



UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA
UNIDADE ACADÊMICA DE ENGENHARIA QUÍMICA

DISSERTAÇÃO

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO
DESENVOLVIMENTO DE PROCESSOS QUÍMICOS

**SIMULAÇÃO E VALIDAÇÃO DE PROCESSO DE FERMENTAÇÃO
ALCOÓLICA E DESENVOLVIMENTO DE BANCO DE DADOS PARA
BIOPROCESSOS EM SIMULADOR DE PROCESSOS (*SIMCENTRAL/AVEVA*)**

JAMILLY SALUSTIANO FERREIRA

**CAMPINA GRANDE – PB
ABRIL - 2020**

**SIMULAÇÃO E VALIDAÇÃO DE PROCESSO DE FERMENTAÇÃO
ALCOÓLICA E DESENVOLVIMENTO DE BANCO DE DADOS PARA
BIOPROCESSOS EM SIMULADOR DE PROCESSOS (*SIMCENTRAL/AVEVA*)**

JAMILLY SALUSTIANO FERREIRA

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Campina Grande (UFCG), em cumprimento às exigências para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: Desenvolvimento de Processos Químicos

Orientadores: Prof. Dr. Heleno Bispo da Silva Júnior

Prof. Dr. Rennan Pereira de Gusmão

**CAMPINA GRANDE – PB
ABRIL - 2020**

F383s

Ferreira, Jamilly Salustiano.

Simulação e validação de processo de fermentação alcoólica e desenvolvimento de banco de dados para bioprocessos em simulador de processos (SIMCENTRAL/AVEVA) / Jamilly Salustiano Ferreira. – Campina Grande, 2020.

95 f. : il. color.

Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia, 2020.

"Orientação: Prof. Dr. Heleno Bispo da Silva Júnior, Prof. Dr. Rennan Pereira de Gusmão".

Referências.

1. Desenvolvimento de Processos Químicos. 2. TDM. 3. Modelagem Matemática. 4. Regressão. 5. Etanol. 6. Glicose. I. Silva Júnior, Heleno Bispo da. II. Gusmão, Rennan Pereira de. III. Título.

CDU 66.09(043)

JAMILLY SALUSTIANO FERREIRA

**SIMULAÇÃO E VALIDAÇÃO DE PROCESSO DE FERMENTAÇÃO
ALCOOLICA E DESENVOLVIMENTO DE BANCO DE DADOS PARA
BIOPROCESSOS EM SIMULADOR DE PROCESSOS (SIMCENTRAL/AVEVA)**

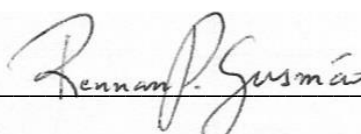
Dissertação apresentada no dia 29 de Abril de 2020, ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Campina Grande, na área de Concentração: Desenvolvimento de Processos Químicos, como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do Título de Mestre em Engenharia Química.

BANCA EXAMINADORA



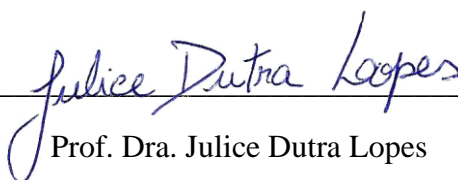
Prof. Dr. Heleno Bispo da Silva Junior

(Orientador - Universidade Federal de Campina Grande – PPGEQ/UFCG)



Prof. Dr. Rennan Pereira de Gusmão

(Orientador - Universidade Federal de Campina Grande – PPGEQ/UFCG)



Prof. Dra. Julice Dutra Lopes

(Examinadora Externa - Universidade Federal da Paraíba – DEQ/UFPB)



Prof. Dr. Antônio Tavernard Pereira Neto

(Examinador Interno - Universidade Federal de Campina Grande – PPGEQ/UFCG)

CAMPINA GRANDE – PB

ABRIL - 2020

Dedico este trabalho a Deus, o autor da minha vida. Ao meu esposo, Rodrigo, por todo o apoio e incentivo e, aos meus pais, Josias e Laudicéia, que se alegram comigo nas vitórias e, ao meu querido irmão, Janderson.

DEDICATÓRIA.

AGRADECIMENTOS

Início por aquele a quem devo o dom da vida, Deus, que me dar forças e me ampara em momentos difíceis para superar as dificuldades com perseverança. A minha família, por acreditar nos meus sonhos, em especial ao meu esposo (Rodrigo) pelo amor, dedicação, confiança e companheirismo. A minha mãe (Laudicéia), meu pai (Josias) e meu irmão (Janderson), por me ensinar a ser forte e por se doar cada dia de sua vida por mim.

Aos meus orientadores, Prof. Dr. Heleno Bispo, por ter dedicado seu tempo para me transmitir conhecimentos, por seu incentivo e apoio durante o desenvolvimento dessa pesquisa, e o Prof. Dr. Rennan Gusmão por sua disponibilidade e generosidade em todos os momentos.

À banca examinadora, pelas valiosas contribuições e disposição em avaliar meu trabalho.

Ao Laboratório de Experimentação Numérica de Processos (LENP), representado pelo Coordenador Prof. Dr. Jailson e todos os alunos que fazem parte desse laboratório, por todo o apoio recebido para o desenvolvimento dessa pesquisa. Não tenho palavras para descrever o companheirismo, a receptividade e o conhecimento que adquiri nesse período. Aos amigos que fiz e me ajudaram nas minhas dificuldades, em especial a Vitor Renan, Paloma, Ranny, Victor Alves, Felipe, Claudemi, Diane, Wemilly e Beatriz pelos momentos de descontração e conhecimentos. Aprendi muito com cada um de vocês.

A Coordenação de Aperfeiçoamento Pessoal de Nível Superior (Capes) pela concessão da Bolsa de estudos para essa pesquisa. E a todos que fazem parte do Programa de Pós-graduação em Engenharia Química.

Ao Laboratório de Análises e Pesquisas de Bebidas Alcoólicas (LBA) da Universidade Federal da Paraíba, representado pela Professora Dra. Julice, pela recepção, confiança, conhecimentos transmitidos e por permitir que a parte experimental dessa pesquisa fosse possível.

Ao Núcleo de Pesquisas Aplicadas a Processos Industriais e Indústria 4.0 (IRIDIUM), representado pelo Professor Dr. Heleno, por me capacitar e apresentar oportunidades direcionadas às tecnologias da indústria 4.0. Muito obrigada!

Aos amigos antigos, aqueles que acompanham minha trajetória desde a graduação. Em especial a Larissa, Agdylannah, Diogo e Kamila, vocês são pessoas maravilhosas.

Por fim, a todos que contribuíram de forma direta ou indireta para elaboração deste trabalho, minha sincera gratidão pelos incríveis momentos de alegria, participação nos trabalhos e aconselhamentos em situações complicadas. Tenho a convicção de que, sozinha, eu não faria nada. Que o Senhor Deus abençoe cada um de vocês.

“Muitas são, SENHOR, meu Deus, as maravilhas que tens operado para conosco, e os teus pensamentos não se podem contar diante de ti; eu quisera anunciá-los e manifestá-los, mas são mais do que se podem contar.”

Salmos 40:5

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	xi
LISTA DE TABELAS	xiii
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS	xiv
RESUMO	xvi
ABSTRACT	xvii
1. INTRODUÇÃO.....	18
1.1. OBJETIVOS.....	20
1.1.1. Objetivo Geral	20
1.1.2. Objetivos Específicos	20
1.2. JUSTIFICATIVAS	21
2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	22
2.1. Processos fermentativos	22
2.1.1. Fermentação alcoólica	23
2.1.2. Biorreatores	27
2.2. A Quarta Revolução Industrial	30
2.3. Modelagem Matemática e simulação de Processos.....	32
2.4. Software.....	33
2.4.1. SimCentral.....	34
2.4.2. Thermo Data Manager.....	34
2.5. Propriedades dependentes da temperatura.....	35
2.5.1. Pressão de vapor	35
2.5.2. Entalpia.....	36
2.5.3. Viscosidade.....	36
2.5.4. Calor latente de vaporização do líquido	37
2.5.5. Tensão Superficial	37
2.5.6. Condutividade térmica.....	38
2.5.7. Densidade	39
3. METODOLOGIA.....	40
3.1. <i>Thermo Data Manager</i>	40
3.1.1. Propriedades Termodinâmica e de Transportes dependentes da Temperatura.....	42
3.2. Regressão não linear	45

3.3. Modelagem matemática do processo de fermentação	45
3.4. Obtenção de dados experimentais	51
3.4.1. Matéria-Prima.....	51
3.4.2. Preparo do mosto	51
3.4.3. Fermentação.....	51
3.4.4. Determinação de concentração celular por gravimetria	52
3.4.5. Determinação de açúcares redutores pelo método de DNS.....	52
3.4.6. Determinação de pH, teor alcoólico de °Brix.....	53
3.4.7. Modelagem matemática e tratamentos dos dados	54
3.5. <i>SimCentral/Aveva Simulation</i>	54
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	56
4.1. <i>Thermo Data Manager</i>	56
4.2. Curva de Regressão	59
4.3. Simulação do Processo de Fermentação	73
4.4. Dados Experimentais	78
5. CONCLUSÃO.....	87
REFERÊNCIAS	88

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Classificação de processos biológicos	24
Figura 2 – Fases de crescimento celular	25
Figura 3 – Representação Esquemática de um biorreator batelada.....	27
Figura 4 – Esquematização de um reator contínuo	29
Figura 5 – Evolução Tecnológica da Produção.....	31
Figura 6 – Banco de dados (<i>BIODATA</i>) criado e adicionado ao sistema.....	41
Figura 7 – Preparação do fermento granulado seco para inoculação na dorna	51
Figura 8 – Biblioteca e a Interface da Plataforma de Simulação SimCentral	54
Figura 9 – Lista de componentes usados na simulação.....	55
Figura 10 – Informações experimentais do componente puro inseridas ao sistema	56
Figura 11 – Representação gráfica da equação de Antoine para pressão de vapor para regressão em Matlab® (A) e <i>Thermo Data SC</i> (B).....	60
Figura 12 – Representação da equação de Entalpia do líquido para regressão em Matlab® (A) e <i>SC Thermo Data</i> (B)	61
Figura 13 - Representação da equação de Entalpia do Gás Ideal de um componente puro para regressão em Matlab® (A) e <i>SC Thermo Data</i> (B)	62
Figura 14 - Representação da equação Entalpia da fase sólida para regressão em Matlab® (A) e <i>SC Thermo Data</i> (B) do componente puro (Glucose/Dextrose)	63
Figura 15 – Representação da equação da Condutividade Térmica do líquido para regressão em Matlab® (A) e <i>SC Thermo Data</i> (B) e na fase vapor para regressão em Matlab® (C) e <i>SC Thermo Data</i> (D).....	65
Figura 16 – Representação da equação da Tensão superficial [N/m] para regressão em Matlab® (A) e <i>SC Thermo Data</i> (B).....	67
Figura 17 – Representação da equação da Viscosidade do Líquido para regressão em Matlab® (A) e <i>SC Thermo Data</i> (B) e viscosidade na fase vapor para regressão em Matlab® (C) e <i>SC Thermo Data</i> (D).....	69
Figura 18 - Representação da equação do Densidade do líquido para regressão em Matlab® (A) e <i>SC Thermo Data</i> (B) e da densidade na fase sólida em Matlab® (C) e <i>SC Thermo Data</i> (D).....	71
Figura 19 – Representação da equação do Calor latente para regressão em Matlab® (A) e <i>SC Thermo Data</i> (B).....	72
Figura 20 – Representação do modelo fenomenológico estudado para o consumo do substrato (<i>Glucose, Maltose e Maltotriose</i>) a 14,5°C.....	74
Figura 21 – Representação do modelo fenomenológico estudado para crescimento celular	75

Figura 22 – Produção de etanol representado através do modelo proposto (A) e produção de dióxido de carbono líquido/vapor (B).....	76
Figura 23 – Balanço de Energia para a fermentação alcoólica do processo de produção de cerveja.....	78
Figura 24 – Curvas de monitoramento do teor de sólidos solúveis a 16 °Brix do mosto de cana-de-açúcar e do grau alcoólico em função do tempo.....	80
Figura 25 – Representação das fases de crescimento celular a partir de dados experimentais.....	81
Figura 26 – Taxas de concentração de crescimento celular [g/L], concentração de glucose [g/L] e produção de etanol [g/L] com o tempo (A). E, as velocidades específicas de crescimento celular (u_x [h-1]), de concentração de substrato/glucose (u_s [h-1]) e etanol (u_{pe} [h-1]).....	83
Figura 27 – Modelo fenomenológico de crescimento celular, C_x (A); modelo com os dados experimentais de C_x (B); modelo para o consumo de substrato, C_s (C); modelo com os dados experimentais de C_s (D); modelo para a produção de etanol, C_e (E); modelo com os dados experimentais para C_e (F)	84

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Propriedades fixas do componente puro (Glucose) adicionadas ao sistema.	42
Tabela 2 – Parâmetro da reação utilizada para validação dos modelos matemáticos ...	48
Tabela 3 – Condições iniciais utilizadas na modelagem matemática que representa o processo de fermentação de cerveja	49
Tabela 4 – Constantes de Arrhenius	49
Tabela 5 – Coeficientes de correlação e determinação das equações das propriedades dependentes da Temperatura	58
Tabela 6 - Fermentação do mosto de cana-de-açúcar contendo com <i>Sacharomyces cerevisiae</i> contendo o mosto um teor inicial de sólidos solúveis de 16 °Brix.....	79
Tabela 7 – Dados experimentais do processo de fermentação alcoólica da cana-de-açúcar (<i>Saccharum officinarum</i>) em biorreator Batelada do cultivo <i>S. cerevisiae</i>	80
Tabela 8 – Condições experimentais e parâmetros cinéticos da fermentação em batelada	82

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

- C_{C0} : Concentração inicial de crescimento celular [mol m^{-3} ou g L^{-1}]
- C_C : Concentração de crescimento celular [mol m^{-3} ou g L^{-1}]
- C_i : Concentração de açúcar. C_G , C_M , C_N para glicose, maltose e maltotriose [mol m^{-3} ou g L^{-1}]
- C_E : Concentração de produção de etanol [mol m^{-3} ou g L^{-1}]
- $C_{CO_{2g}0}$: Concentração inicial de CO_2 na fase gasosa [mol m^{-3}]
- C_l e C_g : Concentração de CO_2 na fase líquida e gasosa, respectivamente [mol m^{-3}]
- Y_{Ci} : Rendimento estequiométrico de biomassa por mole de açúcar que reagiu [g/g]
- Y_{Ei} : Rendimento estequiométrico de etanol por mole de açúcar que reagiu [g/g]
- k_{GL} : Coeficiente de transferência de massa de CO_2 para o meio líquido
- C_{sat} : Constante de saturação de CO_2 no líquido [mol m^{-3}]
- U : Coeficiente de transferência de calor ($\text{W m}^{-2} \text{K}^{-1}$)
- D : Taxa de diluição de células (h^{-1})
- $r_s = \frac{dc_i}{dt}$: Taxa de consumo de substrato, onde i é igual a G , M ou N [$\text{mol m}^{-3} \text{h}^{-1}$]
- r_x : Taxa de crescimento celular [$\text{mol m}^{-3} \text{h}^{-1}$ ou $\text{g L}^{-1} \text{h}^{-1}$]
- r_p : Taxa de produção de etanol [$\text{mol m}^{-3} \text{h}^{-1}$ ou $\text{g L}^{-1} \text{h}^{-1}$]
- μ_x : Velocidade específica de crescimento celular [h^{-1}]
- μ_{max} : Velocidade específica máxima de crescimento celular [h^{-1}]
- k_s : Constante de saturação de Monod [mol m^{-3} ou g L^{-1}]
- k_{SI} : Constante de inibição celular por substrato [mol m^{-3} ou g L^{-1}]
- q'' : Fluxo de calor [W m^{-2}]
- A_{ARR} : Equação de Arrhenius correspondente a umas das constantes de Michaelis-Menten ou Monod usadas em (k_i , μ_{max} ou k_{SI}) [h^{-1}]
- A_{10} : Fator de frequência de Arrhenius [h^{-1}]
- E_{Ai} : Energia de ativação [kcal ou kJ]
- P^{sat} : Pressão de vapor definida por Antoine [Atm]
- $C1, C2, C3, \dots$: Parâmetros empíricos das propriedades do componente estudado

T : Temperatura [Kelvin]

H: Entalpia [kJ]

h: Entalpia específica [kJ/kg ou kJ/Kmol]

P: Pressão [bar ou Atm]

V: Volume [m³ ou L]

U_i : Energia interna [kJ]

u_i : Energia interna específica [kJ/kg ou kJ/kmol]

F : Energia Livre de Helmholtz [J ou kJ]

G : Energia Livre de Gibbs [J ou kJ]

S : Entropia [J/K]

μ_q: Potencial químico [Volt – V]

A: Área Superficial [m²]

R: Constante universal dos gases ideais [8.314 J mol⁻¹ K⁻¹]

K_l ou K_v : Condutividade térmica do líquido ou do vapor [W m⁻¹ K⁻¹]

ρ: Massa específica ou densidade do líquido ou sólido [kmol m⁻³]

τ_l: Tensão superficial do líquido [N m⁻¹]

μ_l ou μ_v: Viscosidade do líquido ou vapor [Pa.s ou CP]

FERREIRA, J. S. **Simulação e Validação de Processo de Fermentação Alcoólica e Desenvolvimento de Banco de Dados para Bioprocessos em Simulador de Processos (*SimCentral/AVEVA*)**. (2020). 90f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, PB, 2020.

RESUMO

Os biorreatores são reatores biológicos nos quais ocorrem uma série de transformações bioquímicas. Essas transformações são catalisadas por enzimas ou células vivas. A operação do biorreator é baseada na cinética do processo e na dinâmica dos fluidos do sistema. Tendo em vista a complexidade do sistema biológico e com o intuito de integrar o estudo prático às tecnologias industriais, o objetivo desse trabalho é o desenvolvimento de um banco de dados no simulador *SimCentral/AVEVA* voltado para bioprocessos. Objetivou-se também realizar a simulação do processo de fermentação alcoólica em reator Batelada, através de modelos fenomenológicos, com a finalidade de estruturá-los para posteriormente serem aplicados ao simulador *SimCentral/AVEVA*. Esse trabalho foi desenvolvido no Laboratório de Experimentação Numérica de Processos (LENP/IRIDIUM) da UFCG em parceria com o Laboratório de Análises e Pesquisas de Bebidas Alcoólicas (LBA) da UFPB e com a empresa AVEVA (*Industrial Software Solutions*). O componente típico desse processo é a glicose, que foi inserida no simulador *SimCentral*, através do *SC Thermo Data* (função interna de banco de dados), acompanhada de suas propriedades termodinâmicas e de transporte. Para isso, usou-se como simulador de referência o *Aspen Plus*. Fez-se uma regressão para as propriedades dependentes da temperatura que foram validadas em MATLAB. Com isso, as constantes de correlação foram encontradas para serem inseridas nas equações do *SimCentral*. Em relação aos dados experimentais, foi feita uma cinética em batelada para o mosto de cana-de-açúcar, sendo acompanhados o pH, a temperatura, o crescimento de biomassa, sólidos solúveis, o teor alcoólico e o consumo da glicose (através da análise de açúcares redutores pelo método DNS) em triplicada. Avaliou-se também um tipo de fermentação mais lenta, como a da cerveja, através dos parâmetros encontrados na literatura por Gee (1988). O modelo matemático aplicado para simular o processo foi baseado na Equação empírica de Monod. Como resultado, ao inserir o componente glicose, obteve-se êxito com todas as suas características químicas e termofísicas. Observou-se uma forte influência da temperatura nas propriedades como pressão de vapor, entalpia, calor de vaporização, tensão superficial, densidade, dentre outras, avaliadas nesse trabalho, com coeficiente de determinação entre 0,97 a 1. O modelo fenomenológico estudado obteve valores de RSD (*Residual Standard Deviation*) de 6,38% para o crescimento celular e 19,53 e 22,48% para o consumo de glicose e produção de etanol, respectivamente. Esses valores indicam o quanto o modelo é capaz de predizer o comportamento do processo real. Toda a estrutura estudada e analisada nesse trabalho está pronta para ser simulada no *SimCentral* (em *Model Writing*) como uma continuação ao que foi feito o presente momento.

Palavras-chave: TDM, glicose, modelagem matemática, regressão, etanol.

FERREIRA, J. S. **Simulation and Validation of Alcoholic Fermentation Process and Development of Database for Bioprocesses in Process Simulator (*SimCentral/AVEVA*)**. 2020. 95f. Dissertation (Master's degree in Chemical Engineering) – Federal University of, Campina Grande, PB, 2020.

ABSTRACT

Bioreactors are biological reactors in which a series of biochemical transformations occur. These transformations are catalyzed by enzymes or living cells. The operation of the bioreactor is based on the kinetics process and fluid dynamics of the system. In view of the complexity of the biological system and in order to integrate the practical study with industrial technologies, the objective of this work is the development of a database in the *SimCentral/AVEVA* simulator focused on bioprocesses and simulate through phenomenological models the process of alcoholic fermentation in Batelada reactor, with the purpose of structuring them to be applied to the *SimCentral/AVEVA* simulator. In view of the complexity of the biological system, and in order to integrate the practical study with industrial technologies, the objective of this work is the development of a database in the *SimCentral/AVEVA* simulator related to bioprocesses. The objective was also to perform the simulation of the alcoholic fermentation process in a Batch reactor, through phenomenological models, in order to structure them to be applied later to the *SimCentral / AVEVA* simulator. This work was developed at the Laboratory of Numerical Process Experimentation (LENP/ IRIDIUM) at UFCG in partnership with the Laboratory of Alcoholic Beverages (LBA) at UFPB and the company AVEVA (Industrial Software Solutions). The typical component of this process is glucose, which was inserted into the *SimCentral* simulator, through the *SC Thermo Data* (internal database function), accompanied by its thermodynamic and transport properties. For this, Aspen Plus was used as a reference simulator. A regression was performed for the temperature-dependent properties that were validated in MATLAB. Hence, the correlation constants were found to be inserted in the *SimCentral* equations. In relation to the experimental data, batch kinetics was made for the sugarcane must, being monitored the pH, temperature, biomass growth, soluble solids, alcohol content and glucose consumption (through the DNS curve) in triplicate. A slower fermentation type, such as beer, was also evaluated through the parameters found in the literature by Gee (1988). The mathematical model applied to simulate the process was based on the Monod empirical equation. As a result, when inserting the glucose component, it was successful with all its chemical and thermophysical characteristics. It was observed a strong influence of temperature on properties such as vapor pressure, enthalpy, vaporization heat, surface tension, density, among others, evaluated in this study, with a coefficient of determination between 0.97 and 1. The phenomenological model studied obtained RSD (Residual Standard Deviation) values of 6.38% for cell growth and 19.53 and 22.48% for glucose consumption and ethanol production, respectively. These values indicate how much the model is able to predict the behavior of the actual process. The entire structure studied and analyzed in this work is ready to be simulated in *SimCentral* (in *Model Writing*) as a continuation of what has been done so far.

Keywords: *TDM*, glucose, mathematical modeling, regression, ethanol.

1. INTRODUÇÃO

O desenvolvimento de processos biotecnológicos vem crescendo, e isso está associado principalmente às necessidades humanas. Sendo assim, em termos econômicos, estudar o comportamento físico do processo, através de modelos matemáticos é de fundamental importância para otimização e melhoramento do método.

Segundo Venturini Filho (2016), pode-se entender por fermentação alcoólica como a conversão da glicose em etanol e gás carbônico, processada por organismos vivos, como a levedura (catalisador), sob condições anaeróbicas e, essa conversão se dá com a liberação do calor.

Em escala industrial, a fermentação é de extremo interesse comercial por ser a base de produção de inúmeras bebidas consumidas no Brasil e no mundo, como também por ser uma operação muito utilizada para a produção de álcool, utilizado como combustível em automóveis.

Estudos apontam que números expressivos mostram que a indústria de bebidas é a segunda mais importante para a economia brasileira, perdendo apenas para indústria de alimentos. O faturamento do setor em 2018 foi de 127,7 bilhões de reais, segundo a Associação das Indústrias de Alimentação (ABIA, 2019), representando 17,9% das exportações. Nesse âmbito, só com a produção de bebidas como a cerveja, em 2019 somou-se 1209 estabelecimentos legalmente instalados no Brasil, crescimento 36% maior do que em 2018 (MAPA, 2020).

Nesse contexto, observando o aumento na produção de bebidas que tem como base o processo de fermentação, estudar a cinética química da reação e os fenômenos associados à conversão de reagentes/substratos em produtos, é de suma importância, pois esses estudos facilitam o entendimento do processo afim de desenvolver o projeto do reator adequado, levando em consideração os critérios de segurança e o desempenho do processo.

Nos Biorreatores é onde ocorre todas essas transformações bioquímicas intermediadas por microrganismo uni ou pluricelulares. E sua condição de operação baseia-se na cinética e fluidodinâmica do sistema, sendo a temperatura, pressão, pH, agitação ou não do meio, um dos principais fatores que contribuem para as velocidades dessas reações (SCHMIDELL *et al.*, 2001).

Em suma, Biorreatores podem ser usados para produção farmacêutica, de alimentos, em processos químicos, como a produção de biocombustíveis, tratamento de

resíduo (associado a Biodigestor) e em processos biomédicos. De acordo com Kumar *et al.* (2019), o crescimento de microrganismo para obtenção do produto desejado, depende de vários parâmetros operacionais do processo, principalmente pH e temperatura de entrada e saída do reator, para isso vários controles e técnicas avançadas têm sido estudados para controlar esses parâmetros. Modelos não lineares estão sendo comumente usados e estudados para representar e controlar sistemas de processos contínuos e batelada (KUMAR *et al.*, 2019; ARIYAJAROENWONG *et al.*, 2016; RODMAN; GEROGIORGIS, 2016).

Tendo em vista o que foi explanado acima, empregar níveis avançados de ferramentas digitais é uma forma de analisar todo o sistema, bem como avaliar inúmeros modelos que podem melhor representar o processo (MCKINSEY DIGITAL, 2016).

A simulação computacional é uma das ferramentas usadas para analisar o sistema. Ela consiste na representação de problemas reais simulados com base em equações fenomenológicas, nos quais podem prever o comportamento de processos, inclusive em condições não testadas empiricamente.

É importante ainda ressaltar que, a escolha do modelo termodinâmico deve ser levada em consideração, visto que influencia diretamente no sistema. A estrutura dessa dissertação é constituída por essa introdução, pelos objetivos para o desenvolvimento desse trabalho, bem como a justificativa. Uma breve revisão sobre processos biológicos, e a importância desse conhecimento na atual aplicação à indústria 4.0, é relatado no capítulo 2.

No capítulo 3 será abordado as ferramentas usadas para criação de um banco de dados em *SC Thermo Data*, a modelagem matemática das propriedades termodinâmicas e de transporte a partir de polinômios de correlação e os modelos fenomenológicos usados para representação física do processo em estudo, além da obtenção de dados experimentais para posterior validação.

No capítulo 4 são apresentados os resultados em MatLab obtidos a partir da regressão dos modelos que são dependentes da temperatura, bem como a aplicação da modelagem fenomenológica para a fermentação alcoólica incluindo duas aplicações (fermentação lenta e rápida) para obtenção dos parâmetros cinéticos e posterior estruturação no software *SimCentral*.

Por fim, o capítulo 5 apresenta as conclusões obtidas e as sugestões futuras para continuidade desse trabalho.

1.1. OBJETIVOS

1.1.1. Objetivo Geral

Desenvolvimento de um banco de dados no simulador de processos (*SimCentral/Aveva*) com componentes e informações importantes em bioprocessos e simular através de modelos fenomenológicos o processo de fermentação alcoólica em Biorreator batelada, com o intuito de estruturar esses modelos para posterior aplicação no simulador de processos *SimCentral/Aveva*.

1.1.2. Objetivos Específicos

- Criar uma biblioteca e um banco de dados em *SC Thermo Data* de um componente ainda não incluso no Simulador e inserir todas as suas propriedades termofísicas;
- Analisar os resultados que são dependentes da temperatura encontrando as constantes de correlação dos modelos e comparando-o com o simulador comercial *Aspen Plus*;
- Obter dados experimentais em laboratório e avaliar os parâmetros encontrados na literatura estudada;
- Desenvolver a modelagem fenomenológica do processo de fermentação alcoólica;
- Validar o modelo por simulação numérica em MATLAB através dos dados experimentais obtidos;
- Estruturar os modelos para futura implementação no simulador *SimCentral/Aveva*.

1.2. JUSTIFICATIVA

Tendo em vista a complexidade do sistema biológico, e por se tratar de uma reação não elementar, podendo formar produtos secundários, a importância de analisar as particularidades desse sistema é significativa. Tais observações podem ser feitas através de modelos dinâmicos, nos quais podem apresentar resultados em diferentes condições operacionais, sem colocar em risco a planta.

