



PRODUÇÃO DE ETANOL ACOPLADA A PROCESSOS DE SEPARAÇÃO POR MEMBRANAS

Bernardo Alves Cinelli

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor em Engenharia Química.

Orientadores: Frederico de Araújo Kronemberger
Denise Maria Guimarães Freire

Rio de Janeiro
Outubro de 2017

Cinelli, Bernardo Alves

Produção de etanol acoplada a processos de separação por membranas/ Bernardo Alves Cinelli. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2017.

XVIII, 203 p.: il.; 29,7 cm.

Orientadores: Frederico de Araújo Kronemberger

Denise Maria Guimarães Freire

Tese (doutorado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de Engenharia Química, 2017.

Referências Bibliográficas: p. 190-200.

1. Destilação por membranas. 2. Pervaporação. 3. Fermentação. 4. Etanol. I. Kronemberger, Frederico de Araújo *et al.* II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Química. III. Título.

O desenvolvimento, como foi visto no século XX, é insustentável, se mantidas as mesmas taxas de consumo, deverá ter consequências catastróficas para o meio ambiente natural deste planeta, colocando em xeque a própria espécie humana, conforme a conhecemos. Uma mudança faz-se necessária. Para que haja um amanhã melhor, cabe que nós, que aqui estamos, mudemos o presente.

Agradecimentos

Gostaria de agradecer aos meus orientadores Fred e Denise, não somente pela orientação, mas pelas conversas, excelente troca de ideias e enorme conhecimento transmitido, contribuindo assim com a minha formação e para o desenvolvimento deste trabalho.

Aos meus familiares, em especial meus pais e minha tia, pela paciência, compreensão e dedicação durante todo esse meu trabalho.

Aos meus amigos e pessoas que estão ao meu lado que me ajudaram em diversas fases, pela compreensão e incentivo, que contribuíram para que esse trabalho pudesse ser desenvolvido.

Ao laboratório PAM Membranas, em especial para Dra. Cristina pelas membranas de PVDF e pelo suporte e demais pessoas que me ajudaram (Beth, Thaís, Mariana e Bob); e ao laboratório LaBiM, em especial para Carol e Fábio Diniz “o cara” do HPLC.

Aos membros da banca examinadora, pelo aceite do convite.

Aos integrantes da banca de acompanhamento de doutorado do PEQ, Prof. Tito e Victor pelas críticas e contribuição ao longo desta tese.

Aos professores e demais funcionários do Programa de Engenharia Química, que direta ou indiretamente, contribuíram para o desenvolvimento deste trabalho.

Resumo da Tese apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Doutor em Ciências (D.Sc.)

PRODUÇÃO DE ETANOL ACOPLADA A PROCESSOS DE SEPARAÇÃO POR MEMBRANAS

Bernardo Alves Cinelli

Outubro/2017

Orientadores: Frederico de Araújo Kronemberger

Denise Maria Guimarães Freire

Programa: Engenharia Química

No contexto atual de crescentes preocupações ambientais, necessidade de tecnologias mais limpas e eficientes e a redução dos custos de produção, a intensificação de processo através da remoção contínua do etanol da fermentação representa um tema de grande interesse. Foi realizado um extenso estudo de comparação entre as tecnologias de pervaporação e destilação por membranas (DM), indicando a dificuldade nessa comparação, entre outros fatores, devido às diferentes condições hidrodinâmicas. Com base em modelos e nos resultados experimentais a DM foi selecionada. Os resultados experimentais do processo acoplado com remoção do etanol pela membrana submersa demonstraram o aumento da eficiência de conversão de açúcar em etanol. O módulo com membranas de PVDF operou por mais de 360 horas, com excelente estabilidade de fluxo na remoção do etanol. Foram avaliados quatro diferentes cenários na simulação de processo com uso do SuperPro Designer. As avaliações demonstraram ser possível aumentar a produção de etanol em até 3,1% a em comparação com caso base, e redução na geração de vinhaça de 78%. Os resultados indicaram ainda a tecnologia proposta de fermentação acoplada com o sistema de DM na remoção contínua do etanol apresenta viabilidade econômica preliminar. Foi proposto um novo conceito de processo “Membrane Distillation Bioreactor” (MDBR) com potencial para a remoção de outros bioprodutos.

Abstract of Thesis presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of Science (D.Sc.)

SIMULTANEOUS ETHANOL PRODUCTION AND REMOVAL BY MEMBRANE SEPARATION PROCESS

Bernardo Alves Cinelli

October/2017

Advisors: Frederico de Araújo Kronemberger

Denise Maria Guimarães Freire

Department: Chemical Engineering

This work aims the development a simultaneous ethanol production and removal by membrane separation process. An extensive literature survey was carried out comparing membrane distillation (MD) and pervaporation processes, for ethanol removal. And it was concluded that there is a difficulty in this comparison, among other factors, due to the different hydrodynamic experimental conditions. The present study proposed a reasonable comparison between MD and pervaporation processes and experimental tests of separation performance were compared under the same operational and hydrodynamic conditions. Based on the models and experimental results, MD was selected. Experimental results of the process coupled with membrane ethanol removal have demonstrated increased efficiency conversion of sugar into ethanol. The module with PVDF membranes operates for more than 360 hours, with excellent flux stability and no signs of fouling. Four different process scenarios were evaluated in a simulation study with SuperPro Designer. Results demonstrate that increasing ethanol production by up to 3.1% compared to base case, and a reduction in vinasse generation of 78%. The results indicated a proposed a new concept of technology of fermentation with the MD system “Membrane Distillation Bioreactor” in the continuous removal of ethanol presents a preliminary economic viability.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	1
2	OBJETIVOS	6
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	7
3.1	A indústria de etanol no Brasil	7
3.2	A produção do etanol de cana-de-açúcar	11
3.3	A fermentação alcoólica	15
3.4	Fatores que impactam na fermentação	17
3.4.1	Efeito da temperatura	18
3.4.2	Efeito do etanol	18
3.4.3	Efeito do substrato	19
3.5	Tecnologias de remoção contínua de etanol	20
3.5.1	Evaporador a vácuo em tanque tipo <i>flash</i>	21
3.5.2	Os processos de separação por membranas	22
3.6	Módulos de membrana submersos e intensificação de processos	25
3.6.1	A intensificação de processos	25
3.6.2	O paralelo com os BRM	27
3.7	Simulação de processos	29
4	ESTUDO DE COMPARAÇÃO PERVAPORAÇÃO X DM	31
4.1	Histórico de Pervaporação e destilação por membranas	31
4.2	Pervaporação	32
4.2.1	Histórico e fundamentos	32
4.2.2	Características e materiais da membrana	34
4.2.3	Aplicações	36
4.3	Destilação por membranas	36
4.3.1	Histórico e fundamentos	36
4.3.2	Características e materiais da membrana	41
4.3.3	Configurações de módulos	42

4.3.4	Aplicações	45
4.4	Dados de separação de etanol por DM e Pervaporação	46
4.5	Teoria para cálculo de equilíbrio termodinâmico e seletividades reais	53
5	MATERIAIS E MÉTODOS	59
5.1	Sistema de pervaporação	59
5.2	Sistema de destilação por membranas.....	60
5.3	Experimento de separação com soluções sintéticas	62
5.4	Fermentação	62
5.4.1	Matéria-prima.....	62
5.4.2	Microrganismos	63
5.4.3	Manutenção, propagação e composição dos meios	63
5.4.4	Meios e condições de propagação.....	63
5.4.5	Ensaio fermentativos	63
5.4.6	Produção de etanol acoplada ao processo de membrana	64
5.5	Procedimento de limpeza e recuperação da membrana	67
5.6	Métodos Analíticos	67
5.6.1	Quantificações por cromatografia gasosa (CG).....	67
5.6.2	Medição da tensão superficial.....	67
5.6.3	Quantificação de levedura.....	68
5.6.4	Quantificações por cromatografia líquida (HPLC).....	68
5.7	Cálculo das variáveis de resposta.....	68
5.7.1	Produtividade	69
5.7.2	Rendimento	69
5.7.3	Eficiência de fermentação	69
5.7.4	Testes estatísticos	70
5.8	Metodologia de simulação do processo	70
5.8.1	O simulador SuperPro Designer	70
5.8.2	Definição dos cenários	70
5.9	Ferramentas da avaliação econômica.....	71
6	RESULTADOS E DISCUSSÃO	72

6.1	A comparação Pervaporação e DM.....	73
6.1.1	Análise dos dados compilados	73
6.1.2	Comparação do equilíbrio líquido-vapor com as seletividades reais obtidas 75	
6.1.3	Testes de separação com soluções sintéticas	80
6.1.4	Comparação da eficiência dos processos de DM e pervaporação	102
6.1.5	Definição e seleção da tecnologia de membranas.....	106
6.2	Demonstração de viabilidade técnica do processo de destilação por membranas na remoção seletiva de etanol	108
6.2.1	Caracterização do melão	108
6.2.2	Estudo com a cepa industrial de levedura.....	109
6.2.3	Ensaio de fermentação.....	110
6.2.4	Medição da tensão superficial dos meios.....	112
6.2.5	Remoção de etanol em meio contendo melão.....	114
6.2.6	O Processo DM acoplado.....	118
6.2.7	Método de limpeza das membranas	140
6.3	Simulação do processo	143
6.3.1	Condições da simulação de processo	143
i.	Seção de tratamento	144
ii.	Fermentação	145
iii.	Destilação.....	147
6.3.2	Resultados da simulação	155
6.3.3	Cálculo e dimensionamento dos reatores com membrana	161
6.4	Avaliação econômica preliminar.....	164
6.4.1	Análise de custos.....	164
6.4.2	Fluxo de caixa e a análise de viabilidade.....	168
6.4.3	Análise de sensibilidade.....	178
7	CONCLUSÕES.....	186
	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	189
	REFERÊNCIAS	190
	APÊNDICES.....	201

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1: Aumento do rendimento de fermentação ao longo dos anos na produção de etanol no Brasil. Fonte: (FINGUERUT, 2004).	8
Figura 3.2. Evolução da produção de etanol no Brasil. Fonte: Elaborado a partir de dados MAPA (2010) e UNICA (2017).	9
Figura 3.3. Distribuição de áreas onde se concentram as plantações e usinas de etanol. Fonte: UNICA (2014).	10
Figura 3.4: Diagrama esquemático da produção de etanol e derivados da cana-de-açúcar. Principais etapas estão numeradas de 1 a 7. Fonte: SANTA ELISA, 2005.....	11
Figura 3.5: Via metabólica da fermentação de etanol em <i>S. cerevisiae</i> . Fonte: BAI <i>et al.</i> (2008).	16
Figura 3.6: Efeito inibitório do etanol sobre a <i>Saccharomyces cerevisiae</i> na produtividade específica de etanol. Fonte: Adaptado de MAIORELLA <i>et al.</i> (1983).	19
Figura 3.7. Hierarquia de gerenciamento de resíduos e efluentes. Adaptado de WILLIAMS (2013) e ZEROWASTE (2015).	26
Figura 4.1: Publicação ao longo dos anos de destilação por membranas (♦) e pervaporação (◇), DM e etanol (“ <i>Membrane Distillation</i> ” and <i>Ethanol</i>) (■) e pervaporação e etanol (<i>Pervaporation and Ethanol</i>) (□) mencionados em título, palavras-chave e abstract, na base de dados do Scopus.	31
Figura 4.2: Representação esquemática do processo de Pervaporação (esquerda) e DM (direita). Sendo T_1 , P_1 temperatura e pressão no lado da alimentação; T_0 , P_0 temperatura e pressão no lado do permeado; J o fluxo. Fonte: Adaptada de DRIOLI e CRISCUOLI (2013).	37
Figura 4.3: Representações esquemáticas das configurações de DM. Fonte: Adaptado de ONSEKIZOGLU (2012).	43
Figura 4.4: Ilustração sobre dois sistemas hipotéticos com diferentes condições de agitação. δ a espessura da camada polarizada, C_m , C_b e C_p as concentrações em fração mássica na interface da membrana, na alimentação e no permeado, respectivamente.	58
Figura 5.1: Diagrama esquemático da unidade de bancada de Pervaporação.	59

Figura 5.2: Foto do sistema de bancada de pervaporação.	60
Figura 5.3: Fotomicrografias da seção transversal da fibra de PVDF em (a) com magnificação de 200x e (b) 1000x.	61
Figura 5.4: Fotografia dos experimentos em paralelo do experimento acoplado com a DM e o controle sem a membrana.	64
Figura 5.5: Fotografia do reator em operação o módulo de DM submerso inserido na entrada central do vaso.	66
Figura 6.1: Resultados de seletividade e fluxo total reportados na literatura, para pervaporação (○) e DM (◆). A área de coloração cinza representa a faixa de seletividade teórica com relação ao equilíbrio líquido-vapor (α^{ELV}) dos dados reportados.	74
Figura 6.2: Seletividade em função da temperatura de alimentação para 5% (azul), 7,5% (verde) e 10% (vermelho) de etanol.....	76
Figura 6.3: Seletividade (linha contínua) e composição de etanol na fase vapor (y_i) (tracejada) em função da composição de etanol na alimentação (x_i), para $T= 30^{\circ}\text{C}$ (vermelho) e $T=50^{\circ}\text{C}$ (azul). Curva em linha contínua preta de $x_i = y_i$	76
Figura 6.4: Resultado de fluxo total pela membrana (quadrado) e seletividade (losango) dos testes de pervaporação em solução com 5% de etanol.	82
Figura 6.5: Gráfico da relação de Arrhenius do fluxo permeado total (quadrado), de água (triângulo) e de etanol (losango) em função da temperatura para 5% de etanol.....	84
Figura 6.6: Resultado de fluxo total pela membrana (quadrado) e seletividade (losango) dos testes de pervaporação com 10% de etanol.....	85
Figura 6.7: Gráfico da relação de Arrhenius do fluxo permeado total (quadrado), de água (triângulo) e de etanol (losango) em função da temperatura para 10% de etanol.....	86
Figura 6.8: Fotografia do sistema de DM com solução etanol, água e corante azul (lado esquerdo) e frasco com a solução da alimentação azulada e permeado incolor (lado direito).88	
Figura 6.9: Resultado de fluxo total pela membrana dos testes de DM para alimentação com 5% (quadrado) e 10% de etanol (losango).	91
Figura 6.10: Resultado de seletividade da membrana dos testes de DM para alimentação com 5% (quadrado) e 10% de etanol (losango).	91

Figura 6.11. Curva de pressão de vapor do etanol e da água em função da temperatura de alimentação.	93
Figura 6.12: Gráfico da relação de Arrhenius do fluxo permeado total (quadrado), de água (triângulo) e de etanol (losango) em função da temperatura para 5% de etanol.....	93
Figura 6.13: Gráfico da relação de Arrhenius do fluxo permeado total (quadrado), de água (triângulo) e de etanol (losango) em função da temperatura para 10% de etanol.....	94
Figura 6.14: Efeito da temperatura de alimentação sobre a espessura da camada de polarização: 5 % (♦) etanol e 10% (●) de etanol na solução. A linha sólida representa a viscosidade da solução de alimentação com 5% etanol e a linha pontilhada a viscosidade da solução de alimentação com 10% de etanol.	98
Figura 6.15: Ilustração representativa dos perfis de concentração a 30 °C com 5% (a) e 10% (b) de etanol na alimentação.	99
Figura 6.16. A comparação de etanol no permeado obtido com pervaporação e DM. Além disso, a composição de etanol na fase de vapor (y_e) em função da composição de etanol na alimentação, para $T = 30\text{ °C}$ e $T = 50\text{ °C}$. Em (a) a área em destaque do gráfico.	102
Figura 6.17: Efeito da temperatura sobre o índice de separação do processo (ISP) na separação etanol-água para: DM com 5% de etanol (●); DM com 10% etanol (▲); pervaporação com 5% etanol (○); e pervaporação com 10% de etanol (□).....	104
Figura 6.18: Resultados experimentais do fluxo total e seletividade para a pervaporação (○) e DM (♦). A área cinza representa a faixa de seletividade do equilíbrio líquido-vapor. Enquanto, as áreas circuladas com linha pontilhada indicam duas regiões muito distintas de DM e pervaporação. A linha contínua corresponde a ISP igual a $2\text{ kg}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$	105
Figura 6.19. Perfis cinéticos de crescimento da cepa JP1 em meio YPD a 32 °C e 250 rpm. Crescimento de biomassa celular e consumo de glicose. Cada experimento foi realizado em duplicata com descolamento de tempo no início, de forma a maximizar o número de amostras.	110
Figura 6.20. Cinética de consumo de açúcares e produção de etanol para a cepa JP1 em 3 diferentes meios.	111
Figura 6.21. Imagem de fotografia da membrana de PVDF seca antes (a) e depois de entrar em contato com solução de etanol 70% (v/v), molhada (b).....	114

Figura 6.22. Cromatogramas da alimentação e do permeado (a) e uma fotografia com as amostras da alimentação e permeado (b).	117
Figura 6.23: Curvas de concentração de açúcares totais e etanol dos experimentos com e sem membrana. Curva com linha pontilhada representa a concentração total de etanol produzida.	119
Figura 6.24: Curvas de concentração de açúcares totais e de etanol dos experimentos com e sem membrana. Curva com linha pontilhada representa a concentração total de etanol produzida.....	124
Figura 6.25: Curvas de consumo de açúcares totais e de produção de etanol para o experimento III.....	127
Figura 6.26: Variação do rendimento de fermentação durante o experimento III, com e sem a remoção de etanol pela membrana.....	132
Figura 6.27: Perfil da produção de glicerol e variação do pH no meio de fermentação durante o experimento III.....	133
Figura 6.28: Variação dos fluxos e seletividade da membrana de DM para o experimento III.	136
Figura 6.29: Fluxo e seletividade da membrana de DM durante o período de mais de 360h de operação.	140
Figura 6.30: Resultado de desempenho da membrana antes e após o procedimento limpeza a 30°C com solução etanol e água 5% e comparação com o valor médio obtido ao longo de todos os testes.	142
Figura 6.31. Fluxograma da unidade de fermentação e destilação no SuperPro Designer....	145
Figura 6.32: Fluxograma da unidade de fermentação e destilação do cenários 1 em SuperPro Designer.	150
Figura 6.33: Fluxograma da unidade de fermentação e destilação do cenários 2 em SuperPro Designer.	151
Figura 6.34: Fluxograma da unidade de fermentação e destilação do cenários 3 em SuperPro.	152
Figura 6.35: Fluxograma da unidade de fermentação e destilação do cenários 4 em SuperPro.	153

Figura 6.36. Ilustração da membrana de DM com fluxo tangencial para C4. Valor percentual de etanol na alimentação, concentração de etanol no permeado considerando apenas o primeiro estágio e permeado com 5,2% de etanol no último estágio, com 0,5% no retido. Ainda mostrando o valor médio de etanol obtido no permeado.	154
Figura 6.37: Dimensões de uma unidade de cassete ZW-500 64M. Fonte: Adaptado de GE (2017).....	162
Figura 6.38: Ilustração do dimensionamento teórico do módulo submerso para o cenário 1, com base nas unidades de ZW500.....	163
Figura 6.39: Análise do efeito do custo da área de membrana sobre o VPL para os quatro cenários avaliados.	180
Figura 6.40: Análise de sensibilidade dos parâmetros preço de área de DM, receita de etanol, custo da vinhaça e o custo de capital para o Cenário 1.....	181
Figura 6.41: Análise de sensibilidade dos parâmetros preço de área de DM, receita de etanol, custo da vinhaça e o custo de capital para o Cenário 2.....	181
Figura 6.42: Análise de sensibilidade dos quatro parâmetros para o Cenário 3.....	182
Figura 6.43: Análise de sensibilidade dos quatro parâmetros para o Cenário 4.....	182

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1: Valores relativos de custos finais e produtividade no processo de produção de etanol. Fonte: MAIORELLA <i>et al.</i> (1984). Reator do tipo CSTR (do inglês <i>continuous stirred tank reactor</i> , ou reator perfeitamente agitado).	21
Tabela 4.1: Valores críticos de tensão superficial de materiais poliméricos. Fonte: Adaptado de ONSEKIZOGLU (2012).	41
Tabela 4.2: Levantamento da literatura sobre os processos de separação de etanol por destilação por membrana.	47
Tabela 4.3: Levantamento da literatura sobre os processos de separação de etanol por pervaporação.	48
Tabela 5.1: Concentração dos açúcares no mosto em termos de sacarose, glicose e frutose para os experimentos I e II.	65
Tabela 5.2: Composição do mosto usado no experimento III e o meio de alimentação mais concentrado.	66
Tabela 6.1: Comparação do equilíbrio termodinâmico com as seletividades reais obtidas e cálculo da espessura da camada de polarização.	78
Tabela 6.2: Resultados dos testes de pervaporação com solução sintética com 5% de etanol em diferentes temperaturas de alimentação.	81
Tabela 6.3: Resultados dos testes de pervaporação com solução sintética com 10% de etanol em diferentes temperaturas de alimentação.	85
Tabela 6.4: Resultados dos testes de DM com solução sintética com 5% e 10% de etanol em diferentes temperaturas de alimentação.	90
Tabela 6.5: Comparação do presente trabalho com processos da literatura de separação de etanol por DM a vácuo (VMD).	95
Tabela 6.6: Comparação do equilíbrio termodinâmico com as seletividades reais obtidas nesse trabalho e cálculo da espessura da camada de polarização.	97
Tabela 6.7: Resultados experimentais de pervaporação obtidos neste trabalho, o equilíbrio termodinâmico e cálculo da seletividade da membrana.	101
Tabela 6.8: Matriz de decisão de escolha entre a DM e a pervaporação.	107

Tabela 6.9: Composição de açúcares no melaço utilizado.	109
Tabela 6.10. Condições e respostas obtidas em experimentos avaliando diferentes meios de fermentação para a cepa JP1.	112
Tabela 6.11: Valores de tensão superficial de diferentes amostras a 25°C.	113
Tabela 6.12: Resultados dos experimentos com meio simulado e meio final de fermentação em comparação com meio sintético.	115
Tabela 6.13: Composição das amostras no teste de DM de remoção de etanol após final da fermentação.	118
Tabela 6.14: Resultados de fermentação para o experimento I com e sem a membrana, calculados no final de 20 horas de experimento. Os erros indicados representam o desvio padrão de cada medida.	120
Tabela 6.15: Resultados de desempenho da membrana durante experimento acoplado I de três diferentes amostras de permeado obtidas ao longo do tempo de fermentação.	120
Tabela 6.16: Respostas dos experimentos com e sem a DM para o tempo final de 26 h. Os erros indicados representam uma unidade de desvio padrão.	124
Tabela 6.17: Resultados de desempenho da membrana de três amostras de permeado do experimento II em comparação com o resultado em meio sintético e experimento I.	125
Tabela 6.18: Parâmetros de resposta dos experimentos com e sem a DM ao final de 215 horas. Os erros indicados representam uma unidade de desvio padrão.	129
Tabela 6.19: Comparação das respostas entre os experimentos com e sem a membrana para os tempos finais de 215h.	130
Tabela 6.20: Valores médios de condição e desempenho da DM nos experimentos I, II e III.	137
Tabela 6.21. Comparação dos resultados do presente trabalho de produção de etanol acoplado com DM submerso com processos de DM da literatura. As respostas de aumento de rendimento e aumento de produtividade se referem ao ganho em relação à condição sem remoção do etanol.	139
Tabela 6.22. Composição do caldo de cana-de-açúcar e do melaço. Adaptado de Mantelatto (2005) e Souza (2008).	144

Tabela 6.23: Descrição das reações e os valores de consideradas no fermentador.	145
Tabela 6.24: Parâmetros usados na simulação e avaliação econômica.	153
Tabela 6.25: Resultado de volume de reator, vazão de permeado, área de membrana e concentração de etanol no permeado.	156
Tabela 6.26: Resultado da simulação em termos de produção de etanol e geração de vinhaça.	156
Tabela 6.27: Valores de consumo de energia e vapor total no processo para o caso base e os quatro cenários.	157
Tabela 6.28: Resultados de consumo de água de processo e água de resfriamento e o impacto na redução na captação de água.	159
Tabela 6.29. Premissas e valores de referência adotados na avaliação econômica.	168
Tabela 6.30. Resultado dos impactos anuais da introdução da membrana dentro do processo para cada cenário em comparação com caso base. Foram ressaltados os benefícios e os impactos sobre custo fixo e operacional. Entre parêntesis destaca os valores de impacto negativo.	170
Tabela 6.31: Fluxo de caixa para o cenário 1. Sendo o ano zero o ano das despesas de investimento fixo e avaliação anual dos fluxos até o ano 10. Valores expressos em R\$.	173
Tabela 6.32: Fluxo de caixa para o cenário 2. Valores em R\$.	174
Tabela 6.33: Fluxo de caixa para o cenário 3. Valores em R\$.	175
Tabela 6.34: Fluxo de caixa para o cenário 4. Valores em R\$.	176
Tabela 6.35: Indicadores de resposta para os quatro cenários avaliados.	177

1 INTRODUÇÃO

Ao longo do século XX, os derivados do refino de petróleo tornaram-se a principal forma de geração de energia e a base para o desenvolvimento da indústria química no mundo. Existe uma dependência global por esta matéria-prima fóssil que torna diversas nações extremamente susceptíveis às variações do preço do petróleo no mercado internacional. Sendo essa uma questão estratégica e continua causando fortes impactos na geopolítica global em pleno século XXI. Portanto, problemas relacionados à segurança energética apresentam um papel relevante, uma vez que poucos países detêm grande parte da produção mundial de petróleo. No ano de 1973, a guerra de *Yom Kippur* que, entre suas consequências, resultou no primeiro choque do petróleo, devido à retaliação dos países árabes da Organização dos Países Exportadores de Petróleo (OPEP) frente ao apoio norte-americano a Israel. Foi um marco na história do século XX e teve um papel central para o início de um colapso econômico mundial. A partir desse momento, o mundo passou a refletir sobre a questão energética e medidas foram adotadas por diversos países para conter a dependência da importação do petróleo (PEREIRA, 2008).

Esta mudança reacendeu o interesse mundial por outras fontes de energia e levou diversos países a buscarem soluções mais adequadas, considerando as peculiaridades nacionais (BERTELLI, 2007). Desta forma, o mercado de etanol combustível ganhou nova força no Brasil. Como resposta a esta crise, o governo brasileiro começou a promover o etanol como combustível. O Programa Nacional do Álcool (Proálcool), lançado em 1975, foi um programa nacional financiado pelo governo para eliminar progressivamente os combustíveis automotivos derivados de combustíveis fósseis, como a gasolina, em favor do etanol produzido a partir de cana-de-açúcar. Este programa do governo permitiu a agroindústria brasileira iniciar em uma trajetória virtuosa de difusão da inovação, com aumentos de produtividade e redução dos custos de produção em ambos os estágios agrícolas e industriais (FURTADO *et al.*, 2008).

No período de 1973 a 1985, a produção saltou de 660 milhões de litros de etanol por ano para 11,9 bilhões de litros, para abastecer a nova frota de mais de 2,4 milhões de automóveis projetados para utilização de álcool hidratado e também para a sua mistura na gasolina na forma de álcool anidro (SANTANA, 2007; MAPA, 2010). Até o final dos anos 1980, os veículos leves movidos exclusivamente a álcool hidratado representavam 85 % dos veículos novos na frota nacional. No entanto, nessa época, problemas de logística no

abastecimento, a redução dos preços do petróleo e aumento da cotação internacional do açúcar, tornaram o etanol pouco competitivo, ocasionando uma escassez no abastecimento de etanol combustível no mercado local, que deixou milhares de veículos em linha sem combustível, em meados de 1989. Nos anos 1990, ocorreu, ainda, a desregulamentação estatal dos mercados de açúcar e álcool no país, o que aumentou a incerteza sobre o uso do etanol como combustível (GOLDEMBERG *et al.*, 2008). Como consequência ocorreu à estagnação do Proálcool e a oferta não conseguiu manter o ritmo com a crescente demanda exigida pela frota brasileira de carros movidos a etanol, e assim o governo brasileiro começou a importar etanol.

Em 2003, um fato marcou o surgimento de um novo impulso para o setor sucroalcooleiro: a introdução dos veículos flexíveis em combustível (*flex fuel*) no mercado brasileiro, que deu início a uma nova onda de dinamismo no país. Essa nova tecnologia permitiu que os veículos aceitassem uma mistura de combustíveis em qualquer proporção entre gasolina com cerca de 25% de etanol anidro e 100% etanol hidratado. Promovidos por incentivos fiscais e combinados com os elevados preços do petróleo na primeira década do século XXI, os veículos flexíveis em combustível levaram ao rápido crescimento na produção de etanol de cana no Brasil. Além do positivo impacto sobre o aumento na produção de etanol hidratado, o aumento na produção de etanol também se deve em parte ao aumento do etanol anidro misturado à gasolina. Atualmente, o poder executivo fixa o percentual da mistura de etanol anidro na gasolina no intervalo entre na faixa entre 18% e 27,5% (MDIC 2014).

O etanol segue como principal biocombustível utilizado no mundo e o seu uso é cada vez mais difundido, com perspectivas de expansão da produção e consumo no Brasil e no mundo (BASTOS, 2007). Tecnologias de biocombustíveis, como o etanol, estão baseadas em uma fonte renovável de energia e leva à redução significativa das emissões de gases, como aqueles responsáveis pelo efeito de estufa, quando comparada com a utilização de combustíveis fósseis.

A produção de etanol no Brasil utiliza a cana-de-açúcar como matéria-prima. Até o ano de 2016, o Brasil seguia como o segundo maior produtor mundial, com uma produção anual de 30,2 bilhões de litros (UNICA, 2017). A tecnologia utilizada para produzir o etanol é relativamente madura e envolve a fermentação de açúcares, como sacarose e glicose, provenientes da cana-de-açúcar, geralmente convertidos pela levedura *Saccharomyces cerevisiae*. O maior produtor mundial de etanol segue, desde 2005, sendo os Estados Unidos,

sendo o principal insumo para a sua produção o milho. Esse programa de etanol é mais recente e suas justificativas são a substituição de aditivos promotores de octanagem na gasolina automotiva e a redução das emissões de gases do efeito estufa.

Entretanto, apesar de todos os benefícios, a produção de etanol também levanta preocupações sobre o uso excessivo de água, poluição relacionada ao uso de fertilizantes nitrogenados (emissão de gases NOx) e impactos ambientais relacionados ao plantio de grandes extensões de monoculturas. Dentre os maiores desafios para esta indústria podem ser mencionados: o aumento de eficiência do processo, promovendo desta forma maior rendimento na produção de etanol e redução nos custos de produção, conciliados com as questões ambientais. Existe uma série de debates sobre os principais riscos ambientais resultantes dos métodos e processos de produção utilizados, que envolve especialmente a etapa agrícola, tais como: as emissões atmosféricas geradas pelo uso da queima e de fertilizantes nos canaviais, a contaminação das águas e do solo por efluentes, a expansão territorial para áreas de proteção ambiental, a contaminação por agrotóxicos e a erosão do solo (SANTO e ALMEIDA, 2007). Hoje, por determinação do estado de São Paulo, o uso da colheita manual através da queima tem diminuído consideravelmente, sendo substituída pela colheita mecanizada, atingindo 85% neste estado em 2014 (NOVACANA, 2015).

Outro fator relevante está associado com a grande geração de efluente líquido. A vinhaça é o efluente gerado durante a etapa de destilação, sendo esta produzida em grandes quantidades e apresenta um grande poder poluidor. Até os anos 1980 a vinhaça era lançada diretamente em rios, poluindo a água em cada época da colheita. Hoje em dia, tal disposição é proibida em todo o país e a “fertirrigação”, que é o uso da vinhaça nos canaviais visando à fertilização do solo, se aplicada adequadamente, é hoje a principal forma de seu uso. Entretanto os custos de disposição são elevados devido ao grande volume de água que deve ser transportado até às áreas de cultivo. Além disso, a própria etapa de destilação que é uma etapa altamente intensiva em energia, e desta forma, trabalhos de desenvolvimento de fermentação têm sido dirigidos para uma produção de etanol com meios líquidos mais concentrados, buscando assim reduzir os custos de destilação.

Com relação à eficiência de processo, a utilização de técnicas de extração do etanol continuamente do meio fermentativo, melhora o desempenho do processo de fermentação. O próprio produto da reação, o etanol, possui um efeito inibidor sobre a levedura, limitando muitas vezes a eficiência do processo. Portanto, a utilização de um processo acoplado de remoção contínua do etanol produzido no meio fermentativo reduz significativamente o

poder inibitório na atividade metabólica do microrganismo. Existem diversas técnicas que podem ser aplicadas com esta finalidade, dentre elas o uso de um sistema de separação por membranas.

Os processos de separação por membranas apresentam um papel muito importante na indústria de separação e proporcionam uma extensa gama de possibilidades de aplicação. Esses processos diferem nos mecanismos de separação e no tamanho das partículas separadas. Os processos com membranas amplamente utilizados incluem: a microfiltração, ultrafiltração, nanofiltração, osmose inversa, eletrodialise, diálise, separação de gases, pervaporação, destilação por membranas, entre outros.

Desta forma, visando à separação do etanol da fermentação, torna-se necessário que a membrana seja capaz de promover a separação entre o etanol e água e, para tal, podem ser consideradas duas técnicas: a pervaporação e a destilação por membranas (DM). Na pervaporação, misturas líquidas são separadas pela interação seletiva dos compostos com a membrana densa. Os componentes são transportados seletivamente de forma difusiva através da membrana e vaporizados em seguida, em decorrência do abaixamento de sua pressão parcial com o uso de uma bomba de vácuo ou de uma corrente de gás inerte. O permeado é então condensado e recolhido. A separação é conseguida pela permeabilidade relativa da solução através da membrana, o que depende de aspectos termodinâmicos (adsorção) e cinéticos (difusão). A DM apresenta grande semelhança com o processo convencional de destilação. Ambos os processos dependem do equilíbrio líquido-vapor como um meio de separação de fase, a DM utiliza membranas microporosas hidrofóbicas que não participam diretamente da separação e mantêm fixa a interface gás-líquido. A força motriz é obtida pela diferença de pressão de vapor de determinado componente entre os lados da membrana.

Neste contexto, o presente trabalho busca analisar os atuais processos de produção de etanol no cenário brasileiro, com a finalidade de propor um processo de produção de etanol a partir da fermentação de cana-de-açúcar acoplado a processos de separação por membranas removendo continuamente o etanol produzido, visando: i) um aumento da eficiência de conversão de açúcar em etanol, pela diminuição do efeito inibitório do acúmulo deste produto no meio; e ii) menor geração de efluentes no processo.

Para uma melhor compreensão da estrutura de apresentação, este trabalho apresenta no Capítulo 3 uma revisão bibliográfica geral do assunto, com um panorama sobre a indústria do etanol no Brasil, aspectos relevantes sobre a produção de etanol de cana e fermentação

alcoólica, e ainda as técnicas de remoção do etanol; no Capítulo 4, é feita uma comparação entre dois processos de separação por membranas, DM e pervaporação, apresentando um histórico, fundamentos teóricos, aplicações, com uma discussão de comparação sobre os dados obtidos na literatura para esses dois processos, focado na separação do etanol. O Capítulo 5 apresenta as metodologias utilizadas, tanto na parte experimental quanto de simulação de processos. O Capítulo 6 apresenta os resultados e a discussão da tese, e se inicia com um válido questionamento se a forma como são comparados os processos de pervaporação e DM para remoção do etanol está correta. Essa pergunta foi desenvolvida e explicada ao longo da tese. Outro questionamento discutido nesse capítulo está relacionado com a possibilidade de aumentar o rendimento de conversão de açúcares em etanol, desta forma foram realizados experimentos de fermentação acoplados ao processo de membrana e a análise de viabilidade econômica preliminar. Por fim, o Capítulo 7 apresenta as conclusões gerais e sugestões para trabalhos futuros.

2 OBJETIVOS

Este trabalho teve como objetivo geral propor uma alternativa de melhoria no processo de produção de etanol a partir da fermentação de cana-de-açúcar, através do acoplamento com processos de separação por membrana.

Para tal, os objetivos específicos foram:

- Comparação criteriosa dos principais processos de separação etanol/água por membranas visando à extração de etanol da fermentação;
- Identificação e seleção da tecnologia de membrana mais promissora para remoção de etanol e determinação das melhores faixas de operação;
- Diminuir o efeito inibitório do etanol no meio por meio da utilização de um sistema acoplado de remoção contínua deste visando o aumento da eficiência de conversão de açúcar em etanol durante a fermentação;
- Avaliação da solução dentro do contexto industrial, levando em consideração o impacto sobre as colunas convencionais de destilação, na produção de etanol, e na geração de vinhaça;
- Análise econômica preliminar do processo para cada cenário proposto, com suporte do uso de software de simulação de processos;
- Propor uma nova configuração de processo de remoção contínua de etanol por meio do uso de membrana.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo discute-se, inicialmente, uma visão geral sobre o processo de produção de etanol no Brasil. Em uma segunda etapa, uma discussão mais detalhada sobre o processo de fermentação e alguns fatores que influenciam diretamente na eficiência desse processo é apresentada. Em seguida, foram abordados tópicos sobre os processos de separação por membrana e outras tecnologias alternativas, que visam o aumento da eficiência de fermentação e a menor geração de efluentes.

3.1 A indústria de etanol no Brasil

O Brasil ocupa uma posição destacada na produção mundial de etanol, e muito se deve à sua tradição na cultura de cana-de-açúcar. A cana é uma das principais culturas mundiais, cultivada em mais de cem países, principalmente nas nações em desenvolvimento, embora cerca de três quartos da produção mundial esteja concentrada em oito países. O Brasil é o maior produtor mundial, seguido por Índia, China, Tailândia e Paquistão (BASTOS, 2007).

Com a crise internacional de 1973 e a conseqüente elevação dos preços do petróleo somada ao risco de superprodução do açúcar, resultando no lançamento do Proálcool no Brasil, houve uma intervenção governamental substancial para aumentar a oferta e a demanda por álcool. Desta forma o país desenvolveu capacidades institucionais e tecnológicas para o uso desta energia renovável em larga escala (MUSSATTO *et al.*, 2010). Considerações econômicas da indústria do açúcar pesaram no estabelecimento deste programa, porém preocupações de caráter ambiental e social não tiveram um papel significativo na ocasião (BNDES, 2008). No final da década de 1980, o álcool tornou-se pouco competitivo, o que, dentre outros fatores, levou à estagnação do Proálcool.

A produção de etanol combustível em larga escala no Brasil trouxe a necessidade de um grande desenvolvimento tecnológico para o setor agroindustrial da cana. Ainda, para superar os baixos preços no mercado e os custos de produção, as indústrias sucroalcooleiras tiveram que buscar melhorias em seus processos de fermentação (AMORIM *et al.*, 2011). Novas tecnologias foram desenvolvidas e transferidas para a indústria, tais como: aumento da produtividade agrícola; melhoria nos sistemas de moagem e destilação; ganhos de produtividade na fermentação; obtenção de maior eficiência de conversão; entre outras (GOLDEMBERG *et al.*, 2008). A Figura 3.1 mostra os ganhos no rendimento da fermentação

ao longo dos anos 1970 até os anos 2000, se estabilizando em torno de 91% a partir de 1990, e permanecendo com este valor máximo até os dias de hoje.

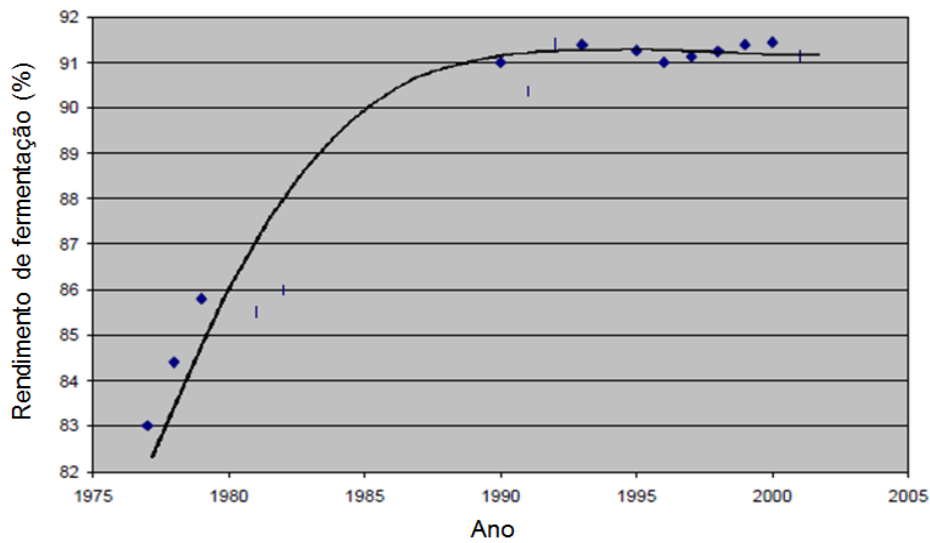


Figura 3.1: Aumento do rendimento de fermentação ao longo dos anos na produção de etanol no Brasil. Fonte: (FINGUERUT, 2004).

Para muitos produtos e serviços, os custos unitários diminuem com o aumento da experiência, sendo este efeito muitas vezes referido como curva de aprendizagem. Em consequência do desenvolvimento e incorporação dessas tecnologias, a curva de aprendizado brasileira apresenta uma progressiva redução dos custos, devido, principalmente, ao aumento da eficiência industrial com crescente evolução da produtividade (GOLDEMBERG *et al.*, 2004), havendo, ainda, a redução dos impactos ambientais provocados por essas usinas (AMORIM *et al.*, 2011).

No ano de 2003, um fato marcou o surgimento de um novo impulso para o setor sucroalcooleiro: a introdução dos motores “*flex fuel*” no mercado brasileiro, ou seja, veículos flexíveis em combustíveis. Promovidos por incentivos fiscais e combinados com os elevados preços do petróleo, os veículos flexíveis levaram ao rápido e novo crescimento na produção de etanol de cana-de-açúcar.

Com base nas informações expostas sobre a produção de etanol combustível no Brasil, podem ser compreendidas as oscilações e mudanças na evolução de sua produção ao longo dos últimos anos (Figura 3.2).

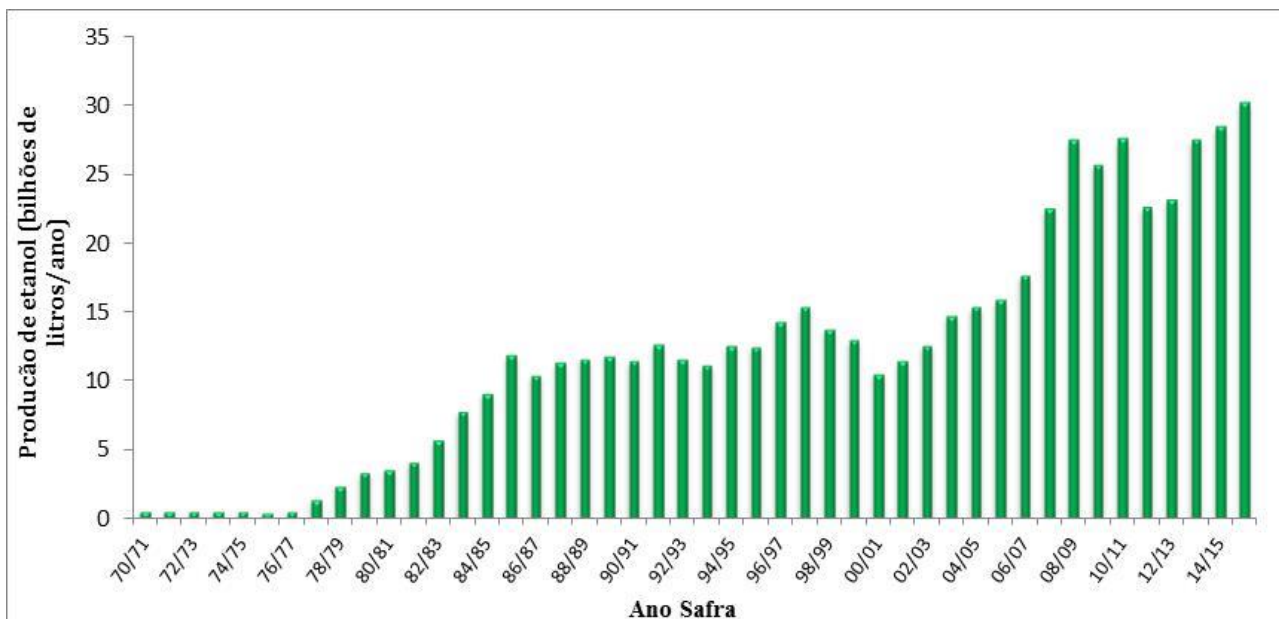


Figura 3.2. Evolução da produção de etanol no Brasil. Fonte: Elaborado a partir de dados MAPA (2010) e UNICA (2017).

Pela análise da Figura 3.2 pode-se perceber o significativo aumento na produção de etanol no final da década de 1970 e início da década de 1980, impulsionado pelo Proálcool, bem como uma queda no final dos anos 1990 e a nova fase iniciada em 2003, com os carros flexíveis, chegando a mais de 27 bilhões de litros produzidos na safra 2008/2009. Entretanto, a tendência que havia nos últimos anos não foi seguida nos seguintes, observando-se, inclusive, uma estagnação na produção nacional a partir de 2008. Desde o ano de 2010 o setor sucroalcooleiro passa por essa grave crise, tendo sido marcado por um período em que muitas usinas pararam a moagem ou até mesmo fecharam. Embora existam sinais positivos de melhora no setor, uma possível retomada desde 2015, como pode ser observado (Figura 3.2) pelo aumento consecutivo na produção nas últimas três safras.

Vários fatores contribuíram para esta modificação significativa neste cenário recente, especialmente devido ao desequilíbrio criado entre oferta e demanda. Houve um aumento significativo da demanda por etanol, impulsionada pelo setor automotivo com os carros flexíveis em combustível, enquanto que, por outro lado, a oferta de etanol foi bastante afetada pela crise financeira mundial. Tal desequilíbrio ainda foi agravado por algumas questões, tais como: elevação do preço do açúcar no mercado internacional, com consequente aumento da destinação da cana para a produção de açúcar, e condições climáticas não favoráveis, que acarretaram problemas nas últimas safras de cana-de-açúcar (ALMEIDA e VIEGAS, 2011). Outro fator agravante se deve aos preços da gasolina, que foram mantidos para o consumidor

final como forma de controle da inflação. Desta forma, o etanol hidratado ficou desvantajoso frente ao combustível fóssil em quase todo o país, limitando os ganhos com etanol e deixando o setor com margens muito baixas de lucro.

Analisando, portanto, a atual conjuntura do mercado nacional de etanol combustível, ainda fica notória a necessidade do desenvolvimento de novos processos e de novas tecnologias que continuem buscando melhorias, dentre as quais podem ser mencionadas: eficiência energética, produtividade da cana, rendimento na fermentação, disposição de resíduos e efluentes, valorização de coprodutos, entre outros.

Atualmente o número total de usinas em operação está abaixo dos anos anteriores por conta, em parte, dessas dificuldades enfrentadas pelo setor. Estima-se que haja por volta de 400 usinas e destilarias com capacidade anual de moagem total de 665 milhões de toneladas de cana e uma produção de etanol que em 2016 foi de 30,2 bilhões de litros (UNICA 2017). A produção atual de cana-de-açúcar se concentra nas regiões Centro-Sul e Nordeste do Brasil. O estado de São Paulo é o estado líder na produção de cana e é responsável por dois terços da produção total onde fica maioria das usinas. O mapa da Figura 3.3 mostra uma distribuição espacial das áreas onde se concentram as plantações e as usinas produtoras de etanol.

