



LUCAS ALCÂNTARA CAVALCANTE

**FERMENTAÇÃO ALCÓOLICA EXTRATIVA: TÉCNICAS,
APLICAÇÃO E PERSPECTIVAS**

**LAVRAS – MG
2022**

LUCAS ALCÂNTARA CAVALCANTE

**FERMENTAÇÃO ALCOÓLICA EXTRATIVA: TÉCNICAS, APLICAÇÃO E
PERSPECTIVAS**

Monografia apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Curso de Engenharia Química, para a obtenção do título de Bacharel.

Prof. Dr. Gilson Campani Junior
Orientador

**LAVRAS – MG
2022**

LUCAS ALCÂNTARA CAVALCANTE

**FERMENTAÇÃO ALCOÓLICA EXTRATIVA: TÉCNICAS, APLICAÇÃO E
PERSPECTIVAS**

Monografia apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Curso de Engenharia Química, para a obtenção do título de Bacharel.

Prof. Dr. Gilson Campani Junior
DEG/UFLA

Prof. Dr. Luciano Jacob Correa
DEG/UFLA

Prof. Dra. Isabele Cristina Bicalho
DEG/UFLA

**LAVRAS – MG
2022**

AGRADECIMENTOS

Agradeço à Deus por me conceder o dom da sabedoria e por colocar pessoas especiais no meu caminho, que contribuíram com a minha conquista.

Agradeço profundamente as minhas irmãs, Marina, Luíza e Giulia, aos meus familiares, por todos os cuidados ao longo da vida, pelo amor concebido e por todo apoio durante minha trajetória. Em especial a minha Mãe, Ana Paula, um exemplo de mulher guerreira que se esforçou para que eu pudesse realizar esse curso e para finalizar essa etapa da minha vida.

Agradeço aos meus amigos, irmãos que fiz em Lavras, El Vini, Fefinho, Pansani e Thom-Thom. Sem eles eu não teria conseguido superar as dificuldades que encontrei e nem ter vivido grandes felicidades.

Agradeço aos meus amigos do Gramado, que fizeram meus dias mais felizes e me tornaram uma pessoa melhor, carrego um pouco de cada comigo.

Agradeço a Marcelle, por todo apoio, paciência e momentos felizes durante essa trajetória.

Aos professores que me formaram e pelos conhecimentos transmitidos durante a vida. Em especial aos professores do corpo docente do curso de Engenharia Química da UFLA, pelo exemplo de profissionalismo e por me demonstrar toda a beleza da Engenharia Química.

À Universidade Federal de Lavras e aos programas de extensão por me permitirem conhecer pessoas incríveis e obter aprendizados.

Ao meu orientador, Gilson, por aceitar me orientar nesse trabalho, e aos professores Isabele e Luciano, pelos ensinamentos valiosos, sugestões certeiras, paciência, confiança e disponibilidade.

RESUMO

O Brasil é o maior produtor mundial de etanol derivado da cana-de-açúcar, sendo o segundo maior produtor de etanol do mundo. Essa capacidade se deve por fatos históricos e também pelas vantagens geográficas que o país apresenta. Atualmente, o setor sucroalcooleiro tem ampliado suas fronteiras de produtos fornecidos, como a energia elétrica e o etanol de segunda geração. Fica evidente a magnitude deste setor e a importância econômica para o país, porém existem ainda processos que apresentam altos custos associados, sendo a produção de etanol um deles. O processo fermentativo utiliza microrganismos vivos para realizar a fermentação do açúcar e obter o etanol como produto. No entanto, esse processo apresenta inibição associado ao produto, onde o próprio etanol é um agente toxicológico para o microrganismo. Em concentrações próximas de 12% v/v (12°GL), o efeito inibitório é total, sendo necessária, dessa forma, a utilização de fermentadores de grandes volumes para tornar o processo produtivo viável, o que acarreta em um aumento do custo da etapa de destilação. Isso se deve ao álcool estar bastante diluído em água, sendo necessário uma grande quantidade de energia para realizar a separação de ambos, além da geração de grandes volumes de resíduos, conhecido como vinhaça. Logo, ficam evidentes os efeitos prejudiciais do etanol para o processo fermentativo e suas consequências. Uma alternativa para sanar esse problema é a utilização do método da fermentação alcoólica extrativa, o qual se baseia na retirada contínua do etanol do meio, diminuindo e até mesmo extinguindo o efeito inibitório. Neste trabalho, são apresentados os diferentes métodos de extração e recuperação de etanol, discutindo as vantagens e desvantagens de cada um. Enfatizam-se os métodos de extração líquido-líquido e arraste gasoso. Aprofundando mais no tema, é realizada a análise de trabalhos acadêmicos sobre o método de arraste gasoso, a partir dos quais se constatou um rendimento de até 50% superior ao processo fermentativo convencional. Porém a fermentação extrativa não se demonstrou ser economicamente viável de acordo com os trabalhos analisados, devido aos altos custos de implementação e operação do processo.

Palavras-chave: Etanol, arraste gasoso, CO₂, Extração Líquido-Líquido, Fermentação Extrativa

ABSTRACT

Brazil is the world's largest producer of ethanol derived from sugarcane, being the second largest producer of ethanol in the world. This capacity is due to historical facts and also to the geographical advantages that the country has. Ethanol is classified as a biofuel, which means that it comes from biomass, a great alternative for replacing fuels derived from petroleum. Currently, the sugar and ethanol sector has expanded its frontiers of products supplied, with electric energy and second-generation ethanol. It is evident the magnitude of this sector and the economic importance for the country, but there are still processes that have high associated costs, being the production of ethanol one of them. The fermentative process uses living microorganisms to carry out the fermentation of sugar into ethanol as a product. However, this process presents inhibition associated with the product, where ethanol itself is a toxicological agent for the microorganism. At concentrations close to 12% v/v (12°GL), the inhibitory effect is total, so it is necessary to use fermenters with large volumes to make the production process viable, which leads to an increase in the cost of the distillation operation. This is due to the fact that alcohol is very diluted in water, requiring a large amount of energy to separate both, in addition to generating large volumes of waste, known as vinasse. Therefore, the harmful effects of ethanol on the fermentation process and its consequences are evident. An alternative to solve this problem is the use of the extractive alcoholic fermentation method, which is based on the continuous removal of ethanol from the medium, reducing and even extinguishing the inhibitory effect. In this work, different methods of ethanol extraction and recovery are presented. Advantages and disadvantages of each are also discussed, emphasizing the methods of liquid-liquid extraction and gas stripping. Going deeper into the subject, the analysis of academic works on the stripping method is carried out, where a yield of up to XX% higher than the conventional fermentation process has been reported. However, extractive fermentation was not shown to be economically viable according to the works, due to the high costs of implementation and operation of the process.

Keywords: Ethanol, Stripping, CO₂, Liquid-Liquid extraction

LISTA DE EQUAÇÕES

Equação 1 – Estequiometria da Conversão da Sacarose em Etanol.....	27
Equação 2 – Coeficiente de Distribuição de Etanol.	33
Equação 3 – Seletividade.....	33

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Ranking Mundial de Produtores de Etanol	15
Figura 2 – Produção de Etanol no Brasil.....	16
Figura 3 – Plantio Mecanizado.....	17
Figura 4 – Fluxograma do Processo.....	19
Figura 5 – Processo em batelada alimentada.....	24
Figura 6 – Processo fermentativo contínuo.....	25
Figura 7 – Rota bioquímica da fermentação.....	26
Figura 8 – Fermentação Alcoólica Extrativa com Flash a Vácuo.....	31
Figura 9 – Fermentação Alcoólica Extrativa com Perstração	32
Figura 10 – Fermentação Alcoólica Extrativa com Adsorção.....	33
Figura 11– Fermentação Alcoólica Extrativa com Stripping.....	36
Figura 12– Coluna de Bolhas.....	39
Figura 13 – Coluna de Pratos.....	40
Figura 14– Coluna de Recheio.....	41

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	10
2. OBJETIVOS	Erro! Indicador não definido.
2.1. Objetivo geral.....	Erro! Indicador não definido.
3. A PRODUÇÃO DE ETANOL NO BRASIL.....	13
3.1 Processo produtivo.....	15
3.1.1. Preparo do solo	15
3.1.2. Plantio	15
3.1.3. Colheita.....	16
3.1.4. Processo industrial.....	17
4. FERMENTAÇÃO ALCOÓLICA	22
4.1. Processo em batelada.....	22
4.2. Processo em batelada alimentada.....	22
4.3. Processo contínuo.....	24
5. BIOQUÍMICA DO PROCESSO FERMENTATIVO	26
5.1. pH	27
5.2. Temperatura.....	27
5.3. Contaminação microbiológica	28
5.4. Substrato.....	28
5.5. Efeitos inibitórios do etanol	28
6. FERMENTAÇÃO ALCOÓLICA EXTRATIVA	30
6.1. <i>Flash</i> a vácuo.....	30
6.2. Perstração	31
6.3. Adsorção	32
6.4. Extração líquido-líquido.....	33
6.4.1. Coeficiente de distribuição de etanol	34
6.4.2. Seletividade	34
6.4.3. Solubilidade.....	34
6.4.4. Viscosidade.....	34
6.4.5. Custo	34
6.5. Extração por arraste gasoso (<i>stripping</i>)	35

7. MÉTODOS PARA RECUPERAÇÃO DE ETANOL.....	37
7.1. Colunas de paredes molhadas.....	37
7.2. Coluna de bolhas.....	38
7.3. Coluna de pratos.....	38
7.4. Coluna de recheio.....	39
8. ANÁLISE E DISCUSSÃO DE ESTUDOS SOBRE REMOÇÃO DE ETANOL DE SOLUÇÕES HIDROALCÓOLICAS POR ARRASTE UTILIZANDO CO₂.....	41
8.1. Pesquisa bibliográfica.....	41
8.2. Análise e Discussão.....	41
9. CONCLUSÃO E PERSPECTIVAS.....	46
REFERÊNCIAS.....	48

1. INTRODUÇÃO

O esforço pela substituição da utilização de combustíveis, juntamente com a crescente demanda energética global, tem intensificado a busca por combustíveis alternativos, onde os biocombustíveis se destacam pela sua característica de ser uma fonte limpa e renovável frente ao combustível fóssil, proveniente do petróleo (SEABRA et al., 2014).

Neste cenário, a produção de combustíveis utilizando biomassa se destaca devido à baixa emissão de gases efeito estufa (GEE) por unidade de energia produzida e ao fato de ser renovável. O etanol, juntamente com o biodiesel, são os principais biocombustíveis líquidos utilizados no Brasil, sendo o biodiesel adicionado ao diesel de petróleo em proporções variadas (ANP, 2021).

A produção de etanol no Brasil se iniciou através do Programa Nacional do Álcool (Pró Álcool) nos anos 70, programa esse de incentivo à produção de etanol para a substituição da gasolina. Devido a novos incentivos como os motores 'flexfuel' e à obrigatoriedade de se misturar etanol à gasolina, a produção do etanol se tornou viável economicamente (DU e CARRIQUIRY, 2013). Atualmente, o principal programa de incentivo à participação de biocombustíveis na matriz energética do país, juntamente com as metas ambientais e o compromisso assumido em acordos internacionais, Acordo de Paris, é o programa RenovaBio (ANP,2021).

Sobre a produção de etanol, o Brasil se destaca como o segundo maior produtor no mundo. Além disso, o país é o maior produtor quando se considera o etanol obtido da cana-de-açúcar. Na safra 2020/2021, o Brasil produziu 32,80 milhões de metros cúbicos (m³) de etanol, sendo 69% (22,55 milhões de m³) etanol hidratado e 31% (10,25 milhões m³) etanol anidro (ANP, 2021).

O processo predominante de obtenção de etanol no Brasil é o processo via rota fermentativa utilizando cana-de-açúcar como matéria-prima, obtendo-se o etanol de primeira geração (etanol 1^oG). Outra rota de obtenção é pela via química, através de hidratação direta ou indireta do etileno. Desde a introdução da cultura no período colonial, o Brasil realiza o cultivo da cana-de-açúcar graças às ótimas condições climáticas, tipo de solo e à grande extensão territorial, o que torna a utilização da cana economicamente viável (BASSO et al., 2011).

O etanol é obtido através de um processo fermentativo, no qual é produto do metabolismo de leveduras no consumo de substratos (hexoses), gerando o chamado 'vinho', mistura essa formada majoritariamente por água, produtos secundários e possuindo um teor de

etanol que varia de 8% a 12% v/v. É possível se utilizar diretamente o caldo para a fermentação (destilarias autônomas), ou ainda o mel final proveniente da produção de açúcar (destilarias integradas à fabricação de açúcar), sendo o segundo cenário o predominante no Brasil.

A levedura amplamente utilizada é a *Saccharomyces cerevisiae*. Por se tratar de um processo bioquímico, a fermentação deve ser conduzida sob condições específicas e controladas para se obter resultados satisfatórios.

Devido ao baixo teor alcoólico que se obtém no vinho, é necessário a utilização de dornas de fermentação com grandes capacidades para que se obtenha um volume de etanol viável economicamente, além da alta demanda energética necessário no processo de destilação, aproximadamente 2,6 kg de vapor por kg de etanol produzido (ZARPELEON, 2021). Além disso, gera-se um grande volume de resíduo, conhecido como vinhaça, em torno de 10 a 15 litros por litro de etanol produzido (MOHANA et al., 2009).

A obtenção de um baixo teor alcoólico no vinho é devido à própria bioquímica do processo fermentativo, na qual ocorre o efeito inibitório do etanol sobre a levedura, acarretando na alteração da membrana celular, causando a perda da atividade metabólica e assim impossibilitando se obter um vinho com alto teor alcoólico. (LY et al., 2002).

Dessa forma, uma alternativa para contornar o efeito inibitório do etanol é realizar a retirada do mesmo durante a fermentação, em um processo denominado de fermentação alcoólica extrativa. Dentre as técnicas atualmente em desenvolvimento, a extração por CO₂ tem se mostrado como uma alternativa promissora. Portanto, o estudo dessas técnicas inovadoras é importante no cenário atual, em que as empresas buscam elevar a produtividade e reduzir os impactos dos seus processos.

O estudo do estado da arte sobre a fermentação alcoólica extrativa fornece importante contribuição para constituição do campo teórico e prático dessa área de conhecimento, apresentando as lacunas existentes e conduzindo à compreensão do seu estado, amplitude, bem como de suas tendências teóricas e vertentes metodológicas (LAKATOS, MARCONI, 2003). Em outras palavras, através do conhecimento dos potenciais e das restrições existentes nessa tecnologia, pode-se identificar suas atuais limitações técnicas e econômicas, auxiliando no direcionamento de futuras pesquisas e desenvolvimentos na área.