Nos dias atuais, com o avanço tecnológico, uma série de ferramentas (plataformas computacionais) tem sido desenvolvidas, dentre elas, destaca-se o simulador comercial *SimCentral/Aveva*, o qual está em desenvolvimento, sendo suas versões atualizadas periodicamente. Esse simulador é uma ferramenta desenvolvida para proporcionar tecnologias em nuvem, o que permite maior produtividade ao Engenheiro de Processos. Porém, ele está voltado principalmente para sistemas petroquímicos, mas isso não o impede de ser utilizado em outros processos reativos.

Portanto, o diferencial desse trabalho consiste em utilizar essa ferramenta para criar um banco de dados através do *SC Thermo Data* (função interna) voltado para processos biológicos, e estruturar modelos matemáticos que represente processo, para possibilitar em trabalhos futuros um sistema biológico, tendo em vista que o *SimCentral* através do *Model Writing* (função interna), possibilita um sistema personalizado sob determinadas condições de operação.

Além disso, a escolha em estudar o software se justifica pelo vínculo mantido entre a empresa que o desenvolve (AVEVA) e a Universidade Federal de Campina Grande (UFCG), sendo essa parceria de fundamental importância para o desenvolvimento da pesquisa, apresentando dessa forma soluções positivas para o meio acadêmico.

2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1. Processos fermentativos

Acredita-se que cereais expostos acidentalmente à chuva, que em contato com leveduras, fermentaram, produzindo o álcool (ARNOUD, 1911). A formação de uma bebida diferente daquelas então conhecidas na época, são o que hoje chamamos fermentação.

Louis Pasteur (1822-1895) contribuiu muito com o avanço da Microbiologia. Em 1850, ele concluiu que a fermentação de açúcar em álcool era catalisada por “fermentos”, postulando que esses “fermentos” eram inseparáveis das estruturas de células vivas. Anos depois, Eduard Buchner provou que a fermentação era feita por moléculas que continuavam ativas mesmo após sua remoção das células. Essas moléculas foram chamadas posteriormente por outro cientista, de enzimas (NELSON; COX, 2012).

A descoberta das enzimas foi um enorme avanço nos estudos da Ciência Bioquímica. Com o isolamento e a cristalização da urease por James Sumner em 1926, descobriu-se que as enzimas se tratavam de um tipo de proteína. Essa conclusão foi totalmente aceita na década de 30, com exceção a um pequeno grupo de moléculas de RNA catalítica (NELSON; COX, 2012). Pode-se afirmar então, que praticamente, todas as reações bioquímicas são catalisadas direta ou indiretamente por enzimas.

Tratando-se de um processo fermentativo, existem algumas formas de se conduzir um reator biológico/ bioquímico nos quais serão abordadas no decorrer dessa revisão, a depender das características típicas do próprio microrganismo, meios de cultivo e do produto final que se deseja obter. Os tipos de biorreatores mais conhecidos são os descontínuos, contínuos e pistonados.

Segundo Fernandes e Garcia (2015) as fermentações podem ser classificadas em função dos principais produtos que elas possam produzir. A fermentação mais conhecida são: alcoólica (transformação de carboidratos em álcool etílico), láctica (lactose em ácido láctico), acética (álcool em ácido acético), cítrica (oxidação parcial aeróbica de carboidratos), aceto-butanólica (mosto sacarídico em acetona, etanol e butanol), dentre outras.

Nesse trabalho, será destacado a fermentação alcoólica como objeto desse estudo, por se tratar do processo de produção de bebidas, como a cerveja, uma das mais consumidas no mundo, e a fabricação de biocombustíveis limpo, como bioetanol, sendo considerado uma fonte de energia renovável, oriundo de inúmeras matérias-primas,

estando a cana-de-açúcar em potencial no Brasil, por ser cultivada em larga escala e usada principalmente para extração do açúcar (sacarose).

De acordo com Rosa e Afonso (2015), a partir da Revolução Industrial, a fabricação de bebidas alcoólicas atingiu larga escala, devido principalmente aos motores a vapor, muito usados nos processos de produção e conservação dessas bebidas.

Além disso, é importante ressaltar que, no Brasil, o programa nacional do álcool (Proálcool) foi um incentivador para produção do biocombustível, substituindo um volume de gasolina pura (oriunda do petróleo) por uma fração de até 25% do álcool anidro como forma de diminuir a emissão de gases fósseis no meio ambiente e aproveitar o máximo do material primário produzido no Brasil (BIODIESELBR, 2012).

2.1.1. Fermentação alcoólica

A fermentação é uma etapa essencial e a mais importante no processo de fabricação de cerveja e outras bebidas oriundas de processos fermentativos. Segundo Rodman e Gerogiorgis (2016) que estudaram a otimização do processo da fermentação de cerveja via simulação dinâmica, a fermentação é o processo no qual a levedura é introduzida em uma dorna com um mosto rico em açúcar e condições ideais para o desenvolvimento microbiano

Logo ocorre a catálise enzimática, na qual o açúcar é transformado em etanol e dióxido de carbono, que é acoplado ao crescimento da biomassa e a geração de calor pela reação exotérmica (RODMAN; GEROGIORGIS, 2016). Simultaneamente, durante a fermentação alcoólica é formada uma ampla variedade de coprodutos em baixas concentrações, a depender de condições operacionais que muitas das quais contribuem diretamente no sabor da bebida.

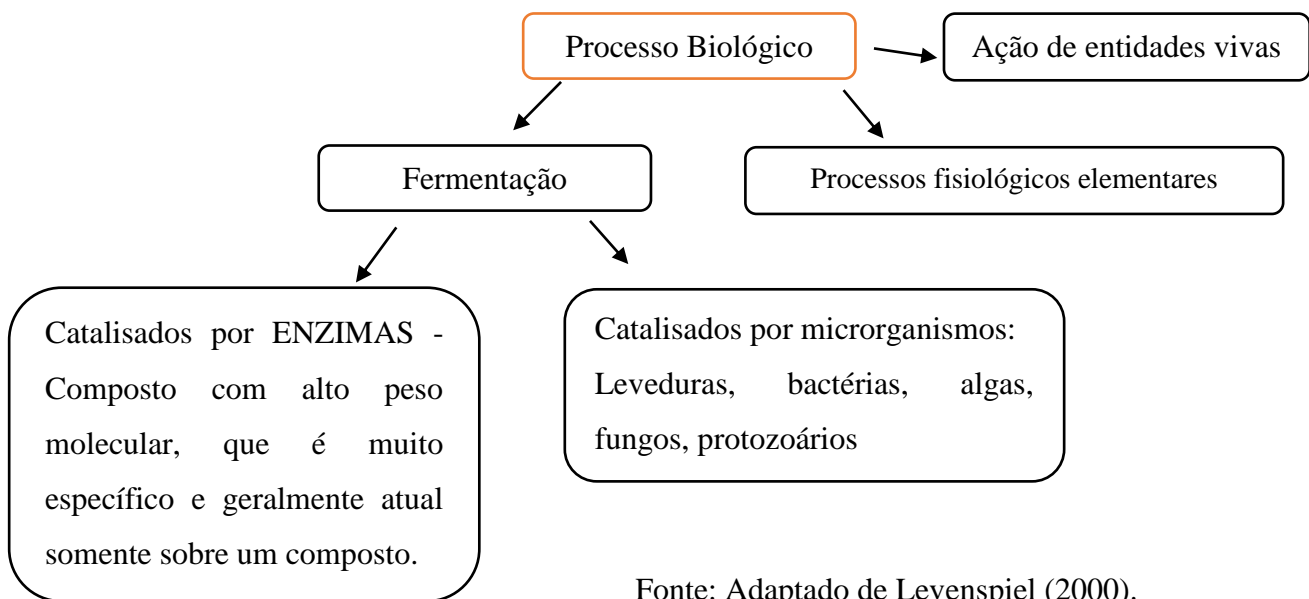
Em termos bioquímicos, a fermentação é um o processo de catabolismo, ou seja, conversão anaeróbica de composto orgânicos complexos, tais como carboidratos em moléculas mais simples como alcoóis e ácidos orgânicos. Onde o catabolismo resulta na produção de nucleotídeos reduzidos, que vão sendo reoxidados para continuidade da reação. Por outro lado, em condições aeróbicas, a reoxidação do nucleotídeo piridina ocorre por transferência de elétrons via sistema citocromo (BASTOS, 2010).

Durante seus estudos sobre fermentação por leveduras, Louis Pasteur descobriu que tanto a velocidade quanto a quantidade de glicose consumida são muitas vezes maiores sob condições anaeróbicas. Nesse processo a glicose é convertida em piruvato

através da glicólise e o piruvato em etanol. Na primeira etapa o piruvato é descarboxilado em uma reação irreversível. Na segunda etapa, o acetaldeído é reduzido a etanol pela ação da álcool-desidrogenase, com o poder redutor fornecido pelo NADH. Etanol e CO₂ são então produzidos (NELSON; COX, 2012).

Segundo Levenspiel (2000) os processos biológicos podem ser classificados de acordo com a Figura 1.

Figura 1 – Classificação de processos biológicos



Fonte: Adaptado de Levenspiel (2000).

A etapa de crescimento ou reprodução microbiológica para formação do produto, pode seguir diversas fases, sendo as principais representadas na Figura 2, onde são expostos os estágios de crescimento celular em um reator batelada, sob temperatura controlada e agitação adequada (LEVENSPIEL, 2000).

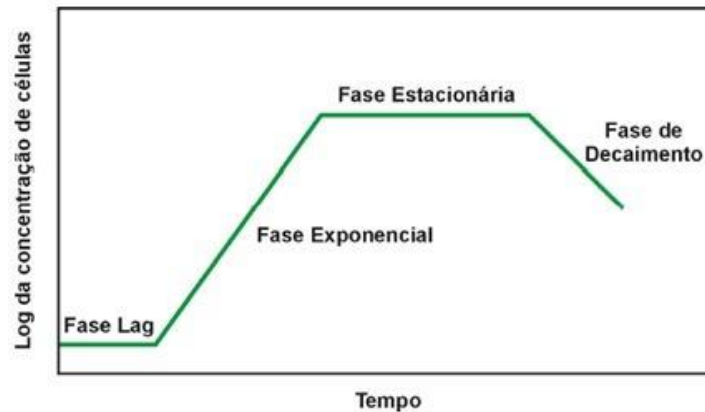
A distinção chave entre os dois tipos de processos fermentativos é que no processo enzimático, o agente catalítico não se reproduz por ele mesmo, mas atua como um composto químico comum, enquanto no processo de fermentação microbiana, o agente catalítico, se reproduz (LEVENSPIEL, 2000).

É a enzima que catalisa a reação no interior das células, exatamente como no processo enzimático. Contudo, ao se reproduzir, as células desenvolvem sua própria enzima. Como apresentado na Figura 2, as etapas de reprodução celular podem ser simplificadas como:

A fase I conhecida como fase “lag” ou de latência. Essa fase ocorre logo após a inoculação do meio com o microrganismo em questão. Nesse período as células estão em

processo de adaptação ao novo ambiente e ainda estão realizando função de sintetizar proteínas de transporte para mover o substrato para o organismo, sintetizar a enzima para realizar a catálise e iniciar o trabalho de replicação genética da célula (WOLF; FOGLER, 2005).

Figura 2 – Fases de crescimento celular



Fonte: Adaptado de Levenspiel (2000).

Durante a fase I não há reprodução celular, logo $x = x_0 = \text{constante}$, e a duração dessa fase depende principalmente do inóculo em relação ao meio reacional (SCHMIDELL *et al.*, 2001).

A fase II é também chamada de crescimento exponencial. Nesse período a taxa de crescimento é proporcional a concentração de células. Observa-se a partir de então, o início da reprodução microbiana, onde a velocidade específica de crescimento é constante e máxima (SCHMIDELL *et al.*, 2001).

Segundo o Schmidell *et al.* (2001), devido as enzimas estarem metabolizando o substrato, as células estão se dividindo numa taxa exponencial, dessa forma as células são capazes de usar os nutrientes de forma mais eficiente. Essa fase pode ser representada através da Equação 1, onde a taxa de crescimento $\left(\frac{dC_c}{dt}\right)$ é diretamente proporcional a concentração (C_c):

$$\frac{dC_c}{dt} = \mu_{max} \cdot C_c \quad (1)$$

Uma interpretação para a existência da fase logarítmica ou exponencial de crescimento, é a apresentada por Monod. A equação empírica proposta por Monod (Equação 2) tem sido empregada para explicar a relação entre a concentração S do substrato limitante no meio, com a velocidade específica μ_X de reprodução do microrganismo (SCHMIDELL *et al.*, 2001).

$$\mu_X = \frac{\mu_{max} \cdot C_S}{k_S + C_S} \quad (2)$$

Em que μ_{max} representa a máxima velocidade específica de crescimento ou reprodução, e k_S , a constante de saturação de Monod. Essa constante resulta que: $\mu_X = \frac{\mu_{max}}{2}$, isto é, essa constante representa a concentração do substrato na qual a velocidade específica de crescimento é a metade do seu valor máximo (SCHMIDELL *et al.*, 2001).

Na fase III, denomina-se a fase estacionária. Isso porque durante esse período as células atingem um espaço biológico mínimo, onde a falta de um ou mais nutriente limita o crescimento celular (FOGLER, 2010). Muitos produtos de fermentação importante, incluindo alguns tipos de antibióticos, são produzidos na fase estacionária.

Nessa fase, o crescimento celular X atinge o valor máximo e constante. Onde há um balanço entre a velocidade de crescimento e a velocidade de morte do microrganismo, ocorrendo também modificações na estrutura bioquímica da célula (SCHMIDELL *et al.*, 2001).

Por fim, a quarta fase IV é conhecida como a fase de morte celular, pois ocorre a diminuição na concentração de células vivas. Esse declínio pode ser resultado de subprodutos tóxicos obtidos durante o processo, ambientes adversos e/ou esgotamento de nutrientes (FOGLER, 2010).

Em alguns casos, a presença do produto inibe a ação das células. Um exemplo é a fermentação do vinho, no qual, à medida que a concentração de álcool aumenta, as células se multiplicam mais lentamente e, em cerca de 12% de álcool, os microrganismos param o processo. A taxa de crescimento celular é dada por Monod (depois do período da latência) e essas fases são bem definidas em reatores batelada (LEVENSPIEL, 2000).

Além da equação de Monod (Equação 2), Schmidell *et al.* (2001) também apresentam equações que descrevem a velocidade de crescimento celular, mas não leva em consideração o efeito inibidor, tanto pelo substrato quanto pelo produto formado. Um exemplo são as equações propostas por Tessier, Moser e Contois e Fujimoto, escritas respectivamente a seguir:

$$\mu_X = \mu_{max} \left(1 - e^{-\frac{C_S}{k_S}}\right) \quad (3)$$

$$\mu_X = \mu_{max} \cdot \frac{C_S^n}{k_S + C_S^n} \quad (4)$$

$$\mu_X = \mu_{max} \cdot \frac{C_S}{k_S \cdot C_C + C_S} \quad (5)$$

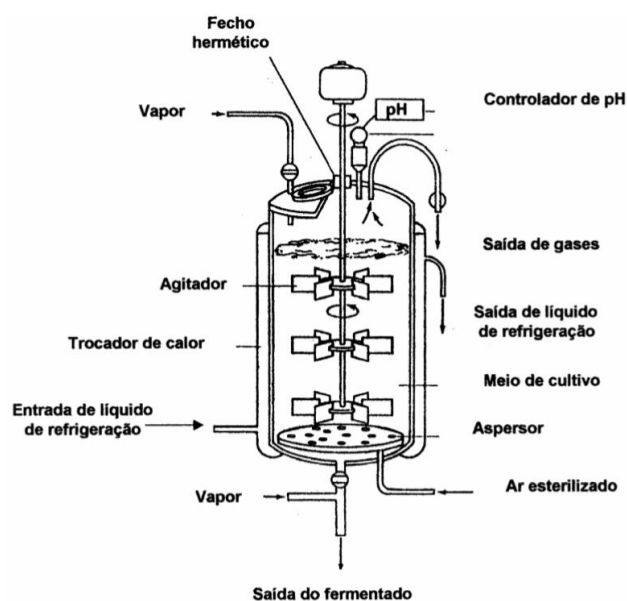
2.1.2. Biorreatores

Biorreator é um reator que sustenta e suporta a vida de células e culturas de tecidos. Basicamente, a maioria das reações celulares necessárias para manter a vida são medidas por enzimas enquanto catalisam vários aspectos do metabolismo celular, como a transformação de energia química e a construção, decomposição e digestão de componentes celulares. Essas enzimas estão envolvidas no crescimento de microrganismos (biomassa) (FOGLER, 2010).

A Figura 3 apresenta um reator bioquímico batelada do tipo simples, onde por ser introduzido microrganismo como bactérias ou leveduras. O substrato contém todos os nutrientes (CO_2 , nitrogênio, etc.) necessários para o crescimento celular. Através desses nutrientes, essas células se alimentam e são catalisadas por enzimas específicas contidas nelas, excretando o produto (FOGLER, 2010).

Essa transformação de nutrientes em energia e bioprodutos só é possível devido ao uso de uma série de enzimas em diferentes reações. Esses produtos podem permanecer na célula (intracelular) ou podem ser secretados pelas células (extracelulares).

Figura 3 – Representação Esquemática de um biorreator batelada



Fonte: Fogler (2010).

Um das vantagens da bioconversão são os elevados rendimentos e o fato de que os organismos vivos contêm enzimas que podem catalisar etapas sucessivas em uma reação e agir como catalisadores interespecíficos. Na Biossíntese, as células, consomem nutrientes para crescer e produzir mais células e produtos (FOGLER, 2010).

Segundo Ansoni (2015) o projeto de biorreatores é uma das etapas fundamentais para o desenvolvimento do processo. Ele deve incluir ciclos de otimização nos quais a geometria e demais parâmetros sejam alterados de forma a permitir menor dispersão do tempo de residência e variação do campo de temperaturas, dentre outros fatores.

Em virtude da complexidade dos bioprocessos e com base nos reatores químicos, é importante conhecer os tipos de biorreatores desenvolvidos para serem operados nesse processo de acordo com o sistema operacional. Dentre eles, destacam-se:

i. Biorreator batelada

A fermentação descontínua ou batelada consiste em adicionar o inóculo e o mosto na dorna no início da fermentação e esperar o tempo de processo para que ocorra a conversão. Terminada a fermentação, o mosto poderá ser enviado para os tratamentos finais que consistem nas operações unitárias para recuperar o produto desejado (CARVALHO; SATO, 2001a).

No processo em batelada, o volume do reator é constante e o substrato é adicionado de uma só vez no início do processo. Além disso, os microrganismos passam por todas as fases sucessivas dentro do mesmo reator. Assim, a concentração inicial de substrato e de produto formado podem exercer efeitos de inibição nas células. Por outro lado, o processo em batelada possui menor risco de contaminação e o reator pode ser utilizado para a fabricação de diversos produtos (CARVALHO; SATO, 2001a).

No entanto, de acordo Ansoni (2015), uma das desvantagens da fermentação descontínua, quando utilizada para a produção de bioprodutos associados ao crescimento celular, é a baixa eficiência. Isso porque o substrato adicionado no início da fermentação pode exercer efeitos de inibição ou desviar o metabolismo celular para produtos que não interessam ao que se deseja obter.

Logo, recomenda-se proporcionar um ambiente controlado que permita o crescimento eficiente das células e, conseqüentemente, seletividade para se obter o produto de interesse.

ii. Biorreator batelada alimentada ou semi-contínuo

Essa técnica é uma das mais utilizadas em processos microbianos, onde um ou mais nutrientes são adicionados ao fermentador durante o cultivo. A concentração celular não depende somente da massa de microrganismos, mas também da variação de volume decorrente da adição do mosto à dorna (SCHMIDELL, 2001).

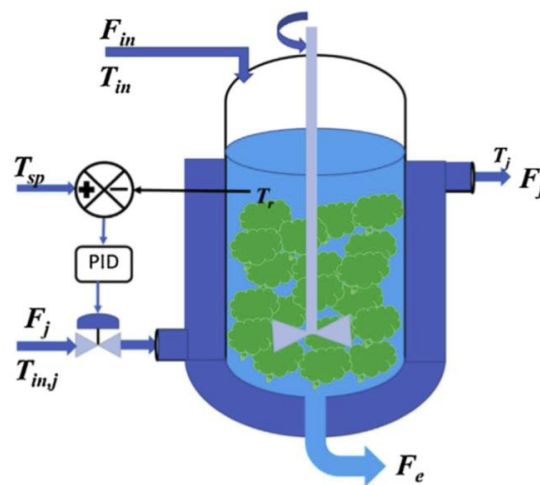
A vazão da alimentação pode ser constante ou variar com o tempo. Esse tipo de reator oferece algumas vantagens em comparação ao anterior, dentre elas, a produção de

elevadas concentrações de células, o que é muito importante no caso de produtos associados ao crescimento celular. O modo de operação permite controlar insuficiência no crescimento celular, permitindo a reposição de água evaporada. No Brasil, o processo descontínuo alimentado com reciclo é um dos mais empregados (ANSONI, 2015).

iii. Biorreator contínuo

Caracteriza-se por possuir uma alimentação contínua de meio de cultura a uma determinada vazão constante, sendo o volume de reação mantido constante através do fluxo contínuo.

Figura 4 – Esquemática de um biorreator contínuo



Fonte: Kumar *et al.* (2019).

Manter o volume constante é essencial de forma que o sistema atinja uma condição operacional estacionária, no qual as variáveis de estado (concentração de células, de substrato limitante e de produto) permanecem constante ao longo da operação (FACCIOTTI, 2001a). O balanço de massa para esse reator é dado pela Equação 6:

$$\left(\begin{array}{c} \text{Variação da} \\ \text{massa} \\ \text{de células} \\ \text{no reator} \end{array} \right) = \left(\begin{array}{c} \text{Massa de} \\ \text{células} \\ \text{que entra} \end{array} \right) - \left(\begin{array}{c} \text{Massa de} \\ \text{células} \\ \text{que sai} \end{array} \right) + \left(\begin{array}{c} \text{Massa de células} \\ \text{devido ao} \\ \text{crescimento} \end{array} \right) \quad (6)$$

No reator de mistura perfeita, nenhuma adaptação é necessária e a multiplicação de células ocorre a uma taxa constante, determinada pela composição do fluido no vaso, podendo ser representado perfeitamente pela equação abaixo, tipo Monod:

$$-r_C = \frac{k C_S C_C}{C_S + k_M} \quad (7)$$

Onde o valor de k depende de alguns fatores, como temperatura, substâncias tóxicas, intensidade de luz, etc., C_S é o que está sendo consumido, nesse caso, o substrato usado para alimentação das células, C_C , é representado pelo o crescimento celular e k_M , a constante de Monod. No geral, a reação e a multiplicação de células diminuirão, tanto devido ao esgotamento de S (escassez), como pela produção de R (poluição ambiental).

2.2. A Quarta Revolução Industrial

Atualmente, a humanidade está vivenciando a quarta revolução industrial (ou Revolução dos dados). Tal Revolução implicou numa mudança positiva no panorama global, resultado de sucessivos desenvolvimentos tecnológicos e inovações. Essas novas tecnologias tem a capacidade de analisar e prever situações ou possíveis falhas durante o processo, através de dados coletados e armazenados de diversas fontes.

A Indústria 4.0 é consequência de três revoluções industriais que ocorreram nos séculos passados e revolucionaram o ambiente fabril. Historicamente, a Primeira Revolução Industrial, iniciou-se na Inglaterra entre 1760 a 1840, em meados do século XVIII, com a substituição braçal potencializada pela a invenção do motor a vapor, através da exploração do carvão como energia alternativa à madeira e outros biocombustíveis. As alterações dos processos produtivos tiveram consequências significativas a nível econômico e social (COELHO, 2016; SCHWAB, 2016).

Em seguida, na metade do século XIX, ao final da segunda guerra mundial (1945), nasceu na Europa e nos EUA, a Segunda Revolução Industrial. Essa revolução foi caracterizada pela produção em massa e substituição do vapor por energia química e elétrica (COELHO, 2016).

Para atender a constante demanda, diversas tecnologias na indústria e mecanização foram desenvolvidas, como a linha de montagem com operações automáticas, permitindo o aumento da produtividade.

Surgiram então, os primeiros barcos movidos por poderosos motores a vapor, revolucionando também o transporte de mercadorias. Vale ressaltar ainda que com a energia elétrica as taxas de lucratividade aumentaram, permitindo acelerar o crescimento industrial (ACEMOGLU, 2002; CARVALHO *et al.*, 2018).

Nas décadas de 1950 e 1970 começaram a surgir a Terceira Revolução Industrial. A Invenção do Circuito Integrado (microchip) foi o avanço que desencadeou essa revolução digital. O uso da eletrônica e Tecnologia da Informação é uma das

características fundamentais desse período (COELHO, 2016). Foi a partir daí que surgiram o uso de semicondutores, computadores, automação, robotização em linhas de produção, os telefones móveis e a internet.

Desse modo, surgiu então a Quarta Revolução Industrial, desencadeada pela revolução digital. Essa revolução é caracterizada por uma internet muito mais presente e móvel, sensores menores e mais poderosos, inteligência artificial, grandes quantidades de dados (Big Data), integração generalizada, troca de informações, abrangendo um conjunto de desenvolvimentos industriais como Internet das Coisas (IoT), robótica, realidade aumentada e computação em nuvem (WEYER *et al.*, 2015; SCHWAB, 2016).

A demanda por inovação constitui no aumento da produtividade das empresas, surgindo novos modelos de negócios (Figura 5). O termo “Indústria 4.0” foi citado pela primeira vez em um artigo publicado em 2011 pelo governo alemão, como uma proposta para o desenvolvimento de um novo conceito de política econômica alemã, baseada em estratégias de alta tecnologia, simbolizando o início da Quarta Revolução Industrial (GTAI, 2018).

De acordo com o governo, a Alemanha é considerada um dos países mais competitivos e inovadores do mundo, e isso se deve em função do papel contínuo da indústria de transformação alemã, e da liderança tecnológica do país em pesquisa e desenvolvimento de sistemas integrados na produção industrial (KAGERMANN, 2011).

Figura 5 – Evolução Tecnológica da Produção



Fonte: Adaptado de Christoph Roser (2016).

A OSISoft (2016), que trabalha principalmente com banco de dados, afirma que a integração à Indústria 4.0 assegura alguns dos benefícios dessa revolução, incluindo a redução dos custos como resultado de maior eficiência e integração tecnológica. A quarta revolução industrial, reúne uma série de tecnologias avançadas que estão transformando as indústrias e potencializando os processos de forma segura e econômica.

2.3. Modelagem Matemática e simulação de Processos

A representação matemática de um processo industrial, normalmente envolve conhecimentos em termodinâmica, química, cálculo de reatores, fluidodinâmica e esses modelos devem levar em consideração os fluxos de massa, energia e quantidade de movimento. Sendo todos esses mecanismos conduzidos por leis e princípios da Física.

Em simuladores, para se obter um bom resultado e ter uma maior aproximação possível do que acontece numa planta real, conhecer o comportamento do processo é de fundamental importância, onde a partir desses conhecimentos, é possível construir uma malha de controle que ajude a detectar possíveis falhas de operação, apresentando resultados desejados.

Segundo Bonomi e Schmidell (2001a), a modelagem matemática de processos fermentativos pode ser definida como uma tentativa de representar, através de equações fenomenológicas, os balanços de massa para cada componente no biorreator, associados as complexas transformações bioquímicas que ocorrem no processo.

Em virtude da complexidade do processo real (que envolvem leis físico-químicas, bioquímicas e genéticas), somada as limitações matemáticas, os modelos são baseados, geralmente, na idealidade e, fornecem uma representação fiel de apenas algumas das propriedades do processo (BONOMI; SCHMIDELL, 2001a).

De acordo com Gaijutis (2018), os simuladores já abrangem praticamente todas as áreas das Engenharias, são elas: mecânica, civil, elétrica, química, física, produção, e até mesmo engenharia da computação, responsável pelo desenvolvimento de simuladores, sendo que uma das principais vantagens está relacionada com o processo de sintonia PID (Proporcional, Integral e Derivativo) que poderia levar muito tempo para se estabilizar.

Um exemplo é com relação a câmaras frigoríficas muito utilizadas na indústria de alimentos que podem levar vários dias até alcançar o regime permanente (estabilidade de operação). Por outro lado, com o modelo matemático e o simulador adequado, pode-se reproduzir seu comportamento em alguns instantes. Logo, haverá uma enorme economia de tempo, de custo, insumos e energia que seriam desperdiçadas, caso fosse ensaiado fisicamente numa planta real (GAIJUTIS, 2018).