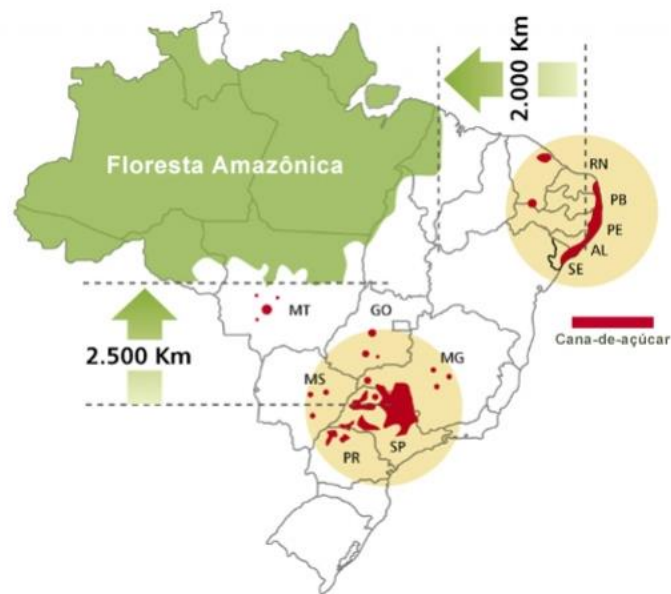


Figura 3.3. Distribuição de áreas onde se concentram as plantações e usinas de etanol. Fonte: UNICA (2014).

No Brasil existem instaladas dois tipos de destilarias ou usinas de cana: destilarias de cana autônoma e as anexas. Na destilaria autônoma, a cana processada é usada para fornecer

açúcar somente para a produção de etanol. Em uma planta anexa uma fração da cana é usada para produção de açúcar, enquanto outra fração de açúcar restante e o melaço (solução impura concentrada obtida após a cristalização do açúcar) são enviados para o processo de produção de etanol. Esse *mix* de produção permite certa flexibilidade para as usinas que podem ter a opção de acordo com os valores no mercado de produzirem mais ou menos etanol e açúcar. No final da safra 2013/2014 esse *mix* médio de produção foi de 45% para açúcar e 55% para etanol (UNICA 2014).

3.2 A produção do etanol de cana-de-açúcar

A maior parte do processo desta indústria da cana é feita por meio de uma cadeia de produção integrada, permitindo o processamento industrial de açúcar, a produção de etanol e geração de energia elétrica. As etapas para a produção em larga escala de açúcar e etanol são apresentadas na Figura 3.4.

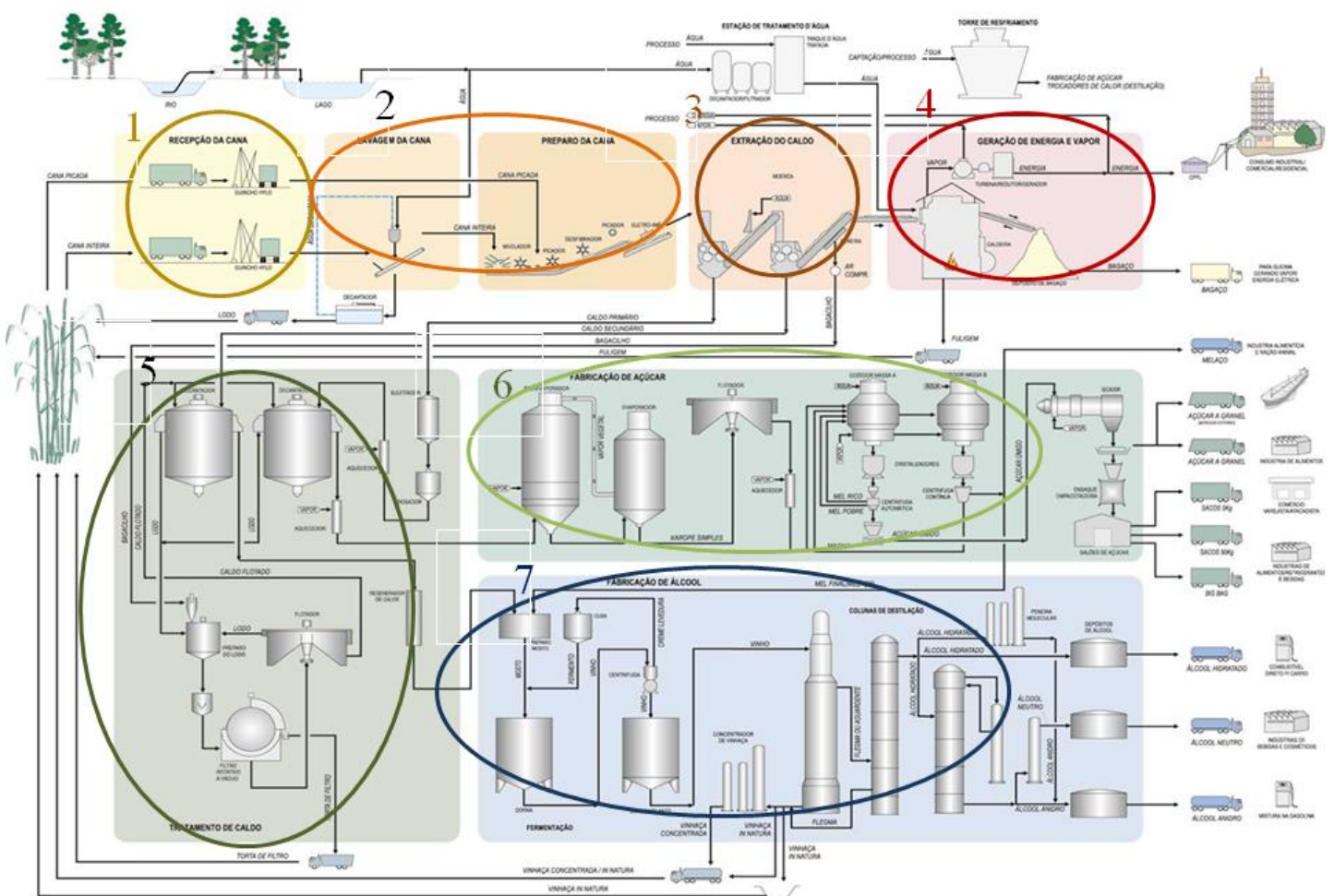


Figura 3.4: Diagrama esquemático da produção de etanol e derivados da cana-de-açúcar. Principais etapas estão numeradas de 1 a 7. Fonte: SANTA ELISA, 2005.

A cana colhida é entregue para a usina, onde a matéria-prima é primeiramente pesada e as amostras são tomadas para medir o teor de sacarose no caldo de cana (em um percentual de 70 - 91%) e do teor de fibra (que varia de 8 a 14 %), os quais são entradas para o processo de produção de açúcar e etanol (etapa 1). Após a coleta de amostras, a cana é lavada e embebida (passo 2) e, em seguida, os caules são esmagados para extrair o caldo de cana-de-açúcar (passo 3).

O principal objetivo do processo de moagem é extrair a maior quantidade possível de sacarose da cana, e um objetivo secundário, porém também muito importante é a produção do bagaço, que será usado como combustível da caldeira, sendo assim queimado para a geração de energia elétrica e produção de vapor de processo (etapa 4), permitindo que a planta seja autossuficiente em energia. Algumas das usinas que possuem esse sistema de cogeração, além de gerar eletricidade para a fábrica estão integradas com a rede elétrica local, assim exportando o excedente, ou seja, vendendo energia elétrica.

O caldo de cana passa por uma série de tratamentos (passo 5), resultando em caldo de cana tratado e podendo assim seguir dois caminhos: produção de açúcar (etapa 6) e fermentação e destilação para produção do etanol (etapa 7).

ANDRIETTA *et al.* (2011) descreveram e compararam os diferentes processos de fermentação usados no Brasil. Como em demais países a seção de fermentação é constituída principalmente de um fermentador normalmente fechado, podendo haver uma agitação, por recirculação ou promovido pela própria geração de CO₂. Muitos fermentadores operam com recirculação para o controle de temperatura, como o processo de fermentação é exotérmico, existe necessidade de resfriamento, uma corrente é recirculada passando através de um trocador de calor com água.

A etapa de fermentação de etanol no Brasil pode ser classificada de duas formas principais: batelada alimentada com reciclo de células, processo conhecido como Melle-Boinot e o processo de fermentação contínua. Sendo o processo em batelada largamente o mais utilizado hoje, representando mais de 85% das usinas operando em batelada alimentada e um valor inferior a 15% com fermentação contínua multiestágios (FINGUERUT, 2004).

No processo em batelada, ou Melle-Boinot, o mosto é alimentado ao reator, ou dorna de fermentação, já parcialmente preenchida com uma suspensão de levedura, conhecida como "pé-de-cuba", que possui em torno de 30 % (vol/vol) de células, que ocupa aproximadamente 25 % do volume da dorna. O mosto (caldo de cana com ou sem melação) é então adicionado

até completar o volume útil da dorna. O tempo de enchimento leva cerca de 1 a 5 horas com vazão constante, desta forma, ao invés do agente de fermentação ser submetido a uma elevada concentração de açúcares no meio desde o início do processo, essa alimentação é dosada de forma mais controlada. Uma concentração muito elevada dentro do reator pode propiciar uma inibição pelo substrato, embora as cepas de levedura usadas no Brasil tenham alta e tolerância e desempenho mesmo com concentrações mais elevadas de açúcares. Assim, a alimentação pode ser rápida, de forma que haverá um rápido consumo dos açúcares sem perdas no rendimento da fermentação em etanol (FERREIRA, 2005). Por outro lado, uma rápida alimentação leva uma alta taxa inicial de fermentação e consequente maior formação de espuma e maior geração de calor, com aumento nos custos com antiespumante e dispersantes, e maior área de troca térmica, desta forma, algumas usinas para mitigar essa desvantagem, utilizam um método de alimentação de forma mais controlada e distribuída ao longo do tempo total de fermentação.

O tempo total da fermentação varia de 8 h a 10 h dependendo também do tamanho da dorna e da temperatura, ao final deste período praticamente todo açúcar é consumido. Após o término da fermentação o vinho passa pelas centrífugas, nas quais são recuperadas as células de levedura. Este creme de levedura, antes de retornar para o processo de fermentação recebe um tratamento com água e ácido sulfúrico até pH de 2,5 para evitar contaminação bacteriana (ANA, 2009). A fermentação em batelada alimentada tem ao todo um ciclo de aproximadamente 12 horas, entre alimentação e enchimento, esvaziamento e limpeza do reator.

Diferentemente do processo em batelada, o processo de fermentação contínuo é normalmente realizado com fermentadores em série, esta foi uma tentativa adotada em algumas usinas como uma forma de minimizar a inibição pelo etanol, se aproximando de reatores tubulares, tipo pistão, com um tempo total de residência de 8 h. Com a operação em estado estacionário atingida, os equipamentos tem uma taxa de utilização de 100%. Podendo levar para uma mesma vazão e produção de etanol uma menor área instalada com menor volume de reator. Essa forma possui maior adequação para maior controle e instrumentação da operação. Por outro lado o procedimento de limpeza dos reatores é facilitado no processo em batelada, em que o reator é esvaziado e parado para limpeza a cada ciclo, garantindo maior eficiência na limpeza. No contínuo nem toda levedura é reutilizada de volta para o fermentador e este nunca é esvaziado, podendo aumentar os riscos de contaminação bacteriana. Porém, com novos métodos de limpeza das tubulações, tanques e trocadores, além

de antibióticos, é possível manter a contaminação controlada sem perdas no rendimento em etanol. Segundo ANDRIETTA (1994) o processo de fermentação segue a evolução dos processos químicos industriais, em evoluir para o processo contínuo, com aumento da produtividade, reduzindo tempo de processo, maior uniformidade e maior facilidade de automação, apesar de também descrever como maior desvantagem a maior dificuldade de manter livre de contaminação.

No processo contínuo o mosto e o creme de levedura tratada são adicionados simultaneamente, de uma maneira contínua e controlada no primeiro fermentador do sistema. Este controle é importante para manter a taxa de conversão de cada estágio de fermentador, caso seja em multiestágios. O meio de fermentação parte de um fermentador para o outro até o último estágio, em seguida é feita a separação por centrifugação das células de levedura. A partir desta etapa de fermentação e separação de células os dois processos seguem de forma similar.

O vinho sem levedura normalmente possui concentração de etanol entre 5 e 10 % (m/m), dependendo das condições do processo fermentativo. Este vinho é conduzido para a destilação na coluna “A”, com três correntes de saída: corrente de fundo, a vinhaça, corrente de topo, o “álcool de 2^a” e o flegma, uma mistura hidroalcoólica com uma concentração de etanol em torno de 40% (m/m). Esta corrente é enviada para a coluna de retificação, ou coluna “B”, onde é produzido o etanol hidratado com teor alcoólico próximo ao ponto azeotrópico, variando entre 92,6 e 93,8 % (m/m). Na corrente de fundo desta coluna sai a flegmaça, um efluente normalmente incorporado à vinhaça ou ainda podendo ser utilizado na limpeza de alguns equipamentos (ANA, 2009). O processo pode prosseguir para a produção do etanol anidro – visando sua utilização em mistura com a gasolina, o etanol deve ser desidratado até um teor alcoólico superior a 99,3 % (m/m).

A vinhaça, também denominada vinhoto, é o principal efluente da produção de etanol a partir de cana. Este efluente é composto basicamente por 93% de água e 7% de sólidos, apresenta coloração escura, com pH ácido, altos níveis de sais dissolvidos (TDS de até 45.000 mg/L) e altas taxas de DBO (demanda bioquímica de oxigênio) de até 75.000 mg/L (SALOMON, 2007; ANA, 2009). Apresenta ainda temperatura elevada, alta corrosividade, alto teor de potássio, quantidades significativas de nitrogênio, fósforo, sulfatos, cloreto, cálcio, magnésio e enxofre (SANTA CRUZ *et al.*, 2013). A produção média de vinhaça na destilaria de cana está em uma faixa de 10 a 15 litros de vinhaça por litro de etanol produzido, o que representa um enorme volume de efluente para tratamento ou descarte.

Atualmente, a vinhaça é utilizada principalmente para a "fertirrigação". Devido aos seus conteúdos minerais, a vinhaça apresenta valor como fertilizante e condicionador de solo. No entanto, é necessária uma distribuição racional sobre as áreas de cultivo da cana, pois, quando utilizada de forma indiscriminada, pode levar a um efeito cumulativo de certos nutrientes no solo, trazendo reflexos negativos para as culturas e até para o lençol freático (SILVA, 2012). Também devem ser considerados os problemas logísticos, devido aos grandes volumes que precisam ser transportados por grandes distâncias a partir do ponto de geração, havendo impacto econômico importante para as usinas, devido aos custos dos combustíveis utilizados para seu transporte.

Por estas razões, as usinas e setores de pesquisa e tecnologia buscam melhorar o processo industrial e pesquisam por novas tecnologias, a fim de reduzir a produção de vinhaça. Exemplos dessas tecnologias serão discutidos na seção 3.5.

3.3 A fermentação alcoólica

A fermentação alcoólica ocorre no interior de microrganismos capazes de converter açúcares assimiláveis em etanol, por meio de uma série de reações bioquímicas, catalisadas por enzimas. A oxidação parcial do substrato, gerando um composto orgânico reduzido, garante um mínimo de produção de energia para manutenção celular e equilíbrio oxidativo.

Na produção de etanol no Brasil, os microrganismos mais comumente utilizados na fermentação alcoólica têm sido as leveduras do gênero *Saccharomyces*, dentre essas, principalmente a espécie *Saccharomyces cerevisiae*. Entre os açúcares fermentescíveis pelas leveduras estão os monossacarídeos glicose, frutose, manose e galactose, bem como os dissacarídeos maltose e sacarose e os trissacarídeos rafinose e maltotriose, sendo a sacarose o principal açúcar presente no caldo de cana-de-açúcar.

A principal via metabólica envolvida na produção do etanol em leveduras é a via glicolítica na qual, para cada molécula de glicose metabolizada, duas moléculas de piruvato são produzidas no citoplasma da célula e, em condições anaeróbias, o piruvato é ainda reduzido até etanol com a liberação de CO₂ (Figura 3.5) (BAI *et al.*, 2008).

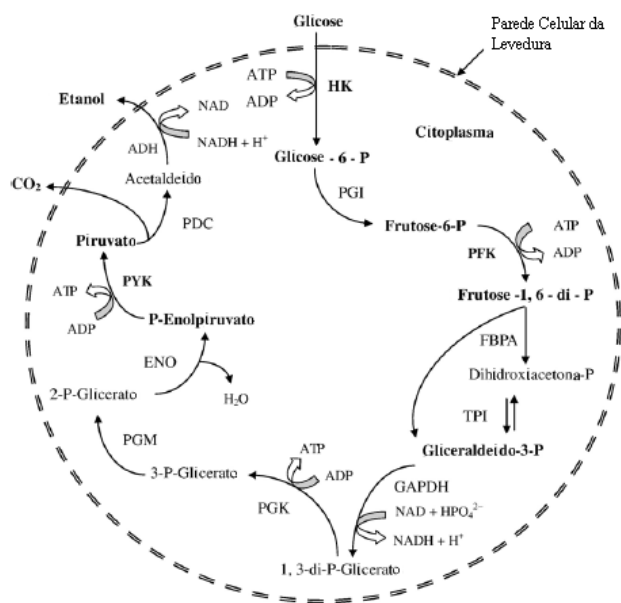


Figura 3.5: Via metabólica da fermentação de etanol em *S. cerevisiae*. Fonte: BAI *et al.* (2008).

As leveduras são consideradas organismos anaeróbios facultativos, ou seja, são capazes de crescer na presença ou na ausência de oxigênio. Quando o oxigênio é suficiente e a concentração de substrato é baixa, pouco ou nenhum etanol é produzido e o piruvato segue a via do ciclo do ácido cítrico e posterior fosforilação oxidativa (respiração aeróbia), com o oxigênio comoceptor final de elétrons. Os açúcares são utilizados para produção de energia e crescimento celular. Entretanto, quando há ausência de oxigênio (anaerobiose) ou alta concentração de glicose, o etanol é o principal produto final.

O atual processo de fermentação evoluiu nos últimos 30 anos, permitindo as usinas brasileiras alcançarem eficiência de fermentação de 90-92% em comparação com 75-80% registrados no início da década de 1970 (AMORIM *et al.*, 2011). Esta eficiência de produção refere-se à conversão teórica de açúcar para a produção de etanol. Na prática, aproximadamente 47% do total de açúcar metabolizado é realmente convertido em etanol durante a fermentação, pois, na verdade, existe um máximo teórico de 51,1% (em massa) de glicose que pode ser convertida em etanol, com os 48,9% restantes sendo convertidos em CO₂. A diferença entre a conversão teórica e as obtidas na prática se deve ao fato que uma parte da glicose metabolizada será destinada para o crescimento da levedura e para a produção de outros metabólitos (RUSSEL, 2003), tais como glicerol, ácido succínico e acético, entre outros ácidos orgânicos produzidos durante a fermentação alcoólica. Por esta razão, os processos industriais de fermentação alcoólica podem atingir 90-93% do

rendimento teórico, enquanto que o restante dos açúcares é direcionado para o metabolismo celular (INGLEDEW, 1999).

Portanto, a produção destes subprodutos, tais como glicerol, ácidos orgânicos e álcoois superiores, que são produzidos em pequena quantidade em relação à quantidade de etanol, bem como o crescimento e manutenção celular, inevitavelmente, direciona intermediários da via glicolítica para as vias metabólicas correspondentes, contribuindo para a diminuição da produção de etanol.

A produção de glicerol por meio da fermentação por leveduras é conhecida desde as investigações de Pasteur, em 1858. Em leveduras *S. cerevisiae*, o glicerol é um subproduto da fermentação alcoólica, com o papel de manter o balanço redox citossólico da célula, especialmente em condições anaeróbias, compensando reações celulares que produzem NADH (VAN DIJKEN e SCHEFFERS, 1986). O glicerol atua, ainda, na regulação da pressão osmótica do meio e seu acúmulo é muito importante para a sobrevivência da levedura durante o estresse osmótico. O aumento da temperatura, entre outros estresses, faz com que a célula de levedura produza maiores quantidades de glicerol. Industrialmente, em uma fermentação de etanol combustível, os níveis de glicerol podem chegar a 15 g/L (RUSSEL, 2003), usualmente estão em uma concentração inferior a 5 g/L.

Entre os ácidos orgânicos, o ácido succínico é o principal produto secundário final da fermentação alcoólica. Os ácidos, pirúvico, málico, fumárico, oxaloacético, cítrico, α -cetoglutárico, glutâmico, propiônico, láctico e acético também são produzidos durante a fermentação alcoólica, mas em quantidades ainda menores. Alguns destes ácidos orgânicos são acumulados devido às enzimas que atuam por meio da operação limitada do ciclo do ácido cítrico. Em bebidas fermentadas, muitos destes ácidos podem afetar o sabor, podendo, ainda, ser convertidos em ésteres (INGLEDEW, 1999). Muitos desses ácidos orgânicos são relativamente voláteis e, assim, são destilados junto com etanol na etapa de destilação pela coluna “A”.

3.4 Fatores que impactam na fermentação

As leveduras são capazes de crescer em ampla faixa de temperatura (entre 5°C e 43°C). Algumas cepas comerciais alcooleiras apresentam boa capacidade de fermentação em temperaturas da ordem de 32-35°C. Em altas temperaturas, a eficiência do processo diminui rapidamente, devido ao aumento de morte celular. As leveduras preferem pH ácido e seu pH

ideal é 5,0-5,2. Entretanto, as cepas alcooleiras industriais são capazes de apresentar bom crescimento na faixa de pH de aproximadamente 3,5 a 6,0 (RUSSEL, 2003).

Existem muitos fatores que influenciam o desempenho do processo de fermentação alcoólica, tais como: temperatura; aeração; pH; aditivos químicos, tais como ácidos, biocidas, antibióticos, sais e nutrientes; contaminação microbiana; inibição por alguns componentes; agindo de forma direta, ou indiretamente, sobre as propriedades da levedura. Alguns desses fatores que influenciam a eficiência da produção de etanol serão discutidos a seguir.

3.4.1 Efeito da temperatura

A temperatura é um passo crítico no processo de fermentação. Em geral, a levedura tem a capacidade de crescer em ampla faixa de temperatura. Embora a taxa de formação inicial de etanol é maior a temperaturas mais elevadas (35-40°C), as temperaturas mais elevadas afetam o desempenho da levedura, resultando em menor teor de etanol no vinho, o que aumenta o consumo de energia durante a fase de destilação e a razão de volume de vinhaça/volume de etanol produzido (RUSSEL, 2003). Por outro lado, as temperaturas mais baixas promovem melhores condições de fermentação, com menor inibição de etanol sobre a levedura e menor contaminação bacteriana, embora impacte em uma diminuição da produtividade de etanol, resultando em tempos mais longos de fermentação. A reação bioquímica de conversão do açúcar em etanol é uma reação exotérmica na qual, geralmente, as usinas necessitam do uso de água para controlar a temperatura de fermentação por meio de trocadores de calor por placas, externos aos fermentadores, ou serpentinas internas. Portanto, para fermentação a baixas temperaturas, maiores os custos com o sistema de resfriamento das dornas.

3.4.2 Efeito do etanol

O etanol é um dos principais fatores de estresse que atuam sobre a levedura. A acumulação de etanol no meio de fermentação, em última análise, inibe o crescimento e a viabilidade dos microrganismos produtores de etanol (STANLEY *et al.*, 2010), causando um efeito tóxico na levedura. Segundo ALVES (1996) o etanol foi o primeiro fator a ser reconhecido como um inibidor da fermentação alcoólica. Os fatores que mais influenciam na sensibilidade do microrganismo ao etanol são: a temperatura, a aeração e a composição do meio, agindo direta ou indiretamente sobre as propriedades da membrana plasmática provocando modificações na membrana lipídica e nos sistemas de transporte de soluto e ação de algumas enzimas (ATALA, 2004).

Portanto, na maioria das destilarias, o teor final de etanol no interior do fermentador é limitado pela tolerância ao etanol da cepa de fermentação. Alguns estudos mostram que uma faixa de valores entre 87,5 – 140 g/L de etanol resulta em morte celular de leveduras, verificando que o aumento da concentração de etanol no meio de fermentação resulta na redução da viabilidade das células (MAIORELLA *et al.*, 1983; PATERNINA, 2011). Resultados experimentais de MAIORELLA *et al.* (1983) mostram o efeito bioquímico inibitório do etanol como uma função da concentração de etanol no meio, tal como apresentado na Figura 3.6.

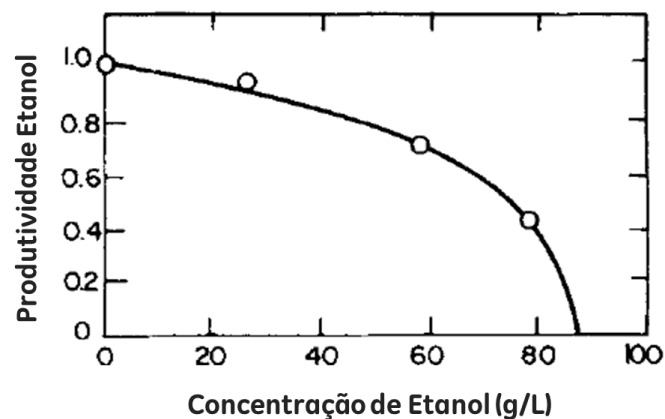


Figura 3.6: Efeito inibitório do etanol sobre a *Saccharomyces cerevisiae* na produtividade específica de etanol. Fonte: Adaptado de MAIORELLA *et al.* (1983).

O estudo de ATALA (2004) mencionou que a capacidade de produção de etanol pela levedura foi completamente inibida com uma concentração de etanol de cerca de 110 g/L. No entanto, o autor aponta que a análise de tais valores deve ser cuidadosa, uma vez que dependem do tipo de microrganismo, do estado fisiológico do meio de cultura e da temperatura do processo.

Como consequência, os processos de fermentação utilizados na indústria de etanol estão limitados pela concentração de açúcares fornecida. Assim, requerem baixa concentração de substrato e, para poder limitar o teor de etanol dentro dos fermentadores em níveis abaixo da inibição – ao final de cada batelada cerca de 8,5 % (vol/vol), ou aproximadamente 70 g/L são obtidos usualmente.

3.4.3 Efeito do substrato

A concentração inicial de substrato também exerce forte influência sobre a taxa específica de crescimento microbiano. A concentração inicial de açúcar para as destilarias

está em uma faixa de 15 a 22 % (m/m) de açúcares. Elevadas concentrações de substrato resultam em maior pressão osmótica dentro da célula e, por conseguinte, resultando no aumento de morte celular, limitando o crescimento microbiano (PATERNINA, 2011).

3.5 Tecnologias de remoção contínua de etanol

As usinas estão sempre interessadas em aumentar a produção de etanol com a mesma capacidade industrial instalada. Para elevar a concentração de etanol no vinho, para um mesmo tempo de processo, seria necessário alimentar o processo com um teor superior de açúcares, tendo em vista que o etanol produzido durante o processo de fermentação é diretamente proporcional à concentração de açúcares no mosto na entrada do fermentador. No entanto, o maior teor de etanol não é uma condição ideal para a fisiologia celular de levedura, conforme descrito na seção 3.4.2.

Deste modo, uma forma de resolver o problema de inibição de etanol durante o processo fermentativo é o desenvolvimento de uma tecnologia que utiliza a remoção contínua do etanol, a fim de se manter a concentração de etanol no interior do fermentador abaixo da concentração crítica para uma condição ótima de processo para o microrganismo. Esta seção irá descrever alguns processos usados para fazer a extração contínua de etanol a partir do fermentador e as suas vantagens e desvantagens.

A extração contínua do etanol a partir do fermentador provoca a melhoria na eficiência do processo de fermentação. Outra vantagem muito importante é a menor geração de efluente líquido, neste caso a vinhaça.

Existem diversas propostas cobrindo uma grande variedade de técnicas para a remoção do etanol, tais como: extração com solvente (CHANG *et al.*, 1992; DAUGULIS *et al.*, 1994); *gas stripping*, como por exemplo, com uso do próprio CO₂ (TAYLOR *et al.*, 1995). Outro processo baseado em diferente técnica que não envolve a separação, mas busca o mesmo objetivo, pode-se mencionar o processo *UHT* de tratamento térmico para evitar a contaminação e melhorar a produtividade de etanol, outro processo com diferente abordagem, seria a tecnologia de recirculação da vinhaça. Dentre esses processos já implementados e testados que visavam principalmente à redução da geração do efluente líquido, destaca-se o processo *BIOSTIL*[®] desenvolvido na década de 80, pela empresa Alfa-Laval. Este processo foi um sistema modificado integrando fermentação e destilação, no qual o etanol produzido nos fermentadores é continuamente enviado para colunas de destilação e parte da vinhaça gerada é continuamente recirculada para a fermentação (GARLICK, 1983).

Outros processos alternativos relevantes que combinam a fermentação com um sistema de separação e remoção do etanol são:

- Evaporador a vácuo em tanque tipo *flash*
- Separação por membranas

3.5.1 Evaporador a vácuo em tanque tipo *flash*

O evaporador *flash* equivale a um estágio de uma coluna de destilação. O sistema opera em pressões reduzidas (vácuo) facilitando a separação da mistura etanol-água, em temperaturas relativamente baixas (ATALA, 2004). O vácuo é feito por intermédio de uma bomba de vácuo ou compressor. O tanque de evaporação *flash* deve estar sob pressão entre 90 e 150 mmHg e trabalhar com temperatura entre 28°C e 30°C (ATALA, 2004). Devido à diferença de volatilidade de um componente com relação ao outro, o etanol e parte da água do caldo de fermentação evaporam. O líquido remanescente no tanque de evaporação rápida, contendo o caldo de fermentação com baixa concentração de etanol, retorna para o fermentador por meio de uma bomba (PATERNINA, 2011). Um ponto importante a destacar para esta tecnologia é o impacto do custo operacional do consumo de energia devido ao sistema de vácuo.

MAIORELLA *et al.* (1984) analisaram, além de remoção contínua do etanol através de flash a vácuo, alternativas econômicas no processo fermentativo comparando 11 diferentes configurações, considerando como ponto principal o custo total para a produção por litro de etanol e a produtividade, levando em consideração o caso base o processo de batelada simples (Tabela 3.1).

Tabela 3.1: Valores relativos de custos finais e produtividade no processo de produção de etanol. Fonte: MAIORELLA *et al.* (1984). Reator do tipo CSTR (do inglês *continuous stirred tank reactor*, ou reator perfeitamente agitado).

Processos	Custos Finais	Produtividade
Batelada	1	1
CSTR	0,967	1,195
CSTR com reciclo	0,925	3,602
CSTR com reciclo parcial	0,938	3,042

CSTR com 2 reatores em série	0,961	1,140
Colunas de pratos perfurados	0,987	0,763
Reator tubular	0,926	4,466
Torre	0,918	7,364
Membrana seletiva	0,891	8,339
Extração líquido - líquido	0,828	5,822
<i>Flash</i> a vácuo	0,838	10,423

De uma forma geral os processos de fermentação com remoção de etanol seletiva ofereceriam uma economia ainda maior, desde que façam uso de uma alimentação mais concentrada em açúcares. Visando atingir uma alta produtividade, os processos com remoção do produto inibidor devem usar concentrações mais elevadas de açúcares na alimentação. MAIORELLA *et al.* (1984) mencionam que, apesar do excelente potencial dessas tecnologias, os dispositivos de separação ainda apresentavam um custo elevado e muito trabalho em pesquisa e desenvolvimento deveria continuar nesta área.

Trabalhos mais recentes, como ATALA (2004), utilizou este sistema *flash* e foi possível obter uma solução alcoólica no condensado com cerca de 40% (m/m). A fermentação operou com concentrações de etanol de 5 % (vol/vol), mesmo com alimentações concentradas de melão, contendo até 330 g/L de açúcar. A produtividade em etanol para a concentração de substrato na alimentação de 180 e 230 g/L foi de 8,25 e 10 g/L/h respectivamente. NGUYEN *et al.* (2011) também desenvolveram um processo de evaporação contínua de etanol em tanque de fermentação acoplado a um sistema sob a pressão de vácuo. Segundo os autores foi possível minimizar o efeito de inibição, indicando que o processo de fermentação e separação integrado pode substituir o processo convencional para a produção de etanol, obtendo um destilado com 33,2% (m/m) de etanol a partir de um vinho com 4,4 % (m/m).

3.5.2 Os processos de separação por membranas

Os processos de separação que utilizam membranas como barreira seletiva constituem uma classe de operações unitárias de separação, com aplicações nos mais diferentes ramos da

atividade econômica, abrangendo desde áreas como a petroquímica, com grandes unidades industriais de fracionamento de misturas gasosas, biotecnologia, na área médica, entre outras (NOBREGA *et al.*, 1991).

No período das décadas de 1960-1980 houve mudanças significativas no estado da tecnologia de membranas. Com base na técnica de Loeb-Sourirajan, tornou-se possível o desenvolvimento de membranas de alto desempenho, além dos métodos de empacotamento com grandes áreas de membranas planas em espiral, fibras-ocas, capilares e módulos placa-e-quadro, que também foram desenvolvidos neste período (BAKER, 2004). A partir desse desenvolvimento, o interesse sobre o assunto aumentou consideravelmente, muito devido a melhoria na seletividade, nas propriedades mecânicas e redução da resistência ao transporte das espécies permeantes, essas alterações suportaram a disseminação dos processos com membrana, e não somente para a dessalinização de água, mas para uma série de outras aplicações, tornando-se mais competitivas do que outros processos tradicionais de separação (HABERT, 2006).

Em essência, uma membrana não é nada mais do que uma interface, fina, que intermedia a permeação seletiva de espécies químicas. Esta interface pode ser molecularmente homogênea, isto é, completamente uniforme em composição e estrutura, ou pode ser quimicamente ou fisicamente heterogênea, por exemplo, contendo poros de dimensões finitas ou consistindo de alguma forma de estrutura em camadas (BAKER, 2004). De um modo geral, as membranas podem ser classificadas em duas grandes categorias: densas e porosas. Tanto as membranas densas como as porosas podem ser isotrópicas ou anisotrópicas, ou seja, podem ou não apresentar as mesmas características morfológicas ao longo de sua espessura (HABERT, 2006).

Segundo HABERT (2006) as membranas podem ser caracterizadas através de dois tipos de parâmetros que são normalmente utilizados, sendo estes os parâmetros de natureza morfológica e os parâmetros relativos às suas propriedades de transporte. No caso de membranas porosas, as principais características são: distribuição de tamanho dos poros, porosidade e espessura. Para membranas do tipo densas são: as características físico-químicas do material polimérico; as espécies a serem separadas; bem como a sua espessura. Independentemente do tipo de membrana, as propriedades de transporte como permeabilidade, e sua capacidade seletiva são utilizadas como parâmetros característicos dos processos.

Os processos de separação por membranas (PSM) têm como principais características uma elevada seletividade, possibilidade de operação em temperaturas moderadas e, normalmente, apresentam maiores vantagens energéticas. Dentre suas vantagens, os equipamentos com membranas são normalmente mais compactos que os convencionais e sua estrutura de forma modular conferem maior flexibilidade operacional e de projeto. Dentre os processos de membrana amplamente utilizados, destacam-se: microfiltração, ultrafiltração, nanofiltração, osmose inversa, osmose direta, eletrólise, diálise, separação de gases, pervaporação, entre outros. Os PSM têm sido complementares, ou mesmo substituindo diversos processos convencionais. Alguns exemplos podem ser mencionados na área biotecnológica, como através da utilização de osmose inversa para pequenas moléculas biológicas; membranas de ultrafiltração para concentração de proteínas; e microfiltração para separação de biomassa celular, por exemplo (DI LUCCIO, 2001).

Outra aplicação para as membranas em processos biotecnológicos está na remoção seletiva de produtos gerados durante a fermentação. As tentativas para utilizar membranas para remover o etanol a partir da fermentação não são novas. Existem alguns exemplos de trabalhos e projetos que visam este tipo de aplicação utilizando extração através do uso de membranas, para a separação do etanol da água e, especificamente, para remover o álcool do sistema de fermentação. Essencialmente, existem hoje descritos na literatura duas diferentes possibilidades, utilizando a pervaporação (GROOT *et al.*, 1993; O'BRIEN e CRAIG, 1996) e a destilação por membrana (UDRIOT *et al.*, 1989; GRYTA *et al.*, 2000; LEWANDOWICZ *et al.*, 2011).

Na pervaporação, a mistura líquida é separada pela vaporização parcial através de uma membrana densa, ou seja, não porosa. Inicialmente ocorre uma solubilização ou sorção na matriz polimérica; seguida de uma difusão pela matriz polimérica; dessorção; e por fim sua vaporização (baixa pressão parcial). Tudo isso acontece pela força motriz criada pela remoção de todo o material existente do lado do permeado pela aplicação de vácuo (ou passagem do gás inerte). O permeado pode então ser condensado e recolhido. A separação é conseguida devido à permeabilidade relativa dos componentes da solução através da membrana, o material polimérico apresenta um papel fundamental na influência de seletividade, o que depende de ambos de parâmetros termodinâmicos (de sorção) e cinéticos (difusão). Dentre as desvantagens incluem a necessidade dos condensadores com baixa temperatura para obtenção do permeado (O'BRIEN *et al.*, 2000), além dos baixos fluxos que

acabam demandando áreas muito grandes de membrana e impactando diretamente nos custos de investimento fixo.

A destilação por membrana é similar ao processo de pervaporação e acaba por muitas vezes ser confundida com este. A principal diferença entre os dois processos está na função da membrana: no processo de pervaporação, o princípio de separação se baseia na solubilidade e difusividade dos solutos no material polimérico que constitui a membrana, enquanto a DM utiliza uma membrana microporosa que atua somente como um suporte da interface líquido-vapor e não distingue quimicamente os componentes da solução (DI LUCCIO, 2001). Na DM a membrana é colocada em contato com uma solução de alimentação aquosa, com pressão menor que a pressão mínima para a entrada de líquido nos poros, e o permeado é mantido sob uma pressão menor que a pressão de vapor dos componentes na alimentação (SARTI *et al.*, 1993).

Os estudos sobre remoção de etanol de meios de fermentação utilizando a pervaporação e a DM, bem como os fundamentos destes dois processos, serão discutidos com mais detalhes no Capítulo 4.

3.6 Módulos de membrana submersos e intensificação de processos

3.6.1 A intensificação de processos

De forma geral, os processos de separação são custosos e desafiadores na área de processo químicos, especialmente em bioprocessos. É necessário o desenvolvimento de uma configuração ideal a fim de separar e purificar os produtos de interesse de uma fermentação, garantindo boa relação custo-benefício dos bioprocessos. A intensificação de processos oferece uma possível solução que aumenta a competitividade das indústrias, tornando os processos industriais mais eficientes, com maior produtividade, mais rápidos e ambientalmente amigáveis (DRIOLI *et al.*, 2011).

A recuperação de produtos *in situ* é uma forma de integração de processos em que a formação e a separação do produto ocorrem em um mesmo reator, através de uma combinação de remoção do produto e retenção de células, levando a produtividades e rendimentos mais elevados, possibilitando ainda o funcionamento contínuo do processo (CARSTENSEN *et al.*, 2012). Distingue-se entre os métodos de separação dentro do reator (interno ou ainda denominado de submerso); e fora do reator (externo), no qual o sistema de

separação e recuperação é localizado em um circuito externo, que é o processo mais usual e atualmente empregado para a produção de etanol.

Os processos de separação por membranas estão de acordo com os requerimentos de intensificação de processos devido ao seu potencial de substituir técnicas convencionais intensivas em energia, visando uma separação mais específica dos componentes e melhorando o desempenho do processo. Assim, neste caso, o processo de fermentação e produção do etanol integrado com o processo de separação por membranas submersas, apresenta um excelente potencial para intensificação de processo.

Mais ainda, com a integração e imersão do sistema de separação dentro do reator de produção de etanol, tem-se como consequência inerente uma minimização na geração de efluente líquido. O principal efluente gerado por essa indústria, a vinhaça, será potencialmente gerada em menores quantidades, tendo em vista que esta é gerada durante a separação convencional por destilação. Neste caso com o processo modificado, o etanol estaria sendo removido de dentro do reator através da membrana seletiva e a água presente no efluente é parcialmente conservada no sistema, minimizando esta geração.

Segundo o conceito de “hierarquia na gestão de resíduos e efluentes” proposto por WILLIAMS (2013) busca-se direcionar e incentivar primeiramente a redução na geração dos resíduos e efluentes em uma escala hierárquica; em seguida de reutilização ou reuso; reciclo; recuperação; tratamento; e com a disposição, como a opção menos desejável (Figura 3.7).



Figura 3.7. Hierarquia de gerenciamento de resíduos e efluentes. Adaptado de WILLIAMS (2013) e ZEROWASTE (2015).

O mais alto nível nesta hierarquia, ou seja, o mais favorável é a estratégia em que a geração de efluentes e resíduos de processos industriais de fabricação deve ser reduzida. A redução da geração de efluentes na fonte deve ser alcançada através do desenvolvimento de tecnologias limpas, podendo envolver o desenvolvimento de novas tecnologias ou de adaptações de processos existentes. A redução de efluentes tem o incentivo de fazer economias significativas em matérias-primas, consumo de energia e custos de produção e de disposição de resíduos e efluentes (WILLIAMS, 2013). A minimização na geração de efluentes líquidos ainda está alinhada com uma nova tendência global, denominada de “*zero liquid discharge*” ou ZLD. Este é um conceito de processo que busca trazer benefícios tanto para as indústrias e órgãos municipais, bem como para o meio ambiente, trazendo ganhos econômicos e sem a geração de efluente para disposição. Os sistemas ZLD buscam empregar as mais avançadas tecnologias de tratamento de efluentes para purificar e reciclar praticamente todo o efluente produzido, ainda visa atender aos requisitos de disposição e reuso de água.

Portanto, no presente processo proposto existe a utilização de uma tecnologia de membranas para modificar um processo já existente, visando ganhos no rendimento e na eficiência na produção do etanol promovendo vantagens econômicas, mas também apresentando vantagens sob o ponto de vista ambiental, com a intensificação de processo, potencial redução de consumo de água e redução na geração de efluentes.

3.6.2 O paralelo com os BRM

Os biorreatores com membranas (BRM) foram introduzidos no final dos anos 1960, após a disseminação das membranas comerciais de microfiltração e ultrafiltração no mercado. Segundo LE-CLECH *et al.* (2006), o projeto original foi introduzido pela Dorr-Oliver Inc. e combinou o uso de reatores de lodo ativado, com membranas com operação em fluxo tangencial, entretanto não foi amplamente aceito devido ao alto custo de fabricação das membranas, bem como o baixo valor econômico do produto e o baixo desempenho devido às altas taxas de incrustações. No entanto, esses primeiros sistemas conseguiram estabelecer o princípio de acoplamento de um processo de lodo ativado com uma membrana para se concentrar biomassa, gerando um produto clarificado desinfetado. O seu desenvolvimento veio a ser comercializado no Japão sob licença para a Sanki Engineering (JUDD, 2006). Por volta desta época, desde o final da década de 1980 até o início da década de 1990, outros desenvolvimentos comerciais importantes estavam ocorrendo. A Zenon Environmental, uma

empresa canadense formada em 1980, estava desenvolvendo um sistema de BRM que, eventualmente, levou à introdução do primeiro processo de BRM submerso, no início dos anos 1990. Estes foram sucedidos no início da série pelo lançamento do produto comercial ZW500 em 1997. A empresa apresentou os módulos ZW500b, c e d em 1999, 2001 e 2003, respectivamente, mudando o *design* para aumentar a eficiência geral do processo e mais compactos (ZENON 2005). No mesmo período, no Japão, a Kubota também desenvolveu produtos com alta eficiência energética e dominava o mercado nacional. Estes dois sistemas dominam o mercado BRM, com um grande número de sistemas Kubota em pequena escala e os maiores sistemas BRM que tendem a ser Zenon (antiga GE Water Process and Technologies, hoje SUEZ Environment).

O BRM pode ser definido como um processo híbrido que combina um reator biológico à tecnologia de membrana, sendo sistemas, em que os módulos de microfiltração ou ultrafiltração funcionam como uma barreira, retendo a biomassa e removendo a água (FLORIDO 2011). A utilização de uma membrana como processo de separação permite aumentar a concentração dos microrganismos no biorreator e melhorar a qualidade da água tratada (CÔTÉ et al., 1997). Os módulos de BRM apresentam membranas planas, de fibras ocas, ou tubulares, e os tipos de biorreatores com membranas podem ser internos ou externos ao tanque biológico.

Em geral os biorreatores de membranas externas apresentam maior facilidade de manutenção e interrupção da linha, menores gastos com limpeza, maior vida útil e maior flexibilidade operacional (VISVANATHAN, 2001). Dentre as desvantagens os biorreatores com membranas externas consomem mais energia, demandam bombeamento a maiores pressões de operação, outro ponto segundo SILVA (2009), é o elevado cisalhamento produzido na circulação do lodo biológico que pode, por sua vez, provocar liberação de macromoléculas intracelulares para a solução, aumentando a concentração de compostos que podem ser adsorvidos nos poros das membranas, aumentando risco de *biofouling* e assim reduzindo o fluxo.

Enquanto que nos sistemas BRM com membranas submersas dentre suas principais vantagens estão que, operam em baixas pressões; apresentam uma menor incrustação irreversível; menor frequência de limpeza química, possibilidade do uso de borbulhamento de ar que reduz a incrustação de membrana; e devido à intensificação de processo leva a uma economia de área. A energia específica necessária por volume de permeado é inferior a um décimo da filtração de fluxo lateral de fluxo cruzado dos sistemas externos. Um interessante

artigo com amplo levantamento do mercado de BRM na Europa foi feito por LESJEAN E HUISJES (2008), este estudo mostrou que a predominância dos sistemas internos é incontestável, já que mais de 99% do total dos sistemas instalados de BRM na Europa no período de 2003-2005 foram membranas submersas.

O paralelo de comparação do sistema em desenvolvimento proposto neste trabalho com os BRM é inevitável. Ambos os processos se configuram como um reator biológico com o agente de conversão bioquímica dentro, e com membrana submersa fazendo a remoção contínua de parte da fase líquida. Os objetivos de cada membrana são diferentes, bem como o papel da membrana e o processo de separação também são bem distintos. Mas todo o desenvolvimento realizado para BRM nos últimos 30 anos pode e deve ser aproveitado para esse novo conceito de DM submerso em dornas de fermentação. Especialmente com relação a configuração dos módulos, empacotamento, propriedades mecânicas e até mesmo com relação às membranas em si, já que alguns sistemas de BRM utilizam membranas com mesmo material polimérico, o PVDF, com diferencial que para DM, busca-se manter a hidrofobicidade do material, e assim as fibras não precisariam passar por um processo de adição de filme para que fiquem mais hidrofílicas como ocorre para as membranas dos sistemas BRM ZW500.