Este trabalho está dividido seis seções relativas aos temas abordados. Primeiramente, discute-se a produção de etanol no Brasil, trazendo dados referentes a nível mundial e nacional. Então é abordado o processo industrial da fabricação do etanol via cana-de-açúcar, abordando desde o plantio até o produto finalizado. Aprofundando no processo fermentativo,

são citadas as formas de realizar o processo fermentativo. Posteriormente, é esclarecida a bioquímica do processo fermentativo e os principais parâmetros que influenciam no seu rendimento. Após abordar o tema anterior, é explanado o foco principal deste trabalho, a fermentação alcoólica extrativa, onde são apresentados os principais métodos atualmente em estudo e desenvolvimento. Após abordar as tecnologias de extração, são discutidos os métodos de recuperação do etanol extraído do meio fermentativo, citando as principais técnicas de recuperação. Encaminhando para o final do trabalho, tem-se a análise e discussão de pesquisas referentes à técnica de remoção de etanol de soluções hidroalcoólicas por arraste utilizando CO₂. Por fim, é realizada a conclusão de todo o trabalho e a discussão das perspectivas sobre os métodos de extração, desafios encontrados nas técnicas de recuperação e barreiras para implementação da fermentação extrativa alcoólica em escala industrial.

O presente trabalho tem como objetivo identificar, descrever e analisar resultados obtidos em pesquisas recentes sobre o processo fermentativo alcoólico empregando técnicas extrativas, em especial a técnica de arraste gasoso utilizando CO₂. Busca-se, desse modo, identificar os principais desafios para o emprego em escala industrial e os resultados promissores nos estudos já realizados.

2. A PRODUÇÃO DE ETANOL NO BRASIL

O plantio da cana-de-açúcar ocorre no Brasil desde o período colonial, à época utilizado para a obtenção do açúcar, especiaria que apresentava grande valor econômico. A utilização da cana-de-açúcar como matéria-prima para a obtenção de etanol teve seu início por volta de 1970, através do estímulo estatal.

Devido à disseminação do etanol como combustível e aditivo na gasolina, a cadeia produtiva e de comercialização do etanol passou por ciclos de baixa e alta intervenção estatal, devido às oscilações do preço do petróleo e crises internas. Posteriormente com o aumento do volume produzido, tornou-se economicamente viável a venda do álcool para setores como a indústria farmacêutica, química, cosméticos e bebidas.

De acordo com o Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE), na safra 2020/2021, o Brasil colheu cerca de 642 milhões de toneladas de cana-de-açúcar. Esse valor demonstra a magnitude do setor sucroalcooleiro, onde a cana se destaca como uma ótima matéria-prima, devido à sua alta concentrações de açúcares. Além disso, ela apresenta uma maior produtividade por área colhida, frente a outras fontes de açúcares (ATALA, 2004)

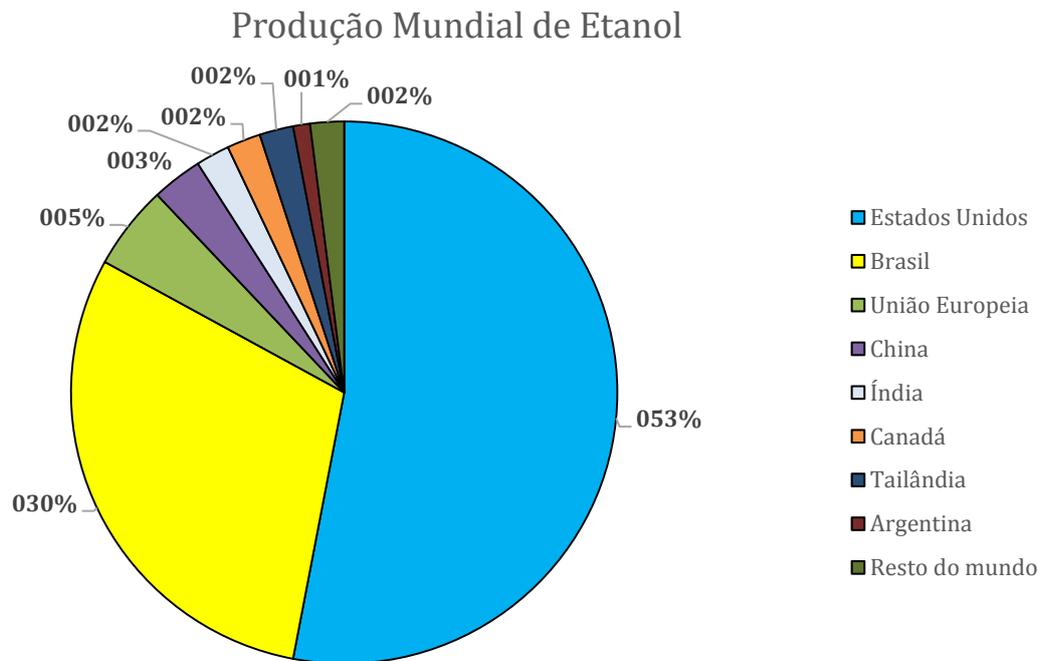
A utilização direta dos açúcares obtidos da cana, como a sacarose, define-se como etanol de primeira geração (etanol 1G). Já quando se utiliza do material lignocelulósico, refere-se como etanol de segunda geração (etanol 2G), onde o Brasil se desponta por ser o pioneiro em possuir plantas industriais de etanol 2G, sendo a primeira delas em operação localizada em Alagoas e outras em fases de construção. Porém, a produção de etanol é majoritariamente através da primeira geração, por ser uma tecnologia já consolidada e aplicável a nível industrial.

O processo de obtenção de etanol é baseado na fermentação de mostos contendo açúcares. Em plantas integradas a fábricas de açúcar, utiliza-se o melaço resultante do processo de cristalização do açúcar como fonte de açúcares, realizando a diluição utilizando o próprio caldo da cana ou água. Já em destilarias autônomas a fonte de açúcar é o caldo proveniente da moagem da cana. O montante total de açúcares contidos em uma solução é definido como açúcares redutores totais (ATR), parâmetro utilizado para os balanços de massa de toda unidade industrial (PERERIRA et al., 2018). Para o processo fermentativo, a matéria-prima pode ser dividida em duas grandes categorias, sendo: fermentescíveis e não-fermentescíveis. Define-se como fermentescíveis a matéria-prima que não necessita de tratamento prévio para que a levedura o possa assimilar. Já os não-fermentescíveis necessitam de tratamento prévio, como o cozimento e a hidrólise enzimática, para que a levedura seja capaz de assimilar a matéria-prima (MENEZES, 1980).

O processo integrado de açúcar e etanol é majoritariamente empregado no Brasil, correspondendo a 70% das instalações industriais, o restante são destilarias autônomas. Recentemente as unidades industriais tem iniciado o processo de exportação de energia elétrica gerada a partir da queima do bagaço da cana-de-açúcar, tornando a energia um dos produtos gerados no setor (HENDLER, 2011).

O Brasil, segundo a Renewable Fuels Association (RFA), se encontra em segundo lugar na classificação dos maiores produtores de etanol com finalidade de combustível, ficando atrás somente dos Estados Unidos. A produção do Brasil corresponde a 30% de toda produção mundial, como é possível observar na Figura 1.

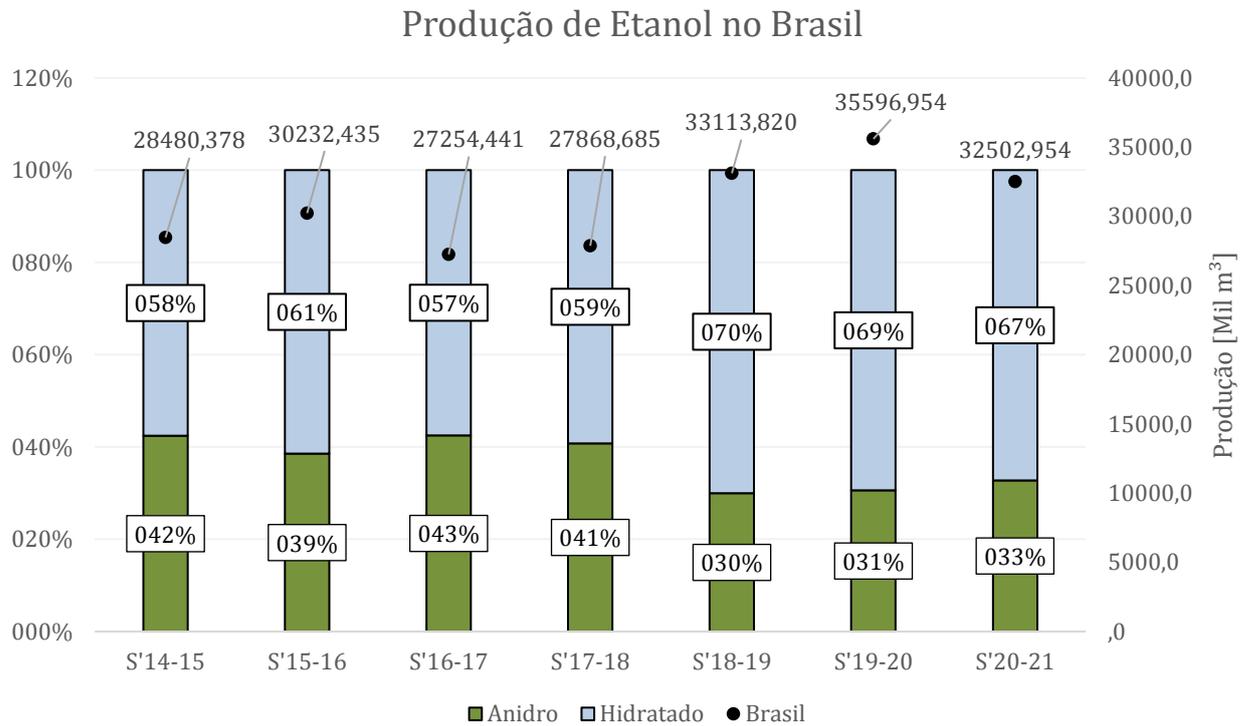
Figura 1: Ranking Mundial de Produtores de Etanol



Fonte: Adaptado de Renewable Fuels Association (2022).

A produção de etanol no Brasil tem variado de acordo com os anos devido ao preço de mercado do açúcar. Pelo fato de as plantas serem integradas, é realizada a manobra para maximizar a produção de uma das commodities, açúcar ou álcool. Através da Figura 2, é possível observar a produção do etanol e a fração correspondente de anidro e hidratado.

Figura 2 – Produção de Etanol no Brasil



Fonte: Do autor (2022).

3.1 Processo produtivo

3.1.1. Preparo do solo

O preparo do solo para o cultivo da cana-de-açúcar envolve camadas mais profundas se comparado a outras culturas. Isso se deve pelo fato das raízes se concentrarem a uma profundidade de 40 a 45 cm de solo. Dessa forma, realiza-se o plantio a uma profundidade de no mínimo 30 cm (CÂMARA, 2006).

Para realizar o preparo do solo, se faz necessário operações que variam de acordo com as condições do terreno, tipo de solo, inclinação entre outras. As operações mais usuais são a calagem, aração, gessagem e gradagem niveladora.

3.1.2. Plantio

O plantio da cana-de-açúcar é realizado de acordo com sua localização geográfica, devidos às divergências climáticas dentro do território nacional. A região Centro-Sul é responsável por 79% das unidades sucroalcooleiras do Brasil, enquanto o restante encontra-se na região Norte/Nordeste (CONAB, 2008). O plantio geralmente é realizado nos meses de janeiro a maio, caracterizado como plantio de 18 meses. Quando realizado entre os meses de

janeiro a março, o plantio é definido como plantio de verão.

Além da profundidade já citada anteriormente, outro importante fator para o plantio é o espaçamento, pois impacta diretamente na produtividade/área, reduz o efeito de vegetação selvagem e adequa ao tipo de maquinário utilizado para a colheita. O espaçamento mais utilizado varia de 1,0 a 1,6 metros, definidos de acordo com as características do terreno e do maquinário de colheita (SEGATO et al, 2006).

Figura 3 – Plantio Mecanizado



Fonte: <https://www.comprerural.com/startup-ja-plantou-mais-de-20-milhoes-de-mudas-de-cana/>

3.1.3. Colheita

Para a realização da colheita da cana-de-açúcar, existem três maneiras distintas, sendo: colheita manual, colheita semimecanizada e sistema mecanizado. A colheita manual foi bastante utilizada, porém com a implementação de leis trabalhistas, o carregamento manual tornou-se proibido, favorecendo a extinção dessa modalidade. Além disso, a prática de queima do canavial tem sido gradativamente coibida por leis e normativas nos diferentes estados da Federação, o que também dificulta a colheita manual. Já a colheita semimecanizada se caracteriza pelo corte manual e carregamento realizado por maquinário, sendo uma técnica bastante aplicada em locais de alta declividade, onde não permitem a

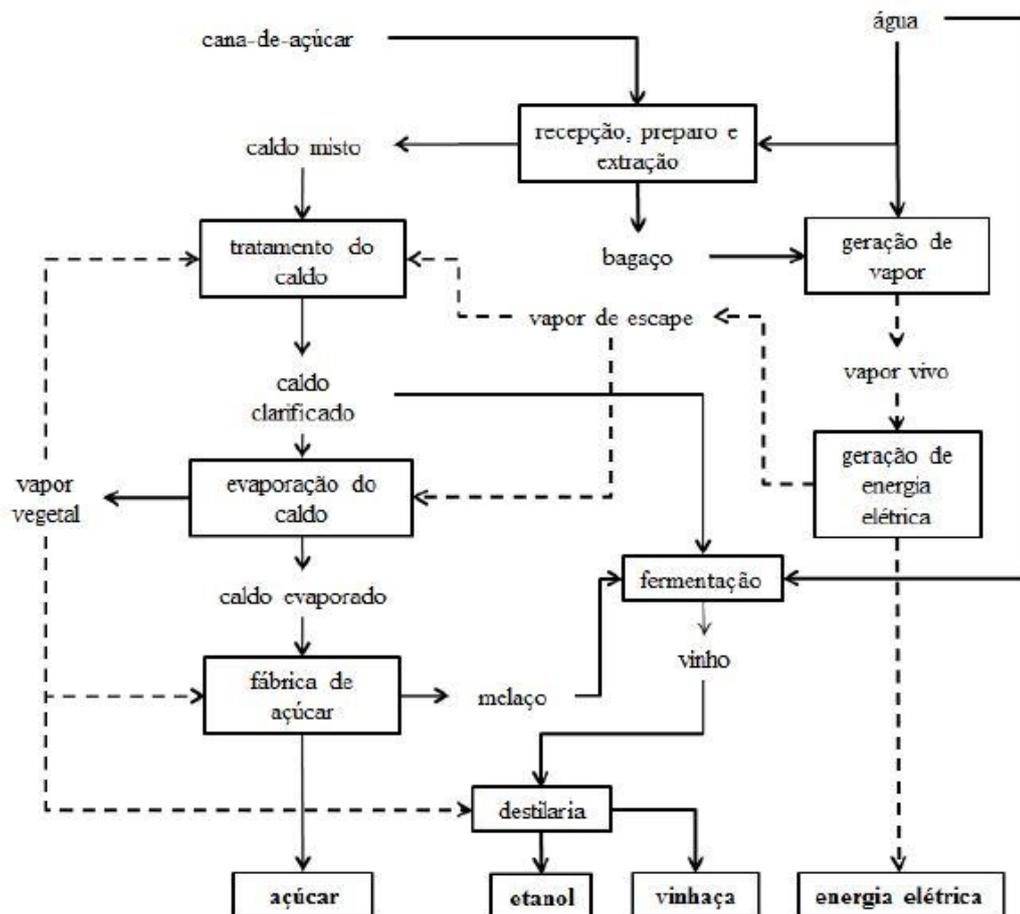
atividade de máquinas. Os sistemas mecanizados, por fim, utilizam de maquinários para a realização do corte e transporte da matéria-prima.

