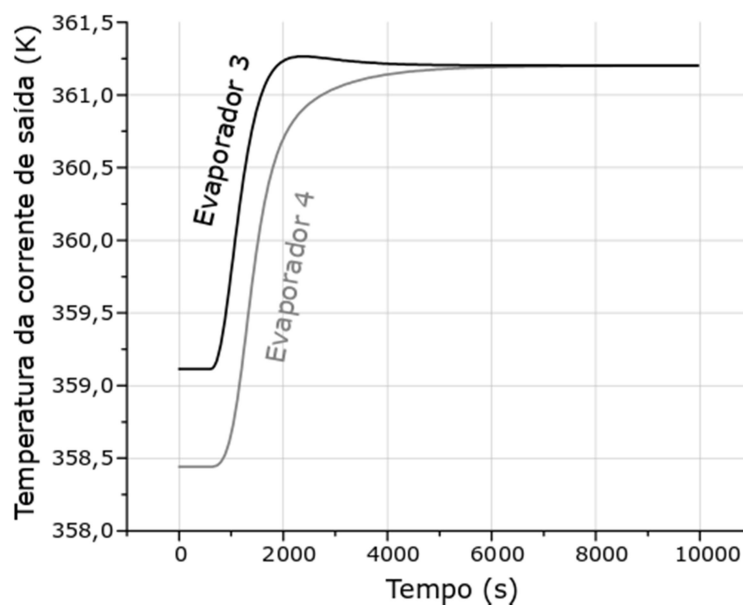
substancial em concentração, a entrada de uma corrente mais concentrada compensou o decréscimo transiente de fração mássica da corrente de saída do quarto evaporador. O equipamento estabilizou-se após 146 minutos com ganhos de 2,8 K e perdas menores que 0,1 °Brix. Apesar da variação inicial na concentração de açúcares no quarto evaporador, não houve impactos significativos da perturbação no sistema de fermentação já que a concentração do mosto alimentado nos fermentadores permaneceu em um valor muito próximo à concentração anterior à perturbação. Apesar de não ser possível avaliar os efeitos da temperatura no processo fermentativo pela ausência de balanços de energia no modelo, é factível considerar que haja pouca influência devido à baixa escala de variação de temperatura apresentada na saída do último efeito. Além disso, como mosto é obtido a partir da junção do caldo concentrado com o caldo desviado, a variação na temperatura é diluída pela mistura.

Figura 27 - Resposta da fração mássica de açúcares e temperatura da corrente de saída líquida do quarto evaporador a um aumento de 5 K na temperatura do caldo de cana-de-açúcar



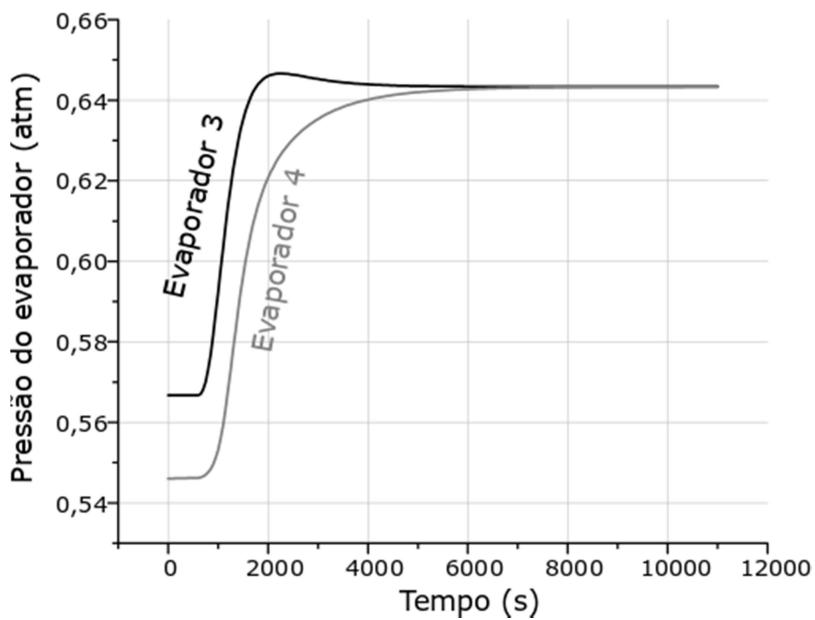
Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 28 - Comparação das respostas dinâmicas da temperatura dos evaporadores 3 e 4 para um aumento de 5 K na temperatura do caldo de cana-de-açúcar



Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 29 - Comparação das respostas dinâmicas da pressão dos evaporadores 3 e 4 para um aumento de 5 K na temperatura do caldo de cana-de-açúcar