3.7 Simulação de processos

Existem diversos trabalhos na literatura relacionados à simulação de biorrefinarias e processos de produção de etanol baseados no software SuperPro Designer. KLEIN-MARCUSCHAMER (2010) desenvolveram um modelo de avaliação técnico econômico com o simulador SuperPro Designer, que inclui todas as operações unitárias presentes no processo de conversão de palha de milho em etanol, além de dados de custos e investimento em equipamentos. O estudo de DIAS *et al.* (2012) de desenvolvimento e otimização de processos de produção de etanol de primeira e segunda geração e eletricidade a partir da cana-de-açúcar também utilizou o simulador SuperPro como ferramenta auxiliar. O trabalho comparou diferentes tecnologias para produção de etanol de segunda geração como diferentes tipos de pré-tratamento e condições de hidrólise enzimática, incluindo ainda uma comparação entre fermentação a baixa temperatura e extrativa a vácuo.

Outros trabalhos baseados em simulações usando SuperPro Designer estão disponíveis na literatura; grande parte é relacionada a processos biotecnológicos, como a produção de fármacos (BIWER e HEINZLE, 2004) e tratamento de resíduos (KOTOUPAS *et*

al., 2007). O simulador SuperPro Designer é um simulador de rápido aprendizado que realiza balanços de massa e energia de processo, além de dimensionamento de equipamentos e estimativas de investimentos, de forma prática, apresentando também capacidade de lidar com componentes sólidos e unidades em batelada. O simulador SuperPro Designer é adequado para fazer estimativas iniciais de rendimento de processos e dimensionamento de equipamentos; além disso, apresenta geralmente rápida convergência, exigindo menor tempo do que simuladores como Aspen Plus.

4 ESTUDO DE COMPARAÇÃO PERVAPORAÇÃO X DM

4.1 Histórico de Pervaporação e destilação por membranas

A tecnologia de destilação por membranas foi patenteada pela primeira vez em 1963, enquanto o primeiro artigo de DM publicado em uma revista científica apareceu quatro anos mais tarde, no ano de 1967 (EL-BOURAWI *et al.*, 2006). Naquela época, o interesse por este processo desapareceu e rapidamente acabou perdendo seu brilho, em parte devido à produção de DM menor em comparação com a técnica de osmose inversa. Nas décadas de 1980 e 1990 novas membranas e módulos tornaram-se disponíveis e o interesse em DM foi renovado. Houve esforços no desenvolvimento desta tecnologia e, especialmente após o ano 2000, os trabalhos publicados aumentaram consideravelmente (Figura 4.1).

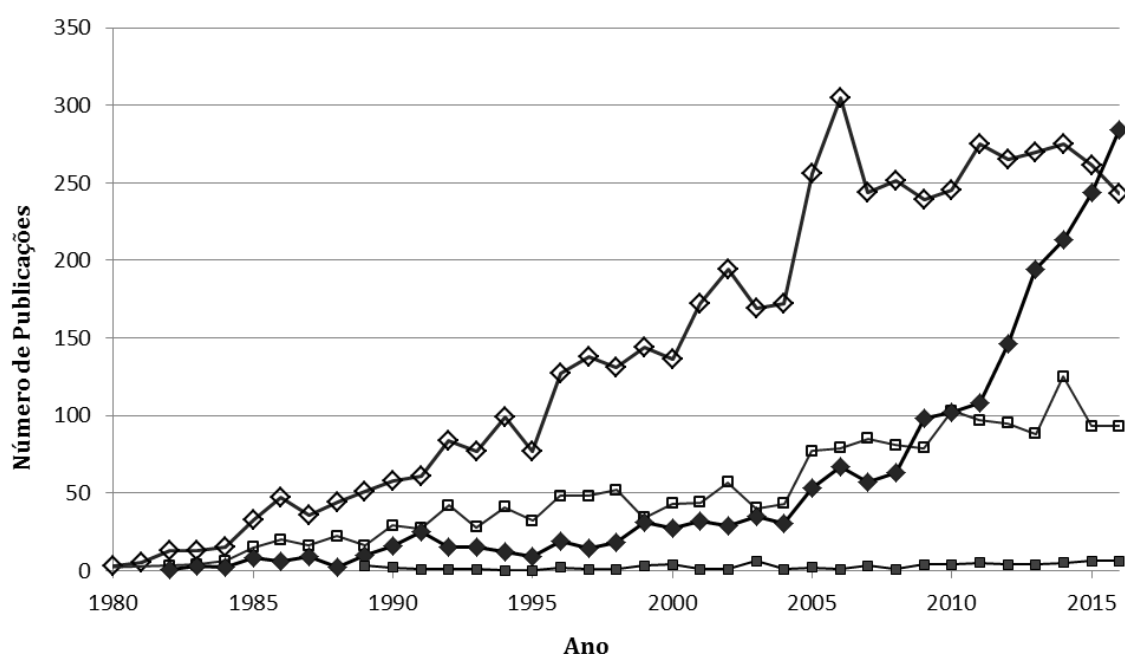


Figura 4.1: Publicação ao longo dos anos de destilação por membranas (◆) e pervaporação (◇), DM e etanol (“*Membrane Distillation*” and *Ethanol*) (■) e pervaporação e etanol (*Pervaporation and Ethanol*) (□) mencionados em título, palavras-chave e abstract, na base de dados do Scopus.

Diferentemente da DM, a pervaporação apresentou um crescimento no número de publicações ao longo da década de 1980. Portanto, trata-se de uma tecnologia estudada há mais tempo e que ainda apresenta maior número total de publicações do que DM, embora esta já tenha alcançado valores de 244 publicações para o ano de 2015 e 284 em 2016, valores já até superiores aos 243 trabalhos de pervaporação publicados para o mesmo ano. Nota-se que a curva de publicações de DM apresenta uma elevada taxa de crescimento ano a

ano, enquanto a curva de publicações de pervaporação apresenta uma relativa estagnação nos últimos anos, de 2007 a 2016.

Outro ponto importante de ser mencionado na Figura 4.1, é com relação ao número de publicações dessas duas tecnologias mencionadas junto com etanol. Na pesquisa foi adicionado, além de destilação por membranas ou pervaporação, o algoritmo booleano “*and*” e a palavra etanol. O objetivo foi de buscar entender o atual estado dessas duas tecnologias visando sua aplicação na separação de etanol. Neste caso, fica notório que as publicações de DM e etanol ainda são quase insignificantes com apenas 4-5 por ano em média, enquanto pervaporação apresenta um número próximo a 100 por ano. Assim, é importante ressaltar que o conhecimento adquirido com a DM pode ser aplicado para a remoção de etanol, existindo hoje enorme potencial de crescimento nesta área ainda inexplorada.

Evidentemente que a palavra etanol pode estar citada no título, resumo ou palavra-chave, mas não ser o foco do estudo. Assim, como é sabido que muitos dos trabalhos publicados em pervaporação aplicados a separação do etanol, na verdade se referem à desidratação do etanol, diferentemente da abordagem proposta neste trabalho.

4.2 Pervaporação

4.2.1 Histórico e fundamentos

Desde o início do século XX o processo de pervaporação é conhecido. No entanto, somente ao longo da década de 80 este processo obteve aceitação da indústria química, sendo reconhecido como alternativa viável para separação e recuperação de misturas líquidas (FLEMING, 1992).

No Brasil, a primeira planta de pervaporação foi instalada em 1984, pela alemã GFT (Sulzer Chemtech, Membrane Systems), para a desidratação de etanol hidratado, sendo que esta foi uma das unidades pioneiras na aplicação industrial de membranas na separação de líquidos (HABERT, 2006). Nesta forma de aplicação, os problemas da destilação azeotrópica são evitados. Mais de 100 plantas já foram instaladas pela Sulzer e suas licenciadas para esse tipo de aplicação. A maior fábrica foi instalada na Bethenville, França, em 1988; esta unidade contém 2400 m² de membranas e capacidade de processar 5000 kg/h de etanol (BAKER, 2004).

A pervaporação é um processo em que dada corrente de líquido, que contenha dois ou mais componentes miscíveis, é colocada em contato com um lado de uma membrana

polimérica densa, enquanto normalmente é aplicado vácuo do outro lado. Os componentes da corrente de líquido se sorvem e se difundem, permeando através da membrana, e mudando para a fase vapor logo após a dessorção, e por isso o termo “pervaporação” (VANE, 2005). O vapor resultante, permeado, é então condensado e recuperado. Devido as diferentes espécies presentes na mistura de alimentação, que têm diferentes afinidades pelo material da membrana e diferentes taxas de difusão, mesmo um componente em baixa concentração na alimentação, pode ser altamente enriquecido no permeado.

Na pervaporação o fenômeno da polarização de concentração se caracteriza pelo desenvolvimento de uma camada limite, devido a uma diminuição de concentração de um componente mais diluído próximo à superfície da membrana. Em alguns casos, quando esse componente ao qual a membrana é mais seletiva se encontra em baixas concentrações, esse fenômeno pode ser muito significativo. Assim, além da resistência da membrana, existe a resistência à transferência de massa devido à difusão do componente mais diluído na camada limite, impactando na eficiência de separação e levando à diminuição dos fluxos de permeado e seletividade (DI LUCCIO, 2001).

O mecanismo de transporte através da membrana proposto por BINNING *et al.* (1961) considera que o transporte do componente permeante ocorre em três etapas sucessivas: sorção seletiva dos componentes da alimentação na camada superficial da membrana; difusão seletiva das moléculas penetrantes através de um filme inchado; e dessorção dos componentes no lado permeado.

Os efeitos de não idealidade estão relacionados principalmente com a concentração total das espécies permeantes pela membrana. A resistência ao transporte nas fases fluidas (alimentação e permeado) próximas à superfície da membrana também podem afetar acentuadamente a pervaporação e contribuem para a complexidade do processo. Na pervaporação, admite-se que a etapa limitante é a difusão das espécies permeantes através da membrana. Admite-se ainda, que a composição do componente que está sorvido na membrana é equivalente ao valor de equilíbrio termodinâmico (HABERT, 2006).

A força motriz para o transporte através da membrana de pervaporação é dada pela diferença de potencial químico das espécies no líquido de alimentação e no vapor de permeado. A Equação 4.1 descreve o fluxo através da membrana.

$$J_i = k_i [C_i^L - C_i^V] = k_i C_T \left[x_i - \frac{P_i^V}{\gamma_i P_i^{sat}} \right] \quad \text{Equação 4.1}$$

Em que, J_i é o fluxo de espécies i ($\text{mol/m}^2 \cdot \text{s}$); k_i o coeficiente global de transferência de massa (m/s), que é o inverso da resistência à transferência de massa global; o C_i^L a concentração de espécies i na alimentação de líquido (mol/m^3); C_i^V a concentração de espécies i em equilíbrio com vapor de permeado contendo espécies i a uma pressão parcial P_i^V (Pa); x_i a fração molar de i na alimentação líquida, C_T a densidade total molar do líquido de alimentação (mol/m^3); γ_i é o coeficiente de atividade do componente i no na alimentação, e P_i^{sat} a pressão de saturação do vapor do componente i numa dada temperatura.

O coeficiente global de transferência de massa, k_i , é uma soma dos coeficientes de transferência de massa da camada limite do componente i no líquido, membrana e vapor. Assim, esse coeficiente depende do coeficiente de permeabilidade na membrana e da espessura da membrana.

De acordo com a Equação 4.1, maiores fluxos através da membrana são obtidos quando a concentração de alimentação for elevada, a pressão parcial do permeado de determinada espécie for reduzida, e a temperatura do líquido de alimentação for alta. Obviamente, há limites para cada uma destas variáveis. Por exemplo, a concentração de alimentação é determinada pelo processo a montante e geralmente não é controlada de forma independente. Enquanto a pressão parcial do permeado é teoricamente limitada à pressão absoluta zero, mas na prática está limitada pelos custos de capital e de operação associados com a produção de um determinado nível de vácuo. Processos com pressão total do permeado com valores inferiores a 10 torr (1,3 kPa) são geralmente pouco econômicos quando se utilizam bombas mecânicas de vácuo, enquanto que valores de pressão entre 30 a 100 torr (4 a 13 kPa) são mais usuais industrialmente (VANE, 2005).

A temperatura da alimentação também é limitada por alguns fatores, como ponto de ebulição da mistura, sensibilidade de alguns dos componentes e, evidentemente, pelo impacto na economicidade do processo. As vantagens associadas ao uso de temperaturas mais elevadas se devem principalmente à redução da área de membrana requerida para alcançar uma separação desejada, devido aos fluxos mais elevados; e entre as desvantagens estão: a perda de seletividade da separação; e o aumento de custo associado com o aquecimento.

4.2.2 Características e materiais da membrana

Diversos materiais de membrana foram estudados com o objetivo de recuperar compostos orgânicos da água através do processo de pervaporação. O principal material de referência para separação de etanol é o poli (dimetilsiloxano), ou PDMS, muitas vezes

referido como "borracha de silicone". O PDMS é um material elástico que pode ser fabricado na forma de fibra oca; tubular; plana sem suporte; ou em camadas finas suportadas. Várias empresas têm fabricado membranas finas e PDMS com suporte ao longo dos anos (VANE, 2005).

Como já foi anteriormente mencionado, o sucesso da separação na pervaporação depende da membrana utilizada. Segundo DI LUCCIO (2001), a seletividade e o fluxo permeado são controlados essencialmente pela membrana. A diferença de afinidade entre o polímero que constitui a camada seletiva e os solutos será responsável pela seletividade da membrana. O fluxo depende da mobilidade dos solutos no material polimérico. Desta forma, quanto mais fina for a camada seletiva, maior será o fluxo de permeado.

Visando à desidratação de solventes orgânicos, como o etanol, usualmente se utiliza um polímero hidrofílico, mais rígido, como o álcool polivinílico (PVA). Entretanto, para a remoção de orgânicos de soluções aquosas, o ideal é utilizar uma membrana com camada seletiva constituída de um polímero hidrofóbico mais elastomérico, como o mencionado PDMS. Diversos tipos de polímeros vêm sendo investigados para diferentes separações utilizando pervaporação. No caso da remoção de etanol de soluções aquosas, algumas alternativas de utilização além do PDMS têm sido propostas, como por exemplo, membranas de poliuretano, de copolímero de PDMS e poli(trimetilsililpropino) (PTMSP) e de copolímero de estireno e fluoroalquilacrilato (FAA) (DI LUCCIO, 2001).

A pervaporação pode utilizar tanto membranas isotrópicas densas, como anisotrópicas composta com pele densa. Especialmente as membranas isotrópicas densas apresentam boa seletividade, mas têm como ônus os baixos fluxos. Para que os processos de membrana sejam economicamente competitivos com os processos de separação convencionais, são necessárias membranas com alto fluxo e alta seletividade, devido à alta eficiência dos processos tradicionais (VANE *et al.*, 2008). A remoção seletiva do etanol da fermentação é um desafio que se beneficiaria muito de materiais de membrana mais robustos com maiores seletividades e permeabilidades. Justamente visando superar essas limitações, como os de baixos fluxos, foram introduzidas as membranas de matriz mista (MMM), originalmente no campo da separação de gás. O uso de polímeros como PDMS com partículas inorgânicas busca combinar as vantagens de cada material como a flexibilidade, seletividade e estabilidade. A interação entre o segmento polimérico e as partículas inorgânicas, contribui no aumento de espaços vazios da cadeia polimérica, com o potencial de melhorar significativamente a difusão e conseqüentemente obtenção de maiores fluxos (NAIK *et al.*, 2016).

De acordo com MOERMANS *et al.* (2000) a incorporação de zeólitas em membranas densas melhora o desempenho (fluxo e seletividade) das membranas tanto na separação de gases como na pervaporação para vários tipos de alimentação. Os autores relataram a incorporação de zeólitas de tamanho nanométrico em membranas de PDMS com silicato coloidal na pervaporação de misturas etanol / água. VANE *et al.* (2008) também avaliaram o uso de membranas de matriz mista constituídas por partículas de silicato dispersas em PDMS.

4.2.3 Aplicações

As três principais aplicações atuais de pervaporação são: desidratação de solventes; purificação de água; e as separações de compostos orgânicos, como uma alternativa para o processo de destilação. A desidratação de solventes, em particular etanol e isopropanol, é o único processo instalado em larga escala (BAKER, 2004). No entanto, como a tecnologia se desenvolve, as outras aplicações devem crescer.

As outras duas aplicações existentes para pervaporação estão focados na remoção ou recuperação de compostos orgânicos voláteis da água, remoção de aroma e ainda na separação entre mistura orgânico/orgânico, por exemplo, éter metil-terc-butílico (MTBE) / metanol, dimetil carbonato (DMC) / metanol (SHAO e HUANG, 2007).

Durante os 10 anos após instalação da Sulzer, houve uma onda de interesse em todos os tipos de pervaporação. Grande parte deste interesse já diminuiu, e o número de empresas envolvidas no desenvolvimento de unidades de pervaporação diminuiu consideravelmente. As companhias de petróleo Texaco, BP e Exxon, todas as que tiveram grandes grupos de pesquisa trabalhando em problemas de pervaporação na década de 1980, com a exceção da Sulzer, parecem ter abandonado esta abordagem. O principal problema parece ser econômico. A pervaporação é uma tecnologia competitiva em pequena escala, mas as membranas e módulos atuais ainda não são suficientemente seletivos e econômicos para competir com a destilação ou extração por solventes em plantas maiores (BAKER, 2004).

4.3 Destilação por membranas

4.3.1 Histórico e fundamentos

A origem do termo destilação por membrana encontra-se na semelhança essencial entre o processo convencional de destilação e a sua variante através de uma membrana. Ambos os processos dependem do equilíbrio líquido-vapor como um meio de separação de

fases, em que o calor latente de evaporação conduz a alterações na fase de líquido para vapor. A DM utiliza uma membrana microporosa que age somente como suporte da interface líquido-vapor e não distingue quimicamente os componentes da solução.

A força motriz para a destilação por membranas é obtida pela diferença de pressão de vapor de determinado componente entre os lados da membrana. A DM é um processo conduzido termicamente através do uso de uma membrana porosa. É constituída por um lado de alimentação quente, uma membrana microporosa hidrofóbica e um lado do permeado mais frio (também denominada de contato direto), ou mantido sob uma pressão menor que a pressão de vapor dos componentes na alimentação, através de uso de uma bomba de vácuo ou um gás de arraste, por exemplo.

A corrente líquida deve estar em contato com um lado da membrana, porém não penetra dentro dos poros da membrana. A natureza hidrofóbica da membrana evita que as soluções líquidas entrem seus poros devido às forças de tensão superficial. Em virtude da diferença de pressão de vapor, as interfaces líquido-vapor são formadas nas entradas de cada poro da membrana e apenas as moléculas de vapor são transportadas através da membrana. Em seguida, o vapor de permeado pode ser condensado e então o permeado destilado é produzido.

Para que a destilação por membrana possa ocorrer, é essencial que a água líquida seja excluída dos poros. Neste sentido, o papel das membranas é diferente do desempenhado em outros processos de membrana, uma vez que esta atua como um suporte físico para a interface líquido-vapor. Uma representação esquemática do processo no poro da destilação por membrana a vácuo e sua comparação com a pervaporação é mostrada na Figura 4.2.

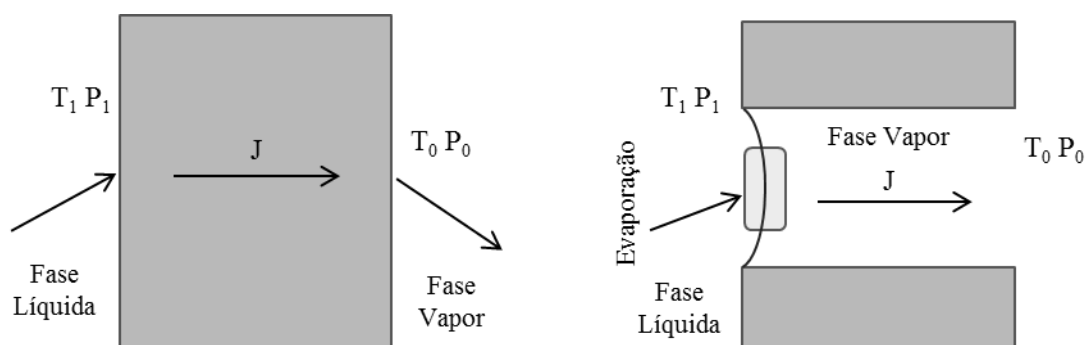


Figura 4.2: Representação esquemática do processo de Pervaporação (esquerda) e DM (direita). Sendo T_1, P_1 temperatura e pressão no lado da alimentação; T_0, P_0 temperatura e pressão no lado do permeado; J o fluxo.

Fonte: Adaptada de DRIOLI e CRISCUOLI (2013).

A membrana de DM é hidrofóbica e a entrada de líquido através dos microporos da membrana deve ser evitada, fenômeno conhecido como “molhamento” dos poros. A pressão de ruptura, de acordo com a equação de Young-Laplace, pode ser expressa como (Equação 4.2):

$$\Delta P = -\frac{2\Theta \gamma \cos \theta}{r}$$

Equação 4.2

Em que γ é a tensão interfacial; Θ o fator geométrico relacionado com a estrutura de poro (igual a 1 para poros cilíndricos); θ o ângulo de contato sólido-líquido; e r é o tamanho do raio dos poros.

Valores ΔP variam entre 100 e 500 kPa na maior parte dos casos considerados descritos na literatura. Para que não haja entrada de líquido nos poros, o tamanho de poro da membrana deve ser pequeno (escala de micrometros), a tensão superficial do líquido deve ser elevada e a energia de superfície do material da membrana baixa (maior ângulo de contato). A pressão de ruptura é drasticamente reduzida na presença, mesmo em pequenas concentrações, de surfactantes ou solventes que possam exibir o mesmo comportamento (CURCIO e DRIOLI, 2005). Por isso deve-se ter uma atenção com a tensão superficial da fase líquida na alimentação.

Um dos parâmetros essenciais na destilação por membranas é a espessura da membrana. A membrana, quanto mais espessa, diminui tanto a transferência de calor quanto a transferência de massa, o que se torna obviamente uma desvantagem para o processo. Há uma espessura de membrana que maximiza o fluxo de massa através dos poros e esta espessura depende das condições de operação e do material polimérico da membrana (CAMACHO *et al.*, 2013). NENE *et al.* (2009) reportaram valores típicos de espessura para diversos tipos de configurações de DM em uma faixa entre 25 e 250 μm , segundo LAGANÀ *et al.* (2000) essa espessura ótima para a DM foi estimada em uma faixa entre 30-60 μm . Membranas muito finas, com valores de espessura inferiores a 30 μm , podem permitir o transporte de líquido através da membrana (CAMACHO *et al.*, 2013).

A diferença de pressão de vapor através da membrana é a força motriz do processo de DM, assim como o fluxo aumenta exponencialmente com o aumento da temperatura de alimentação, devido uma relação de dependência tipo de Arrhenius (MENGUAL *et al.*, 2004), quanto maior a temperatura, maior será a força motriz. Os coeficientes de difusão e

fluxo de massa também são maiores quanto mais elevadas forem as temperaturas de alimentação. Portanto, quanto maior a temperatura da alimentação, maior será o fluxo obtido através da membrana.

A dependência da pressão de vapor de substâncias puras com a temperatura pode ser descrita através da equação Antoine (Equação 4.3).

$$\log_{10} P^{\circ} = A - \frac{B}{C + T}$$

Equação 4.3

Em que: A, B e C são parâmetros empíricos ajustados de dados experimentais de pressão de vapor; T é a temperatura e P^0 é a pressão de vapor na temperatura T. Essa pressão de vapor se aplica para superfícies planas, em superfícies curvas, como nos meniscos formados na interface dos poros, existe um aumento da pressão de vapor dado pela equação de Kelvin que será melhor abordado mais adiante.

Diferentemente do que acontece com membranas densas de pervaporação, em que os fluxos obtidos são bem menores devido ao mecanismo do processo difusivo, a resistência ao transporte é muito inferior na membrana de DM e, assim, fluxos muito superiores são obtidos por esses processos. Em muitos casos, exatamente devido ao elevado fluxo das moléculas permeantes, torna-se mais comum o fenômeno de polarização da concentração. A concentração da molécula de interesse será sempre menor na interface dos poros do que no seio da alimentação, assim podendo formar uma camada limite, resultando em maior resistência ao transporte.

A polarização da concentração pode apresentar influência sobre o fluxo, mas principalmente afeta drasticamente a seletividade. BANDINI *et al.* (1992) investigaram DM para remoção de etanol usando membranas de PTFE e PP e descobriram que a seletividade era limitada pela polarização da concentração, e BANAT *et al.* (1999) concluem que a polarização ocorre de forma significativa e a versão do modelo que negligencia esses efeitos não prevê adequadamente os dados experimentais. Outro efeito de polarização existente é a polarização da temperatura. A polarização da temperatura ocorre quando a temperatura na superfície da membrana é menor do que no meio da solução de alimentação, principalmente devido a evaporação que ocorre na interface da membrana com a remoção do calor latente (NAKAO *et al.* 1987).

No entanto, a polarização de temperatura em sistemas a vácuo, é consideravelmente menor em comparação com a configuração com contato direto (SHI *et al.*, 2013). IZQUIERDO-GIL e JONSSON (2003) indicam que os efeitos da polarização da temperatura sob suas condições operacionais de vácuo testadas não foram significativos e podem ser negligenciados. Importante ressaltar que a polarização da temperatura, dependendo do sistema, afeta tanto DM e a pervaporação em termos de fluxo total, mas praticamente não afeta a seletividade.

Diversos trabalhos na literatura buscaram avaliar os parâmetros operacionais que mais influenciam o fluxo e a seletividade da DM (BANDINI *et al.*, 1992; TOMASZEWSKA *et al.*, 1994; IZQUIERDO-GIL e JONSSON, 2003; GRZYTA, 2013). Independentemente da configuração de sistema de membrana estudado, existe uma convergência em suas conclusões, observando que os fatores que mais afetam o processo são: a temperatura de operação; a pressão do permeado; a concentração dos solutos; e a vazão de alimentação.

Como já foi apresentado, o aumento da temperatura de operação, assim como na pervaporação, leva ao aumento de fluxo do permeado, entretanto, resultando em alguns casos, na queda da seletividade. O aumento da pressão do lado do permeado até certo ponto pode ser positivo, pois diminui o fluxo de água de maneira mais acentuada que de um componente orgânico, devido à diferença de pressão parcial dos solutos, levando ao aumento na seletividade.

O aumento da concentração do soluto na alimentação resulta na queda significativa no fluxo, devido à diminuição da pressão de vapor e maior o efeito de polarização de temperatura. TOMASZEWSKA *et al.* (1995) estudaram a influência da concentração de ácidos inorgânicos no fluxo de permeado e reportaram que a diminuição no fluxo de permeado quando houve aumento da concentração de ácido.

O aumento da vazão de alimentação tem um efeito positivo sobre o fluxo de permeado, uma vez que a camada limite é diminuída com o aumento do número de Reynolds, tendo sido reportado a diminuição nos efeitos de polarização da concentração e de temperatura quanto maior a vazão de alimentação. Desta forma, encontrar as condições ótimas de operação certamente não é um problema simples de ser resolvido, pois deve haver um balanço sobre os pontos positivos e negativos, tendo vista que os fatores muitas vezes possuem efeito opostos sobre a seletividade ou o fluxo.

4.3.2 Características e materiais da membrana

Uma grande variedade de membranas, incluindo as membranas poliméricas e inorgânicas, desde que de natureza hidrofóbica, podem ser usadas no processo de DM. No entanto, os materiais poliméricos têm atraído muito mais atenção devido às suas propriedades intrínsecas e à facilidade do manuseio destas membranas.

O Politetrafluoretileno (PTFE), o polipropileno (PP) e o fluoreto de polivinilideno (PVDF) são os materiais poliméricos mais comumente utilizados, devido aos seus valores baixos de tensão superficial, como podem ser observados na Tabela 4.1.

Tabela 4.1: Valores críticos de tensão superficial de materiais poliméricos. Fonte: Adaptado de ONSEKIZOGLU (2012).

Polímero	Energia de Superfície (mN/m)
Politetrafluoretileno (PTFE)	19
Fluoreto de polivinilideno (PVDF)	25
Polipropileno (PP)	29
Polietileno (PE)	31
Polipropileno (PP)	34
Álcool polivinílico (PVA)	37
Polissulfona (PSU)	41
Policarbonato (PC)	45
Poliuretano (PU)	45

Os materiais devem ser selecionados de acordo com critérios que incluem a compatibilidade com os líquidos envolvidos, custo, facilidade de fabricação e montagem dos módulos, temperaturas de operação e condutividade térmica (LIU *et al.*, 2011). Entre os materiais de membrana listados na Tabela 4.1, a membrana de PTFE possui a menor energia livre de superfície, portanto maior hidrofobicidade e menor probabilidade de molhamento, excelente estabilidade térmica e resistência à oxidação dentre outras propriedades de resistência química. De acordo com WANG e CHUNG (2015), atualmente, as membranas de PTFE dominam as aplicações nos módulos comerciais e piloto de DM devido à sua alta hidrofobicidade e excelente resistência às duras condições de operação. O PP exibe excelentes propriedades de resistência ao solvente e cristalinidade elevada, é hidrofóbico e pode ser facilmente produzido a baixo custo, porém apresentam baixa resistência à oxidação e mais propenso a incrustações, sendo geralmente fabricadas por estiramento ou inversão térmica de fases (ONSEKIZOGLU, 2012). As membranas de PVDF tem excelente

hidrofobicidade, exibem boa resistência química e térmica. No entanto, este polímero se dissolve facilmente à temperatura ambiente em uma variedade de solventes, incluindo a dimetilformamida (DMF) e fosfato de trietilo (TEP) e, por isso, apesar das vantagens, pode ter sua aplicação limitada. As membranas de PVDF são geralmente preparadas por inversão de fase (CURCIO e DRIOLI, 2005).

Recentemente, novos materiais de membrana, tais como nanotubos de carbono (PENG *et al.*, 2007), que apresentam alta porosidade e hidrofobicidade, estão sendo usados como materiais de membranas para melhorar o desempenho de DM, mas estão ainda em fase inicial de desenvolvimento para o uso e aplicações de baixo custo.

Atualmente, um grande número de membranas tem sido utilizado na destilação por membrana e, como já mencionado, os materiais comerciais mais comumente utilizados na DM são o PTFE, PVDF e PP. De acordo com as atuais membranas comerciais usualmente utilizadas em DM, alguns valores típicos de características morfológicas podem ser citados, tais como a porosidade da membrana, que está em uma faixa de 60% até 95%, o tamanho de poro, na faixa de 0,2 até 1,0 μm , e espessura de membrana entre 60 a 250 μm (NENE *et al.*, 2009; DRIOLI e CRISCUOLI, 2013).

4.3.3 Configurações de módulos

A força motriz para o transporte em processos de DM é mantida pela diferença de pressão de vapor de determinado componente entre os lados da membrana, que pode resultar de uma diferença de temperatura imposta. A baixa pressão de vapor do lado do permeado pode ser configurada de várias maneiras: (1) DM por contato direto (DCMD, do inglês “*direct contact membrane distillation*”); (2) DM com “*air gap*” (AGMD); (3) DM com gás de arraste (SGMD, do inglês “*sweep gas membrane distillation*”); e (4) DM a vácuo (VMD, “*vacuum membrane distillation*”). As representações esquemáticas são mostradas na Figura 4.3.

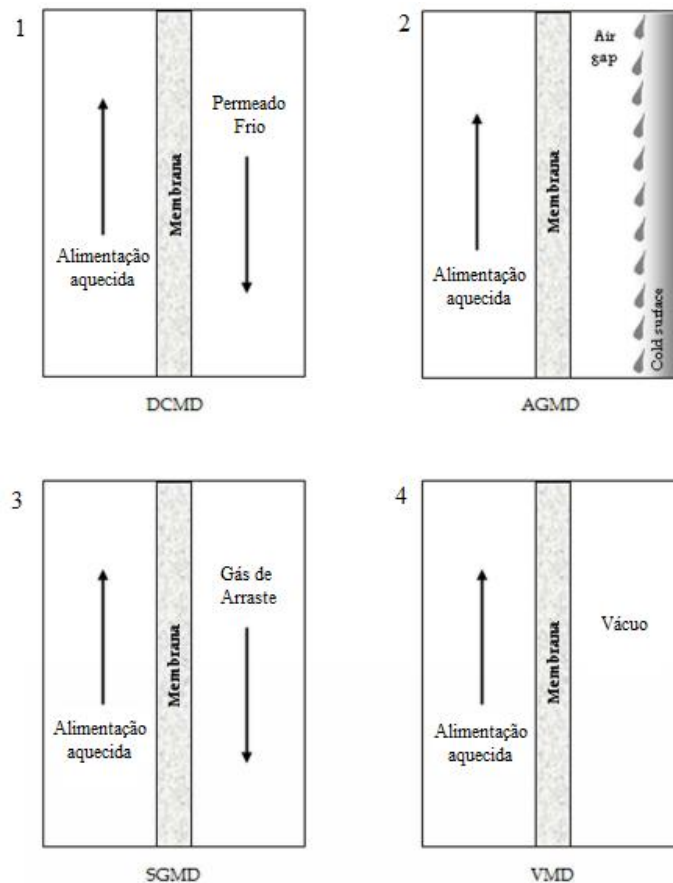


Figura 4.3: Representações esquemáticas das configurações de DM. Fonte: Adaptado de ONSEKIZOGLU (2012).

Em DCMD, o líquido em ambos os lados da membrana está em contato direto com a membrana microporosa hidrofóbica. Nesta configuração, normalmente se utiliza água, com temperatura mais baixa do que o líquido no lado de alimentação, como fluido de condensação no lado do permeado. DCMD é a configuração mais comumente utilizada, devido à sua praticidade de uso em laboratório. No entanto, o contato direto com a membrana do lado frio e a condutividade térmica do material polimérico resulta em perdas de calor ao longo da membrana. Portanto, a eficiência térmica em DCMD, que pode ser definida como a fração de energia utilizada apenas para a evaporação, é relativamente inferior do que as outras três configurações (ALKLAIBI e LIOR, 2005). Importante ressaltar que esta é a única configuração que o permeado é misturado à corrente de extração, sendo assim diluído, enquanto que nas outras 3 configurações, o permeado é recolhido puro.

Em AGMD, o “*air gap*”, ou espaço de ar, é geralmente o fator de controle para o transporte de massa e calor devido à sua maior resistência de transferência térmica e de massa. Em comparação com a espessura (40-250 μm) e condutividade da membrana, o *air gap* é muito mais espesso (em geral 2000-10000 μm) e tem baixa condutividade térmica.

Portanto, mais energia térmica é utilizada em AGMD para a evaporação da água, por exemplo, do que para DCMD. Ainda, a AGMD tipicamente tem fluxos baixos, devido à baixa diferença de temperatura através da membrana e, por conseguinte, torna-se necessária uma maior área de membrana (CAMACHO *et al.*, 2013).

Na configuração SGMD, o vapor é extraído a partir da alimentação quente por uma corrente de gás de arraste e, em seguida, condensado externamente. Apresenta taxas de transferência de massa mais elevadas do que AGMD, devido à maior força motriz proveniente da menor pressão de vapor no lado do permeado da membrana, e tem uma menor perda de calor através da membrana do que DCMD. No entanto, um condensador externo e um ventilador de ar ou ar comprimido são necessários para manter a operação desta configuração, representando aumento nos custos de investimento e com energia (CAMACHO *et al.*, 2013).

Na configuração de VMD, a força motriz é mantida por aplicação de vácuo no lado do permeado. Assim, o vapor de permeado é removido continuamente da câmara de vácuo, de modo a formar uma diferença de pressão de vapor através da membrana. Teoricamente, esta configuração pode proporcionar a maior força motriz, para uma mesma temperatura de processo, porque a pressão de vapor no lado frio pode ser reduzida a quase zero. Portanto, a condensação ocorre fora do módulo de membrana e o permeado é condensado em um dispositivo separado. A pressão de vácuo aplicada é inferior à pressão de saturação dos componentes de interesse da corrente de alimentação (EL-BOURAWI *et al.*, 2006). Esta configuração é especialmente útil quando o objetivo está na remoção de compostos voláteis a partir de uma solução aquosa.

GUAN *et al.* (2014) avaliaram comparativamente DCMD e VMD e os resultados mostraram que o DCMD apresentou eficiência inferior do que o processo VMD em termos de fluxo e consumo específico de energia por kg de destilado gerado. Com as mesmas especificações do módulo e condições de operação, a configuração VMD demonstrou ter mais características competitivas, em termos de consumo específico de energia e maior fluxo de permeado, no mínimo 2,5 vezes superior, quando comparado com DCMD. O estudo revelou que a diferença fundamental entre as duas configurações pode ser observada através de análises de transferência de massa e de calor, com base nos perfis de temperatura simulada. Verificou-se ainda, que a configuração VMD apresentava uma força motriz mais elevada e menores perdas de calor por condução na membrana.

4.3.4 Aplicações

A destilação por membrana é uma tecnologia promissora e com potencial para substituir outros processos de separação. A DM ganhou muito interesse pela sua menor necessidade de energia em comparação com a destilação convencional, menores pressões operacionais e mais elevados fatores de rejeição do que em processos de membrana movidos por pressão, como nanofiltração e osmose inversa (ONSEKIZOGLU, 2012).

Entretanto, trata-se de uma tecnologia em desenvolvimento, que ainda não é comercializada, e estudada principalmente em escala de laboratório, embora já existam muitos projetos em escala piloto para a dessalinização de água (CAMACHO *et al.*, 2013).

Em comparação com outros métodos de dessalinização, a DM proporciona vantagens distintas com relação ao processo de osmose inversa (OI), tais como: menor pressão de operação; menor sensibilidade à salinidade; recuperação de água superior; menor necessidade de pré-tratamento; possibilidade de utilização de calor residual; e maior rejeição. Comparado aos processos convencionais de destilação em multiestágios, pode-se mencionar a menor temperatura necessária e menor custo de material.

Estas características tornam a DM uma técnica promissora para a dessalinização onde exista disponibilidade de calor, como em instalações industriais. Além disso, os efluentes com alta salinidade tal como a corrente de concentrado de processos de OI, com elevada pressão osmótica, podem ser processados por DM para a recuperação adicional de água. Um recente trabalho de revisão sobre uso de DM (ABU-ZEID *et al.*, 2015) aponta ainda que o processo de DM é potencialmente uma tecnologia competitiva em termos de custo e com economia de energia, com alta capacidade de aproveitar fontes de energia renováveis, em especial o aproveitamento da energia solar, para aquecer a solução de alimentação.

Desta forma, os principais campos de aplicação possíveis para DM:

- Corrente de concentrado proveniente da OI;
- Alta recuperação na dessalinização da água do mar;
- Tratamento de efluentes;
- Separação de compostos de alto valor, por exemplo, na indústria de alimentos.

A dessalinização de água do mar por osmose inversa é uma solução interessante para a produção de água potável. No entanto, por causa da limitação da pressão osmótica, existe uma limitação de recuperação. Consequentemente, grandes volumes de salmouras são despejados no mar e a vazão produzida de permeado é limitada. MERICQ *et al.* (2010)

estudaram o processo de VMD como um processo complementar para OI para concentrar ainda mais as correntes concentradas de OI e aumentar a recuperação global do processo.

Devido ao uso de relativas baixas temperaturas de alimentação, a DM também pode ser utilizada para concentrar soluções na indústria de alimentos. A concentração e a remoção de água de misturas líquidas são algumas das principais operações unitárias encontradas no processamento de alimentos, especialmente para bebidas. Assim, a DM tem sido utilizada na concentração de diversos sucos, como laranja e maçã, além de leite, soro de leite e extratos vegetais, entre outros (NENE *et al.*, 2009).

Industrialmente, no entanto, a DM ganhou ainda pouca aceitação e está em fase inicial de implementação. De forma geral, as principais barreiras para a comercialização da DM incluem: falta de uma configuração de módulo de membranas específica para DM; problemas com molhamento e entrada de água nos poros (perda de hidrofobicidade); perda de fluxo ao longo do tempo (problemas de incrustações); necessidade de uma fonte calor; eficiência energética global ainda não comprovada.

4.4 Dados de separação de etanol por DM e Pervaporação

Com a finalidade de avaliar os processos de separação de etanol por DM e pervaporação, as Tabelas 4.2 e 4.3 apresentam uma revisão sobre resultados, alguns parâmetros de operação e respostas obtidas na literatura. É importante ressaltar que foi realizada uma busca sistemática dos trabalhos da literatura para este levantamento, de trabalhos que buscaram a separação do etanol da água ou de meio de fermentação, que apresentavam concentrações de etanol próximas a 5% (m/m), similar aos valores típicos de etanol em meios de fermentação. Além das respostas, em termos de fluxo de etanol e seletividade, são mostradas: tipo de configuração; a temperatura da alimentação; diferença de temperatura (ΔT) para os processos de contato direto; e algumas informações adicionais sobre a membrana e a operação, como o material polimérico, área de membrana efetiva, tamanho médio de poro e a pressão quando em processo de vácuo. Para os casos que os valores experimentais de trabalhos reportados na literatura não estivessem expressos, estes foram estimados a partir de gráfico com o auxílio do software Pega Ponto (Pega Ponto Version 1.0).

Tabela 4.2: Levantamento da literatura sobre os processos de separação de etanol por destilação por membrana.

Condição Experimental	Fluxo Total (kg/m².h)	Fluxo Etanol (kg/m².h)	Seletividade (α)	Nota (material, área, poro)	Referência
Contato direto 37 °C ($\Delta T=19^\circ C$)	6,0	0,22	1,6	Plana de PTFE, 0,45 μm de poro	UDRIOT <i>et al.</i> (1989)
Contato direto 36 °C ($\Delta T=16^\circ C$)	0,94	0,16	4,6	PP, membranas capilares, 490 cm^2 .	GRYTA <i>et al.</i> (2000)
Contato direto 37°C ($\Delta T=17^\circ C$)	0,67	0,11	6,6	PP, 370 cm^2 , 0,2 μm .	BARANCEWICZ & GRYTA, 2012
Contato direto 37°C ($\Delta T=17^\circ C$)	0,78	0,08	2,9	PP, 0,0183 m^2 , NR.	TOMASZEWSKA e BIALOŃCZYK (2013)
Contato direto 50°C ($\Delta T=30^\circ C$)	2,8	0,38	5,5	PP, 0,019 m^2 , NR.	GRYTA (2013)
Contato direto 32°C ($\Delta T=17^\circ C$)	0,64	0,04	4,3	PP, 366 cm^2 , 0,2 μm .	TOMASZEWSKA e BIALOŃCZYK (2016)
Vácuo T=30 °C	5,7	1,27	6,3	PTFE/PP, 200 cm^2 . 5 mbar.	NAKAO <i>et al.</i> (1987)
Vácuo T=35 °C	1,8	0,39	5,3	PTFE, 0,2 μm de poro, 66 mbar.	BANDINI <i>et al.</i> (1992)
Vácuo T=30 °C	1,2	0,23	5,6	PP, 0,5 m^2 , 0,02 μm , NA.	KESENO <i>et al.</i> (1998)
VMD T=45 °C	2,9	0,83	7,7	PTFE, 20 cm^2 , 0,22 μm , 80 mbar	SHI <i>et al.</i> (2014)
Vácuo T=50 °C	3,6	0,8	5,4	PP, 0,1 m^2 , 0,2 μm de poro, 50 mbar.	ROM <i>et al.</i> (2014)

VMD T=23 °C	0,30	0,04	4,4	PP, 389 cm ² , 0,2 μm, 40 mbar	DIBAN <i>et al.</i> (2009)
VMD T=23 °C	0,51	0,11	2,9	PTFE, 266 cm ² , 0,2 μm, NR.	ZHANG <i>et al.</i> (2017)
Vácuo T=30 °C	17,1	0,27	7,0	PVDF, 37,05 cm ² , 0,2 μm de poro.	IZQUIERDO-GIL e JONSSON (2003)
Vácuo, T=32 °C, 5% etanol	0,17	0,04	5,9	PP, 400 cm ² , 0,46 μm de poro.	DI LUCCIO (2001)
Gás de arraste T=30 °C	0,23	0,07	9,1	PTFE, 189 cm ² , 2 μm de poro.	CALIBO <i>et al.</i> (1987)
Air Gap 50°C (ΔT=30°C)	2,2	0,29	3,0	PTFE, 160 cm ² , 0,45 μm de poro.	BANAT e SIMANDL (1999)
Air Gap 35°C (ΔT=15°C)	4,3	1,03	2,0	PTFE, 259,6 cm ² , NR.	GARCÍA-PAYO <i>et al.</i> (2000)
AGMD 41°C (ΔT=35°C)	2,9	0,12	1,6	PTFE, 13,9 cm ² , 0,45 μm.	KUJAWSKA <i>et al.</i> (2015)

NR = dado não reportado.

Tabela 4.3: Levantamento da literatura sobre os processos de separação de etanol por pervaporação.

Condição Experimental	Fluxo Total (kg/m².h)	Fluxo Etanol (kg/m².h)	Seletividade (α)	Nota (material, área, pressão)	Referência
T = 30 °C	0,02	0,01	10,8	PDMS, NR, 1 mbar.	ISHIHARA e MATSUI (1987)
T = 30 °C	0,06	0,02	8.1	PDMS, 200 cm ² , 5 mbar	NAKAO <i>et al.</i> (1987)

T = 30 °C	0,39	0,10	6,3	PDMS, 0,17 m ² , 27 mbar	BLUME <i>et al.</i> (1990)
T = 22 °C	0,34	0,15	10,0	PDMS com silicato, NR, 3 mbar.	JIA <i>et al.</i> (1992)
T = 35 °C	0,05	0,02	10,5	PDMS com zeólita, NR, 2 mbar.	VANKELECOM <i>et al.</i> (1995)
T = 35 °C	0,37	0,08	4,1	PDMS, 0,1 m ² , 5 mbar.	O'BRIEN e CRAIG (1996)
T = 25 °C	0,15	0,06	9,9	PDMS, 55 cm ² , 4 mbar	SCHMIDT <i>et al.</i> (1997)
T = 50 °C	0,13	0,05	13,4	PDMS com zeólita 28 cm ² , 0,3 mbar.	CHEN <i>et al.</i> (1998)
T = 34 °C	0,15	0,06	10,3	PDMS, 0,22 m ² , 5 mbar.	O'BRIAN <i>et al.</i> (2000)
T = 35 °C	0,14	0,05	9,0	PDMS com zeólita, NR, 3 mbar.	MOERMANS <i>et al.</i> (2000)
T = 32 °C	0,01	0,004	9,4	PDMS, 56,6 cm ² , NR.	DI LUCCIO (2001)
T = 25 °C	0,02	0,01	10,0	MFI com silicato, 5.2 cm ² , 3 mbar	TUAN <i>et al.</i> , (2002)
T = 35 °C	0,09	0,01	8,2	PDMS, 0,22 m ² , 5 mbar.	O'BRIAN <i>et al.</i> (2004)
T = 40 °C	0,25	0,04	10,0	PDMS, 100 cm ² , 13 mbar.	AROJALIAN <i>et al.</i> (2006)
T = 65 °C	1,6	0,31	7,8	PDMS, 170 cm ² , 1 mbar.	LEWANDOWSKA e

					KUJAWSKI (2007)
T = 43 °C	0,52	0,10	9,1	POMS, 170 cm ² , 1 mbar.	GARCÍA <i>et al.</i> (2009)
T = 28 °C	0,39	0,09	6,4	PDMS com PA, 0,08 m ² , 50 mbar.	DING <i>et al.</i> , (2010)
T = 41 °C	0,17	0,04	5,5	PDMS, 8,81 cm ² , 1 mbar.	DOBRAK <i>et al.</i> (2010)
T = 40 °C	0,50	0,15	8,3	PDMS, 22,4 cm ² , 10 mbar.	HAN <i>et al.</i> (2011)
T = 30 °C	0,55	0,17	8,4	PDMS, 20 cm ² , 3 mbar.	CHOVAU <i>et al.</i> (2011)
T = 40 °C	0,23	0,06	6,8	PDMS/PEI, 0,9 m ² , 7 mbar.	LEE <i>et al.</i> (2012)
T = 27 °C	0,004	0,001	10,6	PDMS, 400 cm ² , 7 mbar.	BELLO <i>et al.</i> (2014)
T = 40 °C	0,10	0,05	14,9	PDMS com silicato, 15,9 cm ² , 1 mbar.	NAIK <i>et al.</i> (2016)
T = 35 °C	0,40	0,06	8,5	PDMS, 0,16 m ² , 46 mbar.	FAN <i>et al.</i> (2016)
T = 35 °C	0,21	0,07	7,2	PDMS/PEI, 19,6 cm ² , 40 mbar.	SUN <i>et al.</i> (2017)

PDMS = Polydimethylsiloxane; PTMSP = poly[(1-trimethylsilyl)-1-propyne]; POMS = Polyoctylmethyl siloxane; PA = polyamide; PEI = polyethyleneimine.