Após o corte, a cana-de-açúcar é transportada até a indústria. Essa atividade é realizada por caminhões que possuem grande capacidade de carga, de 25 a 60 toneladas por viagem (SEGATO et al, 2006).

3.1.4. Processo industrial

A Figura 4 apresenta um fluxograma simplificado das etapas do processamento industrial da cana-de-açúcar em uma típica destilaria anexa para obtenção de açúcar e álcool. Os primeiros grupos de operações, recepção e preparo da cana, extração, tratamento e concentração do caldo, englobam atividades comuns no processo de produção tanto de açúcar quanto de álcool. Observa-se a presença de três insumos fundamentais para o processamento da cana: água, vapor e eletricidade, sendo os dois primeiros utilizados e retornados às operações do processo por meio do tratamento da água e do vapor. Vale ressaltar a importância de setores auxiliares presentes na estrutura industrial, como laboratórios, oficina mecânica e elétrica, setores esses que dão suporte de materiais e serviços aos demais.

Figura 4 – Fluxograma do Processo



Fonte: Adaptado de Hendler (2011).

O processo se inicia na etapa de recepção, onde é mensurada a quantidade de ART presente na matéria-prima e obtidos os parâmetros de qualidade da cana. O teor de ART é utilizado para calcular o pagamento dos fornecedores de cana e definição do plano de produção.

Após a etapa de recepção da cana-de-açúcar, a mesma é descarregada em uma mesa alimentadora que alimenta a etapa de preparo. O processo de preparo consiste na limpeza a seco com peneiras vibratórias e ventiladores industriais, responsáveis pela separação da palha e sólidos leves, provenientes do corte mecanizado.

Depois de passar pelo processo de limpeza, a matéria-prima é enviada para a esteira metálica, na qual passa pelas etapas de picagem e pelo desfibrador. O objetivo dos picadores é realizar a picagem da cana em pequenos toletes. Já o desfibrador tem como objetivo realizar, juntamente com os picadores, o aumento da densidade, facilitando o processo de moagem na etapa de extração. Após o desfibrador existe um eletroímã responsável pela captura de qualquer material ferroso ou magnético que possa causar dano às etapas seguintes.

O material desfibrado, proveniente da etapa de preparo, denomina-se bagaço. A etapa da extração consiste na separação física do caldo do bagaço utilizando-se de duas formas distintas, a moagem ou difusão. A primeira forma submete o bagaço a pressão mecânica através de ternos de moenda, geralmente com 4 a 6 estágios, juntamente com a embebição de água. Já a difusão utiliza-se do princípio da transferência de massa para realizar o esgotamento do bagaço, obtendo um líquido rico em açúcares.

A etapa de extração gera um bagaço com baixo residual de açúcar, o qual é direcionado para um depósito, onde pode ser vendido ou utilizado para geração de energia e vapor.

Na geração de vapor que será utilizado no processo, utiliza-se o bagaço como combustível. A queima é feita utilizando caldeiras, onde os vapores gerados a alta pressão, 15 kgf/cm² a 70 kgf/cm², são utilizados para os acionamentos de turbinas, responsáveis pela transformação da energia térmica em mecânica, possibilitando o funcionamento dos ternos da moenda, picadores e desfibrador. O vapor é também utilizado no acionamento de turbinas acopladas a geradores elétricos, dessa forma gerando energia elétrica que é utilizada na unidade industrial. O vapor residual apresenta uma pressão de aproximadamente 1,3 kgf/cm² a 1,5 kgf/cm², denominado vapor de escape, o qual é utilizado nos processos, como evaporação de caldo, cozimento e destilaria.

O caldo proveniente do bagaço moído ainda possui sólidos residuais, impurezas orgânicas e minerais, além da presença de microrganismos. Todos esses resíduos devem ser removidos para obter uma boa eficiência e qualidade na fábrica de açúcar e destilaria (MARQUES et al., 2009). Para a retirada de sólidos grosseiros, utiliza-se de peneiras; já para particulados menores são necessárias operações físico-químicas, sendo as mais comuns: aquecimento, calagem, sulfitação, decantação e filtragem. O aquecimento é importante para diminuir a viscosidade do fluído e também realizar a esterilização de microrganismos sensíveis à temperatura. O aquecimento se dá em duas etapas, a primeira elevando o caldo até a temperatura próxima de 70 °C e, após a calagem, elevando sua temperatura até 105 °C. O pH do caldo proveniente da extração tem um valor próximo de 5,5, valor esse que favorece a degradação dos açúcares. Portanto, a calagem tem como objetivo realizar a elevação do pH para próximo de 7 para a fábrica de açúcar e 6,5 para a destilaria. Além da elevação do pH, a calagem favorece a etapa de decantação, devido à formação de flocos de matéria que se aglutinam no agente flocculante de fosfato de cálcio, proveniente da reação do ácido fosfórico da cana mais o cálcio da calagem (LIMA, BASSO e AMORIM, 2001). A etapa de sulfitação é utilizada somente quando se deseja obter o açúcar branco e um caldo mais clarificado. A

etapa de decantação é responsável por realizar a separação dos sólidos, que se precipitam no interior do equipamento, gerando o caldo livre de sólidos pesados. O caldo agora é denominado caldo clarificado, o qual é submetido à etapa de filtragem, para a retirada de sólidos finos e então é enviado para a etapa de evaporação.

Como visto anteriormente, com exceção da etapa de sulfitação, até a obtenção do caldo clarificado ocorrem os mesmos processos industriais para a produção de açúcar e etanol, demonstrando a sinergia entre os dois processos, o que justifica a integração dos mesmos. Desse ponto a diante é que os processos se distinguem (DAL BEM et al, 2006).

Com a finalidade de produção de etanol, o caldo clarificado passa por simples evaporadores, a fim de se obter uma concentração de sólidos (°Brix) de cerca de 18 °Brix. Outra forma de concentrar o caldo é através da sua mistura com o mel residual da fábrica de açúcar em uma proporção que resulte nos 18 °Brix.

Já com o intuito da produção de açúcar, é necessária a utilização de múltiplos-estágios de evaporação para se obter um caldo de aproximadamente 65 °Brix, denominado Xarope. Durante esse processo, devido as altas temperaturas e tempo de residência dentro dos equipamentos ocorre a degradação térmica dos açúcares redutores, onde essa perda é classificada como indeterminada devido a dificuldade de estimar com precisão (DAL BEM et al, 2006).

A etapa de obtenção do açúcar ocorre através do procedimento chamado ‘cozimento’. O cozimento consiste na evaporação controlada da fração de água contida no xarope, tornando o meio supersaturado fazendo com que a sacarose presente no xarope migre para os cristais de açúcares, conhecidos como sementes, ocorrendo dessa forma o crescimento dos cristais e o esgotamento do meio (MARQUES et al., 2009). Após esse processo, o produto gerado é denominado massa cozida, comumente chamada de massa A. Essa massa é enviada para os cristalizadores, os quais são responsáveis por finalizar o crescimento dos cristais e por regular o fluxo entre cozimento e centrifugação. Após passar pelos cristalizadores, a massa é enviada para as centrífugas, onde é realizada a separação dos cristais formados do mel, caracterizado por ser uma solução rica em açúcares. Após a separação, o mel é retornado para a etapa de cozimento, agora denominado massa B; assim o processo se repete, realizando um maior esgotamento global (HUGOT, 1986). Este processo gera novamente um mel residual esse que é destinado a fabricação de etanol.

A fermentação inicia-se com o preparo da matéria-prima, ou como é comumente denominado, mosto. O mosto é resultante da mistura do caldo clarificado, juntamente com o mel proveniente da fábrica e água. Realiza-se essa mistura em proporções que possibilitam

uma boa condição para a levedura consumir os açúcares do meio (MARQUES et al., 2009). Além do preparo do mosto, é necessário realizar o tratamento do agente de fermentação, denominado como pé-de-cuba. Essa suspensão rica em leveduras recebe o tratamento que consiste na diluição com água, adição de ácido sulfúrico e tratamento bactericida. Realizado o preparo do mosto e tratamento do fermento, ambos são conduzidos para os tanques de fermentação (dornas) onde é realizada a síntese do etanol através do consumo do açúcar, catalisada pela levedura. Após o fim da fermentação, o líquido resultante é denominado vinho, o qual apresenta um teor de álcool de 7% a 11%. O vinho então é enviado para a etapa de centrifugação, onde é realizada a recuperação das leveduras, técnica denominada Mellet-Boinot, que retornam ao processo. O vinho é enviado para a etapa de destilação (MARQUES et al, 2009).

Define-se a etapa de destilação como um processo da separação de substâncias líquidas em uma mistura, através da diferença de volatilidade entre os líquidos (ZARPELEON, 2021). Na destilação alcoólica, como o etanol apresenta um menor ponto de ebulição frente à água (abaixo da composição azeotrópica), a sua fração molar na fase vapor é maior, podendo assim ocorrer a separação. Segundo Zarpeleon (2021), a nível industrial utiliza-se de uma sequência de colunas de destilação para se obter uma concentração desejada de vapor alcoólico. É comum a utilização de duas colunas. Na primeira coluna se obtém como corrente de topo a flegma rica em etanol e na corrente de fundo a vinhaça, pobre em álcool. A flegma é enviada para a segunda coluna, onde se concentra o vapor alcoólico para a concentração desejada, gerando como produto de fundo mais vinhaça. A vinhaça gerada no processo é reutilizada como fertilizante no campo, além de agente de limpeza de trocadores de calor e das dornas (GENEROSO, 2021).

4. Fermentação alcoólica

A maneira de como é realizado o processo da fermentação, isso é de como o substrato é inserido e o produto é retirado do fermentador, classifica a forma de operação. Segundo Facciotti (2001), entre as formas de se operar o reator biológico, tem-se a batelada, batelada alimentada e contínua. Pode haver a recirculação de células ou não em todos os casos.

4.1. Processo em batelada

No processo em batelada não ocorre a saída ou entrada de massa no sistema, a menos de insumo e gases. Trata-se de um processo descontínuo, de modo que a cada ciclo é necessário a injeção e crescimento de um novo inóculo, assim é torna-se necessário realizar a limpeza do reator a cada ciclo, preparação do mosto e do inóculo para iniciar o um novo processo fermentativo. Assim o processo em batelada consome bastante tempo para cada ciclo de fermentação (MAIORELLA et al., 1981). A técnica em batelada é bastante utilizada em processos químicos industriais em que se processam compostos tóxicos ou de interesse farmacológico.

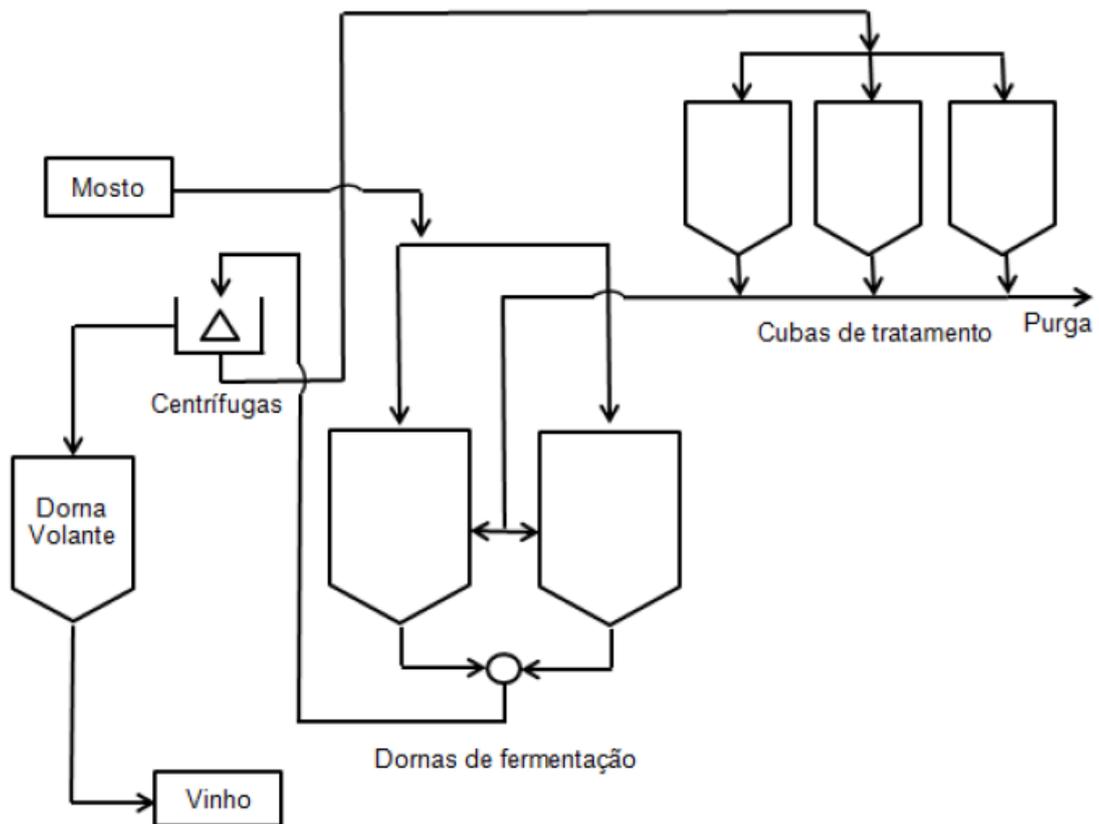
4.2. Processo em batelada alimentada

O processo em batelada alimentada é uma variante do processo em batelada. No primeiro momento há uma corrente de alimentação de mosto até o enchimento da dorna. A vazão de alimentação pode ser constante ou não, em forma de parcelas, pulsos ou contínuo (TOSETTO, 2002). Ocorre o consumo do substrato desde o período da alimentação, então após alcançar o nível de trabalho definido, encerra-se alimentação, iniciando-se o processo em batelada.

Outro diferencial do processo em batelada alimentada é a etapa do tratamento ácido do fermento para a redução de contaminantes e reutilizar o fermento novamente no processo de fermentação (STECKELBERG, 2001). Esse processo com o reaproveitamento das leveduras é denominado “Melle-Boinot”, o qual apresenta vantagens, como: economia de matéria-prima, devido à menor necessidade de reprodução celular, redução de contaminantes, além de um maior rendimento em etanol (TOSETTO, 2002).