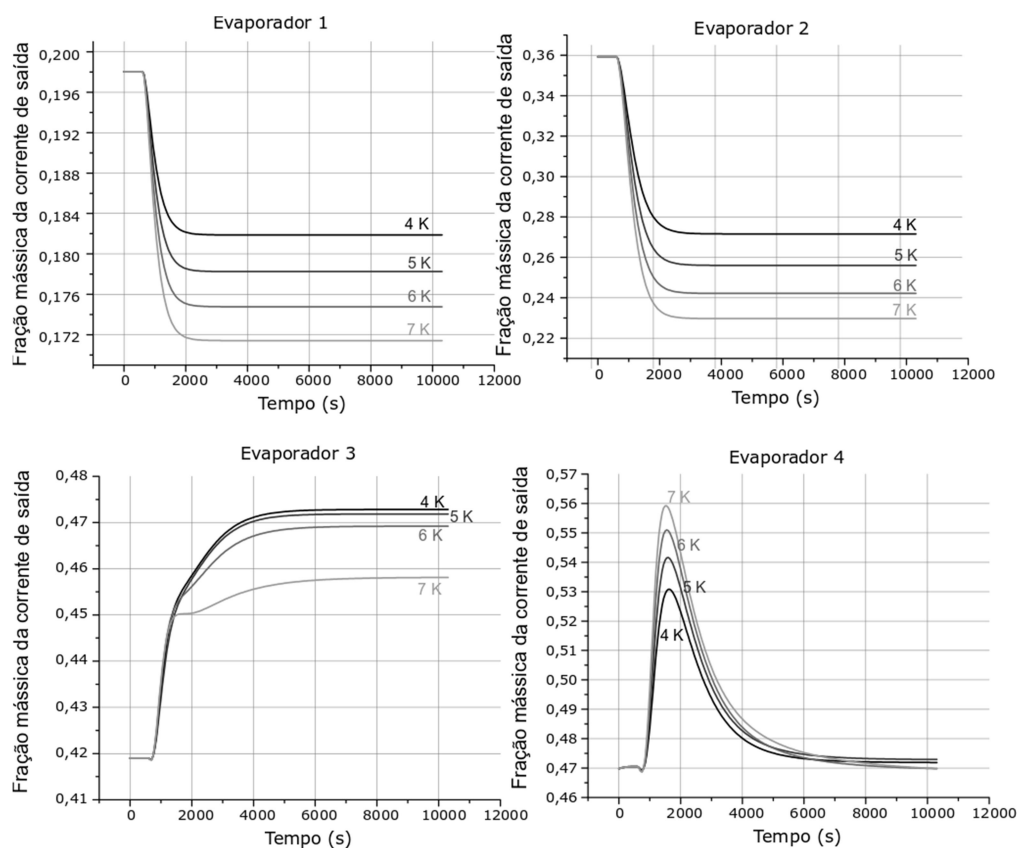


Fonte: Elaborado pelo autor

4.3.2. Perturbação degrau de diferentes magnitudes de temperatura

Para perturbações de diferentes magnitudes, nota-se pouca mudança nas respostas. A Figura 30 demonstra a resposta dos evaporadores para perturbações degrau de diferentes magnitudes. Nota-se que o quarto evaporador, apesar de apresentar um aumento inicial crescente com a elevação da magnitude da variável perturbada, apresenta valores similares do novo estado estacionário de concentração após as diferentes perturbações.

Figura 30 - Respostas da fração mássica de açúcares da corrente de saída líquida de cada evaporador às perturbações de diferentes magnitudes na temperatura do caldo de cana-de-açúcar.



Fonte: Elaborado pelo autor

A Tabela 9 demonstra os ganhos em °Brix por unidade de temperatura do degrau, mostrando que os valores absolutos dos ganhos dos evaporadores se

reduzem à medida que a magnitude da perturbação aumenta. O primeiro evaporador apresentou comportamento mais próximo da linearidade, com ganhos (negativos) quase constantes. De forma similar, o segundo efeito apresentou certa proximidade, apesar de demonstrar maiores variações de ganho. Já os dois últimos evaporadores apresentaram maior distância da linearidade.

Tabela 9 - Ganhos na concentração de açúcares em cada evaporador para diferentes magnitudes de perturbação na temperatura do caldo de cana-de-açúcar (°Brix/K)

Perturbação (K)	Evaporador			
	1	2	3	4
4,0	-0,40	-2,19	1,32	0,05
5,0	-0,40	-2,06	1,08	0,06
6,0	-0,39	-1,95	0,84	0,0007
7,0	-0,38	-1,85	0,56	0,0005

Fonte: Elaborado pelo autor

4.4. Considerações finais

Comparando as respostas apresentadas por cada perturbação, nota-se que, apesar das respostas da concentração de açúcares no caldo possuírem maior variação ao se perturbar a concentração, a perturbação na vazão volumétrica demonstrou maior capacidade de afetar o sistema em magnitudes mais elevadas, pois apresenta um crescimento no ganho por unidade do degrau da perturbação. Além disso, a perturbação na temperatura afetou de forma mais significativa o quarto evaporador. Dessa forma, a temperatura e vazão volumétrica do caldo são variáveis que devem ser controladas com maior prioridade para uma operação mais eficiente.

5. CONCLUSÕES E SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

O simulador de processos EMSO foi utilizado para a integração de dois modelos de sistemas de operações de produção de etanol: o sistema de concentração, composto por uma série de quatro evaporadores de múltiplo efeito, e o sistema de fermentação em batelada alimentada, composto por seis fermentadores em paralelo, bem como modelos de equipamentos importantes para esse processo, tais como centrífuga, válvulas e tanques. Os modelos dos sistemas foram adaptados para operarem como um único sistema através da inserção de um modelo de tanque pulmão que permitia variações periódicas das correntes de alimentação do sistema de fermentação e conversão dos diferentes modelos de corrente de caldo utilizados pelos dois sistemas. Foram acoplados no sistema de evaporação modelos de misturadores, separadores e a alimentação de xarope de glicose. Dessa forma, o sistema foi alterado para inserir glicose na alimentação do evaporador e misturar o caldo concentrado com parte do caldo de alimentação desviado para gerar um mosto com concentração ideal para a fermentação. Os modelos dos equipamentos e de corrente foram adaptados para considerar a presença de glicose no caldo, gerando mudanças principalmente nas equações cinéticas de fermentação.

A análise dinâmica do sistema integrado foi executada através da simulação da operação dos equipamentos com a inserção de perturbações do tipo degrau em três diferentes variáveis do caldo de alimentação: concentração de sacarose, vazão volumétrica e temperatura. A partir disso, foi analisada a resposta dos evaporadores e fermentadores através dos dados gerados pela simulação, verificando principalmente a variação temporal da concentração de açúcares e temperatura na saída líquida de cada evaporador e na concentração de etanol em cada fermentador.