Hepworth *et al.* (2003), trabalhando com fermentação, afirmam que para otimização de processos, os elementos principais que os modelos matemáticos precisam ter para uma boa validação são:

- Predição adequada do crescimento celular, consumo de substrato e produção de etanol;
- Predição adequada dos principais compostos gerados durante o processo;
- Segurança das predições dos modelos nas condições do processo (por exemplo, temperatura, pressão, pH);
- Dependência de parâmetros de entrada;
- Aplicabilidade dos modelos em diferentes escalas de fermentadores, desde o de laboratório até em escala industrial.

Nesse contexto, alguns pesquisadores estudaram modelos matemáticos a serem utilizados para descrever processos fermentativos. Gee (1988) propôs um modelo para produção de cerveja. Consequente, Gee e Ramirez (1996) citam a importância de controlar o processo fermentativo, pois as leveduras também sofrem mudanças metabólicas constantes nas condições do meio. Além desses, encontrou-se ainda na literatura alguns outros modelos para a fermentação da cerveja desenvolvidos por Andrés-Toro *et al.* (1998) e Trelea, Titica e Corrieu (2004).

Pesquisas relacionadas a sistemas fermentativos também são destaques para a produção de biocombustíveis. Alguns pesquisadores como Hou, Kan e Bao (2019) trabalharam com biorefinarias para produção de biocombustíveis; Zhang, Johnson e Johnson (2012) desenvolveram um modelo de simulação de biomassa para produção de combustíveis limpos; El-Dalatony *et al.* (2018) trabalharam com alto rendimento usando microalgas para conversão da biomassa; além de outros autores como Rahman *et al.* (2019) que trabalharam um processo combinado de fermentação e liquefação para produção de biocombustíveis a partir de microalgas marinhas, também obtiveram êxito em suas pesquisas relacionadas a essa área.

2.4. Software

Ao longo dos anos, a simulação computacional vem atendendo a demanda do mercado através de resultados confiáveis e com baixo custo de energia. Existem inúmeros softwares usados em processos químicos. Dentre eles, destaca-se o *SimCentral*, onde em sua estrutura contém todas as ferramentas tecnológicas necessárias que se enquadram com a quarta revolução industrial.

2.4.1. *SimCentral*

O *SimCentral Simulation Platform* é uma ferramenta inovadora de simulação integrada, que reproduz o comportamento do sistema sob determinadas condições, cobrindo todo o ciclo de vida de engenharia de projeto, simulação, treinamento e otimização. É a primeira plataforma disponível comercialmente desenvolvida para aproveitar tecnologias web-based e computação em nuvem proporcionando aos engenheiros maior produtividade e colaboração em equipe (AVEVA, 2018).

Esse simulador é usado principalmente para modelar processos químicos, sistemas de vapor, água de resfriamento e processos petroquímicos. Por padrão, a plataforma oferece bibliotecas padronizadas de fluidos, termodinâmica e operações unitárias, permitindo a personalização desses recursos (AVEVA, 2018).

Além disso, segundo a Aveva (2019) é a primeira plataforma que permite suportar o estado estacionário, escoamento de fluidos e modelagem dinâmica em um ambiente de suporte unificado, extensível para todo o ciclo de vida da planta.

Nesse simulador, apesar de ser voltado principalmente para o setor petroquímico, é possível através do *Model Writing* (função interna) da ferramenta, construir um sistema personalizado, levando em consideração as propriedades termodinâmicas, química e de transporte do sistema. Essa plataforma possui ainda uma ferramenta no qual é possível construir um bloco com o componente especificado para ser utilizado na simulação.

2.4.2. *Thermo Data Manager*

O *Thermo Data Manager* (TDM) é uma função interna do *SimCentral* que fornece as ferramentas necessárias para que o engenheiro crie um banco de dados de componentes personalizado, se destacando por permitir gerenciar dados dos componentes. Os dados físicos e termodinâmicos alimentados no TDM desempenham um papel fundamental em qualquer Indústria de Processos Químicos (CPI) para projeto e operação do sistema. Por isso a importância de validar a veracidade das informações que são inseridas nessa ferramenta.

O banco de dados do componente pode conter dados de componentes puros ou de interação binária para métodos de atividade líquida ou métodos de Equação de Estado (EOS), constantes de Henry (para multicomponentes) e parâmetros do grupo UNIFAC (Modelo utilizado para cálculos dos coeficientes de atividades em misturas com multicomponente). A versão comercial do TDM inclui os seguintes bancos de dados:

- O SIMSCI, usado para componentes puros;

- PROCESS, para componentes em geral;
- OLILIB, para eletrólitos.

O sistema de biblioteca requer dados de propriedades físicas e termodinâmicas. Ao criar um banco de dados e adicionar o primeiro componente puro é necessário preencher uma tabela e fixar alguns valores encontrados na literatura. São eles pontos críticos de temperatura, pressão e volume, constantes moleculares, dados de calor/energia, e propriedades diversas como densidade padrão do líquido e ponto de ebulição (AVEVA, 2019).

Ao fixar esses valores, propriedades dependentes da temperatura são obtidas com equações fornecidas pela própria ferramenta, porém quando se fixa propriedades, é necessário regredir esses valores usando a equação dos mínimos quadrados para encontrar coeficientes específicos usados nessas equações e validar esses modelos. Esse assunto será especificado posteriormente, durante o desenvolvimento desse trabalho.

Vale ressaltar ainda, que com base nas propriedades específicas são usados métodos que derivam da equação cúbica de estado, onde essa função controla as propriedades dos componentes puros como: pressão de vapor, entalpia e entropia. Cada componente i possui uma série de coeficientes adimensionais que definem a correlação da função para esse componente (AVEVA, 2019).

As equações de estado para cálculos de equilíbrio de fase aplicam-se a amplas faixas de condições de temperatura e pressão. O estado de referência para as fases de vapor e líquido é o gás ideal e os desvios do estado de gás ideal são determinados pelo cálculo dos coeficientes de fugacidade para ambas as fases. As equações cúbicas de estado, em particular, podem prever condições críticas e supercríticas com bastante precisão. O *TDM* trata cada modelo como um tipo distinto de banco de dados (AVEVA, 2019).

2.5. Propriedades dependentes da temperatura

2.5.1. Pressão de vapor

De forma geral, a pressão de vapor pode ser definida como a pressão de saturação que o vapor excede quando este está em equilíbrio termodinâmico com a fase líquida. A equação de Antoine é usada para expressar esse equilíbrio. Essa equação apresenta duas ou mais constantes empíricas que representa a relação da temperatura-pressão com as fases líquida-vapor de forma satisfatória para componente puro (VAN NESS, 2007).

$$\ln(P^{SAT}) = C_1 - \frac{C_2}{T+C_3} \quad (8)$$

Nesse trabalho utilizou-se a expressão de Antoine usada como uma expressão interna do software *SimCentral* para calcular a pressão de saturação em diferentes temperaturas para o componente puro, a partir do ponto de ebulição do componente, onde é possível calcular as constantes empíricas usando o método dos mínimos quadrados a partir de uma condição inicial. Yuan, Hansen e Zhang (2005) predisseram a pressão de vapor de ésteres metílicos presentes em biodiesel a partir da equação de Antoine e correlacionaram para cálculos dos parâmetros a partir de dados obtidos na literatura.

2.5.2. Entalpia

A entalpia designa o conteúdo de energia de cada substância. A mudança de entalpia na reação fornece informações necessárias para qualquer análise de engenharia do sistema em termos da primeira lei da termodinâmica. Também é útil na determinação do efeito da temperatura na constante de equilíbrio da reação e, portanto, no rendimento da reação, sendo uma função de estado (HILL, 1977).

Na análise de alguns processos específicos, é comum combinações de propriedade termodinâmicas. Uma dessas combinações é em um processo a pressão constante, resultando ($U + pV$). Para um gás ideal, a entalpia como energia depende unicamente da temperatura (ATKINS, 2014). Matematicamente, a entalpia é expressa pela relação:

$$H = U + PV \quad (9)$$

$$h = u + pv \quad (10)$$

onde H é a entalpia total e h é a entalpia específica medida em kJ/kg.

Essa propriedade é dependente da temperatura do sistema, onde o seu estado termodinâmico pode ser descrito por certas propriedades macroscópicas, como temperatura, pressão e volume. Cada uma das propriedades de uma substância, num dado estado, tem somente um valor definido, independente no qual essa substância chegou a ele (ATKINS, 2014).

2.5.3. Viscosidade

A viscosidade é uma propriedade muito importante em fluidos e processos industriais que envolvem transferência de calor e massa. Recondo, Elizalde e Buera (2006) estudando o comportamento reológico de soluções supersaturadas com o conteúdo de glicose, investigaram uma ampla variedade de temperaturas e concentrações com o objetivo de comparar diferentes modelos para ajustar dados experimentais, sendo o modelo Vogel-Taumman-Fulcher (VTF) o que melhor se ajustou aos dados.

Em líquidos, a viscosidade tende a diminuir com o aumento da temperatura. Telis *et al.* (2007), com base em outros artigos, utilizaram a equação de Arrhenius modificada para relacionar a influência da temperatura na viscosidade. Sendo o modelo bastante aplicável em líquidos não polares. No entanto, em fluidos constituídos por moléculas que interagem através de ligações de hidrogênio, dipolos ou ligações covalentes, um desvio desse modelo pode ocorrer principalmente a influência de temperatura.

Não existe um modelo teórico simples amplamente usado para estimar a viscosidade das substâncias, porém vários métodos utilizados podem ser encontrados na literatura. Hosseinifar e Jamshidi (2016) estimaram um novo modelo correlativo para a viscosidade de componentes puros, principalmente os petroquímicos. O modelo recomendado em *Thermo Data* para viscosidade será usado nesse trabalho.

2.5.4. Calor latente de vaporização do líquido

A entalpia de vaporização é um elemento físico aplicado na física, química e em processos biológicos. A termodinâmica define como a energia que deve ser fornecida ao sistema para completar a transformação de fase líquido/vapor, onde a energia é absorvida a pressão e temperatura constante. A energia absorvida, não apenas aumenta a energia interna (U_i) do sistema como também é usada para o trabalho externo de expansão (W) (SMITH; VAN NESS; ABBOTT, 2007).

Essa propriedade representa a energia necessária para vaporizar uma massa unitária de líquido saturado a uma dada temperatura ou pressão. O calor de vaporização diminui à medida que a pressão ou temperatura aumenta e se torna zero no ponto crítico (ÇENCEL; BOLES, 2008).

Garai (2009) propôs modelos clássicos para o processo físico de vaporização e concluiu que a energia de vaporização dos líquidos pode ser calculada. O modelo pressupõe que a camada superficial seja flexível e que a energia interna do calor latente de vaporização seja completamente utilizada pelos átomos para superar a resistência superficial dos líquidos.

2.5.5. Tensão Superficial

A tensão superficial é uma propriedade física de matéria relacionada a energia potencial e interação intermolecular a microestrutura interfacial líquida podendo ser medida com alta precisão a baixas temperaturas e pressões moderadas (BISCAY; GHOUFI; MALFREYT, 2011).

As forças intermoleculares fazem com que a maioria das moléculas presentes nos líquidos seja atraída em todas as direções pelas moléculas vizinhas e a resultante dessas forças é praticamente nula. Essas interações criam uma coesão entre as moléculas na superfície do líquido, chamada de Tensão Superficial, e leva a superfície a se comportar como uma membrana elástica. Essa propriedade pode ser entendida como a força que resiste a deformação e a ruptura. As moléculas responsáveis pela interface líquido/gás formam uma cadeia responsável por essa força (JOURD; BARTHÉS-LABROUSSE, 2015).

Segundo Wohlfarth (2016), existe uma relação entre Tensão Superficial e as funções termodinâmicas de Helmholtz ou de Gibbs, obtida a partir do trabalho realizado para modificar a área superficial de um sistema. É uma quantidade intensidade e pode ser obtida através de equações fundamentais como:

$$dU = TdS - pdV + \sum \mu_i dn_i + \sigma dA \quad (11)$$

$$dH = TdS - Vdp + \sum \mu_i dn_i + \sigma dA \quad (12)$$

$$dF = TdS - pdV + \sum \mu_i dn_i + \sigma dA \quad (13)$$

$$dG = TdS - Vdp + \sum \mu_i dn_i + \sigma dA \quad (14)$$

Sendo a energia interna (U), a entalpia (H), a energia livre de Helmholtz (F), a energia livre de Gibbs (G), entropia (S), volume (V), pressão (P), temperatura (T), potencial químico do componente i (μ_i) e a área da superfície (A – Interface líquido/gás).

2.5.6. Condutividade térmica

É uma propriedade de transporte que fornece uma indicação da taxa na qual a energia é transferida pelo o processo de difusão. Ela depende da estrutura física da matéria, atômica e molecular. Em um sólido é maior do que em líquidos que por sua vez é maior do que em gases. Isso porque a transferência de calor é menos efetiva nos fluidos (líquidos e gases), pois exibem um maior espaçamento intermolecular e o movimento de suas moléculas é aleatório (INCROPERA *et al.*, 2008).

A lei de Fourier (1822) descreve que o fluxo de calor q'' é proporcional ao gradiente de temperatura. Contudo a proporcionalidade pode ser convertida em um coeficiente k , chamado de condutividade térmica, sendo essa uma propriedade termofísica. Essa propriedade pode ser calculada usando a equação de Fourier.

$$q'' = -k \frac{dT}{dx} \quad (15)$$

Essa expressão indica que o fluxo é normal a uma isoterma no sentido de diminuição de temperatura, se aplicando em toda a matéria independente de sua fase (sólida, líquida ou gasosa) (INCROPERA *et al.*, 2008).

Como é possível notar através da equação, a condutividade térmica varia de acordo com a temperatura, e em algumas temperaturas ela pode ser considerada desprezível. Em sólidos, elas exibem um considerado aumento em temperaturas próximas ao zero absoluto.

2.5.7. Densidade

É uma propriedade intensiva baseada em propriedades extensivas de análise termodinâmica. É muito usada nos cálculos químicos que envolve fluxo e transferência de calor e massa. Substâncias de grandes densidades são caracterizadas por pequenos aquecimentos específicos, muitos sólidos e líquidos, que são muito bons meios de armazenamento de energia, têm capacidade de aquecimentos comparáveis, diferentemente do que acontece em gases, por serem pouco adequados para o armazenamento de energia térmica (INCROPERA *et al.*, 2008).

Segundo Brunetti (2008) nenhum fluido, nem os sólidos, são perfeitamente incompressíveis. No entanto, se a variação da massa específica ou densidade for demasiadamente pequena e compatível com a precisão desejada, a variação de ρ é desprezível, equacionando o escoamento considerando-o constante. A massa específica é uma função da pressão e temperatura, junto com os fenômenos equacionados pela Mecânica dos Fluidos. Os efeitos térmicos podem afetar diretamente na mudança da massa específica.

3. METODOLOGIA

O presente trabalho foi desenvolvido no Laboratório de Experimentação Numérica de Processos (LENP), da Unidade Acadêmica de Engenharia Química, da Universidade Federal de Campina Grande (UFCG). Para a realização desse trabalho utilizou-se computadores com os softwares necessários para o andamento das atividades propostas.

Os dados experimentais foram obtidos no Laboratório de Análises e Pesquisas de Bebidas Alcoólicas (LBA) do Departamento de Engenharia Química (DEQ) do Centro de Tecnologia (CT) da Universidade Federal da Paraíba (UFPB).

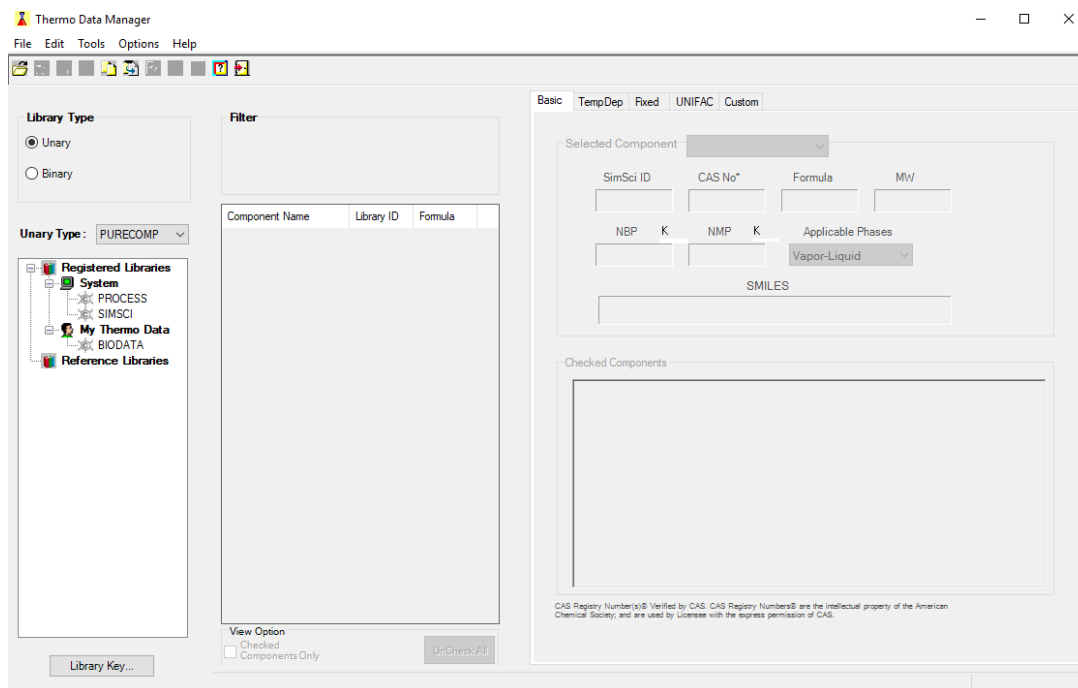
O LENP/UFCG possui vínculo com a *Aveva*, os quais disponibilizam algumas plataformas computacionais e estruturas necessárias para o desenvolvimento desse trabalho. Para a simulação estacionária utilizou-se o SimCentral® como principal simulador e como referência para as propriedades termodinâmicas e de transporte do componente, usou-se o Aspen Plus. A modelagem matemática foi desenvolvida e os modelos validados através do software MATLAB (versão 2018b).

3.1. *Thermo Data Manager*

Como abordado anteriormente, a versão 3.2 do SimCentral® não possui um dos principais componentes consumidos por células ou enzimas durante o processo de fermentação. Logo, criou-se um banco de dados em TDM (*Thermo Data Manager*), função interna do software, para que esse componente puro *Glucose* pudesse ser inserido na simulação.

Após criar a biblioteca *My Thermo Data* adicionou-se um novo banco de dados, chamando-o *BioData* (Figura 6). É importante observar que o Sistema versão 3.2, possui dois bancos de dados comerciais inseridos em sua biblioteca, são eles o *Process* e *SIMSCI*. Nesses bancos de dados contém dados precisos de componentes físicos e termodinâmicos que podem ser usados em projetos de uma planta industrial, sendo tais informações essenciais para quaisquer indústrias de processos químicos e petroquímicos. Sendo o *TDM* uma operação de limpeza e gerenciamento de dados de componentes, podendo esses componentes serem criados e personalizados para posteriormente serem testados na simulação.

Figura 6 – Banco de dados (*BIODATA*) criado e adicionado ao sistema.



Adicionou-se ao Banco de dados, o componente puro (*Glucose*) com todas as suas propriedades físicas. Esses dados foram inseridos a partir do banco de dados e Gerenciamento do *Aspen Plus* versão 10, em *DataBase Manager* para a dextrose/glucose usando a enumeração *Pure36* (que são os dados usados nessa versão). A Tabela 1, apresenta todas as propriedades inseridas no sistema, como os dados de energia/calor. São eles: entalpia de formação, energia livre de *Gibbs*, energia de ativação, massa molecular, dentre outros.

Foram inseridas também as propriedades críticas de temperatura, pressão e volume, sendo o fator crítico de compressibilidade calculado automaticamente pelo sistema com a entrada de dados. Foram adicionados como informação ao sistema as propriedades básicas, como ponto de fusão, ponto de ebulição, peso molecular, temperatura, pressão e volume crítico, dentre outras propriedades fixas e específicas desse componente.

Tabela 1 – Propriedades fixas do componente puro (*Glucose*) adicionadas ao sistema

Pontos fixos	Dados
Temperatura crítica (Tc)	755 [K]
Pressão crítica (Pc)	4820 [KPa]
Volume crítico (Vc)	0,414 [m ³ /kg-mol]
Fator crítico de Compressibilidade (Zc)	0,318 [Adimensional]
Energia livre de Gibbs de Formação	-855400 [kJ/kg-mol]
Energia de Formação	-1,089e9 [kJ/kg-mol]
Energia de Fusão	31430 [kJ/kg-mol]
Massa molecular (MW)	180,1559 [g/mol]
Ponto Normal de Fusão (NMP)	421,2 [K]
Ponto Normal de Ebulição (NBP)	617 [K]
Fator acêntrico (ω)	0,5579109
Número Químico (CAS Number)	50997
Parâmetro de solubilidade	25,53625 [(cal/cc) ^{0.5}]
Temperatura do Ponto Triplo	419,15 [K]
Pressão do Ponto Triplo	0,000433 [KPa]

Fonte: Adaptado do *DataBase Aspen Manager*.

3.1.1. Propriedades Termodinâmicas e de Transportes dependentes da Temperatura

Em *TempDep* estão as propriedades dependentes da temperatura, em que, à medida que informações importantes vão sendo fixadas ao sistema, esses valores vão se formando de acordo com um *range* de temperatura, bem como uma série de coeficientes que definem a correlação da função para esse componente. São elas:

Pressão de vapor

Baseada na equação de Antoine, o sistema utiliza a equação com correlações estendidas para calcular a pressão de saturação, como apresentado na Equação 16:

$$\ln(P^{SAT}) = C_1 + \frac{C_2}{C_3+T} + C_4 + C_5T^2 + C_6 \ln(T) + C_7 \frac{P^{SAT}}{T^2} \quad (16)$$

Em que C_i são os coeficientes que correlacionam a função, T é a temperatura e P_{vap}, a pressão de vapor.

Entalpia do Líquido

De acordo com a AVEVA (2019) recomenda-se a Equação 17 para o cálculo da entalpia para componentes na fase líquida. Essa equação foi utilizada nesse trabalho.

$$Prop(H) = RC_1 + RC_3[1.45(1 - X) - 0.45 \ln|X| + 0.25C_2G] + H_{ideal} \quad (17)$$

Onde,

$$G = 17.11(1 - X) - 1.7242 \ln|X| + 25.2 \left[-\sqrt{3} \tan^{-1} \left(\frac{2\sqrt[3]{X}+1}{\sqrt{3}} \right) - \frac{1}{2} \ln \left(\frac{X^{\frac{2}{3}}+X^{\frac{1}{3}}+1}{(\sqrt[3]{X}-1)^2} \right) + 3\sqrt[3]{X} \right] \quad (18)$$

$$X = 1 - \frac{T}{C_3} \quad (19)$$

onde, C representa os coeficientes de correlação para a função, T é a Temperatura, R é a constante dos gases ideais, usando 8,314 kJ/kmol.K e G é a energia livre de Gibbs.

Entalpia do vapor Ideal

Para a entalpia em sua fase de vapor ideal, utilizou-se a Equação 20, em que a entalpia é função apenas da temperatura.

$$H_v = C_1 + C_2T + C_3C_4 \coth \left(\frac{C_4}{T} \right) - C_5C_6 \tanh \left(\frac{C_6}{T} \right) \quad (20)$$

Calor latente de vaporização

Essa propriedade designa a quantidade calor recebida pelo o corpo ao ponto de o mesmo mudar seu estado físico. O *SimCentral* calcula o calor de vaporização em estado líquido para um componente puro, através da expressão abaixo:

$$C_{latente} = RT_c \left[J_1 + J_2 \left(\frac{C_1 - 0.21}{0.25} \right) \right] \quad (21)$$

$$J_1 = 6.537x^{1/3} - 2.467x^{5/6} - 77.521x^{1.208} + 59.634x + 36.009x^2 - 14.606x^3 \quad (22)$$

$$J_2 = -0.133x^{1/3} - 28.215x^{5/6} - 82.958x^{1.208} + 99.0x + 19.105x^2 - 2.796x^3 \quad (23)$$

$$x = 1 - \frac{T}{C_2} \quad (24)$$

Em que, R é a constante universal dos gases, pois o estado de referência para líquido e vapor é o gás ideal, J_1 e J_2 é uma equação polinomial dependente da temperatura que correlaciona o coeficiente C com a função e T_c é a Temperatura crítica.

Densidade do líquido e sólido

Sabe-se que a densidade é uma grandeza que relaciona a razão entre massa do material e o volume por ele ocupado. No *SimCentral* ele é baseado na estrutura molecular

numa zona de temperatura. Essa propriedade é calculada através da equação empírica (Eq. 25) que relaciona essa propriedade com a temperatura.

$$\rho = \sum_{i=1}^n C_i T^{i-1} \quad (25)$$

em que, C representa os coeficientes de correlação para a função e T é a Temperatura em Kelvin.

Viscosidade

A viscosidade corresponde ao transporte por quantidade de movimento através da difusão molecular. Para o líquido, no *SimCentral* é caracterizada pelo o polinômio a seguir:

$$\ln(\mu_l) = C_1 + \frac{C_2}{T} + C_3 \ln T \quad (26)$$

A equação suporta a unidade de Temperatura apenas em Kelvin (K) e Rankine (R). Para a fase vapor, usou-se a mesma correlação habitual no *Aspen* para o cálculo da viscosidade, que é a de *Chapman-Enskog-Brokaw*. Essa equação é aplicada para a fase vapor de componentes puros a baixas pressões.

$$\mu_v = \frac{C_1 T^{C_2}}{\left(1 + \frac{C_3}{T} + \frac{C_4}{T^2}\right)} \quad (27)$$

Condutividade Térmica

É uma propriedade de transporte e quantifica a capacidade do componente em conduzir energia térmica. Para a fase líquida, usou-se no *Thermo Data* a equação de correlação empírica (Eq. 28):

$$k_l = \sum_{i=1}^n C_i T^{i-1} \quad (28)$$

Para a fase de vapor, a correlação de Sato-Thodos/DIPPR

$$k_v = \frac{C_1 T^{C_2}}{\left(1 + \frac{C_3}{T} + \frac{C_4}{T^2}\right)} \quad (29)$$

Em que, C_i é o coeficiente de correlação, T_r é a temperatura reduzida em Kelvin.

Tensão superficial

A Tensão superficial é a forma necessária para quebrar uma estrutura coesa e aumentar a área superficial de um líquido ou gás numa determinada quantidade. No caso da *glucose*, ele pode descrever a síntese enzimática, mas isso será discutido nos resultados. O *SimCentral* calcula essa propriedade usando a equação:

$$\tau_s = C_1 \left(\frac{T_c - T}{T_c - T_b} \right)^{C_2} \quad (30)$$

Em que C é o coeficiente de correlação, T é a Temperatura, T_c é a temperatura crítica do componente puro e T_b é a temperatura de bolha.

3.2. Regressão não linear

Para validar os modelos usados no *SimCentral* e encontrar os coeficientes de correlação C das propriedades dependentes da Temperatura, usou-se o software *Simulation Aspen Plus* como referência, onde através de um *range* de temperatura em Kelvin, específico para cada propriedade, diferentes valores foram encontrados.

Com os dados disponíveis, uma faixa de aproximadamente 200 pontos, de Temperatura com as respectivas propriedades dependentes foram calculados. Para isso, empregou-se uma linguagem de programação em MATLAB *versão 2018b* em que suas funções internas utilizam a Equação dos Mínimos Quadrados para regressão linear e não linear. O critério usado é:

$$Equation = \sum_{i=1}^n (Y_i - f(X_i, Y))^2 \quad (31)$$

Seguindo esse critério admite-se que a Equação 31 seja minimizada com relação aos parâmetros não lineares y_0, y_{p-1} , para obter a estimativa dos mínimos quadrados. O Matlab utiliza algoritmos numéricos para fazer essas estimativas em equações não lineares, são eles *Levenberg-Marquardt* e *Trust Region*, tendo em vista a dificuldade de se encontrar as soluções analíticas. Em contrapartida, para uma regressão linear não é requerido um método numérico iterativo.

Os parâmetros foram estimados através das funções do programa Matlab® *R2018b* (The Mathworks Inc., Natick, MA, USA), onde para análise de regressão usou-se a função interna *curve fitting*, que utiliza a equação dos mínimos quadrados e métodos numéricos para análise de regressão.

3.3. Modelagem matemática do processo de fermentação

Reator Batelada

Os modelos matemáticos utilizados foram os propostos por Gee e Ramirez (1988), nos quais apresentam três açúcares (substratos) contidos no mosto de fermentação. Esses açúcares são usados no crescimento celular e através de suas enzimas interespecíficas que são capazes de metabolizá-las.