Na Figura 5, é possível observar como é o processo em batelada alimentada.

Figura 5 – Processo em batelada alimentada



Fonte: Adaptado de Reis (2011).

De acordo com Venturi Filho (2010), o método mais utilizado industrialmente é a batelada alimentada em conjunto à técnica de Melle-Boinot. Isso se deve pois o mesmo acarreta em maiores rendimentos em etanol, com fermentações mais rápidas, menor custo de instalação e diminui o risco com contaminações, o que é difícil, mas possível, de se controlar

em fermentações contínuas.

4.3. Processo contínuo

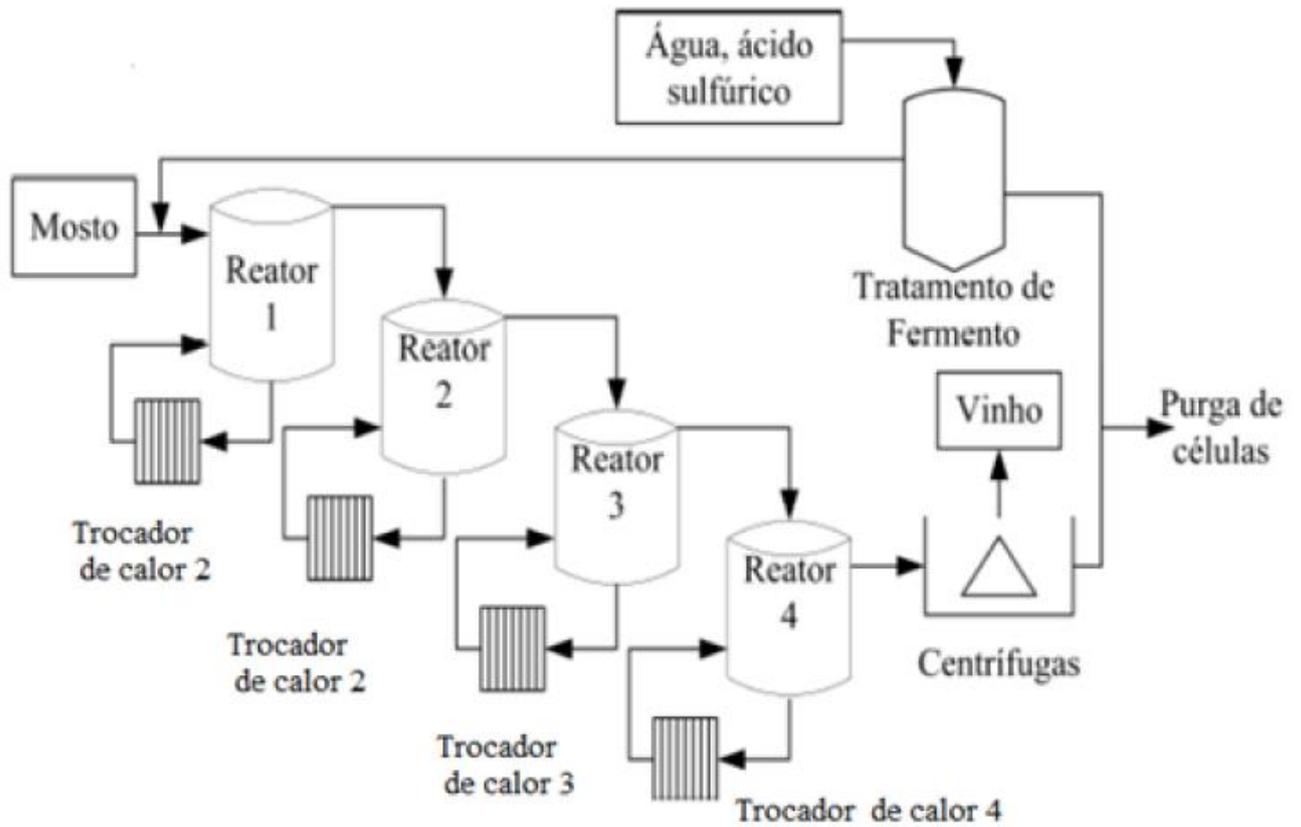
O processo contínuo é caracterizado por operar de forma interrupta, havendo a retirada de produto ao longo do tempo e alimentação de substrato com a mesma taxa (FACCIOTTI, 2001). Dessa forma o volume do fermentado é constante, atingindo a condição de estado estacionário. Isso significa que não ocorre variação de variáveis como a concentração de leveduras, substrato e de produto no volume. Se bem operado, o processo contínuo apresenta maior produtividade e rendimento frente aos demais (TOSETTO, 2002).

Em uma fermentação contínua, existem basicamente três etapas: etapa de tratamento ácido, unidade de separação de células de leveduras e fermentação. Após o fermento passar pela etapa de tratamento ácido, o mesmo é misturado com o mosto. A mistura é então enviada para os fermentadores. Ao fim da etapa de fermentação ocorre o envio do vinho fermentado para as centrífugas, onde é realizada a separação das células e do vinho alcoólico, sendo as primeiras enviadas para o tratamento e então retornadas ao processo (ANDRIETTA, 2010).

O maior desafio do processo contínuo é devido a sua dificuldade de manutenção e redução da contaminação microbiológica (ANDRIETTA, 2010). Além do custo de operação, por ser uma técnica que se torna vantajosa frente as demais quando se alcança o estado estacionário no ponto ótimo de operação da levedura, ocorre a necessidade de um sistema robusto de controle e equipamentos para garantir que se alcance esse estado e se mantenha nele, além de uma mão de obra mais capacitada.

Na Figura 6, é possível observar como é o processo contínuo.

Figura 6: Processo fermentativo contínuo



Fonte: Adaptado de Reis (2011).

É necessário a utilização de trocadores de calor em ambas as técnicas de operação, devido ao processo fermentativo ser exotérmico e a levedura possuir uma baixa resistência a altas temperaturas, apresentando morte celular por volta de 34°C (LOPES e BORGES, 2009).

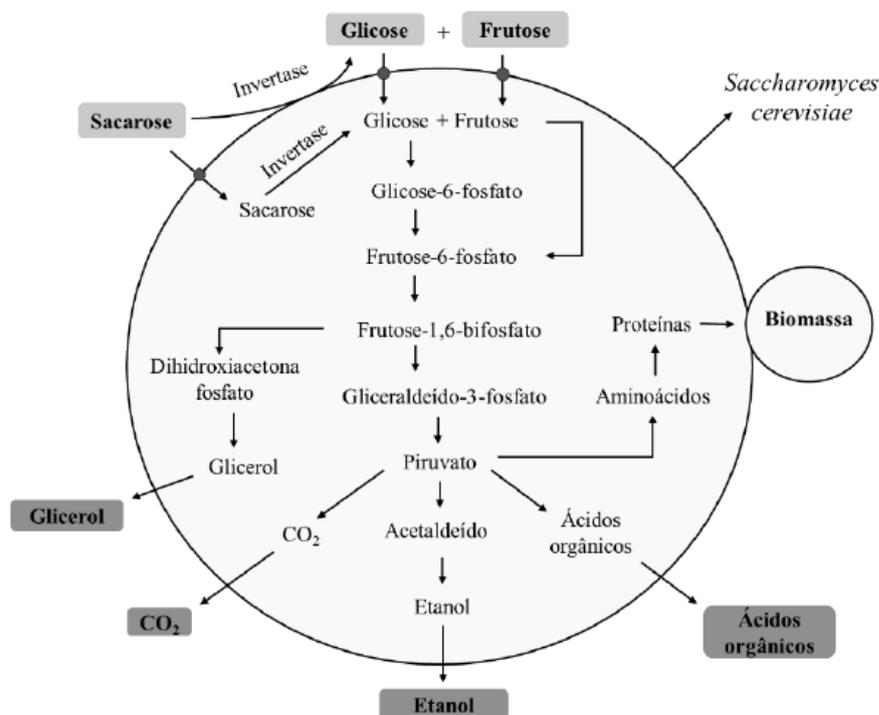
5. Bioquímica do processo fermentativo

Segundo Bastos (2010), a fermentação alcoólica é um processo que ocorre em meio anaeróbio, onde a levedura realiza a conversão de glicose em etanol (Equação 1), realizado principalmente pela levedura *Sacharomyces cerevisiae*.

A produção do etanol pela levedura ocorre através da fermentação dos açúcares do meio para obter energia química necessária para suas funções vitais e reprodução, sendo o etanol um subproduto desse processo (AMORIM et al., 1996).

O processo bioquímico se inicia pela decomposição da sacarose em glicose e frutose, através da reação de hidrólise, a qual é catalisada pela enzima invertase (BAEYENS et al., 2015). Posteriormente, ocorre uma série de reações da via glicolítica, onde os açúcares são convertidos a piruvato e, na sequência, acetaldeído e CO₂. Por fim, o acetaldeído é reduzido a etanol (MISSAWA, 2009). É possível observar as etapas com mais detalhes na Figura 4.

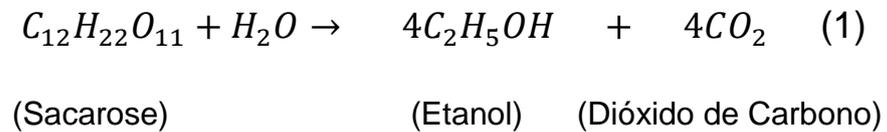
Figura 7: Rota bioquímica da fermentação



Fonte: RODRIGUES (2019)

De maneira simplificada, a estequiometria da fermentação pode ser expressa pela

seguinte reação, com o saldo energético de 25 cal/mol de substrato (LOPES e BORGES, 2009):



Pela estequiometria da reação, o rendimento teórico máximo da fermentação alcoólica é 0,538 kg de etanol por kg de sacarose consumida, além de uma produção de 0,514 kg de CO₂ por kg de sacarose. Na prática, é possível alcançar apenas 92% desse valor, já que parte do substrato assimilado é utilizado em vias metabólicas de crescimento, manutenção celular e produção de outros compostos como glicerol e álcoois superiores (AMORIM et al., 2011; BAEYENS et al., 2015).

O processo fermentativo pode ser prejudicado por alguns fatores do meio e externos, como: extremos de temperatura, altas concentrações de substrato, pH, altas concentrações de etanol e contaminação microbiológica.

5.1. pH

O pH do meio é uma variável importante pois influencia diretamente no crescimento celular, controle da contaminação, velocidade da reação e formação de subprodutos, logo afetando o rendimento do processo (AMORIM et al., 1996). O pH ótimo para a fermentação alcoólica ocorre na faixa de 4 a 5 (ANDRIETTA, 1999), de modo que nos processos industriais os valores são controlados na faixa de 4,5 a 5.

Nos processos que utilizam da metodologia “Melle-Boinot”, isso é a recirculação das leveduras após o tratamento ácido, os valores de pH do fermento chegam próximos de 2,0 a 2,4. Mesmo o pH nessa faixa ser estressante para a levedura, essa condição é necessária para o controle microbiológico, reduzindo significativamente a carga de bactérias do meio.

5.2. Temperatura

Como é possível observar na estequiometria da reação, a fermentação é um processo exotérmico, isso é, libera energia ao ocorrer. Dessa forma, a temperatura deve ser controlada utilizando trocadores de calor. Segundo Wheals et al. (1999), a fermentação industrial deve ser conduzida com uma faixa de temperatura de 32 a 35 °C. Caso ocorra o descontrole da temperatura, o efeito tóxico do etanol sobre a levedura é intensificado, ocasionando perda na viabilidade das células (LOPES e PARAZZI, 2007), além de favorecer a proliferação de

bactérias contaminantes e, em caso de temperaturas elevadas, causar danos à estrutura membrana celular e desnaturação proteica. Caso o meio apresente temperaturas baixas, a fermentação ocorre a taxas menores, fazendo com que o processo necessite de mais tempo e diminua a produtividade.

5.3. Contaminação microbiológica

A contaminação microbiológica no processo industrial é presente e deve ser controlada para evitar perdas na produção. Se condições como temperatura, assepsia, tratamento do fermento e preparo do mosto são realizadas de forma incorreta, outros tipos de microrganismos, como bactérias e leveduras selvagens, podem se desenvolver no meio. A presença de microrganismos no meio afeta o processo fermentativo, pois os mesmos competem com a levedura pelo substrato, além de gerar subprodutos inibidores do crescimento da levedura, acarretando em uma perda de produção (DARÉ, 2008).

Segundo Daré (2008), as bactérias mais ofensivas para as leveduras são as bactérias lácticas, as quais produzem ácido láctico e acético, o que torna o meio estressante para as leveduras. Além disso, uma alta contaminação microbiológica do meio acarreta no aumento de acidez do meio, produção de gomas, floculação da levedura e formação de espumas (LOPEZ e PARAZZI, 2007).

5.4. Substrato

Altas concentrações de açúcares (substrato) também apresentam efeito inibitório no processo fermentativo. Isso ocorre devido ao aumento da pressão osmótica da célula para com o meio, podendo acarretar na inibição do crescimento celular ou até mesmo na morte celular (DIAS, 2008; SOUZA, 2009; SCHULZ, 2010).

Utilizando da técnica de batelada alimentada é possível realizar o controle da concentração do substrato no meio, contornando a inibição por substrato. Constata-se que nos processos industriais a concentração de operação não deve ultrapassar 150 g/L, uma vez que os efeitos inibitórios são observados em concentrações acima de desse valor (BASSO; BASSO; ROCHA, 2011).

5.5. Efeitos inibitórios do etanol

Durante a produção de etanol, o mesmo é responsável por ocasionar efeito inibitório sobre a levedura, dessa forma existe um fator limitante pelo próprio etanol produzido (MAIORELLA et al., 1983). A inibição se inicia quando se atinge uma concentração de 25 g/L de etanol, reduzindo o crescimento celular e velocidade de produção de etanol. Em

concentrações próximo de 63 g/L, aproximadamente 8% v/v, ocorre lesões na bicama lipídica, causando a perda de atividade metabólica nas células (LY et al., 2002). Segundo (MAIORELLA et al., 1983) uma concentração de etanol a partir de 95 g/L, aproximadamente 12% v/v, leva a total inibição do crescimento celular e da produção de etanol.

Devido ao efeito inibitório do etanol sobre o processo fermentativo é necessário a utilização de equipamentos de grandes volumes, para se obter uma produção volumétrica economicamente viável. Assim, na etapa de destilação grande demanda energética é exigida para se realizar a separação do álcool da água, elevando o custo de produção.

Dessa forma, fica evidente que a realização da retirada contínua de etanol durante a fermentação possibilita minimizar e até mesmo mitigar, os seus efeitos inibitórios, trazendo benefícios como a redução da duração da etapa de fermentação, aumento da produtividade e redução do custo de produção (SONEGO et al, 2016).

A técnica em que se realiza a retirada do etanol do meio fermentativo durante o processo fermentativo é denominada como fermentação alcoólica extrativa.

