

UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

RUAN DIONÍZIO SILVA

**MODELAGEM, SIMULAÇÃO E OTIMIZAÇÃO DE BIORREATOR:
ABORDAGEM PARA O LIMITE DE CONCENTRAÇÃO DE
SUBSTRATO NA FERMENTAÇÃO ALCÓOLICA**

JOÃO PESSOA - PB
2024

RUAN DIONÍZIO SILVA

**MODELAGEM, SIMULAÇÃO E OTIMIZAÇÃO DE BIORREATOR:
ABORDAGEM PARA O LIMITE DE CONCENTRAÇÃO DE SUBSTRATO NA
FERMENTAÇÃO ALCÓOLICA**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós- Graduação em Engenharia Química do Centro de Tecnologia da Universidade Federal da Paraíba em cumprimento dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Flávio Luiz Honorato da Silva.

Coorientador: Prof. Dr. Alberto Brandão Torres Neto.

**JOÃO PESSOA - PB
2024**

Catálogo na publicação
Seção de Catalogação e Classificação

S586m Silva, Ruan Dionízio.

Modelagem, simulação e otimização de biorreator:
abordagem para o limite de concentração de substrato na
fermentação alcoólica / Ruan Dionízio Silva. - João
Pessoa, 2024.
65 f. : il.

Orientação: Flávio Luiz Honorato da Silva.
Coorientação: Alberto Brandão Torres Neto.
Dissertação (Mestrado) - UFPB/CT.

1. Bioprocessos. 2. Rendimento fermentativo. 3.
Fermentação alcoólica - cana de açúcar. I. Silva,
Flávio Luiz Honorato da. II. Torres Neto, Alberto
Brandão. III. Título.

UFPB/BC

CDU 663.15(043)

RUAN DIONÍZIO SILVA

**MODELAGEM, SIMULAÇÃO E OTIMIZAÇÃO DE BIORREATOR:
ABORDAGEM PARA O LIMITE DE CONCENTRAÇÃO DE SUBSTRATO NA
FERMENTAÇÃO ALCÓOLICA**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós- Graduação em Engenharia Química do Centro de Tecnologia da Universidade Federal da Paraíba em cumprimento dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Aprovado em 29 de fevereiro de 2024.

BANCA EXAMINADORA



Documento assinado digitalmente

FLAVIO LUIZ HONORATO DA SILVA

Data: 02/04/2024 08:07:49-0300

Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Flávio Luiz Honorato da Silva – DEQ/CT/UFPB
(Orientador)



Documento assinado digitalmente

ALBERTO BRANDAO TORRES NETO

Data: 02/04/2024 14:46:24-0300

Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Alberto Brandão Torres Neto – DIREN/IFBA
(Coorientador externo)



Documento assinado digitalmente

SHARLINE FLORENTINO DE MELO SANTOS

Data: 03/04/2024 15:31:52-0300

Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Profa. Dra. Sharline Florentino de Melo Santos – DEQ/CT/UFPB
(Examinadora interna)



Documento assinado digitalmente

ANDREA LOPES DE OLIVEIRA FERREIRA

Data: 08/04/2024 17:08:32-0300

Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Profa. Dra. Andrea Lopes de Oliveira Ferreira – DEQ/CT/UFPB
(Examinadora interna)

AGRADECIMENTOS

A conclusão deste trabalho só foi possível graças ao apoio e à colaboração de várias pessoas e instituições, às quais expresso meus mais sinceros agradecimentos.

Primeiramente, gostaria de agradecer à Pró-Reitoria de Pós-Graduação (PRPG) por todo o suporte institucional e acadêmico fornecido ao longo do curso. A infraestrutura e os recursos disponibilizados foram fundamentais para a realização desta pesquisa.

Agradeço também à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (Capes) pelo apoio financeiro, sem o qual seria impossível me dedicar integralmente aos estudos e à pesquisa. A bolsa de estudo concedida pela Capes foi essencial para a viabilização deste trabalho.

Aos meus orientadores, pelo incansável incentivo, orientação e paciência ao longo de todo o processo de desenvolvimento desta dissertação. Sua expertise e conselhos foram valiosos e decisivos para a conclusão deste trabalho.

Aos colegas de curso e de pesquisa, pelo apoio, pelas discussões enriquecedoras e pela camaradagem. A troca de ideias e as colaborações foram fundamentais para o crescimento acadêmico e pessoal durante este período.

À minha namorada, Vike Regina Santana Santos, pelo amor, compreensão e constante apoio ao longo desta jornada. Sua presença e incentivo foram fundamentais para que eu pudesse superar os desafios e alcançar este objetivo.

Ao meu pai, José Inácio da Silva Filho, à minha mãe, Maria Eliane Dionízio da Silva, e ao meu irmão, Jean Dionízio Silva, pelo encorajamento incondicional. Seu apoio foi um pilar de força que me sustentou nos momentos mais desafiadores.

Por fim, a todos que, direta ou indiretamente, contribuíram para a realização deste trabalho, meus mais profundos agradecimentos.

RESUMO

A produção de etanol a partir da cana-de-açúcar é um processo bioquímico complexo que desempenha um papel vital na transição para fontes de energia mais limpas. A sacarose obtida do caldo de cana-de-açúcar serve como substrato para a fermentação, realizada pela levedura *Saccharomyces cerevisiae*. Essa transformação bioquímica resulta na produção de etanol, um biocombustível renovável, e dióxido de carbono. Neste estudo é realizada uma modelagem e simulação de um processo contínuo de fermentação alcoólica da cana de açúcar a partir da *Saccharomyces cerevisiae* e seus aspectos cinéticos, destacando a relevância da otimização desse processo devido a necessidade de encontrar alternativas para fontes de combustível poluentes e não renováveis em nível global. Este trabalho buscou também revisar os modelos cinéticos de Levenspiel, Monod e Tosetto, aplicando-os nos balanços de massa e energia para comparação e análise no rendimento e na produtividade obtidos pela utilização de cada um desses modelos, foram variados concentração inicial de células, concentração inicial de substrato e tempo de residência. Também buscou-se desenvolver um modelo para o limite de concentração de etanol, P_{max} , em função da concentração inicial de substrato e temperatura para que a simulação ocorresse de forma mais próxima da realidade. Planejamentos fatoriais foram feitos, variando tempo de residência, concentração inicial de substrato e células, a fim de comparar a influência nos resultados de rendimento e produtividade pela utilização de um trocador de calor de placas com uma vazão de fluido refrigerante definida para o resfriamento do biorreator nas condições operacionais escolhidas. Resultados numéricos revelaram otimizações significativas, como um rendimento de 86,23% e uma produtividade de $37,90 \text{ kg h}^{-1} \text{ m}^{-3}$ com o trocador de calor de placas (planejamento 1) para as condições iniciais de 14 g/L de concentração inicial de células, 215 g/L de concentração inicial de substrato e 2,5 h de tempo de residência, e um rendimento de 86,28% e uma produtividade de $42,33 \text{ kg h}^{-1} \text{ m}^{-3}$, também com o trocador de calor (planejamento 2) para as condições iniciais de 14 g/L de concentração inicial de células, 240 g/L de concentração inicial de substrato e 2,5 h de tempo de residência. A simulação foi realizada com base em uma modelagem que empregou exclusivamente dados experimentais e equações empíricas retiradas da literatura, juntamente com algumas condições operacionais fixas detalhadas na pesquisa. Evidenciou-se a necessidade de estudos adicionais para compreender outros parâmetros cinéticos, para além do limite de concentração do produto analisado neste trabalho, e seu impacto na produção de etanol.

Palavras-chave: bioprocessos; rendimento fermentativo; eficiência de biorreatores; *saccharomyces cerevisiae*; planejamento experimental; transferência de calor.

ABSTRACT

Production of ethanol from sugarcane is a complex biochemical process that plays a vital role in transitioning to cleaner energy sources. Sucrose obtained from sugarcane juice serves as a substrate for fermentation, carried out by the yeast *Saccharomyces cerevisiae*. This biochemical transformation results in the production of ethanol, a renewable biofuel, and carbon dioxide. In this study, a modeling and simulation of a continuous alcoholic fermentation process from sugarcane using *Saccharomyces cerevisiae* and its kinetic aspects are conducted, highlighting the importance of optimizing this process due to the need to find alternatives to polluting and non-renewable fuel sources globally. This work also sought to review the kinetic models of Levenspiel, Monod, and Tosetto, applying them in mass and energy balances for comparison and analysis of the yield and productivity obtained by using each of these models, with varied initial cell concentration, initial substrate concentration, and residence time. Additionally, a model for the ethanol concentration limit, P_{max} , was developed as a function of initial substrate concentration and temperature to make the simulation closer to reality. Factorial designs were carried out, varying residence time, initial substrate concentration, and cells, to compare the influence on yield and productivity results by using a plate heat exchanger with a defined refrigerant fluid flow rate for cooling the bioreactor under the chosen operational conditions. Numerical results revealed significant optimizations, such as a yield of 86.23% and a productivity of $37.90 \text{ kg h}^{-1} \text{ m}^{-3}$ with the plate heat exchanger (factorial design 1) for the initial conditions of 14 g/L initial cell concentration, 215 g/L initial substrate concentration, and 2.5 hours residence time, and a yield of 86.28% and a productivity of $42.33 \text{ kg h}^{-1} \text{ m}^{-3}$ also with the heat exchanger (factorial design 2) for the initial conditions of 14 g/L initial cell concentration, 215 g/L initial substrate concentration, and 2.5 hours residence time. The simulation was performed based on modeling that purely relied on experimental data and empirical equations taken from the literature, along with some fixed operational conditions as outlined in the research. It underscored the need for further studies to understand other kinetic parameters (beyond the concentration limit of the product analyzed in this study) and their impact on ethanol production.

Keywords: bioprocesses; fermentative yield; bioreactor efficiency; *saccharomyces cerevisiae*; experimental design; heat transfer.

LISTA DE SÍMBOLOS

S	Concentração de substrato	14
μ	Velocidade específica de crescimento celular	14
μ_{max}	Velocidade específica máxima de crescimento celular	14
K_S	Constante de saturação do substrato	15
P_{max}	Limite de concentração do produto	15
X_{max}	Limite de concentração de células	15
m	Poder de inibição do substrato	15
n	Poder de inibição do produto	15
K_i	Constante de inibição do substrato	15
K_p	Constante de inibição pelo produto	15
K_1	Fator exponencial de inibição pelo produto	15
K_2	Fator exponencial de inibição pelo substrato	15
Z	Parâmetro cinético determinado experimentalmente	18
E	Energia de ativação do crescimento celular	18
R_g	Constante universal dos gases	18
T	Temperatura	18
$Y_{X/S}$	Coeficiente de rendimento em células viáveis	19
M	Coeficiente do termo cúbico da variável independente	23
N	Coeficiente do termo quadrático da variável independente	23
Q	Coeficiente do termo linear da variável independente	23
R	Termo independente	23
STQ	Soma total dos quadrados	25
SQ_{reg}	Soma dos quadrados da regressão	25
SQ_{res}	Soma dos quadrados dos resíduos	25
M_0	Coeficiente do termo cúbico da concentração inicial de substrato	26
M_1	Coeficiente do termo quadrático da concentração inicial de substrato	26
M_2	Coeficiente do termo linear da concentração inicial de substrato	26
M_3	Termo independente do coeficiente M	26

X	Concentração de células	30
X_0	Concentração inicial de de células	30
F_A	Vazão volumétrica de alimentação	30
V	Volume do biorreator	30
t	Tempo de simulação	30
r_x	Termo de geração de células	30
S_0	Concentração inicial de substrato	31
r_s	Termo de geração de substrato	31
P	Concentração de produto	31
r_p	Termo de geração de produto	31
$Y_{P/S}$	Coeficiente de rendimento em etanol	32
H_r	Entalpia para o reator	33
H_E	Entalpia da corrente de alimentação	33
H	Entalpia da corrente de saída	33
H_m	Entalpia da corrente de saída no fluxo m	33
$H_{m,j}$	Entalpia molar do componente j no fluxo m	33
p	Pressão do sistema	33
q	Calor transferido para o trocador de calor	33
n_j	Quantidade molar do componente j	33
$C_{p,m,j}$	Capacidade calorífica a pressão constante do componente j no fluxo m	33
T_m	Temperatura de saída no fluxo m	34
T_0	Temperatura inicial	34
$N_{0,j}$	Vazão molar inicial do componente j	34
N_j	Vazão molar de saída do componente j	34
v_j	Coeficiente estequiométrico do componente j na reação	34
$\Delta_{rx}H$	Entalpia da reação	34
ρ	Massa específica da mistura	34
$\bar{c}_{p0}$	Calor específico da mistura	34
U	Coeficiente global de transferência de calor	34
A	Área de troca térmica	34

T_a	Temperatura de saída do trocador de calor	34
F_{re}	Vazão volumétrica do fluido refrigerante	35
V_C	Volume do trocador de calor	35
$T_{a,0}$	Temperatura de entrada do trocador de calor	35
ρ_{re}	Massa específica do fluido refrigerante	35
$\bar{c}_{p,re}$	Calor específico do fluido refrigerante	35
Q_{total}	Quantidade de calor trocada no estado estacionário	36
ΔT_{ln}	Temperatura média logarítmica	36
$T_{q,1}$	Temperatura de entrada do fluido quente	36
$T_{q,2}$	Temperatura de saída do fluido quente	36
$T_{f,1}$	Temperatura de entrada do fluido frio	36
$T_{f,2}$	Temperatura de saída do fluido frio	36
A_p	Área de uma placa	37
N_p	Número de placas	37
τ_R	Tempo de residência	38

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	11
2	OBJETIVOS	13
2.1	OBJETIVO GERAL	13
2.1	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	13
3	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	14
3.1	MODELOS CINÉTICOS	14
3.2	PARÂMETROS CINÉTICOS	16
3.2.1	Efeito da temperatura nos parâmetros cinéticos	18
3.2.2	Influência da concentração inicial de substrato nas curvas P_{max} VS T	21
4	METODOLOGIA E TÉCNICAS	22
4.1	PADRONIZAÇÃO DOS MODELOS EM EQUAÇÕES POLINOMIAIS CÚBICAS POR SÉRIES DE TAYLOR	22
4.2	ANÁLISE ESTATÍSTICA UTILIZADA PARA COMPROVAR ASIGNIFICÂNCIADA ADAPTAÇÃO DOS MODELOS	25
4.3	OBTENÇÃO DO MODELO DO P_{max} DEPENDENTE DE S_0 E T	25
4.4	MODELAGEM MATEMÁTICA DO PROCESSO	29
4.4.1	Balanço de massa para as células	29
4.1.3	Balanço de massa para o substrato	31
4.4.4	Balanço de massa para o produto	32
4.4.5	Balanço de energia no reator com trocador de calor	33
4.4.6	Balanço de energia no trocador de calor	35
4.4.7	Balanço de energia em um reator adiabático (sem troca de calor)	35
4.4.8	Dimensionamento do trocador de calor de placas	36
4.4.9	Método para a resolução das edos dos balanços de massa e energia	37
5	RESULTADOS	40
6	CONCLUSÃO	62
	REFERÊNCIAS	63

1 INTRODUÇÃO

A produção de etanol a partir da fermentação alcoólica tem se destacado como uma fonte de combustível renovável e menos poluente em nível global. O Brasil, como líder na produção de etanol a partir da cana-de-açúcar, desempenha um papel importante nesse setor econômico (JESUS et al., 2023). A fermentação alcoólica, realizada pela levedura *Saccharomyces cerevisiae*, é responsável pela produção de álcool etílico, amplamente utilizado como biocombustível, em bebidas e em diversas indústrias (NYA e ETUKUDO, 2023).

Nas duas últimas décadas, medidas foram adotadas para incentivar a produção de biocombustíveis, como o aumento da mistura obrigatória de biodiesel no diesel, a expansão da oferta de etanol e a promoção de pesquisas em novas tecnologias (CANABARRO et al., 2021). Essas iniciativas têm impulsionado o setor, gerando investimentos e empregos, além de contribuir para a redução das emissões de gases de efeito estufa.

No processo de substituição dos combustíveis fósseis, o etanol se apresenta como o biocombustível mais viável para a transição energética. Biocombustíveis sustentáveis representam uma solução de rápida implantação, dado que já é uma opção compatível com os veículos comercializados e com a rede de distribuição já utilizadas em derivados do petróleo (VERMA e GOEL, 2023). Além disso, a conscientização sobre a importância da sustentabilidade pode levar mais consumidores a optarem por combustíveis renováveis, impulsionando ainda mais o mercado de biocombustíveis.

Com base nos avanços alcançados até o momento, espera-se que o incentivo à produção de biocombustíveis continue a impulsionar a economia brasileira nos próximos anos. O Brasil planeja ampliar ainda mais as metas de mistura obrigatória, incentivar a pesquisa e o desenvolvimento de novas fontes de biocombustíveis e promover parcerias público-privadas para impulsionar a inovação no setor (WERNER e LAZARO, 2023).

Nesse contexto, a modelagem e simulação de processos industriais de fermentação alcoólica desempenham um papel crucial na produção do etanol. Essas ferramentas permitem analisar e otimizar os processos de produção, identificando oportunidades de melhorias, redução de custos e aumento da eficiência. Ao simular diferentes cenários e variáveis, os pesquisadores e engenheiros podem antecipar os resultados e tomar decisões informadas, maximizando a produtividade e minimizando os impactos ambientais. Além disso, essa prática é de suma importância para avaliar a viabilidade de um processo antes

da implementação em larga escala. Com a crescente demanda por biocombustíveis e a necessidade de processos mais eficientes e sustentáveis, a utilização dessas ferramentas torna-se fundamental para o avanço e aprimoramento do setor.

Ainda existem muitas possibilidades de investimentos em pesquisa e desenvolvimento para o aperfeiçoamento do processo de produção do etanol, com o objetivo de elevar o rendimento e reduzir os custos. Um exemplo disso são as modificações na configuração usual dos fermentadores e otimização das condições de operação, fazendo com que o processo fique mais eficiente (PACHECO, 2011).