A glicose (monossacarídeo), maltose (dissacarídeo) e maltotriose (trissacarídeo) são carboidratos de cadeias simples. A maioria dos substratos são formados por carboidratos de cadeia longa (polissacarídeos) e difíceis de serem quebradas por enzimas em seu estado natural, logo, algumas vezes, antes da fermentação, é necessário o aquecimento do mosto, para que haja quebra dos carboidratos de cadeias longas (polissacarídeo) através de enzimas interespecíficas. Isso para o processo de cerveja.

Para a construção do modelo que descreva a dinâmica de consumo dos substratos, foi utilizada a equação de Monod (Equação 2), no qual está comumente associado ao crescimento exponencial. É possível explicar a relação existente entre a concentração de substrato limitante (S) no meio com a velocidade específica μ_X de reprodução microbiana.

Presumindo-se os nutrientes limitantes, as taxas de absorção dos três açúcares são dadas pelas equações a seguir (GEE; RAMIREZ, 1988):

$$\text{Glicose} \quad \frac{dC_G}{dt} = -\mu_{x1} \cdot C_c \quad (32)$$

$$\text{Maltose:} \quad \frac{dC_M}{dt} = -\mu_{x2} \cdot C_c \quad (33)$$

$$\text{Maltotriose:} \quad \frac{dC_N}{dt} = -\mu_{x3} \cdot C_c \quad (34)$$

Sendo, as equações de velocidades:

$$\mu_{x1} = \frac{\mu_G \cdot C_G}{k_G + C_G} \quad (35)$$

$$\mu_{x2} = \frac{\mu_M \cdot C_M}{k_M + C_M} \frac{k'_G}{k'_G + C_G} \quad (36)$$

$$\mu_{x3} = \frac{\mu_N \cdot C_N}{k_N + C_N} \frac{k'_G}{k'_G + C_G} \frac{k'_M}{k'_M + C_M} \quad (37)$$

Onde G, M e N correspondem respectivamente a concentração de glicose, maltose e maltotriose em mol/m³ e μ_i e k_i aos termos cinéticos da equação de Monod na reação em i e k'_i a constante de inibição do açúcar. As equações dos modelos cinéticos consideram o crescimento limitado pela presença de substrato.

O modelo usado para o crescimento inibido pela a presença de determinado produto de metabolismo, é semelhante a essas equações. Logo, como é possível observar,

que as dinâmicas de crescimento dependem principalmente da temperatura, sendo suas taxas alteradas ajustadas com a função de Arrhenius:

$$A_{ARR} = A_{i0} \cdot \exp\left[\frac{-E_{Ai}}{R(T+273,15)}\right] \quad (38)$$

Em que A corresponde a uma das constantes de Michaelis-Menten utilizadas nas equações dos modelos acima (Eq. 38) (μ, k ou k'), i, representa o substrato utilizado, glicose (G), maltose (M) e maltotriose (N); E, é a energia de ativação no qual se refere a cada parâmetro, R é a constante dos gases ideais e T a temperatura do processo, em ° C ou Kelvin.

As taxas de crescimento de biomassa e produção de etanol estão relacionadas às captações dos açúcares individuais nos quais são dadas pelas equações algébricas para as concentrações de etanol (C_E) e biomassa (C_c), onde $C_E(t_0) = 0$:

$$C_c(t) = C_c(t_0) + Y_{C/G}[C_G(t_0) - C_G(t)] + Y_{C/M}[C_M(t_0) - C_M(t)] + Y_{C/N}[C_N(t_0) - C_N(t)] \quad (39)$$

$$C_E(t) = Y_{E/G}[C_G(t_0) - C_G(t)] + Y_{E/M}[C_M(t_0) - C_M(t)] + Y_{E/N}[C_N(t_0) - C_N(t)] \quad (40)$$

Onde,

Y_{ci} é o rendimento estequiométrico de biomassa por mole de açúcar que reagiu para i = G, M ou N, constante;

Y_{Ei} é o rendimento estequiométrico de etanol por mole de açúcar que reagiu para i = G, M ou N, constante.

As equações acima são para um reator batelada a volume constante. Para o dióxido de carbono, o modelo proposto é semelhante à do etanol, porém com algumas distinções. A medida que o sistema é agitado, no início da fermentação, as células se reproduzem e liberam o CO₂ e o mosto se satura com esse gás (CO₂) (GEE; RAMIREZ, 1994).

Na superfície de contato, paralelamente à produção de CO₂ pelas células do mosto (fase líquida) ocorre a evolução de uma quantidade de gás na fase gasosa para satisfazer a limitação de saturação. As bolhas formadas nesse instante sobem pelo líquido ainda insaturado de CO₂ indo para o topo do fermentador e fazendo com que a transferência de massa ocorra nessas duas fases, levando a seguinte equação:

Fase líquida:

$$\frac{dC_l}{dt} = \begin{cases} k_{GL}(C_{sat} - C_l) & \text{para } C_l < C_{sat} \\ 0 & \text{para } C_l = C_{sat} \end{cases} \quad (41)$$

Fase gasosa:

$$\frac{dC_g}{dt} = -Y_{C/G} \frac{dC_G}{dt} - Y_{CM} \frac{dC_M}{dt} - Y_{CN} \frac{dC_N}{dt} - \frac{dC_l}{dt} \quad (42)$$

Onde C_l é a concentração de CO_2 na fase líquida, k_{GL} é o coeficiente de transferência de massa para o meio líquido, C_{sat} é a concentração de saturação de CO_2 no líquido ($62,5 \text{ mol/m}^3$), C_g é a concentração de CO_2 na fase gasosa e Y_{Ci} é o fator de rendimento de CO_2 a partir de cada açúcar.

Assim como a equação do balanço de energia, usada para o controle da temperatura de resfriamento durante a fermentação, pois é a partir dele que se pode investigar estruturas de controle mais adequada para o processo. Logo, o balanço de energia usado para a fermentação foi:

$$\frac{dT}{dt} = \frac{1}{c_p \rho} \left[\Delta H_{rg} \frac{dC_G}{dt} + \Delta H_{rM} \frac{dC_M}{dt} + \Delta H_{rN} \frac{dC_N}{dt} - \frac{UA(T - T_{cooling})}{V_F} \right] \quad (43)$$

As Tabelas 2, 3 e 4, apresentam os parâmetros que foram usados para validação dos modelos matemáticos, com base em experimentos laboratoriais obtidos na literaturapesquisada.

Tabela 2 – Parâmetros da reação utilizados para validação dos modelos matemáticos

Açúcar/Substrato	Y_{Ei}	Y_{Xi}	ΔH_F (kJ/mol)
Glucose	1,92	0,134	- 91,2
Maltose	3,84	0,268	- 226,3
Maltotriose	5,76	0,402	- 361,3

Fonte: Gee e Ramirez (1988).

As condições iniciais contidas na Tabela 3, são para um reator batelada em um mosto de fermentação, com volume do tanque $0,1 \text{ [m}^3\text{]}$, massa específica de fermentação, ρ_F , igual $1040 \text{ [kJ/(kg}^\circ\text{C)]}$, área do reator equivalente a $0,188 \text{ [m}^2\text{]}$ e o coeficiente de transferência global $879 \text{ [kJ/(h.m}^2\text{.}^\circ\text{C)]}$ para essa reação.

Tabela 3 – Condições iniciais utilizadas na modelagem matemática que representa o processo de fermentação de cerveja

Condição inicial	[mol/m ³]
Glicose	130
Maltose	220
Maltotriose	40
Biomassa (célula)	170
Etanol	0
CO ₂	0

Fonte: Gee e Ramirez (1988).

Nos trabalhos encontrados na literatura, os parâmetros cinéticos são dados para cada temperatura, porém, através das constantes de Arrhenius é possível obter o perfil de temperatura.

Tabela 4 – Constantes de Arrhenius para o processo de produção de cerveja a partir de dados experimentais.

Parâmetros	Energia de Ativação [kcal/mol]	Fator de frequência
μ_G	22,60	35,77
μ_M	11,30	16,4
μ_N	7,16	10,59
K_G	-68,60	-121,3
K_M	-14,40	-19,15
K_N	-19,90	-26,78
k'_G	10,20	23,33
k'_M	26,30	55,61

Fonte: Gee e Ramirez (1988)

Reator contínuo (CSTR)

No *SimCentral* ainda não há modelos para reator batelada, logo, uma forma de adaptar-se a simulação ao software é convergindo um reator batelada para um CSTR. Sabe-se que inúmeros problemas podem ser apresentados em reator com fluxo para sistemas biológicos. Um deles, pode ser a modificação do microrganismo por contaminação no mosto. Num sistema real, o ideal é trabalhar com reciclo de leveduras sendo essas imobilizadas para não sofrerem modificação.

Esse projeto trabalha com um mosto ideal em todas as suas condições de temperatura, pressão, pH e agitação do mosto, e a inibição da levedura tanto pelo excesso de substrato, quanto pela formação do produto e também sua modificação no meio, tendo em vista ser um reator contínuo, não serão levadas em consideração.

Com base no Fogler (2010), as leis de taxas são:

$$r_x = \mu_x C_c = \frac{\mu_{max} C_s C_c}{k_M + C_s} \quad (44)$$

$$r_s = \frac{1}{Y_{X/S}} r_g + \frac{1}{Y_{E/S}} r_p + m C_c \quad (45)$$

$$r_p = \frac{q_{max} S}{k_{sp} + S} C_c \quad (46)$$

Em que, r_x , é a taxa de velocidade para o crescimento celular, r_s , taxa de velocidade do consumo de substrato (glicose) e r_p , para o produto (Etanol).

Logo, o balanço de massa para um biorreator contínuo para a biomassa, consumo de substrato e produção de etanol será, respectivamente:

$$\frac{dC_c}{dt} = -D C_c + r_x \quad (47)$$

$$\frac{dC_s}{dt} = D(C_{s0} - C_s) - r_s \quad (48)$$

$$\frac{dC_E}{dt} = D C_{Ei} - D C_E + r_p \quad (49)$$

Sendo, r_d , representando a morte celular. Vale ressaltar ainda, que para aproximar um reator contínuo em batelada, deve-se aumentar o volume e diminuir o tempo de residência a ponto de tornar-se o sistema estável. Sabendo que o tempo de residência em CSTR é:

$$\tau = \frac{V}{v_o} [tempo] \quad (50)$$

Temos que, em bioprocessos, a taxa de diluição D representa o processo de forma mais real. Logo,

$$D = \frac{1}{\tau} [tempo^{-1}] \quad (51)$$

E para o balanço de energia, temos,

$$\frac{dT}{dt} = \frac{v_o(T^e - T)}{V} - \frac{\Delta H_F r_g}{\rho_F V_F C_{pF}} - \frac{UA(T - T_c)}{\rho_F V_F C_{pF}} \quad (52)$$

3.4. Obtenção de dados experimentais

3.4.1. Matéria-Prima

Utilizou-se o caldo de cana-de-açúcar proveniente do comércio local da cidade de João Pessoa, referente a safra de setembro/outubro de 2019. Com a finalidade de determinar a melhor graduação resultante da fermentação, o caldo de cana sofreu uma diluição para o ajuste dos parâmetros exigidos para a fermentação (como °Brix, pH e temperatura), sendo esse denominado mosto.

3.4.2. Preparo do mosto

Após a correção dos sólidos solúveis totais (°Brix) do caldo para as condições ideais de fermentação, foram analisados os constituintes mais importantes nesse processo: açúcares totais, açúcares redutores, teor alcoólico (analisado após o início da fermentação), pH, concentração inicial de biomassa, temperatura, e sólidos solúveis totais (SST). Foi feita a assepsia do local para evitar a contaminação do meio. O caldo foi diluído até atingir o teor de SST ideal (16°Brix) para o início da fermentação.

3.4.3. Fermentação

A fermentação do mosto se deu através da inoculação de um fermento industrial (*Saccharomyces cerevisiae*), onde, para a inoculação o microrganismo foi preparado para o uso das dornas de fermentação com concentração de levedura de 15 gramas/litro de mosto, sendo este primeiramente hidratado com parte do caldo, para ser posteriormente adicionado a dorna, como está apresentado na Figura 7. O Biorreator usado foi do tipo batelada em escala laboratorial, com aproximadamente 3,8 litros de mosto (caldo + água).

Figura 7 – Preparação do fermento granulado seco para inoculação na dorna



O processo fermentativo foi monitorado quanto ao teor de sólidos solúveis (°Brix), pH, teor alcoólico (° GL) e temperatura a cada duas horas. Quando a concentração de sólidos solúveis chegou a zero, a fermentação foi considerada finalizada.

3.4.4. Determinação de concentração celular por gravimetria

A biomassa celular foi determinada adotando-se o método de massa seca (gravimetria) descrito por Florentino (2006), que consiste em separar as células do meio, secá-las e pesá-las. Com o auxílio de uma pipeta 2 mL da amostra foram transferidos para tubos de *ependorff* secos e pesados.

Os tubos foram centrifugados por 15 minutos a uma rotação de 10.000 rpm e a solução sobrenadante, aspirada e desprezada. Aos tubos, contendo a levedura, foram adicionadas água destilada, e a operação de lavagem foi repetida duas vezes. Após a segunda lavagem as amostras foram colocadas em estufa a 105 °C por 24 horas e pesadas até massa constante.

A massa seca foi determinada pela diferença entre a massa final (M2) e a massa inicial do tubo (M1), e essa diferença dividida pelo volume (V) de amostra utilizada (2 mL) e o resultado final multiplicado por 1000, obtendo assim o resultado em g/L, conforme a Equação 44:

$$C_c = \frac{m_1 - m_2}{V} \quad (\text{g/L}) \quad (53)$$

Onde, C_c é a concentração de células, m_1 e m_2 são as massas inicial e após secagem em estufa e V é o volume de água destilada usada no tubo.

3.4.5. Determinação de açúcares redutores pelo método de DNS (Ácido 3,5-Dinitrosalicílico)

Nesse método descrito por Miller (1959), construiu-se uma curva de calibração com glicose com concentrações de 0 a 1, com 11 pontos. Após a preparação das soluções de glicose, fez-se a leitura em espectrofotômetro (Marca Drawell, modelo DU-8200, SN: 201812DF012, AC90-250V, 50/60 Hz) e transferiu-se os resultados para o Excel, encontrando-se a equação da reta. Essa equação foi determinada para cada solução de DNS preparada. Também foi feito a leitura de uma amostra branco (substituição da amostra por água destilada) para zerar o equipamento (Espectrofotômetro).

No preparo da amostra para a determinação dos açúcares redutores totais (ART) promoveu-se a hidrólise dos açúcares não redutores para conversão de todos os açúcares redutores. Para a hidrólise, inicialmente tomou-se 0,5 da amostra devidamente

homogeneizada na diluição correta em um tubo de ensaio (10 cm) identificado, utilizando uma pipeta volumétrica, repetindo o mesmo procedimento em mais dois tubos identificados. Em seguida adicionou-se 0,5 mL de HCl a 2M. Para a amostra Branco, utilizou-se 0,5 mL de água destilada e 0,5 mL de HCl. Todos os tubos foram colocados em uma estante de ferro e mergulhou-se em água fervente (banho maria) por 5 minutos.

Após o resfriamento, neutralizou-se com 1,5 mL da solução de NaOH a 0,1M em cada tubo. A homogeneização foi feita através de um agitador de tubos, por 1 minuto. Em seguida, transferiu-se para outro tubo 0,5 da amostra já hidrolisada, misturando-o com 0,5 mL de solução de DNS. As amostras foram aquecidas novamente em banho maria por 5 minutos, em seguida foram transferidos quatro mL de água destilada (usando uma pipeta graduada), totalizando 5 mL. A solução foi agitada em um agitador de tubos para homogeneização. Posteriormente, foi feita a leitura no espectrofotômetro, colocando primeiro a amostra zero na cubeta para tarar/zerar o equipamento e ajustar o comprimento de onda para 540 λ , em seguida foi feita a leitura das demais amostras. Para uma amostra zero (Branco), utilizou-se 0,5 mL de água destilada e 0,5 mL de solução DNS.

3.4.6. Determinação do pH, teor alcoólico e sólidos solúveis totais (SST)

O pH foi medido nos intervalos de tempo estabelecidos previamente antes do início da cinética, no qual usou-se um *pHmetro* (Titulador digital Automático, marca QUIMIB Aparelho Científico LTDA, Modelo: Q799-D2, 220V, 10W) de bancada, constituído praticamente de um eletrodo e um circuito potenciômetro. O aparelho foi calibrado (ajustado) de acordo com os valores referenciados de cada uma das soluções de calibração (soluções tampão com pH de 4,0 e 7,0). O grau alcoólico foi determinado por ebulliometria (através do ponto de ebulição da amostra).

Para determinação de sólidos solúveis totais (SST), usou-se um refratômetro na escala °Brix, no qual teoricamente, ao medir o índice de refração de uma solução que contém açúcar/glucose, a leitura em percentagem de sólidos solúveis em °Brix deve ser muito próxima a concentração real do açúcar na solução, pois para o caldo de cana, o teor de SST é quase igual ao teor de açúcares. A concentração real foi medida usando o espectrofotômetro.

3.4.7. Modelagem matemática e tratamentos dos dados

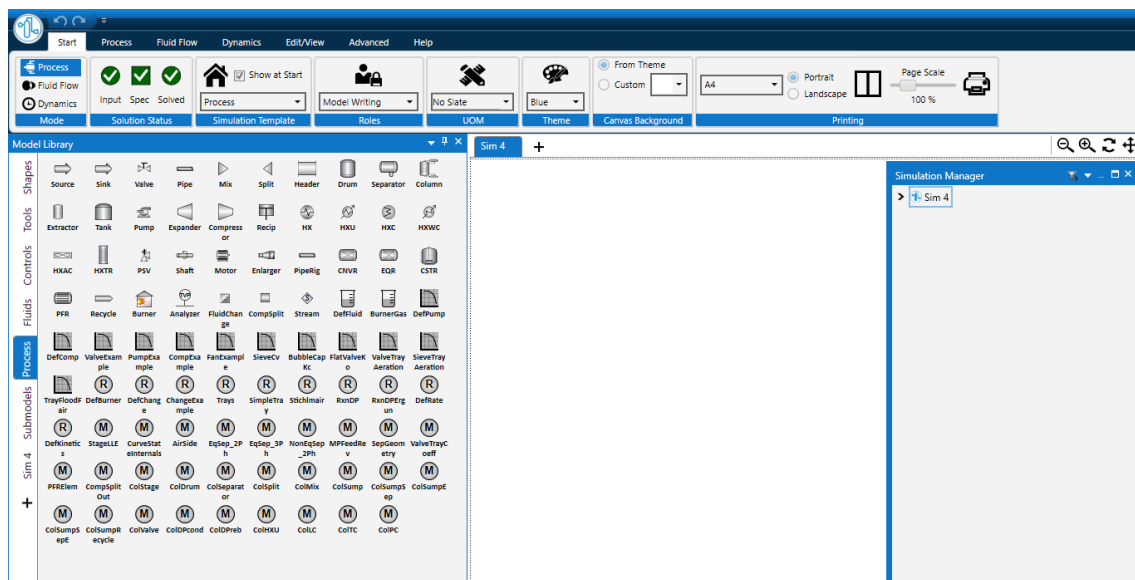
Os modelos matemáticos obtidos para prever o comportamento do processo, obedecem a equação de Monod (Equação 1), comumente empregada para explicar a relação entre a concentração de substrato e a velocidade específica de reprodução de microrganismo (u_x). E os parâmetros cinéticos de transformação foram obtidos seguindo o padrão dos autores Schmidell *et al.* (2001) e Fogler (2010).

3.5. SimCentral/Aveva Simulation

O presente trabalho objetiva desenvolver um modelo matemático validado a partir de dados experimentais e preparar toda a estrutura necessária no *SimCentral* para que o mesmo possa ser simulado. O software ainda não permite a estruturação de reatores batelada. Porém, mesmo com a obtenção dos modelos, parâmetros cinéticos e condições operacionais, é necessário conhecer a linguagem do software para implantar as equações.

Por conseguinte, a partir de condições estabelecidas na plataforma de simulação *SimCentral*, com os dados e parâmetros contidos nas Tabelas 2, 3 e 4, foram usados equipamentos como válvulas, reator e as correntes interligadas, sendo as informações de alimentação preenchidas. A Figura 8 apresenta a plataforma de simulação e sua biblioteca com alguns equipamentos fornecidos.

Figura 8 – Biblioteca e a Interface da Plataforma de Simulação SimCentral

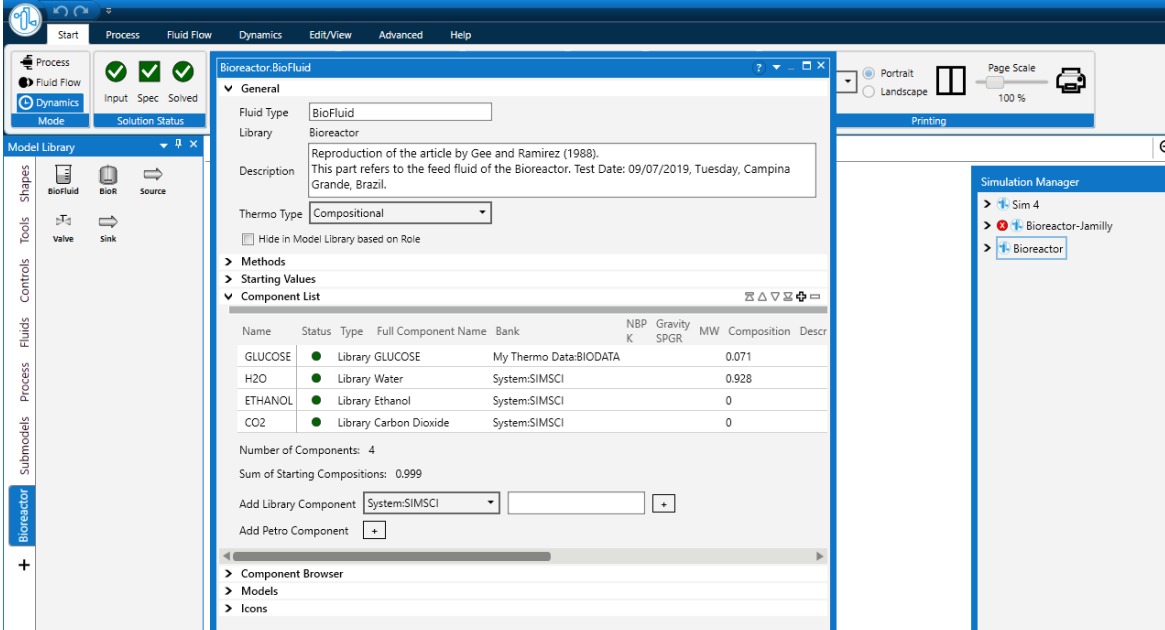


Para definir os fluidos de alimentação, uma lista de componentes foi fornecida, bem como os componentes desejados, incluindo o que foi inserido no *TDM*. Nesse caso,

selecionou-se a *glucose* ($C_6H_{12}O_6$), água (H_2O), etanol (C_2H_5OH) e dióxido de carbono (CO_2), assim como suas respectivas composições deliberadas. A Figura 9 apresenta os componentes selecionados.

Os cálculos internos foram realizados a partir da equação cúbica do estado Non Random Two Liquid (NRTL), sendo a fase designada *Vapor/Liquid*. Em *Model writing* as equações foram adicionadas como descrito anteriormente, bem como os coeficientes estequiométricos e a cinética da reação. Todas as equações inseridas na Plataforma foram processadas e executadas no Modo estacionário.

Figura 9 – Lista de componentes usados na simulação



The screenshot displays the Aspen Plus software interface for a Bioreactor simulation. The 'Component List' table is visible, showing the following components and their properties:

Name	Status	Type	Full Component Name	Bank	NBP K	Gravity SPGR	MW	Composition	Descr
GLUCOSE	●	Library	GLUCOSE	My Thermo Data:BIODATA			0.071		
H2O	●	Library	Water	System:SIMSCI			0.928		
ETHANOL	●	Library	Ethanol	System:SIMSCI			0		
CO2	●	Library	Carbon Dioxide	System:SIMSCI			0		

Additional information from the interface: Number of Components: 4; Sum of Starting Compositions: 0.999. The 'Simulation Manager' on the right shows the simulation hierarchy: Sim 4 > Bioreactor-Family > Bioreactor.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Thermo Data Manager

A Figura 10 apresenta o componente puro criado em *SC Thermo Data*. Nessa biblioteca estão todas as propriedades termodinâmicas da Tabela 1. Dentre eles, a energia livre Gibbs negativa ou menor do que zero, logo, quando $\Delta G < 0$, se trata de um processo espontâneo e que realiza trabalho (SMITH; VAN NESS; ABBOTT, 2007).

O fator de compressibilidade (Z) mede o grau da não idealidade dos gases, e considera-se que os gases reais estão mais próximos da idealidade a baixas pressões e altas temperaturas, além disso, quanto mais adjacente da unidade estiver o valor do fator de compressibilidade mais próximo da idealidade se encontra o gás (COSTA, 2006).

Outro ponto interessante é o parâmetro de solubilidade que permite estimar a capacidade desse componente se dissolver em determinada substância. Esse parâmetro termodinâmico é função da energia coesiva do líquido ou sólido que é função da entalpia de volatilização. Todas essas informações estão inseridas nessa Biblioteca.

Figura 10 – Informações experimentais do componente puro inseridas ao sistema

The screenshot shows the Thermo Data Manager interface with the following details:

- Library Type:** Uninary (selected), Binary (unselected).
- Uninary Type:** PURECOMP.
- Filter:** Family (dropdown), Case Sensitive (checkbox).
- Component List:** A table with columns Component Name, Library ID, and Formula. The entry 'GLUCOSE' is selected, with Library ID 'GLUCOSE' and Formula 'C6H12O6'.
- Selected Component (GLUCOSE):**
 - SimSci ID: 21000000
 - CAS No: Invalid Number
 - Formula: C6H12O6
 - MW: 180.1559
 - NBP (K): 844.48
 - NMP (K): 421.2
 - Applicable Phases: Vapor-Liquid
 - SMILES: n/a
- Checked Components Table:**

Component	CAS No	MOLFORMULA	SIMSCIID	Mol Wt	NMP	NBP
GLUCOSE	Invalid Number	C6H12O6	21000000	180.1559	K 421.2	K 844.48
- View Option:** Checked Components Only (selected).
- Buttons:** Library Key..., UnCheck All.
- Footer:** [C:\Users\family\My Thermo Data\My Thermo Data.lb1] <BIODATA>

Em *TempDep* estão as propriedades que são dependentes da Temperatura e como apresentado na Metodologia, suas funções exigem coeficientes de correlação. Pode-se definir como coeficiente de correlação, o valor numérico que indica o grau de associação entre duas variáveis.

Para isso fez-se a análise de regressão não linear que consiste na realização de uma análise estatística com o objetivo de verificar a existência de uma relação funcional entre uma variável dependente com uma ou mais variáveis independentes.

No geral, o modelo escolhido para representar o comportamento do sistema, deve ser coerente com o que acontece na prática, levando em consideração, os fenômenos em estudo. A Tabela 5 apresenta os coeficientes de correlação, coeficientes de determinação e o erro médio *RMSE* das propriedades encontradas no *SC Thermo Data* para um componente puro, que são dependentes da Temperatura.

Para melhor compreensão, entende-se como coeficiente de determinação (R^2), como uma medida adimensional que representa o quanto os dados experimentais se ajustaram a equação proposta. O *R-squared* é estatisticamente o melhor valor possível para representar o ajuste de uma regressão.

Quando o coeficiente de determinação (R^2) for próximo a 1,0, a equação apresenta uma boa eficiência de otimização. Dessa forma, pode-se observar através da Tabela 5, que todas as propriedades avaliadas foram próximas a 1,0, com um ajuste entre 0,99 a 1,0, apresentando dessa forma um excelente ajuste dos coeficientes de correlação.

O *Root Mean Square Error* (RMSE) é muito usado para aferir a qualidade do ajuste. Ele é a raiz do erro médio como sendo análoga ao desvio padrão. Essa medida representa explicitamente o que vários métodos tendem a minimizar.

Tendo em vista o que foi apresentado acima, a equação usada para entalpia apresenta um *RMSE* de validação extremamente grande, porém quando o convertemos para Erro Médio Absoluto (*MAE*), o valor diminui para 36,7, sendo esse considerado um valor mais aceitável. Vale ressaltar que, excepcionalmente nesse modelo, houve uma certa dificuldade para validá-lo devido sua complexidade e, em uma de suas equações internas, apresentou-se números complexos ($\sqrt{-i}$) e difíceis de serem calculados. Logo, para se obter um melhor ajuste, foi necessário aplicar o método de tentativa e erro. Assim, como no modelo representado pela densidade.