6. FERMENTAÇÃO ALCOÓLICA EXTRATIVA

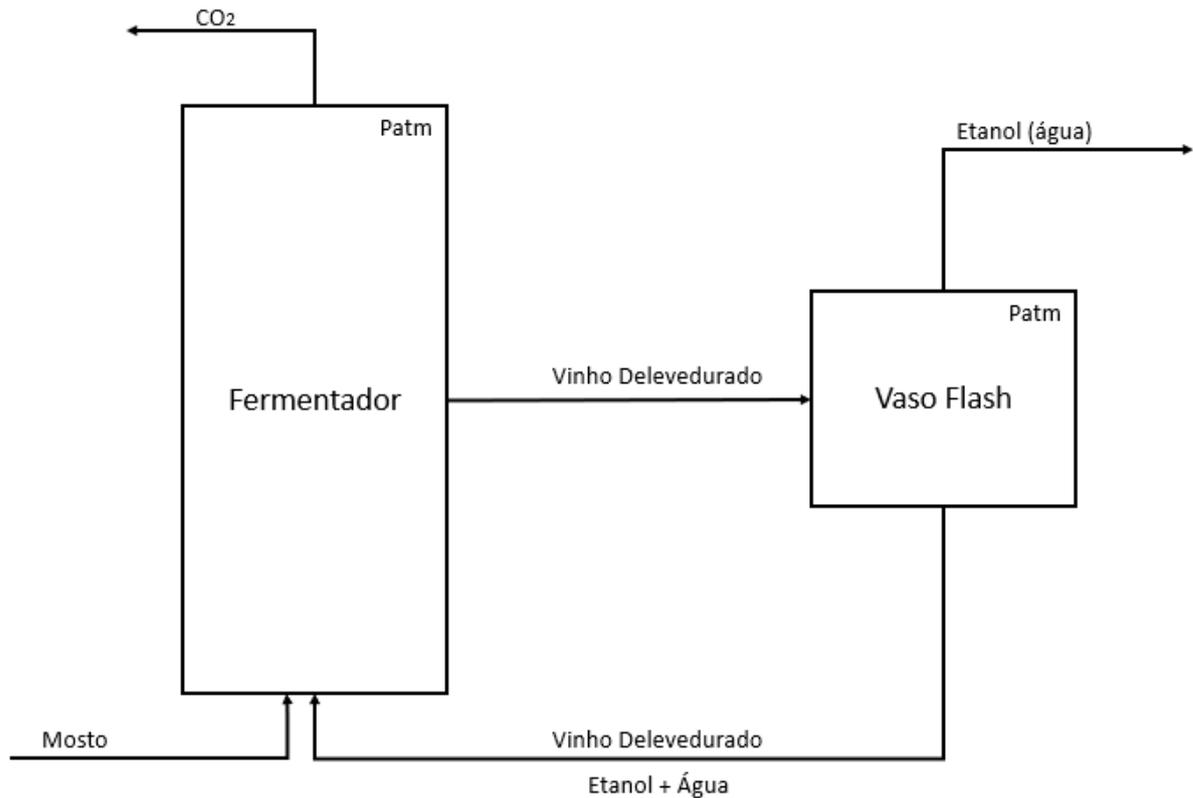
A fermentação alcoólica extrativa é um processo em que se realiza a retirada contínua do etanol produzido durante a fermentação, dessa forma minimizando o efeito inibitório do mesmo. Essa técnica pode ser aplicada em processos onde é observado o efeito inibitório pelo produto, sendo a produção de etanol um desses processos (SONEGO et al., 2014).

Dentre as formas que podem ser empregadas para realizar a retirada do etanol do meio fermentativo, existe a extração líquido-líquido, arraste gasoso, perstração, adsorção, *flash* a vácuo, entre outros.

6.1. *Flash* a vácuo

O processo de extração utilizando a operação de *flash* a vácuo é realizado com o vinho delevedurado, isso é, após passar pelas centrifugas. Quando o vinho rico em etanol entra no tanque *flash*, uma fração do etanol na fase líquida passa para a fase vapor. A corrente gasosa é enviada para um condensador, onde então se obtém uma solução rica em etanol, e a fase líquida retorna para a dorna volante ou para a coluna de destilação (ATALA, 2004). Na Figura 8 abaixo é apresentado um esquema do processo.

Figura 8: Fermentação Alcoólica Extrativa com *Flash* a Vácuo



Fonte: Adaptado de Park e GENG (1992).

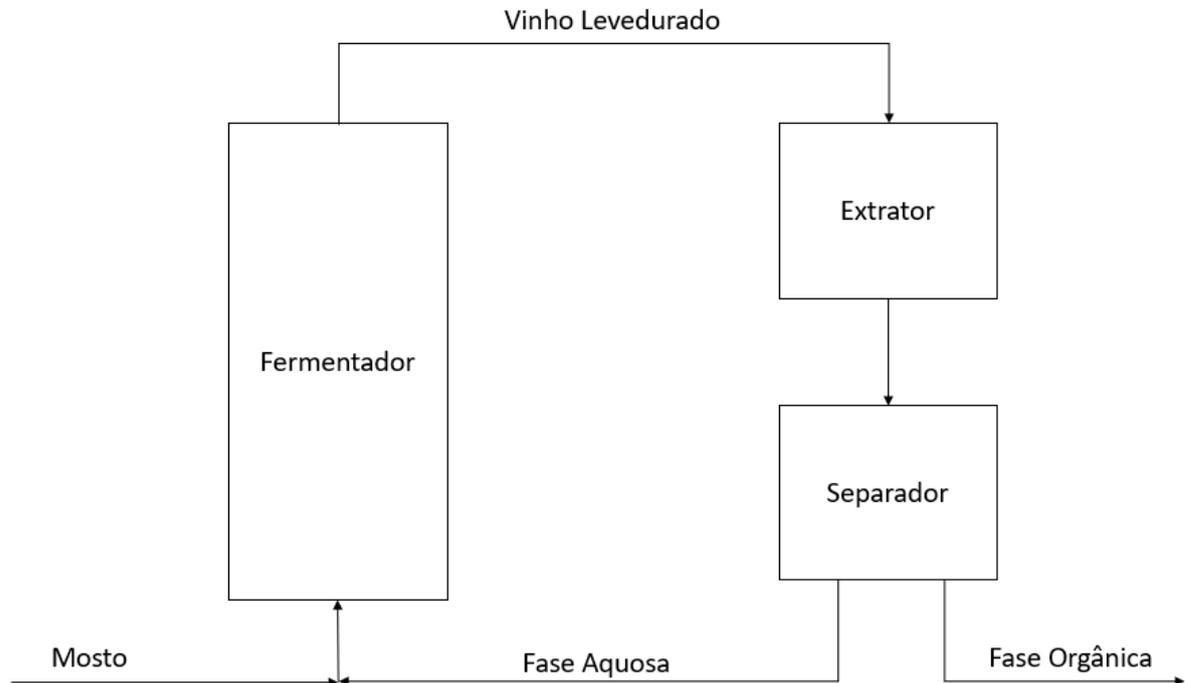
ATALA (2004) utilizando desse método obteve resultados satisfatórios, com a remoção de etanol durante o processo, conseguiu-se obter uma concentração de etanol de até 40 g/L na dorna, mesmo utilizando-se de altas concentrações de alimentação de substratos, valores máximos de 330 g/L.

6.2. Perstração

Denomina-se perstração o processo de extração em que se combina a utilização de um solvente mais a utilização de separação por membrana. Nessa técnica de produção do etanol, utiliza-se membranas hidrofóbicas para realizar a separação do etanol do meio aquoso. A perstração é uma técnica que pode reduzir problemas associados à técnica de extração líquido-líquido, como toxicidade do solvente, emulsão e agregação celular na interface líquido-líquido (PARK e GENG, 1992).

Como é possível observar na Figura 9, observa-se que o vinho é enviado do fermentador para um tanque extrator, no qual o vinho entra em contato com o líquido orgânico. Esse líquido é responsável por extrair o álcool da fase aquosa, caracterizando essa etapa como extração líquido-líquido. Posteriormente, ambas as fases são enviadas para um tanque separador no qual há membranas seletivas, as quais realizam a separação da fase orgânica da fase aquosa. Então a fase orgânica, rica em etanol, é enviada para etapa de recuperação do etanol e a fase líquida pobre em álcool, retorna para o fermentador.

Figura 9: Fermentação Alcoólica Extrativa com Perstração.

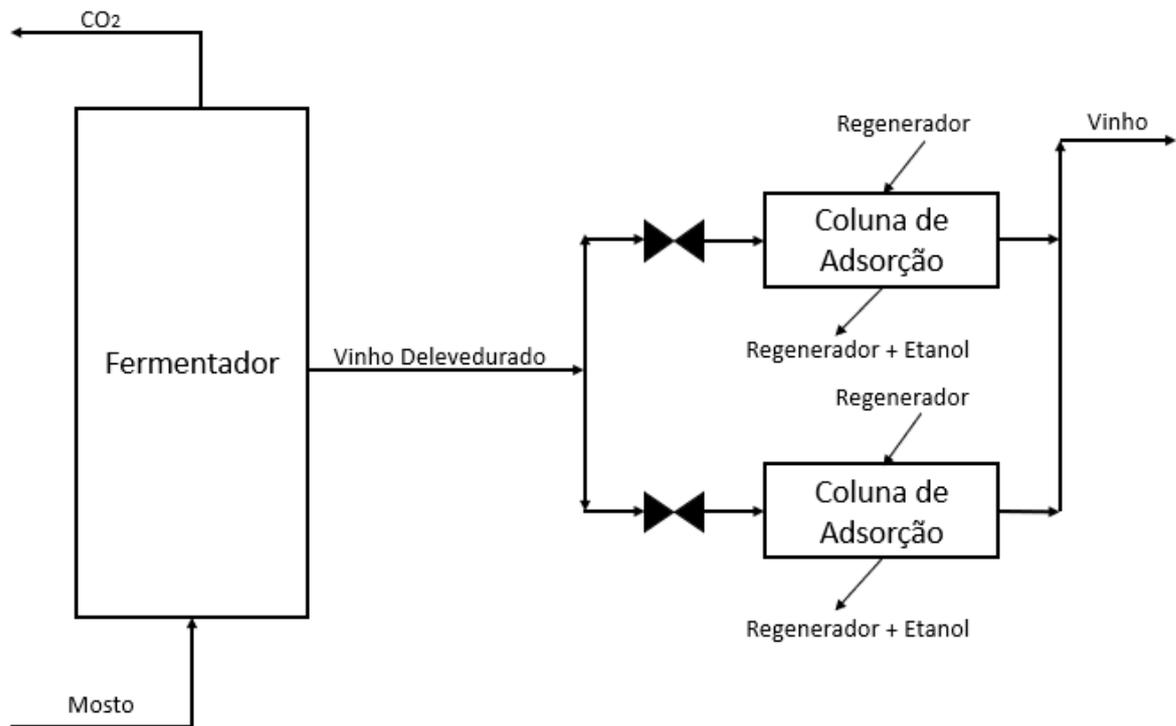


Fonte: Adaptado de Park e GENG (1992).

6.3. Adsorção

O processo de extração utilizando a técnica de adsorção se baseia na utilização de um sólido com capacidade de reter em sua superfície moléculas de interesse. Busca-se que o adsorvente apresente alta seletividade com o etanol, alta capacidade de adsorção, fácil regeneração, baixo custo e baixa toxicidade. A adição direta no fermentador não é adequada, devido ao meio apresentar inúmeros componentes, em especial as leveduras, que podem interferir na adsorção, além do problema de formação de biofilme sobre a superfície do adsorvente. Logo, para se obter uma adsorção razoável, utiliza-se essa técnica no vinho delevedurado (SONEGO et al, 2016).

Figura 10: Fermentação Alcoólica Extrativa com Adsorção



Fonte: Adaptado de Park e GENG (1992).

6.4. Extração líquido-líquido

Essa técnica se baseia na utilização de um líquido como agente de extração para a remoção do etanol, agente inibidor, presente no caldo de fermentação. É um processo que resulta em duas fases líquidas parcialmente miscíveis entre si. A fermentação ocorre apenas em uma delas, denominada fase aquosa e a segunda fase, com caráter orgânico que apresenta alta solubilidade para o etanol, é responsável por retirar o etanol gerado no caldo (LEMOS, 2017).

A escolha da fase extratora depende de diversas características. Alguns dos extratores mais estudados incluem álcoois, ácidos graxos, óleos à base de vegetais, óleo mineral, alcanos e ésteres de cadeias longas e ramificados (VANE, 2008).

O método pode ser aplicado antes ou durante a fermentação, mas deve-se ter cuidado para não realizar a utilização *in situ* quando não houver biocompatibilidade entre o líquido extrator e a célula (ZAUTSEN, 2011). Além desse critério, para a escolha do solvente deve-se levar em consideração algumas características, como: coeficiente de distribuição, seletividade, solubilidade, viscosidade e custo.

6.4.1. Coeficiente de distribuição de etanol

O coeficiente de distribuição de etanol (K_{DE}) representa a capacidade do solvente em extrair o etanol. Ele é expresso pela razão entre as concentrações do etanol em ambas as fases (Equação 2). Logo, valores elevados resultam em quantidades menores de líquido extrator, diminuindo custos da operação (VANE, 2008).

$$K_{DE} = \frac{C_{EO}}{C_{EA}} \quad (2)$$

onde C_{EO} é a concentração do soluto na fase orgânica e C_{EA} concentração na fase aquosa.

6.4.2. Seletividade

A seletividade representa a relação da razão do coeficiente de distribuição do etanol pelo coeficiente de distribuição da água. Essa característica é representada por um fator seletividade (α) (Equação 3) (VANE, 2008).

$$\alpha = \frac{K_{DE}}{K_{DA}} \quad (3)$$

onde K_{DE} é o coeficiente de distribuição de etanol nas fases e K_{DA} o coeficiente de distribuição de água nas fases.

6.4.3. Solubilidade

Define-se solubilidade como a capacidade de uma substância se dissolver-se em outra. É desejado que a água e o solvente sejam pouco solúveis um no outro, mas deseja-se que o etanol tenha uma alta solubilidade e afinidade com o meio orgânico, dessa forma migrando para o mesmo (VANE, 2008).

6.4.4. Viscosidade

Por questões de custos e facilidade operacional, o solvente deve apresentar uma baixa viscosidade. Isso facilita a transferência de massa durante o contato na extração e na etapa de regeneração, além de reduzir o custo necessário para realizar o seu bombeamento (VANE, 2008).

6.4.5. Custo

O custo está associado à aquisição do solvente, reposição, equipamentos responsáveis pela etapa de regeneração e outros custos menores. Dessa forma, para a escolha do extrator, o preço de aquisição e reposição devem ser minimizadas. Uma alternativa é a utilização de

óleos vegetais provenientes de sementes oleaginosas, como a soja (LEMOS, 2017).