O levantamento de dados da literatura sobre separação do etanol por membrana mostra resultados de DM e pervaporação desde as primeiras citações, no final da década de 1980, até alguns dos mais recentes (ISHIHARA e MATSUI, 1987; KORELSKIY *et al.*, 2013; ROM *et al.*, 2014; ZHANG *et al.*, 2017). Avaliando os dados da Tabela 4.2 e 4.3, fica evidente que a DM apresenta fluxos muito mais elevados do que a pervaporação. Os valores relatados de fluxo total de DM estão em uma faixa de 0,17 a 17,1 kg/(m².h) com 2,9 kg/(m².h) em média, o fluxo de etanol estava entre 0,04 e 1,27 kg/(m².h) com 0,34 kg/(m².h) em média e seletividade, entre 1,6 e 7,7, com um valor médio de 4,7. Enquanto que, na

pervaporação, os valores de seletividade estavam no intervalo entre 4,1 e 14,9, com 8,9 em média e fluxos muito menores foram observados em comparação com a DM, variando de 0,004 a 1,6 kg/(m².h) uma média de 0,27 kg/(m².h) e um fluxo de etanol de 0,001 a 0,31 kg/(m².h) e média de 0,07 kg/(m².h).

Dentre os trabalhos compilados nesta revisão da literatura, pode-se destacar o trabalho de GRYTA *et al.* (2000), que buscou promover a remoção do etanol da fermentação visando o aumento da produtividade e da taxa de conversão de açúcar em etanol. Com o processo de fermentação combinada com a DM, houve um aumento no rendimento da fermentação. O fluxo obtido de etanol foi de 0,17 kg/(m².h) e foi dependente da temperatura e da composição de alimentação, enquanto a seletividade obtida de 4,6.

LEWANDOWICZ *et al.* (2011) aplicaram DM por contato direto para a recuperação de etanol durante a fermentação, utilizando membranas de PP com poros de 0,2 µm acopladas a um fermentador de bancada na fermentação de melaço. Segundo os autores, os fluxos máximos de etanol alcançaram 1,6 kg/(m².h) e a seletividade da membrana segundo os autores foi alta e permaneceu inalterada durante os experimentos, porém o valor não foi reportado. IZQUIERDO *et al.* (2003) investigam a influência da polarização da concentração na seletividade e fluxo de etanol usando VMD e obtiveram uma seletividade na faixa de 5,2 e 7,9. Enquanto BANDINI *et al.* (1992) relataram para VMD e 5% (m/m) de misturas etanol-água a 35 °C, uma seletividade entre 5,3 e 8,8. De acordo com UDRIOT *et al.* (1989), a seletividade da membrana varia pouco com o ΔT empregado em DM por contato direto. Neste trabalho, os autores utilizaram membranas planas de PTFE e obtiveram um fluxo de etanol de 0,22 kg/(m².h), e uma seletividade de 1,6.

NAKAO *et al.* (1987) estudaram o efeito da remoção de etanol do meio de fermentação, fazendo uma comparação do desempenho de DM a vácuo e ainda de pervaporação, utilizando membranas planas integrais de PDMS (espessura 120 µm), e microporosas (DM) de polipropileno (PP) e de politetrafluoretileno (PTFE). A concentração de etanol no permeado em todos os casos ficou em torno de 30% (m/m), enquanto os fluxos de etanol foram em torno de 1,5, 0,56 e 0,05 kg/(m².h) para as membranas de PTFE, PP e PDMS respectivamente. Os fluxos obtidos com a membrana de PDMS foram inferiores, devido ao mecanismo do processo de pervaporação, além de que a espessura da membrana influencia bastante essa variável. Segundo os autores, a remoção de etanol do meio levou à melhoria global do desempenho do processo, diminuindo a inibição causada pelo acúmulo do

produto, aumentando o consumo de glicose, e as produtividades volumétrica e específica de etanol, quando comparado com o processo contínuo convencional.

O trabalho de LEE *et al.* (2012) utilizou membranas na forma de fibras ocas, com uma fina camada de PDMS sobre um suporte macroporoso de polieterimida (PEI), para a separação de etanol produzido por *S. cerevisiae* a partir da fermentação de glicose. O desempenho da pervaporação da mistura binária etanol/água em misturas binárias era fortemente dependente da concentração da alimentação e da temperatura de operação para as concentrações de 1 até 10% de etanol. A fibra oca composta foi estável por um longo prazo (cerca de 160 dias) com fluxo de permeação de etanol de 0,06 kg/(m².h) e seletividade de aproximadamente 7. DI LUCCIO (2001) utilizou membranas densas de PDMS em módulo de forma plana, de fibras-ocas (Medicone) e uma comercial PERVAP 1060 (Sulzer), densa com suporte microporoso, para testes de pervaporação com solução 4% de etanol e água, obtendo um fluxo de etanol de 32 g/(m².h) e seletividade de 9,4. CHOVAU *et al.* (2011) estudaram os efeitos dos subprodutos da fermentação de etanol na pervaporação. Foi utilizado um sistema com 3 mbar de vácuo e membranas planas de PDMS e os autores reportaram, para um meio de fermentação com 5% de etanol e T=30°C, um fluxo de etanol de 0,17 kg/(m².h) e seletividade de 8,4. O'BRIEN *et al.* (2000) reportaram resultados de laboratório para pervaporação, com fluxo total de 0,15 kg/(m².h), sendo 0,06 kg/(m².h) de etanol, e seletividade de 10,3.

HAN *et al.* (2011), investigaram uma série de membranas de borracha de silicone composta com pervaporação de 5% de etanol e água e os valores experimentais de seletividade variam de 7,9 a 9,4. Enquanto GARCIA *et al.* (2009) em seu estudo de pervaporação avaliam diferentes composições de etanol de 1 a 11% (m/m) com seletividade variando de 7,2 a 10,7 a três diferentes temperaturas de alimentação (30 °C, 43 °C, 53 °C).

KUJAWSKA *et al.* (2015) comparam a eficiência de DM com gás de arraste com a pervaporação com PDMS comercial e, para o caso da mistura etanol-água, descobriu que a DM parece ser a mais adequada principalmente devido ao maior fluxo do que a pervaporação, quase 5 vezes maior. Os autores também ressaltaram que, essa comparação não permite discutir a eficiência geral dos processos na remoção de compostos orgânicos da água. No caso da remoção de butanol, a pervaporação apresentou um desempenho superior do que a DM.

De fato, o processo de DM apresentou maiores fluxos de etanol em comparação com a pervaporação, mas mais do que isso, mostrou um desempenho comparável à pervaporação com membranas seletivas poliméricas, mesmo em termos de seletividade do etanol em alguns casos. Existe uma região nebulosa com resultados sobrepostos entre DM e pervaporação. Assim, não sendo possível apontar claramente qual o melhor método para a remoção de etanol e fazer uma comparação justa, devido à diversidade de condições em que cada experimento foi realizado.

Com base nesses dados, pode-se concluir parcialmente que há uma dificuldade nesta comparação, entre outros fatores, especialmente devido às diferentes condições hidrodinâmicas. Deve notar-se que os valores de seletividade da pervaporação não foram tão altos quanto o esperado. Assim, uma análise crítica foi realizada sobre esses dados coletados da revisão da literatura, comparando a pervaporação com DM e calculando os efeitos da polarização de concentração em diferentes configurações de DM, avaliando o efeito de condições hidrodinâmicas e fenômenos de polarização em cada caso.

4.5 Teoria para cálculo de equilíbrio termodinâmico e seletividades reais

Foram avaliados os efeitos de polarização de concentração, sobre as diferentes configurações de DM, comparando as seletividades reais reportadas e as seletividades teóricas do equilíbrio termodinâmico. Assim, para os cálculos qualitativos e quantitativos, buscando identificar quão próximo os resultados reportados de DM estavam de seu máximo teórico, foram avaliados os efeitos das condições hidrodinâmicas e os efeitos de polarização da concentração em cada caso da literatura compilado. Com esta finalidade, foi considerado que essas diferenças nos valores de seletividade foram resultantes apenas devido a polarização de concentração no lado da alimentação. O efeito da polarização da temperatura foi negligenciado, embora possa ser expressivo, mas difícil de estimar sem ter pleno conhecimento do sistema em cada caso. Além disso, nenhuma polarização da concentração interna foi considerada, uma vez que os poros estão cheios de vapor, menos suscetíveis a esse fenômeno.

Para tal, os seguintes modelos e equações foram utilizados para calcular o equilíbrio termodinâmico das condições reportadas na literatura em cada mistura etanol e água, em que foi utilizada a destilação por membrana.

A relação termodinâmica entre uma mistura líquida binária não ideal pode ser representada pela lei de Raoult modificada (POLING *et al.*, 2004), a qual inclui o coeficiente de atividade, levando em conta as não idealidades na fase líquida (Equação 4.4).

$$y_i P = P_i^{sat} x_i \gamma_i \quad \text{Equação 4.4}$$

Sendo y_i e x_i as frações molares na fase vapor e líquida dos componentes i , respectivamente, P a pressão de vapor total e γ_i o coeficiente de atividade de componente i na solução. Enquanto que P_i^{sat} é a pressão de saturação do componente i puro que pode ser estimada pela equação de Antoine. Assumindo o etanol como componente 1 e a água como componente 2, pode ser obtida a Equação 4.5.

$$y_1 P = P_1^{sat} x_1 \gamma_1 \quad y_2 P = P_2^{sat} x_2 \gamma_2 \quad \text{Equação 4.5}$$

No caso de soluções ideais, o coeficiente de atividade é igual a 1, mas para a maioria dos sistemas químicos não é possível fazer essa aproximação. Componentes de estruturas diferentes apresentam grandes desvios em relação a soluções ideais em função da composição da mistura. Os modelos de cálculo de coeficiente de atividade foram desenvolvidos para prever os coeficientes de mistura na fase líquida são baseados no conceito da energia livre de Gibbs em excesso. Neste trabalho, os coeficientes de atividade (γ) foram estimados pelo modelo de atividade de Margules (GMEHLING *et al.*, 1991; HRISTOVA *et al.*, 2010), conforme descrito pela Equação 4.6.

$$\ln \gamma_1 = [A_{12} + 2(A_{21} - A_{12})x_1]x_2^2 \quad \ln \gamma_2 = [A_{21} + 2(A_{12} - A_{21})x_2]x_1^2 \quad \text{Equação 4.6}$$

Em que A_{12} and A_{21} são os parâmetros de interação binária de Margules para o sistema etanol (1), água (2).

A equação de Antoine foi utilizada para estimar os valores de pressão de vapor, dada pela Equação 4.7.

$$\log P_i^{sat} = A_i - \frac{B_i}{T+C_i} \quad \text{Equação 4.7}$$

Sendo P_i^{sat} em bar e T expresso em °C; A_i , B_i e C_i são constantes para cada componente de acordo com POLING *et al.*, (2004).

- Para o etanol: $A=5,33675$; $B=1648,2$; $C=230,92$;
- E para água: $A=5,11564$; $B=1687,5$; $C=230,17$.

Para os cálculos dos resultados experimentais foi possível aplicar um maior detalhamento sobre o cálculo da pressão de vapor real na interface. Com as informações sobre o sistema, para um dado tamanho médio de raio dos poros, foi utilizada a equação de Kelvin para corrigir valores de pressão de vapor no menisco formado na entrada dos poros micrométricos. Para uma interface plana, as pressões nas fases, líquida e vapor, são iguais, mas à medida que a curvatura da interface varia a pressão muda na fase de vapor de acordo com a Equação 4.8.

$$\Delta P = P^L - P^V = \frac{2\gamma}{r}$$

Equação 4.8

Sendo ΔP a diferença da pressão entre as pressões fase vapor e líquida; γ a tensão superficial da mistura líquida; e r o raio de curvatura.

Partindo das condições de equilíbrio líquido-vapor, considerando a fase vapor gás ideal, o efeito de uma variação na pressão mecânica, considerando o volume molar (V_m) constante para uma dada temperatura, considerando os limites de integração a pressão de vapor é a pressão de vapor normal do líquido (P^0) quando o raio de curvatura da interface for muito grande e que a pressão de vapor (P) para uma superfície curva depende de r , tem-se a equação integrada (Eq. 4.9) conhecida como equação de Kelvin.

$$P = P^0 e^{\frac{2\gamma V_m}{RT r}}$$

Equação 4.9

Assim, aplicando a correção da equação de Kelvin (Eq. 4.9) para o ajuste da pressão de vapor no menisco na Equação 4.4, tem-se a Equação 4.10 para uma mistura líquida binária não ideal, considerando a fase vapor gás ideal e uma curvatura de raio r .

$$y_i P = x_i \gamma_i P_i^{sat} e^{\frac{2\gamma V_{m,i}}{RT r}}$$

Equação 4.10

Para os cálculos dos resultados experimentais r foi considerado um raio médio de 0,05 μm e os valores de volume molar do etanol e da água para cada temperatura, bem como os valores de tensão superficial da mistura etanol e água para cada temperatura foi obtidos de KHATTAB *et al.* (2012). Importante mencionar que esse efeito é dependente do raio de curvatura, ou seja, do raio médio dos poros, nesse caso para esse valor de poro o fator de

correção foi inferior a 6% de desvio na curva de equilíbrio considerando superfície plana. Para os valores dos dados da literatura, os valores quando mencionados estavam na faixa de 0,1 a 2 μm . Para essa faixa o efeito pôde ser negligenciado.

A transferência de massa entre a camada limite, ou camada de polarização de concentração, podem exercer um papel importante no desempenho de um sistema de DM. Essa diferença de concentração na superfície da membrana em relação à concentração da alimentação, ocasionada pela polarização por concentração, pode ser descrita pelo modelo de filme polarizado, ou teoria de filme. As camadas limites podem aumentar a resistência global ao transporte de massa. Essa transferência de massa através da fase líquida pode ser adequadamente descrita pelo modelo de filme descrito pela Equação 4.11 (BANDINI *et al.*, 1992; BAKER, 2004).

$$J = k_f \ln \left(\frac{C_m - C_p}{C_b - C_p} \right)$$

Equação 4.11

Onde J é o fluxo total de massa, C_m , C_b e C_p as concentrações em fração mássica na interface da membrana, na alimentação “bulk” e no permeado, respectivamente, e k_f é o coeficiente de massa da camada limite e pode ser escrito como (Equação 4.12):

$$k_f = \frac{D_i}{\delta} Sh$$

Equação 4.12

em que δ é a espessura da camada de polarização de concentração e D_i o coeficiente de difusão da espécie permeante, que pode ser predito a partir da correlação de Wilke-Chang (WILKE e CHANG, 1952) que resulta no coeficiente de difusão para o componente i em diluição infinita, ajustada pela viscosidade real da mistura (Equação 4.13).

$$D_i = \frac{\eta_i^0}{\eta_i^m} 7,4 \times 10^{-8} \left((\varphi M_a)^{0,5} \frac{T}{\eta_a \bar{v}_i^{0,6}} \right)$$

Equação 4.13

Onde η_i^0 a viscosidade do componente i (etanol) puro, η_i^m viscosidade do componente etanol na mistura, φ o parâmetro de associação do etanol na água, M_a a massa molar da água, v_i o volume molar do etanol em seu ponto de ebulição, η_a a viscosidade da água em cP e T a

temperatura em K. A viscosidade real da mistura pode estimada pelo modelo descrito por KHATTAB *et al.* (2012) (Equação 4.14).

$$\ln \eta_1^m = x_2 \ln \eta_2^0 + \ln \eta_1^0 + 724,652 \left[\frac{x_2 x_1}{T} \right] + 729,357 \left[\frac{x_2 x_1 (x_2 - x_1)}{T} \right] + 976,050 \left[\frac{x_2 x_1 (x_2 - x_1)^2}{T} \right]$$

Equação 4.14

Sendo x_1 a fração molar do componente 1 etanol e x_2 a fração molar da água; η_1^0 e η_2^0 as viscosidades do etanol e da água puros para uma dada temperatura expressos em Pa.s, e temperatura T em K.

Os valores de coeficiente de difusividade do etanol em água variaram, desta forma, para cada caso em função da temperatura e composição de etanol na mistura. Ficando na faixa entre $0,8 \times 10^{-5}$ a $1,6 \times 10^{-5}$ cm²/s, de acordo com valores encontrados em (TYRRELL e HARRIS, 1984).

Para todos os dados experimentais, a seguinte correlação de Sherwood (Eq 4.15) foi utilizada para estimar os coeficientes de transferência de massa da camada limite dos testes de DM submerso.

$$Sh = 1,4 \left(\frac{\delta v_0}{D_i} \right)^{1/3}$$

Equação 4.15

Sendo Sh o número Sherwood e v_0 é velocidade superficial, conforme proposto por NOBLE e STERN (1995).

Com todos os dados calculados pelas equações anteriores, mais as informações de x_i (C_b) que é fornecida em todos os trabalhos revisados, pode-se então calcular y_i^{ELV} , ou seja, a concentração de etanol na fase vapor em equilíbrio líquido-vapor. Assumindo que esta concentração na fase vapor será a mesma concentração no permeado, pode então ser calculada a seletividade teórica, ou seletividade do equilíbrio líquido-vapor (α^{ELV}). Para todos os casos, esta diferença (α/α^{ELV}) e y_i , a concentração de etanol na fase teórica de vapor, foram calculadas. Desprezando a resistência no lado do permeado e com a consideração de que esta diferença de seletividade foi apenas devido à polarização de concentração na alimentação, a concentração "real" na interface dos poros da membrana pode ser calculada, estimando assim os valores de C_m .

A diminuição da concentração de etanol na superfície da membrana C_m , em comparação com a concentração na alimentação C_b , a razão de C_m/C_b é chamada de módulo de polarização da concentração e é uma medida útil da extensão da polarização da concentração (BAKER, 2004). Portanto, com todos os dados coletados e resolvendo as equações 4.4 – 4.15, a espessura da camada limite e o módulo de polarização de concentração podem ser estimados.

A Figura 4.4 representa uma ilustração sobre dois sistemas hipotéticos com boa agitação (sistema 1) e uma agitação ruim (sistema 2) e o efeito sobre a camada limite. Em que pode ser notado que um sistema com condições hidrodinâmicas desfavoráveis, pode apresentar polarização por concentração, com uma maior resistência à transferência de massa devido à difusão do etanol na camada limite, afetando drasticamente a eficiência do processo.

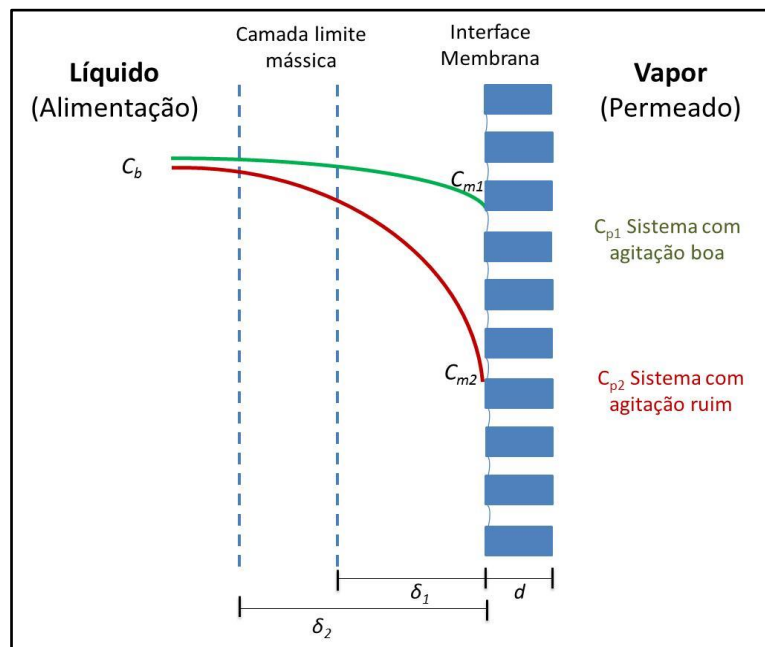


Figura 4.4: Ilustração sobre dois sistemas hipotéticos com diferentes condições de agitação. δ a espessura da camada polarizada, C_m , C_b e C_p as concentrações em fração mássica na interface da membrana, na alimentação e no permeado, respectivamente.

Portanto, pode-se enfatizar o fato de que a concentração normalmente medida (*bulk*) é a usada para o cálculo da seletividade reportado em todos os trabalhos, entretanto, essa não seria a seletividade “máxima” da membrana, visto que a concentração “real” na membrana (C_m) pode ser bem inferior. O objetivo deste tipo de abordagem foi de justamente buscar melhor comparação entre os diferentes testes com DM eliminando os efeitos de escoamento, avaliando melhor o real potencial dos processos.

Devido à dificuldade nesta comparação especialmente devido às diferentes condições hidrodinâmicas. Foi realizada uma análise crítica sobre esses dados coletados da revisão da literatura, comparando a pervaporação com DM e calculando os efeitos da polarização de concentração em diferentes configurações de DM. Foi feito um válido questionamento se a forma como são comparados os processos de pervaporação e DM para remoção do etanol está correta. Os resultados de comparação entre as seletividades reais reportadas em cada caso identificado e as seletividades teóricas serão discutidos no capítulo 6.

5 MATERIAIS E MÉTODOS

5.1 Sistema de pervaporação

A montagem do sistema de pervaporação foi feita por meio de um módulo submerso com membranas de fibras ocas de PDMS (Medicone®) na forma de alças. As fibras possuem diâmetros interno de 0,59 mm e externo de 0,99 mm. O módulo foi construído com 32 fibras com um comprimento médio de fibras de 20 cm, de modo a garantir área útil total de 200 cm².

A Figura 5.1 mostra o diagrama esquemático do sistema de bancada de pervaporação. O sistema conta com o módulo de membrana de pervaporação submerso dentro do reator, ou tanque de alimentação, um medidor de temperatura, a bomba de vácuo; o condensador onde o permeado é recolhido; e um manômetro para controle da pressão de vácuo.

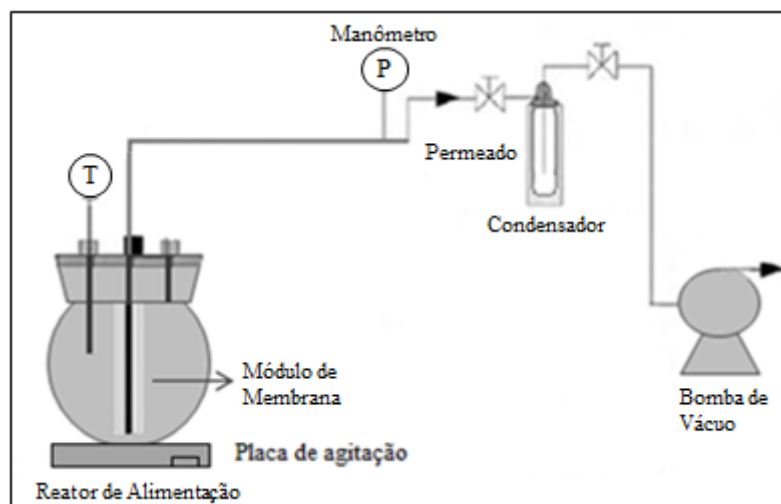


Figura 5.1: Diagrama esquemático da unidade de bancada de Pervaporação.

A Figura 5.2 ilustra com uma foto o sistema de bancada utilizado para os testes de pervaporação em laboratório. O módulo com membranas em alça de PDMS se encontra

dentro de um reator de balão de fundo redondo com um volume de 0,3L. A solução foi mantida dentro deste balão parcialmente imerso em um banho com água para controle da temperatura, sob uma placa de aquecimento e agitação. Uma bomba de vácuo foi conectada na saída do permeado, à jusante do processo. A pressão de vácuo foi mantida constante em 10 mbar para todos os testes. O cristalizador onde é recolhido o permeado na fase vapor fica inserido dentro de um banho de nitrogênio líquido em um recipiente isolado termicamente. Desta forma ocorre a condensação do permeado, sendo este recolhido, pesado e armazenado para posteriores análises. O sistema passava por uma hora operando sem recolhimento de amostra, para fins de estabilização, quando depois desse tempo se iniciava cada experimento. As soluções de alimentação utilizadas foram misturas entre etanol e água de 5 ou 10% (m/m). O termômetro ficava posicionado dentro da solução no balão a fim de garantir melhor precisão na medição da temperatura real da alimentação.



Figura 5.2: Foto do sistema de bancada de pervaporação.

5.2 Sistema de destilação por membranas

O sistema de DM foi preparado através de um módulo submerso de PVDF com fibras ocas. A membrana foi preparada no laboratório de Processos de Separação com Membranas (PAM/COPPE). As fibras da membrana microporosas de fibra oca de PVDF possuem um diâmetro interno de 0,54 mm e diâmetro externo de 0,93 mm. A membrana de PVDF foi

caracterizada por permeação de gás, utilizando nitrogênio puro. O coeficiente de permeabilidade foi determinado através de medidas da quantidade de gás permeado por unidade de área e tempo. A permeabilidade gasosa em nitrogênio calculada foi de $1,51 \times 10^{-2} \text{ cm}^3/\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{cmHg}$. As fibras apresentaram poros entre 10 nm e 100 nm, e uma porosidade total das fibras medida por picnometria de Hélio, em torno de 60% de porosidade. A espessura da membrana calculada foi de 188 μm .

As fotomicrografias do corte transversal das fibras de PVDF estão apresentadas na Figura 5.3.

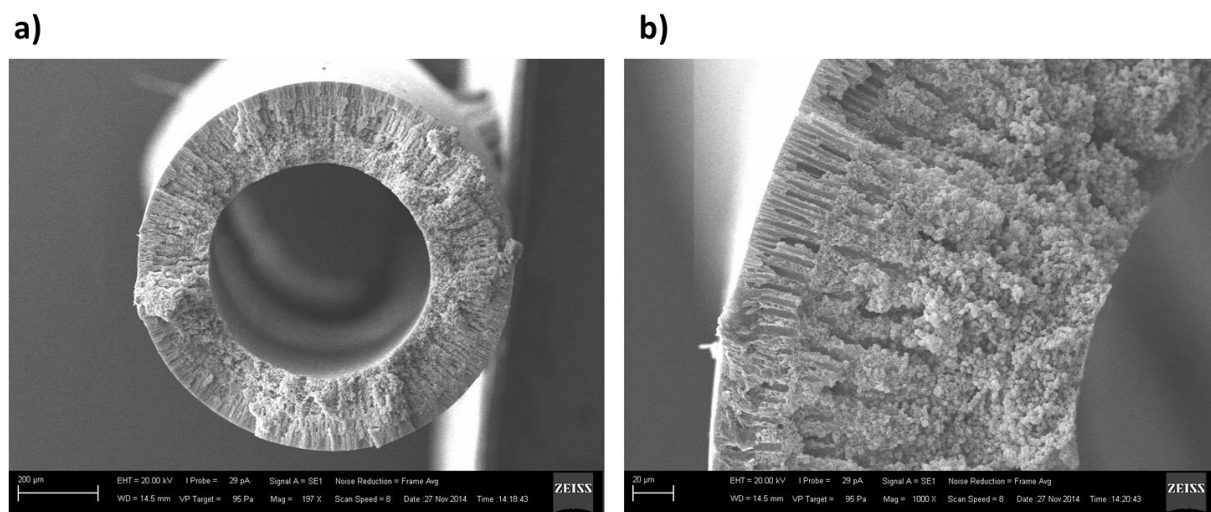


Figura 5.3: Fotomicrografias da seção transversal da fibra de PVDF em (a) com magnificação de 200x e (b) 1000x.

As fibras usadas para a construção do módulo foram utilizadas com um comprimento médio de fibras de 22,4 cm. Foram utilizadas 22 fibras resultando em um módulo com uma área útil total de 155 cm^2 . Um valor de área próximo ao utilizado para o módulo de pervaporação.

O sistema de bancada de DM foi montado de forma idêntica ao de pervaporação descrito no item 5.1.

Assim como para a pervaporação, as soluções de alimentação utilizadas foram misturas entre etanol e água de 5 ou 10% (m/m). Em um caso, para o teste de vazamento e molhabilidade, foi também adicionado um corante líquido azul (Sherwin Williams), solúvel em base água e não volátil.

5.3 Experimento de separação com soluções sintéticas

Os experimentos de separação de soluções sintéticas foram realizados inicialmente a partir de mistura etanol e água, com duas diferentes concentrações, 5% (m/m) e 10% (m/m), tanto para pervaporação, quanto para DM.

Os experimentos foram realizados em diferentes temperaturas, 25°C, 30°C, 35°C, 40°C e 50°C, e com agitador magnético com a finalidade de manter a homogeneidade da alimentação. O vácuo aplicado no lado do permeado foi dado pela potência da bomba de vácuo e monitorada pelo visor do manômetro.

Os experimentos de pervaporação ou DM tiveram início após um tempo de 1 hora de estabilização do sistema e uma duração efetiva de operação de coleta do permeado entre 75 e 120 minutos. Após esse tempo, a massa do permeado foi determinada a fim de permitir o cálculo do fluxo permeado através da membrana pela Equação 5.1.

$$\text{Fluxo Permeado (J)} = \frac{\text{Massa de permeado (g)}}{\text{Área de membrana (m}^2\text{)} \times \text{tempo (h)}}$$

Equação 5.1

As correntes de alimentação e de permeado foram analisadas por cromatografia gasosa para determinação da composição. Com as concentrações de etanol na alimentação e no permeado, torna-se possível calcular a seletividade da membrana, conforme a Equação 5.2.

$$\alpha = \frac{(y_E/y_A)}{(x_E/x_A)}$$

Equação 5.2

Em que: y_E corresponde à composição de etanol no permeado; y_A a composição de água no permeado; x_E a composição de etanol na alimentação; e x_A a composição de água na alimentação.

5.4 Fermentação

5.4.1 Matéria-prima

A análise de caracterização do melão, relativo aos teores de sacarose, glicose e frutose, foi realizada em HPLC no Laboratório de Biotecnologia Microbiana (LaBiM). O somatório dos açúcares fermentescíveis foi denominado de açúcares totais (AT). A diluição foi realizada com água de acordo com a necessidade do processo fermentativo e atingir a concentração de AT desejada.

5.4.2 Microrganismos

O microrganismo utilizado neste trabalho, visando à etapa de fermentação, foi uma cepa de levedura (*Saccharomyces cerevisiae*) de alta capacidade de fermentação, proveniente da usina Japungu (Santa Rita, PB), denominada de JP1 (SILVA-FILHO *et al.*, 2005). Esta linhagem industrial demonstra ser mais resistente às contaminações e aos estresses ambientais encontrados na indústria sucroalcooleira.

5.4.3 Manutenção, propagação e composição dos meios

Para manutenção dos microrganismos, a cepa levedura JP1 foi inoculada em meio YPD ágar em placas de *petri* contendo: 10 g/L de extrato de levedura (Himedia), 20 g/L peptona (Himedia), 20 g/L glicose (Vetec), 20 g/L ágar (Vetec). O pH do meio YPD foi ajustado até pH=5,0 com ácido sulfúrico. As placas foram incubadas a 30 °C por 48 h e após verificação do crescimento celular foram estocadas a 4 °C. Todos os meios após seu preparo foram esterilizados a 121 °C por 15 minutos.

5.4.4 Meios e condições de propagação

O cultivo de células para propagação do inóculo de levedura JP1 foi realizado em frascos cônicos de 500 mL com 100 mL de meio líquido, garantindo assim uma maior possibilidade de aeração. Meio de propagação: YPD (10 g/L extrato de levedura, 20 g/L peptona, 20 g/L glicose). As células de levedura foram transferidas das placas com crescimento (item 5.4.3) para este meio de forma a garantir uma partida sempre da mesma concentração inicial de inóculo (0,15 g/L em base de massa seca). O pH foi ajustado para 5,0 com ácido sulfúrico, mantidos a temperatura de 32 °C e uma agitação orbital de 250 rpm em frascos agitados (*shaker*). O tempo de propagação do cultivo foi determinado com base na duração da fase exponencial de crescimento dos experimentos de propagação realizados.

5.4.5 Ensaio fermentativos

A cepa industrial de levedura JP1, após ser propagada por um tempo definido de 20 h, foi transferida para diferentes meios de fermentação em 10 % em relação ao volume final de reação. Primeiramente, foram utilizados meios com uma composição de: 35 g/L de glicose; 15 g/L peptona; e 15 g/L extrato de levedura (YPD 35) e 50 g/L de glicose; 15 g/L peptona; e 15 g/L extrato de levedura (YPD 50), ou em meio de melaço diluído de forma a atingir 50 g/L de açúcares totais. As composições dos meios variaram em relação à diluição do melaço,

no primeiro momento foi utilizado o melão diluído 10 vezes, posteriormente foi utilizada uma diluição de 5 e 4 vezes. A fermentação foi assim conduzida a 32 °C em incubadora com agitação orbital, 150 rpm por um tempo total de 24 horas.

5.4.6 Produção de etanol acoplada ao processo de membrana

O módulo de membrana foi acoplado junto ao sistema de fermentação, assim este foi inserido dentro do reator. A cepa industrial JP1, após ser propagada por 20 h, era transferida para o seu respectivo meio de fermentação em 10 % em relação ao volume final de reação. As fermentações acopladas com sistema de membrana foram realizadas em diferentes configurações, como em batelada simples (experimento acoplado I), batelada alimentada (experimento acoplado II) e em semicontínuo (experimento acoplado III). Todos os testes foram realizados em paralelo com um experimento controle sem a membrana para remoção do etanol.

A Figura 5.4 ilustra com uma foto o sistema de bancada utilizado para o experimento acoplado I, os reatores com e sem a membrana. O módulo com membranas em alça de PVDF foi inserido dentro de um reator de balão de fundo redondo com um volume de 0,3L. O meio reacional foi mantido dentro deste balão parcialmente imerso em um banho com água para controle da temperatura, sob uma placa de aquecimento e agitação promovida por meio de um agitador magnético.



Figura 5.4: Fotografia dos experimentos em paralelo do experimento acoplado com a DM e o controle sem a membrana.

Os experimentos foram sempre realizados com temperatura e agitação controlada com ou sem adição de mosto, melação diluído, com alta concentração de açúcares. O fator de diluição do melação para alimentação variou para cada experimento e foi discriminado para cada teste. Os experimentos I e II foram realizados com uma diluição de 4,5 e 4 vezes, respectivamente. A tabela 5.1 exhibe as concentrações de cada mosto em termos de sacarose, glicose e frutose.

Tabela 5.1: Concentração dos açúcares no mosto em termos de sacarose, glicose e frutose para os experimentos I e II.

Amostra	Sacarose (g/L)	Glicose (g/L)	Frutose (g/L)
Mosto (Exp I)	78,5	32,0	27,8
Mosto (Exp II)	95,1	34,9	30,2

O módulo de membrana de DM foi então submergido dentro do reator, e para início da remoção do etanol, a bomba de vácuo era acionada. Na saída do módulo, uma única corrente conectada com a grade de vidro, foi mantida sob vácuo e conectada com os cristalizadores para coleta do permeado.

O processo não foi esterilizado por processo térmico. O objetivo foi encontrar uma forma rápida e prática de assepsia química de toda vidraria utilizada, incluindo o reator. Para tal, foi utilizado um produto comercial de sanitização a base de iodo, o Kalyclean S390 (Kalykim Indústria e Comércio Ltda). Sua aplicação permite uma sanitização com confiabilidade dos produtos utilizados, sendo este muito utilizado em cervejarias artesanais. Foi utilizado com um tempo de exposição de 5 minutos, com uma concentração da solução final de 15 ppm de iodo. Esse método foi utilizado em todos os testes e se mostrou uma técnica simples e eficiente, já que em nenhum experimento foi observado qualquer sinal de contaminação.

Diferentemente dos experimentos I e II, para o experimento acoplado III o biorreator foi confeccionado especificamente para esse teste, e consistiu de um vaso de vidro cilíndrico

com volume total de 0,8 L com três bocas de entrada. Uma entrada era usada para monitoramento da temperatura, uma segunda era usada para as alimentações, caso houvesse, caso contrario, era mantida fechada, e a terceira, ficava o *air lock*, ou por onde era inserido o módulo de membrana. Até que o sistema atingisse a concentração de etanol desejada dentro do reator e o sistema de DM fosse acionado, o reator era mantido fechado com *air lock*, para evitar entrada de ar. Na verdade, está foi uma precaução de forma a ficar mais próximo das condições reais adotadas na indústria com reatores fechados.

A Figura 5.5 mostra o reator com módulo submerso em meio de melão. O controle da temperatura era feito manualmente como nos testes anteriores, mas dessa vez com dois termômetros, um dentro do reator e um no banho externo ao reator. Dessa forma foi possível obter um maior controle da temperatura dentro do reator, que ficou todo o tempo de observação entre 29°C e 32°C. A agitação, equivalente aos testes anteriores, também foi realizada por meio de um agitador magnético.



Figura 5.5: Fotografia do reator em operação o módulo de DM submerso inserido na entrada central do vaso.

O mosto utilizado no experimento III foi melão diluído 5 vezes e o meio de alimentação foi melão diluído 2,5 vezes (Tabela 5.2). A intenção era a realização de alimentações periódicas com meios mais concentrados em AT.

Tabela 5.2: Composição do mosto usado no experimento III e o meio de alimentação mais concentrado.

Amostra	Sacarose (g/L)	Glicose (g/L)	Frutose (g/L)	AT (g/L)
---------	----------------	---------------	---------------	----------

Mosto (Melaço dil 5x)	71,3	21,4	26,4	119,1
Meio Alimentação (Melaço dil 2,5x)	157,2	38,0	37,4	232,6

O experimento III de fermentação acoplada foi conduzido por 9 dias (215 horas) em um modo de operação semicontínuo. A estratégia de alimentação adotada foi com um mosto de melaço diluído com uma concentração inicial de AT de 105 g/L, devido a diluição com o inóculo e as alimentações com meio de melaço mais concentrado (232,6 g/L), sendo essas adições distribuídas ao longo de 11 alimentações. Diariamente, após o 1º dia, durante o 2º dia, 3º, 6º, 7º e 8º dia.

5.5 Procedimento de limpeza e recuperação da membrana

A limpeza química e recuperação do fluxo da membrana de PVDF foi realizada com base no desenvolvimento de um procedimento de imersão em solução alcalina (NaOH) pH=10,5, aquecida com temperatura de 40°C por 2 h, seguida de imersão em solução ácida (HCl) pH=3, 40°C por 1h, e posteriormente a secagem com ar. Não foi realizado qualquer procedimento de limpeza periódica da membrana, mas sim de recuperação.

5.6 Métodos Analíticos

5.6.1 Quantificações por cromatografia gasosa (CG)

As correntes de alimentação e de permeado foram analisadas por cromatografia gasosa com detector de ionização de chama (FID) (modelo Clarus 500, Perkin Elmer) para determinação da concentração de etanol. Foi utilizada uma coluna capilar de 30 m de comprimento e diâmetro interno de 0,32 mm. As condições de operação foram: Temperatura do forno de 220 °C; Temperatura do detector de 250 °C; Temperatura do injetor 250 °C. O volume de amostra aplicado foi de 0,3 µL; A vazão do gás de arraste nitrogênio foi de 20 mL/min como gás de arraste. As análises foram realizadas em triplicata.

5.6.2 Medição da tensão superficial

A tensão superficial de amostras de meio de fermentação, que foram utilizadas na alimentação dos testes de DM, foi medida através do método da gota séssil, ou gota pendente. Para essas medições foi utilizado um goniômetro SCA versão 2.0, da marca Dataphysics,

medindo o ângulo de avanço de formação da gota. O aparato experimental é composto de uma base móvel, uma microcâmara, uma micropipeta de volume regulável e uma fonte intensa de luz. Os testes foram realizados com a amostra líquida a uma temperatura de 25°C.

5.6.3 Quantificação de levedura

A quantificação de células de levedura foi realizada com a retirada de alíquotas do sistema reacional, sendo centrifugadas a 10.000 g por 10 minutos. As quantificações de biomassa foram realizadas em espectrofotômetro, com absorvância em 600 nm de comprimento de onda. A relação entre absorvância e concentração celular foi obtida através de uma curva de massa seca das células.

A curva de massa seca de células foi realizada, após a remoção de um volume de 10 mL de meio com células e filtração em membranas de acetato de celulose (Millipore) de 0,45 µm. A biomassa celular retida na membrana passou por secagem a 105 °C e medida sua massa seca em balança de infravermelho (MX-50, AND).

5.6.4 Quantificações por cromatografia líquida (HPLC)

Posteriormente às análises em CG utilizadas nos primeiras análises, os perfis de carboidratos, metabólitos e etanol provenientes dos ensaios de fermentação foram analisados usando cromatografia líquida de alta eficiência (Agilent Technologies) (HPLC – *High Performance Liquid Chromatograph*). Para esses experimentos de produção de etanol, as análises foram realizadas na coluna HPX-87H (BioRad®), que tem a capacidade de separar e quantificar carboidratos, ácidos orgânicos além de etanol e glicerol. Foi utilizado uma fase móvel de 0,005 M de ácido sulfúrico em água ultrapura com vazão de 0,6 mL/min e temperatura do forno de 65 °C. Foi utilizado o detector de índice de refração. As análises foram realizadas em duplicata ou em triplicata.

Foram utilizadas soluções padrões de glicose, frutose, sacarose (Sigma–Aldrich), além de glicerol grau HPLC (Tedia) e etanol grau HPLC (Merck).

5.7 Cálculo das variáveis de resposta

5.7.1 Produtividade

A produtividade de etanol, durante os experimentos de fermentação, foi calculada pela Equação 5.3, apresentada a seguir:

$$Q_P = \frac{P_f - P_0}{t_f} \quad (\text{Eq. 5.3})$$

Em que: Q_P : produtividade volumétrica (g/L.h); P_f : concentração do produto (g/L) no tempo t_f de reação; P_0 : concentração do produto (g/L) no início da reação; t_f : tempo de fermentação (horas).

5.7.2 Rendimento

O cálculo do rendimento de substrato em produto será efetuado utilizando-se a Equação 5.4, mostrada a seguir.

$$Y_{P/S} = \frac{P_f - P_0}{S_0 - S_f} \quad (\text{Eq. 5.4})$$

Em que: $Y_{P/S}$: fator de rendimento do produto (g/g); P_f : concentração de produto ao final da reação (g/L); P_0 : concentração de produto no início da reação (g/L); S_f : concentração de substrato ao final da reação (g/L); S_0 : concentração de substrato no início da reação (g/L).

5.7.3 Eficiência de fermentação

A eficiência de fermentação alcoólica pode ser obtida pelo rendimento de glicose em etanol sobre o rendimento estequiométrico máximo (0,511). Conforme mostrado pela Equação 5.5.

$$\text{Eficiência de Fermentação (\%)} = \frac{(Etanol_{final} - Etanol_{inicial}) \times 100}{(Açúcares_{inicial} - Açúcares_{final}) \times 0,511} \quad (\text{Eq. 5.5})$$

Em que, etanol e açúcares estão expressos em g/L. Para o cálculo do valor de açúcares nessa equação, foi somado a concentração de glicose, frutose e concentração de sacarose vezes (360/342). Esse fator se deve ao fato que cada molécula de sacarose reage com uma de água para gerar uma molécula de frutose e uma de glicose.

5.7.4 Testes estatísticos

Para o cálculo dos desvios-padrão das médias dos dados obtidos experimentalmente, a Equação 5.6 foi utilizada.

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x - \bar{x})^2}{n-1}}$$

(Eq. 5.6)

Em que: σ representa desvio padrão (na mesma unidade do valor médio); x : cada valor de réplica da análise; \bar{x} : valor médio das análises; n : número de réplicas da análise.

5.8 Metodologia de simulação do processo

5.8.1 O simulador SuperPro Designer

A ferramenta utilizada para suportar o desenvolvimento de um novo desenho de processo de fermentação acoplado com membranas submersas, foi o SuperPro Designer® v 8.5 (Intelligen Inc.). Este *software* possui um grande número de operações úteis e comuns na indústria de bioprocessos. O simulador foi de grande utilidade para desenhar o processo como um todo, com todos os balanços de massa e energia, na avaliação de diferentes cenários, e por fim, foi utilizado como suporte para a análise econômica.

5.8.2 Definição dos cenários

Primeiramente foi estipulado um cenário de caso base referente a uma planta industrial sucroalcooleira convencional. O balanço de massa e energia ao longo do processo de fermentação e de destilação foi realizado para uma dada capacidade de moagem industrial de cana-de-açúcar e um *mix* de produção entre etanol e açúcar. Foi definido para o caso base e para todos os demais cenários avaliados para esta análise, uma planta industrial típica de açúcar e álcool, com capacidade de moagem de 2.000.000 toneladas por ano de cana-de-açúcar e uma mistura de produção de 55% para o açúcar 45% para etanol. Foi ainda considerada uma operação de 180 dias de moagem efetiva para cada ano safra que tem uma duração média de 210 dias. Essas condições são importantes para estabelecer uma mesma base de comparação e dimensionar toda a planta industrial, vale ressaltar que essa representa um tamanho médio de usina de açúcar e álcool.

Após a definição do cenário do caso base, foram avaliados quatro cenários com diferentes configurações de membrana dentro do processo.

Ao todo foram avaliados 4 diferentes cenários com DM acoplado ao processo de fermentação, sendo estes:

Cenário 1) Caso membrana com módulo submerso interno em operação semicontínua (C1)

Cenário 2) Caso membrana com módulo externo em operação semicontínua (C2)

Cenário 3) Caso membrana com módulo submerso interno em operação contínua (C3)

Cenário 4) Caso membrana com módulo externo em operação contínua (C4)

As principais considerações e premissas estabelecidas foram: o desempenho da membrana baseada em testes experimentais realizados, como fluxo e seletividade; e outros parâmetros experimentais como tempo de operação da batelada estendida, ou em semicontínuo; concentração máxima, ou taxa de acúmulo de sólidos, sais e subprodutos no meio de fermentação. Outros parâmetros relevantes foram a concentração de caldo de cana e o valor de purga do processo para os cenários em contínuo.

5.9 Ferramentas da avaliação econômica

Os impactos econômicos sobre esta nova proposta de processo, foram calculados em decorrência dos efeitos sobre investimento fixo investido para cada cenário e, os benefícios principalmente em termos do potencial aumento da eficiência e produtividade em etanol e ainda redução na geração de efluentes. As principais respostas da análise econômica utilizadas foram a taxa interna de retorno (TIR) comparando com a taxa de mínima de atratividade de cada cenário proposto e o valor presente líquido (VPL).