Os resultados demonstraram o comportamento complexo do sistema de evaporação de múltiplo efeito e a interação entre cada uma de suas variáveis, bem como o efeito da propagação das perturbações em cada efeito. Em geral, os dois primeiros evaporadores demonstraram menor sensibilidade às perturbações, gerando respostas transientes com pouca variação, tempos relativamente baixos de estabilização e comportamentos mais próximos da linearidade. Porém, por estarem

em um sistema em série, os dois últimos evaporadores demonstraram maior variação na concentração de açúcares e períodos mais extensos para atingir o estado estacionário. Já os fermentadores apresentaram respostas mais brandas, apresentando um ganho linear de concentração de etanol em relação ao seu valor antes da perturbação. Devido à presença do tanque pulmão, a resposta dos fermentadores foi mais evidente do segundo ciclo fermentativo em diante, demonstrando uma resposta lenta e um alto tempo de estabilização da concentração de saída de etanol.

Dentre as três perturbações, a perturbação na concentração de sacarose apresentou a resposta com o maior tempo de estabilização e gerou a maior variação na concentração de açúcares no caldo concentrado e, conseqüentemente, na concentração de etanol dos fermentadores. Os dois últimos evaporadores apresentaram um comportamento mais distante da linearidade, exibindo uma redução do ganho por unidade de concentração perturbada com o aumento da magnitude da perturbação. Os fermentadores apresentaram uma leve inibição pelo produto, reduzindo o ganho de concentração de etanol.

A perturbação na vazão volumétrica do caldo de cana-de-açúcar gerou respostas de menor variação nos evaporadores e fermentadores. Os três primeiros evaporadores apresentaram comportamento similar, com perda de concentração e ganho de temperatura. Já o quarto evaporador gerou uma resposta diferente, mas com baixo ganho de concentração. Conseqüentemente, os fermentadores foram pouco afetados. Porém, em perturbações de maior magnitude nota-se uma sensibilidade maior na resposta do terceiro e quarto efeitos, propagando um ganho por porcentagem de vazão perturbada crescente com o aumento da magnitude da perturbação.

A perturbação na temperatura gerou respostas com menor tempo de estabilização. Porém, afetou de forma significativa o sistema de evaporação de múltiplo efeito, principalmente o quarto evaporador. Devido ao ganho na temperatura, o último evaporador apresentou uma queda total em sua capacidade de evaporação. Apesar disso, em comparação com o sistema não perturbado, houve pouca variação

na concentração pois a ausência de efeitos de concentração resultante do quarto evaporador é compensada pelo ganho do terceiro. Conseqüentemente, o sistema fermentativo não apresentou respostas relevantes à perturbação na temperatura. Para perturbações de diferentes magnitudes, os dois últimos efeitos apresentaram comportamento mais distante da linearidade, onde o terceiro evaporador apresentou uma redução no ganho com o aumento da magnitude da perturbação, enquanto que o quarto apresentou um ganho quase nulo.

A análise dinâmica mostrou a interdependência dos equipamentos presentes no sistema, bem como a necessidade de um sistema de controle eficiente. Para trabalhos futuros, sugere-se a elaboração de um sistema de controle para o sistema integrado de evaporação e fermentação, para o que a análise conjunta de perturbações simultâneas em mais de uma variável de entrada se mostraria interessante de ser feita. Ainda, a implementação de modelos dos demais equipamentos do processo de produção de etanol de primeira geração, como por exemplo, um sistema de destilação, e de segunda geração, como por exemplo, reatores de hidrólise, bem como modelos de equipamentos para produção de açúcar é também sugerida para trabalhos futuros.

Existe também espaço para o melhoramento dos modelos usados nesse trabalho. O modelo de caldo pode ser expandido para abranger demais substâncias de interesse para o processo de produção de etanol de segunda geração, como a xilose e a lignina. Além disso, o sistema fermentativo não apresenta equações de balanço de energia e variações cinéticas com a temperatura, que podem ser implementados para geração de um modelo capaz de avaliar a resposta do processo fermentativo a perturbações na temperatura do mosto.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADITIYA, H.B.; MAHLIA, T. M. I.; CHONG, W. T.; NUR, H.; SEBAYANG, A. H. Second generation bioethanol production: A critical review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 66, p. 631-653, 2016.

ALBARELLI, J. Q.; ONORATI, S.; CALIANDRO, P.; PEDUZZI, E.; MEIRELES, M. A. A.; MARECHAL, F.; ENSINAS, A. V. Multi-objective optimization of a sugarcane biorefinery for integrated ethanol and metanol production. **Energy**, v. 138, p. 1281-1290, 2017.

AHMAD, A. L.; LOW, E. M.; ABD SHUKOR, S. R. Safety Improvement and Operational Enhancement via Dynamic Process Simulator: A Review. **Chemical Product and Process Modeling**, v. 5, 1934-2659, 2010.

ANDRADE, L. P.; CRESPIM, E.; OLIVEIRA, N.; CAMPOS, R. C.; TEODORO, J. C.; GALVÃO, C. M. A.; FILHO, R. M. Influence of sugarcane bagasse variability on sugar recovery for cellulosic ethanol production. **Bioresource Technology**, v. 241, p. 75-81, 2017.

BECHARA, R.; GOMEZ, A.; SAINT-ANTONIN, V.; SCHWEITZER, J. M.; MARÉCHAL, F. Methodology for the optimal design of an integrated first and second generation ethanol production plant combined with power cogeneration. **Bioresource Technology**, v. 214, p. 441-449, 2016.

BOJNOURD, F. M.; FANAEI, M. A.; ZOHREIE, H. Mathematical modelling and dynamic simulation of multi-effect falling-film evaporator for milk powder production. **Mathematical and Computer Modelling**, v. 21. p. 336-358, 2015.