O Brasil além de ser autossuficiente em soja é um grande exportador desse produto, logo demonstra uma posição privilegiada para a utilização desses óleos, tornando seu custo associado baixo (LEMOS, 2017).

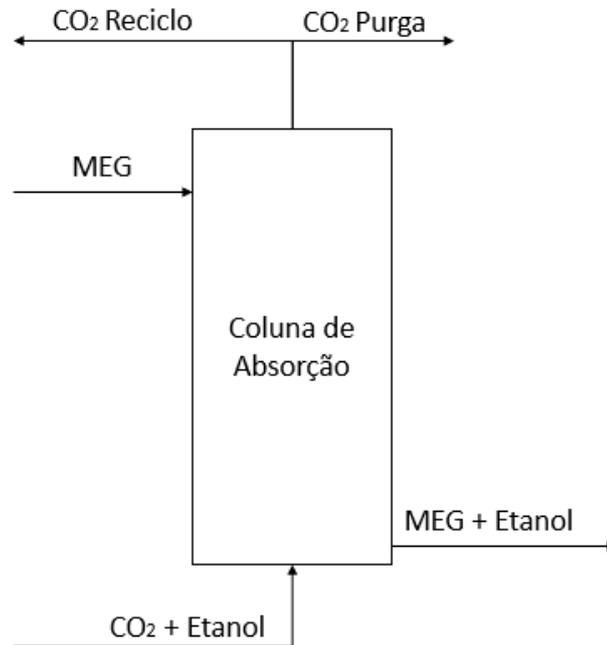
6.5. Extração por arraste gasoso (*stripping*)

Segundo Souto (2009), define-se como *stripping* (arraste gasoso) o processo de transferência de um soluto presente na fase líquida para a fase gasosa.

Para a fermentação alcoólica, um dos gases que tem atraído interesse como gás de arraste é o dióxido de carbono (CO₂). O CO₂ é um gás que não apresenta efeito toxicológico sobre a célula, além de ser um subproduto gerado da fermentação, o que extingue o custo de aquisição e reposição, uma vez que atualmente o gás acaba sendo descartado para a atmosfera. Em proporções volumétricas, para cada 1 L de etanol produzido no processo fermentativos, ocorre a produção de cerca de 425 Litros de CO₂ nas condições de temperatura e pressão do processo (SONEGO, 2016). Isso demonstra a disponibilidade do gás e a possibilidade de agregar valor a esse subproduto.

O processo de extração ocorre através da injeção de CO₂ na parte inferior da dorna, onde o gás carbono, ao entrar em contato com o líquido, realiza o arraste do etanol presente no meio. A única saída do gás é pela parte superior do fermentador, onde é direcionado para a etapa de separação do etanol do gás, onde pode-se utilizar de diferentes técnicas como a absorção. O gás então recuperado nos regeneradores é enviado novamente para a dorna de fermentação onde realiza a extração alcoólica novamente (SONEGO, 2016; PARK e GENG, 1992).

Figura 11: Fermentação Alcoólica Extrativa com *Stripping*



Fonte: Adaptado de Souza (2021a)

O fenômeno da transferência de massa do etanol, da fase líquida para a fase gasosa, pode ser descrito pela teoria dos dois filmes (LEWIS e WHITMAN, 1924). A teoria do duplo filme assume que a bolha de gás se encontra envolta por uma cama de líquido estagnado. Dessa forma, um aumento na vazão de gás acarreta no aumento do efeito da turbulência, que por sua vez diminuí a espessura da camada de líquido, diminuindo a resistência à transferência de massa difusiva, logo aumentando a taxa de transferência do soluto para o gás (SONEGO, 2016).

Aspersores são utilizados para favorecer a transferência de massa, já que é possível através da vazão do gás, padronizar o tamanho das bolhas. Nota-se que uma vazão de gás alta acarreta na diminuição do tamanho das bolhas (EZEJI et al., 2005). Isso faz com que haja um aumento na área superficial do gás em contato com o líquido, promovendo uma maior transferência de massa.

Outra importante variável é a temperatura. O seu aumento acarreta na diminuição da viscosidade e da tensão superficial do líquido, além de aumentar da pressão de vapor do soluto, facilitando a transferência de massa. Porém, a temperatura de operação é restrita à temperatura ótima da levedura, não havendo, portanto, margem ampla para a manipulação da mesma (SONEGO, 2016).

7. MÉTODOS PARA RECUPERAÇÃO DE ETANOL

Depois de se realizar a extração do álcool do meio fermentativo é necessário realizar sua recuperação. Diferentes métodos podem ser empregados para a recuperação do etanol, e sua escolha depende do tipo de processo extrativo que foi realizado (SONEGO, 2016). Pode-se utilizar métodos como a condensação, adsorção e absorção.

Os métodos de recuperação utilizando a adsorção e o uso de condensadores apresentaram resultados promissores segundo os estudos de Hashi et al. (2010) e Ponce et al. (2016), respectivamente. Porém, a aplicação em grande escala demonstrou-se inviável pelo alto custo associado aos adsorventes utilizados e o grande consumo de energia necessário para a operação dos condensadores em temperaturas abaixo de 0 °C.

Segundo Richardson et al. (2002), a absorção é a segunda operação unitária mais utilizada da Engenharia Química. Define-se a absorção como a operação no qual uma mistura gasosa entra em contato com um líquido absorvente, de forma que um soluto de interesse presente na fase gasosa é transferido para a fase líquida (RODRIGUES, 2019). A absorção se difere do arraste gasoso, somente pelo sentido em que ocorre a transferência de massa.

Os equipamentos utilizados para a operação de absorção são, comumente, torres cilíndricas, onde promove-se o contato entre o gás e o líquido. A eficiência da transferência de massa está diretamente ligada à interação entre os fluidos, por isso nos equipamentos existem elementos internos que maximizam essa variável (RODRIGUES, 2019), equipamentos esses denominados como colunas de pratos e de recheio. Além das colunas de pratos e recheio, existem também as colunas de bolhas e paredes molhadas, porém suas aplicações são menos frequentes (RICHARDSON et al., 2002).

A seguir será abordado os principais tipos de colunas de absorção.

7.1. COLUNA DE PAREDES MOLHADAS

Esse equipamento consiste em um tubo vertical, em que o fluido escoar através de suas paredes e o gás escoar de forma ascendente. Com isso, o contato ocorre na interface entre o filme de líquido na parede e o gás ascendente. As colunas de paredes molhadas são incomuns para aplicações industriais, porém são utilizadas para estudos científicos que possibilitam o desenvolvimento de correlações para colunas de recheio (RICHARDSON et al., 2002).

7.2. COLUNA DE BOLHAS

Uma coluna de bolha consiste em um vaso cilíndrico vertical, o qual é preenchido por um fluido com fluxo descendente. Já a fase gasosa é inserida através de um aspersor com sentido ascendente, de modo que as fases fluem em sentido contracorrente (RODRIGUES, 2019). Estes equipamentos são utilizados quando se necessita de tempos de residência altos, devido ao soluto apresentar baixa solubilidade no líquido (SEADER et al., 2011). Uma das desvantagens que ocasiona a baixa aplicação industrial é a grande perda de carga proveniente da altura de líquido.

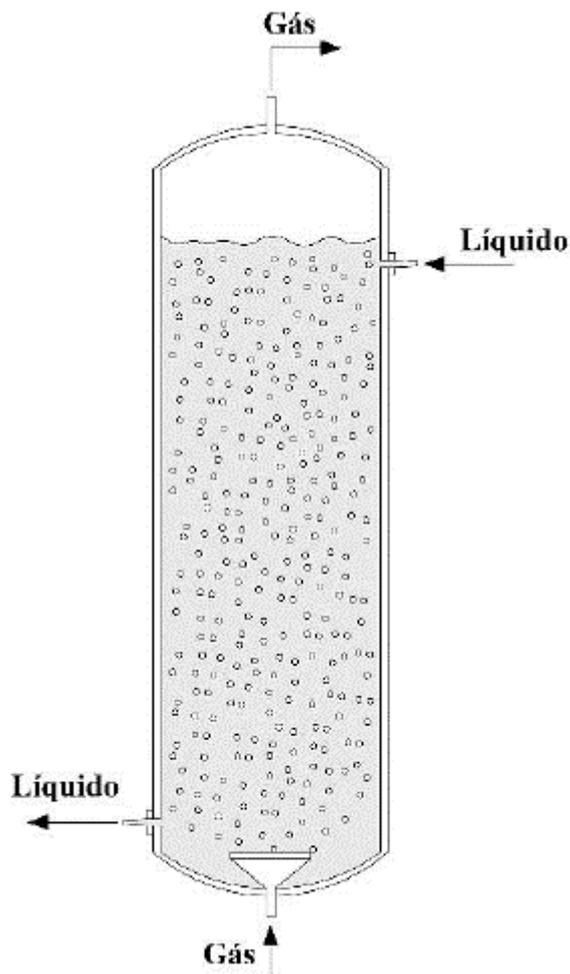


Figura 12: Coluna de Bolhas
Fonte: Rodrigues (2019).

7.3. COLUNA DE PRATOS

Coluna de pratos consiste em um corpo cilindro que apresenta discos perfurados no seu interior. O escoamento se dá de maneira contracorrente, onde o líquido entra pela parte

superior e o gás pela parte inferior. O contato entre os fluídos ocorre nos pratos perfurados, formando uma zona de borbulhamento, onde ocorre a transferência de massa. A velocidade do gás impede que o líquido desça pelos orifícios, assim a única saída do líquido é na saída lateral do prato (RICHARDSON et al., 2002; PERRY e GREEN, 2008a).

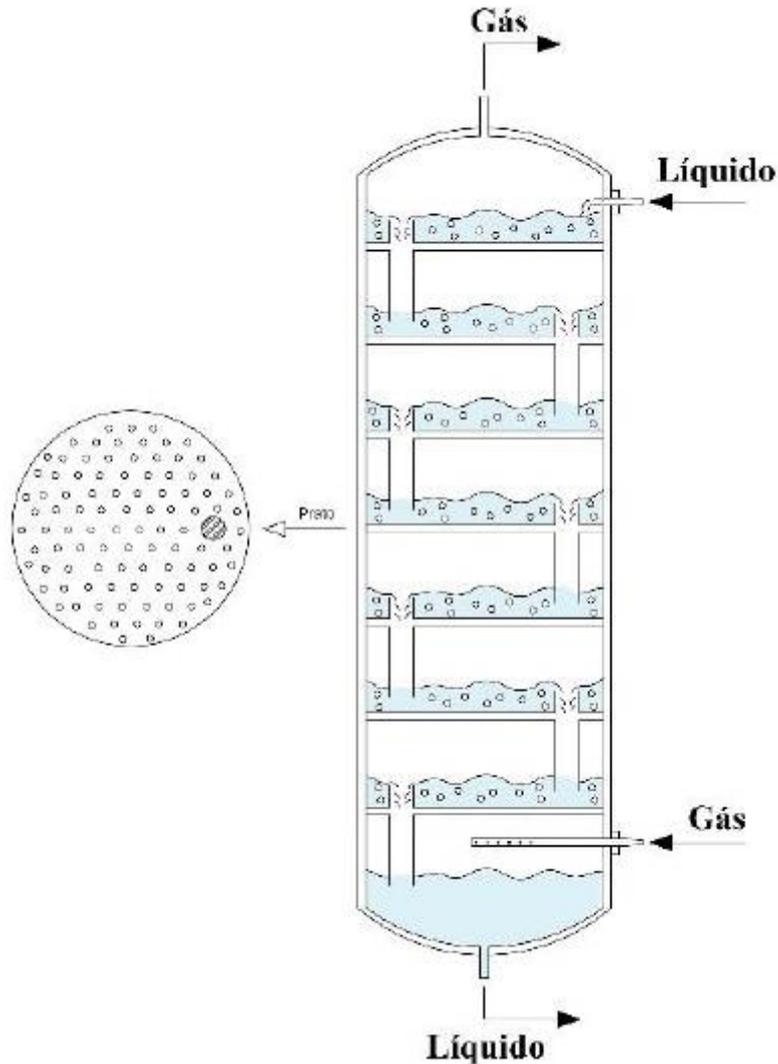


Figura 13: Coluna de Pratos.
Fonte: Rodrigues (2019)

7.4. COLUNA DE RECHEIO

Uma coluna de recheio é composta com um corpo cilíndrico, dentro do qual é utilizado um recheio que fornece o contato entre o líquido e o gás. O líquido é alimentado na parte superior da coluna, onde passa por um distribuidor e então escoar através do recheio. Já o gás é alimentado na parte inferior da coluna, onde tem o movimento ascensional e entra em

contato com o líquido através do recheio (RICHARDSON et al., 2002).

A escolha do recheio deve levar em consideração diversas características, como: custo, área superficial, fração de vazio, estrutura resistente, quimicamente inerte (TREYBAL, 1980a). Existem diversos tipos de recheio para colunas, que são comumente definidos como: aleatórios, estruturados e grades, e a escolha do recheio adequado depende de diversos fatores. Os recheios aleatórios são formas geométricas definidas que são depositadas de forma aleatória dentro da coluna. Já os estruturados exigem que sua instalação ocorra de maneira projetada; ou seja, o recheio é montado em forma de uma estrutura dentro do equipamento. Já os recheios em grades são compostos por grades dispostas umas sobre as outras, mas sem seguir um padrão estruturado (PERRY e GREEN, 2008a).

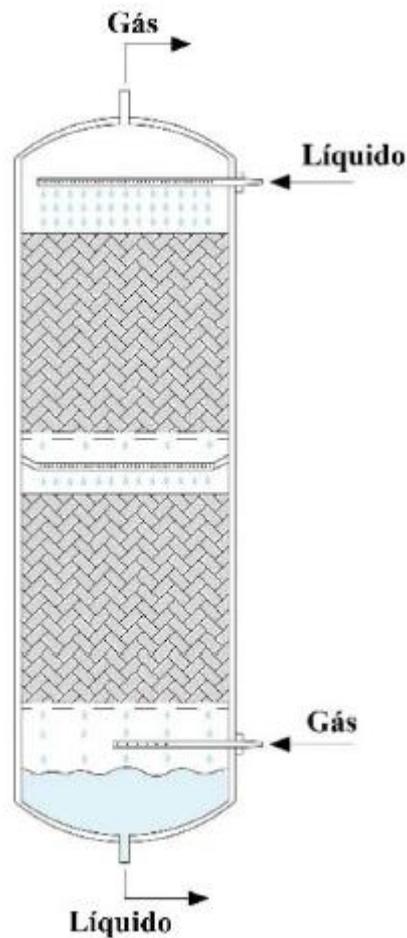


Figura 14: Coluna de Recheio.
Fonte: Rodrigues (2019)

8. ANÁLISE E DISCUSSÃO DE ESTUDOS SOBRE REMOÇÃO DE ETANOL DE SOLUÇÕES HIDROALCÓOLICAS POR ARRASTE UTILIZANDO CO₂

8.1. Pesquisa bibliográfica

O presente trabalho teve como principal fonte bibliográfica a ferramenta de busca Google Acadêmico (www.scholar.google.com.br), utilizando os termos “Fermentações Alcoólica Extrativa CO₂” e “Fermentação Alcoólica Extrativa Dióxido de Carbono”, obtendo-se um total de 545 resultados. Também foi realizada a pesquisa a nível internacional, utilizando os mesmos termos em Inglês, “*Extractive Alcoholic Fermentation CO₂*” e “*Extractive Alcoholic Fermentation Carbon Dioxide*”, obtendo um total de 19.600 e 20.200 resultados, respectivamente. A busca foi realizada no dia 5 de abril de 2022. Além disso, fontes citadas nos trabalhos encontrados nas buscas também foram analisadas. Desses trabalhos, foram selecionados aqueles de maior relevância ao tema, ao todo 2 teses, 2 dissertações e 2 artigos científicos. Os principais resultados obtidos e a análise dos mesmos são descritos na subseção 8.2 a seguir.