Este trabalho estudou a simulação de um reator de processo contínuo de produção de etanol com a utilização de um trocador de calor de placas para o controle da temperatura interna do fermentador. Dessa forma, visa utilizar de meios computacionais para, por meio de diferentes modelos de cinéticas fermentativas e de equações de balanço de massa e energia, analisar o comportamento das variáveis relevantes do processo e estudar seus impactos no rendimento.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Utilizar modelagem matemática e simulação para analisar o comportamento das principais variáveis operacionais de um biorreator contínuo com um trocador de calor para seu resfriamento e comparar seus rendimentos de obtenção de etanol.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Revisar os modelos cinéticos de Levenspiel, Monod e Tosetto e aplicar cada um deles nos balanços de massa e energia, separadamente, para fins de comparação dos resultados de rendimento e produtividade;
- Realizar um planejamento fatorial, variando o tempo de residência, concentração de substrato e concentração de células para cada modelo, e sua influência no rendimento e produtividade do processo;
- Desenvolver um modelo para o limite de concentração do etanol em função da concentração de substrato e da temperatura através de dados da literatura a fim de realizar uma simulação mais precisa;
- Explicitar os balanços de massa e energia necessários para a modelagem do biorreator de processo contínuo com o trocador de calor para o seu resfriamento;
- Verificar a influência do trocador de calor no rendimento e produtividade da produção de etanol;
- Desenvolver um algoritmo no software Matlab para a resolução das EDOs geradas pelos balanços de massa e energia, e comparar os resultados obtidos nas saídas de dados para cada cinética fermentativa, além de realizar as devidas otimizações, plotando superfícies de resposta obtidos no software STATISTICA 7, para cada uma delas.

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 MODELOS CINÉTICOS

Um modelo cinético é um conjunto de relações entre as variáveis significativas para prever a velocidade de reação. Na fermentação alcoólica, essas variáveis são as concentrações de substrato, produto, células, oxigênio, temperatura, pH, etc. O tipo de modelo cinético mais comumente utilizado é o não-estruturado e não-segregado, que considera as células dos microrganismos como um soluto e avalia a velocidade específica de crescimento do microrganismo μ juntamente com termos de inibição (ANDRIETTA, 1994).

Um modelo amplamente conhecido e utilizado para correlacionar a velocidade específica de crescimento μ com a concentração de substrato S é a Equação de Monod, que leva em consideração a velocidade específica máxima de crescimento (μ_{max}) e a constante de saturação do substrato (K_S). No entanto, essa equação é adequada apenas para sistemas sem interferência de inibidores (TUNAY, 2022). A Equação (1) apresenta a relação de Monod:

$$\mu = \mu_{max} \frac{S}{K_S + S} \quad (1)$$

Vários outros modelos foram propostos para representar os termos de inibição pelo substrato, células e produto. Esses modelos se encontram na Tabela 3.1, onde, em cada um deles, é possível verificar diferentes equações para a velocidade específica de crescimento. Também na Tabela 3.1, observa-se a presença de diferentes fatores chamados de parâmetros cinéticos, sendo eles o limite de concentração em g/L de produto (P_{max}), limite de concentração em g/L de células (X_{max}), poder de inibição do produto (n), poder de inibição do substrato (m), constante de inibição pelo substrato (K_i), constante de inibição pelo produto (K_p), fator exponencial de inibição pelo produto (K_1) e fator exponencial de inibição pelo substrato (K_2).

Tabela 3.1 – Outros modelos matemáticos não-estruturados e não-segregados propostos para a fermentação alcoólica, suas condições e autores

Autores	Condição	Modelo
Ghose e Tyagi (1979)	- Substrato limitante; - Inibição pelo substrato; - Inibição linear pelo produto.	$\mu = \mu_{max} \left(\frac{S}{K_S + S + \frac{S^2}{K_i}} \right) \times \left(1 - \frac{P}{P_{max}} \right)$
Levenspiel (1980)	- Substrato limitante; - Sem inibição pelo substrato; - Inibição de potência pelo produto.	$\mu = \mu_{max} \left(\frac{S}{K_S + S} \right) \times \left(1 - \frac{P}{P_{max}} \right)^n$
Sevely et al. (1980) citado por Dourado (1987)	- Substrato limitante; - Sem inibição pelo substrato; - Inibição parabólica pelo produto.	$\mu = \mu_{max} \left(\frac{S}{K_S + S} \right) \times \left(\frac{K_P}{K_P + P} \right) \left(1 - \frac{X}{X_{max}} \right)^m$
Lee; Pagan; Rogers (1983)	- Substrato limitante; - Inibição exponencial pelo substrato; - Inibição exponencial pelo produto.	$\mu = \mu_{max} \left(\frac{S}{K_S + S} \right) \times e^{-K_1 P - K_2 S}$
Tosetto (2002)	- Substrato limitante; - Inibição pelo substrato; - Inibição de potência pelo produto.	$\mu = \mu_{max} \left(\frac{S}{K_S + S + \frac{S^2}{K_i}} \right) \times \left(1 - \frac{P}{P_{max}} \right)^n$

3.2 PARÂMETROS CINÉTICOS

Existe uma grande diversidade para os valores dos parâmetros cinéticos utilizados nos modelos. Eles diferem muito entre os autores porque dependem das condições em que foram realizados os experimentos. Dessa forma, conhecer a maneira com as quais esses parâmetros foram determinados são de suma importância para a aplicação correta da modelagem e simulação do processo (GHOSE, 1979; LEVENSPIEL, 1980; DOURADO et al., 1987; LEE, 1983; TOSETTO, 2002). A Tabela 3.2 mostra alguns valores de parâmetros cinéticos extraídos da literatura.

Tabela 3.2 – Parâmetros cinéticos de diferentes autores para fermentação alcoólica

Autores	K_s	μ_{max}	P_{max}	X_{max}	n	m	K_i	K_p	K_1	K_2
Ghose e Tyagi (1979)	0,48	0,4	87	-	1	-	203,49	-	-	-
Levenspiel (1980)	0,222	0,42	87,5	-	0,41	-	-	-	-	-
Sevely et al. (1980) citado por Dourado (1987)	5	0,3	85	-	1	-	-	4,5	-	-
Jin et al. (1981) citado por Dourado (1987)	0,22	0,453	-	-	-	-	-	-	0,06035	0,0055
Lee; Pagan; Rogers (1983)	1,6	0,24	90	100	1	1	-	-	-	-
Tosetto (2002)	21	0,5	88	-	0,7	-	15,5	-	-	-

3.2.1 Efeitos da temperatura nos parâmetros cinéticos

A temperatura exerce um papel vital na fermentação alcoólica, afetando a multiplicação dos microrganismos e a produção de etanol. Vários autores propuseram equações para alguns parâmetros cinéticos fundamentais para o entendimento do processo. Como exemplo, segundo Dale et al. (1990), a velocidade específica máxima de crescimento, μ_{max} , tal como mostrado na Equação (2), é uma função dependente da temperatura que segue a equação de Arrhenius.

$$\mu_{max} = Ze^{\left(\frac{-E}{R_g T}\right)} \quad (2)$$

Onde Z , dado em h^{-1} , é um parâmetro cinético determinado experimentalmente; E é a energia de ativação do crescimento celular, dada em cal/mol ; R_g é a constante universal dos gases, dada em $cal/(mol.K)$ e T é a temperatura em K . Os valores dos parâmetros e constantes podem ser encontrados com a ajuda dos dados da literatura para a levedura *Saccharomyces cerevisiae* fornecidos por Philasaphong (2006) e Lee et al. (1983) para que seja possível a utilização da Equação (2).

Alves (1996), após realizar estudos com os dados cinéticos da levedura *S. cerevisiae*, obteve um modelo para o limite de concentração do produto, P_{max} , em função da temperatura em graus Celsius. A Equação (3) mostra a dependência de P_{max} com a temperatura:

$$P_{max} = 638,1e^{(-0,05741T)} \quad (3)$$

Onde T , dada em $^{\circ}C$, pode assumir valores na faixa entre 30 e 38 $^{\circ}C$.

Além dos modelos já citados, existem vários outros que relacionam a temperatura com alguns parâmetros cinéticos, como pode ser visto na Tabela 3.3.

Tabela 3.3 – Modelos propostos relacionando a influência da temperatura nos parâmetros cinéticos

continua

Referências	Condições do processo e observações	Modelos propostos
CARVALHO (1996)	Ensaio realizado com fermentação contínua em uma faixa de temperatura de 28 a 38 °C usando a <i>Saccharomyces cerevisiae</i>	$P_{max}^{CARVALHO (1996)} = 638,1e^{-0,05741 \times T}$ (4)
		$\mu_{max}^{CARVALHO (1996)} = 4,181 \times 10^4 \times e^{\left(\frac{-3535}{T}\right)} - 5,397 \times 10^{69} \times e^{\left(\frac{-50475}{T}\right)}$ (5)
		$Y_{X/S}^{CARVALHO (1996)} = 0,292 \times e^{-0,032 \times T}$ (6)
ANDRIETTA (1994)	A tolerância do micro-organismo do processo ao álcool diminui exponencialmente em temperaturas acima de 32 °C.	$P_{max}^{ANDRIETTA (1994)} = 895,6 \times e^{-0,0676 \times T}$ (7)
		$\mu_{max}^{ANDRIETTA (1994)} = 4,50 \times 10^{10} \times e^{\left(\frac{-1,54 \times 10^4}{1,987 \times T}\right)}$ (8)
		$P_{max}^{ATALA (2001)} = -0,4421 \times T^2 + 26,41 \times T - 279,75$ (9)
ATALA et al. (2001)	Experimentos realizados em temperaturas entre 28 e 40 °C em um sistema com reciclagem de células por microfiltração tangencial.	$\mu_{max}^{ATALA (2001)} = 1,57 \times e^{\left(\frac{-41,47}{T}\right)} - 1,29 \times 10^4 \times e^{\left(\frac{-431,4}{T}\right)}$ (10)
		$Y_{X/S}^{ATALA (2001)} = 2,704 \times e^{-0,1225 \times T}$ (11)

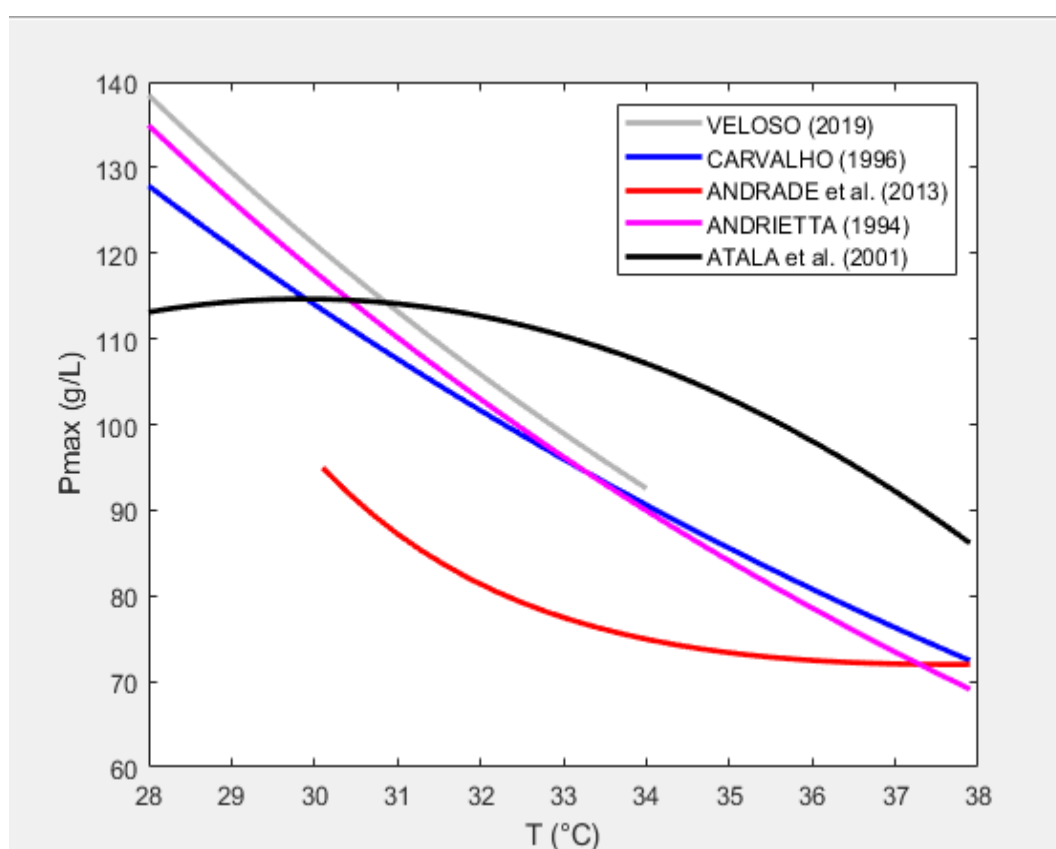
Tabela 3.3 – Modelos propostos relacionando a influência da temperatura nos parâmetros cinéticos

continuação

Referências	Condições do processo e observações	Modelos propostos
ANDRADE et al. (2013)	Produção de etanol a partir do hidrolisado enzimático concentrado do bagaço de cana-de-açúcar com melaço sob reciclo celular, cuja faixa de temperatura foi de 30 a 38 °C	$P_{max}^{ANDRADE (2013)} = 9,727 \times 10^{-3} \times e^{\frac{252,7}{T}} +$ $+147,6 \times e^{\frac{31,47}{T}} \quad (12)$
		$\mu_{max}^{ANDRADE (2013)} = -2,886 \times 10^5 \times e^{\frac{194,839}{T}} +$ $+2,884 \times 10^5 \times e^{\frac{194,802}{T}} \quad (13)$
		$Y_{\frac{X}{S}}^{ANDRADE (2013)} = 1,275 \times 10^{-6} \times e^{\frac{330,835}{T}} +$ $+0,118 \times e^{\frac{51,272}{T}} \quad (14)$
VELOSO (2019)	Estudo da fermentação alcoólica em batelada alimentada a baixa temperatura, na faixa de temperaturas de 28 a 34 °C	$P_{max}^{VELOSO (2019)} = 138,45 \times e^{-1,88 \times \frac{T-28}{28}} \quad (15)$
		$\mu_{max}^{VELOSO (2019)} = 4,05 \times 10^6 \times e^{\frac{5139,19}{(T-273,15)}} \quad (16)$

Um fato importante a ser destacado é que as condições com as quais os experimentos foram realizados influenciam fortemente nos parâmetros cinéticos também dependentes da temperatura. Na Tabela 3.3, apesar das condições experimentais dos autores citados serem similares (mesmo alguns autores tendo utilizado fermentação contínua e outros em batelada), as concentrações iniciais de substrato eram distintas. O impacto causado por essa diferença para o parâmetro cinético P_{max} pode ser visto na Figura 1.

Figura 3.1 - Curvas de P_{max} em função da temperatura para diferentes autores



3.2.2 Influência da concentração inicial de substrato nas curvas P_{max} versus T

Corroborando com o que já foi verificado por Phisalaphong (2006), a concentração inicial de substrato influencia fortemente no formato e posição dos gráficos da maioria dos parâmetros cinéticos, entretanto, verifica-se que a literatura necessita de modelos que explicitem a influência de outros fatores nas curvas obtidas, possibilitando a realização de simulações de biorreatores com um campo de aplicação mais amplo.

Dessa forma, com a finalidade de realizar uma simulação subsequente mais precisa, propõe-se neste trabalho um modelo para estabelecer uma relação entre a concentração inicial de substrato nas curvas P_{max} vs T para baixas concentrações de células (menores que 15 g/L) para que o parâmetro cinético possa ser utilizado nos modelos cinéticos de Levenspiel (1980) e Tosetto (2002) e, os resultados de rendimento e produtividade, comparados com o modelo de Monod (1949).

Vale ressaltar que o modelo proposto foi obtido utilizando dados pontuais de diferentes autores (Tabela 3.3) para realizar regressões e também construído com apenas cinco pontos. O motivo de propor um modelo dessa maneira deve-se à escassez de modelos cinéticos empíricos dependentes da concentração inicial de substrato, S_0 , e da temperatura, T , no processo fermentativo com a levedura *Saccharomyces cerevisiae*. As Equações (4), (7), (9), (12) e (15) mostram modelos presentes na literatura para concentração de etanol acima da qual não ocorre crescimento celular (P_{max}), também chamado de limite de concentração do etanol.

$$P_{max} \text{ CARVALHO (1996)} = 638,1 \times e^{-0,05741 \times T} \quad (4)$$

$$P_{max} \text{ ANDRIETTA (1994)} = 895,6 \times e^{-0,0676 \times T} \quad (7)$$

$$P_{max} \text{ ATALA (2001)} = -0,4421 \times T^2 + 26,41 \times T - 279,75 \quad (9)$$

$$P_{max} \text{ ANDRADE (2013)} = 9,727 \times 10^{-3} \times e^{252,7/T} + 147,6 \times e^{-31,47/T} \quad (12)$$

$$P_{max} \text{ VELOSO (2019)} = 138,45 \times e^{-1,88 \times (T-28)/28} \quad (15)$$

A partir das equações anteriores foi construído o modelo dependente de S_0 e T como já mencionado. Para isso, foi necessário realizar alguns tratamentos matemáticos.