CADET, C.; TOURÉ, Y.; GILLES, G.; CHABRIAT, J. P. Knowledge modeling and nonlinear predictive control of evaporators in cane sugar production plants, **Journal of Food Engineering**, v. 40, p. 59-70, 2000.

CARPIO, L. G. T.; de SOUZA, F. S. Optimal allocation of sugarcane bagasse for producing bioelectricity and second generation ethanol in Brazil: Scenarios of cost reductions. **Renewable Energy**, v. 111, p. 771-780, 2017.

CAVALETT, O.; CHAGAS, M. F.; JUNQUEIRA, T. L.; WATANABE, M. D. B.; BONOMI, A. Environmental impacts of technology learning curve for cellulosic ethanol in Brazil. **Industrial Crops and Products**, v. 106, p. 31-39, 2017.

CERVONE, C. O. F. O.; WALTER, A.; GUARENGHI, M. M.; FAVERO, C. Resident perceptions of the impacts of large-scale sugarcane production on ecosystem services in two regions of Brazil. **Biomass and Bioenergy**, p. 1-10, 2017.

CHANTASIRIWAN, S. Distribution of juice heater surface for optimum performance of evaporation process in raw sugar manufacturing. **Journal of Food Engineering**, v. 195, p. 21-30, 2017.

CHANTASIRIWAN, S. Optimum surface area distribution in co-current multiple-effect evaporator. **Journal of Food Engineering**, v. 161, p. 48-54, 2015.

CHEN, J.; ADOMAITIS, R. A. An object-oriented framework for modular chemical process simulation with semiconductor processing applications. **Computers and Chemical Engineering**, v. 30, p. 1354-1380, 2006.

CHEN, T.; RUAN, Q. Modeling and energy reduction of multiple effect evaporator system with thermal vapor compression. **Computers and Chemical Engineering**, v. 92, p. 204-215, 2016.

CONAB. **Acompanhamento da safra brasileira – Cana-de-açúcar. V.4 - SAFRA 2017/18 - N.3 - Terceiro levantamento**. Brasília, Brasil, 2018. Disponível em: <https://www.conab.gov.br/component/k2/item/download/17026_e0504d08aca77ee13e86c2e7e7f43424>. Acesso em 12 de maio de 2017.

CONAB. **Perfil do Setor do Açúcar e do Etanol no Brasil - Edição para a safra 2014/15**. Brasília, Brasil, 2017. Disponível em: <<https://www.conab.gov.br/info-agro/safras/cana/perfil-do-setor->

sucroalcooleiro/item/download/1345_e86575e80b25295c05a1c14127bcc3a2>.

Acesso em 12 de maio de 2017.

CYKLIS, P. Industrial scale engineering estimation of the heat transfer in falling film juice evaporators. **Applied Thermal Engineering**, v. 123, p. 1365-1373, 2017.

DAI, W.; WORD, D. P.; HAHN, J. Modeling and dynamic optimization of fuel-grade ethanol fermentation using fed-batch process. **Control Engineering Practice**, v. 22, p. 231-241, 2014.

de JONG, E.; JUNGMEIER, G. Biorefinery Concepts in Comparison to Petrochemical Refineries. **Industrial Biorefineries & White Biotechnology**. Amsterdam: Elsevier, 2015. cap. 1, p. 3-33.

DIAS, M. O. S.; FILHO, R. M.; MANTELATTO, P. E.; CAVALETT, O.; ROSSELL, C. E. V.; BONOMI, A.; LEAL, M. R. K. V. Sugarcane processing for ethanol and sugar in Brazil. **Environmental Development**, v. 15, p. 35-51, 2015.

DIAS, M. O. S.; JUNQUEIRA, T. L.; CAVALETT, O.; CUNHA, M. P.; JESUS, C. D. F.; MANTELATTO, P. E.; ROSSELL, C. E. V.; FILHO, R. M.; BONOMI, A. Cogeneration in integrated first and second generation ethanol from sugarcane. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 91, p. 1411-1417, 2013.

DÍAZ-OVALLE, C. O.; GONZÁLEZ-ALATORRE, G.; ALVARADO, J. F. J. Analysis of the dynamic response of falling-film evaporators considering fouling. **Food and Bioproducts Processing**, v. 104, p. 124-136, 2017.

DIEL, C. L.; CANEVESI, R. L. S.; ZEMPULSKI, D. A.; AWADALLAK, J. A.; BORBA, C. E.; PALÚ, F.; SILVA, E. A. Optimization of multiple-effect evaporation in the pulp and paper industry using response surface methodology. **Applied Thermal Engineering**, v. 95, p. 18-23, 2016.

FONSECA, G. C. **Modelagem e simulação de uma destilaria autônoma de produção de etanol de primeira geração (E1G)**. 2014. Dissertação (Programa de

Pós-Graduação em Engenharia Química) — Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos.

FONSECA, G. C. ; COSTA, C. B. B. ; CRUZ, A. J. G. . Comparing a Dynamic Fed-Batch and a Continuous Steady-State Simulation of Ethanol Fermentation in a Distillery to a Stoichiometric Conversion Simulation. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 34, p. 1121-1131, 2017.

FURLAN, F. F.; COSTA, C. B. B.; FONSECA, G. C.; SOARES, R. P.; SECCHI, A. R.; CRUZ, A. J. G.; GIORDANO, R. C. Assessing the production of first and second generation bioethanol from sugarcane through the integration of global optimization and process detailed modeling. **Computers and Chemical Engineering**, v. 43, p. 1-9, 2012.

FURLAN, F. F.; LINO, A. R. A.; MATUGI, K.; CRUZ, A. J. G.; SECCHI, A. R.; GIORDANO, R. C. A simple approach to improve the robustness of equation-oriented simulators: Multilinear look-up table interpolators. **Computers and Chemical Engineering**, v. 86, p. 1-4, 2016.