Tabela 5 – Coeficientes de correlação e determinação das equações das propriedades dependentes da Temperatura

	Coeficientes de correlação							R ²	RMSE
	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7		
Pressão de Vapor [Atm]	0,8384	-3,529e ⁴	77,89	-0,1172	4,389 x10 ⁻⁵	16,43	0	1,0000	0,06538
Entalpia do líquido [kJ/kg-mol]	1,308x10 ⁸	18,63	-0,5112	---	---	---	---	0,9949	1350
Condutividade térmica do Líquido [W/mK]	0,285	-2,905x10 ⁻⁴	4,628 x10 ⁻¹⁰	-5,436x10 ⁻¹⁶	---	---	---	1,0000	8,211 x10 ⁻⁶
Condutividade térmica do Vapor [w/mk]	3,082 x10 ⁻⁶	1,429	-244,7	6,542 x10 ⁴	---	---	---	0,9999	8,74 x10 ⁻⁵
Tensão Superficial [N/m]	0,005635	0,9371	---	---	---	---	---	1,0000	9,831 x10 ⁻⁶
Viscosidade do Líquido [Pa.s]	-19,18	7353	44,57	-0,002277	---	---	---	0,9999	0,04414
Viscosidade do vapor [CP]	2,292x10 ⁻⁵	1,022	-7,929	630,4	---	---	---	0,999	0,06
Densidade do Líquido [kmol/m ³]	11,54	-0,03109	6,222 x10 ⁻⁵	-4,723 x10 ⁻⁸	---	---	---	0,9951	0,06028
Densidade da fase sólida [kmol/m ³]	12,83	-0,01427	---	---	---	---	---	1,0000	2,894 x10 ⁻⁶
Entalpia Ideal [kJ/Kg-mol]	-7,76 x10 ⁵	198,2	0,06558	-4,735 x10 ⁵	405,1	997,9	---	1,0000	79,93
Calor de vaporização [kJ/Kg-mol]	2,169x10 ⁵	0,3973	---	---	---	---	---	0,9817	3,55
Entalpia do Sólido [kJ/kg]	-7248	-0,003649	0,002045	---	---	---	---	1,0000	0,003208

4.2. Curvas da regressão

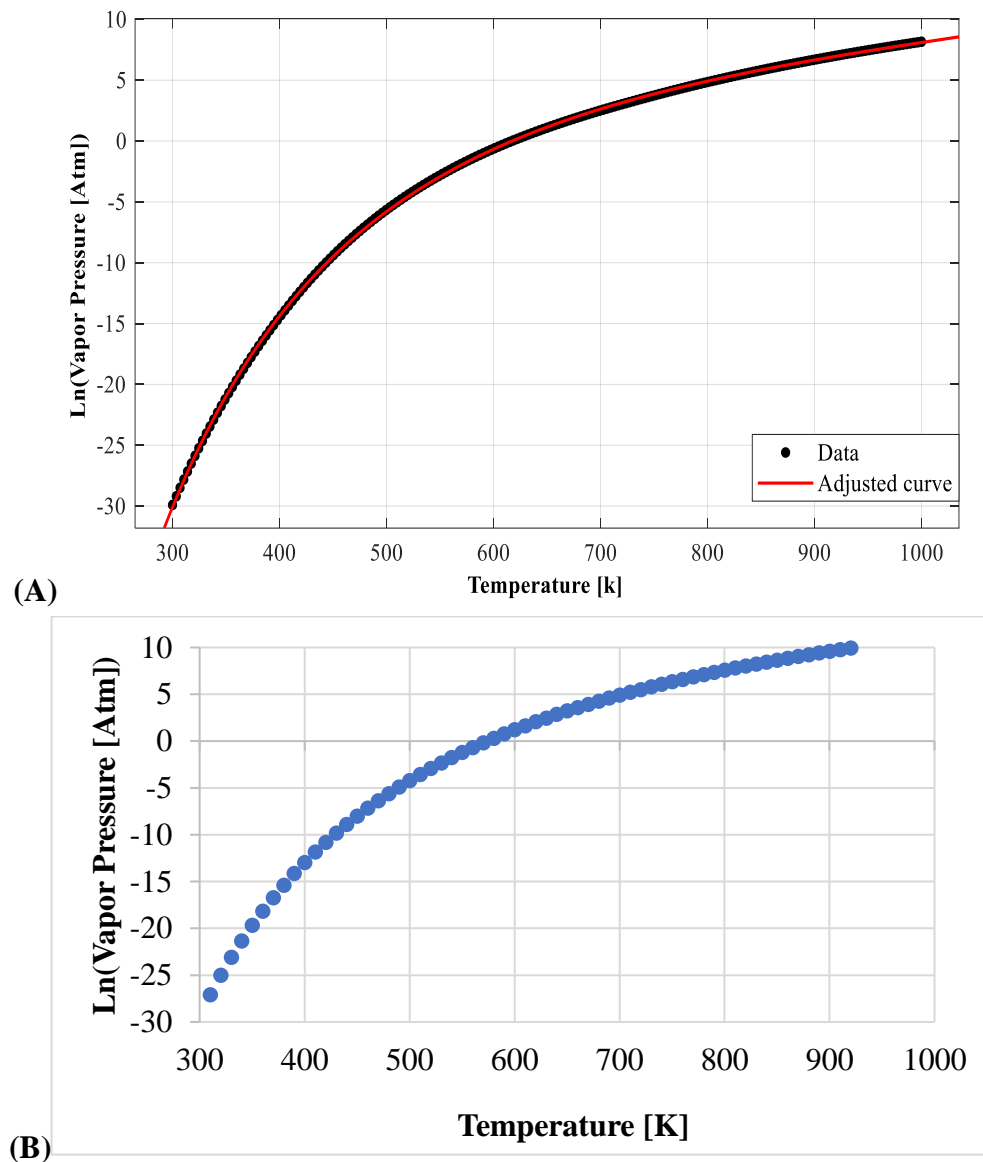
As funções não lineares são as melhores para descrever processos químicos ou biológicos, porque sua sustentação é baseada em teorias físicas, químicas ou biológicas. Porém exigem experiência do pesquisador sobre o fenômeno em estudo, além disso requerem procedimentos iterativos de estimação de valores iniciais para os parâmetros e tentativa e erro.

A Figura 11 representa a curva de Pressão de saturação em diferentes Temperaturas usando a equação de Antoine proposta no *SC Thermo Data*. Um dos fatores importantes a destacar é a semelhança dos comportamentos da curva da regressão em MATLAB e do *SC Thermo Data*. Após a convergência, os valores das constantes são encontrados juntamente com o coeficiente de determinação (R^2).

É observado a influência da pressão de vapor e o seu aumento com o aumento da Temperatura, onde essas características são mais evidentes no intervalo de 700 a 1000 Kelvin. Vale ressaltar que as curvas apresentadas na Figura 11, estão em Logaritmo neperiano (Correlação da equação de Antoine) e isso foi necessário para que os coeficientes de correlação fossem encontrados.

A relação do aumento da pressão de vapor com o aumento da temperatura é condizente com a literatura, sendo essa, uma consequência da distribuição de energia de Maxwell-Boltzman (CASTELLAN, 1986). Ou seja, mesmo a baixas temperaturas, existe uma fração de moléculas no líquido, e em virtude da distribuição de energia, essa fração aumenta rapidamente com o aumento da Temperatura. O coeficiente de determinação (R^2) do ajuste foi 1,0 com erro quadrático de 0,065, logo pode-se afirmar que a Equação 16 representou perfeitamente o processo.

Figura 11 – Representação gráfica da equação de Antoine para pressão de vapor para regressão em Matlab® (A) e *Thermo Data SC* (B).

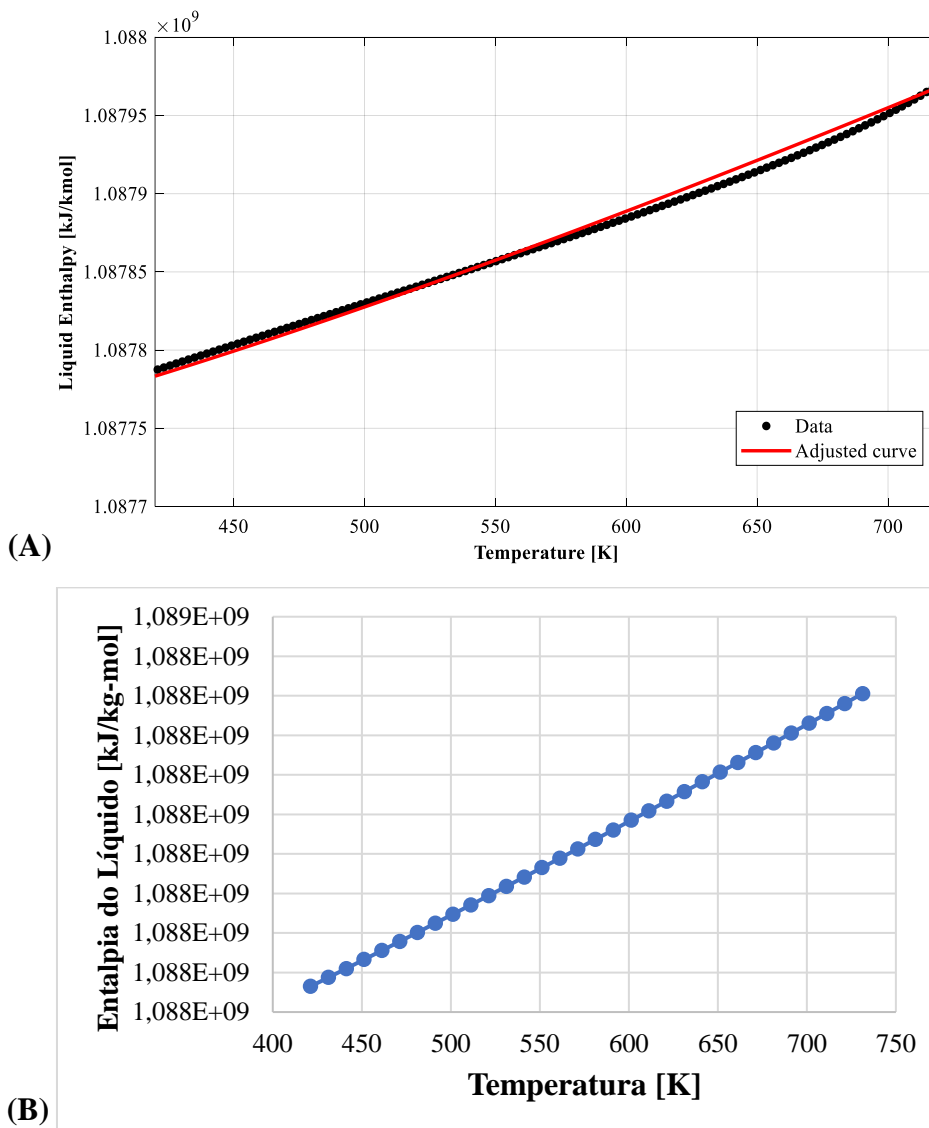


A Figura 12 apresenta a curva da regressão não linear para o cálculo da entalpia na fase líquida com a variação da Temperatura. É observado que com o aumento da Temperatura, a entalpia também tende a aumentar. Isso é devido essa propriedade ser uma variável de estado.

O calor adicionado ao sistema é o trabalho produzido em relação direta com a entalpia específica. Yang, Wang e Fang (2019) ao estudarem a solubilidade de açúcares como glicose e frutose em compostos orgânicos, como também seu comportamento

termodinâmico, encontraram valores positivos de entalpia. Isso pode estar relacionado como um processo que absorve calor (endotérmico) e não espontâneo. Os dados encontrados nessa pesquisa, refere-se à solubilidade desses componentes em compostos orgânicos.

Figura 12 – Representação da equação de Entalpia do líquido para regressão em Matlab® (A) e *SC Thermo Data* (B)

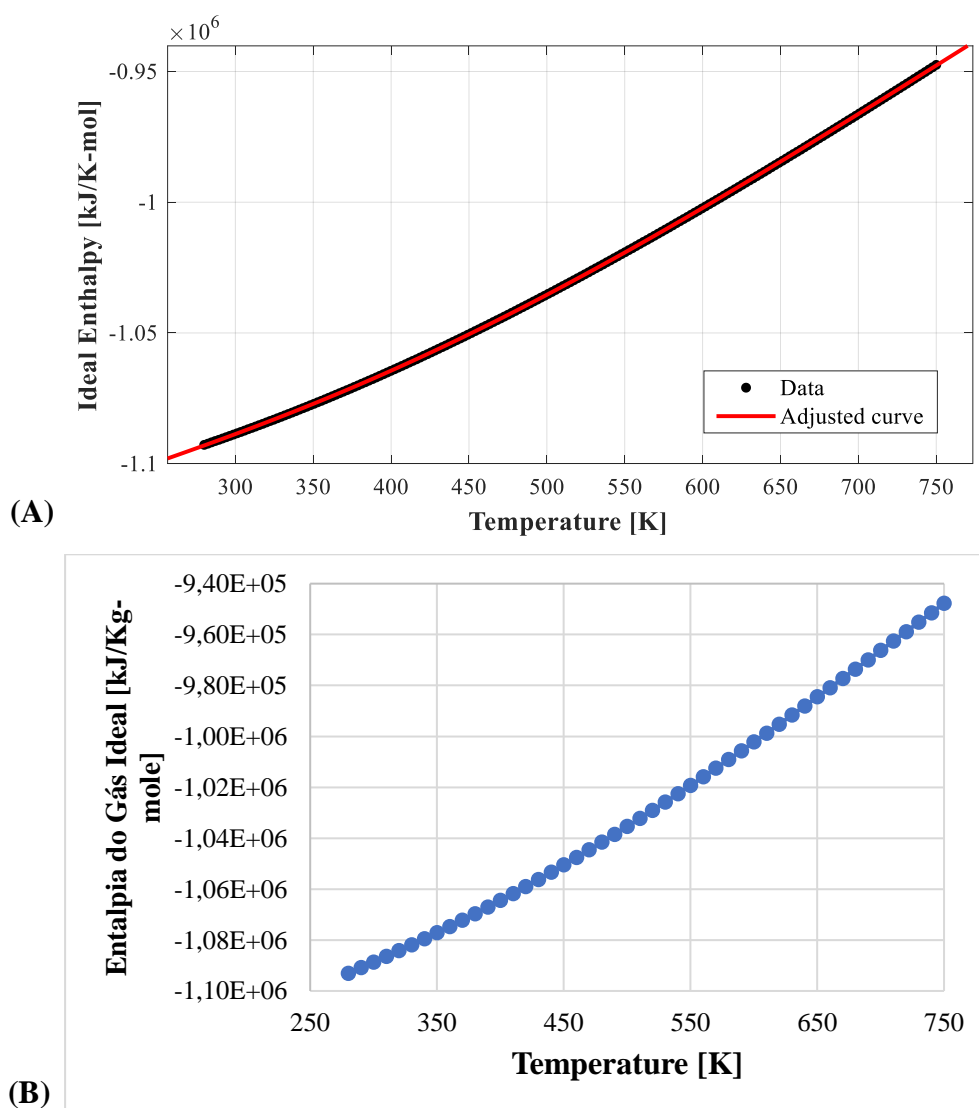


Se tratando da glicose, um componente puro, foram encontrados valores positivos e o coeficiente de determinação da regressão foi próximo a 1, como é observado na Figura 12, nos quais encontram-se a regressão em MATLAB a partir de dados experimentais do Aspen (Figura 12A). Vale ressaltar que os valores encontrados foram subtraídos pela

entalpia de formação do componente, como é calculado nas equações internas de estado do *Aspen*. Na Figura 12B encontra-se a curva obtida em *SC Thermo Data*.

A Figura 13 representa a entalpia do Gás Ideal, que é calculada a partir da diferença entre a entalpia do gás real e o residual (medida de pequenas correções da não idealidade dos gases numa determinada pressão e temperatura). Na ausência de interações moleculares, a energia de um gás depende da temperatura, pois considera-se que para um gás real, a pressão se aproxima de zero.

Figura 13 - Representação da equação de Entalpia do Gás Ideal de um componente puro para regressão em Matlab® (A) e *SC Thermo Data* (B)



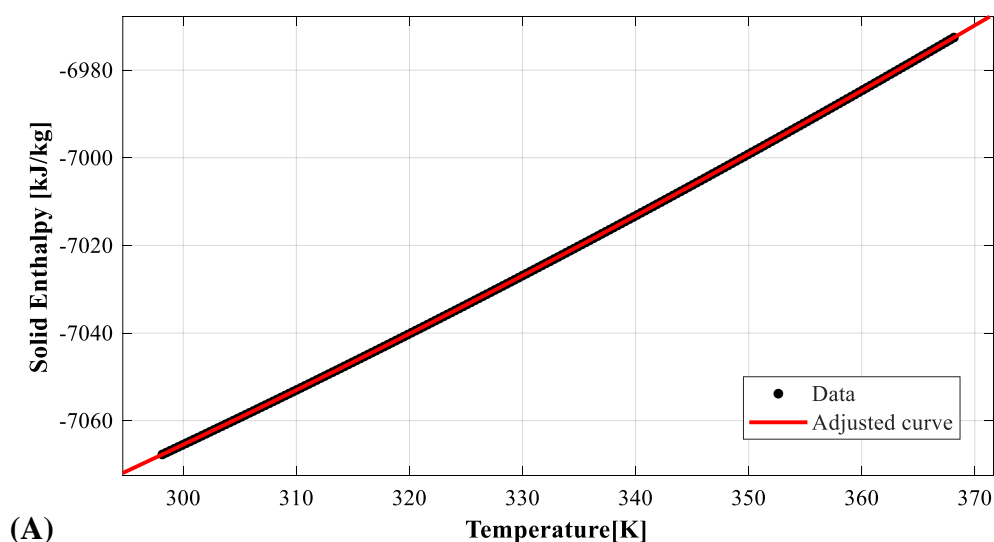
Os valores para as fases líquida e de vapor de uma substância pura podem ser tabulados como funções de Temperatura e Pressão para uso futuro no cálculo de calor e trabalho para qualquer processo que envolva essa substância (SMITH; VAN NESS; ABBOTT, 2007).

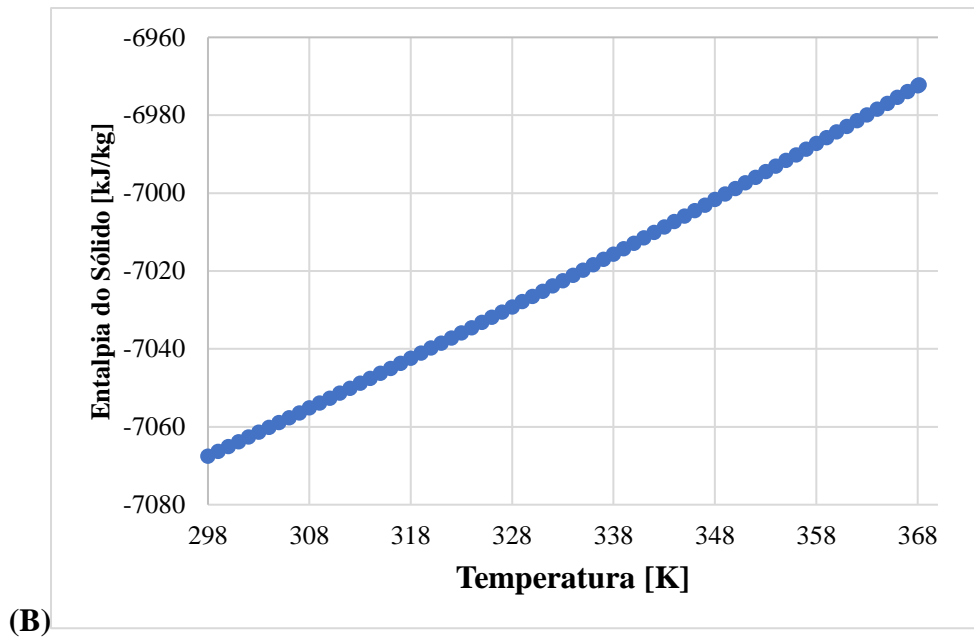
Estudos relatam que em altas pressões e baixas temperatura, alguns dos componentes puros encontra-se na fase sólida. Já em baixas pressões e altas temperaturas, na fase gasosa e na região intermediária a fase estável é a líquida.

A Figura 14 apresenta a regressão da entalpia em seu estado sólido (A). Na natureza, maior parte da glicose é encontrada em seu estado sólido, combinada ou não com outras moléculas. Segundo Alavi *et al.* (2014) há uma enorme escassez em encontrar dados experimentais de equilíbrio sólido-líquido de carboidratos como a glicose, mesmo em sua forma mais simples. Esse açúcar possui elevada solubilidade em água.

Observa-se na Figura 14, que os valores da entalpia são diretamente proporcionais a temperatura, aumentando com o aumento da temperatura. Os valores negativos podem representar transformação exotérmica. A glicose participa de vários processos biológicos importantíssimos como a respiração celular, depuração para reocupação de água e o processo em estudo, fermentação.

Figura 14 - Representação da equação Entalpia da fase sólida para regressão em Matlab® (A) e SC Thermo Data (B) do componente puro (Glucose/Dextrose)



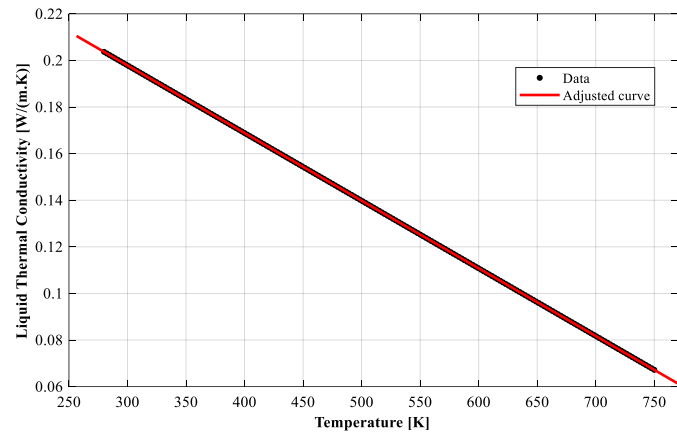


Rinaldi (2019) propôs um modelo capaz de equacionar o equilíbrio sólido-líquido baseado no critério de igualdade de fugacidade de açúcares na fase sólida e na solução diluída. Ao longo dos anos diversos modelos preditivos ou não foram desenvolvidos para prever as propriedades de componentes químicos.

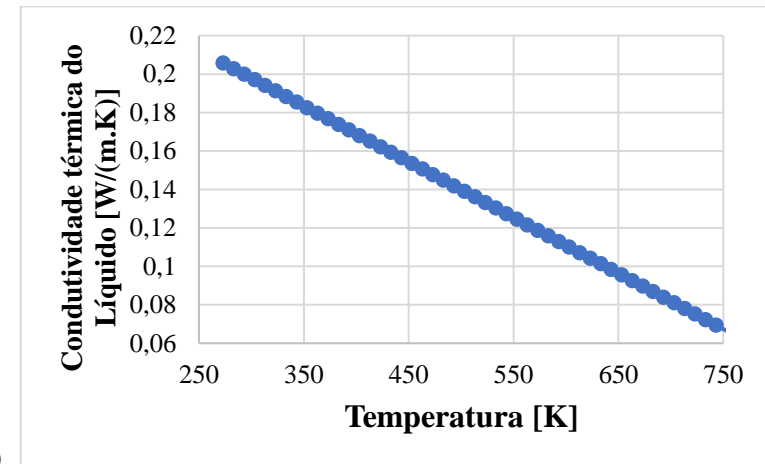
Oliveira *et al.* (2015) encontraram valores de variação de entalpia de -481,21, -564,35 e -647,49 J/mol, trabalhando com a secagem do morango em temperaturas de 40, 50 e 60 °C. A entalpia de vaporização é responsável diretamente pela mudança de fases.

A Figura 15, representa a regressão em MATLAB para a condutividade térmica nas fases líquida e vapor, usando a equação de condutividade do *SimCentral* (Equação 28 e 29, respectivamente). Observa-se uma excelente regressão do modelo teórico, quando comparado ao experimental, obtendo valores de coeficiente de determinação (R^2) próximo a 1, para as fases líquida e vapor, com o erro quadrático médio de $8,211 \times 10^{-6}$ e $8,74 \times 10^{-5}$, respectivamente.

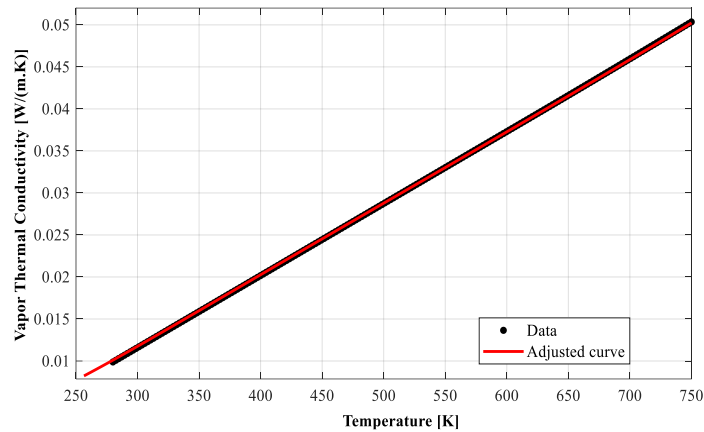
Figura 15 – Representação da equação da Condutividade Térmica do líquido para regressão em Matlab® (A) e *SC Thermo Data* (B) e na fase vapor para regressão em Matlab® (C) e *SC Thermo Data* (D).



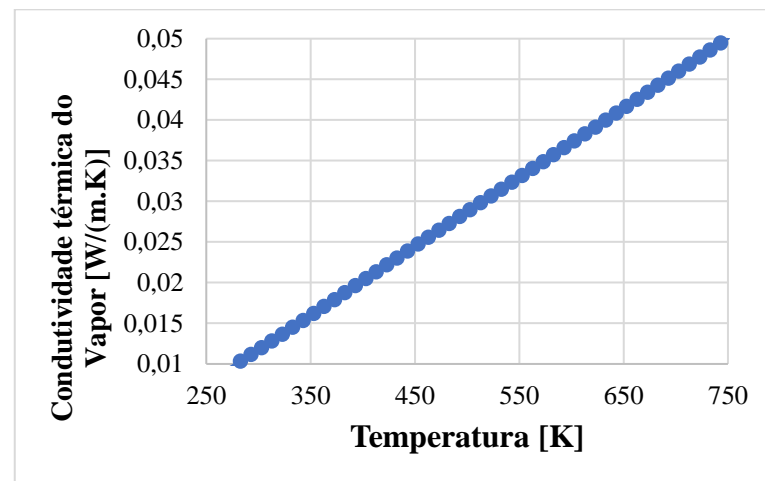
(A)



(B)



(C)



(D)

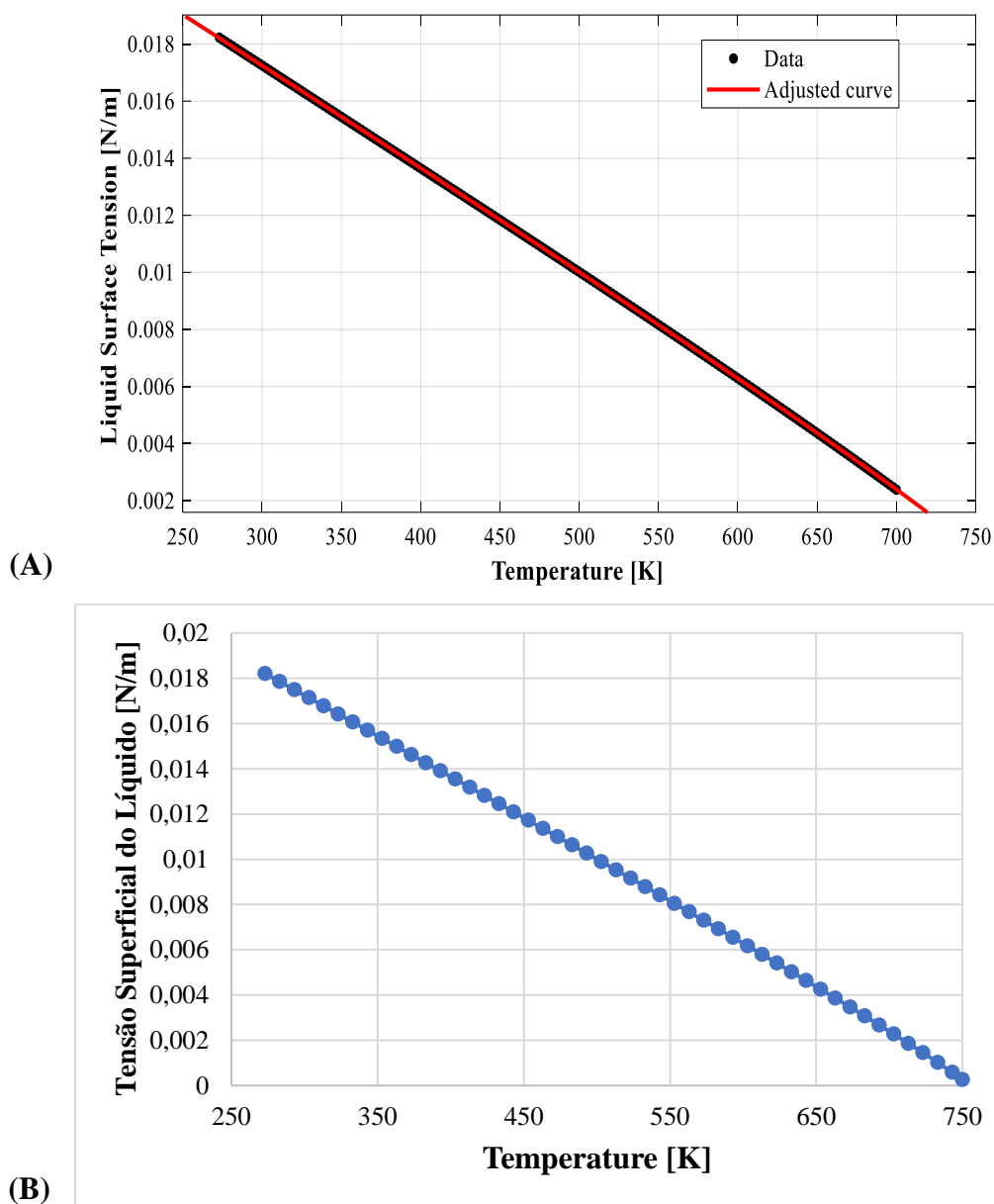
A condutividade térmica de gases de baixa massa específica, aumenta com a elevação da temperatura. Em contrapartida, em muitos líquidos a condutividade térmica tende a diminuir com o aumento da temperatura. Thirumaleshwar (2006) afirma em seu livro que nos gases, a transferência de calor por condução pode ser explicada pela teoria cinética dos gases, em que como o calor específico a volume constante aumenta com a temperatura, e como resultado, a condutividade dos gases também tende a aumentar, já que estão diretamente relacionadas.