4 METODOLOGIAS E TÉCNICAS

4.1 PADRONIZAÇÃO DOS MODELOS EM EQUAÇÕES POLINOMIAIS CÚBICAS POR SÉRIES DE TAYLOR

Com a finalidade de padronização em um único formato para comparação, cada um dos modelos das Equações (4), (7), (9), (12) e (15) foram adaptados para funções polinomiais cúbicas utilizando séries de Taylor em torno de um ponto a dentro da faixa de temperatura dos modelos. A aproximação das função seguiram o método adiante:

$$f(x) = f(a) + f'(a)(x - a) + \frac{f''(a)}{2!}(x - a)^2 + \frac{f'''(a)}{3!}(x - a)^3 \quad (17)$$

Ao rearranjar a Equação 17, obtém-se:

$$f(x) = x^3 \left[\frac{f'''(a)}{6} \right] + x^2 \frac{1}{2} [f''(a) - af'''(a)] + x \left[f'(a) - af''(a) + \frac{a^2 f'''(a)}{2} \right] + \left[f(a) - af'(a) + a^2 \frac{f''(a)}{2} - \frac{f'''(a)}{6} \right] \quad (18)$$

Dessa forma, a Equação (18) pode ser reescrita como:

$$f(x) = Mx^3 + Nx^2 + Qx + R \quad (19)$$

Adaptando a Equação (15) para o modelo do P_{max} , obtém-se:

$$\begin{aligned} P_{max}(T) = & T^3 \left[\frac{P_{max}'''(a)}{6} \right] + T^2 \frac{1}{2} [P_{max}''(a) - aP_{max}'''(a)] \\ & + T \left[P_{max}'(a) - aP_{max}''(a) + \frac{a^2 P_{max}'''(a)}{2} \right] \\ & + \left[P_{max}(a) - aP_{max}'(a) + a^2 \frac{P_{max}''(a)}{2} - \frac{P_{max}'''(a)}{6} \right] \end{aligned} \quad (20)$$

Para as Equações (4), (7) e (15), as quais possuem o formato $P_{max} = Ae^{BT}$, tem-se as derivadas:

$$\frac{dP_{max}}{dT} = AB e^{BT} \quad (21)$$

$$\frac{d^2 P_{max}}{dT^2} = AB^2 e^{BT} \quad (22)$$

$$\frac{d^3 P_{max}}{dT^3} = AB^3 e^{BT} \quad (23)$$

Aplicando nas Equações (21) a (23) o ponto a em torno do qual será aproximada a função e substituindo-as na Equação (20), é obtido:

$$\begin{aligned} P_{max}(T) = & T^3 \left[\frac{AB^3 e^{Ba}}{6} \right] + T^2 \frac{1}{2} [AB^2 e^{Ba} - aAB^3 e^{Ba}] + \\ & + T \left[AB^2 e^{Ba} - aAB^2 e^{Ba} + \frac{a^2 AB^3 e^{Ba}}{2} \right] + \\ & + \left[Ae^{Ba} - aABe^{Ba} + a^2 \frac{AB^2 e^{Ba}}{2} - \frac{AB^3 e^{Ba}}{6} \right] \end{aligned} \quad (24)$$

Dessa forma, a Equação (24) pode ser reescrita como:

$$P_{max}(T) = MT^3 + NT^2 + QT + R \quad (25)$$

Para a Equação (12), a qual possui o formato $P_{max} = Ae^{B/T} + Ce^{D/T}$, tem-se as derivadas:

$$\frac{dP_{max}}{dT} = -\frac{1}{T^2}(ABe^{B/T} + CDe^{D/T}) \quad (26)$$

$$\frac{d^2P_{max}}{dT^2} = -AB \left[e^{B/T} \left(-\frac{B}{T^4} - \frac{2}{T^3} \right) \right] - CD \left[e^{D/T} \left(-\frac{D}{T^4} - \frac{2}{T^3} \right) \right] \quad (27)$$

$$\frac{d^3P_{max}}{dT^3} = -ABe^{B/T} \left[\frac{B^2}{T^6} + \frac{6B}{T^5} + \frac{6}{T^4} \right] - CDe^{D/T} \left[\frac{D^2}{T^6} + \frac{6D}{T^5} + \frac{6}{T^4} \right] \quad (28)$$

Substituindo as Equações (26) a (28) na Equação (20), tem-se:

$$\begin{aligned} P_{max}(T) = & T^3 \left\{ \frac{-ABe^{\frac{B}{a}} \left[\frac{B^2}{a^6} + \frac{6B}{a^5} + \frac{6}{a^4} \right] - CDe^{\frac{D}{a}} \left[\frac{D^2}{a^6} + \frac{6D}{a^5} + \frac{6}{a^4} \right]}{6} \right\} \\ & + T^2 \frac{1}{2} \left\{ -AB \left[e^{\frac{B}{a}} \left(-\frac{B}{a^4} - \frac{2}{a^3} \right) \right] - CD \left[e^{\frac{D}{a}} \left(-\frac{D}{a^4} - \frac{2}{a^3} \right) \right] + aABe^{\frac{B}{a}} \left[\frac{B^2}{a^6} + \frac{6B}{a^5} + \frac{6}{a^4} \right] \right. \\ & \left. + aCDe^{\frac{D}{a}} \left[\frac{D^2}{a^6} + \frac{6D}{a^5} + \frac{6}{a^4} \right] \right\} + \\ & + T \left\{ -\frac{1}{T^2} (ABe^{\frac{B}{a}} + CDe^{\frac{D}{a}}) + aAB \left[e^{\frac{B}{a}} \left(-\frac{B}{a^4} - \frac{2}{a^3} \right) \right] + aCD \left[e^{\frac{D}{a}} \left(-\frac{D}{a^4} - \frac{2}{a^3} \right) \right] \right. \\ & \left. + \frac{-a^2ABe^{\frac{B}{a}} \left[\frac{B^2}{a^6} + \frac{6B}{a^5} + \frac{6}{a^4} \right] - a^2CDe^{\frac{D}{a}} \left[\frac{D^2}{a^6} + \frac{6D}{a^5} + \frac{6}{a^4} \right]}{2} \right\} + \\ & + \left\{ Ae^{B/a} + Ce^{D/a} + a \frac{1}{T^2} (ABe^{B/a} + CDe^{D/a}) \right. \\ & + a^2 \frac{-AB \left[e^{B/a} \left(-\frac{B}{a^4} - \frac{2}{a^3} \right) \right] - CD \left[e^{D/a} \left(-\frac{D}{a^4} - \frac{2}{a^3} \right) \right]}{2} \\ & \left. - \frac{-ABe^{B/a} \left[\frac{B^2}{a^6} + \frac{6B}{a^5} + \frac{6}{a^4} \right] - CDe^{D/a} \left[\frac{D^2}{a^6} + \frac{6D}{a^5} + \frac{6}{a^4} \right]}{6} \right\} \quad (29) \end{aligned}$$

Dessa forma, a Equação (29) pode ser reescrita na forma da Equação (25).

4.2 ANÁLISE ESTATÍSTICA UTILIZADA PARA COMPROVAR A SIGNIFICÂNCIA DA ADAPTAÇÃO DOS MODELOS

Após a expansão das equações em séries de Taylor, é possível confirmar a significância estatística para cada uma delas. Assim, calculam-se a soma total dos quadrados (STQ), a soma dos quadrados da regressão ($SQreg$) e a soma dos quadrados dos resíduos ($SQres$) para realizar o teste F como mostrado nas Equações (30) a (33).

$$STQ = \sum_{i=1}^n (P_{max,i} - P_{max,médio})^2 \quad (30)$$

$$SQreg = \sum_{i=1}^n (P_{max,i}^{autor adaptado} - P_{max,médio})^2 \quad (31)$$

$$SQres = \sum_{i=1}^n (P_{max,i} - P_{max,i}^{autor adaptado})^2 \quad (32)$$

$$F_{calculado} = \frac{SQreg/GL_{resíduos}}{SQres/GL_{regressão}} \quad (33)$$

Nas quais $GL_{resíduos}$ é o grau de liberdade dos resíduos e $GL_{regressão}$ é o grau de liberdade da regressão.

4.3 OBTENÇÃO DO MODELO DO P_{max} DEPENDENTE DE S_0 E T

Seguindo a metodologia descrita para padronização dos modelos fornecidos por cada autor para equações polinomiais cúbicas, calculou-se os coeficientes M, N, Q e R da Equação (25) para obter as Equações (34) a (37), por expansão em séries de Taylor das Equações (4), (7), (12) e (15).

$$P_{max}^{CARVALHO adaptado} = M^{CARVALHO} \times T^3 + N^{CARVALHO} \times T^2 + Q^{CARVALHO} \times T + R^{CARVALHO} \quad (34)$$

$$P_{max}^{ANDRIETTA adaptado} = M^{ANDRIETTA} \times T^3 + N^{ANDRIETTA} \times T^2 + Q^{ANDRIETTA} \times T + R^{ANDRIETTA} \quad (35)$$

$$P_{max}^{ANDRADE adaptado} = M^{ANDRADE} \times T^3 + N^{ANDRADE} \times T^2 + Q^{ANDRADE} \times T + R^{ANDRADE} \quad (36)$$

$$P_{max}^{VELOSO adaptado} = M^{VELOSO} \times T^3 + N^{VELOSO} \times T^2 + Q^{VELOSO} \times T + R^{VELOSO} \quad (37)$$

Para a Equação (9), como já está representada na forma polinomial, a mesma foi apenas reescrita na forma de uma equação cúbica, a adicionando um coeficiente de valor zero.

$$P_{max}^{ATALA(2001)} = 0 \times T^3 - 0,44210000 \times T^2 + 26,41000000 \times T - 279,7500000$$

Dessa forma,

$$P_{max}^{ATALA(2001)} = M^{ATALA} \times T^3 + N^{ATALA} \times T^2 + Q^{ATALA} \times T + R^{ATALA} \quad (38)$$

Considerando que o parâmetro cinético P_{max} muda também com diferentes concentrações iniciais de substrato [22], ou seja, admitindo que M, N, Q e R são funções de S_0 , tem-se a Equação (39):

$$P_{max} = M(S_0) \times T^3 + N(S_0) \times T^2 + Q(S_0) \times T + R(S_0) \quad (39)$$

Sendo conhecidas as concentrações iniciais de substrato empregadas por cada autor, é possível ajustar funções de S_0 para cada coeficiente da Equação (25) utilizando os coeficientes das Equações (34) a (37). Assim, para o coeficiente M , tem-se a Equação (40):

$$M = M_0 \times S_0^3 + M_1 \times S_0^2 + M_2 \times S_0 + M_3 \quad (40)$$

A seleção do polinômio de grau 3 foi guiada pela observação da forma geral da curva, que exibiu um comportamento não linear. Com a intenção de capturar a complexidade da relação entre as variáveis envolvidas, escolheu-se um polinômio de grau suficiente para fornecer flexibilidade na modelagem. Substituindo os valores dos coeficientes M das Equações (34) a (37), tem-se o sistema representado pelas Equações (39) a (42):

$$M^{CARVALHO} = M_0 \times (S_0^{CARVALHO})^3 + M_1 \times (S_0^{CARVALHO})^2 + M_2 \times S_0^{CARVALHO} + M_3 \quad (41)$$

$$M^{ANDRADE} = M_0 \times (S_0^{ANDRADE})^3 + M_1 \times (S_0^{ANDRADE})^2 + M_2 \times S_0^{ANDRADE} + M_3 \quad (42)$$

$$\begin{aligned}
M^{média (ANDRIETTA e VELOSO)} &= M_0 \times (S_0^{média (ANDRIETTA e VELOSO)})^3 + \\
&+ M_1 \times (S_0^{média (ANDRIETTA e VELOSO)})^2 + \\
&+ M_2 \times S_0^{média (ANDRIETTA e VELOSO)} + M_3
\end{aligned} \quad (43)$$

$$M^{ATALA} = M_0 \times (S_0^{ATALA})^3 + M_1 \times (S_0^{ATALA})^2 + M_2 \times S_0^{ATALA} + M_3 \quad (44)$$

Definindo uma matriz A para os coeficientes a serem determinados, obtém-se:

$$A = \begin{bmatrix} 1 & (S_0^{CARVALHO})^3 & (S_0^{CARVALHO})^2 & S_0^{CARVALHO} \\ 1 & (S_0^{ANDRADE})^3 & (S_0^{ANDRADE})^2 & S_0^{ANDRADE} \\ 1 & (S_0^{média.(ANDRI.e VEL.)})^3 & (S_0^{média.(ANDRI.e VEL.)})^2 & S_0^{média.(ANDRI.e VEL.)} \\ 1 & (S_0^{ATALA})^3 & (S_0^{ATALA})^2 & S_0^{ATALA} \end{bmatrix} \quad (45)$$

Para resolver o sistema pela regra de Crammer definem-se as matrizes A_0 , A_1 , A_2 e A_3 mostradas nas Equações (46) a (49):

$$A_0 = \begin{bmatrix} M^{CARVALHO} & (S_0^{CARVALHO})^3 & (S_0^{CARVALHO})^2 & S_0^{CARVALHO} \\ M^{ANDRADE} & (S_0^{ANDRADE})^3 & (S_0^{ANDRADE})^2 & S_0^{ANDRADE} \\ M^{média.(ANDRI.e VEL.)} & (S_0^{média.(ANDRI.e VEL.)})^3 & (S_0^{média.(ANDRI.e VEL.)})^2 & S_0^{média.(ANDRI.e VEL.)} \\ M^{ATALA} & (S_0^{ATALA})^3 & (S_0^{ATALA})^2 & S_0^{ATALA} \end{bmatrix} \quad (46)$$

$$A_1 = \begin{bmatrix} 1 & M^{CARVALHO} & (S_0^{CARVALHO})^2 & S_0^{CARVALHO} \\ 1 & M^{ANDRADE} & (S_0^{ANDRADE})^2 & S_0^{ANDRADE} \\ 1 & M^{média.(ANDRI.e VEL.)} & (S_0^{média.(ANDRI.e VEL.)})^2 & S_0^{média.(ANDRI.e VEL.)} \\ 1 & M^{ATALA} & (S_0^{ATALA})^2 & S_0^{ATALA} \end{bmatrix} \quad (47)$$

$$A_2 = \begin{bmatrix} 1 & (S_0^{CARVALHO})^3 & M^{CARVALHO} & S_0^{CARVALHO} \\ 1 & (S_0^{ANDRADE})^3 & M^{ANDRADE} & S_0^{ANDRADE} \\ 1 & (S_0^{média.(ANDRI.e VEL.)})^3 & M^{média.(ANDRI.e VEL.)} & S_0^{média.(ANDRI.e VEL.)} \\ 1 & (S_0^{ATALA})^3 & M^{ATALA} & S_0^{ATALA} \end{bmatrix} \quad (48)$$

$$A_3 = \begin{bmatrix} 1 & (S_0^{CARVALHO})^3 & (S_0^{CARVALHO})^2 & M^{CARVALHO} \\ 1 & (S_0^{ANDRADE})^3 & (S_0^{ANDRADE})^2 & M^{ANDRADE} \\ 1 & (S_0^{média.(ANDRI.e VEL.)})^3 & (S_0^{média.(ANDRI.e VEL.)})^2 & M^{média.(ANDRI.e VEL.)} \\ 1 & (S_0^{ATALA})^3 & (S_0^{ATALA})^2 & M^{ATALA} \end{bmatrix} \quad (49)$$

Assim, para $\det(A) \neq 0$, M_0 , M_1 , M_2 e M_3 foram obtidos pelas Equações (50) a (53):

$$M_0 = \frac{\det(A_1)}{\det(A)} \quad (50)$$

$$M_1 = \frac{\det(A_2)}{\det(A)} \quad (51)$$

$$M_2 = \frac{\det(A_3)}{\det(A)} \quad (52)$$

$$M_3 = \frac{\det(A_0)}{\det(A)} \quad (53)$$

Dessa forma, substituindo as a Equação (50) a Equação (53) na Equação (40), tem-se:

$$M = \frac{\det(A_1)}{\det(A)} \times S_0^3 + \frac{\det(A_2)}{\det(A)} \times S_0^2 + \frac{\det(A_3)}{\det(A)} \times S_0 + \frac{\det(A_0)}{\det(A)} \quad (54)$$

De forma análoga, para os coeficientes N, Q e R, tem-se as Equações (55) a (57):

$$N = \frac{\det(B_1)}{\det(B)} \times S_0^3 + \frac{\det(B_2)}{\det(B)} \times S_0^2 + \frac{\det(B_3)}{\det(B)} \times S_0 + \frac{\det(B_0)}{\det(B)} \quad (55)$$

$$Q = \frac{\det(C_1)}{\det(C)} \times S_0^3 + \frac{\det(C_2)}{\det(C)} \times S_0^2 + \frac{\det(C_3)}{\det(C)} \times S_0 + \frac{\det(C_0)}{\det(C)} \quad (56)$$

$$R = \frac{\det(D_1)}{\det(D)} \times S_0^3 + \frac{\det(D_2)}{\det(D)} \times S_0^2 + \frac{\det(D_3)}{\det(D)} \times S_0 + \frac{\det(D_0)}{\det(D)} \quad (57)$$

Onde cada matriz das Equações (55) a (57) correspondem ao método de Crammer para resolução dos respectivos sistemas para a determinação dos coeficientes N, Q e R, da mesma forma como desenvolvido para o coeficiente M.

Dessa forma, foram obtidos os coeficientes M, N, Q e R como funções de S_0 admitindo que são funções cúbicas.

Vale ressaltar que foi feita uma média para as concentrações iniciais que Andrade (2013) utilizou, entretanto estas apresentaram valores muito próximos, não havendo problema em utilizar essa abordagem na criação do modelo.

Aplicando as Equações (54) a (57) na Equação (39), tem-se um modelo para P_{max} que se adapta a diferentes concentrações iniciais de substrato com a devida significância estatística.

$$\begin{aligned}
 P_{max} = & \left(\frac{det(A_1)}{det(A)} \times S_0^3 + \frac{det(A_2)}{det(A)} \times S_0^2 + \frac{det(A_3)}{det(A)} \times S_0 + \frac{det(A_0)}{det(A)} \right) \times T^3 + \\
 & + \left(\frac{det(B_1)}{det(B)} \times S_0^3 + \frac{det(B_2)}{det(B)} \times S_0^2 + \frac{det(B_3)}{det(B)} \times S_0 + \frac{det(B_0)}{det(B)} \right) \times T^2 + \\
 & + \left(\frac{det(C_1)}{det(C)} \times S_0^3 + \frac{det(C_2)}{det(C)} \times S_0^2 + \frac{det(C_3)}{det(C)} \times S_0 + \frac{det(C_0)}{det(C)} \right) \times T + \\
 & + \left(\frac{det(D_1)}{det(D)} \times S_0^3 + \frac{det(D_2)}{det(D)} \times S_0^2 + \frac{det(D_3)}{det(D)} \times S_0 + \frac{det(D_0)}{det(D)} \right) \quad (58)
 \end{aligned}$$

Assim, foi possível aumentar o campo de aplicações para a dependência do parâmetro cinético a diferentes condições de operação.