GAUTAMI, G.; KHANAM, S. Selection of optimum configuration for multiple effect evaporator system. **Desalination**, v. 288, p. 16-23, 2012.

GUILHERME, A. A. **Estudo experimental e modelagem do processo de sacarificação e fermentação simultânea utilizando bagaço de cana-de-açúcar para produção de etanol**. 2014. Tese (Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química) — Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal.

HALDER, G.; DHAWANE, S. H.; DUTTA, D.; DEY, S.; BANERJEE, S.; MUKHERJEE, S.; MONDAL, M. Computational simulation and statistical analysis of bioethanol production from *Madhuca indica* by batch fermentation process using *Saccharomyces cerevisiae*. **Sustainable Energy Technologies and Assessments**, v. 18, p. 16-33, 2016.

International Energy Agency. **Technology Roadmap - Delivering Sustainable Bioenergy.** Disponível em: <www.iea.org/publications/freepublications/publication/Technology_Roadmap_Delivering_Sustainable_Bioenergy.pdf>. Acesso em 10 de maio de 2017.

JESUS, C. D. F. **Validação da simulação dinâmica das etapas de evaporação e cristalização da produção de açúcar com dados obtidos em plantas industriais.** 2004. Tese (Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química) — Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos.

JING, Q.; YANG, L.; POE, N.; HUANG, H. Integrated processing of plant-derived waste to produce value-added products based on the biorefinery concept. **Trends in Food Science & Technology**, v. 74, p. 119-131, 2018.

JORGE, L. M. M.; RIGHETTO, A. R.; POLLI, P. A.; SANTOS, O. A. A.; FILHO, R. M. Simulation and analysis of a sugarcane juice evaporation system. **Journal of Food Engineering**, v. 99, p. 351-359, 2010.

KARAPATSI, A.; PENLOGLOU, G.; CHATZIDOUKAS, C.; KIPARISSIDES, C. Fed-batch *Saccharomyces cerevisiae* fermentation of hydrolysate sugars: A dynamic model-based approach for high yield ethanol production. **Biomass and Bioenergy**, v. 90, p. 32-41, 2016.

KUMAR, D.; KUMAR, V.; SINGH, V. P. Modeling and dynamic simulation of mixed feed multi-effect evaporators in paper industry. **Applied Mathematical Modelling**, v. 37, p. 384-397, 2013.

KUMARI, D.; SINGH, R. Pretreatment of lignocellulosic wastes for biofuel production: A critical review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 90, p. 877-891, 2018.

LERKKASEMSAN, N. L.; LERSSUBSUREE, K.; CHOTIVIRIYAVANICH, B.; BENJANGKAPRASERT, R.; KITCHAIYA, P.; NAMKANISORN, A. Outer-tubes falling film evaporator with well-mixed surface renewal. **Energy Procedia**, v. 142, p. 4138-4144, 2017.

LEWIS, A. E.; KHODABOCUS, F.; DHOKUN, V.; KHALIFE, M. Thermodynamic simulation and evaluation of sugar refinery evaporators using a steady state modelling approach. **Applied Thermal Engineering**, v. 30, p. 2180-2186, 2010.

LIMA, U. A.; AQUARONE, E.; BORZANI, W.; SCHMIDELL, W. **Biotecnologia Industrial Volume 3: Processos fermentativos e enzimáticos**. 3 ed. São Paulo: Blucher, 2001. cap 1, p. 8-9.

LIU, D.; ZHANG, H.; LIN, C. C.; XU, B. Optimization of rice wine fermentation process based on the simultaneous saccharification and fermentation kinetic model. **Chinese Journal of Chemical Engineering**, v. 24, p. 1406-1412, 2016.

LIU, G.; BAO, J. Maximizing cellulosic ethanol potentials by minimizing wastewater generation and energy consumption: Competing with corn ethanol. **Bioresource Technology**, v. 245, p. 18-26, 2017.

LUYBEN, W. L. The need for simultaneous design education. In: SEFERLIS, P.; GEORGIADIS, M. C. **The Integration of Process Design and Control**. Amsterdam: Elsevier, 2004. p. 10-41.

MANOCHIO, C.; ANDRADE, B. R.; RODRIGUEZ, R. P.; MORAES B. S. Ethanol from biomass: A comparative overview. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 80, p. 743-755, 2017.

MAO, Z.; YANG, C. Computational chemical engineering – Towards thorough understanding and precise application. **Chinese Journal of Chemical Engineering**, v. 24, p. 945-951, 2016.

MAZINI, M. T.; YAZDIZADEH, A.; RAMEZANI, M. H. Dynamic modeling of multi-effect desalination with thermal vapor compressor plant. **Desalination**, v. 353, p. 98-108, 2014.

MCCABE, W. L.; SMITH, J. C.; HARRIOTT, P. **Unit Operations of Chemical Engineering**. 5 ed. Nova Iorque: McGraw-Hill, 1993. cap 16, p. 465-466.

MENAD, N.; KANARI, N.; MENARD, Y.; VILLENEUVE, J. Process simulator and environmental assessment of the innovative WEEE treatment process. **International Journal of Mineral Processing**, v. 148, p. 92-99, 2016.

MIRANDA, V.; SIMPSON, R. Modelling and simulation of an industrial multiple effect evaporator: tomato concentrate. **Journal of Food Engineering**, v. 66, p. 203-210, 2005.

MONCADA, J. M.; ARISTIZÁBAL, V. M.; CARDONA, C. A. A. Design strategies for sustainable biorefineries. **Biochemical Engineering Journal**, v. 116, p. 122-134, 2016.