8.2. Análise e Discussão

No trabalho desenvolvido por Frank et al. (1995), foi proposto um processo contínuo de fermentação alcoólica, com recirculação de meio levedurado através de uma coluna de recheio, onde a remoção do etanol por arraste de CO₂ foi implementada. Os resultados mostraram que o processo experimental facilmente foi capaz de realizar a conversão total de uma alimentação com concentração de 200 g/L de glicose, para uma alimentação de 400 g/L e 600 g/L, obteve uma conversão de 95% e 90% respectivamente. Constatou-se que cerca de 2/3 da conversão do substrato ocorreu na coluna de recheio e o restante no fermentador. Utilizando-se o método de arraste, obteve-se uma conversão 50% maior do que uma fermentação convencional contínua. Frank, constatou que o capital necessário para realizar a fermentação em uma coluna de recheio é vantajosa, para se utilizar o processo contínuo, é vantajoso quando comparado ao capital necessário para fermentadores em batelada. Além disso, ficou evidente que o maior custo envolvido está associado a energia necessária nos condensadores para possibilitar a recuperação do etanol na corrente gasosa e a energia necessária para o sistema de recirculação e pressurização do CO₂.

Sonego (2016) traz em sua tese o emprego do método de extração de arraste gasoso utilizando dióxido de carbono. Os resultados obtidos se iniciam pela modelagem da remoção de etanol e da água por arraste com CO₂, obtendo um modelo de primeira ordem. Posteriormente utilizou-se de um reator de 5 L e temperatura de operação de 34 °C para se obter os parâmetros cinéticos do modelo híbrido de Andrews-Levenspiel, para a fermentação convencional (sem extração) em batelada e batelada alimentada. Então, realizou-se a modelagem matemática da fermentação extrativa, considerando a extração de etanol e água, através do arraste de CO₂, utilizando o modelo de primeira ordem obtido anteriormente. Constatou-se que nas fermentações extrativas houve um aumento na velocidade de consumo de substrato, logo o consumo total do substrato ocorreu nas fermentações extrativas, mas não nas convencionais. Os experimentos em batelada alimentada foram realizados com tempo de enchimento de 5 horas e início da injeção de CO₂ com 3 horas de fermentação, o que resultou em uma significativa redução do efeito inibitório do etanol. Com essa condição, realizou-se fermentações alcoólicas com uma concentração de 240 g/L de substrato na alimentação, resultando no seu consumo total e uma produção de etanol total (vinho + arrastado) com 14° GL. Obteve-se também, utilizando uma alimentação de 300 g/L de substrato, uma concentração total de etanol de 17,2 °GL, resultado semelhante encontrado na literatura empregando extração Líquid-Líquido (LEMOS, 2016). A técnica de arraste do etanol por CO₂ se mostrou promissora, com resultados expressivos, cerca de 67% maior quando comparada com a fermentação em batelada alimentada sem extração. Com isso, possibilitou-se uma redução do volume inserido no processo gerando, conseqüentemente, uma menor quantidade de vinhaça na etapa de destilação.

Rodrigues (2019), em sua tese, traz o estudo da fermentação alcoólica extrativa com remoção de etanol utilizando CO₂ e utilizando o método de recuperação de absorção como método de recuperação do etanol. O trabalho se inicia com a confecção de um modelo para descrever a remoção do etanol de soluções hidroalcoólicas utilizando CO₂. Posteriormente, estudou-se a capacidade de absorção do etanol pelos solventes água, monoetilenoglicol (MEG) e dietilenoglicol (DEG), para selecionar o absorvente mais adequado. Para o estudo, utilizou-se um biorreator pneumático de coluna de bolhas com volume útil de 2 Litros, onde o CO₂, após realizar a extração, foi injetado em um absorvedor colunas de bolhas mantido a 25°C, variando o volume inicial e a vazão de alimentação do solvente. Dentre os três, a água (65,9%) obteve o melhor resultado de extração, seguida do MEG (61,2%) e então do DEG (59,7%). Porém pelo fato de a água formar um azeótropo com o etanol, tornando mais custoso o processo de recuperação, escolheu-se o MEG como solvente adequado, o qual já é utilizado

em processos industriais, uma vez que pode ser utilizado para obtenção de etanol anidro. Então, Rodrigues realizou experimentos em fermentações extrativas em batelada alimentada sem e com recirculação de CO₂ integradas à recuperação do etanol extraído por absorção, fermentações conduzidas utilizando diferentes concentrações de substrato. Para isso, utilizou-se da conformação de dois absorvedores em séries com volume de 0,80 Litros de MEG. No processo sem recirculação de CO₂, obteve-se uma recuperação de 93,1% do etanol arrastado, onde foi consumido 300 g/L de substrato, obtendo uma produção total (vinho + arraste) de 135,2 g/L (17,1 °GL), resultados semelhantes à de Sonogo (2016) e Lemos (2016). Já no processo integrado com recirculação de CO₂, foi possível consumir 280 g/L de substrato e produzir um total de 126 g/L, com uma eficiência de recuperação de etanol de 98,3%, valor similar ao encontrado em instalações industriais considerando a perda pelo arraste de CO₂ produzido nas dornas. Ficou evidente que o processo proposto se mostra promissor, com resultados de rendimento de até 68% maior que a fermentação convencional, logo pode ser utilizado como base para melhorias operacionais nos processos convencionais.

Gomes (2020) traz em sua dissertação o estudo de diferentes cenários para a etapa de fermentação convencional e fermentação extrativa utilizando CO₂, cenários esses que foram simulados no *software* Matlab[®]. Os modelos matemáticos implementados para a fermentação convencional e extrativa foram obtidos através dos balanços de massa e energia. Gomes realizou 15 estudos de caso para um reator de 10 Litros, satisfazendo duas condições, a conversão de 98% do substrato total e o consumo mínimo de água de resfriamento. Para satisfazer ambos critérios, foi necessário realizar ao todo o total de 279 simulações. Comparando a fermentação convencional para a extrativa, para uma concentração total de substrato de 180 g/L, o consumo de água de resfriamento para a fermentação extrativa foi de 75,6% menor do que a convencional, utilizando uma vazão de CO₂ de 0,4 vvm, além de se obter uma produção de etanol com concentração de 17 °GL. Para validar os modelos matemáticos desenvolvidos para ambas fermentações, Gomes utilizou de um biorreator de 2 Litros sem banho termostaticado para realizar os experimentos. Constatou-se nos experimentos o aumento da temperatura na fermentação convencional, comportamento contrário à fermentação extrativa com arraste de CO₂ com uma vazão de 2,5 vvm, na qual observou-se a diminuição da temperatura. Assim, a utilização do método de extração do etanol do meio utilizando o arraste por CO₂ apresenta além das vantagens e ganhos no rendimento da fermentação, diminuição do volume de vinhaça gerada. Gomes (2020) constatou que o método também apresenta ganhos térmicos para o processo, chegando a excluir, em possíveis cenários, a necessidade de trocadores de calor para as dornas. Contudo,

a autora ressalta a necessidade de estudos econômicos necessários para comprovar se a técnica é economicamente viável.

No trabalho de Almeida et al. (2021), foram também avaliados os benefícios da extração de etanol por CO₂ para o controle térmico do fermentador. Os autores utilizaram de um biorreator coluna de bolhas de 10 Litros, os parâmetros cinéticos foram obtidos através dos balanços de massa e energia do sistema. Realizou-se o estudo utilizando 0,5 e 1,0 vvm de vazão de CO₂, para os efeitos de rendimento e efeito térmico. Almeida e colaboradores, constaram que a taxa de consumo da fermentação extrativa apresentou valores de 58,8 g/(L·h) e 93,2 g/(L·h), para as vazões de 0,5 e 1,0 vvm, respectivamente. Frente ao valor obtido pela fermentação convencional de 55,5 g/(L·h). Utilizando a vazão de 1,0 vvm, obteve-se um rendimento de 24,7% maior do que a fermentação convencional, resultado semelhante ao obtido por Sonogo (2014), utilizando uma coluna de bolhas de 5 Litros a uma vazão de 2,0 vvm. Já para a remoção de energia do sistema, a utilização de técnica de extração por arraste gasoso com CO₂ apresentou, uma ótima eficiência na remoção de energia, obtendo um consumo de água de resfriamento de 62,7%. Para validar esse resultado, realizou-se o estudo em um reator piloto de 100 Litros para a vazão de 1,0 vvm, resultando em uma redução de 63,1% do consumo de água de resfriamento, valor bem próximo ao obtido em escala de bancada. Dessa forma, os autores evidenciaram a capacidade e ganhos na utilização do método de fermentação extrativa com arraste gasoso por CO₂, obtendo ganhos em rendimento e também econômicos.

Souza (2022) apresenta, em sua dissertação, a análise da viabilidade técnica e econômica da integração da fermentação extrativa utilizando CO₂. Souza utilizou o Software Aspen Plus, um simulador de processos químicos, para realizar a análise da remoção do etanol das dornas utilizando CO₂, com a recuperação desse produto através da técnica de absorção utilizando monoetilenoglicol (MEG), considerando uma destilaria autônoma e anexa, em escala industrial. A simulação foi realizada utilizando blocos hierárquicos para cada subunidade da indústria, isso é: extração, cogeração, tratamento de caldo, evaporação, cristalização, fermentação, destilação, desidratação e tratamento de água. Para a fermentação, foi simulada uma fermentação contínua, isso é, um sistema contínuo com 4 fermentadores (dornas), onde a primeira dorna corresponde à cerca de 70% do volume total e a coleta do vinho é realizada na última dorna. Assumiu-se, como restrição, a obtenção de um vinho que apresente 11 °GL, devido à fermentação extrativa e convencional apresentar uma concentração residual próxima desse valor. Souza constatou que a fermentação extrativa aumentou a produção de energia elétrica em até 9,4% comparado ao processo convencional,

ganho atribuído à economia de vapor na etapa de destilação, além da diminuição de geração de volume de vinhaça. Esses resultados levaram a um retorno de investimento de 26 milhões de dólares em valor presente considerando 25 anos de investimento e uma taxa mínima de 11% a.a. Porém, os ganhos na economia de vapor são compensados pela quantidade equivalente de energia empregada comprimir os gases. Observou-se que nos cenários autônomos, os resultados obtidos em escala de bancada não foram reproduzidos na simulação em escala indústria. Isso ocorre devido à eficiência da recuperação da corrente arrastada e pelas altas vazões de gás que devem ser comprimidas. Souza afirma que, para os cenários estudados, a aplicação do método da fermentação extrativa não é viável economicamente, evidenciando o efeito da vazão de CO₂ na viabilidade econômica do processo, pois o dimensionamento da etapa de recuperação do etanol está diretamente associado à corrente de dióxido que alimentará os equipamentos.

Através das análises realizadas, constatou-se que o método de extração por arraste gasoso utilizando CO₂ obtém resultados de produtividade cerca de 50% superiores do que a fermentação convencional. Além disso, ganhos de eficiência energética do processo foram constatados em virtude da remoção de calor da dorna de fermentação pelo gás de arraste, reduzindo a demanda de resfriamento por trocadores de calor. Porém as técnicas para a recuperação do etanol se demonstraram uma barreira para a aplicação industrial, devido ao custo envolvido para a sua implementação e operação, acarretando na inviabilidade econômica. Observou-se também que os resultados em bancada não se repetem em simulações a nível industrial, o que demonstra a necessidade de mais estudos para consolidar a ampliação de escala.

9. CONCLUSÃO E PERSPECTIVAS

Neste trabalho, foi realizado o levantamento e uma revisão bibliográfica sobre o tema de fermentação alcoólica extrativa. Foi apresentado um apanhado histórico que justifica o Brasil ser o segundo maior produtor de etanol do mundo e uma apresentação do processo industrial, desde a matéria-prima até o produto final, enfatizando a etapa de fermentação. Posteriormente, foram abordados os métodos mais estudados para realizar a extração do etanol durante o processo de fermentação e então as técnicas para recuperar o etanol extraído. Por fim, realizou-se uma discussão e análise de trabalhos de maior relevância ao tema da fermentação alcoólica extrativa utilizando o dióxido de carbono como gás de arraste, apresentando os resultados obtidos e discussões dos autores.

A partir dos resultados apresentados nos trabalhos analisados, constatou-se que a fermentação alcoólica extrativa mostrou ser uma técnica promissora, já que a mesma possibilita um aumento de rendimento considerável. Os aumentos constatados nos trabalhos são de até 50%, utilizando a mesma quantidade de substrato. Porém, para a sua aplicação em escala industrial, o principal empecilho é o custo associado à etapa de recuperação do etanol extraído pelo CO₂. No entanto, os modelos desenvolvidos e os ganhos obtidos nos estudos realizados em escala de bancada, utilizando biorreatores de até 10 L de volume útil, carecem de validação. Para isso, ensaios em escala piloto e industrial precisam ainda ser realizados.

Constatou-se que o método de fermentação alcoólica extrativa utilizando o CO₂ como gás de arraste tem ganhado espaço frente às demais técnicas. Entende-se que isso se deve pelo fato de o CO₂ já ser um subproduto gerado pela própria fermentação, acarretando na diminuição de custo da técnica e também pela vantagem que o gás apresenta por ser inerte para as células.

Logo atrás da utilização de CO₂ como gás de arraste, vem a fermentação alcoólica extrativa utilizando a técnica de extração Líquido-Líquido. Observou-se que essa técnica apresenta a necessidade de mais estudos para se encontrar solventes orgânicos que apresentem baixa toxicidade à levedura, baixo custo e fácil recuperação, fatores esses que possibilitam a sua utilização em escala industrial.

Os demais métodos como perstração, flash a vácuo e adsorção, de acordo com os estudos, se mostraram menos aplicáveis a nível industrial devido ao alto custo de implementação, operação e complexidade frente aos outros.