4.4 MODELAGEM MATEMÁTICA DO PROCESSO

Como o processo de fermentação alcoólica escolhido é de forma contínua, o tipo de reator usado foi o CSTR. Através dos balanços de massa e energia, foi possível montar um sistema de equações diferenciais interligadas. Com a resolução numérica, observou-se o comportamento das variáveis de interesse para cada modelo cinético escolhido nas mesmas condições. A modelagem das equações foi feita para um biorreator com um trocador de calor acoplado.

4.4.1 Balanço de massa para as células

Tanto para o reator com trocador de calor quanto para o reator sem trocador de calor, o equacionamento dos balanços de massa de células, substrato e produto foram os mesmos, mudando, evidentemente, apenas o comportamento da variável da temperatura. Dessa forma, as relações surgiram do que é mostrado pela Equação (59):

$$(ACÚMULO) = \left(\begin{matrix} CONCENTRAÇÃO \\ DE ENTRADA \end{matrix} \right) - \left(\begin{matrix} CONCENTRAÇÃO \\ DE SAÍDA \end{matrix} \right) + \left(\begin{matrix} GERAÇÃO \\ OU CONSUMO \end{matrix} \right) \quad (59)$$

Para o balanço de massa das células, sabe-se que existe o termo de geração correspondente a multiplicação das células de levedura no biorreator. Assim, seu balanço de massa irá obedecer a Equação (60):

$$\frac{dX}{dt} = \frac{F_A X_0}{V} - \frac{F_A X}{V} + r_X \quad (60)$$

E que $r_X = X\mu$, logo a Equação (60) fica:

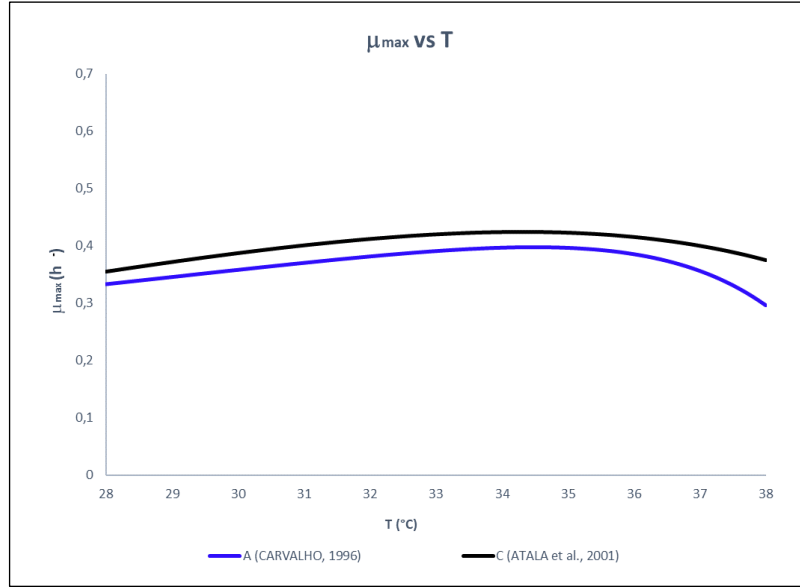
$$\frac{dX}{dt} = \frac{F_A X_0}{V} - \frac{F_A X}{V} + X\mu \quad (61)$$

Onde μ é a velocidade específica de crescimento celular. Dessa forma, substitui-se μ pelos modelos cinéticos de Levenspiel (1980), Tosetto (2002) e Monod (1949) dispostos na Tabela 3.1 para comparação dos resultados. Já os parâmetros cinéticos utilizados na simulação estão dispostos na Tabela 4.1.

A utilização do valor de K_S da Tabela 4.1 como constante em função da temperatura deve-se ao fato de que sua faixa de aplicação se encontra entre 28 e 38 °C (dentro do intervalo de temperatura estudado neste trabalho). Além disso, foi admitido que não há variação do mesmo com a concentração de substrato, apesar de Phisalaphong (2006) ter encontrado que a concentração inicial de substrato também influencia no valor do parâmetro. O valor de K_i , por sua vez, apresenta constância com relação à temperatura segundo Veloso (2019). Entretanto, como a literatura não apresenta dados do comportamento de K_i com a concentração inicial de substrato, seu valor também foi mantido constante.

Como apresentado na Tabela 4.1, foi utilizado o modelo de P_{max} desenvolvido na metodologia deste trabalho. Dessa forma, esse parâmetro cinético varia com a concentração inicial de substrato e com a temperatura no biorreator. Já a velocidade específica máxima de crescimento celular, μ_{max} , varia com a temperatura segundo o modelo de Atala (2001), apresentando também um comportamento gráfico (Figura 2) bastante semelhante ao de Alves (1996), apesar de possuírem concentrações iniciais de substrato distintas, não havendo problema em utilizar esse parâmetro cinético como dependente apenas da temperatura.

Figura 4.1 – Comparação entre curvas de $\mu_{\max}$ em função da temperatura dos autores Carvalho (1996) e Atala (2001)



4.4.2 Balanço de massa para o substrato

Para o balanço de massa do substrato, existe o termo de consumo do mesmo dentro do biorreator. A relação é dada pela Equação (62):

$$\frac{dS}{dt} = \frac{F_A S_0}{V} - \frac{F_A S}{V} - r_s \quad (62)$$

O termo de consumo r_s parte da definição do coeficiente de rendimento em células viáveis, $Y_{X/S}$, dada pela Equação (63):

$$Y_{X/S} = - \frac{\left(\frac{dX_{gerado}}{dt} \right)}{\left(\frac{dS_{consumido}}{dt} \right)} \quad (63)$$

Onde o termo $\left(\frac{dX_{gerado}}{dt} \right)$ é igual a $X\mu$. Assim, o termo de consumo, r_s , é dado por:

$$\left(\frac{dS_{consumido}}{dt} \right) = -r_s = - \frac{X\mu}{Y_{X/S}} \quad (64)$$

Substituindo a Equação (64) na Equação (62), obtém-se que:

$$\frac{dS}{dt} = \frac{F_A S_0}{V} - \frac{F_A S}{V} - \frac{X\mu}{Y_{X/S}} \quad (65)$$

Novamente faz-se o uso dos modelos cinéticos de Levenspiel (1980), Tosetto (2002) e Monod (1949) para comparação. Os parâmetros cinéticos utilizados em cada um desses modelos também estão dispostos na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 – Valores e expressões utilizados na modelagem do biorreator

Parâmetro cinético	Valores e expressões	Referências
K_s (g)	4,1	CARVALHO (1996)
K_i (g)	203,49	GHOSE E TYAGI (1979)
$P_{\max}$ (g/L)	$MT^3 + NT^2 + QT + R$	Este trabalho
$\mu_{\max}$ (h ⁻¹)	$1,57e^{\left(\frac{-41,47}{T}\right)} - 1,29 \times 10^4 e^{\left(\frac{-431,4}{T}\right)}$	ATALA (2001)

4.4.3 Balanço de massa para o produto

Para o balanço de massa do produto, há o termo de geração do etanol como produto do processo fermentativo. Entretanto não há o termo de entrada, já que não há etanol nessa corrente. A relação é dada pela Equação (66):

$$\frac{dP}{dt} = -\frac{F_A P}{V} + r_P \quad (66)$$

O termo de geração r_P parte da definição do coeficiente de rendimento em etanol, $Y_{P/S}$, dada pela Equação (67):

$$Y_{P/S} = -\frac{\left(\frac{dP_{gerado}}{dt}\right)}{\left(\frac{dS_{consumido}}{dt}\right)} \quad (67)$$

Onde o termo $\left(\frac{dS_{consumido}}{dt}\right)$ é dado pela Equação (64). Assim, o termo de geração, r_P , é dado por:

$$\left(\frac{dP_{gerado}}{dt}\right) = r_P = Y_{P/S} \frac{X\mu}{Y_{X/S}} \quad (68)$$

Substituindo a Equação (68) na Equação (66), é obtido que:

$$\frac{dP}{dt} = -\frac{F_A P}{V} + Y_{P/S} \frac{X\mu}{Y_{X/S}} \quad (69)$$

Fazendo uso da velocidade específica de crescimento celular dada pelos modelos de Levenspiel (1980), Tosetto (2002) e Monod (1949) presentes na Tabela 3.1, substituem-se os parâmetros cinéticos da Tabela 4.1.

4.4.4 Balanço de energia no reator com trocador de calor

O balanço de energia em termos da entalpia pode ser escrito como:

$$\frac{dH_r}{dt} = H_E - H + q \quad (70)$$

Onde H_r é a entalpia de reação, H_E é a entalpia da corrente de alimentação, H é a entalpia da corrente de saída e q é o calor transferido para o trocador de calor. Foi admitido que a variação da energia interna no sistema é grande o suficiente para que possam ser desprezadas as outras formas de energia (cinética, potencial, etc.), que o volume do reator, V , e sua pressão, P , são constantes, que o sistema não realiza nenhum trabalho nas vizinhanças e que a transferência de calor para o reator é através do trocador de calor (LEIRPOLL et al., 2013). Ao desprezar a entalpia de mistura, a entalpia da corrente m pode ser escrita como:

$$H_m(T, P, n_j) = \sum_j n_j H_{m,j}(T, P) \quad (71)$$

Onde $H_{m,j}$ é a entalpia molar do componente j no fluxo m . Assim, é possível escrever a variação da entalpia como uma diferencial total na pressão, p , e na temperatura, T :

$$dH_{m,j} = \frac{\partial H_{m,j}}{\partial T} dT + \frac{\partial H_{m,j}}{\partial P} dp \quad (72)$$

Introduzindo a definição de capacidade calorífica a pressão constante, a Equação (72) pode ser reescrita como:

$$dH_{m,j} = C_{P,m,j} dT \quad (73)$$

Assumindo constante a capacidade calorífica, a entalpia pode ser escrita como:

$$H(T, P)_{m,j} = H(T_0, P)_{m,j} + C_{P,m,j} \int_{T_0}^{T_m} dT \quad (74)$$

Inserindo o que foi obtido até agora no balanço de energia, Equação (70), obtém-se:

$$\frac{d}{dt} \sum_j n_j H_j(T) = \sum_j N_{0,j} H_j(T_0) - \sum_j N_j H_j(T) + q \quad (75)$$

Ao aplicar a regra do produto na derivada com relação ao tempo da Equação (75), é obtido que:

$$\sum_j H_j(T) \frac{dn_j}{dt} + \sum_j n_j \frac{dH_j(T)}{dt} = \sum_j N_{0,j} H_j(T_0) - \sum_j N_j H_j(T) + q \quad (76)$$

Inserindo o balanço por componente para as espécies j , fixando a entalpia de referência, $H_j(T_0)$, como nula e aplicando a dependência da temperatura da Equação (74):

$$\sum_j (n_j C_{P,j}) \frac{dT}{dt} = \sum_j (N_{0,j} C_{P,j}) (T_0 - T) - r_S V \sum_j v_j H_j(T) + q \quad (77)$$

Sabe-se que a entalpia da reação é dada por:

$$\Delta_{rx} H(T) = \sum_j v_j H_j(T) \quad (78)$$

Introduzindo o calor específico da mistura, $\bar{c}_p$, em kcal/(kg°C), a entalpia da reação, $\Delta_{rx} H$, em kcal/kg, e assumindo constante a massa específica, ρ , em kg/m³, a Equação (77) pode ser reescrita como:

$$V \rho \bar{c}_p \frac{dT}{dt} = \rho F_A \bar{c}_{p,0} (T_0 - T) - r_S V \Delta_{rx} H(T) + q \quad (79)$$

Será admitido que tanto o biorreator quanto o trocador de calor apresentam mistura perfeita para a transferência de calor, originando a Equação (80):

$$q = UA(T_a - T) \quad (80)$$

Onde T_a é a temperatura do trocador de calor, U é o coeficiente global de transferência de calor, em kcal/(h.m².K), e A é a área de troca térmica, m². Inserindo a Equação (80) na Equação (79), assumindo que o calor específico da mistura, $\bar{c}_p$, é mantido aproximadamente constante após a reação de fermentação e que a entalpia da reação é independente da temperatura e isolando a derivada de T com respeito ao tempo, obtém-se:

$$\frac{dT}{dt} = \frac{F_A}{V} (T_0 - T) - \frac{r_S \Delta_{rx} H}{\rho \bar{c}_p} + \frac{UA(T_a - T)}{V \rho \bar{c}_p} \quad (81)$$

Como já se sabe, r_S é dado pela Equação (64). Assim, a Equação (81) fica:

$$\frac{dT}{dt} = \frac{F_A}{V} (T_0 - T) + \frac{\Delta_{rx} H X \mu}{Y_{X/S} \rho \bar{c}_p} + \frac{UA(T_a - T)}{V \rho \bar{c}_p} \quad (82)$$

Por fim, substituem-se as expressões de cada um dos modelos a serem comparados (Levenspiel, 1980; Tosetto, 2002 e Monod, 1949) para a velocidade específica de crescimento, μ , e aplicam-se os parâmetros cinéticos da Tabela 4.1.

4.4.5 Balanço de energia no trocador de calor

Para o balanço de energia no trocador de calor do reator, a equação para a temperatura do trocador de calor, T_a , é obtida da mesma forma que foi para a Equação (81), lembrando que não há o termo de reação no trocador de calor:

$$\frac{dT_a}{dt} = \frac{F_{re}}{V_c} (T_{a0} - T_a) + \frac{UA(T - T_a)}{V_c \rho_{re} \bar{c}_{p,re}} \quad (83)$$

Onde V_c é o volume do trocador de calor e F_{re} , ρ_{re} e $\bar{c}_{p,re}$ são a vazão, massa específica e calor específico do fluido refrigerante, respectivamente.

4.4.6 Balanço de energia em um reator adiabático (sem troca de calor)

Já que, para o reator sem trocador de calor, será assumido que ele não troca calor com o ambiente (adiabático), a equação para a temperatura do reator, T , é obtida da mesma forma que foi para a Equação (81), mas não há o termo de calor transferido:

$$\frac{dT}{dt} = \frac{F_A}{V} (T_0 - T) + \frac{\Delta_{rx} H X \mu}{Y_{X/S} \rho \bar{c}_p} \quad (84)$$

4.4.7 Dimensionamento do trocador de calor de placas

Para realizar o dimensionamento do trocador de calor de placas será utilizada a marca comercial Bermo modelo BP250, o qual possui as especificações explicitadas na Tabela 4.2.

Tabela 4.2 – Especificações do trocador de calor de placas gaxetado da Bermo

Modelo	BP250
Altura, H [mm]	2595
Largura, W [mm]	920
Comprimento Mín. Padrão, L (mm)	1550
Comprimento Máx. Padrão, L (mm)	3350
Distância porta Vertical, VC (mm)	1939
Distância porta Horizontal, HC (mm)	439
Temperature Máx. (°C)	180
Pressão Máx. (barg)	10
Conexão	DN200/DN250
Taxa de Vazão Máx. (kg/s)	250
Área máx. de transf. de calor (m ²)	940

De posse da área de troca térmica, é possível determinar o valor do coeficiente global de transferência de calor, U , com o auxílio da Equação (85):

$$U = \frac{Q_{total}}{A \Delta T_{ln}} \quad (85)$$

Onde ΔT_{ln} é a temperatura média logarítmica, dada pela Equação (86) e Q_{total} é a quantidade de calor trocada no estado estacionário dada pela Equação (87).

$$\Delta T_{ln} = \frac{(T_{q,2} - T_{f,2}) - (T_{q,1} - T_{f,1})}{\ln((T_{q,2} - T_{f,2}) / (T_{q,1} - T_{f,1}))} \quad (86)$$

$$Q_{total} = \rho F_A \bar{c}_{p.o} (T_{q,1} - T_{q,2}) \quad (87)$$

Onde $T_{q,1}$ e $T_{q,2}$ são as temperaturas de entrada e saída do fluido quente, respectivamente. Já $T_{f,1}$ e $T_{f,2}$ são as temperaturas de entrada e saída do fluido frio.

Considerando que todo calor removido do fluido quente é transferido para o fluido frio, também é possível escrever:

$$Q_{total} = \rho_r F_t \bar{c}_{p.r} (T_{f,2} - T_{f,1}) \quad (88)$$

Onde F_t é a vazão volumétrica utilizada no trocador de calor, e ρ_r e $\bar{c}_{p.r}$ são a massa específica e o calor específico do fluido refrigerante (água).

Além disso, o número de placas do trocador de calor também pode ser calculado levando-se em conta a área total de troca térmica e a área de uma única placa. A Equação (89) mostra essa relação:

$$N_p = \frac{A_p}{A} \quad (89)$$

Onde N_p é o número de placas, A_p é a área de uma placa e A é a área total de transferência de calor do trocador de calor.

De posse de todas as constantes e parâmetros cinéticos mostrados na modelagem, é possível montar sistemas de equações diferenciais dependendo do caso a ser analisado e, dessa forma, obter o comportamento das variáveis de interesse e compará-las.

4.4.8 Método para a resolução das equações dos balanços de massa e energia

O método utilizado para estudar os efeitos das variáveis de interesse cinético no rendimento da produção do etanol consiste em resolver os sistemas de equações diferenciais adequados para os dois casos distintos já mencionados. A Figura 4.3 apresenta o resumo das equações de balanços utilizados para o desenvolvimento dos algoritmos no *software* Matlab com o método numérico Runge-Kutta de quarta ordem, entretanto, sem explicitar os modelos de Levenspiel (1980), Tosetto (2002) e Monod (1949), sendo também objetivo deste trabalho analisá-los separadamente ao aplicá-los nas equações diferenciais.