Entretanto, quando se trata da fase líquida, pode haver exatamente o contrário, como é apresentado na Figura 15. Esse comportamento pode ser explicado pois o campo de forças intermoleculares é mais fraco em líquidos do que aqueles exercidos nos sólidos. Logo, o espaçamento molecular é menor do que nos gases e similar aos sólidos, além disso, as moléculas podem exercer movimentos de translação e rotação, e isso faz com que as teorias para a fase líquida não sejam tão exatas quanto as desenvolvidas para sólidos e gases. Por isso a condutividade térmica diminui para a maioria dos líquidos com o aumento da temperatura e da massa molecular (VENKANNA, 2010).

Por ser difícil estimar modelos que definem a condutividade térmica dos líquidos com exatidão, métodos de estimativa de correlação dos dados tem sido estudados por vários pesquisadores (AKIYOSHI *et al.*, 2001; ESFAHANI, TOGHRAIE, AFRAND, 2018; ABEROUMAND *et al.*, 2016). A técnica usada para componente puro partiu do princípio de que todos os fluidos na mesma temperatura e pressão reduzida, possuem o mesmo fator de compressibilidade e desvio do comportamento do gás ideal. Além disso, a busca por propriedades térmicas em função da temperatura, é fundamental para a precisão das simulações (AKIYOSHI *et al.*, 2001).

A Figura 16 apresenta a curva da regressão da Tensão superficial do líquido para os dados em MATLAB e seu comportamento no *SimCentral* após inseridos as constantes dos coeficientes de correlação encontradas. É possível observar que essa propriedade tende a diminuir com o aumento da temperatura para líquidos, de forma quase linear e se torna pequena nas proximidades da temperatura crítica (755 K). Nas proximidades da temperatura crítica as forças coesivas intermoleculares tendem a zero.

Figura 16 – Representação da equação da Tensão superficial [N/m] para regressão em Matlab® (A) e *SC Thermo Data* (B)



Borges (2001) ao estudar o comportamento das forças resultantes intermoleculares através da tensão superficial, observou a diminuição da força com o aumento da Temperatura. Assim como Oroian *et al.* (2015) estudando as correlações existentes entre a viscosidade, densidade, tensão superficial e velocidade ultrassônica de mono e dissacarídeos, encontraram uma tensão superficial entre 0,030 a 0,038 N/m, para uma temperatura entre 298,15 a 348,15K, sendo notável a influência da temperatura nessa propriedade e a sua diminuição de forma linear com o aumento da temperatura.

Esse resultado fortalece a temática de que com o aumento da temperatura, ocorre a agitação térmica das moléculas que conseqüentemente diminui a força de atração. Além disso, vale acrescentar que a glucose apresenta uma boa solubilidade em água e, por ser uma substância polar, sua tensão superficial pode aumentar em contato com a água, por aumentar sua força de atração.

A Figura 17 apresenta a curva de regressão para a viscosidade em MATLAB (A), onde é possível observar um comportamento semelhante no *SC Thermo Data* (B). O comportamento da curva na fase líquida apresenta uma diminuição da viscosidade com o aumento da temperatura.

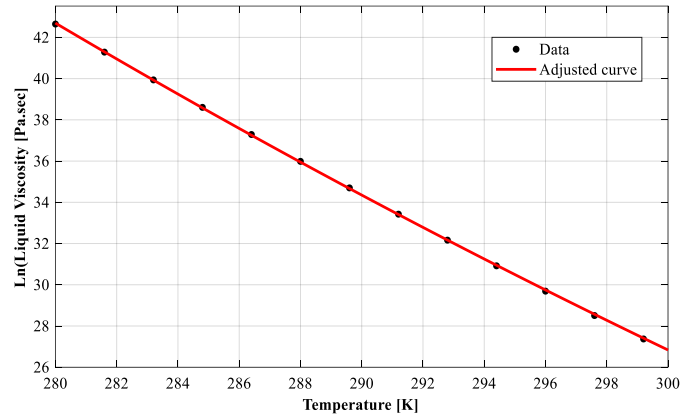
Alam, Ashokkumar, Siddiq (2019) ao estudarem o desempenho de propriedades termofísicas com a temperatura em componentes puros como a água, DMSO (dimethyl sulfoxide) e DMF (N,N-dimethyl formamide), encontraram comportamento semelhantes a esse, exceto para o sistema puro DMF que diminuiu até alcançar a temperatura de 328,15 K, após isso os valores aumentaram. Esse comportamento pode ter relação com o mecanismo molecular da DMF no comportamento reológico da amostra em condições de temperatura mais baixas ou mais altas.

Venkatesan *et al.* (2020) estudando a viscosidade de misturas binárias de octanol com acetatos de metthyl, ethyl, propyl e butyl em diferentes condições de temperatura, também encontraram uma diminuição de tendência dos valores calculados dos desvio de viscosidade com o aumento da temperatura.

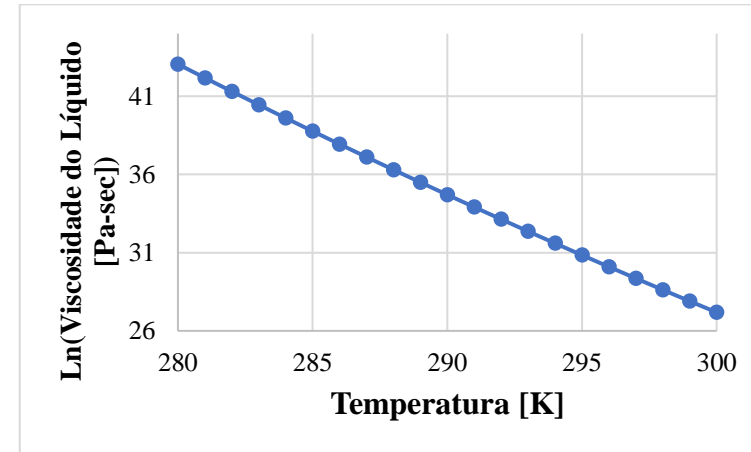
O coeficiente de determinação (R^2) foi 0,999 para a viscosidade nas fases líquida e vapor, com erro quadrático médio de 0,04414 e 0,06, respectivamente, indicando um bom ajuste aos dados experimentais. É importante destacar que a viscosidade na fase líquida na regressão está em logaritmo neperiano conforme a equação de correlação usada nesse cálculo.

Hosseinifar e Jamshide (2016) propuseram um modelo simples para estimar a viscosidade de substâncias puras, betume e misturas complexas, e validaram uma forte influência da temperatura, obtendo resultados aceitáveis que comprova a eficiência do modelo proposto pelos pesquisadores. Propriedades termodinâmicas de transportes como densidade e viscosidade tem um papel fundamental na avaliação de atributos de fluxo e transferência de calor e massa.

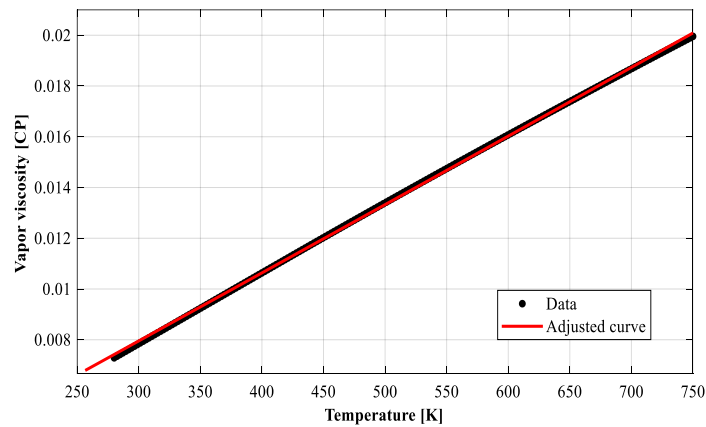
Figura 17 – Representação da equação da Viscosidade do Líquido para regressão em Matlab® (A) e *SC Thermo Data* (B) e viscosidade na fase vapor para regressão em Matlab® (C) e *SC Thermo Data* (D)



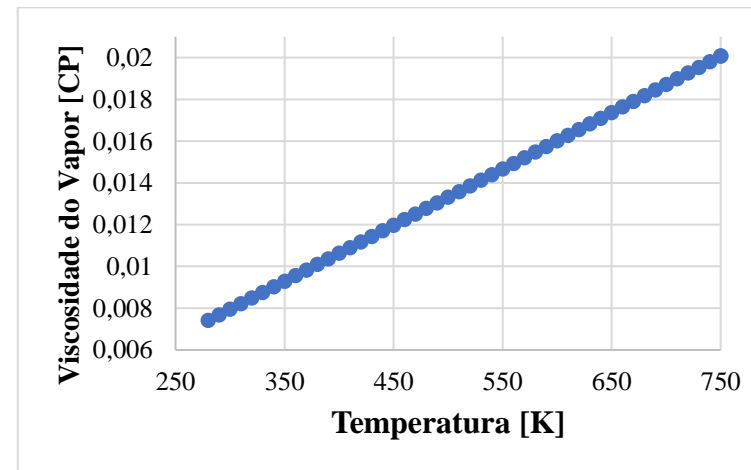
(A)



(B)



(C)



(D)

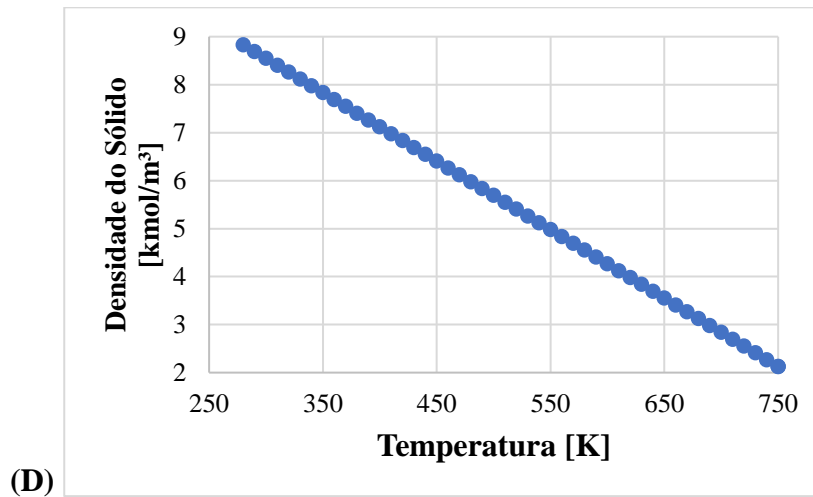
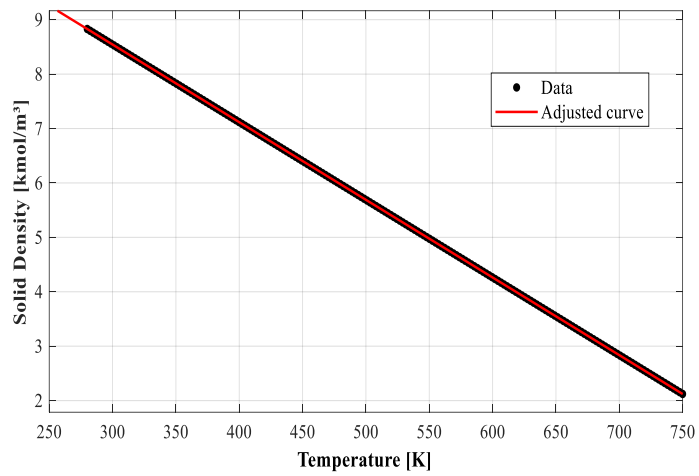
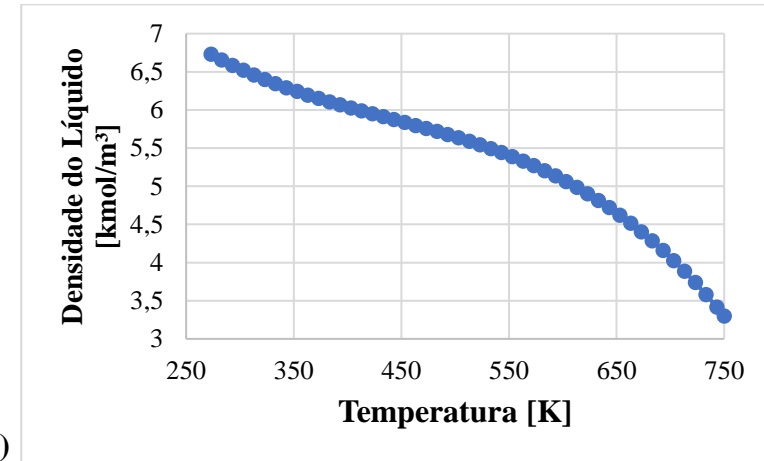
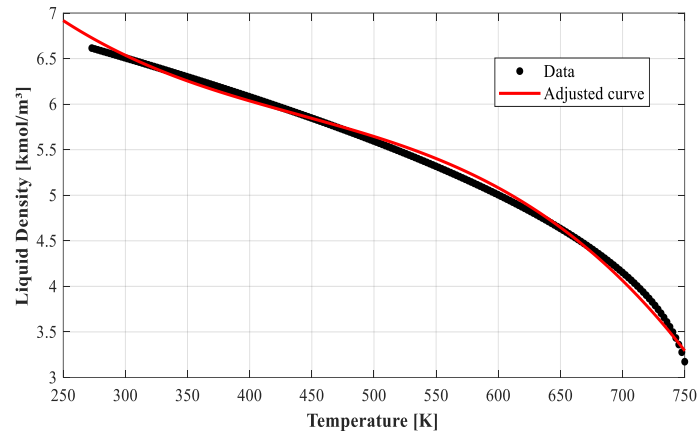
A Figura 18 apresenta o comportamento da regressão da densidade nas fases líquida e sólida, obtendo um ajuste com valores de R^2 variando entre 0,9951 a 1, e RMSE (Erro quadrático médio) entre 0,0603 a $2,9 \times 10^{-6}$, respectivamente. Sendo, portanto, considerados como excelentes ajustes aos dados experimentais.

Nas duas fases é observado uma tendência a diminuição da densidade com o aumento da temperatura. Comportamento semelhantes a esses foram observados por Alam, Ashokkumar, Siddiq (2019) ao medir a densidade de componentes puro como a água, DMSO (*dimethyl sulfoxide*) e DMF (*N,N-dimethyl formamide*). Os pesquisadores destacaram ainda uma diminuição de densidade mais acentuada para o DMSO e DMF quando comparado com a água, isso pode ser explicado porque a água tem uma interação intermolecular mais forte em estresse térmico variável do que outro componente puro.

Ma e Jamili (2016) encontraram o perfil de densidade de metano diminuindo a temperaturas mais altas. Os valores são consistentes com as relações fluidas de PVT, onde um aumento da temperatura causará a diminuição da densidade.

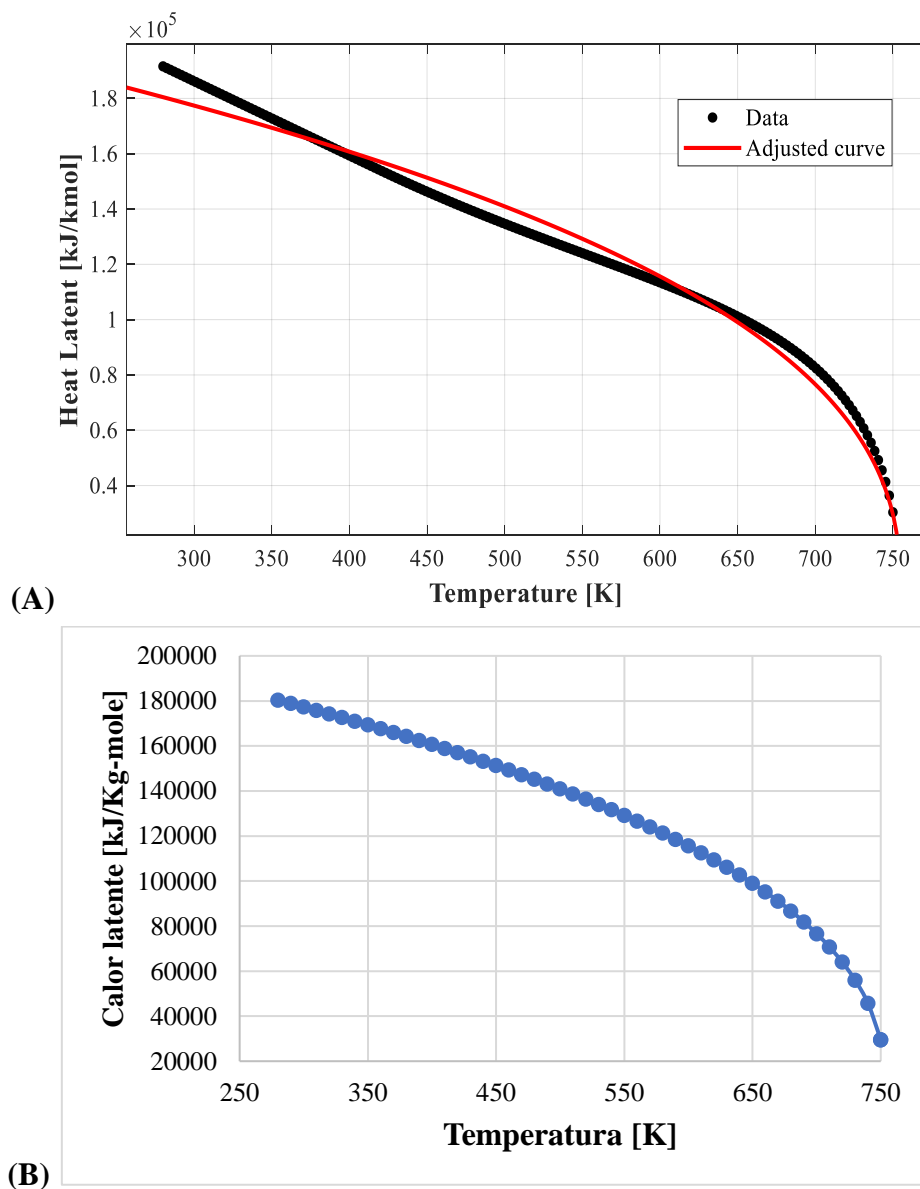
Nos gases, o comportamento da curva de densidade diminui linearmente, podendo está relacionado com a incapacidade dos gases armazenar energia, sendo sua densidade diminuindo de forma mais rápida com o aumento da temperatura, diferentemente da fase líquida, onde esse comportamento ocorre lentamente.

Figura 18 - Representação da equação do Densidade do líquido para regressão em Matlab® (A) e *SC Thermo Data* (B) e da densidade na fase sólida em Matlab® (C) e *SC Thermo Data* (D).



A Figura 19 apresenta a curva da regressão para o calor de vaporização em MATLAB e no *SC Thermo Data*. Logo, como apresentado na Tabela 5, o valor encontrado para o coeficiente de determinação (R^2) foi de 0,982, com erro quadrático médio de 3,55. Observa-se ainda, que para a glucose na fase líquida, o calor de vaporização diminui com o aumento da temperatura, porém, quando ultrapassa a temperatura crítica, esse valor se aproxima de zero.

Figura 19 – Representação da equação do Calor latente para regressão em Matlab® (A) e *SC Thermo Data* (B)



O calor ou entalpia de vaporização apresenta valores sempre positivos pois é definida como a energia que é fornecida ao sistema para que ocorra a mudança de estado líquido-vapor. De acordo com Çencel e Boles (2006), essa propriedade diminui a medida que a pressão ou a temperatura aumenta, já que é uma função de estado, depende também das propriedades de estado.

Staszal e Yarin (2018) ao trabalharem com frentes de vaporização e fluxo de calor crítico em um líquido com baixo calor latente de vaporização, observaram uma curva exponencial que aumenta de acordo com o tempo de observação. Concluindo dessa forma, que a propagação de vaporização só pode ocorrer após o fluxo crítico.

4.3. Simulação do processo de fermentação

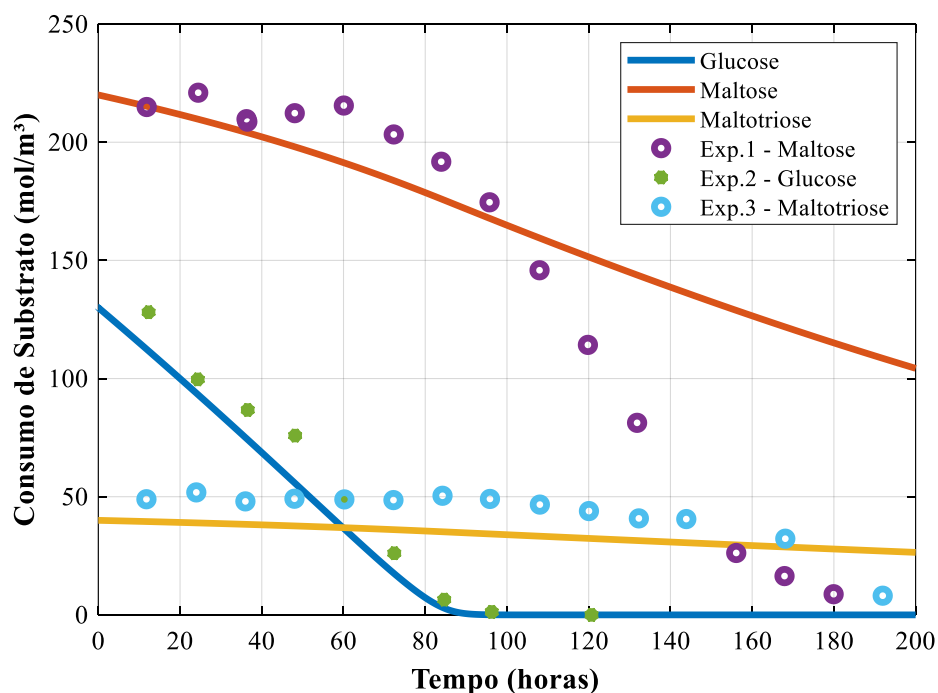
Na Figura 20 é apresentada a modelagem matemática adaptada por Gee (1990) que representa perfeitamente o comportamento físico do consumo de substrato quando esses são adsorvidos no sítio ativo vazio da superfície catalítica enzimática, reação essa que ocorre no interior das células.

Com o avanço da reação e a transformação dos reagentes em produtos, esses substratos ou açúcares são consumidos por organismos vivos que posteriormente se reproduzem. Na Figura 20, observa-se que a *glucose* (açúcar em sua forma mais simples) é consumida mais rapidamente do que os outros açúcares presentes (Maltose e Maltotriose), nos quais são di e trissacarídeos (versão maior e mais acentuada de um monossacarídeo). Isso ocorre por se tratar de um carboidrato de cadeia simples, sendo mais fáceis de serem quebrados por essas células em sua estrutura molecular.

A fermentação alcoólica para produção de cerveja também representado por esses modelos, ocorre em temperaturas brandas de refrigeração, entre 5 a 16 °C, condições iniciais proposta por Gee e Ramirez (1988). As equações diferenciais foram resolvidas em MATLAB usando Ode45 com condições iniciais baseadas em dados experimentais.

O principal modelo usado para representar o processo de fermentação foi o proposto por Monod, no qual possui equação semelhante ao modelo de Michaelis-Mentem (modelo usado para a cinética enzimática). A inibição por substrato foi considerada no modelo. A Figura 20 apresenta o ajuste do modelo a partir de dados experimentais encontrados na literatura, com estimativa inicial de 130 mol/m³ para a *glucose*, baseadas no experimento.

Figura 20 – Representação do modelo fenomenológico estudado para o consumo do substrato (*Glucose*, *Maltose* e *Maltotriose*) a partir de dados experimentais à 12,5 °C



Observa-se ainda que toda a fonte de carbono oriunda do componente glucose, é consumida, porém isso não ocorre com os outros açúcares, o que teoricamente é muito bom para esse processo, já que se trata de cerveja. Em bebidas como a cerveja, é necessário que exista uma quantidade de substrato mínima para fornecer um “corpo” característico da bebida e permitir que haja a continuação da fermentação.

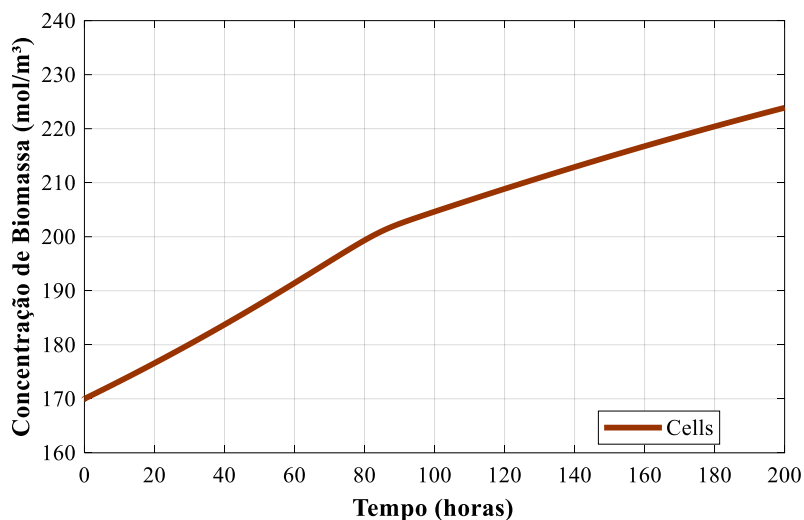
Perkins *et al.* (2019) estudaram a eficiência em leveduras produzir etanol a partir do consumo de dissacarídeos (sacarose) e monossacarídeos (glucose) e constataram que o aumento da produção de etanol e dióxido de carbono foi semelhante, nas duas condições de nutrientes, diminuindo a hipótese que o dissacarídeo produzirá mais etanol do que o monossacarídeo.

Ariyajaroenwong *et al.* (2016) estudando a modelagem matemática de biorreatores bateladas e contínuo a partir de células imobilizadas e usando o suco do sorgo (cereal) encontraram comportamentos semelhantes a esse, partindo da condição inicial de 130 a 225 g/L de substrato durante 80 h.

A Figura 21, apresenta o crescimento celular da fermentação a partir do consumo de substrato. Sabe-se que, em um processo como esse, a levedura (*Saccharomyces cerevisiae*) usada no experimento, consome o açúcar para iniciar o primeiro passo de

fermentação anaeróbica (sem a presença de oxigênio) e produzir ATP necessário à sua sobrevivência.