Além da comparação de taxas internas de retornos, uma forma muito útil de se analisar a viabilidade econômica preliminar de um projeto é através da análise do VPL, método que determina o valor presente de pagamentos futuros. Este consiste em uma fórmula matemático-financeira em que o valor dos investimentos e do fluxo de caixa atual e futuro são convertidos para um valor equivalente na data atual, por meio de uma taxa de desconto. Esta conversão é devida ao fato do poder aquisitivo do dinheiro sofrer alterações com o passar do tempo. A taxa de conversão utilizada neste método é a taxa de desconto. A seguir temos a Equação 5.8 para o cálculo do VPL.

$$VPL = \sum_{t=0}^n \frac{FCL_t}{(1+i)^t}$$

(Eq. 5.8)

Sendo t o período em anos, n o tempo total do projeto, i a taxa de desconto ou a taxa de mínima atratividade e FCL o fluxo de caixa livre.

A TIR é obtida a partir da fórmula usada para o VPL, onde este será considerado igual a 0 e a TIR será o i da equação. Os dois parâmetros de resposta foram calculados através de funções existentes no Microsoft Excel® 2010. Outro parâmetro de resposta utilizado para avaliar a atratividade de investimento foi o *Payback* simples que é o período de tempo necessário para recuperar o investimento inicial do projeto, e ainda o *Payback* descontado é o tempo de retorno do investimento a partir do fluxo de caixa descontado pela taxa de desconto.

6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Este capítulo foi dividido em quatro seções principais:

I. Primeiro, foi realizada uma avaliação da pervaporação e a DM e uma proposta de comparação justa entre esses dois processos. Nesta análise foram levados em consideração todos os dados experimentais e os dados da literatura mais relevantes. Foi feito um válido questionamento se a forma como são comparados os processos de pervaporação e DM para remoção do etanol está correta. Essa pergunta foi desenvolvida e explicada ao longo da tese. Esse questionamento também foi o tema central do artigo submetido, intitulado: “*Membrane distillation and pervaporation for ethanol removal: are we comparing things in the right way?*”.

II. Na segunda seção, são apresentados todos os resultados e discussão dos ensaios com relação à parte biológica, padronização dos métodos e testes de fermentação alcoólica, bem como os resultados dos testes da membrana em meio real, sendo submetida a condições mais severas, avaliando seu desempenho com relação aos meios sintéticos. Assim, o desenvolvimento de processo proposto nessa tese teve seguimento. Nessa seção foi realizada a análise de viabilidade técnica da solução, com a realização de experimentos chave. Estes foram conduzidos com o módulo de membranas submerso ao reator com remoção contínua de forma acoplada ao processo de fermentação.

III. A terceira seção apresenta as simulações de processo realizadas em SuperPro Designer, toda a descrição do caso base, as premissas adotadas, os cenários avaliados e discute todos os resultados gerados.

IV. A quarta e última seção apresenta a avaliação econômica preliminar da solução proposta em cada cenário, bem como uma análise de sensibilidade sobre as variáveis mais relevantes.

6.1 A comparação Pervaporação e DM

A comparação entre DM e pervaporação para a separação de etanol da água levou em consideração os dados experimentais e os dados mais significativos relatados na literatura, cuidadosamente selecionados em termos de temperatura e concentração de etanol. Foram apresentados os resultados experimentais obtidos, bem como suas respectivas discussões, levando-se em conta os fenômenos observados e em comparação com os dados reportados na literatura. Foi ainda realizada uma análise crítica em cima dos dados compilados na revisão bibliográfica, comparando a pervaporação com a DM, e o cálculo dos efeitos de polarização de concentração. Foram avaliados os efeitos de polarização sobre as diferentes configurações de DM, comparando as seletividades reais reportadas e as seletividades teóricas, identificando de forma qualitativa e quantitativa os resultados reportados de DM em relação ao seu máximo teórico, avaliando o efeito das condições hidrodinâmicas e os efeitos de polarização em cada caso. Foram calculadas as espessuras da camada limite, o módulo de polarização e foi ainda introduzido um parâmetro de índice de separação de processo, visando auxiliar a comparação de desempenho dos dois processos.

6.1.1 Análise dos dados compilados

Com base nos dados levantados da seção 4.4 da revisão bibliográfica, de comparação dos processos de separação de etanol por DM e pervaporação, a Figura 6.1 sumariza em um gráfico esses resultados da literatura, em termos de seletividade contra fluxo total para DM e pervaporação.

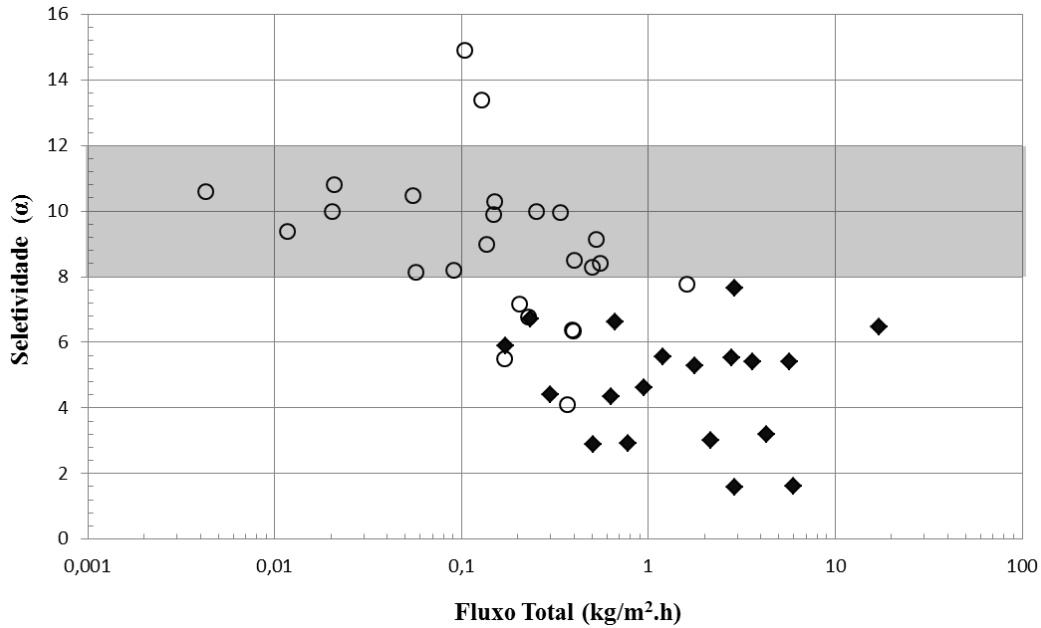


Figura 6.1: Resultados de seletividade e fluxo total reportados na literatura, para pervaporação (○) e DM (◆). A área de coloração cinza representa a faixa de seletividade teórica com relação ao equilíbrio líquido-vapor (α^{ELV}) dos dados reportados.

Analisando a Figura 6.1, fica evidente que, na curva de seletividade contra fluxo total permeado, a DM apresenta fluxos muito superiores se comparada à pervaporação. Embora a pervaporação apresente mais pontos com valores superiores de seletividade, alguns valores observados para a DM são equivalentes. Pode-se perceber que a maioria dos resultados de pervaporação está na faixa ou abaixo do limite termodinâmico ilustrado pela área cinzenta. É importante mencionar que, para os resultados obtidos superiores aos valores do ELV, ou apresentam um fluxo muito baixo (ISHIHARA e MATSUI, 1987; BELLO *et al.*, 2014), ou trabalham com membranas de matriz mista com incorporação de silicato (JIA *et al.*, 1992; CHEN *et al.*, 1998; NAIK *et al.*, 2016). Em condições experimentais ideais, as seletividades obtidas com a DM deveriam sempre estar na faixa cinza do gráfico e que, com pervaporação, sempre acima disto, visto que as membranas selecionadas sempre eram seletivas ao componente mais volátil.

A utilização de membranas densas (tanto isotópicas, quanto as anisotrópicas compostas) no processo de pervaporação resulta, como esperado, em fluxos inferiores quando comparados aos de DM. Entretanto, pela influência do material polimérico na seletividade de separação entre etanol e água, era esperado que os dados apresentassem valores superiores de seletividade. Deve-se ressaltar que, a comparação foi realizada dentro de condições próximas, apenas com trabalhos envolvendo soluções de etanol/água, ou etanol de meio de fermentação,

e com concentração de etanol próxima a 5% (m/m) na alimentação e faixa de temperatura de 22 °C a 65 °C, com uma média de 35 °C.

Porém, diversos outros fatores devem ser levados em conta antes de apontar a DM como de fato a solução mais adequada para esta aplicação. A DM, devido à natureza de sua membrana hidrofóbica, pode apresentar maior tendência a problemas de incrustação do que a pervaporação, especialmente com uso de microrganismos (*biofouling*). O fenômeno de incrustação biológica se deve à deposição de microrganismos e de material celular sobre a superfície da membrana, podendo levar a perdas no desempenho de separação pela membrana. Deve-se somar aos possíveis problemas, como molhamento e entrada de água nos poros, de acordo com as características da alimentação. E ainda, justamente devido aos seus fluxos mais elevados, os efeitos de polarização podem ser mais acentuados. Embora seja importante ressaltar que a seletividade mais elevada da pervaporação também acentua os efeitos de polarização.

Outros aspectos relevantes na comparação entre destilação por membranas e pervaporação serão abordados e discutidos a seguir.

6.1.2 Comparação do equilíbrio líquido-vapor com as seletividades reais obtidas

A DM é um processo que ocorre sem influência do material polimérico na separação (diferentemente do que ocorre na pervaporação), fazendo com que a separação seja guiada essencialmente pelo equilíbrio termodinâmico. Como já descrito anteriormente, devido a suas características e elevados fluxos, os fenômenos de polarização podem ser bem acentuados. Portanto, foram avaliados os efeitos de polarização de concentração, sobre as diferentes configurações de DM, comparando as seletividades reais reportadas e as seletividades teóricas, referentes ao equilíbrio líquido-vapor. Essa avaliação foi realizada primeiramente para a DM e, posteriormente, foi realizada uma diferente abordagem para a pervaporação, buscando estimar a influência do material polimérico na seletividade do processo.

É importante ressaltar que, com base nas equações descritas na seção 4.5, foi possível calcular e gerar os gráficos com o comportamento de variação da seletividade teórica (α^{ELV}) em relação à temperatura de alimentação e composição de etanol, como exibido nas Figuras 6.2 e 6.3.

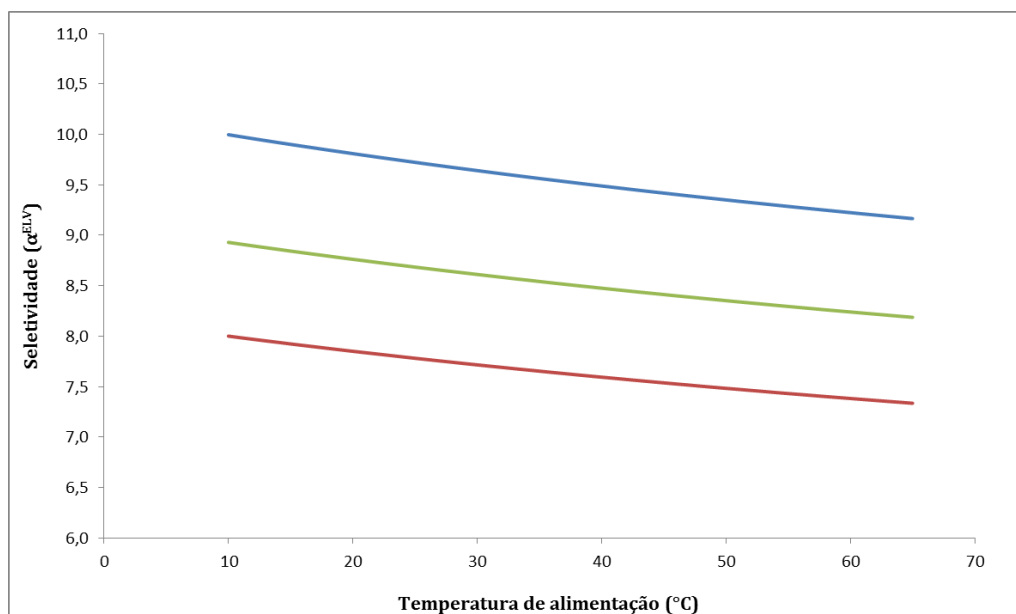


Figura 6.2: Seletividade em função da temperatura de alimentação para 5% (azul), 7,5% (verde) e 10% (vermelho) de etanol.

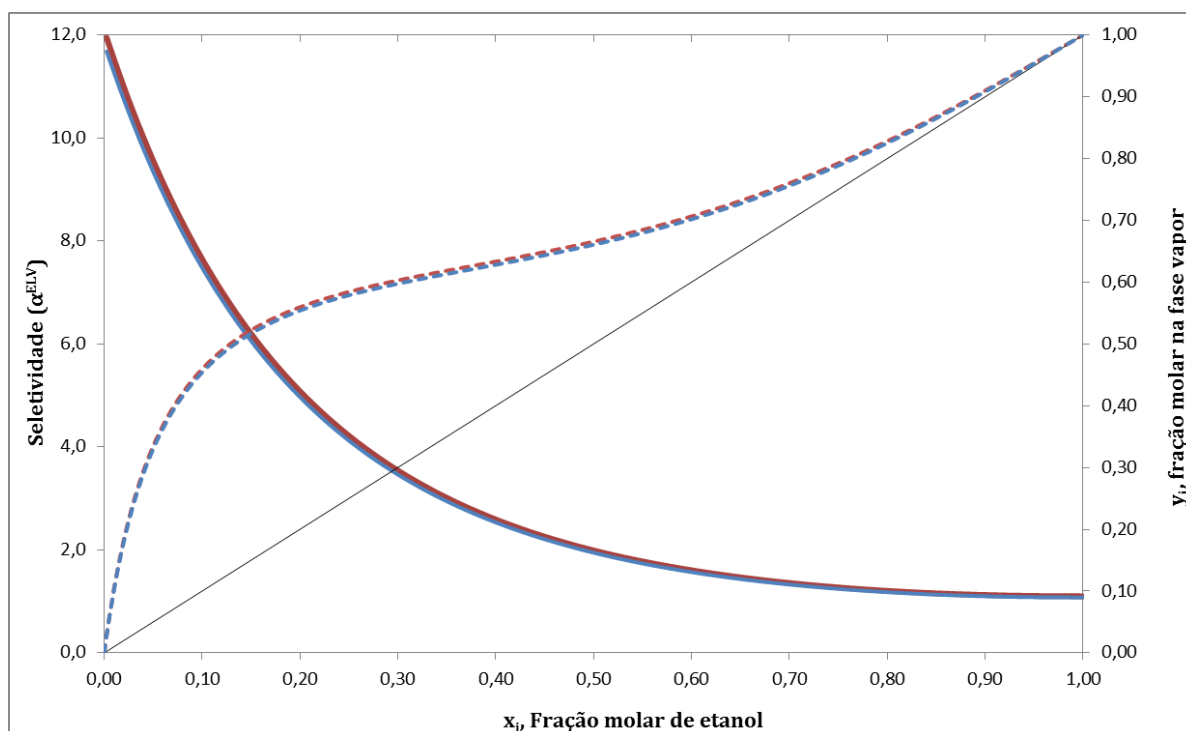


Figura 6.3: Seletividade (linha contínua) e composição de etanol na fase vapor (y_i) (tracejada) em função da composição de etanol na alimentação (x_i), para T= 30°C (vermelho) e T=50°C (azul). Curva em linha contínua preta de x_i = y_i.

As figuras mostram que a α^{ELV} calculada varia muito pouco com a temperatura de alimentação, variando de 10,0 para 9,2 com o aumento da temperatura de 10°C para 65°C, na condição de 5% de etanol. Entretanto, a seletividade é muito sensível à composição de etanol

no meio. Quanto menor a fração de etanol na alimentação, maior a composição de etanol na fase vapor, dada pela curva x-y e, assim, maior a seletividade teórica. Com a temperatura constante igual a 30°C, a seletividade vai de 12,0 até o valor de 1,0. Como já discutido anteriormente, etanol e água formam uma mistura não ideal. Para misturas com pouco etanol, a curva se distancia bastante da diagonal ($y = x$) e, portanto, a volatilidade relativa – seletividade – entre etanol e a água é elevada nessa faixa de concentração. Para misturas mais ricas em etanol, a volatilidade relativa diminui e a curva aproxima-se da diagonal, até a formação de azeótropo.

O objetivo com este estudo de cálculos de equilíbrio líquido-vapor para DM foi de identificar de forma qualitativa e até mesmo quantitativa, quão próximo os resultados reportados estão de seu máximo teórico, avaliando os efeitos das condições hidrodinâmicas e os efeitos de polarização em cada caso. Estes cálculos foram utilizados para determinar a espessura da camada limite para todos os dados da literatura.

Considerando os modelos, as equações e premissas descritas na seção 4.5, pode ser calculado o equilíbrio termodinâmico das condições reportadas na literatura em cada mistura etanol e água; a concentração na interface dos poros da membrana (C_m); e a espessura da camada de polarização (δ). Como discutido anteriormente, a camada de polarização por concentração pode exercer papel muito importante no desempenho de um sistema de DM, já que a camada limite pode aumentar a resistência global ao transporte de massa. Essa transferência de massa através da fase líquida foi descrita pelo modelo de filme.

Desta forma, foi possível comparar os diferentes resultados com DM eliminando os efeitos de escoamento, avaliando melhor o real potencial dos processos, tanto para os dados da literatura quanto para os resultados gerados neste trabalho. De posse de todas as informações e dados compilados e através das equações expostas na seção 4.5, desprezando a resistência na fase gasosa, foi possível calcular todos os valores apresentados pela Tabela 6.1. Os resultados apresentados resumem todos os dados reportados, as condições experimentais mais relevantes, bem como a concentração da fase vapor (y_i) de equilíbrio líquido-vapor; a comparação entre α e α^{ELV} ; a concentração de etanol na superfície membrana; a espessura da camada de polarização e o módulo de polarização da concentração.

Tabela 6.1: Comparação do equilíbrio termodinâmico com as seletividades reais obtidas e cálculo da espessura da camada de polarização.

Referência	Temperatura (°C)	C _b (%)	C _p (%)	C _m (%)	y ₁ ELV (%)	α	α ^{ELV}	Comparação (α/ α ^{ELV})	δ (μm)	Módulo de Polarização da concentração
NAKAO <i>et al.</i> (1987)	30	5,0	22,2	2,87	33,7	5,4	9,6	56,3%	71,5	0,57
CALIBO <i>et al.</i> (1987)	30	6,0	30,0	4,4	37,0	6,7	9,2	72,8%	896	0,74
UDRIOT <i>et al.</i> (1989)	37	2,3	3,71	0,36	20,6	1,6	10,8	14,8%	742	0,15
BANDINI <i>et al.</i> (1992)	35	5,0	21,8	2,8	33,5	5,3	9,6	55,2%	155	0,57
KESENO <i>et al.</i> (1998)	30	4,0	18,8	2,2	29,6	5,6	9,4	59,6%	340	0,56
BANAT <i>et al.</i> (1999)	50	5,0	13,6	1,7	33,0	3,0	9,4	31,9%	826	0,33
GRYTA <i>et al.</i> (2000)	36	4,2	16,8	2,0	30,3	4,6	9,9	46,5%	690	0,48
GARCÍA-PAYO <i>et al.</i> (2000)	35	9,0	24,0	3,8	44,1	3,2	8,0	40,0%	262	0,42
IZQUIERDO-GIL & JONSSON (2003)	30	0,3	1,6	0,13	2,9	6,5	12,0	54,2%	22,9	0,54
DIBAN <i>et al.</i> (2009)	23	3,0	12,0	1,3	24,9	4,4	10,7	41,1%	1.972	0,42
BARANCEWICZ & GRYTA (2012)	37	5,0	17,0	1,9	24,4	6,6	10,5	62,9%	519	0,64
GRYTA, (2013)	50	2,8	13,7	1,5	23,3	5,5	10,6	51,9%	192	0,53
TOMASZEWSKA & BIAŁOŃCZYK (2013)	37	3,7	10,1	1,1	27,9	2,9	10,1	28,7%	2.020	0,30
SHI <i>et al.</i> (2014)	45	5,0	28,7	4,1	33,1	7,7	9,4	81,9%	54,2	0,82
ROM <i>et al.</i> (2014)	50	5,0	22,1	3,0	33,0	5,4	9,3	58,1%	167	0,59
KUJAWSKA <i>et al.</i> (2015)	41	2,7	4,2	0,4	22,0	1,6	10,2	15,7%	1.280	0,16
TOMASZEWSKA & BIAŁOŃCZYK (2016)	37	1,4	5,9	0,6	12,5	4,3	9,9	43,4%	1.163	0,44
ZHANG <i>et al.</i> (2017)	23	8,7	21,5	3,20	44,0	2,9	8,0	36,3%	1.943	0,37

Pela Tabela 6.1, podemos observar que os valores de seletividade obtidos experimentalmente foram, para todos os casos, inferiores aos máximos teóricos, ditados pela termodinâmica, principalmente devido aos fenômenos de transferência de massa. Dos 18 trabalhos identificados, 16 tiveram resultados experimentais bem inferiores, com seletividade variando de 14,8% até 62,9% em relação ao valor máximo teórico, e apenas dois casos apresentaram seletividade acima de 70% do valor equivalente definido pelo equilíbrio líquido-vapor.

Dentro da abordagem realizada neste estudo, este efeito causado pelo fenômeno de polarização pôde ser calculado. Dos 18 casos analisados, todos os 18 apresentaram esse efeito. Portanto, a fim de buscar quantificar o impacto da polarização da concentração sobre cada um dos sistemas analisados, foram calculados os valores de espessura da camada de polarização de concentração, que estão expressos em micrômetros. Dentre os casos estudados, podem ser observados valores de δ desde 22,9 μm até 2.020 μm , enquanto o módulo de polarização de concentração variou de 0,15 a 0,82. Quanto mais elevado o valor de espessura da camada de polarização calculado, mais distante o sistema está de sua condição máxima teórica em termos de seletividade devido às condições hidrodinâmicas distantes da ideal. Enquanto que quanto mais baixo o módulo de polarização indica maior diferença entre a concentração do etanol no *bulk* em relação com a interface da membrana, devido ao elevado fluxo, por exemplo.

GRYTA *et al.* (2000), trabalhando com remoção contínua de etanol por DCMD a partir de meios de fermentação em um tanque de 5,5 L, obtiveram 16,8% de etanol no permeado a partir de 4,2% na alimentação a 36 °C. A concentração de etanol no permeado teórica máxima esperada seria 30,3%, o que representaria seletividade igual a 9,9. Porém, a seletividade reportada foi igual a 4,6, com espessura de camada de polarização de concentração calculada em 690 μm e módulo de polarização de concentração igual a 0,48. Isto indica que a melhoria nas condições hidrodinâmicas do escoamento da corrente poderia praticamente dobrar a concentração de etanol obtida no permeado, sem contar a redução na polarização de temperatura que seria obtida, que influencia pouco na seletividade do processo na faixa de variáveis estudada, mas que seria essencial para a elevação no fluxo permeado.

GARCÍA-PAYO *et al.* (2000), usando um sistema de AGMD com fluxo cruzado, obteve 24,0% de etanol no permeado, quando o máximo teórico correspondente seria 44,1%, resultando em uma espessura de camada de polarização de concentração de 262 μm e módulo de polarização igual a 0,42. Recentemente, ZHANG *et al.* (2017) utilizaram VMD com

membranas de PTFE em um reator de 0,5 L e obteve 21,5% de etanol na corrente permeada, quando se esperava 44,0% em teoria, o que corresponde a apenas 34,8% da seletividade teórica, portanto apresentando espessura da camada de polarização de concentração igual a 1.943 μm .

Portanto, as condições hidrodinâmicas apresentam um papel fundamental na eficiência do processo. O efeito da agitação na fase líquida, com uma agitação ruim, por exemplo, resultaria em acúmulo de água próximo da superfície da membrana e, conseqüentemente, menos etanol próximo à interface da membrana e essa seria a concentração real para o equilíbrio termodinâmico, resultando em perda na seletividade.

6.1.3 Testes de separação com soluções sintéticas

O principal objetivo dos testes com solução sintética foi, através de resultados experimentais, realizar uma justa e coerente comparação entre os processos de pervaporação e a DM na remoção do etanol. Os experimentos de DM e pervaporação foram realizados sob as mesmas condições operacionais e hidrodinâmicas. A análise sobre os dados compilados da literatura sobre a comparação entre DM e pervaporação forneceu maior entendimento sobre esses processos através das membranas e as condições experimentais visando à remoção do etanol. Os testes preliminares de pervaporação e DM foram realizados de modo a direcionar, com seus resultados, as melhores condições operacionais apontando os principais problemas e limitações, bem como as principais variáveis envolvidas no processo de separação etanol e água. Dois sistemas foram preparados de forma similar, porém com membranas distintas, uma densa de PDMS para os testes de pervaporação e outra microporosa de PVDF para os testes de destilação por membranas.

6.1.3.1 Testes de pervaporação

O efeito da temperatura da alimentação foi avaliado sobre o processo de separação do etanol por pervaporação. A Tabela 6.2 mostra os resultados obtidos com a membrana de PDMS para uma solução sintética com 5% de etanol, em termos de concentração de etanol no permeado, seletividade e fluxo total e de etanol, em função de diferentes temperaturas de alimentação.

Tabela 6.2: Resultados dos testes de pervaporação com solução sintética com 5% de etanol em diferentes temperaturas de alimentação.

Temperatura (°C)	Concentração Etanol no Permeado (%)	Seletividade	Fluxo Total (g/(m².h))	Fluxo Etanol (g/(m².h))
25	41,2	13,3	11,2	4,6
30	40,4	12,9	12,3	5,0
35	35,9	10,6	15,9	5,7
40	31,4	8,7	18,1	5,7
50	34,2	9,9	24,3	8,3

Primeiramente, pode-se notar que o sistema de pervaporação com membranas submersas de PDMS foi capaz de remover seletivamente o etanol da mistura sintética. O etanol, inicialmente com 5% na alimentação, foi recolhido no permeado com concentrações entre 31,4% e 41,2% (m/m), o que representa seletividade variando entre 8,7 e 13,3. O fluxo total variou entre 11,2 e 24,3 g/(m².h) e o fluxo de etanol foi menor para a temperatura de alimentação de 25°C, 4,6 g/(m².h), e maior para a temperatura de 50°C, 8,3 g/(m².h).

A Figura 6.4 mostra o gráfico com o efeito da temperatura de alimentação sobre o fluxo total e a seletividade.

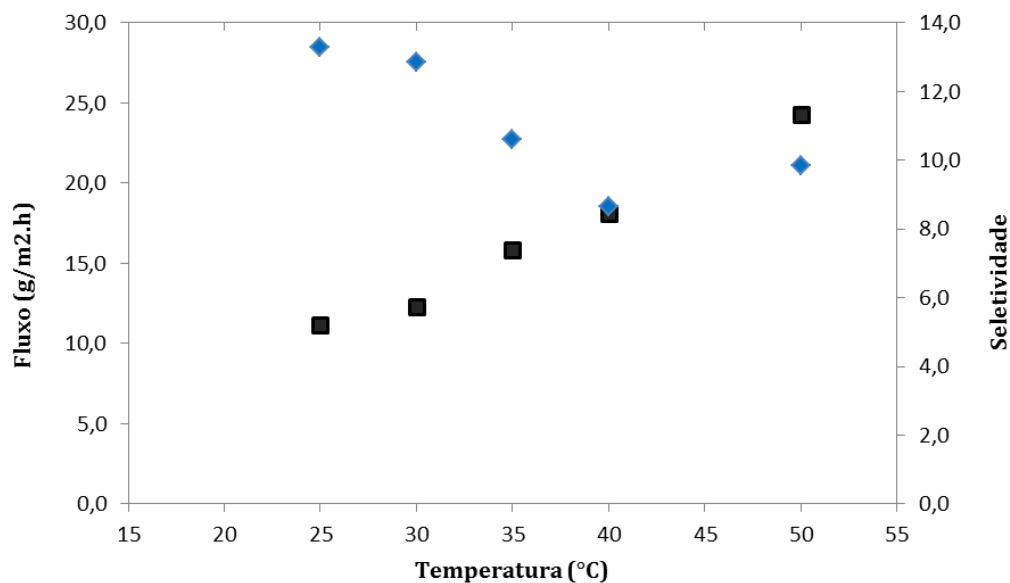


Figura 6.4: Resultado de fluxo total pela membrana (quadrado) e seletividade (losango) dos testes de pervaporação em solução com 5% de etanol.

Observa-se que o aumento da temperatura da alimentação resultou em um aumento significativo nos fluxos totais. Como em outros trabalhos relacionados (LI *et al.*, 2004; DOBRAK *et al.*, 2010), o aumento da temperatura provocou aumento no fluxo total de permeado, devido ao aumento da taxa de difusão de moléculas que permeiam pelos volumes livres produzidos pelo aumento da mobilidade segmental das cadeias do polímero. Além do aumento da pressão de vapor com aumento da temperatura de alimentação, elevando assim, a força motriz. BELLO *et al.* (2014) observaram que os fluxos total e de etanol aumentaram com o aumento da temperatura, de 22°C para 30°C. O fluxo total foi de 3,5 para 8 g/(m².h) e foi observado um aumento de 50% no fluxo de etanol. DOBRAK *et al.* (2010) também mostraram que aumento da temperatura causou um aumento significativo no fluxo total de permeado. A 41°C, o fluxo de etanol foi igual a 20 g/(m².h), enquanto que a 51°C, foi de 35 g/(m².h).

Entretanto, o efeito da temperatura não foi tão claro sobre a seletividade da membrana. Com o aumento na temperatura, houve diminuição da seletividade até 40°C, mas para 50°C houve uma mudança no comportamento, com um aumento na seletividade. Mas, de forma geral, pode ser notada uma tendência de queda na seletividade com a temperatura. O efeito da temperatura sobre a seletividade em pervaporação parece realmente ser dependente do material da membrana e das condições de operação, variando muito entre cada caso. De acordo com LEE *et al.* (2012), a seletividade do etanol reduziu 28%, quando a temperatura aumentou de 20°C para 60°C. Enquanto que LI *et al.* (2004) e BELLO *et al.*

(2014) reportaram que a seletividade de etanol aumentou ligeiramente com o aumento da temperatura.

De acordo com DOBRAK *et al.* (2010), o aumento da temperatura favoreceu o inchamento da membrana. Esta conclusão está de acordo com as observações feitas por VANE *et al.* (2012) para os processos de pervaporação na remoção de etanol, a partir de misturas de etanol/água contendo 5% de etanol em membranas PDMS a temperaturas elevadas (30-70°C). De acordo com os autores, temperaturas mais elevadas podem aumentar o fluxo total, mas ao mesmo tempo não podem garantir aumento na seletividade. LIANG e RUCKENSTEIN (1996) observaram este efeito e explicaram através da dependência com a temperatura das interações entre as moléculas de água e etanol, podendo resultar em menos água sendo estimulada para permear através da membrana, que está inchada pelo etanol. Entretanto, se o inchamento da membrana for o efeito dominante no transporte através da pervaporação, será esperada uma diminuição da seletividade com o aumento da temperatura, dependendo das características do polímero que forma a membrana. Assim como no presente trabalho, em que houve diminuição na seletividade com o aumento da temperatura para uma mistura contendo 5% de etanol, com a mesma diminuindo 26% com o aumento de temperatura de 25°C para 50°C.

A relação de dependência da temperatura com o fluxo de permeação pode ser expressa por uma relação tipo Arrhenius:

$$J_p = A_p \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$$

Em que J_p é o fluxo de permeação, A_p o fator pré-exponencial, R a constante ideal dos gases, T a temperatura absoluta, e E_a a energia de ativação aparente para a permeação.

Os fluxos permeados total, da água e do etanol podem ser representados graficamente em escala logarítmica em função do inverso da temperatura, como na Figura 6.5. Os resultados mostram que existe um tipo de relação entre os fluxos e a temperatura de alimentação, dada pela equação de Arrhenius, ou seja, diminuição dos fluxos com a diminuição da temperatura.

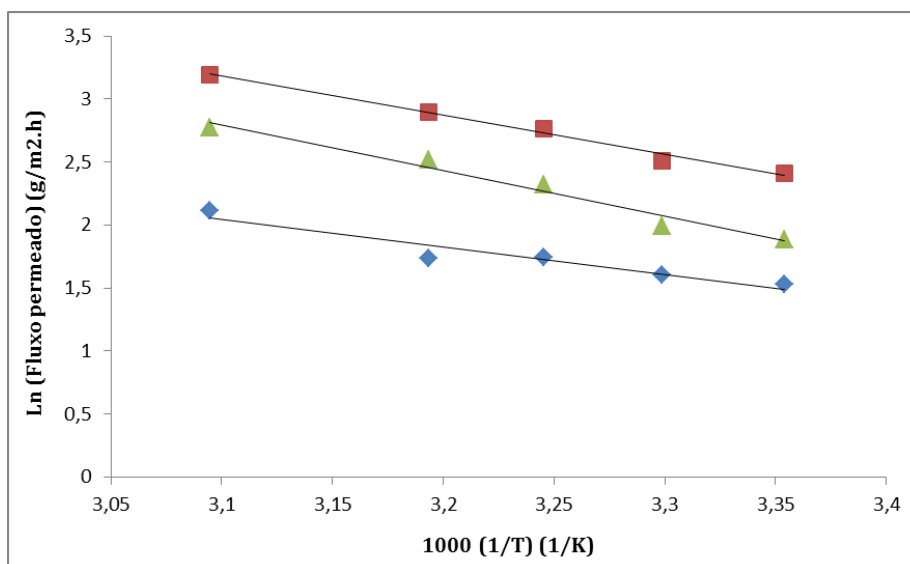


Figura 6.5: Gráfico da relação de Arrhenius do fluxo permeado total (quadrado), de água (triângulo) e de etanol (losango) em função da temperatura para 5% de etanol.

A energia de ativação aparente caracteriza a dependência do fluxo (permeabilidade da membrana) com a temperatura. A energia de ativação aparente foi estimada em 18,2 kJ/mol para a permeação de etanol e em 30,2 kJ/mol para o fluxo de água. O valor mais alto de energia de ativação aparente para o fluxo de água indica que ele foi mais afetado do que o fluxo de etanol com o aumento da temperatura (WEI *et al.*, 2011). LEE *et al.* (2002) obtiveram um valor de 19,3 kJ/mol na relação entre o fluxo de etanol e temperatura, enquanto a energia de ativação aparente para a permeação de água foi de 23,3 kJ/mol.

Os mesmos parâmetros foram avaliados para os experimentos de pervaporação em soluções com 10% de etanol. Desta forma, torna-se possível a comparação do efeito da temperatura nas respostas de fluxo e seletividade em concentração mais elevada de etanol, dentro de uma faixa possível de ser encontrada em condições industriais na produção de etanol de cana-de-açúcar, cujos valores típicos estão entre 5% e 10% (m/m).

A Tabela 6.3 mostra os resultados obtidos com a mistura binária com 10% de etanol, em termos de concentração de etanol no permeado, seletividade e fluxo total de etanol.

Tabela 6.3: Resultados dos testes de pervaporação com solução sintética com 10% de etanol em diferentes temperaturas de alimentação.

Temperatura (°C)	Concentração Etanol no Permeado (%)	Seletividade	Fluxo Total (g/m ² .h)	Fluxo Etanol (g/m ² .h)
25	49,4	8,8	13,0	6,4
30	49,9	9,0	16,2	8,1
35	50,7	9,3	23,0	11,7
40	46,8	8,0	28,7	13,4
50	43,3	6,9	40,5	17,5

A solução de alimentação continha 10% de etanol e, após sua remoção seletiva através do uso de membranas de pervaporação, foi recolhido o permeado com concentrações entre 43,3% e 50,7% (m/m), o que representa seletividade variando entre 6,9 e 9,3. O fluxo total variou entre 13,0 e 40,5 g/(m².h) e o fluxo de etanol foi menor para a temperatura de alimentação de 25°C de 6,4 g/(m².h) e máximo para a temperatura de 50°C com 17,5 g/(m².h).

A Figura 6.6 mostra o gráfico resumindo o efeito da temperatura de alimentação sobre o fluxo total e a seletividade.

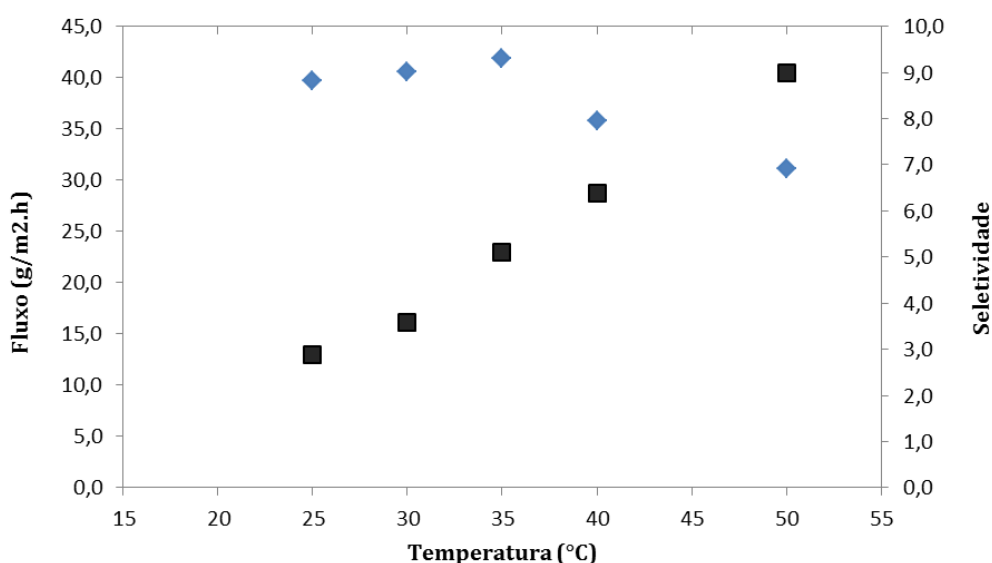


Figura 6.6: Resultado de fluxo total pela membrana (quadrado) e seletividade (losango) dos testes de pervaporação com 10% de etanol.

Os resultados deixam evidente o efeito da temperatura sobre o aumento do fluxo total pela membrana, de forma similar ao observado para os resultados com 5% de etanol. Para a seletividade, o efeito da temperatura acarretou em uma leve diminuição da seletividade. Com maior temperatura, houve uma estabilidade de 25°C até 35°C e uma diminuição de 35°C até 50°C. Portanto, novamente pode ser avaliada uma tendência geral de queda da seletividade com aumento da temperatura de alimentação.

Importante ressaltar que os valores de fluxo total pela membrana foram maiores para 10%, e ainda, o efeito da temperatura foi mais pronunciado sobre a solução de 10% de etanol do que 5%. Segundo DOBRAK *et al.* (2010), o fluxo de permeado através das membranas de PDMS aumentou com o aumento da concentração de etanol na alimentação, em virtude dos efeitos de inchamento do material polimérico da membrana. Além disso, observa-se que o aumento da concentração de etanol da alimentação resultou em uma diminuição do efeito da temperatura em relação à seletividade.

A mesma análise realizada para 5% foi feita para os resultados com 10% de etanol. A Figura 6.7 mostra os fluxos permeados total, da água e do etanol em função da temperatura. Mostrando novamente que existe relação entre os fluxos de permeação com a temperatura.

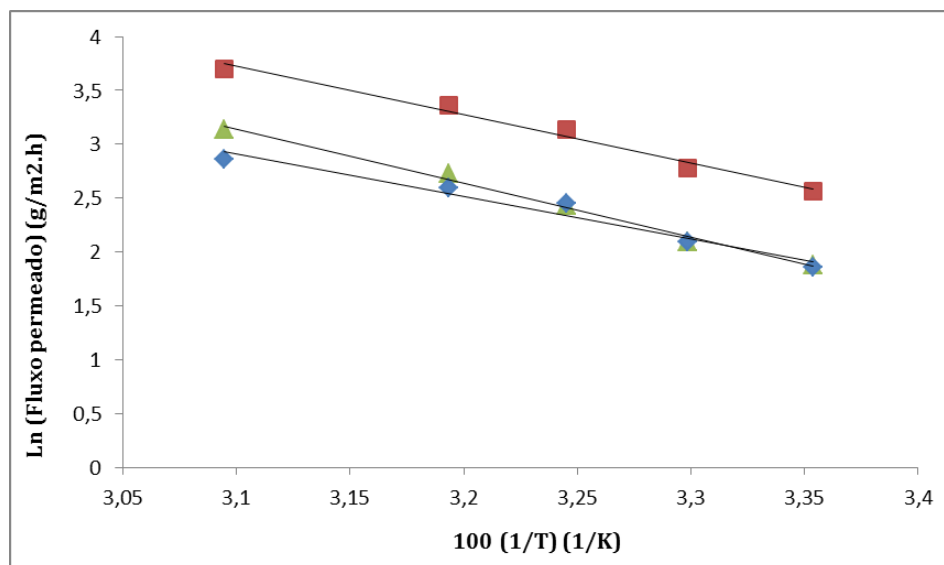


Figura 6.7: Gráfico da relação de Arrhenius do fluxo permeado total (quadrado), de água (triângulo) e de etanol (losango) em função da temperatura para 10% de etanol.

Os valores de energia de ativação aparente de permeação obtidos foram de 32,8 kJ/mol para o etanol e de 41,5 kJ/mol para o fluxo de água. Como já discutido para os resultados anteriores de 5%, o valor mais alto de energia de ativação aparente para o fluxo de água indica este ser mais sensível do que o fluxo de etanol com o aumento da temperatura.

Portanto, observando estes dados, pode-se concluir que a seletividade tem a tendência de cair com o aumento da temperatura, tendo em vista que mais água vai permear a membrana quanto maior for a temperatura.

E ainda que, em comparação com 5% de etanol, os valores de E_a dos fluxos foram muito superiores para a concentração de 10% de etanol e, portanto, o aumento da concentração na alimentação torna mais intenso o efeito da temperatura sobre o fluxo. A energia de ativação aparente para o fluxo de etanol em 10% foi 87% maior do que para 5% de etanol e para o fluxo de água, a E_a foi 37% maior. Demonstrando que o efeito da temperatura sobre o fluxo de etanol é mais intenso para soluções mais concentradas de etanol na alimentação.

De forma geral, pode-se dizer que, o sistema de pervaporação com fibras ocas de PDMS apresentou relativamente baixos valores de fluxo e bons valores de seletividade, comparáveis com os resultados de desempenho de pervaporação publicados para outras membranas de PDMS, para a faixa concentração entre 5% e 10% de etanol na alimentação.

É importante mencionar que as membranas isotrópicas densas são boas para a coleta de dados experimentais, mas que, na prática, membranas compostas devem ser utilizadas para propiciar maiores valores de fluxo permeado na pervaporação. E, neste caso, as membranas utilizadas, além de isotrópicas densas eram muito espessas, contribuindo para os baixos valores de fluxos obtidos.

Pode-se concluir ainda que a temperatura impacta diretamente e positivamente o desempenho da pervaporação. Quanto mais elevada for a temperatura de alimentação, maior o fluxo total obtido. Mesmo com estagnação ou leve queda na seletividade, para todos os casos investigados, o aumento da temperatura levou a um aumento no fluxo permeado de etanol.

6.1.3.2 Testes de destilação por membranas

Para os testes de destilação por membrana, foram sintetizadas membranas de PVDF no próprio Laboratório de Processos de Separação com Membranas (PAM). As membranas são fibras microporosas de material hidrofóbico, como discutido no capítulo 4. O módulo foi preparado em alças da mesma forma como para o módulo de pervaporação, conforme descrito na seção 5.2.

Durante o preparo do módulo de DM com as fibras de PVDF, foram observados alguns furos ao longo das fibras do módulo. Em comparação com as membranas de PDMS de pervaporação, estas são mais rígidas e, assim, mais suscetíveis ao estresse mecânico. As fibras com furos foram identificadas e seladas com cola de alta resistência. Em seguida, o módulo foi novamente testado com permeação do ar e de água, e não foi identificada presença de vazamento através de algum outro furo. Justamente com este intuito, foi realizado um primeiro teste de DM visando verificar se haveria vazamento ou ainda se pudesse haver o molhamento da membrana com a solução com 10% de etanol. Para tal, foi preparada uma solução de alimentação com etanol, água e adição de corante azul (solúvel em água e não volátil). Desta forma, caso houvesse algum tipo de vazamento ou o líquido da alimentação estivesse passando direto pela pelos poros sem evaporação, o líquido no permeado apresentaria coloração azulada. A Figura 6.8 mostra uma foto do sistema com o módulo submerso de DM com solução com etanol, água e corante azul, e uma imagem da alimentação azulada e do permeado totalmente incolor.



Figura 6.8: Fotografia do sistema de DM com solução etanol, água e corante azul (lado esquerdo) e frasco com a solução da alimentação azulada e permeado incolor (lado direito).

O resultado foi satisfatório e indicou que o permeado saiu incolor, sem qualquer sinal de vazamento ou que estivesse molhando a membrana. Desta forma, com o forte indicativo de que não houve passagem direta do líquido da alimentação para o permeado, o problema dos furos foi considerado resolvido.

Diversos estudos na literatura já se dedicaram a avaliar os principais parâmetros operacionais que mais influenciam o fluxo e a seletividade da DM (BANDINI *et al.*, 1992;

BANAT *et al.*, 1999; IZQUIERDO-GIL *et al.*, 2003; EL-BOURAWI *et al.*, 2006). Para todas as configurações, os autores observam que os fatores que mais afetam o processo são: temperatura de alimentação (ou ΔT em caso de contato direto), pressão do lado do permeado e a vazão de alimentação. O aumento da temperatura de alimentação, bem como ocorre para pervaporação, leva ao aumento no fluxo de permeado, podendo ser positivo o impacto sobre a seletividade, mas até certo ponto, podendo haver uma queda na seletividade do processo. A pressão do lado do permeado pode ser positiva, porém normalmente tem efeitos antagônicos sobre fluxo e seletividade, quanto menor (maior pressão de vácuo), maiores os fluxos, porém o aumento da pressão (menor pressão de vácuo) pode diminuir o fluxo de água de maneira mais acentuada que o etanol, levando ao aumento na seletividade. O aumento da vazão de alimentação pode ter um forte efeito positivo sobre o fluxo de permeado, com a diminuição da camada limite com o aumento do número de Reynolds. Neste trabalho, os testes foram realizados com pressão de vácuo constante no permeado e mesma intensidade de agitação no sistema, buscando garantir as mesmas condições hidrodinâmicas. A temperatura da alimentação foi a principal variável estudada.

Assim como foi avaliado para a pervaporação, foi estudado o efeito da temperatura sobre o processo de separação do etanol em processo de DM em duas diferentes concentrações de etanol, 5% e 10% (m/m). A Tabela 6.4 exhibe os resultados obtidos pela membrana de PVDF para uma solução sintética com 5% e 10% de etanol, em termos de concentração de etanol no permeado, seletividade e fluxo total de etanol.

Tabela 6.4: Resultados dos testes de DM com solução sintética com 5% e 10% de etanol em diferentes temperaturas de alimentação.