MOSQUEIRA-SALAZAR, K. J.; PALACIOS-BERECHE, R.; CHÁVEZ-RODRÍGUEZ, M.; SEABRA, J.; NEBRA, S. A. Reduction of water consumption in an integrated first- and second-generation ethanol plant. **Energy for Sustainable Development**, v. 17, p. 531-535, 2013.

NAIK, S. N.; GOUD, V. V.; ROUT, P. K., DALAI, A. K. Production of first and second generation biofuels: A comprehensive review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 14, p. 578-597, 2010.

OGANDO, F. I. B. **Estudo da degradação térmica de sacarose e da contaminação microbiológica no processo de fabricação de açúcar**. 2015. Dissertação (Programa de Pós-Graduação em Ciências) — Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, São Paulo.

OLIVEIRA, C. M.; CRUZ, A. J. G.; COSTA, C. B. B. Improving second generation bioethanol production in sugarcane biorefineries through energy integration. **Applied Thermal Engineering**, v. 109, p. 819-827, 2016.

ONISHI, V. C.; CARRERO-PARREÑO, A.; REYES-LABARTA J. A.; RUIZ-FEMENIA, R.; SALCEDO-DÍAZ, R.; FRAGA, E. S.; CABALLERO, J. A. Shale gas flowback water desalination: Single vs multiple-effect evaporation with vapor recompression cycle and thermal integration. **Desalination**, v. 404, p. 230-248, 2017.

OSAKI, M. R.; SELEGHIM JR. P. Bioethanol and power from integrated second generation biomass: A Monte Carlo simulation. **Energy Conversion and Management**, v. 141, p. 274-284, 2017.

PARDO-PLANAS, O.; ATIYEH, H. K.; PHILIPS, J. R.; AICHELE, C. P.; MOHAMMAD, S. Process simulation of ethanol production from biomass gasification and syngas fermentation. **Bioresource Technology**, v. 245, p. 925-932, 2017.

PEREIRA, A. S. **Modelagem e simulação do processo de produção de etanol a partir do suco do pedúnculo de caju, visando a otimização das condições operacionais**. 2016. Dissertação (Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química) — Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza.

PÉREZ, E. S. Dynamic modeling and simulation with EcosimPro of an evaporator station in the sugar industry. In: 1ST MEETING OF ECOSIMPRO USERS, 1, 2001, Madrid.

QUAGLIATA, M. J. F. **Simulação dinâmica de evaporadores para aplicação em biorrefinarias**. 2015. Dissertação (Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química) — Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.

RAELE, R.; BOAVENTURA, J. M. G.; FISCHMANN, A. A.; SARTURI, G. Scenarios for the second generation ethanol in Brazil. **Technological Forecasting & Social Change**, v. 87, p. 205-223, 2014.

RASTOGI, M.; SHRIVASTAVA, S. Recent advances in second generation bioethanol production: An insight to pretreatment, saccharification and fermentation processes. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 80, p. 330-340, 2017.

REIS, A. L. S.; DAMILIANO, E. D.; MENEZES, R. S. C.; MORAIS, M. A. Second-generation ethanol from sugarcane and sweet sorghum bagasses using the yeast *Dekkera bruxellensis*. **Industrial Crops and Products**, v. 19, p. 255-262, 2016.

RODMAN, A. D.; GEROGIORGIS, D. I. Multi-objective process optimisation of beer fermentation via dynamic simulation. **Food and Bioproducts Processing**, v. 100, p. 255-274, 2016.

RODRIGUES, K. C. S.; SONEGO, J. L. S.; CRUZ, A. J. G.; BERNARDO, A.; BADINO, A. C. Modeling and simulation of continuous extractive fermentation with CO₂ stripping for bioethanol production. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 132, p. 77-88, 2018.

SALADINI, F.; PATRIZI, N.; PULSELLI, F. N.; MARCHETTINI, N.; BASTIANONI, S. Guidelines for energy evaluation of first, second and third generation biofuels. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 66, p. 221-227, 2016.

SCHEITERIE, L.; ULMER, A.; BIRNER, R.; PYKA, A. From commodity-based value chains to biomass-based value webs: The case of sugarcane in Brazil's bioeconomy. **Journal of Cleaner Production**, v. 172, p. 3851-3863, 2018.

SHAHRIVAR, H. H.; SHEIKHI, A.; SOTUDEH-GHAREBAGH, R. On the flow direction effect in sequential modular simulations: A case study on fluidized bed biomass gasifiers. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 40, p. 2552-2567, 2015.

SHARAN, P.; BANDYOPADHYAY, S. Solar assisted multiple-effect evaporator. **Journal of Cleaner Production**, v. 142, p. 2340-2351, 2017.

SILVA, P. R. S. **Simulação dinâmica e otimização de evaporadores de múltiplos efeitos em biorrefinarias**. 2013. Dissertação (Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química) — Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.

SINDHU, R.; BINOD, P.; PANDEY, A. Biological pretreatment of lignocellulosic biomass – An overview. **Bioresource Technology**, v. 199, p. 76-82, 2016.

SINGH, J.; SUHAG, M.; DHAKA, A. Augmented digestion of lignocellulose by steam explosion, acid and alkaline pretreatment methods: A review. **Carbohydrate Polymers**, v. 117, p. 624-631, 2015.

SOARES, R. P. **EMSO Manual (version 30/Aug/07)**. Rio de Janeiro, Brasil. Disponível em: < www.enq.ufrgs.br/alsoc/download/emso/docs/Manual.pdf>. Acesso em 26 de maio de 2018.

SOARES, R. P.; SECCHI, A. R. Debugging for Equation-Oriented CAPE Tools. **Computer Aided Chemical Engineering**, v. 40, p. 291-296, 2007.