Tabela 4.3 – Resumo das equações diferenciais acopladas

Balanços	Reator com trocador de calor	Reator adiabático
B. M. para células	$\frac{dX}{dt} = \frac{F_A X_0}{V} - \frac{F_A X}{V} + X\mu$	$\frac{dX}{dt} = \frac{F_A X_0}{V} - \frac{F_A X}{V} + X\mu$
B. M. para substrato	$\frac{dS}{dt} = \frac{F_A S_0}{V} - \frac{F_A S}{V} - \frac{X\mu}{Y_{X/S}}$	$\frac{dS}{dt} = \frac{F_A S_0}{V} - \frac{F_A S}{V} - \frac{X\mu}{Y_{X/S}}$
B. M. para produto	$\frac{dP}{dt} = -\frac{F_A P}{V} + Y_{P/S} \frac{X\mu}{Y_{X/S}}$	$\frac{dP}{dt} = -\frac{F_A P}{V} + Y_{P/S} \frac{X\mu}{Y_{X/S}}$
B. E. no reator	$\frac{dT}{dt} = \frac{F_A}{V} (T_0 - T) + \frac{\Delta_{rx} H X \mu}{Y_{X/S} \rho \bar{c}_p} + \frac{UA(T_a - T)}{V \rho \bar{c}_p}$	$\frac{dT}{dt} = \frac{F_A}{V} (T_0 - T) + \frac{\Delta_{rx} H X \mu}{Y_{X/S} \rho \bar{c}_p}$
B. E. no trocador de calor	$\frac{dT_a}{dt} = \frac{F_{re}}{V_c} (T_{a0} - T_a) + \frac{UA(T - T_a)}{V_c \rho_{re} \bar{c}_{p,re}}$	-----

Para a escolha de melhores condições para o rendimento da fermentação foram realizados dois planejamentos fatoriais (Tabelas 4.4 e 4.5) de forma a analisar duas faixas distintas de concentração inicial de substrato. O motivo para escolher realizar dois planejamentos deve-se ao fato de que uma única faixa de valores distantes entre si dos níveis das variáveis independentes fornecem menor precisão quanto ao comportamento da superfície de resposta quando comparado com a divisão do intervalo em faixas menores.

Tabela 4.4 – Variáveis independentes e níveis do primeiro planejamento fatorial

Planejamento fatorial 1			
Variáveis Independentes	Níveis		
	-1	0	1
Concentração inicial de células - X_0 (g/L)	7	10,5	14
Concentração inicial de substrato - S_0 (g/L)	190	202,5	215
Tempo de residência - τ_R (h)	2,5	3	3,5

Tabela 4.5 – Variáveis independentes e níveis do segundo planejamento fatorial

Planejamento fatorial 2			
Variáveis Independentes	Níveis		
	-1	0	1
Concentração inicial de células - X_0 (g/L)	7	10,5	14
Concentração inicial de substrato - S_0 (g/L)	220	230	240
Tempo de residência - τ_R (h)	2,5	3	3,5

Assim, foi realizada uma modelagem tendo em vista um único biorreator de volume igual a 2 m³. O volume escolhido para o reator CSTR (Reator Contínuo de Tanque Agitado) de 2 m³ neste estudo foi baseado em um modelo europeu de reator químico da empresa Comquima Europe, especificamente no reator denominado “Reator de Aço Inoxidável 316, 2.000 Litros, com Agitação”. A escolha desse volume foi motivada pela relevância prática e operacional desse modelo industrial, o qual é amplamente reconhecido por suas características de agitação eficiente e design em aço inoxidável 316. A utilização deste volume visou simular condições próximas às encontradas em sistemas industriais similares, proporcionando uma análise mais representativa e aplicável aos cenários industriais.

Os tempos de residência escolhidos nos planejamentos fatoriais foram relativamente baixos com o objetivo de atingir bons valores de produtividade, sendo o intervalo escolhido de 2,5 a 3,5 horas, sendo os referidos níveis mínimo e máximo espaçados em 0,5 h do ponto central avaliado por ANDRIETTA (1994) como tempo de residência ideal para o processo. Consequentemente, a vazão volumétrica, F_A , de entrada (mosto) e de saída (fermentado) foi proporcional a esse intervalo. A temperatura de entrada, T_0 , a ser utilizada será fixada em 30 °C e as concentrações iniciais de substrato estarão nos intervalos de 190 a 215 g/L para o primeiro planejamento fatorial e de 220 a 240 g/L para o segundo planejamento fatorial, sendo a primeira faixa escolhida com concentrações iniciais de substrato comumente encontradas em trabalhos da literatura com um espaçamento entre os níveis mínimo e máximo de 25 g/L, e a segunda faixa escolhida tendo um espaçamento de 20 g/L entre os mesmos níveis com S_0 apresentando um valor, no nível máximo, 60 g/L inferior ao considerado muito alto (maior que 300 g/L) (THOMAS et al., 1996), salvo as limitações da modelagem realizada. As

concentrações iniciais de células, por sua vez, serão analisadas no intervalo de 7 a 14 g/L, também pelo fato do modelo de P_{max} utilizado na simulação ter sido desenvolvido para baixas concentrações de células (menores que 15 g/L).

Para o caso do reator com trocador de calor, o fluido refrigerante (água) teve sua temperatura inicial, T_{a0} , fixada em a 28°C. Para a temperatura de saída, T_a , seu valor foi obtido através da estimativa da vazão do fluido refrigerante.

As Equações (90) e (91) mostram as expressões para o cálculo do rendimento e produtividade através das variáveis de entrada e de saída.

$$Rend(\%) = \frac{P}{0,511 \times S_0} \times 100 \quad (90)$$

$$Prod = \frac{F_A}{V} \times P \quad (91)$$

5 RESULTADOS

Nas Tabelas 5.1 a 5.3 encontram-se os resultados referentes ao rendimento da fermentação alcoólica proporcionados pelos planejamentos fatoriais 1 e 2 para o reator adiabático, comparando os modelos cinéticos dos três autores selecionados. A análise dos valores de rendimento presentes nas três tabelas mostram, em geral, os resultados esperados quanto queda de rendimento ao serem utilizadas concentrações iniciais de substrato mais elevadas. Além disso, a utilização de maiores concentrações iniciais de substrato implicaram em aumentos substanciais na temperatura do reator adiabático (em torno de 40 °C), sendo esse resultado também condizente a literatura acerca da queda de rendimento em altas temperaturas (ANDRIETTA, 1994).

Outro ponto importante a ser comentado é que, no planejamento 1, ao aumentar a concentração inicial de células de 7 para 14 g/L, há quedas de rendimento, porém, no planejamento 2, onde as concentrações de substrato são maiores, o mesmo aumento em X_0 gera melhoras no rendimento. Uma possível explicação para esse comportamento obtido da simulação é que um aumento na densidade de células pode levar a uma competição mais intensa por nutrientes essenciais. Isso pode afetar a taxa de crescimento e, por conseguinte, a produção de etanol, tal qual ocorre no planejamento 1. Por outro lado, ao se trabalhar com concentrações de substrato mais altas, como no planejamento 2, não haverá uma competição tão intensa por substrato, fazendo com que o aumento da

concentração inicial de células de 7 para 14 g/L gere uma melhora no rendimento, ao contrário do que ocorreu no planejamento 1.

Tabela 5.1 – Resultados de rendimento dos planejamentos fatoriais 1 e 2 para o reator adiabático com o modelo cinético de Levenspiel

Modelo Cinético de Levenspiel							
Planejamento 1				Planejamento 2			
X_0 (g/L)	S_0 (g/L)	τ_R (h)	$Rend$ (%)	X_0 (g/L)	S_0 (g/L)	τ_R (h)	$Rend$ (%)
7	190	2,5	84,98	7	220	2,5	81,90
14	190	2,5	82,83	14	220	2,5	84,67
7	215	2,5	86,04	7	240	2,5	76,94
14	215	2,5	85,16	14	240	2,5	80,47
7	190	3,5	85,99	7	220	3,5	84,53
14	190	3,5	85,05	14	220	3,5	85,74
7	215	3,5	86,45	7	240	3,5	80,25
14	215	3,5	86,00	14	240	3,5	82,33
10,5	202,5	3	85,83	10,5	230	3	83,08

Tabela 5.2 – Resultados de rendimento dos planejamentos fatoriais 1 e 2 para o reator adiabático com o modelo cinético de Monod

continua

Modelo Cinético de Monod							
Planejamento 1				Planejamento 2			
X_0 (g/L)	S_0 (g/L)	τ_R (h)	$Rend$ (%)	X_0 (g/L)	S_0 (g/L)	τ_R (h)	$Rend$ (%)
7	190	2,5	84,99	7	220	2,5	81,91
14	190	2,5	82,83	14	220	2,5	84,67
7	215	2,5	86,04	7	240	2,5	76,94
14	215	2,5	85,16	14	240	2,5	80,47
7	190	3,5	85,99	7	220	3,5	84,53
14	190	3,5	85,06	14	220	3,5	85,74

Tabela 5.2 – Resultados de rendimento dos planejamentos fatoriais 1 e 2 para o reator adiabático com o modelo cinético de Monod

continuação

Modelo Cinético de Monod							
Planejamento 1				Planejamento 2			
X_0 (g/L)	S_0 (g/L)	τ_R (h)	$Rend$ (%)	X_0 (g/L)	S_0 (g/L)	τ_R (h)	$Rend$ (%)
7	215	3,5	86,45	7	240	3,5	80,25
14	215	3,5	86,00	14	240	3,5	82,33
10,5	202,5	3	85,83	10,5	230	3	83,08

Tabela 5.3 – Resultados de rendimento dos planejamentos fatoriais 1 e 2 para o reator adiabático com o modelo cinético de Toseito

Modelo Cinético de Toseito							
Planejamento 1				Planejamento 2			
X_0 (g/L)	S_0 (g/L)	τ_R (h)	$Rend$ (%)	X_0 (g/L)	S_0 (g/L)	τ_R (h)	$Rend$ (%)
7	190	2,5	84,78	7	220	2,5	80,60
14	190	2,5	81,86	14	220	2,5	84,50
7	215	2,5	86,02	7	240	2,5	74,05
14	215	2,5	85,05	14	240	2,5	79,74
7	190	3,5	85,95	7	220	3,5	84,27
14	190	3,5	84,88	14	220	3,5	85,70
7	215	3,5	86,44	7	240	3,5	79,31
14	215	3,5	85,98	14	240	3,5	82,03
10,5	202,5	3	85,78	10,5	230	3	82,66

A comparação entre as Tabelas 5.1 a 5.3 também fornece que os modelos cinéticos de Levenspiel, Monod e Toseito apresentam resultados muito próximos entre si com as condições utilizadas, sendo o modelo de Toseito o que apresentou maior variação devido ao fato do modelo considerar inibição pela concentração de substrato.

Nas Tabelas 5.4 a 5.6 encontram-se os resultados referentes ao rendimento da fermentação alcoólica dos planejamentos fatoriais 1 e 2 para o reator com trocador de

calor de placas, comparando os modelos cinéticos dos três autores selecionados. Com o trocador de calor em funcionamento, aumentos na concentração inicial de substrato não resultam em redução do rendimento, como ocorre no reator adiabático. Uma possível explicação seria o controle da temperatura, que mantém a temperatura do reator controlada mesmo com o aumento do metabolismo do microrganismo. Esse resultado corrobora com o que é visto na literatura sobre a melhora do rendimento da fermentação alcoólica utilizando *Sacharomyces cereviseae* em temperaturas abaixo de 35 °C (ANDRIETTA, 1994).

Diferentemente do que ocorreu no reator adiabático, a implantação do trocador de calor não desencadeou quedas de rendimento ao aumentar a concentração inicial de células de 7 para 14 g/L nos dois planejamentos. Dessa forma, é possível verificar que o controle de temperatura é capaz de contribuir para a redução do estresse celular.

Tabela 5.4 – Resultados de rendimento dos planejamentos fatoriais 1 e 2 para o reator com trocador de calor de placas e modelo cinético de Levenspiel

Modelo Cinético de Levenspiel							
Planejamento 1				Planejamento 2			
X_0 (g/L)	S_0 (g/L)	τ_R (h)	Rend (%)	X_0 (g/L)	S_0 (g/L)	τ_R (h)	Rend (%)
7	190	2,5	85,37	7	220	2,5	85,62
14	190	2,5	86,19	14	220	2,5	86,26
7	215	2,5	85,59	7	240	2,5	85,69
14	215	2,5	86,25	14	240	2,5	86,25
7	190	3,5	86,21	7	220	3,5	86,31
14	190	3,5	86,55	14	220	3,5	86,57
7	215	3,5	86,30	7	240	3,5	86,32
14	215	3,5	86,57	14	240	3,5	86,55
10,5	202,5	3	86,28	10,5	230	3	86,32

Tabela 5.5 – Resultados de rendimento dos planejamentos fatoriais 1 e 2 para o reator com trocador de calor de placas e modelo cinético de Monod

Modelo Cinético de Monod							
Planejamento 1				Planejamento 2			
X_0 (g/L)	S_0 (g/L)	τ_R (h)	$Rend$ (%)	X_0 (g/L)	S_0 (g/L)	τ_R (h)	$Rend$ (%)
7	190	2,5	85,37	7	220	2,5	85,62
14	190	2,5	86,19	14	220	2,5	86,26
7	215	2,5	85,59	7	240	2,5	85,69
14	215	2,5	86,25	14	240	2,5	86,25
7	190	3,5	86,21	7	220	3,5	86,31
14	190	3,5	86,55	14	220	3,5	86,57
7	215	3,5	86,30	7	240	3,5	86,32
14	215	3,5	86,57	14	240	3,5	86,55
10,5	202,5	3	86,28	10,5	230	3	86,32

Tabela 5.6 – Resultados de rendimento dos planejamentos fatoriais 1 e 2 para o reator com trocador de calor de placas e modelo cinético de Tosetto

Modelo Cinético de Tosetto							
Planejamento 1				Planejamento 2			
X_0 (g/L)	S_0 (g/L)	τ_R (h)	$Rend$ (%)	X_0 (g/L)	S_0 (g/L)	τ_R (h)	$Rend$ (%)
7	190	2,5	85,22	7	220	2,5	85,47
14	190	2,5	86,14	14	220	2,5	86,25
7	215	2,5	85,44	7	240	2,5	85,54
14	215	2,5	86,23	14	240	2,5	86,28
7	190	3,5	86,17	7	220	3,5	86,31
14	190	3,5	86,54	14	220	3,5	86,59
7	215	3,5	86,29	7	240	3,5	86,36
14	215	3,5	86,58	14	240	3,5	86,60
10,5	202,5	3	86,25	10,5	230	3	86,33

A comparação entre as Tabelas 5.4 a 5.6 também fornecem que os modelos cinéticos de Levenspiel, Monod e Tosetto apresentam resultados muito próximos entre si com as condições utilizadas, sendo ainda o modelo de Tosetto o que apresentou maior variação apesar de bastante modesta.

Com o objetivo de realizar as devidas otimizações no rendimento considerando os modelos desenvolvidos, foram plotadas superfícies de resposta para os planejamentos 1 e 2 e para os três modelos cinéticos já mencionados, entretanto, como é possível visualizar nas Tabelas 5.1 a 5.6, como os modelos cinéticos usados na simulação produziram resultados de rendimento muito próximos entre os autores, foram mostradas apenas as superfícies provenientes do modelo cinético de Tosetto. As Figuras 5.1 a 5.3 mostram os resultados de rendimento para o planejamento 1 usando o modelo cinético de Tosetto sem a utilização do trocador de calor. A análise da significância estatística com 90% de confiança encontra-se na Tabela 5.7.

Tabela 5.7 – Tabela ANOVA para o planejamento 1 sem trocador de calor

Fator	Soma dos Quadrados	Graus de Liberdade	Média dos Quadrados	<i>F</i>	<i>p</i>
X_0	3,66230048	1	3,66230048	5,847778	0,06025
t_R	4,53546962	1	4,53546962	7,242011	0,043242
β_{13}	3,83866632	1	3,83866632	6,12939	0,056132
<i>Erro</i>	3,131360582	5	0,626272116		
<i>Total</i>	15,167797	8			

Quando é dito que a significância estatística da adaptação do modelo matemático para dados experimentais é de 90% de confiança implica dizer que há uma probabilidade de 90% de que o ajuste entre o modelo e os dados não seja devido ao acaso. Isso significa que existe uma forte evidência estatística de que o modelo é uma representação precisa dos dados experimentais, dentro dos limites de confiança especificados. Assim, ao atingir essa significância estatística de 90%, aumenta-se a confiança na validade e na utilidade do modelo matemático.