	Temperatura (°C)	Concentração Etanol no Permeado (%)	Seletividade	Fluxo Total (g/m ² .h)	Fluxo Etanol (g/m ² .h)
5% Etanol	25	18,7	4,5	307,3	57,5
	30	18,9	4,7	560,6	106,0
	35	17,8	5,0	798,4	141,9
	40	17,9	4,9	991,7	177,5
	50	17,9	4,6	1.462,0	261,3
10% Etanol	25	26,2	3,2	223,6	58,6
	30	31,4	4,1	265,3	83,4
	35	32,2	4,3	345,9	111,4
	40	29,9	3,9	530,9	158,6
	50	23,8	3,1	1.234,9	293,8

Os resultados mostram que o sistema de DM com fibras ocas submersas de PVDF foi capaz de remover seletivamente o etanol a partir das misturas sintéticas. O etanol, inicialmente com 5% na alimentação, foi recolhido no permeado com concentrações entre 17,8% e 18,9% (m/m), o que representa seletividade entre 4,5 e 5,0. Para uma alimentação com 10% de etanol, as concentrações de etanol no permeado variaram entre 23,8% e 32,2%, com seletividade entre 3,1 e 4,3. Quanto ao efeito sobre o fluxo, para os meios sintéticos com 5%, o fluxo total variou entre 307,3 e 1.462,0 g/(m².h) e o fluxo de etanol variou entre 57,5 g/(m².h) e 261,3 g/(m².h). Enquanto que para alimentação de 10%, o fluxo total variou de 223,6 g/(m².h) a 1.234,9 g/(m².h), o fluxo de etanol variou entre 58,6 g/(m².h) e 293,8 g/(m².h).

As Figura 6.9 e 6.10 mostram os gráficos com o efeito da temperatura de alimentação sobre o fluxo total e a seletividade.

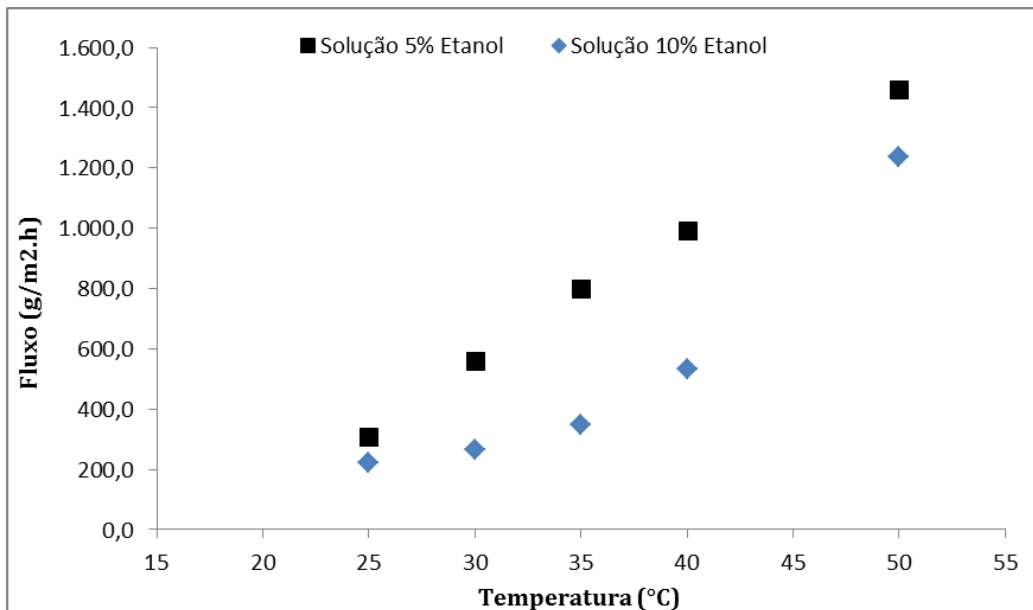


Figura 6.9: Resultado de fluxo total pela membrana dos testes de DM para alimentação com 5% (quadrado) e 10% de etanol (losango).

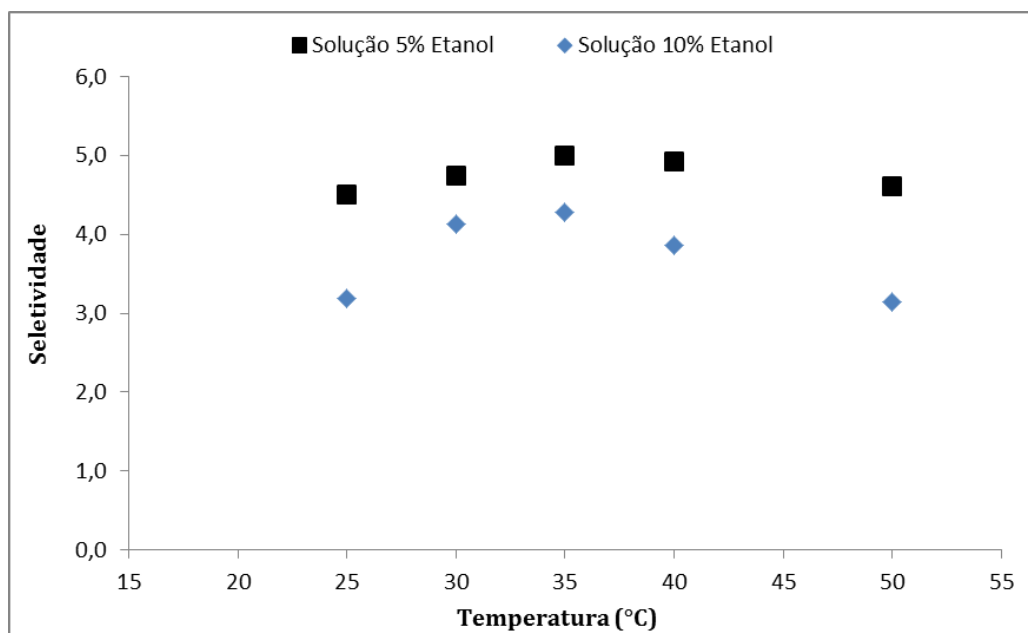


Figura 6.10: Resultado de seletividade da membrana dos testes de DM para alimentação com 5% (quadrado) e 10% de etanol (losango).

Analisando o efeito da temperatura sobre o desempenho do processo de DM, pode-se notar que o aumento da temperatura resultou em aumento expressivo do fluxo, mas não em um aumento significativo da seletividade. GRYTA *et al.* (2000) concluíram, para uma faixa de concentração de etanol em meios de fermentação, que o valor de seletividade depende fortemente da temperatura de alimentação; aumentando a temperatura de 30°C para 36°C, a seletividade foi de 4 para 6. BANAT *et al.* (1999) reportaram que, com aumento de 40°C

para 50°C de temperatura de alimentação, a seletividade foi de menos de 2,5 para 3,0 e que a seletividade aumentou com o aumento da temperatura em todos os casos com diferentes concentrações de etanol na alimentação até o valor de 60°C. A 70°C, observou-se uma diminuição na seletividade com o efeito negativo do aumento de fluxo na polarização de concentração. O aumento da temperatura promove um aumento na seletividade devido a maior pressão de vapor do etanol em relação à água, entretanto, com temperatura mais elevada, tem-se uma redução da viscosidade e um maior coeficiente de difusão de etanol resultando em aumento do fluxo de etanol pela membrana, aumentando o efeito da polarização de concentração, podendo levar a uma perda na seletividade.

Como foi observado, o efeito do aumento temperatura levou a um aumento do fluxo de permeado, tanto total como de etanol pela membrana. Segundo EL-BOURAWI *et al.* (2006), o efeito da temperatura de alimentação sobre o fluxo permeado tem sido amplamente investigado em diferentes configurações de DM. Os autores levantaram, em seu trabalho de revisão, diversos estudos com variação da temperatura de alimentação, indo desde 20°C até 80°C, mantendo todos os outros parâmetros constantes, e em todos os casos e nas diferentes configurações de DM foi observado o aumento do fluxo com aumento da temperatura.

BANAT *et al.* (1999) encontraram que, para todas as concentrações de etanol na alimentação avaliadas com membrana de PTFE, o aumento da temperatura resultou em aumento do fluxo; aumentando a temperatura de 40°C para 50°C, o fluxo total aumentou de 1,08 kg/(m².h) para 2,16 kg/(m².h). IZQUIERDO-GIL *et al.* (2003) também obtiveram em seu sistema de DM a vácuo um aumento do fluxo em um fator de 1,8 com aumento da temperatura de alimentação de 25°C para 35°C. LEWANDOWICZ *et al.* (2011), com sistema de DM por contato direto, constataram que o aumento da diferença de temperatura teve um efeito positivo sobre o fluxo de permeado; aumentando de 28°C para 35°C a temperatura do lado da alimentação, o fluxo foi de 1,4 kg/(m².h) para 2,2 kg/(m².h). ROM *et al.* (2014) reportaram que maiores temperaturas resultam em maiores fluxos e que o aumento da concentração de etanol na alimentação também resulta em maiores fluxos de etanol através da membrana. Segundo os autores, com as temperaturas de alimentação de 20°C, 35°C e 50°C, os valores de fluxo foram de aproximadamente 100, 500 e 700 g/(m².h), respectivamente. Este comportamento era esperado observando a equação de Antoine, que descreve a dependência da pressão de vapor com a temperatura. As pressões de vapor de água e do etanol aumentam de forma exponencial com aumento da temperatura (Figura 6.11), o que eleva a força motriz para o seu transporte através da membrana.

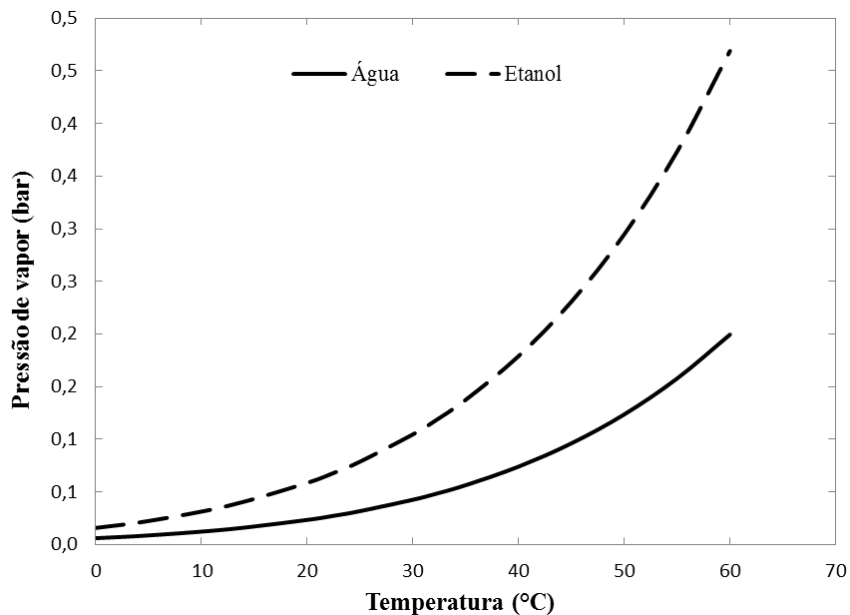


Figura 6.11. Curva de pressão de vapor do etanol e da água em função da temperatura de alimentação.

Da mesma forma como foi realizada para pervaporação, a relação de dependência da temperatura expressa pela relação de Arrhenius com o fluxo de permeação na DM também foi realizada para soluções com 5% (Figura 6.12) e 10% (Figura 6.13) de etanol.

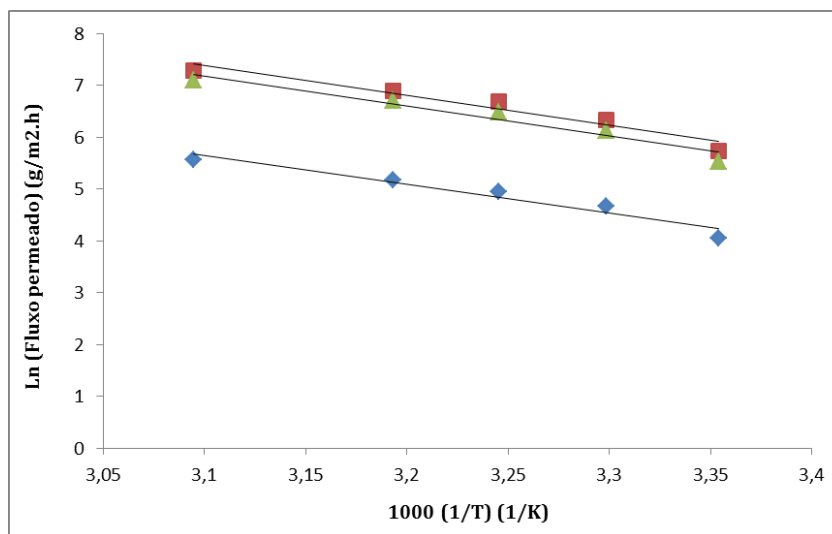


Figura 6.12: Gráfico da relação de Arrhenius do fluxo permeado total (quadrado), de água (triângulo) e de etanol (losango) em função da temperatura para 5% de etanol.

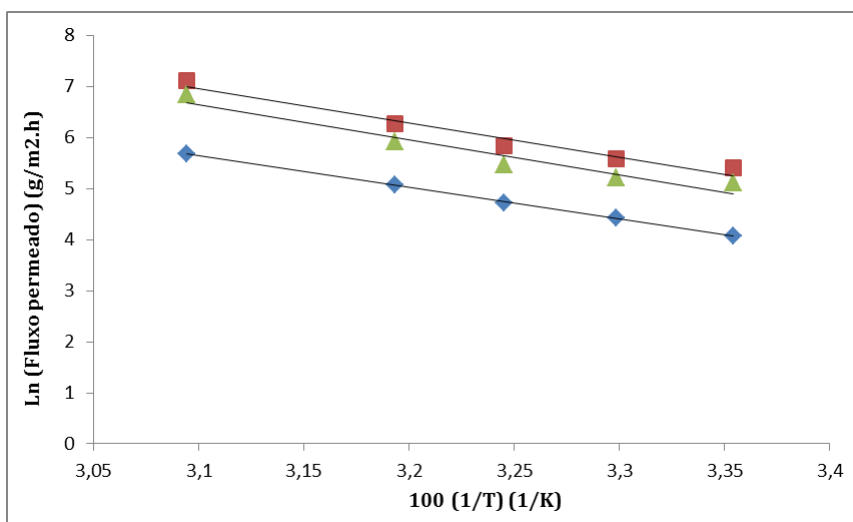


Figura 6.13: Gráfico da relação de Arrhenius do fluxo permeado total (quadrado), de água (triângulo) e de etanol (losango) em função da temperatura para 10% de etanol.

A energia de ativação aparente calculada para transporte de etanol através da membrana porosa de DM foi estimada em 46,0 kJ/mol para solução de 5% e de 51,6 kJ/mol para 10%; para o fluxo de água, foi de 48,3 kJ/mol e 57,5 kJ/mol, respectivamente. KUJAWSKA *et al.* (2015) reportaram valores de energia de ativação aparente para o transporte de água em DM iguais a 43,7 kJ/mol e 46,3 kJ/mol para membranas de PTFE e PP, respectivamente. Segundo os autores, os valores de E_a em DM foram semelhantes ao valor da energia de ativação aparente obtida para pervaporação (45,4 kJ/mol).

Os valores mais altos de energia de ativação aparente para o fluxo de água indicam que ele novamente foi mais afetado do que o fluxo de etanol com o aumento da temperatura. Destaca-se, porém, que os valores de E_a do fluxo de etanol estão próximos aos valores do transporte de água. Adicionalmente, também pode-se notar que, para DM, as energias de ativação do transporte de etanol foram muito superiores aos valores obtidos na pervaporação, sob as mesmas condições de operação. Para solução com 5% na alimentação, a E_a estimada na pervaporação foi de 18,2 kJ/mol e de 46,0 kJ/mol na DM. Desta forma, com base no que já foi discutido anteriormente, o valor mais alto de energia de ativação aparente para o fluxo de etanol na DM indica este ser mais sensível do que o fluxo na pervaporação com o aumento da temperatura. Portanto, diferentemente do que ocorre na pervaporação, em que o aumento da temperatura promove muito mais água e não tanto de etanol permeando através da membrana, para a DM, maiores temperaturas promovem o aumento do fluxo permeado, tanto da água quanto do etanol.

Os resultados indicaram a viabilidade técnica preliminar da DM na remoção do etanol. As fibras hidrofóbicas microporosas não comerciais de PVDF foram capazes de promover uma separação entre etanol e a água, com valores satisfatórios de seletividade, dentro da faixa existente no estado da arte e com fluxos muito superiores aos de pervaporação, embora ainda relativamente baixos quando comparados aos de literatura. DI LUCCIO (2001), utilizando fibras comerciais de polipropileno (Celgard[®]), em solução com 5% de etanol a 32°C, obteve fluxo total de 170 g/(m².h) e seletividade de 5,9. Os experimentos não foram realizados exatamente sob as mesmas condições, mas pode-se comparar e constatar que os resultados foram próximos, embora com um fluxo total obtido no presente trabalho superior.

A Tabela 6.5 resume esta comparação dos resultados obtidos no presente trabalho com alguns resultados de literatura, para sistemas de DM a vácuo. Foram selecionados nesta comparação trabalhos em condições similares de operação.

Tabela 6.5: Comparação do presente trabalho com processos da literatura de separação de etanol por DM a vácuo (VMD).

Condição Experimental	Fluxo Total (kg/m ² .h)	Fluxo Etanol (kg/m ² .h)	Seletividade (α)	Obs. sobre a Membrana	Referência
T = 30 °C 5% etanol	5,7	1,27	6,3	PTFE, 200 cm ² , 5 mbar.	NAKAO <i>et al.</i> (1987)
T = 35 °C 5% etanol	1,8	0,39	5,3	PTFE, 0,2 μ m de poro, 66 mbar.	BANDINI <i>et al.</i> (1992)
T = 30 °C 4% etanol	1,2	0,23	5,6	PP, 0,5 m ² , 0,02 μ m. NR.	KESENO <i>et al.</i> (1998)
T = 45 °C 5% etanol	2,9	0,83	7,7	PTFE, 20 cm ² , 0,22 μ m, 80 mbar.	SHI <i>et al.</i> (2014)
T = 23 °C 3% etanol	0,30	0,04	4,4	PP, 389 cm ² , 0,2 μ m, 40 mbar.	DIBAN <i>et al.</i> (2009)
T = 23 °C 8,7% etanol	0,51	0,11	2,9	PTFE, 266 cm ² , 0,2 μ m, NR	ZHANG <i>et al.</i> (2017)

T = 32 °C 5% etanol	0,17	0,04	5,9	PP, 400 cm ² , 0,46 µm de poro, NR.	DI LUCCIO (2001)
T = 35 °C 5% etanol	0,80	0,14	5,0	PVDF, 155 cm ² , 10 mbar.	PRESENTE TRABALHO

6.1.3.3 Determinação da polarização da concentração

De forma análoga à realizada para todos os resultados compilados da literatura, visando identificar de forma qualitativa e quantitativa os efeitos de fenômenos de polarização, diversos parâmetros também foram calculados para os resultados obtidos neste trabalho. A Tabela 6.6 exibe os resultados obtidos por DM, comparando as seletividades reais reportadas e as seletividades teóricas, a espessura da camada de polarização e o módulo de polarização de concentração.

Tabela 6.6: Comparação do equilíbrio termodinâmico com as seletividades reais obtidas nesse trabalho e cálculo da espessura da camada de polarização.

Temperatura (°C)	C _b (%)	C _p (%)	C _m (%)	y ₁ ELV (%)	α	α ^{ELV}	Comparação (α / α ^{ELV})	δ (μm)	Módulo de Polarização da concentração
25	4,9	18,7	2,2	34,1	4,5	10,1	44,5%	1.229,3	0,46
30	4,7	18,9	2,3	33,2	4,7	10,1	46,9%	656,1	0,48
35	4,1	17,8	2,1	30,8	5,0	10,3	48,7%	449,4	0,50
40	4,2	17,9	2,1	31,0	4,9	10,1	48,5%	414,5	0,50
50	4,5	17,9	2,2	31,7	4,6	9,9	46,8%	395,8	0,48
25	10,0	26,2	4,3	47,0	3,2	8,0	39,9%	3.309,9	0,42
30	10,0	31,4	5,5	46,8	4,1	7,9	52,1%	1.544,2	0,55
35	10,0	32,2	5,7	46,7	4,3	7,8	54,3%	1.180,9	0,57
40	9,9	29,9	5,2	46,3	3,9	7,8	49,4%	1.136,9	0,52
50	9,0	23,8	3,8	44,3	3,1	8,0	39,3%	1.046,4	0,42

Pode-se observar que os valores de seletividade obtidos experimentalmente nesse trabalho foram inferiores aos valores teóricos, ditados pela termodinâmica, ficando entre 39,3% e 54,3% deste máximo teórico, com uma média de 47,0%. Os valores calculados de espessura de camada de polarização por concentração ficaram entre 395,8 μm e 3.309,9 μm e o módulo de polarização entre 0,42 e 0,57. Os valores do módulo da polarização apresentaram uma pequena variação entre os valores, com um valor médio de 0,49. Os valores calculados estão na mesma faixa aos encontrados na literatura e discutidos na seção 6.1.1. TOMASZEWSKA E BIALOŃCZYK (2013) obtiveram resultados semelhantes a 37°C, com um valor estimado de 2.020 μm de camada de polarização e 0,30 de módulo de polarização, enquanto que para CALIBO *et al.* (1987), foi estimado um valor de 0,74 para o módulo de polarização e espessura da camada de polarização igual a 896 μm . Um resultado semelhante ao obtido no presente trabalho foi relatado DIBAN *et al.* (2009). Com experimentos em condições similares, em VMD, obtiveram resultados com uma seletividade de 4,4, o que representou uma 41% do máximo teórico, e foi calculado uma espessura de camada de polarização de 1.972 μm e 0,42 de módulo de polarização.

Foi evidenciado que a espessura da camada de polarização diminui à medida que a temperatura de alimentação aumenta, conforme esperado, devido à redução da viscosidade do líquido causada pela elevação da temperatura que melhoram a fluidez da alimentação e um maior movimento turbulento, o que diminui a resistência à transferência de massa na camada limite do lado da alimentação. Esse comportamento pode ser observado na Figura 6.14.

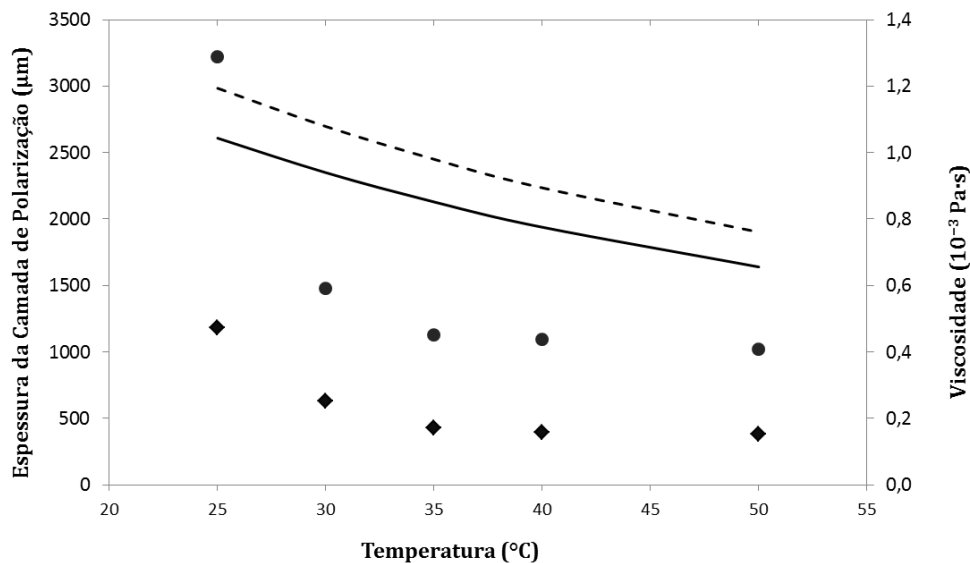


Figura 6.14: Efeito da temperatura de alimentação sobre a espessura da camada de polarização: 5 % (◆) etanol e 10% (●) de etanol na solução. A linha sólida representa a viscosidade da solução de alimentação com 5% etanol e a linha pontilhada a viscosidade da solução de alimentação com 10% de etanol.

No entanto, quando a concentração de etanol na alimentação aumentou de 5% para 10%, a espessura da camada de polarização aumentou para todos os valores de temperatura de alimentação avaliados. A Figura 6.15 mostra os diagramas esquemáticos dos perfis de concentração nos poros das membranas PVDF dos testes de VMD com solução de etanol de concentração de 5% (m/m) e 10% (m/m) a 30 °C. Deve-se notar o menisco formado na interface líquido-vapor, devendo ser ressaltado que foi levado em consideração o efeito da curvatura sobre os cálculos de ELV conforme descrito pela equação 4.9.

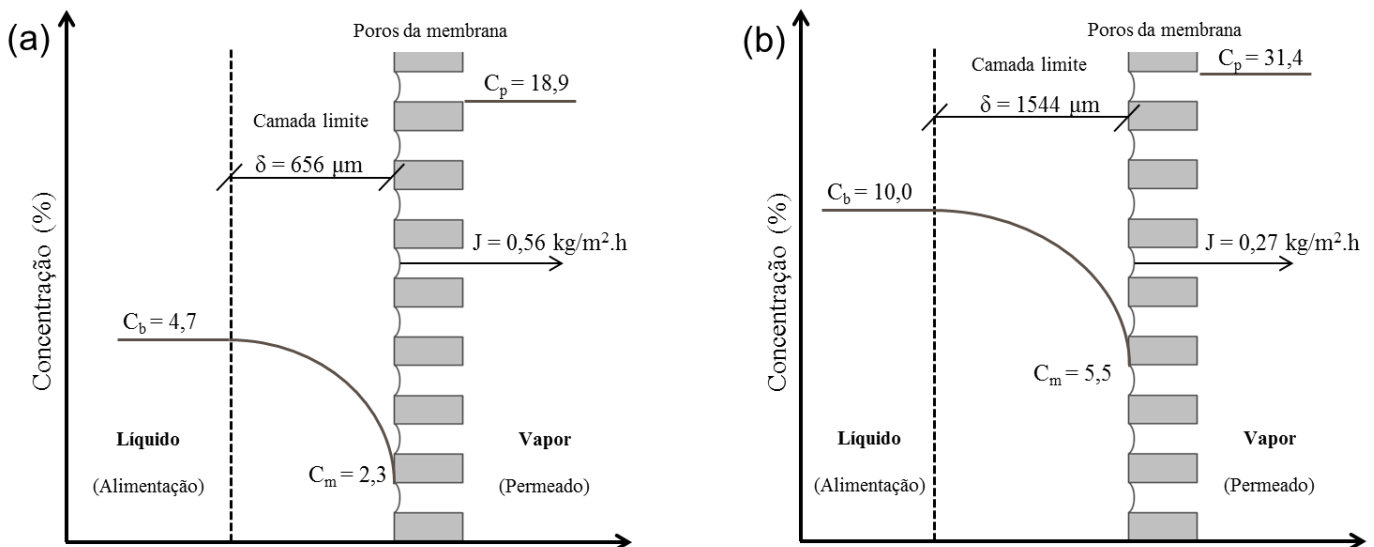


Figura 6.15: Ilustração representativa dos perfis de concentração a 30 °C com 5% (a) e 10% (b) de etanol na alimentação.

Os perfis de concentração mostrados na Figura 6.15 ilustram que a concentração de etanol na região da camada limite da alimentação diminui em forma semelhante para 5% e 10%. Apesar disso, a espessura da camada de polarização de concentração aumenta quando a concentração de etanol de alimentação aumenta. Com maior concentração de etanol, têm-se diferentes condições hidrodinâmicas devido ao aumento da viscosidade e menor coeficiente de difusão, promovendo um aumento dos efeitos da polarização da concentração. De acordo com GARCÍA-PAYO *et al.* (2000), a polarização de concentração depende das propriedades do material da membrana, da sua rugosidade e da distribuição do tamanho dos poros e da temperatura de alimentação. Os autores observaram também que a espessura da camada limite aumentou de 122 μm a 138 μm , com o aumento da concentração de etanol na alimentação de 6% para 18%.

6.1.3.4 Polarização da concentração na pervaporação e cálculo da seletividade da membrana

É essencial, visando uma justa comparação entre diferentes processos, manter exatamente as mesmas condições de configuração experimental, bem como manter constantes as demais variáveis de processo. Desta forma, foi possível comparar diferentes resultados de DM com a pervaporação, eliminando os efeitos das condições hidrodinâmicas, avaliando melhor o real potencial de cada processo, tanto para os dados da literatura como para os resultados gerados neste trabalho. Também é importante ressaltar que a escolha de condições hidrodinâmicas precárias, isto é, com baixa agitação, tanto para DM quanto para experiências de pervaporação foi intencional, buscando facilitar a identificação dos efeitos da temperatura e da concentração. Em condições ideais de agitação perfeita, nenhum desses efeitos de polarização poderia ser visto. Esta metodologia foi desenvolvida para enfatizar a importância de se interpretar os dados da literatura com cuidado.

De acordo com a abordagem de BAKER (2004), as condições hidrodinâmicas do meio, como a turbulência, influenciam a espessura da camada de polarização, enquanto que o fluxo e a membrana influenciam o módulo de polarização, ou seja, alterando o valor de C_m . Desta forma, considerando o mesmo valor da camada de polarização calculada na DM para a pervaporação quando submetido às mesmas condições do processo, foi possível calcular a concentração na interface de membrana (C_m) para os testes de pervaporação. Também de acordo com BAKER (2004), a seletividade conseguida na pervaporação é equivalente ao produto da separação obtida pela evaporação do líquido (β_{evap}) e a separação obtida pela membrana seletiva (β_{mem}).

$$\alpha = \beta_{evap} \times \beta_{mem}$$

Portanto, uma vez que α foi obtido experimentalmente e β_{evap} foi calculado para cada condição dado o equilíbrio termodinâmico, foi possível estimar β_{mem} . A Tabela 6.7 mostra resultados experimentais de pervaporação que comparam a seletividade e o β_{evap} e o β_{mem} estimado.

Tabela 6.7: Resultados experimentais de pervaporação obtidos neste trabalho, o equilíbrio termodinâmico e cálculo da seletividade da membrana.

Temperatura (°C)	C _b (%)	C _p (%)	C ₀ (%)	y ₁ ELV (%)	α	β _{evap}	β _{mem}
25	5,0	41,2	4,3	29,0	13,3	9,1	1,46
30	5,0	40,4	4,6	30,6	12,8	9,3	1,39
35	5,0	35,9	4,7	31,3	10,6	9,3	1,14
40	5,0	31,4	4,7	31,5	8,7	9,3	0,94
50	5,0	34,2	4,7	30,9	9,9	9,1	1,08
25	10,0	49,4	8,1	37,5	8,8	6,9	1,29
30	10,0	49,9	8,8	40,4	9,0	7,1	1,27
35	10,0	50,7	8,8	40,2	9,3	7,0	1,32
40	10,0	46,8	8,8	40,3	8,0	7,0	1,14
50	10,0	43,3	8,9	40,3	6,9	6,9	0,99

Pode-se observar que a seletividade da membrana diminui com o aumento de temperatura, enquanto que o β_{evap} não muda significativamente, mas sim diminui quando a concentração de etanol na alimentação aumenta de 5% para 10%, o que era esperado considerando o equilíbrio termodinâmico. Além disso, quanto maior a temperatura, maior a mobilidade segmental das cadeias poliméricas, maior será o fluxo tanto de etanol e de água, e consequentemente, menor seletividade. O valor de seletividade da membrana (β_{mem}) variou de 1,46 a 0,94. O fator de seletividade da membrana de PDMS diminuiu com o aumento da temperatura, o que era esperado, uma vez que em temperaturas mais elevadas, devido ao aumento da mobilidade do polímero, a difusividade das moléculas de etanol e água aumenta, elevando assim o fluxo total. Como o raio da molécula de água (0,37 nm) é menor do que a molécula de etanol (0,52 nm) (SUN *et al.*, 2017), o aumento do fluxo de água é maior do que o fluxo de etanol, diminuindo assim a seletividade. Portanto, pode ser concluído que a membrana polimérica de PDMS testada apresentou nenhuma ou pouca influência em três condições e que no máximo aumentou a seletividade em 46%. A camada ou pele densa de

material seletivo causa forte redução nos fluxos, entretanto o aumento esperado sobre seletividade não foi tão expressivo. E para temperaturas acima de 40°C, o efeito da influência do material da membrana na pervaporação passou a ser negligenciável.

6.1.4 Comparação da eficiência dos processos de DM e pervaporação

Com base em todos os experimentos realizados sob as mesmas condições operacionais e hidrodinâmicas, foi possível comparar os diferentes resultados com DM e pervaporação. Os dois principais parâmetros de resposta para medir a eficiência de cada processo de separação foram seletividade e fluxo. A Figura 6.16 mostra a comparação da concentração de etanol no permeado obtido por pervaporação e DM e sua comparação com a curva de equilíbrio líquido-vapor para $T=30\text{ °C}$ e $T=50\text{ °C}$.

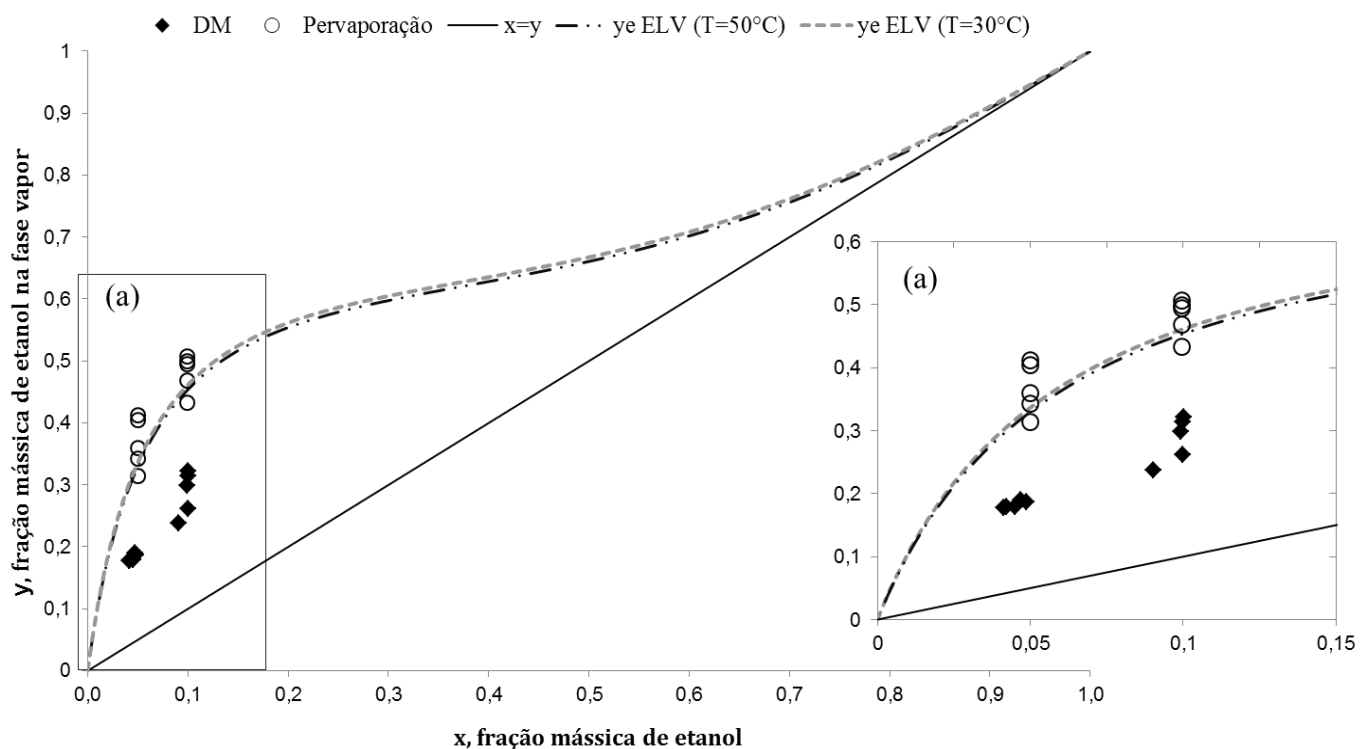


Figura 6.16. A comparação de etanol no permeado obtido com pervaporação e DM. Além disso, a composição de etanol na fase de vapor (y_e) em função da composição de etanol na alimentação, para $T = 30\text{ °C}$ e $T = 50\text{ °C}$.

Em (a) a área em destaque do gráfico.

Pode-se notar que a concentração de etanol no permeado por pervaporação, em todas as condições, foi maior do que a DM, conforme esperado. Em apenas dois casos de pervaporação, a composição de etanol no permeado estava abaixo do equilíbrio líquido-vapor. Para os demais resultados, a seletividade experimentalmente obtida foi maior que a seletividade do equilíbrio líquido-vapor, enquanto que em DM todos os resultados estavam

abaixo do equilíbrio líquido-vapor. Foi calculado que, na média, os valores obtidos experimentalmente de DM ficaram 47% desse máximo teórico do equilíbrio líquido-vapor. Além disso, é importante adicionar que a seletividade é muito sensível com a composição do etanol na alimentação. Quanto menor a fração de etanol na alimentação, maior a composição de etanol na fase de vapor e, conseqüentemente, maior a α^{ELV} . Conforme discutido anteriormente, etanol e água formam uma mistura não ideal e, para solução de alimentação com baixa concentração de etanol (<10%), a curva está muito distante da diagonal ($y = x$), de modo que a volatilidade relativa ou seletividade, entre etanol e água é alta nesta faixa de concentração. Para misturas com maiores concentrações de etanol, a volatilidade relativa diminui, elucidando a perda de seletividade como aumento da concentração de etanol.

Apesar de apresentar resultado inferior em termos de seletividade, a DM apresenta resistência muito menor ao transporte através da membrana em comparação com a pervaporação, permitindo maior fluxo permeado. Todos os resultados experimentais de VMD apresentados neste trabalho, bem como todos os dados da literatura, corroboram este fato. O fluxo obtido com DM foi 15 vezes superior para o caso de 35 °C e 10% de etanol e até 60 vezes maior para o caso de 50 °C e 5% de etanol. Além disso, como esperado, de acordo com a revisão da literatura, devido à natureza de cada um dos processos, os resultados de pervaporação possibilitaram seletividades superiores a DM. Pôde-se observar que a seletividade na pervaporação foi 1,8 vezes maior no caso de 35 °C com 5% de etanol e até 3 vezes maior no caso de 25 °C e 5%, quando comparado com os testes de DM sob as mesmas condições experimentais.

O efeito da temperatura de alimentação foi positivo para DM e pervaporação, mas comportamentos diferentes foram observados. Quando a temperatura aumentou de 25 °C a 50 °C, o fluxo total aumentou quase 5 vezes para DM, enquanto para essa mesma faixa, o fluxo na pervaporação aumentou em torno de 2 vezes. Quanto à variação da concentração de etanol na alimentação, que foi positiva para a pervaporação com um aumento expressivo do fluxo, para DM causou uma ligeira diminuição no fluxo. Conforme mencionado anteriormente, o aumento de temperatura causa perda na seletividade da pervaporação enquanto que para DM é quase constante. Assim, enquanto o aumento da concentração de etanol é mais benéfico para a pervaporação, o aumento de temperatura é mais positivo para DM.

Visando a comparação de eficiência de separação destes diferentes processos com membranas, KUJAWSKA *et al.* (2015) sugerem a utilização de um parâmetro que combina o

fluxo total (J) e seletividade (α), chamado índice de separação do processo (ISP) descrito pela Equação 6.1.

$$ISP = J(\alpha - 1) \quad (\text{Eq. 6.1})$$

Os índices de separação do processo para os resultados experimentais de DM estavam entre 0,50 e 5,3 ($\text{kg}/\text{m}^2\cdot\text{h}$) enquanto que para a pervaporação variaram de 0,10 a 0,24 ($\text{kg}/\text{m}^2\cdot\text{h}$) conforme mostrado na Figura 6.17. A área cinzenta corresponde a valores de ISP superior a 2 $\text{kg}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$.

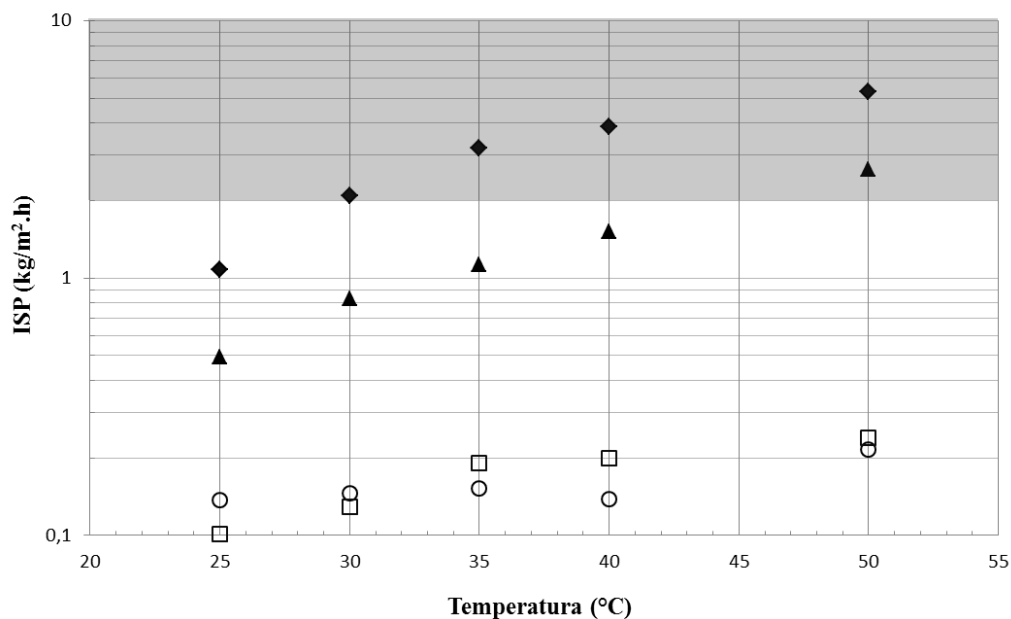


Figura 6.17: Efeito da temperatura sobre o índice de separação do processo (ISP) na separação etanol-água para: DM com 5% de etanol (●); DM com 10% etanol (▲); pervaporação com 5% etanol (○); e pervaporação com 10% de etanol (□).

Foi apresentada uma comparação dos valores de ISP para o sistema etanol-água através de membranas de PTFE porosas em VMD e através da membrana densas de PDMS em pervaporação. Para DM, em apenas duas condições o valor de ISP foi inferior a 1 $\text{kg}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$ e três condições apresentaram um valor de ISP acima de 3 ($\text{kg}/\text{m}^2\cdot\text{h}$). A melhor condição para remoção de etanol foi obtido por DM a 50 °C e 5% de etanol na solução de alimentação, que resultou em um valor de ISP de 5,3 $\text{kg}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$. Resultados equivalentes foram relatados por TOMASZEWSKA & BIALOŃCZYK (2016) usando DCMD com membranas de PP, onde um ISP de 2,1 $\text{kg}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$ foi obtido na remoção de etanol do meio de fermentação. BANDINI *et al.* (1992), trabalhando com VMD em mistura etanol e água, apresentaram resultados equivalentes a um ISP de 7,6 $\text{kg}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$ com 5% (m/m) de etanol na

solução de alimentação a 35 °C e DIBAN *et al.* (2009), com VMD, obtiveram um valor de ISP de 1 kg/(m².h) com 3% de etanol na solução de alimentação a 23 °C.

Para em todos os trabalhos da literatura levantados de DM e pervaporação, foram calculados ainda os valores de índice de separação do processo. A maioria dos resultados de DM da literatura (em torno de 70%) apresenta resultados com valor ISP superior a 2 kg/(m².h), com um valor médio de 6,7 kg/(m².h) em 19 trabalhos e a maior parte dos resultados de pervaporação (66%) foram inferiores a 2 kg/(m².h) com um ISP de 1,9 kg/(m².h) em média para os 26 trabalhos.

Portanto, pode-se concluir que o desempenho DM a vácuo foi significativamente superior do que os de pervaporação, com base nos valores de ISP, dentro das faixas de composição e temperatura testadas, o que pode sugerir que, neste caso, a VMD com membranas de PTFE é um método mais eficiente para remoção de etanol nas condições de fermentação. KUJAWSKA *et al.* (2015) também concluem que, com base nos valores de ISP, a DM foi significativamente superior do que a pervaporação, sendo assim um método mais eficiente para a recuperação do etanol. No entanto, eles mencionam que, no caso da mistura com água-butanol, a pervaporação apresentou valores de ISP mais elevados, sugerindo que a pervaporação seria um método mais eficaz na recuperação de butanol.

A Figura 6.18 mostra a comparação de resultados experimentais de fluxo total e seletividade entre DM e pervaporação.

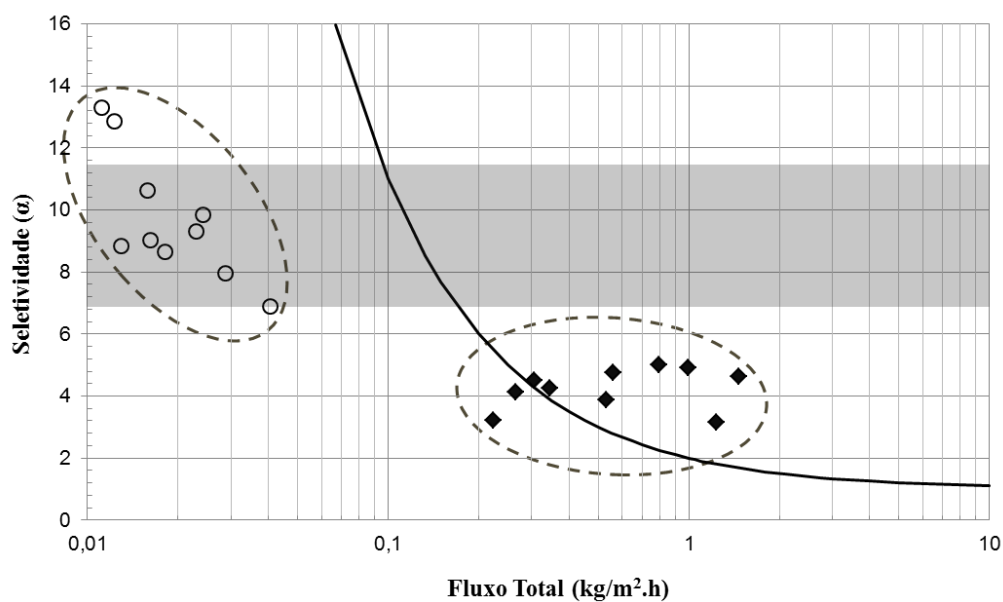


Figura 6.18: Resultados experimentais do fluxo total e seletividade para a pervaporação (○) e DM (◆). A área cinza representa a faixa de seletividade do equilíbrio líquido-vapor. Enquanto, as áreas circuladas com linha

pontilhada indicam duas regiões muito distintas de DM e pervaporação. A linha contínua corresponde a ISP igual a $2 \text{ kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$.

Comparando os resultados obtidos com a pervaporação e DM, pode-se dizer que a premissa bem conhecida de alto fluxo para DM e alta seletividade para a pervaporação é válida e, de fato, pode ser claramente observada de acordo com os resultados exibidos pela Figura 6.18.