SOARES, R. P.; SECCHI, A. R. EMSO: A new environment for modelling, simulation and optimisation. **Computer Aided Chemical Engineering**, v. 14, p. 947-952, 2003.

SONG, C.; QIU, Y.; LIU, Q.; JI, N.; ZHAO, Y.; KITAMURA, Y.; HOU, X. Process intensification of cellulosic ethanol production by waste heat integration. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 132, p. 115-122, 2018.

SREEMAHADDEVAN, S.; SINGH, V.; ROYCHOUDHURY, P. K.; AHAMMAD, S. Z. Mathematical modeling, simulation and validation for co-fermentation of glucose and xylose by *Saccharomyces cerevisiae* and *Scheffersomyces stipiti*. **Biomass and Bioenergy**, v. 110, p. 17-24, 2018.

TEMBHEKAR, P. D.; PADOLEY, K. V.; MUDLIAR, S. L.; MUDLIAR, S. N. Kinetics of wet air oxidation pretreatment and biodegradability enhancement of a complex industrial wastewater. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 3, p. 339-348, 2015.

UNICA. **Moagem de cana-de-açúcar e produção de açúcar e etanol - safra 2016/2017**. São Paulo, Brasil. Disponível em: <www.unicadata.com.br/historico-de-producao-e-moagem.php?idMn=32&tipoHistorico=4&acao=visualizar&idTabela=1884&safra=2016%2F2017&estado=RS%2CSC%2CPR%2CSP%2CRJ%2CMG%2CES%2CMS%2CMT%2CGO%2CDF%2CBA%2CSE%2CAL%2CPE%2CPB%2CRN%2CCE%2CPI%2CMA%2CTO%2CPA%2CAP%2CRO%2CAM%2CAC%2CRR>. Acesso em 10 de maio de 2017.

VOLOSHIN, R. A.; RODIONOVA, M. V.; ZHARMUKHAMEDOV, S. K.; VEZIROGLU, T. N.; ALLAKHVERDIEV, S. I. Review: Biofuel production from plant and algal biomass. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 41, p. 17257-17273, 2016.

ZHANG, Y.; MUNIR, M. T.; YU, W.; YOUNG, B. R. Development of hypothetical components for milk process simulation using a commercial process simulator. **Journal of Food Engineering**, v. 121, p. 87-93, 2014.

ZHANG, Y.; MUNIR, M. T.; UDUGAMA, I.; YU, W.; YOUNG, B. R. Modelling of a milk powder falling film evaporator for predicting process trends and comparison of energy consumption. **Journal of Food Engineering**, v. 225, p. 26-33, 2018.

Anexo A - Propriedades e equações do banco de dados VRTherm

As Tabelas A.1-A.3 apresentam as equações utilizadas para o cálculo das propriedades físico-químicas da sacarose, glicose e água através do pacote de dados termodinâmicos VRTherm. Algumas das equações utilizadas, como as propriedades no estado gasoso da sacarose e glicose, não foram utilizadas para as simulações, sendo adicionadas apenas por exigência do banco de dados.

Tabela A.1 - Propriedades da sacarose

Sacarose		
Propriedades físicas constantes	Massa molar (g/mol)	342,3
	Ponto de ebulição normal (K)	751
	Ponto de congelamento (K)	459,15
	Temperatura de ponto triplo (K)	459,15
	Pressão de ponto triplo (kPa)	0,041892
	Temperatura crítica (K)	1086
	Pressão crítica (Pa)	$2,69 \times 10^6$
	Volume crítico (m ³ /mol)	$7,61 \times 10^{-4}$
	Fator de compressibilidade crítica	0,227
	Fator acêntrico	0,365256
Propriedades físicas em função da temperatura	Pressão de vapor (Pa)	$P_v = 1000e^{-7,19 \ln(T) - \frac{12998}{T} + 69 + 9,11 \times 10^{-7} T^2}$
	Capacidade calorífica do gás ideal (kJ/kmol K)	$C_{p_{Gi}} = -36,69 + 1,56T - 6,86 \times 10^{-6} T^2 - 3,08 \times 10^{-7} T^3 + 3,70 \times 10^{-7} T^4 - 9,18 \times 10^{-14} T^5$
	Capacidade calorífica do líquido (kJ/kmol K)	$C_{p_L} = 111,72 + 1,172T - 3,64 \times 10^{-4} T^2$
	Viscosidade do gás, a baixas pressões (cP)	$\mu_v = 1,73 \times 10^{-5} + 1,63 \times 10^{-5} T^2$
	Viscosidade do líquido (cP)	$\mu_L = 1000e^{-1,346 \ln(T) - \frac{9,11 \times 10^{-10}}{T} + 7,8487}$
	Condutividade térmica do gás, a baixas pressões (W/mK)	$\kappa_v = -0,0048 + 3,36 \times 10^{-5} T + 1,73 \times 10^{-8} T$
	Condutividade térmica do líquido (W/mK)	$\kappa_v = 0,1621 + 1,08 \times 10^{-4} T$
Propriedades físicas em uma temperatura	Densidade molar do líquido (mol/cm ³)	0,00441661, a 300 K
	Calor de vaporização (J/mol)	82486, a 460 K

Fonte: Quagliata (2014)