Figura 5.1 – Superfície de resposta com S_0 no ponto central para o planejamento 1 usando o modelo cinético de Tosetto e sem trocador de calor

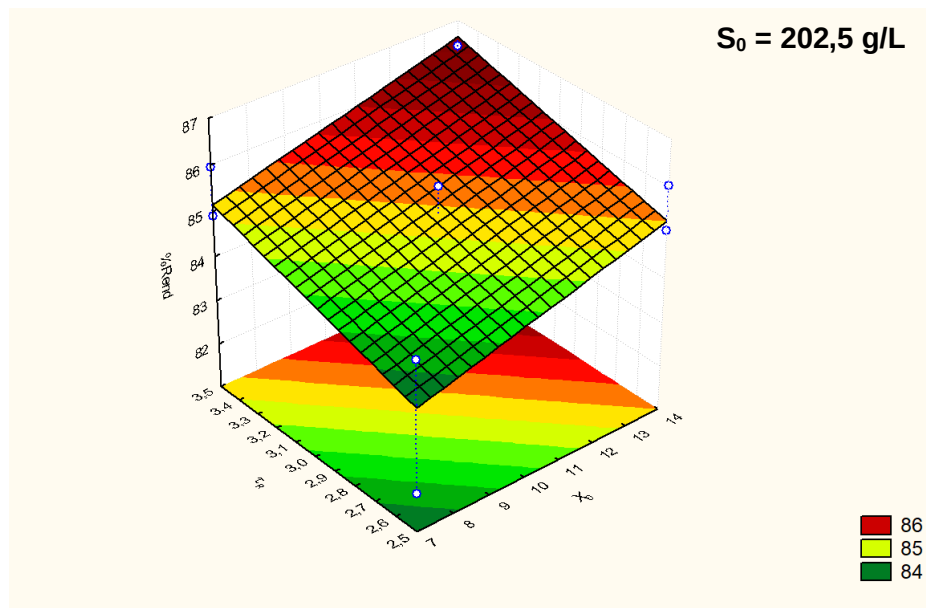


Figura 5.2 – Superfície de resposta com τ_R no ponto central para o planejamento 1 usando o modelo cinético de Tosetto e sem trocador de calor

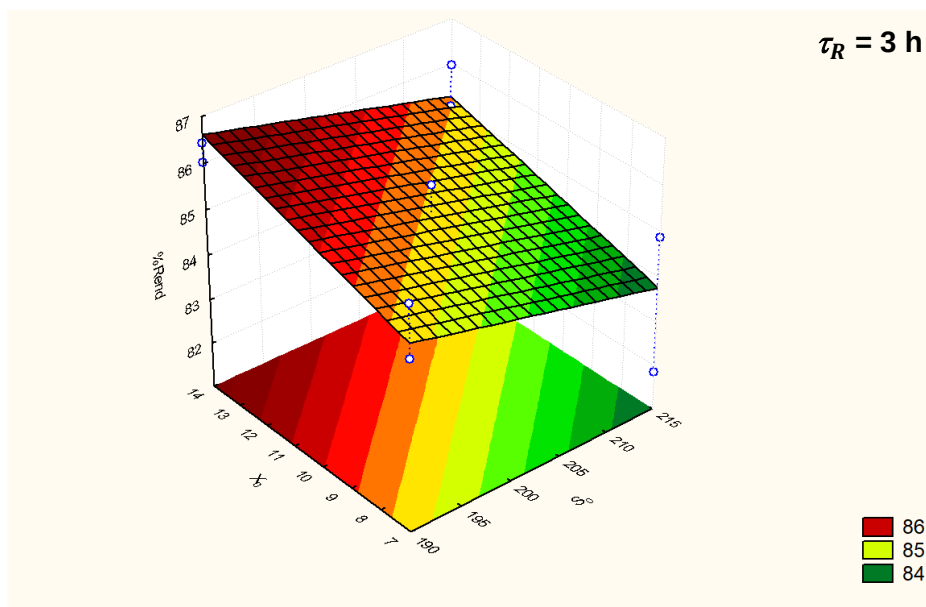
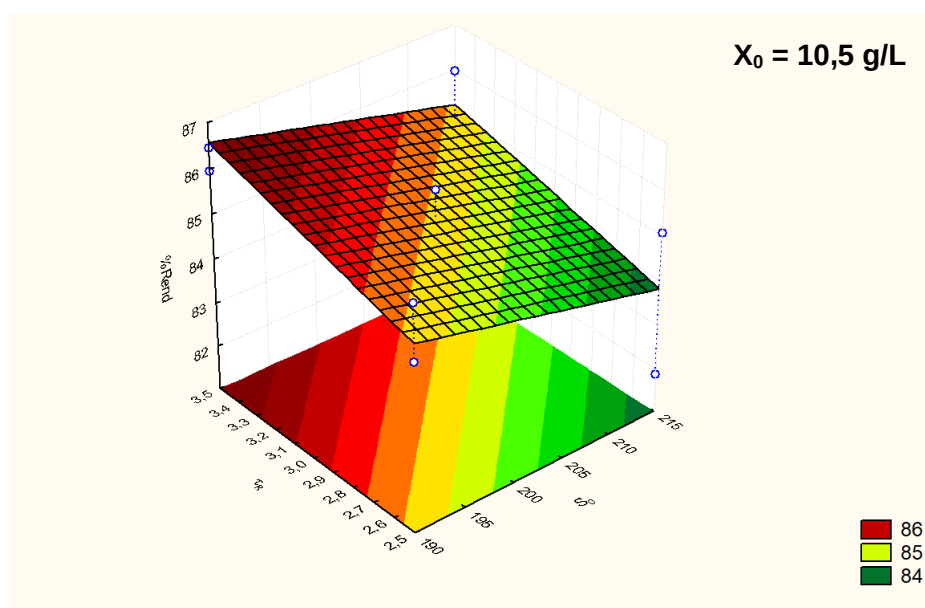


Figura 5.3 – Superfície de resposta com X_0 no ponto central para o planejamento 1 usando o modelo cinético de Tosetto e sem trocador de calor



Verificando as Figuras 5.1 a 5.3 é possível observar que apresentam comportamentos planares e que quanto maior a concentração inicial de células e o tempo de residência, maior o percentual de rendimento. Entretanto, como esperado, altas concentrações iniciais de substrato diminuem o valor dessa resposta.

A seguir as Figuras 5.4 a 5.6 mostram os resultados para o planejamento 2 usando o modelo cinético de Tosetto sem a utilização do trocador de calor. A análise da significância estatística com 95% de confiança encontra-se na Tabela 5.8.

Tabela 5.8 – Tabela ANOVA para o planejamento 2 sem trocador de calor

Fator	Soma dos Quadrados	Graus de Liberdade	Média dos Quadrados	F	p
X_0	23,56342601	1	23,56342601	15,63742	0,010803
t_R	49,67951521	1	49,67951521	32,96887	0,002246
β_{13}	19,282671	1	19,282671	12,79658	0,015921
Erro	7,534307025	5	1,506861405		
Total	100,0599192	8			

O motivo de ter sido utilizado 90% de confiança no planejamento 1 e 95% de confiança no planejamento 2 deve-se ao fato de que os valores de p dos fatores analisados

no segundo planejamento estavam consistentemente abaixo de 0,05 (Tabela 5.8) sugerindo uma forte evidência estatística da validade do modelo. Diante desse resultado, reconheceu-se a necessidade de aumentar o rigor estatístico do estudo.

Figura 5.4 – Superfície de resposta com S_0 no ponto central para o planejamento 2 usando o modelo cinético de Tosetto e sem trocador de calor

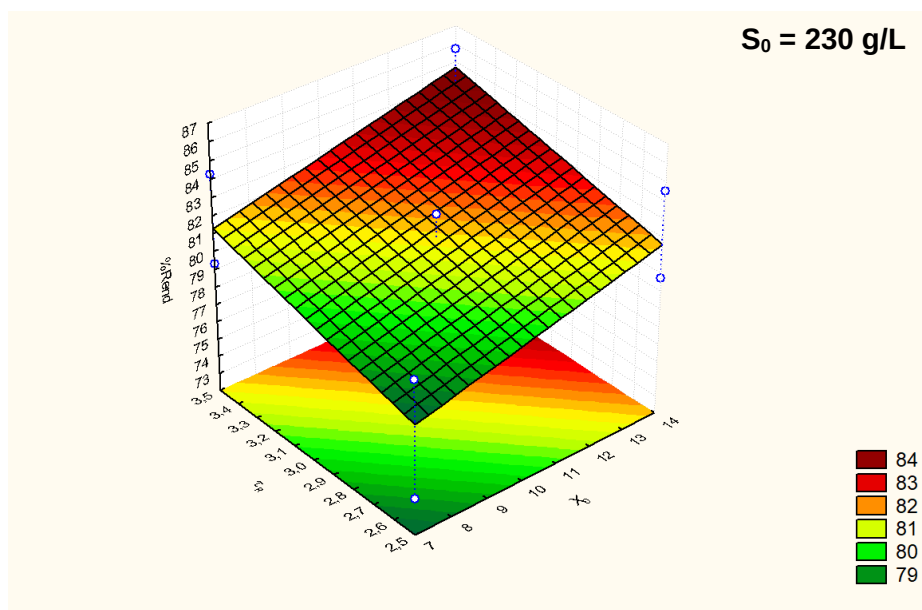


Figura 5.5 – Superfície de resposta com τ_R no ponto central para o planejamento 2 usando o modelo cinético de Tosetto e sem trocador de calor

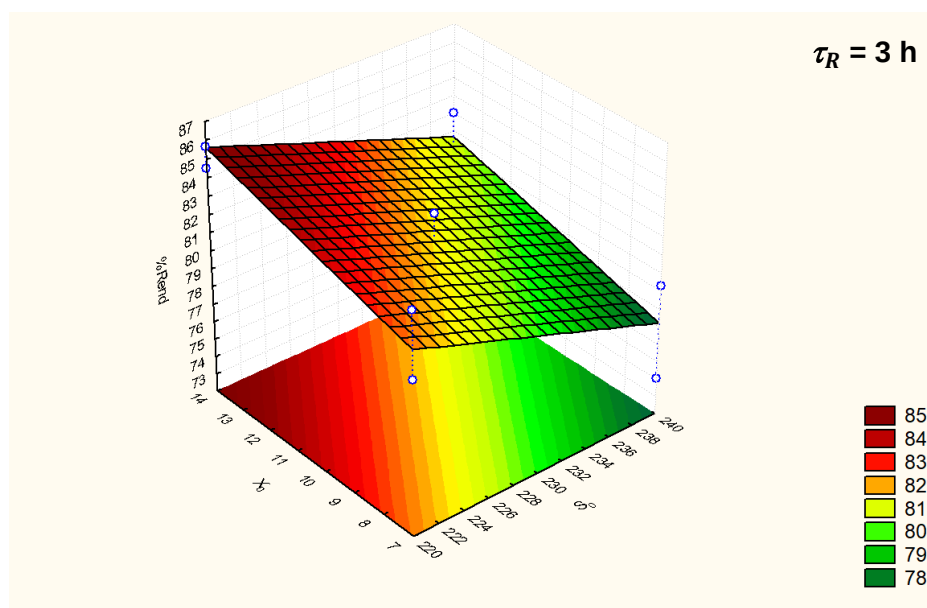
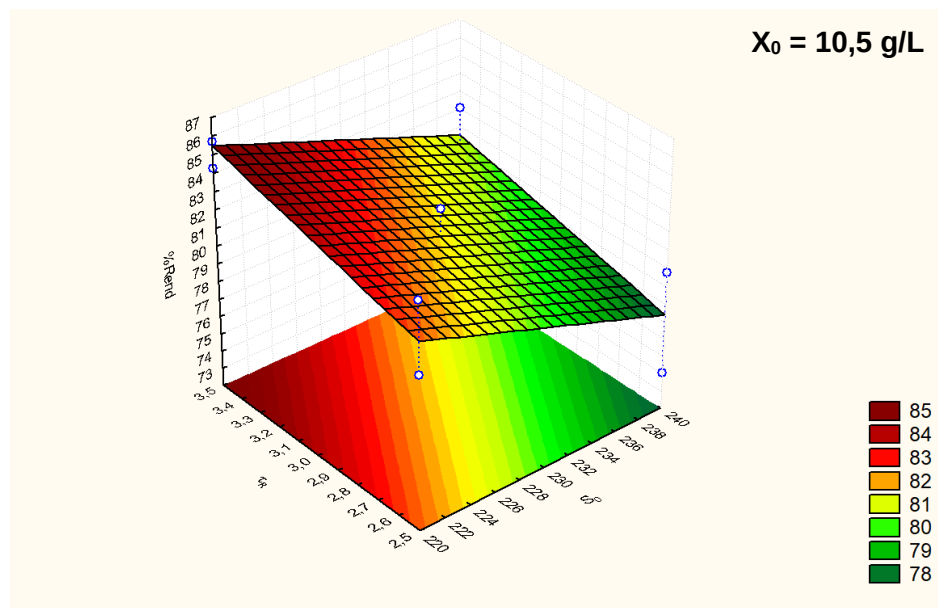


Figura 5.6 – Superfície de resposta com X_0 no ponto central para o planejamento 2 usando o modelo cinético de Tosetto e sem trocador de calor

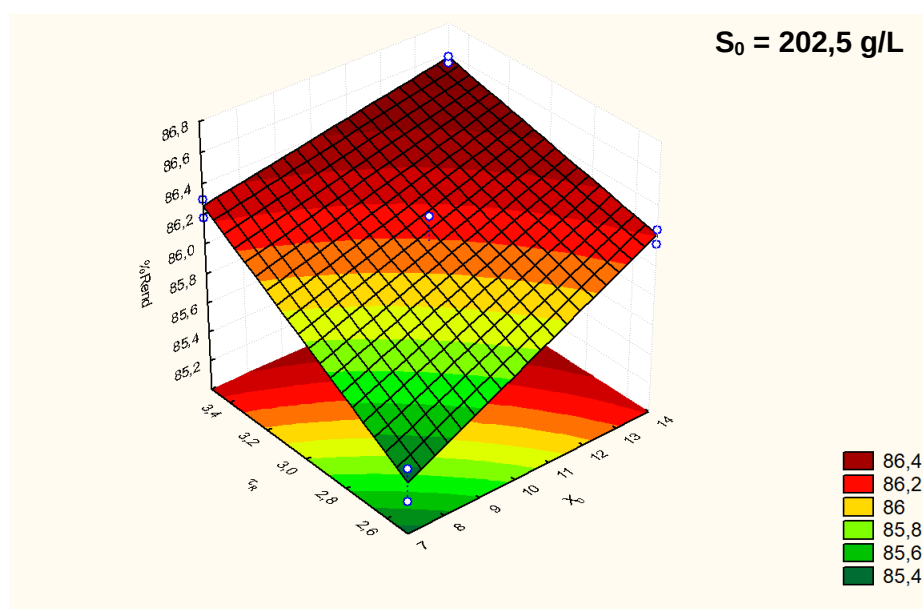


O comportamento das superfícies das Figuras 5.4 a 5.6 possuem respostas similares ao que foi verificado nas Figuras 5.1 a 5.3. Entretanto, devido ao fato da faixa de S_0 ter sido ainda mais deslocada para cima no planejamento 2, verifica-se uma diminuição mais acentuada no rendimento, representada pela gama maior de cores nas figuras. Além disso, não foi possível atingir a proximidade do rendimento máximo da fermentação alcoólica (87%) como no planejamento 1.

A seguir a Figura 5.7 mostra o resultado para o planejamento 1 usando o modelo cinético de Tosetto com a utilização do trocador de calor. O fato de estar sendo apresentada apenas uma superfície deve-se ao fato de que a concentração inicial de substrato não atingiu a significância estatística, mostrando que, nessa faixa, a aplicação do trocador de calor de placas conferiu uma maior tolerância às variações na concentração inicial de substrato. A análise da significância estatística com 95% de confiança encontra-se na Tabela 5.9.

Tabela 5.9 – Tabela ANOVA para o planejamento 1 com trocador de calor

Fator	Soma dos Quadrados	Graus de Liberdade	Média dos Quadrados	<i>F</i>	<i>p</i>
X_0	0,701342461	1	0,701342461	56,06974	0,000671
t_R	0,811856531	1	0,811856531	64,90494	0,000477
β_{13}	0,142711531	1	0,142711531	11,40926	0,019722
<i>Erro</i>	0,062541972	5	0,012508394		
<i>Total</i>	1,718452496	8			

Figura 5.7 – Superfície de resposta com S_0 no ponto central para o planejamento 1 usando o modelo cinético de Tosetto e com trocador de calor

Verificando a Figura 5.7 também é possível observar que, diferentemente das superfícies geradas para os dois planejamentos sem o trocador de calor, a superfície em questão apresenta comportamento parabólico. Esse comportamento é justificado pela manutenção da temperatura em condições favoráveis para as células da levedura, podendo por exemplo, ser capaz de atingir os maiores valores de rendimento (área mais escura do gráfico) em tempos de residência menores. Entretanto, mantém-se o comportamento de que quanto maior a concentração inicial de células e o tempo de residência, maior o percentual de rendimento.

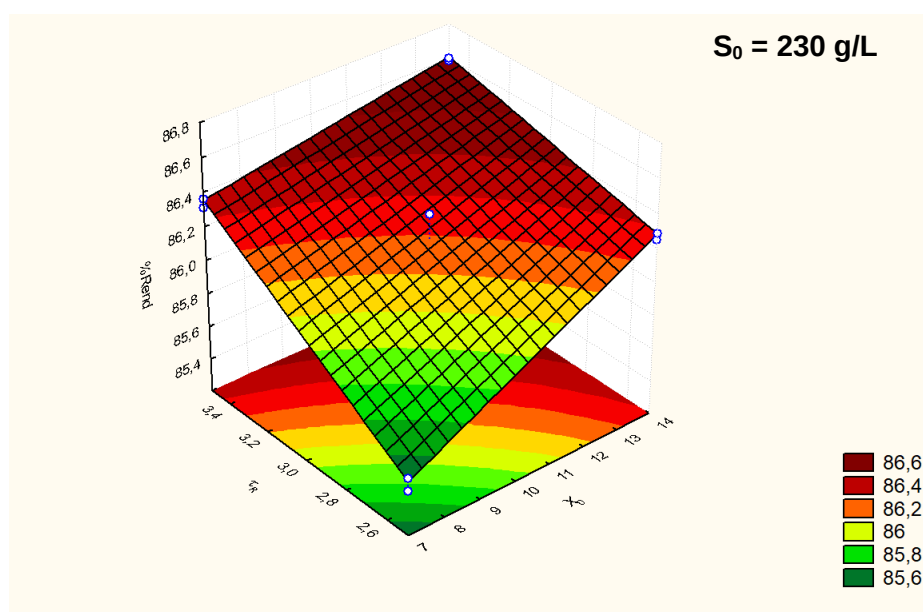
A seguir, a Figura 5.8 mostra o resultado do planejamento 2 usando o modelo cinético de Tosetto com a utilização do trocador de calor de placas. Da mesma forma que

para a Figura 5.7, a concentração inicial de substrato não atingiu a significância estatística, também mostrando que, nessa faixa, a aplicação do trocador de calor de placas conferiu uma maior tolerância às variações na concentração inicial de substrato. A análise da significância estatística com 95% de confiança encontra-se na Tabela 5.10.

Tabela 5.10 – Tabela ANOVA para o planejamento 2 com trocador de calor

Fator	Soma dos Quadrados	Graus de Liberdade	Média dos Quadrados	F	p
X_0	0,5191805	1	0,5191805	94,69523	0,000195
t_R	0,667821245	1	0,667821245	121,8064	0,000106
β_{13}	0,12620288	1	0,12620288	23,0186	0,004893
Erro	0,027413235	5	0,005482647		
Total	1,34061786	8			

Figura 5.8 – Superfície de resposta com S_0 no ponto central para o planejamento 2 usando o modelo cinético de Tosetto e com trocador de calor



O comportamento da superfície da Figura 5.8 possui o comportamento similar ao que foi verificado na Figura 5.7. Entretanto, mesmo na faixa de S_0 sendo ainda mais deslocada para cima no planejamento 2, verifica-se resultados praticamente idênticos de rendimento, evidenciando a influência do trocador de calor na utilização de concentrações

iniciais mais altas de substrato. Além disso, foi possível atingir a proximidade do rendimento máximo da fermentação alcoólica (87%) como no planejamento 1.