Figura 21 – Representação do modelo fenomenológico estudado para crescimento celular



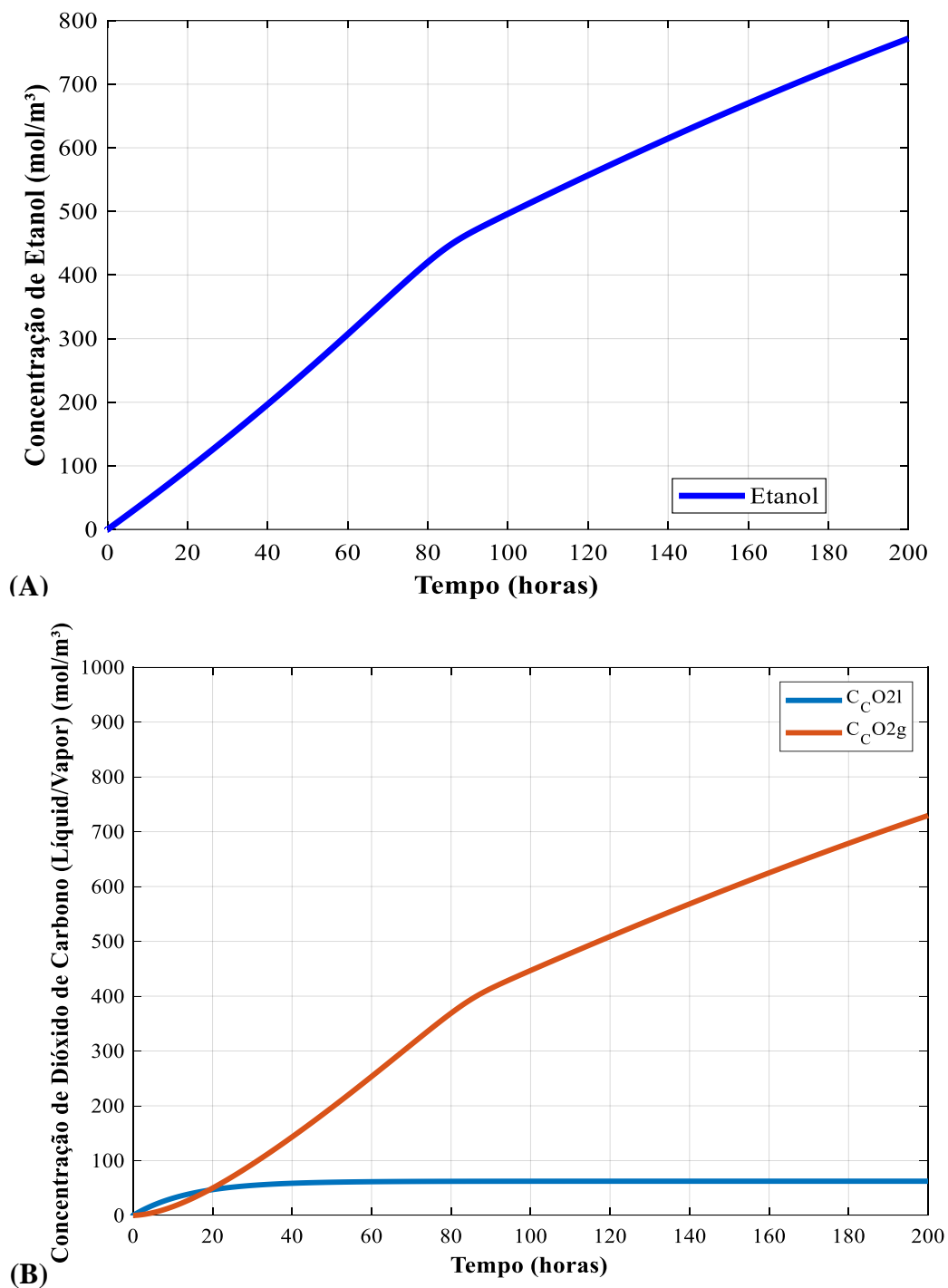
A concentração de biomassa atinge um valor máximo de 223,8707 mol/m³ em aproximadamente 200 horas de fermentação, conforme observado na Figura 21. É importante destacar que, à medida que as células vão se reproduzindo e consumindo os nutrientes disponíveis no mosto, ocorre a liberação e/ou produção de enormes quantidades de gás carbônico (CO₂) em seu estado líquido (dissolvido no mosto) e na fase gasosa.

A concentração de nutrientes deve estar presente de forma adequada, pois sua falta ou o excesso pode refletir negativamente no processo fermentativo. Qu *et al.* (2019) avaliaram o nível de inibidor do ciclo celular *Whi5* e observaram que essa é proporcional ao tempo de duplicação do ciclo celular em uma variedade de condições nutricionais e estresse. Logo, durante a fase inicial, todas as informações ambientais adquiridas pelas células são utilizadas para coordenar o crescimento e a divisão celular.

Mota *et al.* (2018) submeteram as células *Lactobacillus reuteri* a diferentes condições de pressão e com mosto com e sem acetato. Eles concluíram que a pressão afeta diretamente o crescimento celular e em amostras com acetato inicial, as células tiveram tendência decrescente. Sendo as condições mais adequadas aquelas em um meio de cultura sem acetato.

Na Figura 22 é apresentado o comportamento da curva de produção de etanol e o dióxido de carbono em sua fase líquida e de vapor. Vale ressaltar ainda que esse processo é exotérmico e a reação não elementar. Ele ocorre a baixas pressões e temperaturas brandas. A curva de produção de etanol apresenta valor final de $771,8785 \text{ mol/m}^3$.

Figura 22 – Produção de etanol representado através do modelo proposto (A) e produção de dióxido de carbono líquido/vapor (B)



O etanol afeta diretamente nas membranas celulares de leveduras e o seu teor é um fator limitante durante a fermentação alcoólica. Em uma determinada concentração, ele pode ser tóxico, causando uma redução na viabilidade celular (SILVA *et al.*, 2008, FERNANDES, 2008). Segundo estudos realizados por Silva *et al.* (2008), teor alcoólico de 11,1% v/v pode causar inibição do crescimento celular e quando atinge valores acima de 14,5% não ocorre mais produção de etanol.

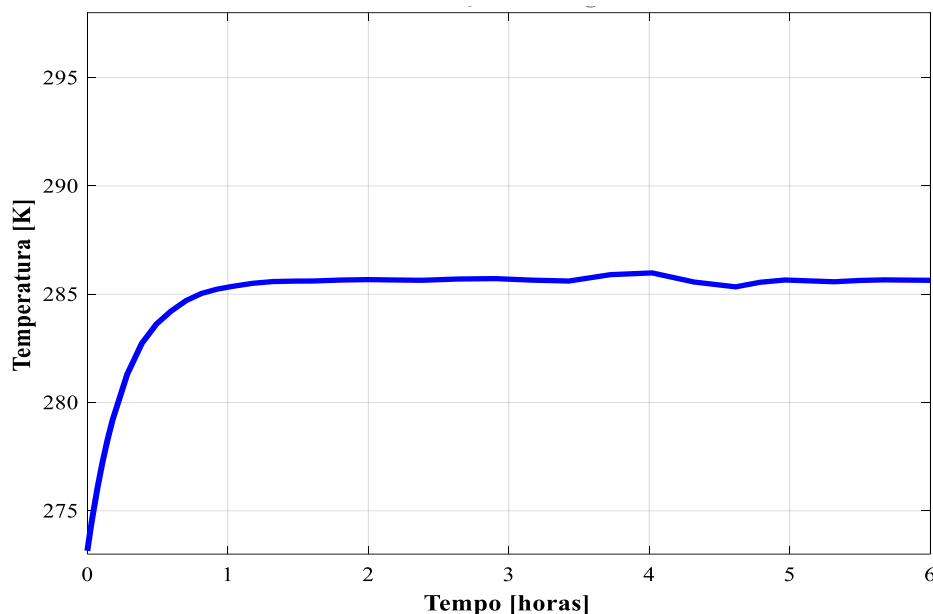
Kaushal *et al.* (2019) estudaram um processo sustentável para produção de combustíveis líquidos (butanol e etanol) a partir do *Clostridium sporogenes* NCIM 2918 e usando uma combinação de baixo custo de substrato bruto de hidrolisado de açúcar e glicerol bruto. Eles obtiveram bons resultados com concentração de 21,5g/L de butanol e 22,9 g/L de etanol, com produtividade de 0,62 g L⁻¹h⁻¹ de álcool.

Observa-se que ao longo do tempo de fermentação, a concentração de CO₂ na fase gasosa teve valores semelhantes ao etanol. E o CO₂ na fase líquida foi menor do que a concentração de saturação, o que já era esperado. Normalmente, o CO₂ oriundo do processo de fermentação possui alta pureza e pode ser reaproveitado para carbonatação de bebidas na indústria de alimentos.

O perfil de temperatura durante o período de fermentação pode ser visualizado na Figura 23, sabendo que esse processo ocorre em temperaturas de refrigeração, sendo representado no balanço de energia, como a temperatura do *cooling*.

O balanço de energia obedece a primeira lei da termodinâmica, em que considera que a variação da entalpia é igual ao calor fornecido ou removido para sistemas abertos. Watanabe e Isoda (2011) usaram um modelo de energia térmica de fluxo e equilíbrio de energia em biorreator para estimar a atividade microbiana com o tempo, utilizando parâmetros físico-químicos e concentração de CO₂ durante a decomposição.

Figura 23 – Balanço de Energia para a fermentação alcoólica do processo de produção de cerveja



4.4. Dados experimentais

Tendo em vista que a cana-de-açúcar é uma matéria-prima encontrada em abundância nas usinas brasileiras para produzir principalmente açúcar refinado e, considerando seu potencial em produzir etanol para biocombustível, como já é explorado no Brasil, utilizou-se desse conhecimento para produzir experimentos a partir do caldo-de-cana e representar esse processo através de modelos matemáticos pré-estabelecidos e estudados anteriormente.

Na Tabela 6 encontram-se os dados experimentais para o mosto de cana-de-açúcar a 16 °Brix de sólidos solúveis. Constatou-se que após 12 horas, o processo de fermentação se estabilizou com um teor alcoólico de 8,7 °GL. Percebe-se ainda que todo o sólido solúvel presente no mosto foi consumido pela levedura.

Nesse experimento, observou-se uma temperatura inicial de 29 °C no qual houve um pequeno aumento à medida que a reação foi ocorrendo, sendo essa uma característica de um processo exotérmico, onde no final do tempo de fermentação a temperatura retorna ou se aproxima do seu estado inicial. A temperatura média da reação foi 30,4 °C.

O pH diminuiu à medida que os sólidos solúveis foram sendo consumidos e o grau alcoólico aumentou. O pH ideal para o desenvolvimento de leveduras é entre 4,5 a 5,5 (LIMA *et al.*, 2001). O pH abaixo dessa faixa pode ocasionar inibição da célula e acima

disso, pode ocorrer a proliferação de outros microrganismos. Segundo Lima *et al.* (2001) uma das principais características de leveduras industriais é a tolerância à acidez. Porém valores muito baixos podem ocasionar a perda de nutrientes como nitrogênio e potássio.

Tabela 6 - Fermentação do mosto de cana-de-açúcar com *Sacharomyces cerevisiae* contendo o mosto um teor inicial de sólidos solúveis de 16 °Brix

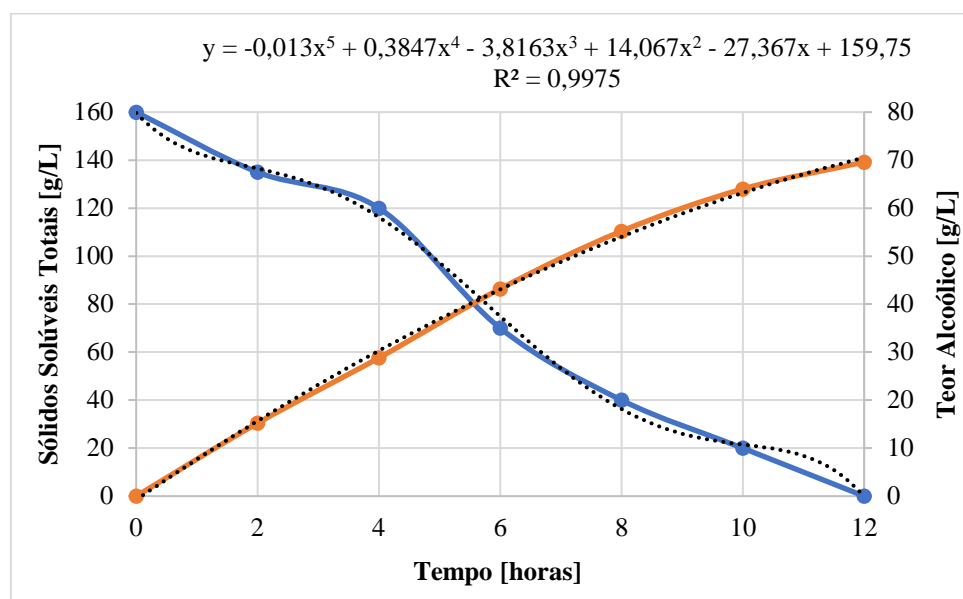
Tempo (Horas)	Sólidos solúveis (°Brix)	pH	Temperatura (°C)	Grau alcoólico (°GL)
0	16,00	4,74	29,0	0,0
2	13,50	4,05	31,0	1,9
4	12,00	3,70	31,0	3,6
6	7,00	3,55	31,0	5,4
8	4,00	3,72	31,0	6,9
10	2,00	3,68	30,0	8,0
12	0,00	3,66	29,5	8,7

Nesse experimento, não houve controle do pH e de nenhum dos outros parâmetros operacionais estudados, seus valores foram apenas acompanhados durante o tempo de fermentação, porém com o levantamento dos dados isso poderá ser explorado posteriormente em simuladores, sendo possível obter uma malha de controle ideal para esse processo.

Chua, Lu e Liu (2018), trabalhando com cinco leveduras comerciais diferentes, encontraram um bom crescimento em soro de soja. Com relação ao pH, para o soro de tofu fermentado por *T. delbrueckii* e *L. thermotolerans* foi observado que enquanto o soro fermentava, o pH caiu continuamente, diferentemente do soro de leite para *M. pulcherrima*, *P. kluyveri* e *W. saturnus* nos quais houve um aumento considerado do pH. Conforme Lu *et al.* (2016) os diferentes padrões de pH podem ser causados por alterações diferentes no metabolismo da levedura.

A curva que representa os sólidos solúveis e sua biotransformação está representada na Figura 24, onde a equação dos sólidos solúveis é expressa por um polinômio de quarta ordem. Esse comportamento pode ser simulado perfeitamente devido o bom ajuste do coeficiente de determinação (R^2), de 0,9975.

Figura 24 – Curvas de monitoramento do teor de sólidos solúveis a 16 °Brix do mosto de cana-de-açúcar e do grau alcoólico em função do tempo.



A Tabela 7 apresenta os dados de concentração de biomassa, concentração de glicose (obtida por espectrometria – absorvância) e produção de etanol, ao longo do tempo de fermentação por 12 h em intervalos regulares de uma hora.

Tabela 7 – Dados experimentais do processo de fermentação alcoólica da cana-de-açúcar (*Saccharum officinarum*) em biorreator Batelada do cultivo *S. cerevisiae*

Tempo (h)	C _C [g/L]	C _G [g/L]	C _E [g/L]
0	15,149	169,220	0
1	15,488	164,831	7,461
2	15,857	151,618	14,833
3	16,605	133,299	22,146
4	17,817	112,913	29,330
5	19,394	92,822	36,299
6	21,119	74,706	42,954
7	22,735	59,568	49,181
8	24,011	47,730	54,851
9	24,820	38,835	59,822
10	25,203	31,849	63,937
11	25,451	25,056	67,023
12	25,451	16,063	68,895

$$C_C = 0,0006t^5 - 0,0168t^4 + 0,1435t^3 - 0,306t^2 + 0,5174t + 15,149 \quad (54)$$

$$C_G = -0,0003t^5 - 0,0202t^4 + 0,7042t^3 - 6,2236t^2 + 0,9315t + 169,25 \quad (55)$$

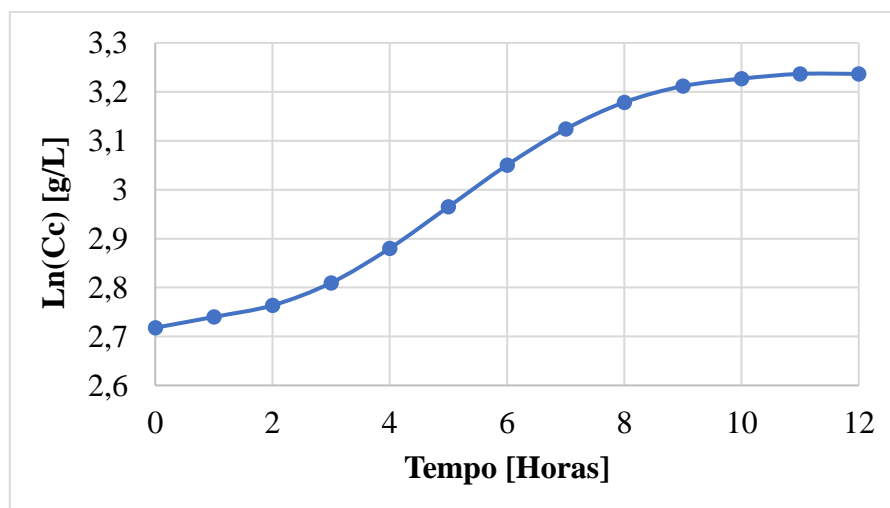
$$C_E = -0,0006t^4 - 0,0058t^3 + 0,0205t^2 + 7,36t + 0,0866 \quad (56)$$

Le Duy e Zajic (1973) *apud* Hiss (2001) apresenta uma rotina de cálculos de velocidades específicas e tratamento de dados experimentais de bioprocessos. Os pesquisadores orientam que dados com intervalos grandes sofrem flutuações experimentais e devem ser ajustados a uma tendência que represente o fenômeno em questão, denominando o ajuste de “alisamento de dados”.

Veloso (2019) trabalhando com fermentação alcoólica a partir do mosto de cana-de-açúcar encontrou valor final de 80,5 g/L para a temperatura de 30 °C. As equações ajustadas aos dados experimentais formam polinômios de ordem cinco e quatro, como apresentadas nas equações que representa o crescimento celular, o consumo da glucose e a produção de etanol, Eqs. 54, 55 e 56, com coeficiente de determinação (R^2) de 0,9749, 0,9997 e 0,9999, respectivamente

A Figura 25 apresenta a linearização da concentração de células com o tempo sendo possível observar e identificar a fase exponencial (uma das fases mais importantes nesse processo) para a aplicação de modelos como o de Monod (Eq. 1).

Figura 25 – Representação das fases de crescimento celular a partir de dados experimentais



Pôde-se detalhar e observar a fase exponencial de crescimento celular, traçando o logaritmo neperiano dos dados experimentais (Figura 25). A Tabela 8 apresenta os valores dos parâmetros para a fermentação em batelada com $C_{G0} = 169,22$ g/L e $C_{c0} = 15,149$

g/L. Veloso (2019) estudando a fermentação alcoólica em baixas temperaturas, observou que coeficiente de rendimento celular ($Y_{C/G}$) é influenciado pela temperatura, diminuindo com o aumento da temperatura. O mesmo autor observou que o coeficiente de rendimento em etanol ($Y_{E/G}$) e a constante de inibição pelo substrato permanecem constante com a mudança de temperatura.

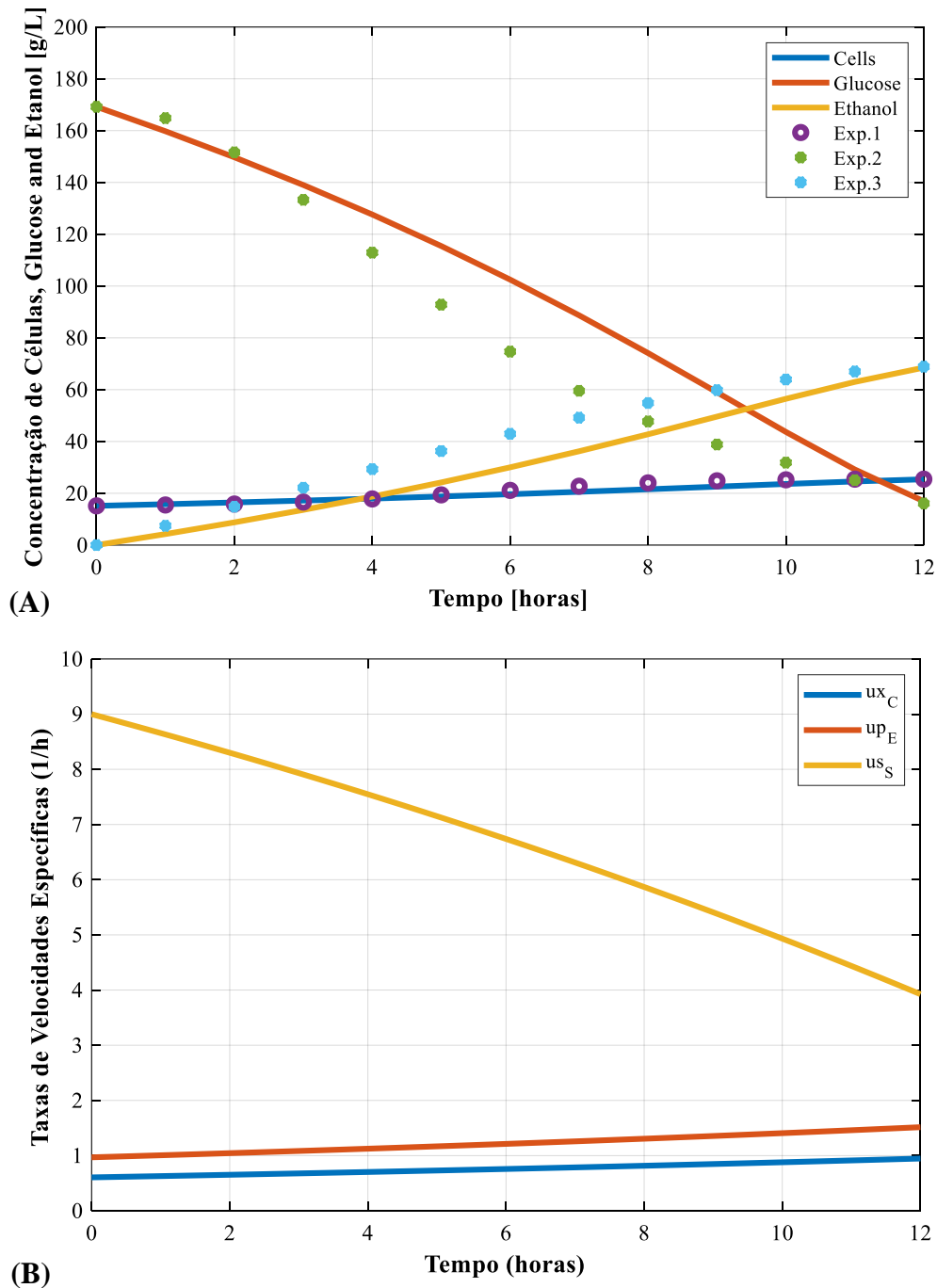
Tabela 8 – Condições experimentais e parâmetros cinéticos da fermentação em batelada

Parâmetros	$T_{\text{média}} (30,4 \text{ } ^\circ\text{C})$
u_{max}	1,7138 [h^{-1}]
k_s	45 [g/L]
K_{IS}	137 [g/L]
$Y_{C/G}$	0,06726
$Y_{E/G}$	0,44983
C_{s0}	169,22 [g/L]
C_{c0}	15,149 [g/L]
C_{E0}	0 [g/L]
C_{CO_2g0}	0 [g/L]

A modelagem aplicada leva em consideração a constante de inibição do substrato durante o processo de fermentação, ou a falta desse nutriente, que causa a morte da levedura. Sabe-se ainda, que a produção de etanol também pode dificultar a reprodução celular, sendo este considerado tóxico ao metabolismo celular quando atingido um teor acima de 11,1% ou 11,1 °GL, conforme Silva *et al.* (2008). Como o grau alcoólico obtido experimentalmente não ultrapassou esse limite, sua inibição foi desconsiderada no modelo.

A Figura 26 apresenta as taxas de concentração de crescimento celular, consumo de substrato e produção de etanol a partir de *Saccharum officinarum* em reator batelada e o ajuste do modelo fenomenológico (MONOD adaptado por Gee e Ramirez, 1988) aos dados experimentais, bem como as taxas de velocidades específicas.

Figura 26 – Taxas de concentração de crescimento celular [g/L], concentração de glucose [g/L] e produção de etanol [g/L] com o tempo (A), e, as velocidades específicas de crescimento celular (u_x [h⁻¹]), de concentração de substrato/glucose (u_s [h⁻¹]) e etanol (u_{pe} [h⁻¹]) (B)



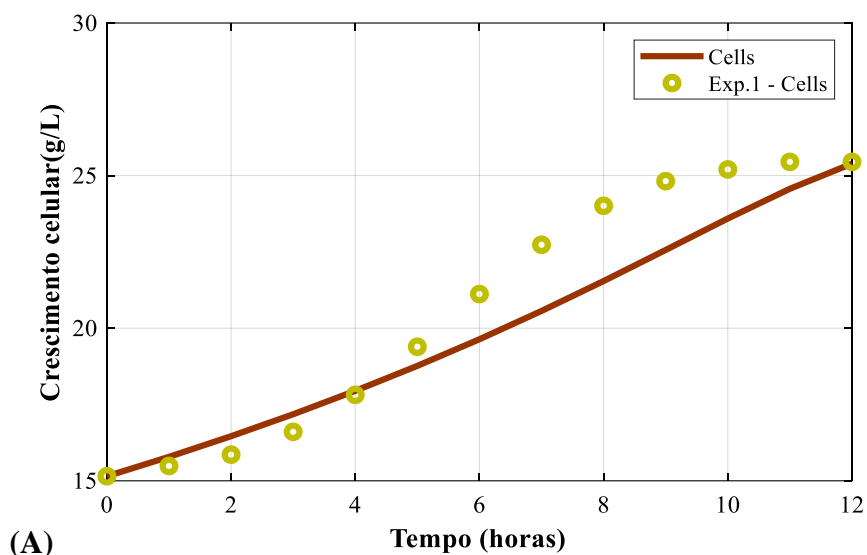
Shanthi, Premalatha e Anantharaman (2018) estudando o efeito dos aminoácidos como fonte de nitrogênio orgânico na taxa de crescimento de *Spirulina plantesis*, encontraram valores entre 0,038 a 0,033 dia⁻¹.

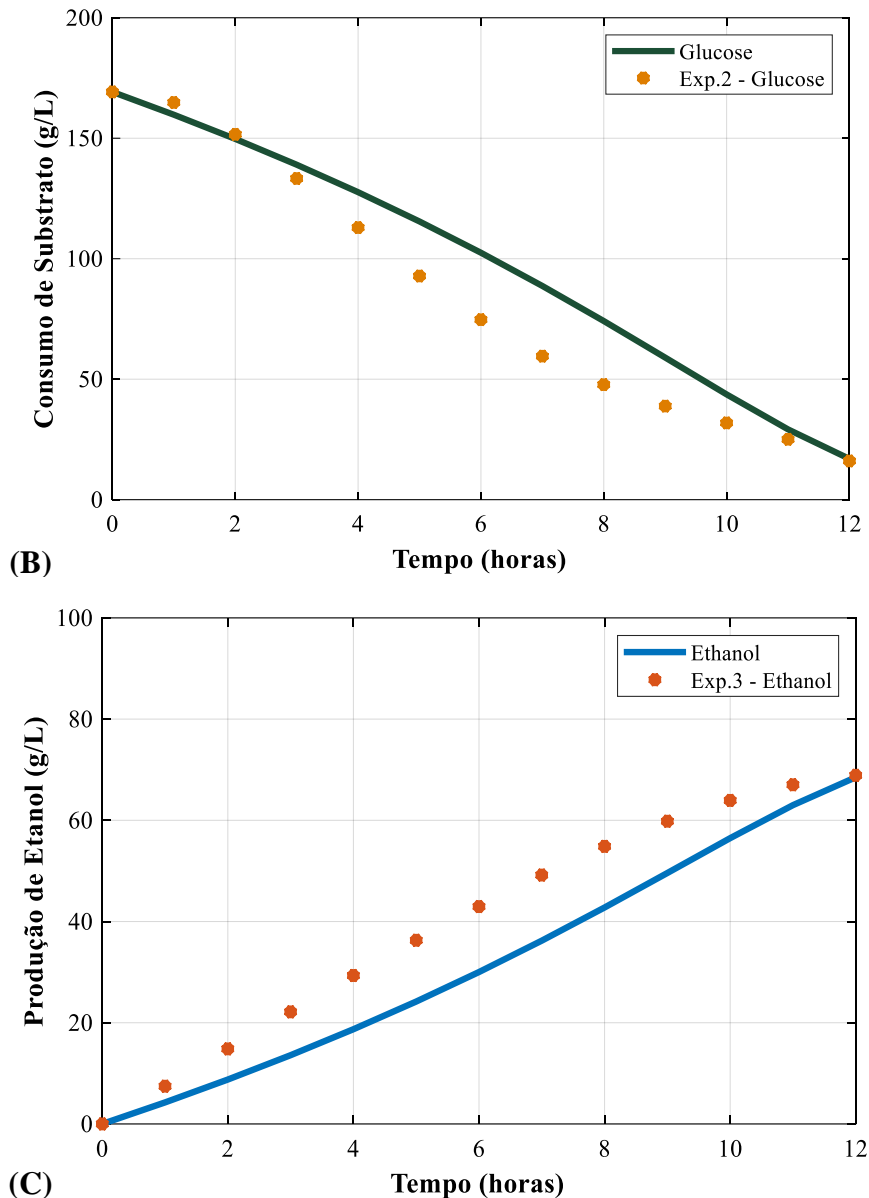
Observa-se nas Figuras 26 e 27 que o modelo fenomenológico estudado obteve valores próximos ao obtido em laboratório, sendo a concentração final de células do modelo de 25,3922 [g/L] e obtido experimentalmente de 25,4505 [g/L]. Para o consumo de substrato/glucose, o modelo atingiu valor de 16,9273 [g/L] e os dados experimentais de 16,0628 [g/L]. Para a produção de etanol o valor final do modelo foi 68,506 [g/L] e dos dados experimentais de 68,8946 [g/L].