Neste trabalho, foram observadas duas regiões muito distintas de resultados para DM e a pervaporação, com alto fluxo contra alta seletividade, sendo comparadas de forma justa em termos de desempenho da remoção de etanol nas mesmas condições operacionais. Embora seja difícil medir essas duas respostas, o índice de separação do processo é uma alternativa para ajudar na comparação. Desta forma, observou-se que todos os resultados experimentais de DM apresentaram valores de ISP em torno de dez vezes superiores aos de pervaporação, 50% dos resultados de DM estavam acima de um ISP de $2 \text{ kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$, enquanto que os resultados de pervaporação estavam distantes da linha de ISP igual a $2 \text{ kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$.

De forma geral, os resultados apresentados evidenciaram o excelente potencial do processo de DM para a remoção do etanol. No entanto, a necessidade de avaliar as condições com muito cuidado é evidente. Após a comparação entre os processos de DM e pervaporação, foram apresentadas duas regiões muito distintas de resultados em termos de seletividade e fluxo, comparando-se de forma justa em termos de desempenho da remoção de etanol nas mesmas condições operacionais.

6.1.5 Definição e seleção da tecnologia de membranas

O desempenho da tecnologia de DM foi comparado com a eficiência da membrana densa de PDMS na pervaporação. Com base em todos os principais pontos levantados até aqui, e ainda com os resultados experimentais, a DM apresentou superioridade comparativamente à pervaporação tendo como premissa o índice de separação dos dois processos. No caso da separação de etanol e água, a DM apresentou desempenho superior, apresentando maiores vantagens técnicas para essa aplicação. Além disso, observou-se que, quanto maior a temperatura de alimentação, mais vantajoso o processo aparentemente se torna, pelo menos em termos de respostas de fluxo e seletividade, porém esperam-se algumas desvantagens em termos de aumento dos custos operacionais.

Buscando uma forma mais adequada para a escolha da melhor tecnologia, foi realizada uma análise de *trade-off* (relação de perde e ganha) utilizando-se uma matriz de

decisão (Tabela 6.8). Foram selecionados os seguintes critérios quantificados de zero a três em termos de desempenho com base nos resultados experimentais gerados em laboratório (para tal, foram utilizados diretamente os valores médios de ISP de DM e pervaporação); risco técnico de operação, associado à maturidade da tecnologia – quanto mais alto o valor mais baixo o risco; o *footprint* da solução (área ocupada), quanto mais alto o valor, menor potencialmente a área de membrana ocupada; custo dos materiais, relacionado com os custos de produção das membranas; e o tempo para implementação, levando em conta o quão distante cada tecnologia está de sua inserção industrial, bem como sua aplicabilidade. Os critérios nem sempre são igualmente importantes, portanto foram adotados pesos (medida da importância relativa de cada critério julgado) que variaram de 1 a 5. O desempenho recebeu o maior peso, seguido do risco, custo, *footprint* e tempo para implementação. O maior peso para a parte técnica e menor para os custos e prazo de execução. Os valores apontam que a pervaporação apresenta vantagem na maior maturidade tecnológica – foi considerada como se já estivesse pronta para uso industrial com esse fim e com menores riscos técnicos. Enquanto os altos fluxos da DM influenciam positivamente o desempenho e o *footprint*. Embora a tecnologia de DM seja mais recente, os materiais utilizados como PP, PTFE e PVDF são comumente utilizados em BRM, por exemplo, assim foi adotado um valor de impacto mais alto para DM do que para as membranas de pervaporação.

Tabela 6.8: Matriz de decisão de escolha entre a DM e a pervaporação.

	Desempenho (ISP)	Risco	<i>Footprint</i>	Custo dos materiais	Tempo para implementação	Pontuação
Peso	5	4	2	3	1	
DM	2,2	1	2	3	1	29,1
Pervaporação	0,2	2	1	2	3	19,8

A matriz resultou em uma pontuação final de 19,8 pontos e 29,1 pontos para pervaporação e DM, respectivamente. Portanto, com a realização desse balanço das vantagens e desvantagens de cada processo, foi selecionada a tecnologia de DM como mais promissora para continuidade dos testes e aplicação para o desenvolvimento de um novo processo de remoção contínua de etanol da fermentação proposto nessa tese. Desta forma,

nos capítulos que seguem, foram investigados os principais parâmetros das membranas de DM em meio de fermentação e as principais condições de operação desse processo acoplado.

6.2 Demonstração de viabilidade técnica do processo de destilação por membranas na remoção seletiva de etanol

Essa seção descreve todas as etapas no desenvolvimento de um processo que está centrado na produção de etanol, sendo a levedura *Saccharomyces cerevisiae* o principal agente utilizado na conversão dos açúcares em etanol. Como primeira fase, foi feita a caracterização da matéria-prima utilizada, o meloço, e em seguida foi realizado um estudo de crescimento de uma cepa industrial JP1. Posteriormente, foi conduzida uma avaliação do potencial de fermentação em diferentes condições.

Com base nos estudos de crescimento celular da JP1 e as diferentes condições de fermentação, foi possível a avaliação e o desenvolvimento de um processo de remoção de etanol contínuo acoplado ao reator de fermentação. Antes dos testes acoplados foram realizados alguns testes preliminares de DM em meios reais de fermentação, buscando avaliar os parâmetros de desempenho e acompanhar possíveis problemas, especialmente de *biofouling* e incrustação da membrana submersa. Os testes seguiram um roteiro de ordem crescente de complexidade e dificuldade para a membrana. Iniciando com meios sintéticos; partindo para meios reais de meloço diluído; depois meios de fermentação com levedura e, por último, o processo acoplado de produção e remoção simultânea do etanol.

6.2.1 Caracterização do meloço

A principal matéria-prima utilizada neste trabalho foi o meloço de caldo de cana-de-açúcar oriundo de uma usina de açúcar e álcool do município de Campos dos Goitacazes. O meloço (ou mel final) é um subproduto proveniente do processamento industrial de fabricação do açúcar, resultante da centrifugação do caldo concentrado (xarope). É um líquido muito viscoso de coloração escura, apresentando elevados teores de açúcares e especialmente sacarose que não foi cristalizada. A Tabela 6.9 apresenta os resultados de caracterização do meloço em termos de composição dos açúcares.

Tabela 6.9: Composição de açúcares no melaço utilizado.

Concentração (g/L)	Açúcares
397,9	Sacarose
48,9	Glicose
58,9	Frutose

Esta foi a única matéria-prima utilizada para preparo de meio em todos os experimentos de fermentação e pode-se perceber que possui aproximadamente 52 % de pureza em açúcares (AT). Para o preparo do meio de fermentação, o melaço foi diluído em água, de forma a atingir a concentração de açúcares desejada.

6.2.2 Estudo com a cepa industrial de levedura

Nesta seção, foram realizados testes com a cepa de *Saccharomyces cerevisiae* JP1, uma linhagem industrial de alta capacidade de fermentação e mais resistente aos estresses ambientais (SILVA-FILHO *et al.*, 2005), visando assim os testes acoplado com meio de melaço. A Figura 6.19 mostra o comportamento cinético de dois experimentos em condições idênticas de crescimento desta cepa industrial em meio YPD (descrição na seção 5.4.4), acompanhando o aumento da biomassa celular e o consumo da glicose. Outras diferentes condições foram previamente avaliadas (dados não mostrados), tendo sido adotadas para este estudo as condições que haviam propiciado maior crescimento celular (32 °C, 250 rpm e maior possibilidade de aeração).

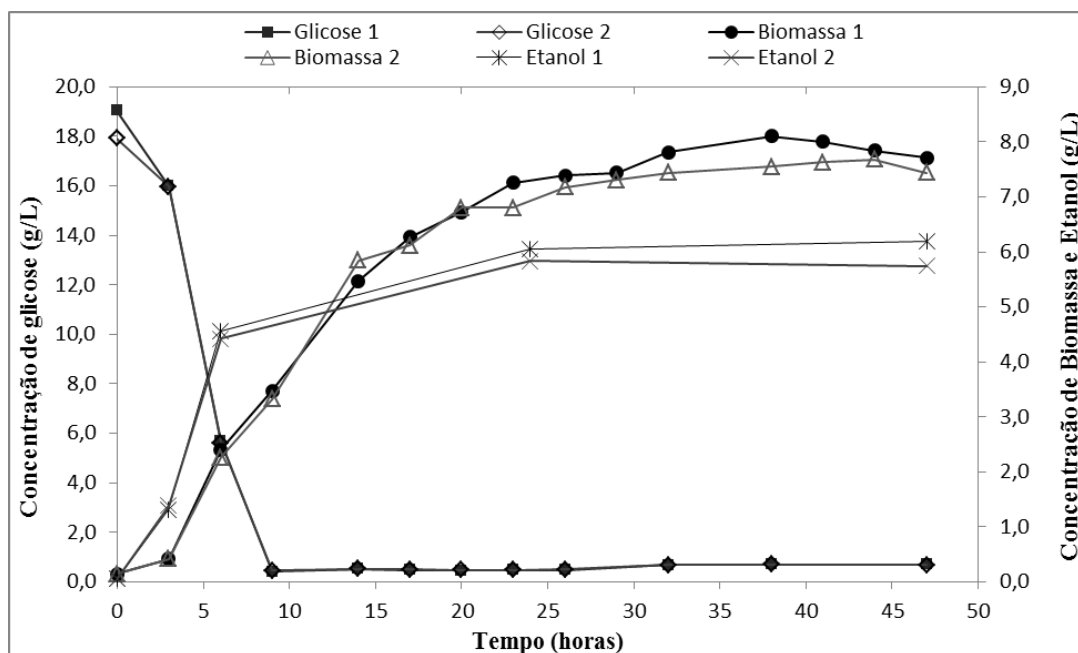


Figura 6.19. Perfis cinéticos de crescimento da cepa JP1 em meio YPD a 32 °C e 250 rpm. Crescimento de biomassa celular e consumo de glicose. Cada experimento foi realizado em duplicata com descolamento de tempo no início, de forma a maximizar o número de amostras.

A análise da Figura 6.19 permite identificar as diferentes fases do crescimento, apresentando uma curta fase “lag” de adaptação (menos de 2 h), uma fase exponencial de 4 h até 20 h de cultivo e a fase estacionária de 20 h até 28 h. A concentração de etanol é baixa, como é de fato objetivo para essa fase de crescimento e propagação celular, chegando até 5,8 g/L e 6,1 g/L de etanol. A concentração de biomassa atingiu o valor máximo de 8,1 g/L, sendo uma concentração média de 6,7 g/L ao final da fase exponencial de crescimento, em 20 h. O rendimento de biomassa por substrato ($Y_{x/s}$) foi de 0,37 (g/g). Desta forma, foi definido como 20 h o tempo de propagação a ser adotado.

6.2.3 Ensaio de fermentação

Experimentos prévios comparativos entre diferentes formas de condução de fermentação e diferentes formas de agitação sobre a fermentação alcoólica, avaliando-se maior ou menor disponibilidade de oxigênio em um sistema com uma rolha permeável ou em sistema que impede a entrada de ar (*air lock*), mas permite a liberação de gás carbônico, indicaram que a condição selecionada para a realização dos experimentos de produção de etanol foi com o uso do *air lock*, temperatura de 32 °C e baixa agitação (150 rpm). Os resultados podem ser visto no Apêndice A.

Após a definição das condições de cultivo e da concentração inicial de inóculo, visando avaliar a capacidade de fermentação e a influência do meio sobre a cepa JP1, foram realizados testes com meio YPD 35, YPD 50 e melação diluído, conforme descrito na seção 5.4.5. Assim, todos os meios de inóculo de levedura propagados (com tempo padronizado de 20 h) foram adicionados ao reator de fermentação em uma relação de 10% (v/v), ficando assim com uma concentração inicial de biomassa em torno de 0,7 g/L de massa seca.

A Figura 6.20 mostra os perfis cinéticos de três diferentes experimentos, enquanto a Tabela 6.10 apresenta a descrição das três condições e resume os resultados dos ensaios de fermentação com a cepa JP1, até um tempo final de 24 h de reação.

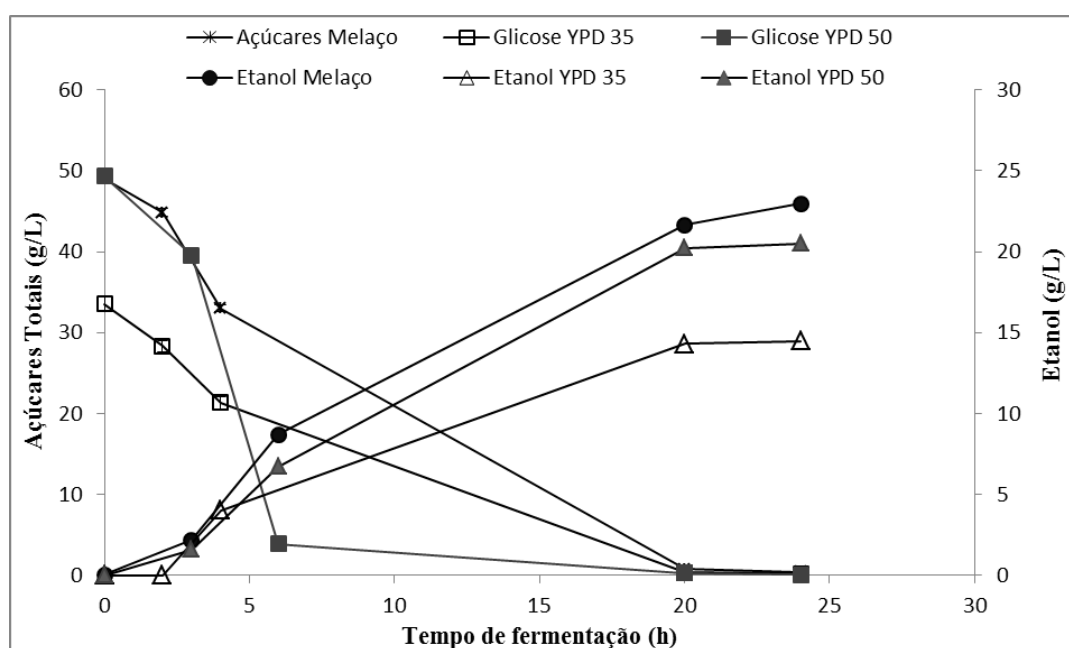


Figura 6.20. Cinética de consumo de açúcares e produção de etanol para a cepa JP1 em 3 diferentes meios.

Segundo a Figura 6.20, os perfis de consumo dos açúcares totais foram muito próximos entre si: em 24 h toda glicose havia sido completamente consumida para os testes com meio YPD e, mesmo para o meio com melação, a soma das concentrações de sacarose, glicose e frutose estava inferior a 0,5 g/L. Os perfis de produção de etanol para os três diferentes meios também foram similares. A informação mais relevante desse estudo foi que a cepa de levedura JP1 apresentou não somente um mesmo perfil de consumo e conversão em etanol, mas também, uma resposta equivalente em termos de rendimento e eficiência de fermentação.

Tabela 6.10. Condições e respostas obtidas em experimentos avaliando diferentes meios de fermentação para a cepa JP1.

Experimento	Açúcar Total inicial (g/L)	Etanol Final (g/L)	Rendimento ($Y_{P/S}$)	Produtividade (g/(L.h))	Eficiência (%)
YPD 35	33,56	14,49	0,43	0,60	84,55%
YPD 50	49,32	20,51	0,42	0,85	81,44%
Melaço	49,05	22,97	0,42	0,96	81,39%

O experimento com meio melaço apresentou o mesmo rendimento em etanol ($Y_{P/S}=0,42$) do que com meio padronizado YPD 50, e um valor próximo de eficiência de fermentação de 81,39 %.

Desta forma, foi possível concluir que o meio com melaço diluído forneceu todos os nutrientes necessários para manutenção celular e fermentação alcoólica, tanto quanto o meio padrão com glicose pura e fontes adicionais de nitrogênio e demais nutrientes, não havendo necessidade de qualquer tipo de suplementação no meio para os testes seguintes.

6.2.4 Medição da tensão superficial dos meios

Tendo em vista o possível efeito do etanol, dos sais, açúcares e demais compostos provenientes do melaço e da levedura e seus componentes celulares sobre a variação na tensão superficial da fase líquida que estará presente na alimentação da membrana, foi determinado o valor da tensão superficial dos diferentes meios de alimentação utilizado o método da gota pendente. Deve ser ressaltada a importância do valor de tensão superficial da alimentação, buscando evitar o processo de molhamento da membrana no processo acoplado. Quanto mais baixo o valor de tensão superficial do líquido, maior a chance de se sobrepujar a pressão de entrada de líquido nos poros, conforme discutido no item 4.3.1.

A Tabela 6.11 apresenta os valores medidos de tensão superficial para os meios sintéticos de água destilada e etanol com 5 e 10% (m/m), meio simulado com melaço diluído em água com adição de etanol com uma concentração final de 5% e meio final de fermentação (5% de etanol). Ainda, como comparação, foi analisada a amostra de permeado com 18% (m/m) de etanol e uma solução 70% (v/v) de etanol, ou 64% (m/m).

Tabela 6.11: Valores de tensão superficial de diferentes amostras a 25°C.

Amostra	Tensão Superficial (mN/m)
Água destilada	72,6
Água / Etanol 5% (m/m)	60,2
Água / Etanol 10% (m/m)	55,1
Melaço diluído (5%)	55,2
Meio de Fermentação (5%)	42,6
Permeado Etanol 18% (m/m)	43,9
Água / Etanol 64% (m/m)	27,0

Como era esperado, o etanol diminui a tensão superficial em relação à água pura (72,6 mN/m), chegando a 55,1 mN/m para solução com 10% de etanol. Outro fato relevante foi notar que o meio com melaço reduz ainda mais a tensão superficial do meio para uma mesma concentração de etanol, de 60,2 para 55,2 mN/m. Indicando que os componentes orgânicos presentes no melaço foram capazes de promover uma leve redução da tensão superficial. Outra observação relevante se deve ao fato de o meio de fermentação ter reduzido ainda mais a tensão superficial em relação ao meio com melaço, ambos com mesma concentração de etanol (5%). Este fato provavelmente se deve a presença da levedura e de seus componentes celulares, como aminoácidos, proteínas e glicoproteínas. Nenhuma dessas amostras apresentou molhamento da membrana (quando existe molhamento, visualmente é possível notar líquido na corrente de permeado). Foi medido ainda, como referência, a tensão superficial do permeado contendo 18% de etanol com um valor de 43,9 mN/m.

De acordo com FRANKEN *et al.* (1987), solutos orgânicos presentes na solução promovem uma redução na tensão de superficial, podendo chegar ao molhamento da membrana. Por meio de considerações teóricas e com um método experimental, os autores calcularam uma tensão superficial crítica em que a membrana será molhada, o valor crítico de molhamento foi de 25 mN/m para membrana de PVDF, para um ângulo de contato

próximo de zero, ou seja, abaixo desse valor de tensão superficial o líquido irá com certeza molhar a membrana.

É interessante apontar que, acidentalmente, o módulo de DM entrou em contato com uma solução de etanol 70% (v/v) e a membrana molhou instantaneamente. A Figura 6.21 mostra como a membrana cheia de líquido em seus poros mudou de aspecto e até de coloração, de branco (a) para um castanho amarelado (b).

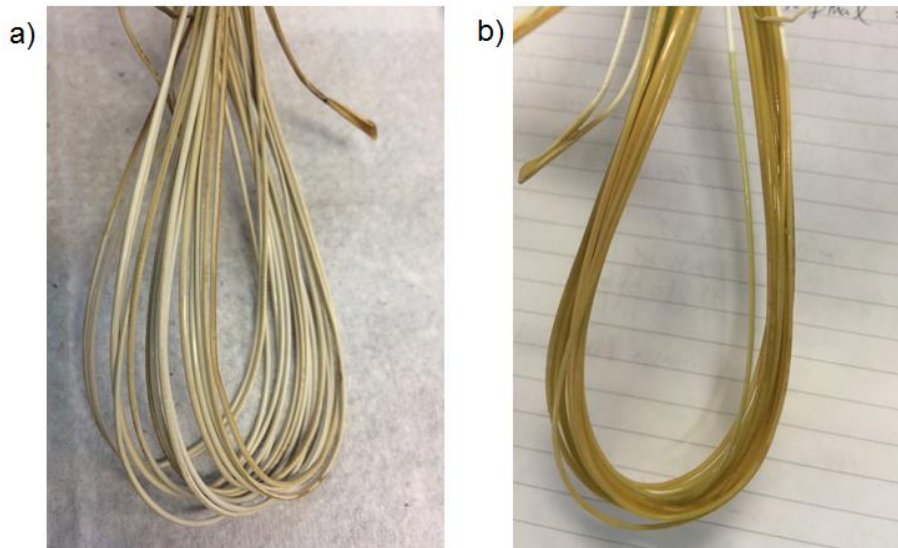


Figura 6.21. Imagem de fotografia da membrana de PVDF seca antes (a) e depois de entrar em contato com solução de etanol 70% (v/v), molhada (b).

Portanto, os resultados apresentados estão de acordo com resultados da literatura (FRANKEN *et al.*, 1987), mostrando que houve apenas entrada de líquido nos poros da membrana com uma solução com 27,0 mN/m. Em todas as demais condições testadas acima 42,6 mN/m, o sistema de DM operou bem, sem molhamento.

6.2.5 Remoção de etanol em meio contendo melaço

Para o teste de remoção de etanol por DM em meio simulado, o melaço foi diluído 10 vezes em água, com adição de etanol de forma a ter uma concentração final de 5% (m/m) de etanol. Foi ainda adicionado 0,5 g/L de azida de sódio, para evitar a contaminação no meio. Essa condição busca mimetizar as condições de um meio real, avaliando o efeito dos açúcares e demais componentes do melaço, porém sem a presença de qualquer microrganismo no meio. Posteriormente, foi realizado um teste de desempenho da membrana, sob as mesmas condições de operação, com o meio final da fermentação de melaço, desta forma contendo a levedura, o etanol produzido e os demais subprodutos gerados durante o processo

fermentativo, como glicerol e ácidos orgânicos. A condução da fermentação do melaço, para gerar este meio de alimentação para esse teste, está descrita na seção 5.4.5. Os testes foram realizados a temperatura de alimentação de 30°C, no mesmo reator e sob mesma agitação.

Os resultados de destilação por membranas em meio simulado de melaço e meio de fermentação, e em comparação com meio sintético padrão etanol e água, estão exibidos na Tabela 6.12.

Tabela 6.12: Resultados dos experimentos com meio simulado e meio final de fermentação em comparação com meio sintético.

Condição	Temperatura (°C)	Etanol Alimentação (%)	Etanol Permeado (%)	α	Fluxo Total (g/m ² .h)	Fluxo Etanol (g/m ² .h)
Meio Sintético	30	4,7	18,9	4,7	560,6	106,0
Meio Simulado (melaço)	30	5,3	21,7	5,0	487,6	105,7
Meio Final de Fermentação	30	4,2	18,9	5,3	457,2	86,2

O resultado mostra que as condições em meio simulado com melaço diluído e com o meio final de fermentação apresentaram desempenho similar com um valor calculado de ISP de 1,95 e 1,97 kg/(m².h), respectivamente. Pode-se observar ainda a influência da concentração de açúcares e componentes presentes no melaço sobre o fluxo total e na seletividade. Nota-se que houve um ligeiro aumento na seletividade e uma pequena diminuição no fluxo total. De acordo com CHOVAU *et al.* (2011), a seletividade do etanol em relação à água aumenta com a presença de açúcares e sais do meio de fermentação, devido ao aumento da volatilidade relativa entre etanol e água. Segundo AROUJALIAN *et al.* (2006), o efeito de açúcares causou uma leve diminuição sobre o fluxo, enquanto que DI LUCCIO (2002) reportou que o efeito dos açúcares não foi significativo sobre o desempenho da membrana na separação do etanol.

Outro fato relevante se deve à presença de levedura no meio junto com a membrana submersa, levantando a possibilidade de haver uma maior tendência à formação de *biofouling*, especialmente devido a sua natureza hidrofóbica. Os microrganismos tendem a

formar uma camada de gel adjacente à membrana, conhecida como biofilme, o que viria a restringir o transporte de etanol e água pelos poros. No caso de processos de membrana direcionados por pressão (como MF ou UF), a formação de uma camada de microrganismos na membrana resulta em um rápido declínio do fluxo de água. O fluxo de etanol diminui com aumento da formação de uma camada adicional devido à presença de levedura e seus componentes celulares. A taxa de transporte de etanol é então reduzida, com a diminuição do coeficiente de difusão. A taxa de difusão do etanol em uma solução aquosa diluída está em torno de $1,2 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$, enquanto este coeficiente de difusão é bem inferior quando na presença de componentes celulares, aproximadamente $1,0 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$, conforme relatado por GRYTA (2001). O autor apresentou ainda resultados experimentais indicando que não houve qualquer problema de *biofouling* sobre a superfície da membrana nos testes de longa exposição, mas que os fluxos permeados foram menores com a presença de levedura em comparação com as mesmas condições sem a levedura. Sendo assim, o valor de fluxo total e de etanol mais baixo no experimento com a presença de levedura estaria de acordo com reportado na literatura.

Apesar da variação dos resultados de seletividade e fluxo total com meio real, ambos os resultados foram próximos ao resultado em meio sintético (ISP=2,1). De forma geral, foi possível concluir que o desempenho da DM em meio real, com presença dos açúcares, outros compostos orgânicos e mesmo com levedura no meio, foi equivalente ao desempenho em meio sintético.

Outra informação relevante observada pode ser destacada. O permeado obtido apresentou composição similar ao dos testes com meios de etanol e água, evidenciando assim que a DM produz um permeado muito puro, com praticamente somente etanol e água. A Figura 6.22 mostra o perfil cromatográfico da composição de uma amostra da alimentação na membrana (obtida no final de uma fermentação) e uma do permeado, deixando evidente que o único componente presente em quantidades significativas foi o etanol.

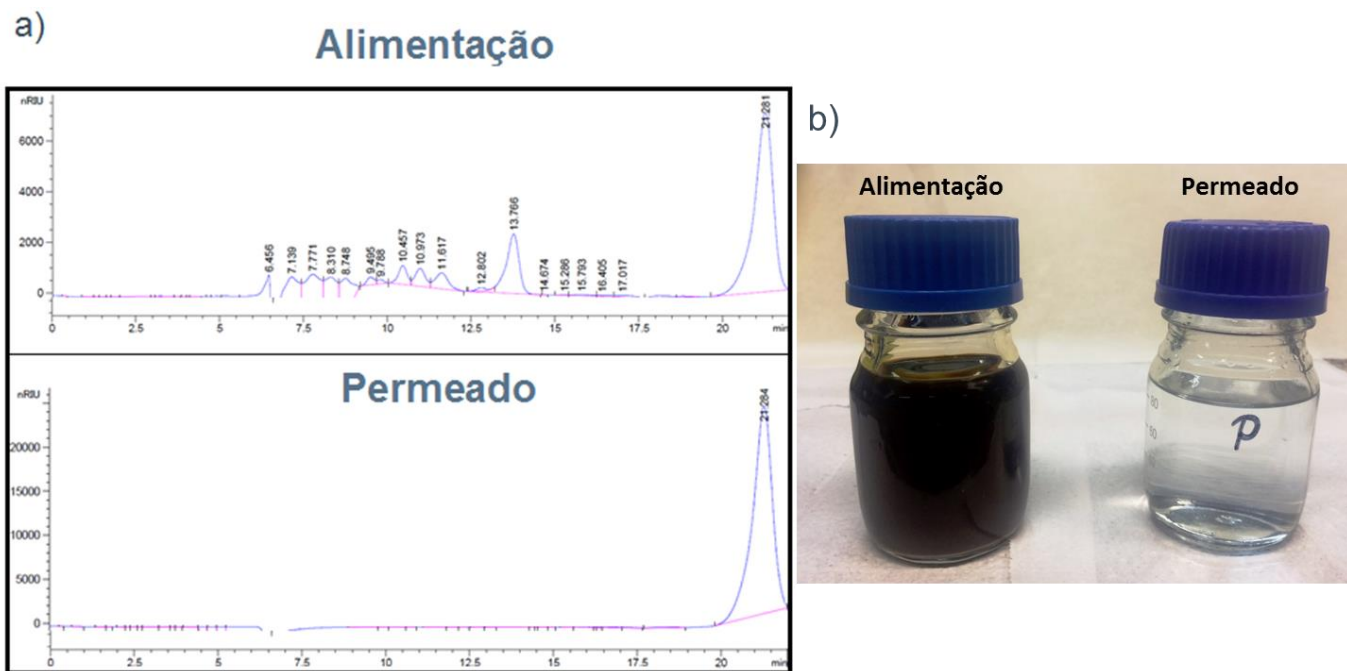


Figura 6.22. Cromatogramas da alimentação e do permeado (a) e uma fotografia com as amostras da alimentação e permeado (b).

Vale ressaltar que uma série de compostos orgânicos identificados (como sacarose, glicose, frutose, glicerol, ácido succínico, entre outros), e outros não identificados, no cromatograma da alimentação, podem ser visualizados em contraposição com o cromatograma do permeado. Assim, por exemplo, nenhum açúcar passa através da membrana, como era de se esperar tendo em vista a natureza do processo de separação. A figura revela ainda uma fotografia das amostras de alimentação e do permeado, ressaltando de forma visual a diferença de aspecto das duas amostras, antes e depois de passar pela membrana com o etanol já removido. A Tabela 6.13 mostra ainda a composição das amostras do teste de DM de remoção de etanol após o final da fermentação de 24h.

Tabela 6.13: Composição das amostras no teste de DM de remoção de etanol após final da fermentação.

Amostra	Sacarose (g/L)	Glicose (g/L)	Frutose (g/L)	Etanol (g/L)
Início da Fermentação	34,64	7,16	7,24	0,11
Final Fermentação (Alimentação)	0,26	0,09	0,11	41,9
Permeado	0,00	0,00	0,00	188,5

Os resultados indicaram que o tempo de 24 horas de fermentação do melaço foi suficiente para o consumo de praticamente todo o açúcar total no meio, garantindo o término da fermentação e o máximo de etanol foi produzido. Essa amostra do final da fermentação equivale à amostra de alimentação do teste de DM, com menos de 0,5 g/L de açúcares e 4,2% (m/m) de etanol e a amostra de permeado somente com etanol e água, com 18,9% de etanol.

6.2.6 O Processo DM acoplado

Após os testes de remoção do etanol por DM ao final de uma batelada simples de fermentação, foram iniciados os testes acoplados ao processo de fermentação para remoção contínua do etanol. Foram relatados os resultados de três experimentos: um de 20 h com batelada simples; de 26 h com batelada alimentada; e um teste de longa duração de 215 h em processo semicontínuo.

6.2.6.1 Experimento acoplado I: batelada simples (20 h)

O primeiro teste, com a membrana submersa operando com a remoção contínua de etanol de forma acoplada ao fermentador, foi conduzido como uma batelada simples. Neste primeiro ensaio, a membrana foi submergida e testada em meio com alta concentração de açúcares, na fase inicial da batelada, com a presença de levedura em alta atividade de fermentação, gás carbônico, etanol e outros subprodutos que estão sendo produzidos, assim representado maior complexidade de condição para a membrana ser avaliada. Buscou-se ainda demonstrar os possíveis efeitos de ganhos de eficiência com a remoção do etanol durante a fermentação. A Figura 6.23 mostra os resultados dos experimentos com e sem o

sistema de DM acoplado. O experimento sem a membrana foi o controle, realizado sob as mesmas condições, com mesmo meio inicial e mesmo inóculo.

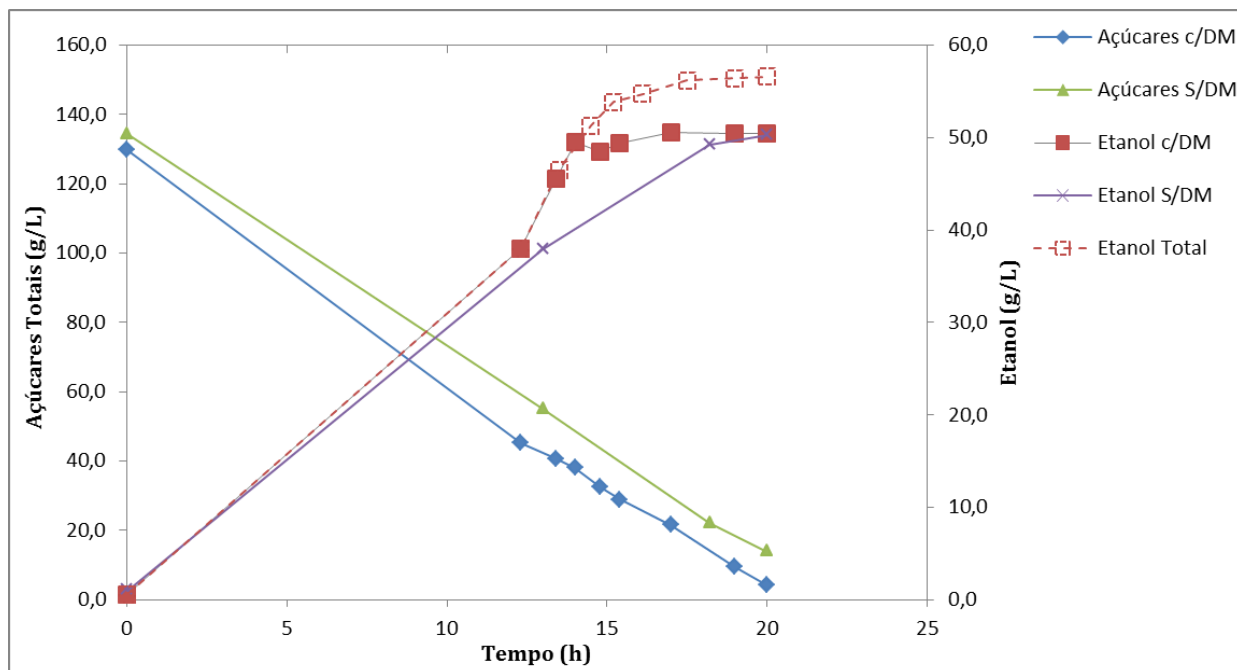


Figura 6.23: Curvas de concentração de açúcares totais e etanol dos experimentos com e sem membrana. Curva com linha pontilhada representa a concentração total de etanol produzida.

Os perfis de consumo de AT foram similares, iniciando com 130 g/L e terminando com menos de 20 g/L após 20h. As curvas com as concentrações de etanol mostram o perfil da produção de etanol do processo com e sem membrana. Importante destacar a curva de linha pontilhada que representa a concentração total de etanol produzida, que corresponde ao valor calculado de etanol medido no meio somado com os montantes de etanol removidos pela membrana para cada tempo de remoção. Esses valores da quantidade acumulada de etanol produzido foram convertidos em concentração para o cálculo de etanol total exibido no gráfico.

Os parâmetros de resposta dos dois experimentos podem ser observados pela Tabela 6.14.

Tabela 6.14: Resultados de fermentação para o experimento I com e sem a membrana, calculados no final de 20 horas de experimento. Os erros indicados representam o desvio padrão de cada medida.

Experimento	Etanol no meio (g/L)	Etanol total produzido (g/L)	Rendimento ($Y_{P/S}$)	Produtividade (g/(L.h))	Eficiência de Fermentação (%)
Sem DM	50,26 ± 0,44	50,26 ± 0,44	0,40 ± 0,01	2,46 ± 0,02	77,5 ± 0,7
Com DM	50,41 ± 0,50	56,58 ± 0,57	0,42 ± 0,01	2,80 ± 0,03	82,7 ± 0,8

O processo acoplado produziu 56,58 g/L de etanol em 20 h de fermentação e uma eficiência de 82,7 ± 0,8 % em comparação com 77,5 ± 0,7 % sem DM e 50,26 g/L de etanol. Portanto, houve aumento da eficiência de fermentação com a remoção do etanol pela DM em comparação com controle. Os valores de rendimento ficaram próximos, porém foi maior para o experimento com a membrana com $Y_{P/S}=0,42 \pm 0,01$ em comparação com $Y_{P/S}=0,40 \pm 0,01$ do controle.

Outro resultado importante foi o desempenho da membrana. A Tabela 6.15 mostra os resultados da DM durante o tempo de operação dentro do reator e sua comparação com os resultados obtidos com o meio sintético como alimentação.

Tabela 6.15: Resultados de desempenho da membrana durante experimento acoplado I de três diferentes amostras de permeado obtidas ao longo do tempo de fermentação.

Amostra	Temperatura (°C)	Etanol Alimentação (%)	Etanol Permeado (%)	α	Fluxo Total (g/m ² .h)	Fluxo etanol (g/m ² .h)
Meio sintético	30	4,7	18,90	4,7	560,6	106,0
Fermentação acoplada (Permeado 1)	31	4,6	17,3	4,4	666,8	115,4

Fermentação acoplada (Permeado 2)	30	5,0	14,5	3,3	658,9	95,8
Fermentação acoplada (Permeado 3)	30	4,9	15,6	3,6	649,9	101,2

O resultado mostrou que a membrana, mesmo com elevada concentração de açúcares e componentes do melaço, leveduras e compostos orgânicos gerados na fermentação, apresentou ótimo desempenho, comparável com os resultados em meio sintético somente com etanol P.A e água. Foi possível observar elevados valores de fluxo, embora com perda na seletividade. Os valores de fluxo de etanol ficaram próximos ao do meio sintético. O desempenho da DM neste experimento acoplado foi um valor médio de ISP de 1,83 kg/(m².h) em comparação com 2,1 kg/(m².h) em meio sintético.

Como discutido anteriormente, com a presença de levedura no meio junto com a membrana, havia maior probabilidade de formação de *biofouling*. No entanto, não houve qualquer efeito significativo sobre o desempenho da membrana, especialmente sobre o fluxo, que permaneceu estável durante a operação. Estes resultados estão de acordo com diversos relatos da literatura. BARANCEWICZ & GRYTA (2012), que investigaram o efeito da presença de levedura sobre uma membrana de PP, mostraram através de imagens de microscopia eletrônica de varredura que, apesar do uso prolongado do módulo DM no meio de fermentação, não foram observadas células de levedura na superfície da membrana. Os autores concluíram que a bioincrustação de levedura não ocorre nos módulos de DM aplicados na separação com etanol do meio de fermentação e este resultado foi consistente com observações reportadas por GRYTA (2001). O autor concluiu que o fenômeno de *biofouling* não foi observado nos estudos apresentados e que o módulo de DM foi utilizado intermitentemente durante alguns meses com estabilidade de fluxo. TOMASZEWSKA & BIALÓNCZYK (2016) operaram uma unidade de DM por 580 h e o fluxo de permeado permaneceu inalterado. Entretanto, os resultados de MEV revelaram uma pequena quantidade de células de levedura na superfície da membrana.

Cabe mencionar que pela primeira vez, dentre os testes experimentais realizados, a DM operou junto com uma fermentação ativa, e foi observada a presença de CO₂ no

permeado. Devido à alta atividade de fermentação, com elevada produção de gás carbônico, o meio líquido reacional ficou sob intenso borbulhamento concomitantemente à produção de etanol. Devido à configuração do módulo e do reator, havia uma parte da membrana que não estava totalmente submersa, estando em contato com o ar. Provavelmente por essa área, o CO₂ estava permeando pela membrana, sendo recolhido junto do etanol no permeado. Algumas amostras de permeado estavam com aspecto similar ao de bebidas carbonatadas. Idealmente, o módulo de DM ficaria totalmente submerso dentro do líquido no reator, minimizando este efeito. Caso haja algum interesse na remoção simultânea do etanol e do CO₂, daí esse fato pode ser relevante, inclusive podendo haver uma configuração de reator submerso que se ajuste para essa finalidade.

De qualquer forma, existe a presença de gás carbônico no meio líquido e este influencia o desempenho da membrana. A presença do CO₂ permeando através dos poros pode influenciar o transporte de etanol. Segundo GRYTA (2001), o gás carbônico influenciou o aumento do fluxo na DM em meio de fermentação, devido a algumas vantagens associadas à presença de CO₂ no sistema. Neste estudo, os resultados indicaram que a presença de bolhas de CO₂ na alimentação aumentou o fluxo em uma solução de etanol supersaturada com CO₂ em comparação com uma mesma solução sem CO₂. As bolhas de gás melhoram a turbulência no meio, e as condições na camada adjacente à superfície da membrana tornaram-se mais próximas da fase *bulk*. A formação das bolhas de CO₂ aumenta a turbulência na camada limite, o que, por sua vez, facilita a transferência de massa. Além disso, o autor propôs um modelo de destruição da camada limite promovido pelas bolhas de CO₂ produzidas pelas leveduras ativas próximas à membrana.

Ainda de acordo com GRYTA (2001), a concentração de levedura na superfície da membrana durante a operação é independente da concentração de levedura em solução, mas sim dependente das condições hidrodinâmicas. Sendo assim, existe uma situação vantajosa porque a quantidade de CO₂ produzida aumentaria ainda mais com o aumento da concentração de levedura nos fermentadores em escala industrial.

Sendo assim, por todos esses motivos associados à presença de bolhas de CO₂ no meio reacional, o ligeiro aumento de fluxo pode ser explicado. No pior caso, para o experimento acoplado I, o fluxo total foi de 649,9 g/(m².h), em comparação a 457,2 g/(m².h) para o experimento após o final da fermentação sem a produção de CO₂. Ou seja, o processo acoplado com presença de bolhas de CO₂ resultou em aumento de ao menos 42% no fluxo total permeado. Adicionalmente, deve ser ressaltado que o efeito positivo pela presença das

bolhas de CO₂ é uma importante vantagem do sistema com membranas submersas dentro do reator de fermentação. Em analogia aos biorreatores com membranas utilizados no tratamento aeróbico de efluentes, a principal desvantagem dos sistemas comerciais continua sendo o alto custo operacional, com até 70% da demanda total de energia para os BRM sendo relacionado à mitigação de incrustação pela limpeza com borbulhamento de ar (ou *air scouring*) (Judd 2006; Böhm *et al.*, 2012). O *air scouring* desempenha papel fundamental no desempenho da membrana, inibindo e removendo os agentes incrustantes da sua superfície, sendo usado justamente para induzir condições hidrodinâmicas mais favoráveis na proximidade da membrana para promover o controle de incrustação e *biofouling*. Portanto, a produção de bolhas de CO₂ se mostrou favorável em termos de fluxo, e apresenta um excelente potencial de economia de custos operacionais em relação aos processos de BRM, em relação aos custos com limpeza das membranas.

Esse primeiro experimento indicou uma série de vantagens e pontos relevantes da operação da membrana submersa com a remoção contínua acoplada ao reator de fermentação. O estudo comparativo indicou um potencial aumento de conversão de açúcares em etanol. Entretanto, devido à pequena quantidade de etanol removida do meio, não foi possível observar o descolamento maior das curvas de etanol presente no meio e etanol total produzido. Desta forma, foi planejado um segundo experimento, com alimentação suplementar de melaço e com mais tempo de operação e remoção de etanol pela membrana.

6.2.6.2 Experimento acoplado II: batelada alimentada (26 h)

A Figura 6.23 e Figura 6.24 exibem os resultados do experimento acoplado II, de comparação da fermentação em batelada alimentada com e sem a membrana. Novamente, o experimento sem a membrana foi o controle, realizado sob as mesmas condições. Para esse experimento, foi realizada uma alimentação suplementar de melaço (adição equivalente a 15 g/L de AT) com 16 h de fermentação, quando em torno de 70% dos açúcares já haviam sido consumidos (o aumento da concentração de AT pode ser observado na curva de açúcares totais no gráfico). Com a batelada alimentada, buscou-se maior ganho de rendimento em comparação com o controle. Adicionalmente, conforme planejado, o objetivo foi de operar por mais tempo o processo com a membrana, visando maior remoção de etanol do meio reacional.

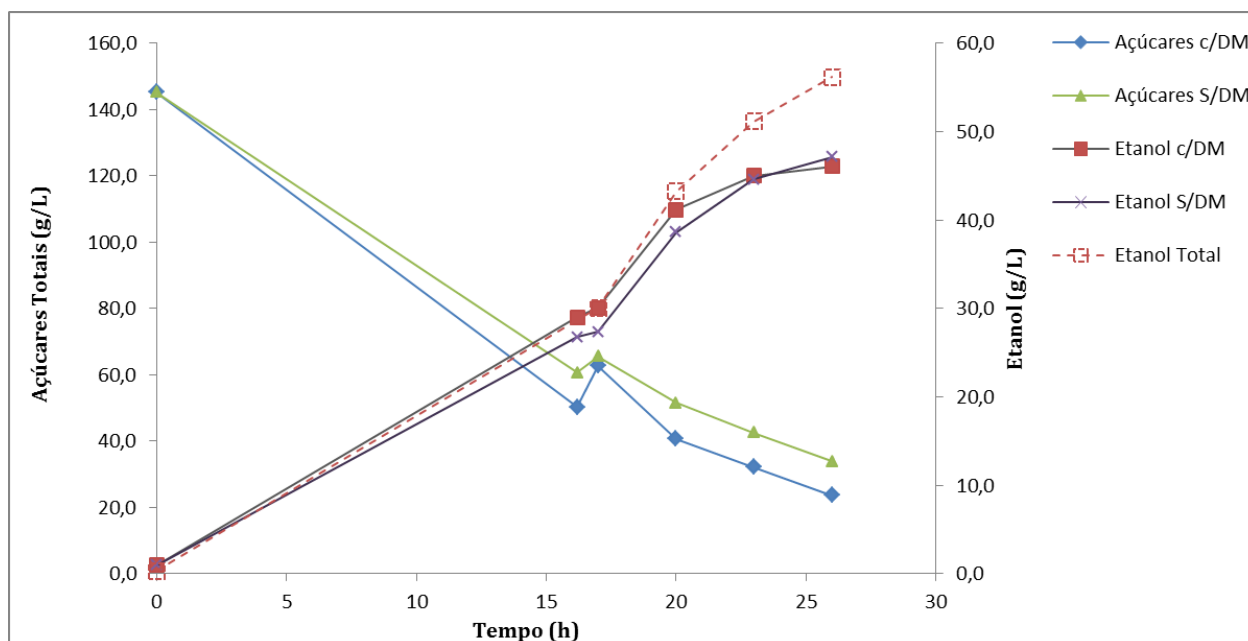


Figura 6.24: Curvas de concentração de açúcares totais e de etanol dos experimentos com e sem membrana. Curva com linha pontilhada representa a concentração total de etanol produzida.

Havia a intenção de prolongar o teste por mais tempo, com maior número de alimentações, entretanto, após a terceira remoção de permeado, a membrana apresentou vazamento através de um furo. Com o vazamento, entrou líquido na linha e o experimento precisou ser interrompido e finalizado em 26 horas. Após esse fato, a fibra do módulo foi identificada e selada com cola, com o mesmo módulo sendo utilizado nos testes posteriores.

A Tabela 6.16 apresenta os resultados das respostas em termos de eficiência de fermentação, rendimento e produtividade do processo acoplado com DM em comparação com o controle sem DM para os tempos finais de 26 h.

Tabela 6.16: Respostas dos experimentos com e sem a DM para o tempo final de 26 h. Os erros indicados representam uma unidade de desvio padrão.