Finalmente, ficou evidente que o método de recuperação do etanol extraído continuamente da fermentação é uma barreira para a aplicação da fermentação extrativa a nível industrial. Isso se deve ao elevado custo associado à aquisição de equipamentos de recuperação do etanol e do solvente extrator, além do custo operacional associado às utilidades. Por isso, são necessários mais estudos visando tornar a fermentação alcoólica extrativa mais eficiente e menos custosa. Especificamente, é necessário um maior desenvolvimento e aprimoramento das técnicas de recuperação do etanol extraído, possibilitando assim a sua aplicação na fermentação alcoólica extrativa em grande escala.

REFERÊNCIAS

ATALA, D. I. P. **Montagem, instrumentação, controle e desenvolvimento experimental de um processo fermentativo extrativo de produção de etanol**. Tese (Doutorado) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2004.

ALMEIDA, L. P. **Avaliação da transferência de calor em fermentações alcoólicas convencional e extrativa**. 2019. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2019.

LETÍCIA P. ALMEIDA, CAMILA R. SILVA, TAISE B. MARTINS, RAUBER D. PEREIRA, MATEUS N. ESPERANÇA, ANTONIO J.G. CRUZ, ALBERTO C. BADINO, **Heat transfer evaluation for conventional and extractive ethanol fermentations: Saving cooling water**, Journal of Cleaner Production, Volume 304, 2021, 127063, ISSN 0959-6526, <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.127063>.

AMORIM, H. V; BASSO, L. C.; ALVES, D. M. G. **Processo de produção de álcool – controle e monitoramento**. FERMENTEC, Piracicaba, 1996.

ANDRIETTA, S. R.; MIGLIARI, P. C.; ANDRIETTA, M. G. S. **Classificação de cepas de levedura de processos industriais de fermentação alcoólica utilizando capacidade fermentativa**. STAB- Açúcar Álcool e Subprodutos, v. 17, p. 54 – 59, 1999.

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. Resolução nº 864, de 23 de abril de 2021. DOU, 24 dez. 2021. Disponível em: <https://atosoficiais.com.br/anp/resolucao-n-19-2015-2020-09-02-versao-consolidada?origin=instituicao>. Acesso em: 03 abr. 2022.

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. (ANP). Resolução nº 19, de 15 de abril de 2015. DOU, 17 abr. 2015. Disponível em: <https://atosoficiais.com.br/anp/resolucao-n-19-2015-2020-09-02-versao-consolidada?origin=instituicao>. Acesso em: 07 set. 2022.

_____. Biocombustíveis. 2020. Disponível em: <<https://www.gov.br/anp/pt->

br/assuntos/qualidade-de-produtos/biocombustiveis> Acesso em set. de 2021. _____ . Anuário Estatístico Brasileiro do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis 2021. 2021. Disponível em:<<https://www.gov.br/anp/ptbr/>>centrais-de-conteudo/publicacoes/anuario-estatistico/anuario-estatistico-2021. Acesso em: 04 ago. 2021.

BASSO, L.; BASSO, T.; ROCHA, S. **Ethanol production in Brazil: the industrial process and its impact on yeast fermentation**. Biofuel production - Recent Developments and Prospects, v. 1530, p. 85–100, 2011.

BASTOS, R. G. **Tecnologia das Fermentações: Fundamentos de Bioprocessos**. EdUFSCar, 2010, 162 p.

BAEYENS, J. et al. **Challenges and opportunities in improving the production of bio-ethanol**. *Progress in Energy and Combustion Science*, v. 47, p. 60-88, 2015.

CÂMARA, G.M.S. **Instalação e tratos culturais da cana. Piracicaba: Programa de Educação Continuada em Economia e Gestão de Empresas**. 2008. 31p.

COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO (CONAB). **Perfil do Setor do Açúcar e do Alcool no Brasil**. Brasília, 2008.

DARÉ, R. M. **Avaliação de coeficientes de rendimento e modelagem do processo fermentativo de produção de etanol**. 67 p. Dissertação, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2008.

DAL BEM, A. J; KOIKE, G.H.A; PASSARINI, L.C. **Modelagem e simulação para o processo industrial de fabricação de açúcar e álcool**. *Revista Minerva – Pesquisa & Tecnologia*. Volume 3, Número 1 - janeiro a junho de 2006.

DIAS, M. O. S. **Simulação do processo de produção de etanol a partir do açúcar e do bagaço, visando a integração do processo e a maximização da produção de energia e excedentes do bagaço**. Dissertação (Mestrado) - Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2008.

DU, X.; CARRIQUIRY, M.A. **Flex-fuel vehicle adoption and dynamics of ethanol prices: lessons from Brazil**. *Energy Policy*, 59, 507-512, 2013.

EZEJI, T. C.; KARCHER, P. M.; QURESHI, N.; BLASCHEK, H. P. **Improving**

performance of a gas stripping-based recovery system to remove butanol from Clostridium beijerinckii fermentation. Bioprocess and biosystems engineering, v. 27, n. 3, p. 207–14, maio 2005.

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

FRANK TAYLOR, MICHAEL J. KURANTZ, NEIL GOLDBERG, AND JAMES C. CRAIG, JR. **Continuous Fermentation and Stripping of Ethanol**. Agricultural Research Service, USDA, Eastern Regional Research Center, 600 East Mermaid Lane, Philadelphia, Pennsylvania 19118.

GENEROSO, Bárbara Raissa. **Simulação de uma coluna de destilação para produção de etanol hidratado e análise de perdas na vinhaça e pureza do etanol produzido**. 2021. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Química) – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2021. Disponível em: <https://repositorio.ufscar.br/handle/ufscar/14990>.

GOMES, Brenda Campos. **Análise térmica da fermentação alcoólica convencional e extrativa com arraste por dióxido de carbono**. 2020. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2020. Disponível em: <https://repositorio.ufscar.br/handle/ufscar/12746>.

HENDLER, B. **Construção de um Software de Simulação e Modelagem Para Processo de Fermentação Alcoólica em Batelada Alimentada, Considerando Diauxia Para a Glicose e a Frutose**. Tese (Mestrado) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2011.

HASHI, M.; TEZEL, F. H.; THIBAUT, J. **Ethanol Recovery from Fermentation Broth via Carbon Dioxide Stripping and Adsorption**. Energy & Fuels, v. 24, n. 9, p. 4628–4637, 16 set. 2010.

HUGOT, E. **Handbook of cane sugar engineering**. 3° ed. Nova Iorque: Elsevier Science Publishing Company, 1986.

LAKATOS, E. M.; MARCONI, M.de A.. **Fundamentos de metodologia científica**. 5. ed. São Paulo: Atlas, 2003.

LEMOS, D. A. **Estudo do processo de fermentação alcoólica extrativa por meio de solvents orgânicos**. Tese (Doutorado) - Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia – Universidade Federal de São Carlos. São Carlos, 2017. Disponível em: https://repositorio.ufscar.br/bitstream/handle/ufscar/11128/RODRIGUES_Kaio_2019.pdf?sequence=4

LOPES, C. H.; BORGES, M. T. M. R. **Controle na fabricação de álcool**. São Carlos, SP, Ed. UFSCar, 95 p., 2009.

LIMA, U. A.; BASSO, L. C.; AMORIM, H. V. In: LIMA, U. A (Coord.) **Biotecnologia Industrial: Processos Fermentativos e Enzimáticos**. São Paulo: Edgar Blücher, 2001. P.1-43. (Biotecnologia Industrial; v.3)

LY, H. V.; BLOCK, D. E.; LONGO, M. L. **Interfacial tension effect of ethanol on lipid bilayer rigidity, stability, and area/molecule: A micropipet aspiration approach**. *Langmuir*, v. 18, n. 23, p. 8988-8995, 2002.

MAIORELLA, B.L.; BLANCH, H.W.; WILKE, C.R. **Alcohol production and recovery**. In: FLECHTER, A., *Advances in biochemical engineering*. 20, 41-73, 1981.

MARQUES, P.V. (Coord.) **Custo de produção agrícola e industrial de açúcar e álcool no Brasil na safra 2007/2008**. Piracicaba: Universidade de São Paulo, Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Programa de Educação Continuada em Economia e Gestão de Empresas/Departamento de Economia, Administração e Sociologia. 2009. 194 p. Relatório apresentado a Confederação da Agricultura e Pecuária do Brasil – CNA.

MENEZES, T. J. B. **Etanol o combustível do Brasil**. São Paulo, Editora Agronômica Ceres Ltda, 1980. 229 p.

MISSAWA, S. K. **Modificação de linhagens industriais de *Saccharomyces cerevisiae* para o aumento da produtividade de álcool e floculação condicional**. Tese (Doutorado) – Instituto de Biologia, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2009.

MINIER, M.; GOMA, G. **Ethanol production by extractive fermentation**. *Biotechnology and Bioengineering*, v. 24, n. 7, p. 1565-1579, 1982.

MOHANA, S.; ACHARYA, B. K.; MADAMWAR, D. **Distillery spent wash: treatment**

technologies and potential applications. Journal of hazardous materials. 163, 12–25, 2009.

OBSERVATÓRIO DA CANA, 2022; **Histórico de produção e moagem**; Disponível em: <https://observatoriodacana.com.br/historico-de-producao-e-moagem.php?idMn=31&tipoHistorico=2>

PARK, C.-H.; GENG, Q. **Simultaneous Fermentation and Separation in the Ethanol and Abe Fermentation.** Separation & Purification Reviews, v. 21, n. 2, p. 127–174, jan. 1992.

PEREIRA, R. D. et al. **A New Methodology to Calculate the Ethanol Fermentation Efficiency at Bench and Industrial Scales.** Industrial & Engineering Chemistry Research, v. 57, n. 48, p. 16182-16191, 2018.

PONCE, G. H. S. F. et al. **Sugarcane molasses fermentation with in situ gas stripping using low and moderate sugar concentrations for ethanol production: Experimental data and modeling.** Biochemical Engineering Journal, v. 110, p. 152-161, 2016.

RICHARDSON, J.; BACKHURST, J.; HARKER, J. **Coulson and Richardson's Chemical Engineering: Particle technology and separation processes.** 5^a. Oxford: Butterworth Heinemann, 2002.

RODRIGUES, Kaio César da Silva. **Fermentação alcoólica extrativa com remoção de etanol por arraste com CO₂ e recuperação por absorção.** 2019. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2019. Disponível em: <https://repositorio.ufscar.br/handle/ufscar/11128>.

Renewable Fuels Association, 2022. **Associação de Combustíveis Renováveis.** Disponível em: <https://ethanolrfa.org/markets-and-statistics/annual-ethanol-production> .Acessado em 04/04/2022.

RODRIGUES, K. C. S.; SONEGO, J. L. S.; CRUZ, A. J. G.; BERNARDO, A.; BADINO, A. **C. Modeling and simulation of continuous extractive fermentation with CO₂ stripping for bioethanol production.** Chemical Engineering Research and Design, v. 132, p. 77–88, 2017.

REIS, V. R. **Caracterização de linhagens selvagens de Saccharomyces cerevisiae isoladas de processos fermentativos para a produção de etanol.** Dissertação (Mestrado), Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Piracicaba, 2011.

SEABRA, J.E.A.; MACEDO, I.C.; LEAL, M. R. L. V. **Greenhouse gases emissions related to sugarcane ethanol**, p. 291-300. In: Luis Augusto Barbosa Cortez (Coord.). *Sugarcane bioethanol — R&D for Productivity and Sustainability*. São Paulo: Editora Edgard Blücher, 2014. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.5151/BlucherOA-Sugarcane-SUGARCANEETHANOL_29> Acesso em 07set. 2021.

STECKELBERG, C. **Caracterização de leveduras de processos de fermentação alcoólica utilizando atributos de composição celular e características cinéticas**. Tese (Doutorado) - Faculdade de Engenharia Química, Universidade Federal de Campinas, Campinas, 2001.

SEGATO, S.V.; PINTO, A.S.; JENDIROBA, E. e NÓBREGA, J.C.M. **Atualizações em produção de cana-de-açúcar**. Piracicaba, CP 2, 2006. 415p.

SILVA, C. R. DA. **Remoção de etanol por stripping empregando dióxido de carbono**. (Doutorado em Engenharia Química). Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de São Carlos, 2014.

SILVA, C. R.; ESPERANÇA, M. N; CRUZ, A. J. G; MOURA, L. F; BADINO, A. C. **Stripping of ethanol with CO₂ in bubble columns: Effects of operating conditions and modeling**. *Chemical Engineering Research and Design*, v. 102, p. 150–160, 2015.

SOUZA, C. S. **Avaliação da produção de etanol em temperaturas elevadas por uma linhagem de *S. cerevisiae***. Tese (Doutorado) – Inter unidades em Biotecnologia USP/ Instituto Butantan IPT, São Paulo, 2009.

SOUZA, Fabricio Menezes de. **Análise da viabilidade técnica e econômica da integração do processo de recuperação de etanol por arraste (stripping) com CO₂ na indústria sucroenergética**. 2021. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2021. Disponível em: <https://repositorio.ufscar.br/handle/ufscar/14503>.

SONEGO, Jorge Luiz Silveira. **Estudo da produção de etanol de sacarose por fermentação extrativa utilizando arraste com dióxido de carbono**. 2016. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2016. Disponível em: <https://repositorio.ufscar.br/handle/ufscar/10273>.

SONEGO, J. L. S.; LEMOS, D. A.; CRUZ, A. J. G.; BADINO, A. C. **Optimization of Fed-Batch Fermentation with in Situ Ethanol Removal by CO₂ Stripping**. *Energy and Fuels*, v. 32, n. 1, p. 954–960, 2018.

JORGE L. S. SONEGO, DIEGO A. LEMOS, GUILHERME Y. RODRIGUEZ, ANTONIO J. G. CRUZ, AND ALBERTO C. BADINO. **Extractive Batch Fermentation with CO₂ Stripping for Ethanol Production in a Bubble Column Bioreactor: Experimental and Modeling**. *Energy & Fuels*, 2014, 28 (12), 7552-7559, DOI: 10.1021/ef5018797

SCHULZ, M. A. **Produção de bioetanol a partir de rejeitos da bananicultura: polpa e cascas de banana**. Dissertação (Mestrado) – Programa de Mestrado em Engenharia de Processos, Universidade da Região de Joinville, Joinville, 2010.

TREYBAL, R. E. **Equipment for gas-liquid operations: Mass transfer operations**. 3^a. New York: McGraw-Hill, 1980a.

TOSETTO, G. M. **Influência da matéria-prima no comportamento cinético de levedura na produção de etanol**. Dissertação (Mestrado) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2002.

VANE, L.M. **Separation technologies for the recovery and dehydration of alcohols from fermentation broths**. *Biofuels, Bioprod. Bioref.* 2, 553–588, 2008.

VENTURINI FILHO, W. G.. **Bebidas alcoólicas: Ciência e tecnologia**. São Paulo: Blucher, 2010.

ZARPELON, F. **Destilação do etanol**. Piracicaba: Stab - Sociedade dos Técnicos Açucareiros, 2020. 496 p.

ZAUTSEN, R.R.M. **Fermentação alcoólica e extração líquido-líquido simultânea de etanol e inibidores provenientes de caldo hidrolítico de biomassa lignocelulósica**. Tese (Doutorado) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2011.