A Figura 27 apresenta as taxas do modelo proposto por Gee e Ramirez (1988) para o crescimento celular, consumo de substrato e produção de etanol, bem como os dados experimentais obtidos em laboratório para a fermentação de *Saccharum officinarum*.

Chua, Lu e Liu (2018) ao estudarem diferentes cinéticas de crescimento e transformação de fermentação com cinco leveduras diferentes, encontraram um teor alcoólico de 6-7% (v/v) de etanol, a partir da produção de *T. delbrueckii* e *L. thermotolerans* que foram capazes de consumir todo o suplemento de sacarose/sucrose adicionado.

Figura 27 – Modelo de crescimento celular, C_x e os dados experimentais de C_x (A); modelo para o consumo de substrato, C_s e dados experimentais de C_s (B); modelo para a produção de etanol, C_e e os dados experimentais para C_e (C)





Li *et al.* (2020) trabalhando com a fermentação alcoólica de framboesa usando diferentes microrganismos encontraram uma boa eficiência da cultura *S. cerevisiae* caracterizada pela maior fermentação, as células exibiram um rápido crescimento após a inoculação e forneceu uma redução completa do açúcar após cinco dias. Dessa forma é possível associar uma ligação da taxa de degradação do açúcar com a viabilidade do crescimento celular.

Calicioglu, Richard e Brennan (2019) obtiveram bom êxito ao integrar plataformas de açúcar e carboxilato para melhorar o processamento de lentilhas em biorefinarias, a partir de dois ou três processos, dentre eles, a fermentação por etanol, nos

quais eles foram integrados de forma sequencial para maximizar a conversão de carbono derivado de água residual em bioprocessos.

Veloso (2019) obteve concentrações finais do etanol em biorreator batelada e batelada alimentada, com C_{s0} inicial de 180 g/L, variaram dentro de uma faixa de 76,6 a 82,0 g/L ou 9,7 a 10,4 °GL.

O critério estatístico de desvio padrão residual (RSD – *Residual Standard Deviation*) proposto por Cleran et al. (1991) foi usado para fornecer uma avaliação mais rigorosa do modelo. Onde o RSD é definido pela seguinte equação:

$$RSD(\%) = \frac{\sqrt{\frac{1}{N_p} \sum_{j=1}^{N_p} (C_{exp}(t_j) - C_{sim}(t_j))^2}}{\overline{C_{exp}}} \times 100 \quad (57)$$

Onde $C_{exp}(t_j)$ é a concentração experimental de células, de substrato, ou de etanol no tempo t_j ; $C_{sim}(t_j)$ é a concentração prevista pelo o modelo no tempo t_j ; $\overline{C_{exp}}$ é a média das concentrações experimentais e N_p é o número de pontos experimentais.

Os valores de RSD obtidos em MATLAB na avaliação da qualidade para predição do modelo para C_C , C_G e C_E , foram de 6,38, 19,53 e 22,48%, respectivamente. Os valores apresentam os desvios e comprovam quanto o modelo foi capaz de descrever satisfatoriamente o comportamento do processo. Diferentes modos de operação podem ser representados através dos parâmetros cinéticos, como observado em outros trabalhos encontrados na literatura (VELOSO, 2019; RIVEIRA *et al.*, 2017; KARAPATSIYA *et al.*, 2016). O rendimento calculado para a produção de etanol na fermentação, foi de 40,48%.

5. CONCLUSÃO

Diante dos resultados obtidos para estudar a fermentação alcoólica, pode-se concluir que houve bom êxito na criação da biblioteca em *SC Thermo Data* e do banco de dados do componente puro (Glucose) voltados para bioprocessos, incluindo todas as suas propriedades físicas e químicas estudadas.

Para as propriedades dependentes da temperatura, os coeficientes de determinação (R^2) apresentaram valores próximos a 1, sendo encontradas as constantes de correlação dos modelos das propriedades termodinâmicas e de transporte, adicionando-os a plataforma computacional *SimCentral* em *Thermo Data*

A partir de estudos experimentais da fermentação alcoólica do mosto de cana-de-açúcar (*Saccharum officinarum*) produzidos em biorreator batelada através da levedura *S. cerevisiae*, foi possível obter os parâmetros cinéticos e aplicar o modelo de Monod com inibição de substração para representar esse processo.

Comparando o modelo fenomenológico aos dados experimentais, observou-se uma boa representatividade do processo real predito através da equação, sendo comprovado através dos valores de RSD de 0,0638, 0,1953 e 0,2248, para C_C , C_G e C_E , respectivamente.

➤ Trabalhos Futuros

Toda a estrutura apresentada e validada nesse trabalho está pronta para ser simulada no *SimCentral*, sendo essa a proposta de continuidade. O principal motivo da não aplicação do modelo no software, é que a plataforma ainda não permite a estruturação de modelos em batelada.

Além disso, com base nos dados experimentais, sistemas de controle poderão ser preditos e validados posteriormente, encontrando as melhores condições operacionais para aplicação em condições reais.

REFERÊNCIAS

ABEROUMAND, S.; JAFARIMOGHADDAM, A.; MORAVEJ, M.; ABEROUMAND, H.; JAVAHERDEH, K. Experimental study on the rheological behavior of silver-heat transfer oil nanofluid and suggesting two empirical based correlations for thermal conductivity and viscosity of oil based nanofluids, **Applied Thermal Engineering**, v. 101 p. 362–372, 2016.

ABIA - **Associação Brasileira das Indústrias de Alimentação**. Disponível em: <<https://www.abia.org.br/vsn/anexos/faturamento2018.pdf>> Acesso em: 12 de Fevereiro de 2019.

ACEMOGLU, D. Technical Change, Inequality, and the Labor Market. **Journal of Economic Literature**, v. 40, ed. 1, p. 7-72, 2002.

AKIYOSHI, M. M.; SILVA, A. P. da; SILVA, M. G. da; PANDOLFELLI, V. C. Condutividade térmica e sua correlação com a temperatura e a massa específica volumétrica de materiais refratários sílico-aluminosos e aluminosos, **Cerâmica**, v. 47, n. 301, 2001.

ALAM, Md. S.; ASHOKKUMAR, B.; SIDDIQ, A. M. The density, dynamic viscosity and kinematic viscosity of protic and aprotic polar solvent (pure and mixed) systems: An experimental and theoretical insight of thermophysical properties, **Journal of Molecular Liquids**, v. 281, p. 584-597, 2019.

ALAVI, T.; PAZUKI, G.; RAISI, A. Solubility of Fructose in Water-Ethanol and WaterMethanol Mixtures by Using H-Bonding Models. **Journal of Food Science**, v. 79, n. 5, 2014.

ANDRÉS-TORO, B. de; GIRÓN-SIERRA, J. M.; LÓPEZ-OROZCO, J.A.; FERNÁNDEZ-CONDE, C.; PEINADO, J. M.; GARCIA-OCHOA, F. A kinetic model for beer production under industrial operational conditions, **Mathematics and Computers in Simulation**, v. 65-74, 1998.

ANSONI, Jonas Laerte. (2015). **Metodologia para projeto de biorreatores industriais via otimização multiobjetivo com base em parâmetros de desempenho calculados por técnicas de CFD**. Doutorado (Tese para obtenção do título de Doutor em Engenharia Mecânica com área de concentração em Térmica e Fluidos), Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo, SP, 2015.

ARIYAJAROENWONG, P.; LAOPAIBOON, P.; SALAKKAM, A.; SRINOPHAKUN, P.; LAOPAIBOON, L. Kinetic models for batch and continuous ethanol fermentation from sweet sorghum juice by yeast immobilized on sweet sorghum stalks, **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 66, p. 210-216, 2016.

ARNOUD, J. P. Origin and history of beer and brewing: From prehistoric times to the beginning of brewing science and technology, a critical essay. Alumni Association of the Wahl-Henius Institute of Fermentology, 1911.

ATKINS, P. W. *The Laws of Thermodynamics: a very short Introduction* - Oxford University Press, 2014.

AVEVA, Global Leader in Industrial Software. Text: SimCentral Simulation Platform, Cambridge, 2018. Disponível em: <https://sw.aveva.com/hubfs/pdf/datasheet/Datasheet_SE-LIO-SimSci_SimCentral_02-17-updated.pdf>. Acessado em: 20/01/2019.

AVEVA, Global Leader in Industrial Software. Text: Thermodynamics Reference Guide, Version 4.0, Cambridge, 2019.

BASTOS, R. G. **Tecnologia das Fermentações**: fundamentos de bioprocessos. São Carlos: EDUFSCar, p. 162, 2010.

BISCAY, F.; GHOUFI, A.; MALFREY, P. Surface tension of water-alcohol mixtures from Monte Carlo simulations. **The Journal of Chemical Physics**, v. 134, 2011.

BIODIESELBR. Programa Brasileiro de Álcool (Pró-Álcool), 2012. Disponível em: <<https://www.biodieselbr.com/proalcool/pro-alcool/programa-etanol#:~:text=EVOLU%C3%87%C3%83O%20DO%20PROGRAMA%20NACIONAL%20DO,da%20pol%C3%ADtica%20de%20combust%C3%ADveis%20automotivos.>>. Acesso em: 26/07/2019.

BORGES, Maria Das Graças Garcia (2001). **Tensão superficial dinâmica de soluções aquosas do surfactante catiônico cloreto de cetilpiridínio pelo o Método da massa da gota**. Dissertação de Mestrado (Mestrado em Química), Instituto de Química, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2001.

BONOMI, A.; SHMIDELL, W. Modelagem Matemática e Simulação de Processos Fermentativos. In: Schmidell, Willibaldo *et al.* (Coord.). **Biotechnologia Industrial: Engenharia Bioquímica**. São Paulo: Edgar Blücher, v. 2, p. 123-178, 2001a.

BRUNETTI, Franco. *Mecânica dos Fluidos*, 2ª ed., Pearson, 2008.

CALICIOGLU, O.; RICHARD, T. L.; BRENNAN, R. A. (2019). Anaerobic Bioprocessing of Wastewater-Derived Duckweed: Maximizing Product Yields in a Biorefinery Value Cascade. **Bioresource Technology**, v. 289, 2019.

CARVALHO, Núbia; CHAIM, Omar; CAZARINI, Edson; GEROLAMO, Mateus. Manufacturing in the fourth industrial revolution: a positive prospect in Sustainable Manufacturing, 15th Global Conference on Sustainable Manufacturing, **Procedia Manufacturing** 21, p. 671-678, 2018.

CARVALHO, J. C. M., SATO, S. Fermentação Descontínua. In: Schmidell, Willibaldo *et al.* (Coord.). **Biotechnologia Industrial: Engenharia Bioquímica**. São Paulo: Edgar Blücher, v. 2, p. 193-204, 2001a.

CASTELLAN, Gilbert William. *Fundamentos de físico-química*. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 2010.

ÇENGEL, Y. A.; BOLES, M. A. **Thermodynamics: an engineering approach**, 5th Edition in SI Units, McGraw-Hill, New York, 2006.

CHUA, J. Y.; LU, Y.; LIU, S. Q. Evaluation of five commercial non-*Saccharomyces* yeasts in fermentation of soy (tofu) whey into an alcoholic beverage. **Food Microbiology**, v. 76, p. 533–542, 2018.

CLERAN, Y.; THIBAUT, J.; CHERUY, A.; CORRIEU, G. Comparison of prediction performances between models obtained by the group method of data handling and neural networks for the alcoholic fermentation rate in enology. **Journal of Fermentation and Bioengineering**, v. 71, n. 5, p. 356–362, 1991.

COELHO, Pedro Miguel Nogueira. **Rumo à Indústria 4.0**. (2016). Mestrado (Dissertação para obtenção de Mestre em Engenharia e gestão Industrial), Departamento de Engenharia Mecânica, Faculdade de Ciências e Tecnologia – Universidade de Coimbra, Coimbra, Portugal, 65f., 2016.

COSTA, D. M. A. da. Análise do desvio de comportamento entre o gás real e ideal, **Holos**, Instituto Federal do Rio Grande do Norte, v. 2, p. 4-10, 2006.

EL-DALATONY, M. M.; SALAMA, E.; KURADE, M. B.; KIM, K.; GOVINDWAR, S. P.; KIM, J. R.; KWON, E. E.; MIN, B. JANG, M.; OH, S.; CHANG, S. W.; JEON, B. Whole conversion of microalgal biomass into biofuels through successive high-throughput fermentation, **Chemical Engineering Journal**, 360, 797-805, December, 2018.

ESFAHANI, N. N.; TOGHRAIE, D.; AFRAND, M. A new correlation for predicting the thermal conductivity of ZnO–Ag (50%–50%)/water hybrid nanofluid: An experimental study, **Powder Technology**, v. 323, p. 367-373, 2018.

FACCIOTTI, M. C. R. Fermentação Contínua. In: Schmidell, Willibaldo *et al.* (Coord.). **Biotecnologia Industrial: Engenharia Bioquímica**. São Paulo: Edgar Blücher, v. 2, p. 223-246, 2001a.

FERNANDES, M. da S.; GARCIA, R. de C. de A. (Orgs.). **Princípios de Inovações em Ciência e Tecnologia de Alimentos**. Rio de Janeiro: Editora AMCGuedes, 2015.

FERNANDES, P. M.B. et.al. Ácidos Graxos de Membrana e Trealose na Resposta de Levedura a Alta Pressão Hidrostática. Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória. 2008.

FLORENTINO, E.R. **Aproveitamento de soro de queijo de coagulação enzimática**. 138f. Tese (Doutorado em Engenharia Química), Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Departamento de Engenharia Química, Natal, RN, 2006.

FOGLER, H. Scott. **Elementos de Engenharia das Reações Químicas**, 3^a Edição, Capítulo 7: Cinética de reações não-elementares, p. 346-369, 2002.

FOGLER, H. Scott. **Essentials of Chemical Reaction Engineering**, 7th Edition, Prentice Hall International Series in the Physical and Chemical Engineering Sciences, Chapter 9:

Reaction mechanisms, pathways, bioreactions, and bioreactors, Pearson Education, Boston, EUA, 2010.

GAIJUTIS, Otavio dos Santos. **Análise e métodos práticos de ensino de automação para processos industriais: equipamento físico e simulação computacional**. Mestrado (Dissertação para o Título de Mestre em Engenharia Química), Universidade Federal de Campinas (UNICAMP), Faculdade de Engenharia Química, Campinas, SP, 2018.

GARAI, J. Physical model for vaporization, **Fluid Phase Equilibria**, v. 283, 89-92, 2009.

GEE, D. A.; RAMIREZ, W. F. A flavour model for beer fermentation. **Journal of the Institute of Brewing**, v. 100, p. 321-329, 1994.

GEE, D. A.; RAMIREZ, W. F. On-line state estimation and parameter identification for batch fermentation, **Biotechnology Prog.**, v. 12, p. 132-140, 1996.

GEE, D. A.; RAMIREZ, W. F. Optimal Temperature Control for Batch Beer Fermentation, **Biotechnology and Bioengineering**, v. 31, p. 224-234, 1988.

GTAI, Germany Trade & Invest, Industrie 4.0: Germany Market Report and Outlook, 2018. Disponível em:

<https://www.gtai.de/GTAI/Content/EN/Invest/_SharedDocs/Downloads/GTAI/Industry-overviews/industrie4.0-germany-market-outlook-progress-report-en.pdf?v=12>.

Acesso em: 20/02/2019.

HEPWORTH, N.; BROWN, A. K.; HAMMOND, J. R. M.; BOYD, J. W. R.; VARLEY, J. The use of laboratory-scale fermentations as a tool for modelling beer fermentations. **Trans IChemE**, v. 81, Part C, 2003.

HISS, H. Cinética de Processos Fermentativos. In: SCHMIDELL, W.; LIMA, U. de A.; AQUARONE, E.; BORZANI, W. (Orgs.). **Biociencia Industrial**. São Paulo: Edgard Blucher, 2001, p. 93-122.

HILL, C. G. Introduction to Chemical Engineering Kinetics e Reactor Design. New York: Wiley, 1977.

HOSSEINIFAR, P.; JAMSHIDI, S. A new correlative model for viscosity estimation of pure components, bitumens, size-asymmetric mixtures and reservoir fluids, **Journal of Petroleum Science and Engineering**, Sharif University of Technology, Tehran, Iran v. 147, 624-635, 2016.

HOU, W.; KAN, J.; BAO, J. Rheology evolution of high solids content and highly viscous lignocellulose system in biorefinery fermentations for production of biofuels and biochemicals, **Fuel**, 253, 1565-1569, May, 2019.

INCROPERA, F. P.; DEWITT, D. P.; BERGMAN, T. L.; LAVINE, A. S. Fundamentos de Transferência de Calor e Massa, Rio de Janeiro, LTC, 643p., 2008.

JOUD, Jean-Charles; BARTHÉS-LABROUSSE, Marie-Geneviève. **Physical Chemistry and Acid-Base Properties of Surface**, John Wiley & Sons, New York, 2015.

KAGERMANN, Henning. *Indústria 4.0: Mit dem Internet der Dinge auf dem Weg zur 4. industriellen Revolution*, VDI-Nachrichten, April, 2011. Disponível em: <<http://www.vdi-nachrichten.com/artikel/Industrie-4-0-Mit-dem-Internet-der-Dinge-auf-dem-Weg-zur-4industriellen-Revolution/52570/1>>. Acesso em: 22/02/2019.

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

KAUSHAL, Mehak.; AHLAWATA, Saumya.; MAKUTC, Bidhu Bhushan.; GOSWAMI, Gargia. Dual substrat e fermentation strategy utilizing rice straw hydrolysate and crude glycerol for liquid biofuel production by *Clostridium sporogenes* NCIM 2918, **Biomass and Bioenergy**, v.127, 2019.

KUMAR, M.; PRASAD, D.; GIRI, B. S.; SINGH, R. S. Temperature control of fermentation bioreactor for ethanol production using IMC-PID controller, **Biotechnology Reports**, v.22, 2019.

LEVENSPIEL, O. *Engenharia das reações químicas*. São Paulo, Edgard Blücher Ltda., 2000.

LI, H.; JIANG, D.; LIU, W.; YANG, Y. ZHANG, Y.; JIN, C.; SUN, S. (2020). Comparison of fermentation behaviors and properties of raspberry wines by spontaneous and controlled alcoholic fermentations, **Food Research International**, v. 128, 2020.

LIMA, U. A. *et al.* *Biotecnologia Industrial: Processos Fermentativos e Enzimáticos*. São Paulo - SP, Blucher, v. 3, 593p., 2001.

LU, Y.; HUANG, D.; LEE, P.R.; LIU, S.Q. Assessment of volatile and non-volatile 487 compounds in durian wines fermented with four commercial non-*Saccharomyces* yeasts. *J. 488 Sci. Food and Agriculture*. v. 96, p. 1511–1521, 2016.

MA, Y.; JAMILI, A. Modeling the density profiles and adsorption of pure and mixture hydrocarbons in shales. **Journal of Unconventional Oil and Gas Resources**, v. 14, p. 128–138, 2016.

MCKINSEY DIGITAL. *Industry 4.0 After the Initial Hype. Where Manufacturers Are Finding Value and How They can Best Capture It*, 2016.l Available at: <https://www.mckinsey.com/~media/mckinsey/business%20functions/mckinsey%20digital/our%20insights/getting%20the%20most%20out%20of%20industry%204%200/mckinsey_industry_40_2016.ashx>. Acesso em 18/02/2019.

MILLER, G.L. Use of dinitrosalicylic acid reagent for determination of reducing sugar. **Analytical Chemistry**, v.31, n.3, p.426-428, 1959.

MAPA - Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. *Anuário da Cerveja: 2019*. Secretaria da Defesa Agropecuária, Brasília: MAPA/DAS, 2020. Disponível em: <<file:///C:/Users/Salustiano/Downloads/anuario-cerveja-WEB.pdf>>. Acesso em: 01 de Maio de 2020.

MOTA, M. J.; LOPES, R. P.; SOUSA, S.; GOMES, A. M.; LORENZO, J. M.; BARBA, F. J.; SARAIVA, J. A. Utilization of glycerol during consecutive cycles of *Lactobacillus reuteri* fermentation under pressure: The impact on cell growth and fermentation profile. **Process Biochemistry**, v.75, p. 39-48, 2018.

NELSON, David L.; COX, Michael M. **Lehninger Principles of Biochemistry**, 6th Edition, Macmillan Learning, 2012.

OLIVEIRA, G. H. H. de; ARAGÃO, D. M. S.; OLIVEIRA, A. P. L. R. de; SILVA, M. G.; GUSMÃO, A. C. A. Modelagem e propriedades termodinâmicas na secagem de morangos, **Brazilian Journal and Food Technology**, Campinas, v. 18, n. 4, 314-321, out/dez, 2015

OROIAN, M.; ROPCIUC, S.; AMARIEI, S.; GUTT, G. Correlations between density, viscosity, surface tension and ultrasonic velocity of different mono- and di-saccharides, **Journal of Molecular Liquids**, v. 207, 145-151, 2015.

OSISoft. The PI System and Industrie 4.0, San Leandro, California, USA, 2016a.

OSISoft. Visualizando dados do PI System, 2016b.

PERKINS, R.; RUSHTON, H.; SHEPHARD, L.; LEGG, T. Pour Some Sugar on Me: The Relationship Between Sugar Structure and Ethanol Production, Resulting in Monosaccharides Producing a Greater Amount of Ethanol. **Journal undergraduate Biology Laboratory Investigations**, University of Oklahoma, Department of Biology, 2019.

QU, Y.; JIANG, J.; LIU, X.; WEI, P.; YANG, X.; TANG, C. Cell Cycle Inhibitor Whi5 Records Environmental Information to Coordinate Growth and Division in Yeast, **Cell Reports**, v. 29, p. 987-994, 2019.

RAHMAN, Q. M.; ZHANG, B.; WANG, L.; SHAHBAZI, A. Acombined pretreatment, fermentation and etanol-assisted liquefaction process for production of biofuel from *Chlrolla* sp., **Fuel**, v. 257, December, 2019.

RECONDO, M. P.; ELIZALDE, B. E.; BUERA, M. P. Modeling Temperature Dependence of Honey Viscosity and of Related Supersaturated Model Carbohydrate System. **Journal Food Engineering**, 126-134, 2006.

RINALDI, Giulia Ducatti. (2019). **Estudo do equilíbrio de sólido-líquido de soluções de açúcares utilizando o Cosmo-sac**. Trabalho (Conclusão de Curso em Engenharia Química), Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, Departamento de Engenharia Química, RS, 2019.

RIVEIRA, E. C.; YAMAKAWA, C. K.; SAAD, M. B. W.; et al. Effect of temperature on sugarcane ethanol fermentation: Kinetic modeling and validation under very-high-gravity fermentation conditions. **Biochemical Engineering Journal**, v. 119, p. 42–51, 2017.

- RODMAN, A. D.; GEROGIORGIS, D. I. Multi-objective process optimisation of beer fermentation via dynamic simulation, **Food and Bioproducts Processing**, v. 100, p. 255-274, 2016.
- ROSA, N. A.; AFONSO, J. C. A química da cerveja. **Química Nova**, v. 37, n. 2, p. 98-105, 2015.
- ROSER, Christoph. “Faster, Better and Cheaper” in the History of Manufacturing: from the Stone Age to lean Manufacturing and Beyond. Boca Raton: Productivity Press, v. 1, p. N, 2016.
- RUBMANN, M.; Lorenz, M.; GERBERT, P.; WALDNER, M.; JUSTUS, J.; ENGEL, P.; HARNISCH, M. **Industry 4.0: The Future of Productivity and Growth in Manufacturing Industries.**, p. 1-14, 2015.
- SCHMIDELL, Willibaldo; LIMA, Urgel de Almeida; AQUARONE, Eugênio; BORZANI, Walter. **Biotecnologia Industrial**, Editora Edgard Blucher, ed.1, v.2, p.193-204, São Paulo, 2001.
- SCHWAB, Klaus. The Fourth Industrial Revolution. **World Economic Forum**, Switzerland, 2016.
- SHANTHI, G.; PREMALATHA, M.; ANANTHARAMAN, N. Effects of l-amino acids as organic nitrogen source on the growth rate, biochemical composition and polyphenol content of *Spirulina platensis*. **Algal Research**, v. 35, p. 471–478, 2018.
- SILVA, J. A. *et al.* Aplicação da Metodologia de Planejamento Fatorial e Análise de Superfícies de Resposta para Otimização da Fermentação Alcoólica. v. 31. Universidade Estadual da Paraíba: **Química Nova**. 2008.
- SMITH, J. M.; VAN NESS, H. C.; ABBOTT, M. M. **Introdução à termodinâmica da Engenharia química**, Rio de Janeiro, LTC, 2007.
- STASZEL, C.; YARIN, A. L. Exponential vaporization fronts and critical heat flux in pool boiling, **International Communications in Heat and Mass Transfer**, v. 98, 171-176, 2018.
- TELIS, V. R. N.; TELIS-ROMERO, J.; MAZZOTTI, H. B.; GABAS, A. L. Viscosity of Aqueous Carbohydrate Solutions at Different Temperatures and Concentrations, **International Journal of Food Properties**, v. 10, p. 185-195, 2007.
- THIRUMALESHWAR, M. **Fundamentals of heat and mass transfer**. 2 ed. Pearson Education India, 766p. , 2006.
- TRELEA, I. C.; TITICA, M.; CORRIEU, G. Dynamic optimisation of the aroma production in brewing fermentation. **Journal of Process Control**, v. 14, p. 1-16, 2004.
- VELOSO, Ivan Ilich Kerbauy. (2019). **Modelagem e otimização da fermentação alcoólica em batelada alimentada a baixa temperatura**. Dissertação de Mestrado (Mestrado em Engenharia Química), Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, SP, 2019.

VENKATESAN, D.; AMARNATH, D. J.; KRISHNA, T. S.; BISWAS, P.; DEY, R. Densities, viscosities and excess parameters of octanol with alkyl(C1 – C4) acetates at varying temperatures, **Journal of Molecular Liquids**, v. 299, 2020.

VENTURINI FILHO, Waldemar Gastoni. *Bebidas Alcoólicas*, São Paulo: Blucher, ed. 2, v. 1, 575p., 2016.

VENKANNA, B. K. *Fundamentals of heat and mass transfer*. PHI Learning Pvt. Ltd., 492p., 2010.

WATANABE, Osamu; ISODA, Satoru. Integrated model of reaction rate equations and thermal energy balance in aerobic bioreactor for food waste decomposition, **Journal of Environmental Sciences**, v. 23, p. 84-89, 2011.

WEYER, S.; SCHMITT, M.; OHMER, M.; GORECKY, M. IFAC-Papers Online, v. 48, ed.3, p. 579–584, 2015.

WOHLFARTH, Christian. *Surface Tension of Pure Liquids and Binary Liquid Mixtures*, v. 28, Springer, Germany, 2016.

WOLF, B.; FOGLER, H. S. Alteration of the Growth Rate and Lag Time of *Leuconostoc mesenteroides* NRRL-8523, **Biotechnology and Bioengineering**, v. 72, n.6, 603p., 2001B.

WOLF, B.; FOGLER, H. S. Growth of *Leuconostoc mesenteroides* NRRL-8523, in Alkaline Medium, **Biotechnology and Bioengineering**, v. 89, 96p., 2005.

YANG, X.; WANG, J.; FANG, Y. Solubility and solution thermodynamics of glucose and fructose in three asymmetrical dicationic ionic liquids from 323.15 K to 353.15 K, **Journal Chemical Thermodynamics**, 139, Elsevier, 2019.

YUAN, W.; HANSEN, A. C.; ZHANG, Q. Vapor pressure and normal boiling point predictions for pure methyl esters biodiesel fuels, **Fuel** 84, p. 943-950, 2005.

ZHANG, F.; JOHNSON, D.M.; JOHNSON, M.A. Development of a simulation modelo of biomass supply chain for biofuel production, **Renewable Energy** 44, 380-391, 2012.