Tabela A.2 - Propriedades da glicose

Glicose		
Propriedades físicas constantes	Massa molar (g/mol)	180,16
	Ponto de ebulição normal (K)	617
	Ponto de congelamento (K)	419,15
	Temperatura de ponto triplo (K)	419,15
	Pressão de ponto triplo (kPa)	$4,33 \times 10^{-4}$
	Temperatura crítica (K)	755
	Pressão crítica (Pa)	$4,82 \times 10^6$
	Volume crítico (m ³ /mol)	$4,14 \times 10^{-4}$
	Fator de compressibilidade crítica	0,318
	Fator acêntrico	2,3867
Propriedades físicas em função da temperatura	Pressão de vapor (Pa)	$P_V = 1000e^{-39,21 \ln(T) - \frac{33498}{T} + 307,31 + 9,36 \times 10^{-6} T^2}$
	Capacidade calorífica do gás ideal (kJ/kmol K)	$C_{p_{Gi}} = 236,62 - 1,38T + 7,56 \times 10^{-3} T^2 - 1,36 \times 10^{-5} T^3 + 1,088 \times 10^{-8} T^4 - 3,279 \times 10^{-12} T^5$
	Capacidade calorífica do líquido (kJ/kmol K)	$C_{p_L} = 281,73 - 0,0135T + 9,02 \times 10^{-4} T^2$
	Viscosidade do gás, a baixas pressões (cP)	$\mu_V = 1000 \left(\frac{7,42 \times 10^{-8} T^{0,799}}{1 + \frac{244,19}{T} + \frac{1395,93}{T^2}} \right)$
	Viscosidade do líquido (cP)	$\mu_L = 1000e^{-2458,41 + \frac{250038}{T} + 320,55 \ln T - 0,00572 T^{0,00262}}$
	Condutividade térmica do gás, a baixas pressões (W/mK)	$\kappa_V = 0,00694 + 1,48 \times 10^{-4} T + 2,65 \times 10^{-8} T^2$
	Condutividade térmica do líquido (W/mK)	$\kappa_V = 0,285 - 2,295 \times 10^{-4} T$
Propriedades físicas em uma temperatura	Densidade molar do líquido (mol/cm ³)	0,00294, a 300 K
	Calor de vaporização (J/mol)	166724, a 300 K

Fonte: Quagliata (2014)

Tabela A.3 - Propriedades da água

Água		
Propriedades físicas constantes	Massa molar (g/mol)	18,0152
	Ponto de ebulição normal (K)	373,15
	Ponto de congelamento (K)	273,15
	Temperatura de ponto triplo (K)	273,16
	Pressão de ponto triplo (kPa)	0,61173
	Temperatura crítica (K)	647,14
	Pressão crítica (Pa)	$2,206 \times 10^7$
	Volume crítico (m ³ /mol)	$5,6 \times 10^{-5}$
	Fator de compressibilidade crítica	0,229593
	Fator acêntrico	0.344
Propriedades físicas em função da temperatura	Pressão de vapor (Pa)	$P_V = 1000e^{-7.34297 \ln(T) - \frac{7276,39}{T} + 67,0246 + 4,1619 \times 10^{-6} T^2}$
	Capacidade calorífica do gás ideal (kJ/kmol K)	$C_{pGi} = 33,7634 - 5,95 \times 10^{-3} T + 2,236 \times 10^{-5} T^2 - 9,962 \times 10^{-9} T^3 + 1,0975 \times 10^{-12} T^4$
	Capacidade calorífica do líquido (kJ/kmol K)	$C_{pL} = 50,8107 + 0,21294 T - 6,3095 \times 10^{-5} T^2 + 6,4831 \times 10^{-7} T^3$
	Viscosidade do gás, a baixas pressões (cP)	$\mu_V = 1000 \left(\frac{4,15 \times 10^{-7} T^{0,67}}{1 + \frac{1525}{T} - \frac{240000}{T^2}} \right)$
	Viscosidade do líquido (cP)	$\mu_L = 1000e^{-56,28 + \frac{6667,2}{T} + 5,86 \ln T - 1,6466 \times 10^{-31} T^{10}}$
	Condutividade térmica do gás, a baixas pressões (W/mK)	$\kappa_V = 0,007341 - 1,013 \times 10^{-5} T + 1,801 \times 10^{-7} T^2 - 9,1 \times 10^{-11} T^3$
	Condutividade térmica do líquido (W/mK)	$\kappa_L = -0,3838 + 5,254 \times 10^{-3} T - 6,369 \times 10^{-6} T^2$
Propriedades físicas em uma temperatura	Densidade molar do líquido (mol/cm ³)	0,00553977, a 293 K

Fonte: Quagliata (2014)

As Tabelas A.4 e A.5 apresentam as propriedades que o VRTherm utiliza em conjunto com modelos do EMSO, utilizando como argumentos as propriedades de estado das correntes.

Tabela A.4 - Propriedades de misturas calculadas pelo VRTherm disponíveis em modelos dentro do EMSO.

Propriedade	Argumentos
Cp/Cv da fase líquida	T, P, z
Cp/Cv da fase vapor	T, P, z
Cp do líquido	T, P, z
Cp do vapor	T, P, z
Cv do líquido	T, P, z
Cv do vapor	T, P, z
Fator de compressibilidade do líquido	T, P, z
Fator de compressibilidade do vapor	T, P, z
Entalpia do líquido	T, P, z
Entalpia do vapor	T, P, z
Energia Livre de Gibbs do líquido	T, P, z
Energia Livre de Gibbs do vapor	T, P, z
Volume molar da fase líquida	T, P, z
Volume molar da fase vapor	T, P, z
Densidade do líquido	T, P, z
Densidade do vapor	T, P, z
Condutividade térmica do líquido	T, P, z
Condutividade térmica de vapor	T, P, z
Coefficiente de Fugacidade do líquido	T, P, z
Coefficiente de Fugacidade do vapor	T, P, z

Fonte: Soares (2007)

Tabela A.5 - Propriedades estimadas a partir de pontos de referência

Propriedade	Equação
Entalpia	$H = H^{gi} + \int_V^\infty \left[T \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_{V, N_j} + V \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_{T, N_j} \right] dV$
Entropia	$S = S^{gi} + \int_V^\infty \left[\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_{V, N_j} - \frac{R}{V} \right] dV + R \ln Z$

Fonte: Soares (2007)