Nas Tabelas 5.11 a 5.13 encontram-se os resultados referentes à produtividade do processo proporcionados pelos planejamentos fatoriais 1 e 2 para o reator adiabático, comparando os modelos cinéticos dos três autores selecionados. A análise das referidas tabelas mostra que os resultados de produtividade dos três modelos foram similares, sendo esse resultado explicado pelo fato da inibição por substrato e por produto não causarem impactos significativos na produção do etanol na faixa estudada. Além disso, a análise dos valores de produtividade presentes nas três tabelas mostram, em geral, os resultados esperados quanto ao aumento da produtividade ao serem utilizadas concentrações iniciais de substrato mais elevadas. Entretanto, vale ressaltar que altos valores de produtividade não implicam necessariamente em rendimentos altos, visto que a produtividade está diretamente relacionada à produção de etanol (vazão mássica de etanol por volume do biorreator), não havendo a relação de proporção com o substrato consumido.

Tabela 5.11 – Resultados de produtividade dos planejamentos fatoriais 1 e 2 para o reator adiabático com o modelo cinético de Levenspiel

Modelo Cinético de Levenspiel							
Planejamento 1				Planejamento 2			
X_0 (g/L)	S_0 (g/L)	τ_R (h)	$Prod$ (Kg/(h.m ³))	X_0 (g/L)	S_0 (g/L)	τ_R (h)	$Prod$ (Kg/(h.m ³))
7	190	2,5	33,0046	7	220	2,5	36,8309
14	190	2,5	33,4155	14	220	2,5	38,0755
7	215	2,5	36,3984	7	240	2,5	37,7423
14	215	2,5	37,4258	14	240	2,5	39,4759
7	190	3,5	23,8537	7	220	3,5	27,1523
14	190	3,5	23,9811	14	220	3,5	27,5397
7	215	3,5	26,6987	7	240	3,5	28,1209
14	215	3,5	26,9966	14	240	3,5	28,8493
10,5	202,5	3	29,6042	10,5	230	3	32,5478

Tabela 5.12 – Resultados de produtividade dos planejamentos fatoriais 1 e 2 para o reator adiabático com o modelo cinético de Monod

Modelo Cinético de Monod							
Planejamento 1				Planejamento 2			
X_0 (g/L)	S_0 (g/L)	τ_R (h)	$Prod$ (Kg/(h.m ³))	X_0 (g/L)	S_0 (g/L)	τ_R (h)	$Prod$ (Kg/(h.m ³))
7	190	2,5	33,0051	7	220	2,5	36,8314
14	190	2,5	33,4157	14	220	2,5	38,0757
7	215	2,5	36,3988	7	240	2,5	37,7434
14	215	2,5	37,4260	14	240	2,5	39,4766
7	190	3,5	23,8538	7	220	3,5	27,1525
14	190	3,5	23,9812	14	220	3,5	27,5397
7	215	3,5	26,6988	7	240	3,5	28,1215
14	215	3,5	26,9966	14	240	3,5	28,8496
10,5	202,5	3	29,6043	10,5	230	3	32,5481

Tabela 5.13 – Resultados de produtividade dos planejamentos fatoriais 1 e 2 para o reator adiabático com o modelo cinético de Tossotto

Modelo Cinético de Tossotto							
Planejamento 1				Planejamento 2			
X_0 (g/L)	S_0 (g/L)	τ_R (h)	$Prod$ (Kg/(h.m ³))	X_0 (g/L)	S_0 (g/L)	τ_R (h)	$Prod$ (Kg/(h.m ³))
7	190	2,5	32,9235	7	220	2,5	36,2440
14	190	2,5	33,4053	14	220	2,5	37,9977
7	215	2,5	35,9736	7	240	2,5	36,3255
14	215	2,5	37,3771	14	240	2,5	39,1175
7	190	3,5	23,8416	7	220	3,5	27,0680
14	190	3,5	23,9788	14	220	3,5	27,5256
7	215	3,5	26,6441	7	240	3,5	27,7915
14	215	3,5	26,9877	14	240	3,5	28,7424
10,5	202,5	3	29,5868	10,5	230	3	32,3825

Assim como visto para os resultados de rendimento, a comparação entre as Tabelas 5.11 a 5.13 também fornecem que os modelos cinéticos de Levenspiel, Monod e Tostetto apresentam resultados de produtividade muito próximos entre si com as condições utilizadas, sendo ainda o modelo de Tostetto o que apresentou maior variação apesar de muito pequena.

Nas Tabelas 5.14 a 5.16 os resultados referentes à produtividade da fermentação alcoólica dos planejamentos fatoriais 1 e 2 para o reator com trocador de calor de placas, comparando os modelos cinéticos dos três autores selecionados. A análise dos valores presentes nas três tabelas também mostram aumento da produtividade com concentrações de substrato mais elevadas, porém com o diferencial de que a utilização do trocador de calor de placas ocasionou aumento na produtividade para o planejamento 2 quando comparado com o mesmo planejamento sem o trocador de calor (Tabelas 5.11 a 5.13).

Tabela 5.14 – Resultados de produtividade dos planejamentos fatoriais 1 e 2 para o reator com trocador de calor de placas e modelo cinético de Levenspiel

Modelo Cinético de Levenspiel							
Planejamento 1				Planejamento 2			
X_0 (g/L)	S_0 (g/L)	τ_R (h)	$Prod$ (Kg/(h.m ³))	X_0 (g/L)	S_0 (g/L)	τ_R (h)	$Prod$ (Kg/(h.m ³))
7	190	2,5	33,1550	7	220	2,5	38,4996
14	190	2,5	33,4744	14	220	2,5	38,7894
7	215	2,5	37,6117	7	240	2,5	42,0343
14	215	2,5	37,9055	14	240	2,5	42,3126
7	190	3,5	23,9138	7	220	3,5	27,7217
14	190	3,5	24,0096	14	220	3,5	27,8067
7	215	3,5	27,0883	7	240	3,5	30,2479
14	215	3,5	27,1750	14	240	3,5	30,3276
10,5	202,5	3	29,7597	10,5	230	3	33,8168

Tabela 5.15 – Resultados de produtividade dos planejamentos fatoriais 1 e 2 para o reator com trocador de calor de placas e modelo cinético de Monod

Modelo Cinético de Monod							
Planejamento 1				Planejamento 2			
X_0 (g/L)	S_0 (g/L)	τ_R (h)	$Prod$ (Kg/(h.m ³))	X_0 (g/L)	S_0 (g/L)	τ_R (h)	$Prod$ (Kg/(h.m ³))
7	190	2,5	33,1555	7	220	2,5	38,4998
14	190	2,5	33,4746	14	220	2,5	38,7895
7	215	2,5	37,6119	7	240	2,5	42,0347
14	215	2,5	37,9056	14	240	2,5	42,3128
7	190	3,5	23,9140	7	220	3,5	27,7217
14	190	3,5	24,0096	14	220	3,5	27,8067
7	215	3,5	27,0883	7	240	3,5	30,2480
14	215	3,5	27,1750	14	240	3,5	30,3276
10,5	202,5	3	29,7598	10,5	230	3	33,8169

Tabela 5.16 – Resultados de produtividade dos planejamentos fatoriais 1 e 2 para o reator com trocador de calor de placas e modelo cinético de Tostetto

Modelo Cinético de Tostetto							
Planejamento 1				Planejamento 2			
X_0 (g/L)	S_0 (g/L)	τ_R (h)	$Prod$ (Kg/(h.m ³))	X_0 (g/L)	S_0 (g/L)	τ_R (h)	$Prod$ (Kg/(h.m ³))
7	190	2,5	33,0965	7	220	2,5	38,4331
14	190	2,5	33,4542	14	220	2,5	38,7844
7	215	2,5	37,5465	7	240	2,5	41,9644
14	215	2,5	37,8970	14	240	2,5	42,3277
7	190	3,5	23,9050	7	220	3,5	27,7227
14	190	3,5	24,0052	14	220	3,5	27,8118
7	215	3,5	27,0872	7	240	3,5	30,2606
14	215	3,5	27,1779	14	240	3,5	30,3444
10,5	202,5	3	29,7503	10,5	230	3	33,8229

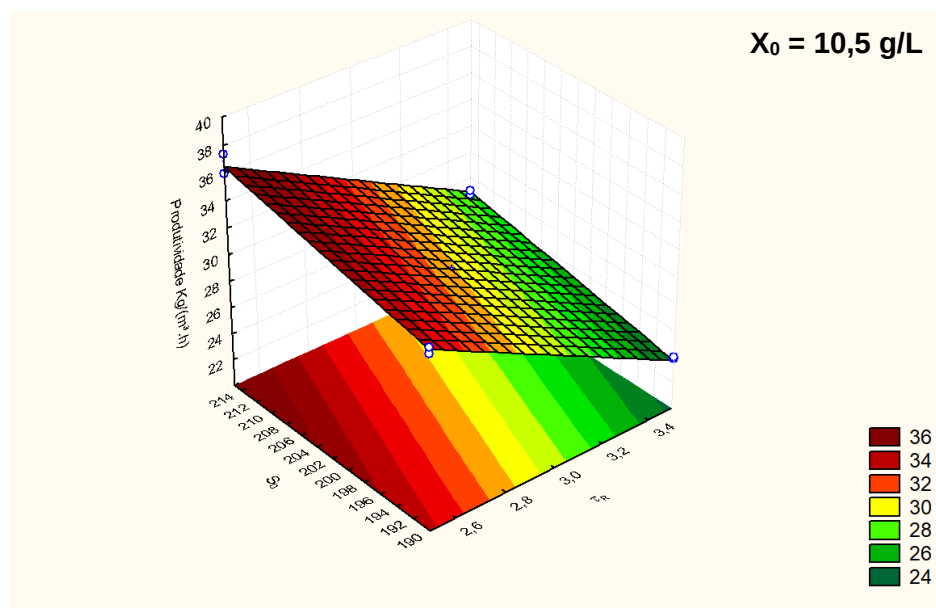
A fim de realizar otimizações dessa vez na produtividade considerando os modelos desenvolvidos, foram plotadas superfícies de resposta para os planejamentos 1 e 2 e para os três modelos cinéticos já mencionados, entretanto, como é possível verificar nas Tabelas 5.11 a 5.16, como os modelos cinéticos usados na simulação produziram resultados de produtividade muito próximos entre os autores, serão mostradas apenas as superfícies provenientes do modelo cinético de Tosetto. A Figura 5.9 mostra os resultados de produtividade para o planejamento 1 usando o modelo cinético de Tosetto sem a utilização do trocador de calor. O motivo de estar sendo apresentada apenas essa superfícies deve-se ao fato de que a concentração inicial de células não atingiu a significância estatística para essas condições, concluindo-se que X_0 não influencia de forma satisfatória os valores de produtividade na faixa estudada. A análise da significância estatística com 95% de confiança encontra-se na Tabela 5.17.

Tabela 5.17 – Tabela ANOVA para o planejamento 1 sem trocador de calor

Fator	Soma dos Quadrados	Graus de Liberdade	Média dos Quadrados	F	p
S_0	20,58645519	1	20,58645519	75,96129	0,000126
τ_R	182,664539	1	182,664539	674,008	2,15E-07
<i>Erro</i>	1,62607462	6	0,271012437		
<i>Total</i>	204,8770688	8			

Verificando a Figura 5.9 é possível notar que a superfície apresenta comportamento planar e que quanto maior a concentração inicial de substrato e menor o tempo de residência, maior a produtividade. A superfície fornece que os maiores valores de produtividade são obtidos em concentrações iniciais de substrato maiores que 204 g/L e tempos de residência menores que 2,7 horas. Esse resultado é coerente pelo fato da produtividade ser definida como a massa de etanol produzida por hora por metro cúbico, fazendo com que vazões de saída maiores (menores tempos de residência), aliados a uma razoável produção de etanol, gerem uma maior produtividade.

Figura 5.9 – Superfície de resposta com X_0 no ponto central para o planejamento 1 usando o modelo cinético de Tosetto e sem trocador de calor



As Figuras 5.10 a 5.12 mostram os resultados de produtividade para o planejamento 2 usando o modelo cinético de Tosetto sem a utilização do trocador de calor. Diferentemente do que ocorreu no planejamento 1, a concentração inicial de células apresentou significância estatística, apesar de sua influência ser bastante modesta. A análise da significância estatística com 90% de confiança encontra-se na Tabela 5.18.

Tabela 5.18 – Tabela ANOVA para o planejamento 2 sem trocador de calor

Fator	Soma dos Quadrados Totais	Graus de Liberdade	Média dos Quadrados Totais	F	p
X_0	4,431503096	1	4,431503096	89,8197	0,00249
S_0	1,233769141	1	1,233769141	25,00659	0,015387
τ_R	185,8325583	1	185,8325583	3766,538	9,53E-06
β_{12}	0,293204225	1	0,293204225	5,942795	0,092683
β_{13}	1,230145696	1	1,230145696	24,93315	0,015449
Erro	0,148013291	3	0,049337764		
Total	193,1691938	8			

Figura 5.10 – Superfície de resposta com S_0 no ponto central para o planejamento 2 usando o modelo cinético de Tosetto e sem trocador de calor

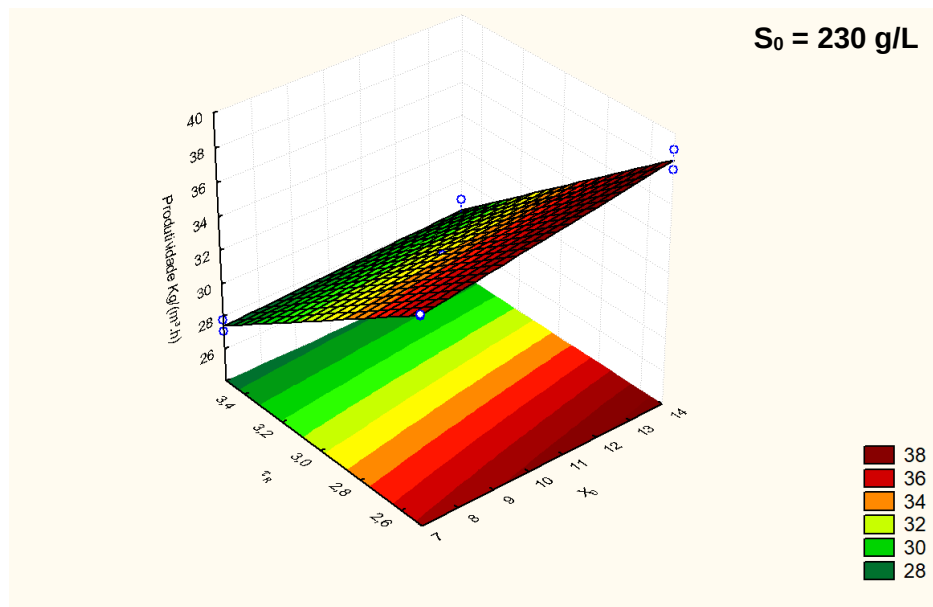


Figura 5.11 – Superfície de resposta com τ_R no ponto central para o planejamento 2 usando o modelo cinético de Tosetto e sem trocador de calor

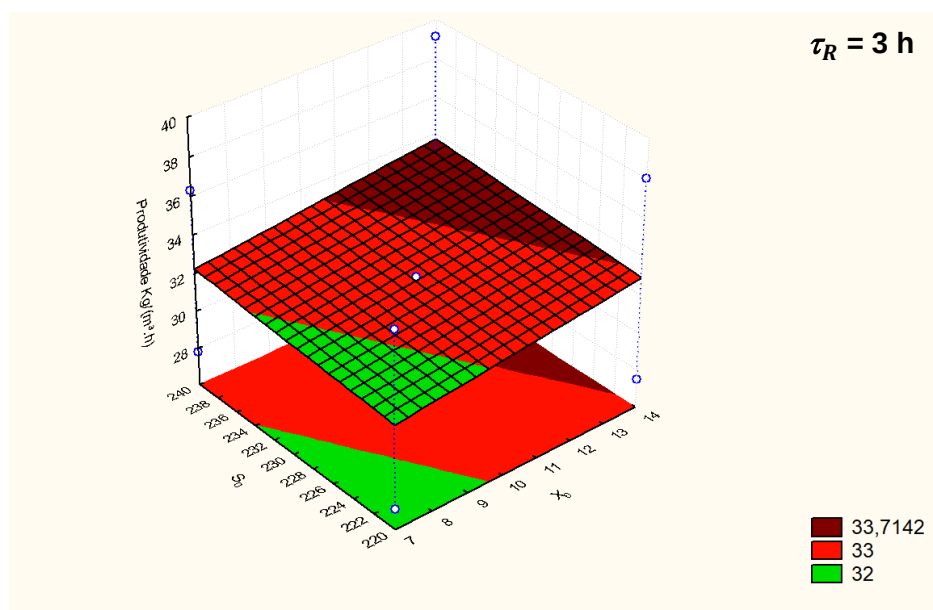
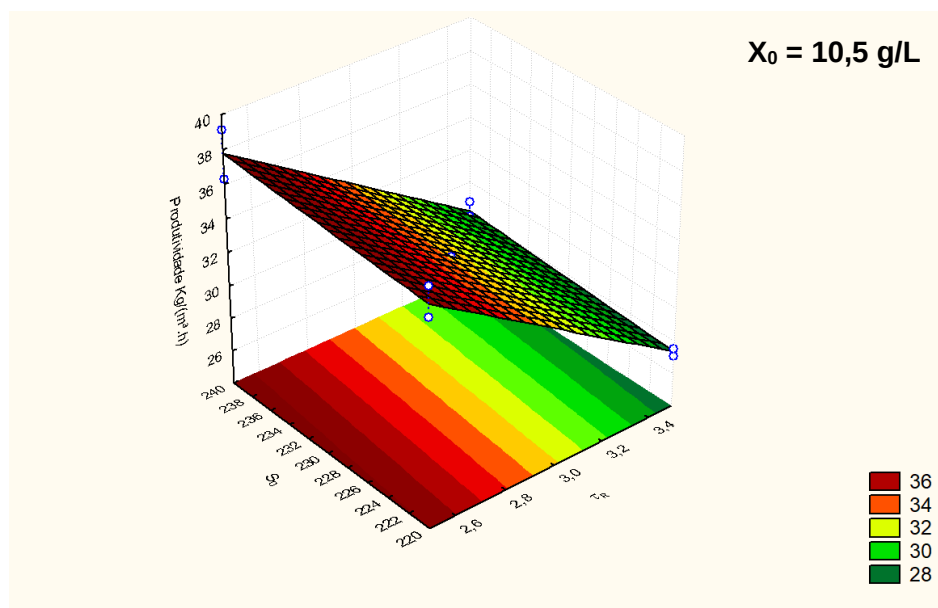


Figura 5.12 – Superfície de resposta com X_0 no ponto central para o planejamento 2 usando o modelo cinético de Tosetto e sem trocador de calor



A superfície da Figura 5.10 explicita a modesta influência da concentração inicial de células frente ao tempo de residência nas condições do planejamento fatorial 2, onde é possível extrair que menores valores de τ_R e concentrações iniciais de células mais elevadas implicam em produtividades mais acentuadas.

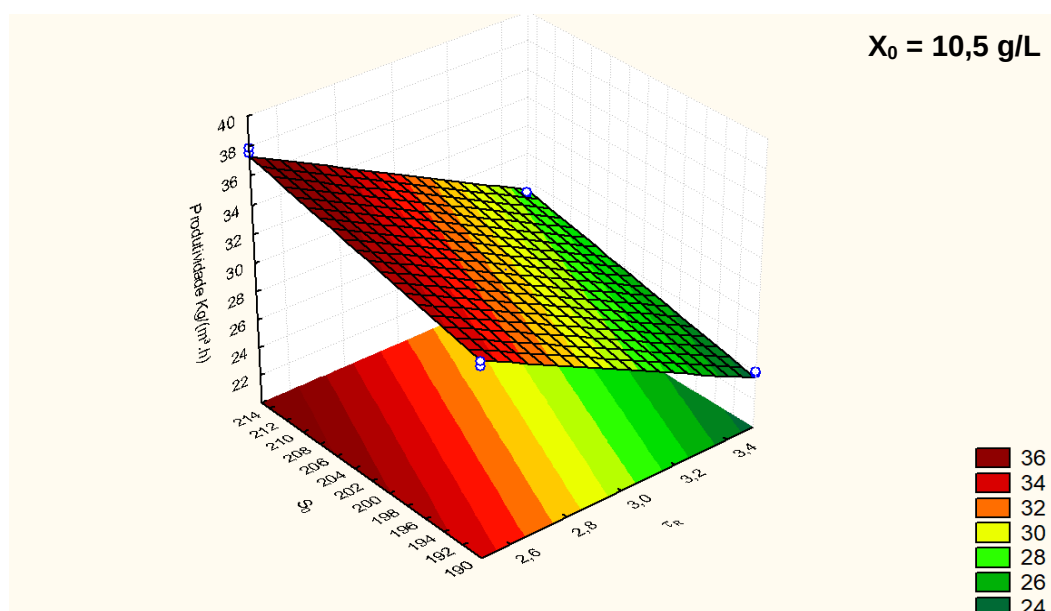
A superfície da Figura 5.11 mostra a pequena sensibilidade para as respostas de produtividade para grandes variações de X_0 e S_0 , demonstrando que nas condições do planejamento fatorial 2 e fixando o tempo de residência no ponto central, os valores de X_0 e S_0 não exercem forte influência na produtividade do processo.

A Figura 5.12 mostra que a superfície de resposta relacionada à produtividade é impactada majoritariamente por τ_R , não havendo comparativamente uma forte influência de S_0 . Dessa forma, pode-se extrair que ao passar do planejamento fatorial 1 para o 2, o deslocamento do intervalo da variável S_0 para concentrações maiores não gerou mudança na produtividade.

A seguir a Figura 5.13 aponta o resultado para o planejamento 1 usando o modelo cinético de Tosetto com a utilização do trocador de calor de placas. O fato de estar sendo apresentada apenas a superfície com X_0 fixo no ponto central deve-se ao fato de que essa concentração não atingiu a significância estatística para essas condições. A análise da significância estatística com 95% de confiança encontra-se na Tabela 5.19.

Tabela 5.19 – Tabela ANOVA para o planejamento 1 com trocador de calor

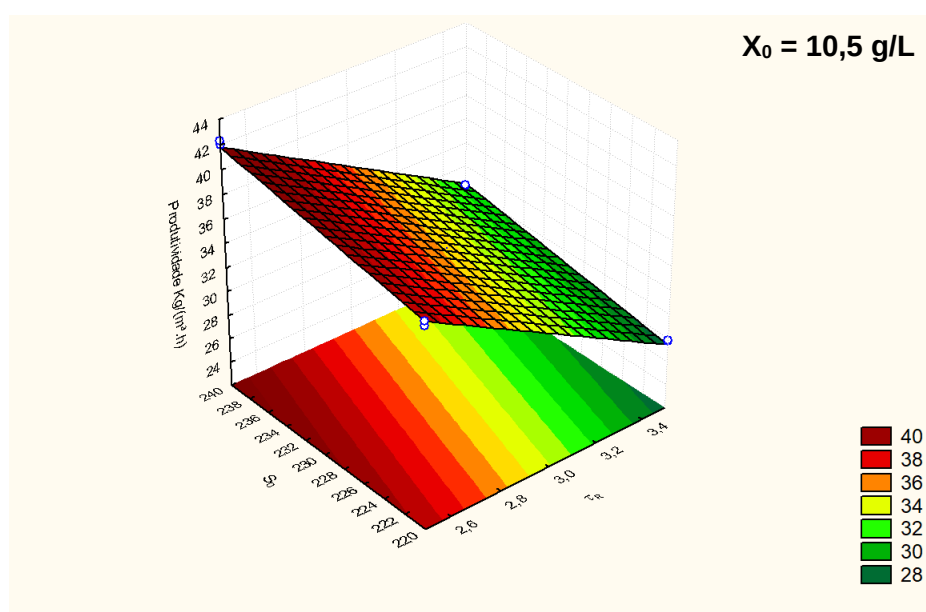
Fator	Soma dos Quadrados	Graus de Liberdade	Média dos Quadrados	F	p
S_0	29,06119069	1	29,06119069	118,79	3,54E-05
τ_R	198,1943139	1	198,1943139	810,1353	1,25E-07
Erro	1,4678608	6	0,244643467		
Total	228,7233654	8			

Figura 5.13 – Superfície de resposta com X_0 no ponto central para o planejamento 1 usando o modelo cinético de Tosetto e com trocador de calor

A comparação da Figura 5.13 (planejamento 1 com trocador de calor) com a Figura 11 (planejamento 1 sem trocador de calor), percebe-se superfícies bastante parecidas para essa faixa de concentração inicial de substrato, porém com uma modesta melhora na produtividade para o caso do reator com trocador de calor. Entretanto, como mostrado na Figura 5.14 a seguir, para o planejamento 2, usando o modelo cinético de Tosetto com a utilização do trocador de calor de placas, houve uma melhora considerável na produtividade quando comparado com a superfície da Figura 5.12 (planejamento 2, modelo cinético de Tosetto e sem trocador de calor), deslocando o plano para cima em quase quatro unidades. A análise da significância estatística com 95% de confiança encontra-se na Tabela 5.20.

Tabela 5.20 – Tabela ANOVA para o planejamento 2 sem trocador de calor

Fator	Soma dos Quadrados	Graus de Liberdade	Média dos Quadrados	F	p
S_0	18,43805978	1	18,43805978	83,1459	9,78E-05
τ_R	257,306053	1	257,306053	1160,314	4,26E-08
Erro	1,330532866	6	0,221755478		
Total	277,0746456	8			

Figura 5.14 – Superfície de resposta com X_0 no ponto central para o planejamento 2 usando o modelo cinético de Tosetto e com trocador de calor

Sabe-se que tanto o rendimento quanto a produtividade são importantes para qualquer processo industrial, sendo necessário encontrar as condições para que a simulação retorne ambos os valores, minimizando o desperdício de substrato ao final do processo e maximizando a produtividade, simultaneamente. Para o planejamento 1, sem o trocador de calor, foram obtidas as melhores condições: 14 g/L de concentração inicial de células, 215 g/L de concentração inicial de substrato e 2,5 h de tempo de residência, gerando rendimento de 85,05% e produtividade de $37,38 \text{ Kg h}^{-1} \text{m}^{-3}$. Para o planejamento 1, com o trocador de calor de placas, por sua vez, as mesmas condições foram obtidas como as melhores, retornando um rendimento de 86,23% e uma produtividade de $37,90 \text{ Kg h}^{-1} \text{m}^{-3}$.

Para o planejamento 2 sem o trocador de calor foi obtido que as melhores condições para que se tenha rendimento e produtividade razoáveis foram 14 g/L de

concentração inicial de células, 220 g/L de concentração inicial de substrato e 2,5 h de tempo de residência, gerando um rendimento de 84,50% e uma produtividade de $38,00 \text{ Kg h}^{-1}\text{m}^{-3}$. Para o planejamento 2 com o trocador de calor de placas, por sua vez, as melhores condições foram 14 g/L de concentração inicial de células, 240 g/L de concentração inicial de substrato e 2,5 h de tempo de residência, gerando um rendimento de 86,28% e uma produtividade de $42,33 \text{ Kg h}^{-1}\text{m}^{-3}$.

6 CONCLUSÕES

- Em todas as condições iniciais utilizadas neste trabalho, os resultados não apresentaram diferenças significativas de rendimento e produtividade na utilização dos modelos de Levenspiel, Monod ou Tosetto.
- A escolha do modelo cinético levando em conta os termos de inibição nem sempre é rigorosamente necessária, a depender da faixa de aplicação das condições iniciais do processo.
- Foi possível avaliar o desempenho do processo com concentrações iniciais de substrato variando de 80 g/L até 240 g/L, resguardadas as limitações da modelagem restringida pelas equações empíricas.
- Ao deslocar para cima a faixa de concentração inicial de substrato do primeiro para o segundo planejamento fatorial, a fermentação alcoólica do reator adiabático sofreu quedas de rendimento, mas com uma considerável melhora na produtividade.
- O modelo proposto para o parâmetro cinético P_{max} dependente de S_0 e T foi obtido por meio da análise de dados pontuais coletados de vários autores, baseado em apenas cinco pontos, o que pode comprometer a precisão dos resultados.
- A modelagem e simulação realizada teve como intuito se aproximar ao máximo da realidade, testando diferentes modelos cinéticos e construindo uma expressão para o limite de concentração do produto com dados existentes na literatura.
- Ao se utilizar o trocador de calor de placas, o deslocamento da faixa de concentração inicial de substrato não desencadeou queda de rendimento, conferindo uma modesta melhora no mesmo e um considerável aumento na produtividade.

- A vazão de operação do trocador de calor foi mantida fixa durante toda a simulação para analisar os impactos das concentrações iniciais de células e substrato e do tempo de residência, sendo um controle de vazão sempre mais recomendado para manter ótima a temperatura para a fermentação alcoólica.
- Adicionalmente aos resultados expostos, foi possível concluir que a modelagem e simulação realizada teve como intuito se aproximar ao máximo da realidade, testando diferentes modelos cinéticos e construindo uma expressão para o limite de concentração do produto com dados existentes na literatura.
- É fundamental o desenvolvimento de novos estudos para a construção de expressões para outros parâmetros cinéticos dependentes da concentração inicial de substrato e da temperatura, possibilitando simulações e otimizações mais próximas do que ocorre nas indústrias de produção de etanol.

REFERÊNCIAS

ANDRADE, R. R., MAUGERI FILHO, F., MACIEL FILHO, R., & DA COSTA, A. C. Kinetics of ethanol production from sugarcane bagasse enzymatic hydrolysate concentrated with molasses under cell recycle. **Bioresource Technology**. v. 130, 2013, p. 351–359. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2012.12.045>.

ANDRIETTA, S. R., & MAUGERI, F. Optimum Design of a Continuous Fermentation Unit of an Industrial Plant for Alcohol Production. **Advances in Bioprocess Engineering**, 1994, p. 47–52. DOI: https://doi.org/10.1007/978-94-017-0641-4_7.

ATALA, D. I. P. et al. Kinetics of ethanol fermentation with high biomass concentration considering the effect of temperature. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, v. 91-93, n. 1-9, 2001, p. 353–366. DOI: <https://doi.org/10.1385/ABAB:91-93:1-9:353>.

CANABARRO, N. I.; SILVA-ORTIZ, P.; NOGUEIRA, L. A. H.; CANTARELLA, H.; MACIEL-FILHO, R.; SOUZA, G.M. Sustainability assessment of ethanol and biodiesel production in Argentina, Brazil, Colombia, and Guatemala. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**. 171 1-16 (2021). DOI: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2022.113019>.

CARVALHO, B. S.; ALVES, J. G. L. F.; MAUGERI FILHO, F. Modelagem matemática de fermentação alcoólica em função da temperatura. **Simpósio Nacional de Fermentações**. 2 (1996) 658-663.

CASTANEDA-AYARZA, J. A.; SILVA, A. L.; Macro-environment analysis of the corn ethanol fuel development in Brazil. **Renew Sustain Energy Ver**, v. 135, 2021, p.1-14. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2020.110387>.

CCOPA RIVERA, E. et al. Efeito da temperatura na fermentação de etanol de cana-de-açúcar: Modelagem cinética e validação sob condições de fermentação de alta gravidade.

Biochemical Engineering Journal, v. 119, 2017, p. 42–51. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.bej.2016.12.002>.

DALE, M. C.; CHEN C.; OKO, M. R. Taxas de crescimento e morte celular como fatores no desempenho, modelagem e projeto de reatores de células imobilizadas a longo prazo. **Biotechnology and Bioengineering**, v. 36, 1990, p. 983-992. DOI: DOI: 10.1002/bit.260361003.

DE ANDRADE JUNIOR, M. A. U.; VALIN, H., SOTERRONI, A. C.; RAMOS, F. M.; HALOG, A. Exploring future scenarios of ethanol demand in Brazil and their land-use implications. **Energy Policy**. v.134, 2019, p.1-13. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.enpol.2019.110958>.

JESUS, G. M. K.; JUGEND, D.; PAES, L. A. B. et al. Barriers to the adoption of the circular economy in the Brazilian sugarcane ethanol sector. **Clean Techn Environ Policy** 25, 381–395 (2023). DOI: <https://doi.org/10.1007/s10098-021-02129-5>.

KARP, S. G.; MEDINA, J. D. C.; LETTI, L. A. J.; WOICIECHOWSKI, A. L.; CARVALHO, J. C.; SCHMITT, C. C.; PENHA, R. O. P.; KUMLEHN, G. S.; SOCCOL, C. R. Bioeconomy and biofuels: the case of sugarcane ethanol in Brazil. **Biofuels, Bioprod. Bioref.** v.15, 2021, p.899–912. DOI: <https://doi.org/10.1002/bbb.2195>.

LEIRPOLL, A.; VERHEYLEWEGHEN, A.; LINNESTAD, K. Projeto de Controle de Reator CSTR com Dinâmica de Jaqueta de Resfriamento. **Trondheim**, 2013. 109p.

LEE, J.M.; POLLARD, J.F.; COULMAN, G.A. Ethanol fermentation with cell recycling: Computer simulation. **Biotechnol. Bioeng.**, v. 25, 1983, p. 497-511. DOI: <https://doi.org/10.1002/bit.260250215>.

LEVENSPIEL, O. The monod equation: A revisit and a generalization to product inhibition situations. **Biotechnol. Bioeng.**, v. 22, 1980, p. 1671-1687. DOI: <https://doi.org/10.1002/bit.26022081>.

MONOD, J. The growth of bacterial cultures. **Annual review of microbiology**, v. 3, 1949, p. 371-394. DOI: <https://doi.org/10.1146/annurev.mi.03.100149.002103>.

NYA , E.; ETUKUDO , O. Industrial Potentials of *Saccharomyces cerevisiae*. **British Journal of Multidisciplinary and Advanced Studies**, 4(2), 23–46 (2023). DOI: <https://doi.org/10.37745/bjmas.2022.0152>.

PACHECO, T. F. Produção de etanol: Primeira ou Segunda Geração. **Circular Técnica** 04, p. 1 – 6. 2011. DOI: <http://www.infoteca.cnptia.embrapa.br/infoteca/handle/doc/886571>.

PHISALAPHONG, M., SRIRATTANA, N., & TANTHAPANICHAKOON, W. Mathematical modeling to investigate temperature effect on kinetic parameters of ethanol fermentation. **Biochemical Engineering Journal**, v. 28, 2006, p. 36–43. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.bej.2005.08.039>.

SANTOS, M. C.; ALBUQUERQUE, A. A.; SOLETTI, J. I.; MENEGHETTI, S. M. P. Main Technologies for the Production of Anhydrous Ethanol in Brazil. **Rev Virtual Quim**, (in press), 2021, p.1-13. DOI: <https://dx.doi.org/10.21577/1984-6835.20210076>.

TOSETTO, G. M., & ANDRIETTA, S. R. Influência da matéria prima no comportamento cinético de levedura na produção de etanol. **Seminar on Enzymatic Hidrolysis of Biomass**. 7 (2002) 1623-1638. DOI: <https://doi.org/10.47749/T/UNICAMP.2002.271000>.

TUNAY, D., YILDIRIM, O., OZKAYA, B., & DEMIR, A. (2022). Determination of photoautotrophic growth and inhibition kinetics by the Monod and the Aiba models and bioenergetics of local microalgae strain. **Chemosphere**, v.292, 2022, 133330. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.133330>.

VELOSO, I. I. K.; RODRIGUES, K. C. S.; SONEGO, J. L. S.; CRUZ, A. J. G.; BADINO, A. C. Fed-batch ethanol fermentation at low temperature as a way to obtain highly concentrated alcoholic wines: Modeling and optimization, **Biochemical Engineering Journal** (2018). DOI: <https://doi.org/10.1016/j.bej.2018.10.005>.

VERMA, J; GOEL, S. State-of-the-art in bioresources for sustainable transportation. **International Journal of Hydrogen Energy**. 48, 3768-3790 (2023). DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.10.206>.

WERNER, D; LAZARO, L. L. B. The policy dimension of energy transition: The Brazilian case in promoting renewable energies (2000–2022). **Energy Policy**. 175 (2023). DOI: <https://doi.org/10.1016/j.enpol.2023.113480>.