Experimento	Etanol no meio (g/L)	Etanol Total Produzido (g/L)	Rendimento ($Y_{P/S}$)	Produtividade (g/(L.h))	Eficiência de Fermentação (%)
Sem DM	47,1 ± 0,7	47,1 ± 0,7	0,38 ± 0,01	1,78 ± 0,03	74,9 ± 1,1
Com DM	46,1 ± 0,7	56,2 ± 0,8	0,42 ± 0,01	2,12 ± 0,03	83,1 ± 1,7

O processo com a membrana levou a uma produção total de etanol equivalente a 56,2 g/L de etanol com uma eficiência de $83,1 \pm 1,7\%$ em comparação com $74,9 \pm 1,1\%$ no controle e 47,1 g/L total de etanol produzido. Desta forma, pode ser demonstrado mais uma vez um aumento significativo no rendimento de conversão dos açúcares em etanol, de $Y_{p/s} = 0,42 \pm 0,01$ com DM em comparação com $Y_{p/s} = 0,38 \pm 0,01$ sem a membrana, o que corresponde ao aumento de 10,9%. A produtividade de etanol também aumentou em 19,6%.

O desempenho da membrana durante o experimento acoplado II pode ser visto pela Tabela 6.17, mostrando, com base de comparação, os resultados em meio sintético novamente e do experimento I.

Tabela 6.17: Resultados de desempenho da membrana de três amostras de permeado do experimento II em comparação com o resultado em meio sintético e experimento I.

Amostra	Temperatura (°C)	Etanol Alimentação (%)	Etanol Permeado (%)	α	Fluxo Total (g/(m ² .h))	Fluxo etanol (g/(m ² .h))
Meio sintético	30	4,7	18,9	4,7	560,6	106,0
Exp I (Permeado 3)	30	4,9	15,6	3,6	649,9	101,2
Exp acoplado II (Permeado 1)	30	3,0	12,01	4,4	664,1	79,8
Exp acoplado II (Permeado 2)	30	4,1	21,30	6,3	494,7	103,4
Exp acoplado II (Permeado 3)	30	4,5	16,03	4,1	632,2	101,3

A membrana de DM acoplada ao fermentador no experimento II apresentou ótimo desempenho, chegando a um fluxo de 664,1 g/(m².h) com seletividade máxima ao etanol igual a 6,3. O valor de índice de separação médio para esse experimento II foi de 2,1 kg/(m².h), mesmo resultado obtido com meio sintético. Apesar dos valores de seletividade mais elevados, foi percebida uma leve diminuição no fluxo total e no fluxo de etanol

permeado em comparação aos testes anteriores – o fluxo total médio foi de 597,0 g/(m².h) em comparação com 658,6 g/(m².h) do Exp I.

Apesar da oscilação, o fluxo foi considerado novamente estável até o vazamento pelo furo no módulo. Como mencionado, o módulo de DM foi reparado e o mesmo foi utilizado no experimento seguinte. Antes da realização do experimento acoplado III, foi desenvolvido e realizado um procedimento de limpeza da membrana (será descrito na seção 6.2.7) e em seguida esta foi submetida a um teste de desempenho de mais longa duração em meio real com levedura. Para evitar que mais algum percalço interferisse sobre o teste e viesse a interromper o experimento acoplado de longa duração que estava sendo planejado, o módulo de DM foi submerso nesse meio por 5 dias e seu desempenho avaliado. Os resultados indicaram excelente estabilidade do fluxo (os resultados de todo desempenho ao longo do tempo serão apresentados na seção 6.2.7), indicando a ausência dos riscos de *biofouling* pelas leveduras e compostos orgânicos, bem como incrustação inorgânica dos sais provenientes do melão. Mostrou ainda que o reparo do módulo foi bem sucedido, sem que tenha sido observado qualquer outro vazamento até o final dos testes.

6.2.6.3 Experimento acoplado III: semicontínuo (215h)

O principal objetivo do experimento acoplado III, conduzido de forma semicontínua, foi de demonstração do efeito do aumento da eficiência de fermentação com a remoção de etanol pela membrana e avaliação dos modos de condução e de operação do processo. Diferentemente dos demais testes, foi projetado um novo reator de vidro, com dimensões mais ajustadas visando melhor adequação da área do módulo para remoção do etanol. O experimento foi conduzido com a manutenção do volume constante com alimentações de melão concentrado.

O planejamento envolveu a realização de um teste de longa duração, com nove dias de fermentação acoplada com módulo de DM submerso. Buscou-se avaliar a forma de operação estendendo a batelada, chegando esta a operar de modo semicontínuo. Novamente, o experimento foi realizado em paralelo com o experimento de controle sem a utilização de membrana. O mosto foi preparado com melão diluído em água com concentração inicial de AT igual a 105 g/L. As alimentações foram realizadas com meio de melão mais concentrado (232,6 g/L), com adição distribuída ao longo de 11 alimentações. A descrição das composições e a estratégia de alimentação foram apresentadas na seção 5.4.6.

A Figura 6.25 mostra o resultado de todo o teste acoplado de 215 h e a comparação com o experimento sem a membrana. Através do gráfico, podem ser observadas as curvas de consumo de açúcares e de produção de etanol, e, para o caso do teste com a membrana acoplada, a curva com linha pontilhada de etanol total produzido.

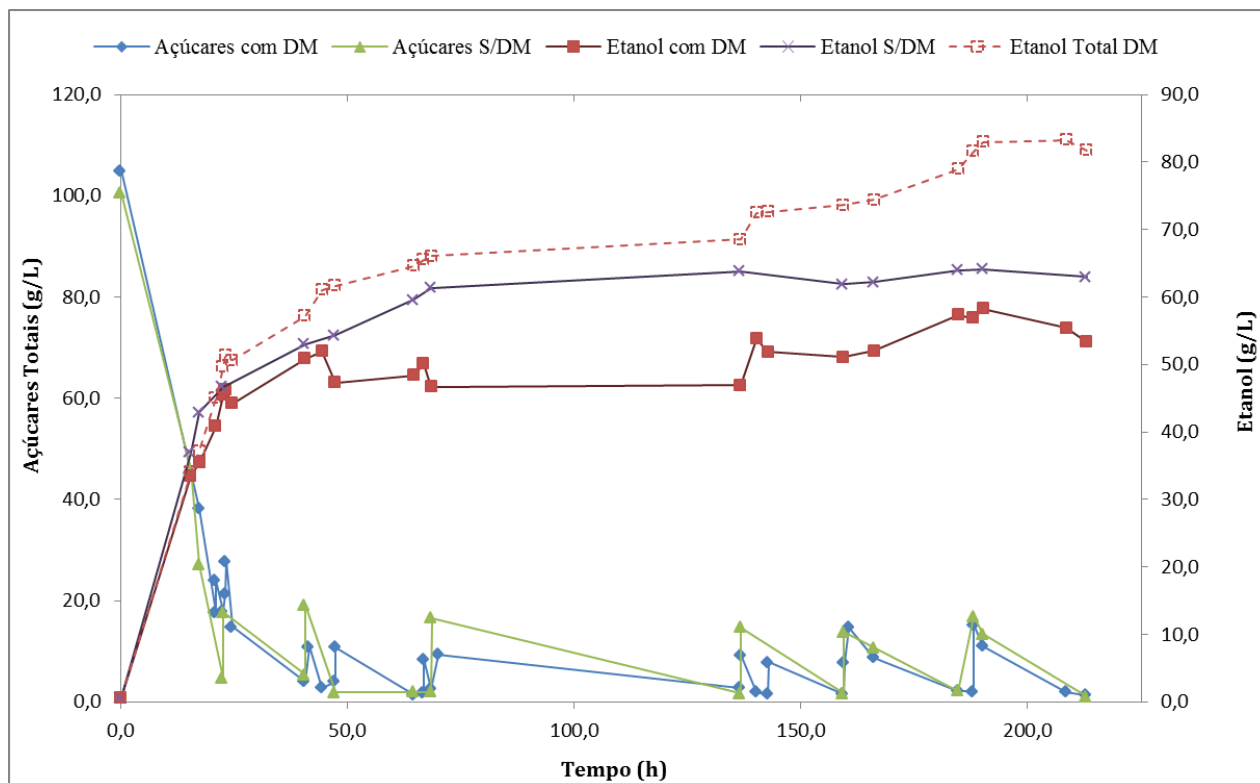


Figura 6.25: Curvas de consumo de açúcares totais e de produção de etanol para o experimento III.

O perfil da variação de AT no meio foi muito similar para os dois experimentos. Após 20 horas de consumo, os reatores foram alimentados e com 47 h de teste ambos já apresentavam concentração de AT baixas, inferiores a 10 g/L. Novas alimentações foram feitas, mas mesmo assim, devido ao rápido consumo, a concentração de açúcares foi mantida baixa dentro do reator. É possível observar as oscilações da concentração de AT pelo gráfico, indicando as alimentações. Pode-se notar que esta ficou durante o tempo de 47 h até o final de 215h constantemente baixa, variando entre 1,1 g/L e 15,2 g/L nesse longo período. A concentração de etanol presente no meio permaneceu muito próxima entre os dois experimentos até o tempo de processo de 22,5 h. Esse período (fase 1) pode ser considerado uma batelada simples, a membrana ainda tinha muito pouco tempo de operação, com baixa remoção de etanol – notar que as curvas pontilhadas de etanol total e de etanol no meio com DM estão muito próximas ainda. Nessa fase, as concentrações de AT no meio variaram drasticamente, indo de 105 g/L até 18 g/L. Uma segunda fase pode ser notada, ainda em

regime transiente, de 22,5 h até 47 h de fermentação. Esse período pode ser caracterizado como uma batelada alimentada. A concentração de etanol no meio, do experimento com DM, começa a diminuir. Entretanto, a curva de etanol total produzido situa-se em valores bem superiores ao controle. O experimento sem a remoção de etanol sob as mesmas condições iniciais e de operação, começou a apresentar uma redução nas taxas de conversão.

A terceira fase está compreendida entre o tempo de 47 h até o final do experimento, em 215 h, sendo considerada como um período de operação em semicontínua. Existia uma entrada regular de meio concentrado de melaço, e uma saída regular também intermitente de líquido (essencialmente etanol e água). O objetivo foi de manter o volume de reator constante. Como os volumes removidos pela membrana eram muito próximos aos da alimentação, mas não idênticos, para tal foi preciso, ao longo de todo o teste, fazer pequenos ajustes com algumas purgas do reator – em torno de 10% do volume do reator foi purgado. Para o controle, como não havia uma remoção de etanol e água pela membrana, a purga era feita no mesmo volume adicionado. Além na manutenção do volume constante com entrada e saída de líquido, nessa fase a concentração de etanol presente no meio no experimento com DM permaneceu quase constante ao longo de todo esse longo intervalo de tempo. Isto foi um indicativo de que estava ocorrendo a remoção e produção de etanol com taxas similares. Nota-se que a concentração de etanol no reator permaneceu quase inalterada, em 47 h apresentou valor de 52,0 g/L e ao final, após 215h, terminou com 53,3 g/L. Enquanto a produção de etanol total, que pode ser visualizada pela curva pontilhada, aumentava, se distanciando cada vez mais das duas curvas. Esse distanciamento das curvas de etanol total e etanol no controle já indicavam o maior rendimento na conversão dos açúcares em etanol. Porém, a forma mais adequada de visualizar os resultados finais de cada experimento deve ser por meio dos parâmetros de fermentação, apresentados na Tabela 6.18.

Tabela 6.18: Parâmetros de resposta dos experimentos com e sem a DM ao final de 215 horas. Os erros indicados representam uma unidade de desvio padrão.

Experimento	Etanol no meio (g/L)	Etanol total produzido (g/L)	Rendimento ($Y_{P/S}$)	Produtividade (g/(L.h))	Eficiência de Fermentação (%)
Sem Membrana	62,2 ± 0,7	62,9 ± 0,7	0,34 ± 0,01	0,29 ± 0,01	66,0 ± 0,8
Com Membrana	53,3 ± 0,8	81,5 ± 0,9	0,43 ± 0,01	0,38 ± 0,01	84,1 ± 1,1

Com base nos dados apresentados, pode-se verificar que, sob as mesmas condições, o experimento com a remoção contínua de etanol mostrou um aumento significativo em termos de desempenho com relação ao experimento sem o acoplamento com a membrana. Ao final de 215 horas, foi obtida uma eficiência de conversão dos açúcares em etanol de $84,1 \pm 1,1$ %, enquanto o processo sem a membrana apresentou eficiência de conversão em etanol de $66,0 \pm 0,8$ %. O processo com a remoção do etanol pela membrana proporcionou rendimento ao final de $Y_{P/S} = 0,43 \pm 0,01$ (g etanol / g AT) em comparação com o rendimento de $Y_{P/S} = 0,34 \pm 0,01$ (g etanol / g AT) da condição de controle.

Os resultados de desempenho do processo acoplado com a DM em comparação com o teste sem a remoção do etanol pela membrana podem ainda serem vistos na Tabela 6.19. Os valores percentuais indicam o aumento de ganho que foi obtido para cada parâmetro de resposta calculado.

Tabela 6.19: Comparação das respostas entre os experimentos com e sem a membrana para os tempos finais de 215h.

Parâmetro	Ganho percentual
Etanol Final	29,7%
Eficiência de fermentação	27,7%
Rendimento (Y_p/s)	27,7%
Produtividade (g/L.h)	30,0%

Os resultados apresentados demonstraram o efeito benéfico que a remoção de etanol através da membrana desempenhou sobre os parâmetros de eficiência do processo. Para o tempo final de 215 h de processo semicontínuo, o rendimento de conversão de açúcares em etanol foi de 27,7% superior e com uma produtividade volumétrica 30,0% maior do que o reator sem a membrana.

Um resultado próximo ao obtido neste trabalho foi reportado por GRYTA *et al.* (2000), que também realizou uma integração do processo de fermentação com DM para a produção de etanol. Segundo os autores, a remoção dos produtos pelo processo de DM diminuiu a inibição, aumentando a eficiência e a produtividade do biorreator com membrana. Para uma concentração de AT de 150 g/L o rendimento máximo obtido ao final de 67 h foi de 0,47 (g etanol/g AT), para o mesmo tempo o rendimento para o experimento sem a DM foi 0,33 (g etanol/g AT). Os resultados apresentados por BARANCEWICZ e GRYTA (2012) mostraram que a aplicação do processo DM aumentou o rendimento da fermentação em 11%, com a produtividade aumentando em quase 30%. Segundo os próprios autores, tal resultado obtido foi consistente com demais dados da literatura, que evidenciaram os benefícios de combinar a fermentação com o processo de remoção do etanol.

ATALA (2000), trabalhando com a remoção contínua de etanol do meio de fermentação através de um tanque a vácuo por um tempo total de 400 horas, obteve rendimento médio de $Y_{P/S}$ igual a 0,47. Ainda segundo o autor, a produtividade de etanol para a concentração de AT na alimentação de 230 g/L, com remoção contínua, foi 33% superior ao encontrado no processo convencional sem a remoção, mantendo a concentração de etanol no reator em torno de 50 g/L. SHABTAI *et al.* (1991) avaliaram o efeito do acoplamento de

uma unidade de pervaporação em um biorreator com células de levedura imobilizadas. Os autores operaram por um tempo total de 140 horas, sendo 80 h de forma contínua, e a produtividade de etanol do reator aumentou 11% no experimento de fermentação com a remoção do etanol em comparação com o controle.

DI LUCCIO (2000) obteve, no melhor caso dentre os experimentos realizados, um rendimento 0,49 com remoção de etanol através de membranas de PP em modulo externo, em comparação com 0,47 com experimento sem remoção de etanol e um aumento de 18% na produtividade volumétrica de etanol. O autor ainda pontuou que a concentração de etanol no meio sem a remoção e a inibição pelo acúmulo do produto afetam muito mais o crescimento e viabilidade celular do que a produção de etanol em cada célula. Mas assim, como menos células viáveis, consequentemente, menos produção de etanol.

UDRIOTTI *et al.* (1989) obtiveram aumento na produtividade de etanol de 87% na condição com remoção por DM em comparação com experimento de batelada sem DM. KASENO *et al.* (1998) reportaram aumento de 70% obtido com a remoção por membranas. Enquanto que TOMASZEWSKA & BIAŁOŃCZYK (2016) investigaram a produção de etanol a partir do soro do leite concentrado em um biorreator integrado com DCMD. A eficiência da produção de etanol com DM na fermentação de soro foi 37% superior do que sem DM e com meio de soro enriquecido com sacarose foi próxima do valor teórico, sendo 90% maior do que no processo realizado sem membranas.

LEWANDOWICZ *et al.* (2011) também utilizaram a DM para remoção do etanol do meio de fermentação e obtiveram uma eficiência de conversão de carboidratos em etanol de 88,2%. O rendimento de conversão, $Y_{P/S}$, foi de 0,45, resultado 15,6% superior ao obtido sem membrana. Além disso, após 30 h de processo, os resultados implicam em uma produtividade de etanol com DM 43% superior do que sem DM nas condições de fermentação testadas.

Como já mencionado, por todo o período dessa terceira fase, as concentrações de AT no meio também pouco variaram, mantidas em valores bem baixos. Essa condição atingida nessa etapa foi de uma condição de operação semicontínua. Evidentemente que, mesmo com as concentrações de etanol e AT quase constantes, os sais, metabólitos e outros componentes estão sendo acumulados dentro do reator. Portanto, uma informação chave desse experimento foi de acompanhar esse limite em que o acúmulo de material começa a afetar o rendimento da fermentação. A Figura 6.26 mostra justamente a variação dos valores de rendimento durante a fermentação, com e sem a remoção de etanol pela membrana.

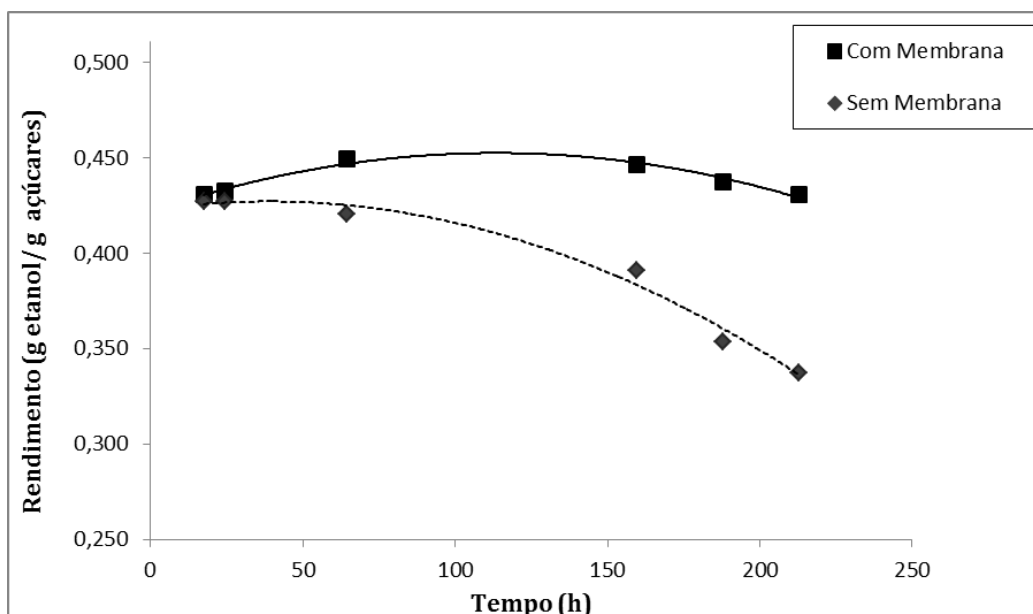


Figura 6.26: Variação do rendimento de fermentação durante o experimento III, com e sem a remoção de etanol pela membrana.

A comparação dos resultados experimentais, obtidos das duas fermentações realizadas com e sem membrana, demonstrou que a fermentação acoplada com o processo de DM apresentou maior rendimento na conversão de açúcares em etanol, evidenciando uma vez mais que o acoplamento foi capaz de promover um aumento considerável na eficiência do processo.

A curva de tendência das variações no rendimento indica que, durante as primeiras 20 h (sem a remoção pela DM), a eficiência do processo de fermentação ficou muito próxima ao experimento controle. Entretanto, após esse tempo, a condição com remoção de etanol pela DM aumentou a eficiência do processo até atingir um valor máximo. Essa eficiência depende da concentração de açúcares fornecida e, devido a este motivo, ao longo do tempo, o rendimento ($Y_{P/S}$) foi caindo para o experimento sem a membrana. Acima de uma concentração de etanol no meio de 60 g/L, foi observada a queda no rendimento para o experimento controle. Quanto maior a alimentação de açúcares para o experimento sem a membrana, menor a capacidade da levedura de conseguir converter os açúcares em etanol, assim indicando o fenômeno de inibição no processo fermentativo. Enquanto que, para o experimento com DM, o etanol era constantemente removido do meio, e quanto mais açúcar foi fornecido, maior a conversão no produto. Portanto, foi demonstrado que, com a remoção do produto da reação e agente inibidor do processo fermentativo, foi possível aumentar o rendimento da fermentação em etanol. Deste modo, a diminuição da inibição levou ao

aumento na eficiência do processo, ou seja, no rendimento de conversão de açúcares em etanol.

Entretanto, foi possível notar que houve ligeira perda de desempenho do processo acoplado, com a diminuição do rendimento em etanol, principalmente após 160 horas de processo. A condição do experimento com DM era inclusive mais drástica em termos de acúmulo de componentes como sais e metabólitos não voláteis dentro do reator, dada a purga maior realizada para o experimento sem o acoplamento. Foi possível identificar o limite em que o acúmulo de material começou a afetar o desempenho da levedura e reduzir a eficiência do processo. Esse acúmulo de sais e solutos no meio reacional, entre outros impactos, afeta o equilíbrio osmótico do meio. Deste modo, a levedura tem sua viabilidade afetada, podendo levar a um aumento na produção de glicerol no meio – resultando em menor rendimento em etanol.

As variações da concentração de glicerol e do pH do processo fermentativo do experimento III podem ser observadas na Figura 6.27.

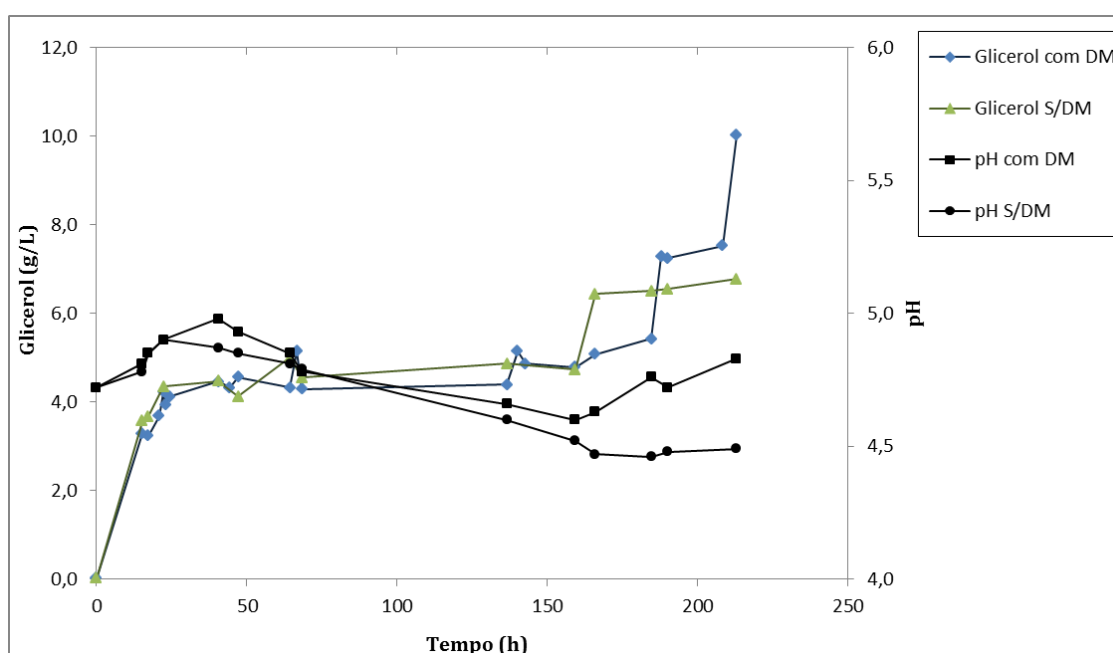


Figura 6.27: Perfil da produção de glicerol e variação do pH no meio de fermentação durante o experimento III.

É importante notar que as concentrações de glicerol no meio para o experimento com e sem DM ficaram muito próximas. No caso com a DM, ficou abaixo de 5,1 g/L por mais de 180 h, até mesmo com valores inferiores ao controle. Apenas após 188 horas de processo, o glicerol aumentou mais no processo com a DM acoplada em comparação com o controle. Ao final de 215 horas o glicerol chegou até 10 g/L, valor superior aos 6,8 g/L de glicerol obtidos

no controle. Essa tendência de aumento da concentração de glicerol pode ser justificada pelo aumento de estresse osmótico, com o aumento da concentração de sólidos, sais e outros componentes que estão sendo acumulados no meio (para o reator com a remoção de etanol pela membrana), que proporciona condição mais adversa para as leveduras. Esta condição adversa induz a levedura a produzir mais glicerol que atua justamente na regulação da pressão osmótica do meio. Outro fator relevante a ser considerado foi a manutenção do pH no meio fermentativo (entre 4,4 e 5,0) com o decorrer de todo o experimento, indicando boa estabilidade do processo e ausência de contaminação bacteriana, como bactérias lácticas e acéticas que poderiam reduzir o pH do meio.

Portanto, a membrana de DM foi bem sucedida na fermentação de longa duração (215 h) em meio com melão como fonte de carbono, uma condição ainda mais agressiva do que usado industrialmente, que apresenta mais caldo de cana do que melão com menor concentração de sais e impurezas. O processo fermentação semicontínuo acoplado com DM produziu 81,5 g/L de etanol em 215 h de fermentação com rendimento de 0,42 (g etanol/g AT) e eficiência de 84,1%, sendo 27,7% melhor do que o controle sem o uso das membranas. Um rendimento de 0,45 foi atingido em 65 h de processo, enquanto o máximo de rendimento para o experimento sem DM foi de 0,43 em um tempo de 24 h. Portanto, foi possível demonstrar o aumento da eficiência de conversão de açúcares em etanol, através da remoção do produto da fermentação de melão, pela membrana de PVDF de forma acoplada e submersa no reator.

Segundo LEWANDOWICZ *et al.* (2011), o aumento da concentração da fonte de carbono no meio pode levar a uma maior produção de etanol sem expandir as instalações existentes. Em geral, a fermentação de mosto com maior densidade (mais de 18 °Brix ¹) é realizada de modo a atingir concentração final de etanol de pelo menos 7,5% (m/m). No entanto, quando o meio de alta densidade é usado (fermentação VHG, do inglês *very high gravity*), as células de levedura são expostas a condições adversas, incluindo maior toxicidade do etanol e estresse osmótico. Desta forma, a remoção do etanol viabilizaria esse tipo de processo. Os autores também reportaram uma perda gradual na produtividade do etanol no experimento controle sem DM, atribuída principalmente pela inibição do etanol. Os resultados correspondem bem ao fato de que houve um declínio significativo no número de células e na viabilidade no sistema sem DM e que não aconteceu no sistema com remoção do etanol. A perda de viabilidade maior para o experimento sem DM, segundo os autores, se deve ao acúmulo de etanol intracelular que alterou a estrutura da membrana celular

diminuindo sua funcionalidade. Além dos conhecidos mecanismos de defesa, como a acumulação de glicerol, a tolerância ao estresse também pode ser adquirida por meio da síntese de proteínas de choque térmico (HSPs), essas proteínas são responsáveis por proteger as células de levedura contra o calor e o estresse pelo etanol. Os resultados sugerem que a DM pode influenciar consideravelmente o nível de expressão gênica responsável pela síntese das HSPs nas células¹ de levedura. O estudo mostrou que o nível de HSP durante a fermentação controle foi duas vezes maior do que durante a fermentação contínua com DM, comprovando o efeito inibitório do etanol sobre as células de levedura.

ZHANG *et al.* (2017) recentemente publicaram um estudo em processo de fermentação com alta densidade (VHG) com *Zymomonas mobilis* com a remoção de etanol através de DM para mitigar os efeitos de inibição do produto na fermentação VHG. O sistema VHG integrado com a DM proposto, para uma alimentação de glicose de 300 g/L, resultou em produção total de etanol de 127,4 g/L e eficiência de conversão de 84,9%. Segundo os autores, os resultados revelaram uma maior concentração de etanol no fermentador com menor concentração residual de glicose em comparação com experimento sem DM, com produtividade 48% maior. Comprovando a viabilidade técnica do uso da remoção do etanol pelas membranas em processos com elevada concentração de açúcares.

NAKAO *et al.* (1987) estudaram o efeito da remoção de etanol através de DM com membranas de PTFE, em processo com e sem purga de células. Os autores reportaram que a remoção do etanol também diminuiu a inibição causada pelo acúmulo do produto, aumentando o consumo de glicose, a produtividade e o rendimento do processo, quando comparado com a fermentação sem a remoção de etanol. Segundo os autores, a eficiência de fermentação foi de 86%, sendo 16% superior à eficiência para o experimento sem DM e um aumento de 3 vezes na produtividade de etanol em operação contínua. Para o caso sem purga foi observado o aumento da concentração de células no meio devido ao seu acúmulo no reator pela membrana e foi relatado que o experimento com purga apresentou maior produtividade do que o experimento sem purga. Esse fato foi explicado pela perda de eficiência das células devido ao acúmulo de sais, quando os únicos componentes removidos do meio são os voláteis. Os autores também concluíram que esse acúmulo de sais e outros compostos aumentam a pressão osmótica do meio, e que outras substâncias podem exercer efeito tóxico sobre as células.

¹ A unidade de grau Brix é uma escala numérica de índice de refração que indica a porcentagem de sólidos solúveis contidas em uma solução, em que 1 °Brix equivale a 1% (m/m) de açúcar.

Desta forma, a questão do acúmulo de material durante o processo acoplado desempenha efeito relevante sobre a eficiência do processo. Desta forma a purga desempenha um papel chave para a manutenção da viabilidade da operação de um sistema contínuo. Enquanto que, para o caso em que não haja purga do reator, o efeito de acúmulo exerce um papel na limitação do tempo máximo em que a batelada estendida pode durar, ou seja, o tempo de operação semicontínua. Assim, o tempo pelo qual a batelada pode ser estendida foi estimado através dos resultados obtidos experimentalmente, conforme exposto na Figura do Apêndice C. A variação de rendimento no experimento acoplado com o tempo e o máximo de rendimento antes da redução na eficiência de conversão dos AT e etanol foram os valores calculados para o tempo de 102 h.

A Figura 6.28 mostra o desempenho da membrana de PVDF de DM submersa no experimento III em termos de fluxo e seletividade. A membrana passou por um longo período de operação e ficou submersa por um tempo de 200 horas, sem que houvesse alguma parada para procedimento de limpeza da membrana durante o teste.

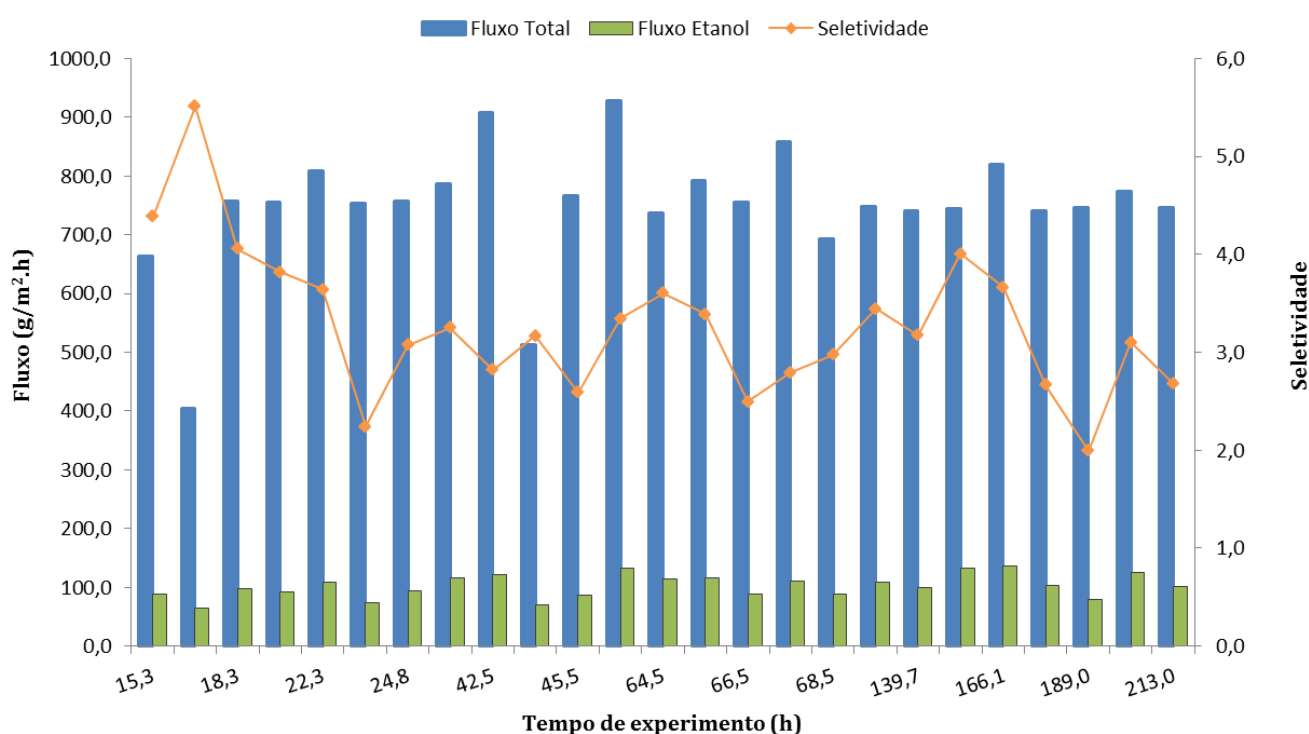


Figura 6.28: Variação dos fluxos e seletividade da membrana de DM para o experimento III.

Pela análise da Figura 6.28, pode-se notar que não houve qualquer tendência de queda no fluxo ao longo do tempo e, portanto, pode-se dizer que não houve perda de desempenho da membrana ao longo de todo experimento de longa duração. As variações percebidas de

fluxo e seletividade podem ser atribuídas às oscilações da temperatura (que ficou entre 29°C e 32°C) e das variações de concentração do etanol (entre 3,4% e 5,8 %) e outros compostos no meio. A Tabela 6.20 mostra os valores médios de desempenho obtidos ao longo do experimento III, ainda usando como referência os experimentos I e II. Como já mostrado anteriormente, o desempenho da membrana foi pouco alterado em relação à alimentação com o meio sintético, novamente mostrando que os fluxos não foram afetados negativamente pela presença de açúcares na alimentação, ou mesmo de células de levedura, e ainda com o aumento de fluxo provavelmente provocado pelas bolhas de CO₂ gerado, como discutido anteriormente.

Tabela 6.20: Valores médios de condição e desempenho da DM nos experimentos I, II e III.

Experimento	Temperatura (°C)	Etanol Alimentação (%)	Etanol Permeado (%)	α	Fluxo Total (g/(m ² .h))	Fluxo Etanol (g/(m ² .h))
Exp I	30,0	4,8	15,8	3,8	658,6	104,1
Exp II	30,3	3,9	16,4	4,9	597,0	95,5
Exp III	30,2	4,7	13,7	3,4	747,9	102,1

O módulo de DM acoplado ao fermentador no experimento III apresentou novamente ótimo desempenho, chegando a apresentar fluxo permeado total de 907 g/(m².h) e seletividade máxima de 5,5. O valor de índice de separação médio para esse experimento III foi de 1,8 kg/(m².h), similar aos obtidos anteriormente. Neste teste de longa duração, foram percebidos valores inferiores de seletividade, e um leve aumento no fluxo total em comparação aos testes anteriores, com um fluxo total médio de 747,9 g/(m².h). Este fato pode ser devido a mudanças nas propriedades da membrana, tendo em vista que este mesmo módulo já havia sido usado por cerca de 300 horas, em torno de 270 h em meio de melaço, mais 30 horas em meio sintético. Esse aumento do fluxo permeado pela membrana, conseqüentemente pode ter ocasionado um aumento no efeito do fenômeno de polarização de concentração, assim explicando a redução na seletividade.

Os testes demonstraram ainda que não houve necessidade de tratamento do meio para a operação da membrana. Foi verificado que a membrana operou de forma submersa por mais de 270 horas sem apresentar colmatação significativa ou qualquer indício de *fouling*

irreversível. Portanto, a unidade de DM submersa foi potencialmente capaz de substituir parcialmente a unidade de centrífuga para remoção e reciclo de células, mais usualmente utilizada em um processo convencional de etanol.

CALIBO *et al.* (1987) realizaram um longo teste de fermentação contínua, em solução concentrada de glicose e outro com melão, acoplada com DM com membranas de PTFE. Os resultados experimentais indicaram que o módulo conseguiu remover uma significativa quantidade de etanol do meio de fermentação com aumento no rendimento e na produtividade de etanol. Durante os experimentos, verificou-se que a operação de longa duração com DM foi possível (sendo 430 h usando o meio de glicose e 695 h usando o meio de melão) e não se observou alteração significativa no desempenho de separação de etanol no módulo de PTFE. A seletividade permaneceu praticamente constante durante os dois experimentos, com valor em torno de 7,0 e um fluxo total de 230 g/(m².h).

GRYTA *et al.* (2000) trabalharam com DCMD com membranas de PP na remoção contínua de etanol a partir de meios de fermentação por um tempo total de 67 horas e obtiveram fluxo total em torno de 900 g/(m².h) e seletividade de 4,6. DI LUCCIO (2001), utilizando um módulo externo com membranas de PP operando acoplado com a fermentação por um tempo de 43 h, obteve fluxo total médio de 43,6 g/(m².h) e seletividade de 6,3. Apesar do valor baixo de fluxo permeado obtido, segundo o autor, a membrana operou bem sem a aderência de células na superfície das fibras e sem que houvesse perda significativa no desempenho da membrana, embora tenha observado pontos de acúmulo de material dentro dos módulos.

ZHANG *et al.* (2017), com sistema acoplado de VMD com membranas de PTFE mantendo concentração de etanol de 86,8 g/L no meio, apontaram que o fluxo de permeado de 109 g/(m².h) com 20 horas de teste diminuiu para 80 g/(m².h) com 52 h de experimento. Segundo os autores, esses dados sugerem que a DM funcionou bem para a remoção de etanol da solução concentrada, porém as impurezas no meio de fermentação sujaram a membrana, apresentando assim indícios de *fouling*. UDRIOTTI *et al.* (1988) também utilizando membranas de PTFE, observaram que a seletividade da membrana de DM foi constante ao longo de 22 h, em torno de 1,6, e o fluxo de etanol foi igual a 220 g/(m².h). Para determinar se a incrustação da membrana, devido aos componentes do meio e células de levedura, poderia se tornar importante durante operações mais longas, o reciclo para o módulo DM continuou mesmo após o término da produção de etanol. E os autores observaram que, após 30 h, o fluxo de permeado começou a diminuir de forma constante até 90 h, chegando a um

valor até 50% menor. Porém, ressaltaram que a membrana pôde ser regenerada simplesmente lavando com solução alcalina e secagem com ar.

Portanto, os resultados apresentados demonstraram a alta capacidade da membrana de operar por longo período de tempo. No teste com 215 h, o módulo com membranas submersas de PVDF, mesmo em meio com levedura, melão, e sendo concentrado com o tempo devido à taxa de acúmulo (de sais e metabólitos), não apresentou queda no desempenho ou indícios de incrustação. O resultado apresentado no experimento III foi significativo e expressivo em comparação com aqueles apresentados na literatura, em especial devido à boa estabilidade e fluxo superior a diversos trabalhos em condições similares. A Tabela 6.21 resume os principais trabalhos de fermentação acoplada em comparação com os resultados obtidos no presente trabalho.

Tabela 6.21. Comparação dos resultados do presente trabalho de produção de etanol acoplado com DM submerso com processos de DM da literatura. As respostas de aumento de rendimento e aumento de produtividade se referem ao ganho em relação à condição sem remoção do etanol.

Rendimento	Aumento de Rendimento	Aumento de produtividade	Fluxo (kg/m ² .h)	Seletividade (α)	Sistema	Referências
0,44	13%	200%	3,9	8,0	VMD, PTFE, externo	NAKAO <i>et al.</i> (1987)
0,34	31%	87%	0,22	1,6	DCMD, PTFE, externo	UDRIOTTI <i>et al.</i> (1989)
0,47	42%	220%	0,9	4,6	DCMD, PP, externo	GRYTA <i>et al.</i> (2000)
0,49	4%	18%	0,04	6,3	VMD, PP, externo	DI LUCCIO (2001)
0,45	16%	43%	1,1	NR	DCMD, PTFE, externo	LEWANDOWICZ <i>et al.</i> (2011)
0,49	11%	30%	0,19	6,6	DCMD, PP, externo	BARANCEWICZ e GRYTA (2012)
0,48	37%	90%	0,64	4,3	DCMD, PP, submerso	TOMASZEWSKA & BIAŁOŃCZYK (2016)
0,43	27%	48%	0,10	3,2	VMD, PTFE, externo	ZHANG <i>et al.</i> (2017)
0,45	28%	30%	0,75	3,4	VMD, PVDF, submerso	PRESENTE TRABALHO

NR: Dado não reportado. Sistema com módulo submerso ou externo ao reator.

6.2.7 Método de limpeza das membranas

Somando todo tempo de operação em que a membrana foi submetida aos testes em meio real, experimentos I, II e III, mais o teste de desempenho de longa duração em meio real com levedura, em que o módulo DM foi submerso nesse meio por 5 dias, e os testes finais após o término do Exp III, tem-se um total de mais de 350 horas de operação. A Figura 6.29 mostra o desempenho da membrana em termos de fluxo e seletividade ao longo das 360 horas de operação em condições similares com temperatura em torno de 30°C e aproximadamente 5% de etanol na alimentação.

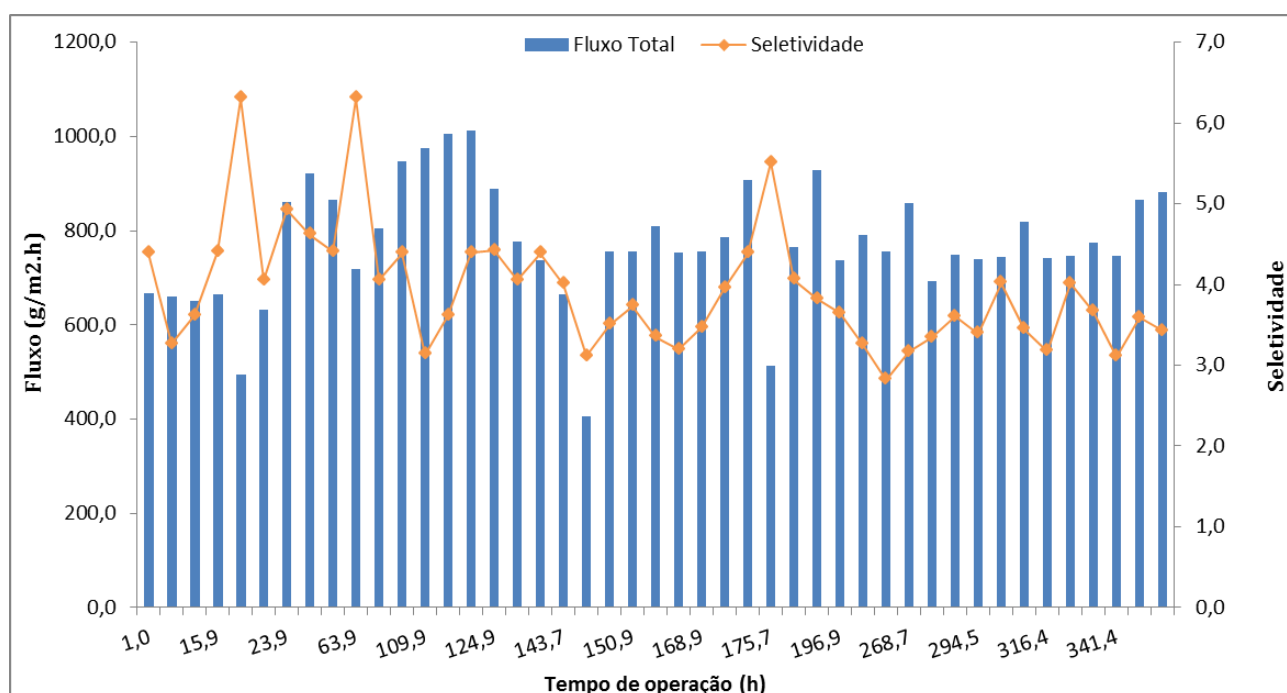


Figura 6.29: Fluxo e seletividade da membrana de DM durante o período de mais de 360h de operação.

Os resultados indicaram excelente estabilidade do fluxo, sem qualquer tendência de queda com o tempo, indicando a ausência dos riscos de *biofouling* pelas leveduras e demais compostos orgânicos, bem como incrustação inorgânica dos sais provenientes do melaço. Através desses resultados foram calculados os valores médios do fluxo total permeado, de 780 g/(m².h), e seletividade, de 3,93.

É importante reforçar que o mesmo módulo em alça com fibras de PVDF foi utilizado em todos os experimentos de DM. Como mencionado, nenhum teste necessitou de limpeza durante a algum teste, mostrando novamente a robustez não somente da membrana, mas do processo de DM submerso. Portanto, o módulo submerso testado não sofreu qualquer interrupção para limpeza devido à queda de fluxo durante a realização dos testes. Entretanto,

durante o tempo de vida útil da membrana, com mais de 360 horas de operação, foi realizado um procedimento de limpeza, para a recuperação de desempenho. Antes do início do experimento acoplado III, bem como após o seu término, foi realizado esse procedimento de recuperação da membrana.

Embora a incrustação seja mais preocupante em processos com aplicação de pressão sobre a alimentação e, desta forma, existam aparentemente menores problemas para a DM em comparação com outros processos com membranas, a limpeza das membranas também é necessária. A incrustação orgânica e inorgânica leva ao bloqueio dos poros, o que reduz o fluxo de permeado e, portanto, o desempenho da membrana diminui. Dentre estas substâncias presentes na alimentação que podem ser incrustantes estão os sais, normalmente solúveis na água, mas que podem precipitar e cristalizar na superfície das membranas. Uma das maneiras de contornar este problema é aumentar a temperatura da água e diminuir o pH. Existem ainda os depósitos de matéria orgânica, material em suspensão na água e que se deposita na superfície da membrana. Dentre esses materiais, podem ser mencionados os coloides de origem mineral ou orgânica, polissacarídeos, proteínas, e os próprios fungos e bactérias, bem como seus metabólitos gerados e componentes celulares.

Portanto, com base em alguns trabalhos da literatura (UDRIOTTI *et al.*, 1988; BAKER, 2004; ALKHUDHIRI *et al.*, 2012; TIJING *et al.*, 2015), para se promover a limpeza química e recuperação do fluxo da membrana de PVDF foi desenvolvido um procedimento de imersão em solução alcalina (NaOH) pH=10,5, aquecida com temperatura de 40°C por 2 h, seguida de imersão em solução ácida (HCl) pH=3, 40°C por 1h, e posteriormente a secagem com ar. Não foi realizado qualquer procedimento de limpeza periódica da membrana, e sim de recuperação. Os resultados da recuperação do fluxo, após o procedimento desenvolvido de limpeza, podem ser observados pela Figura 6.30.

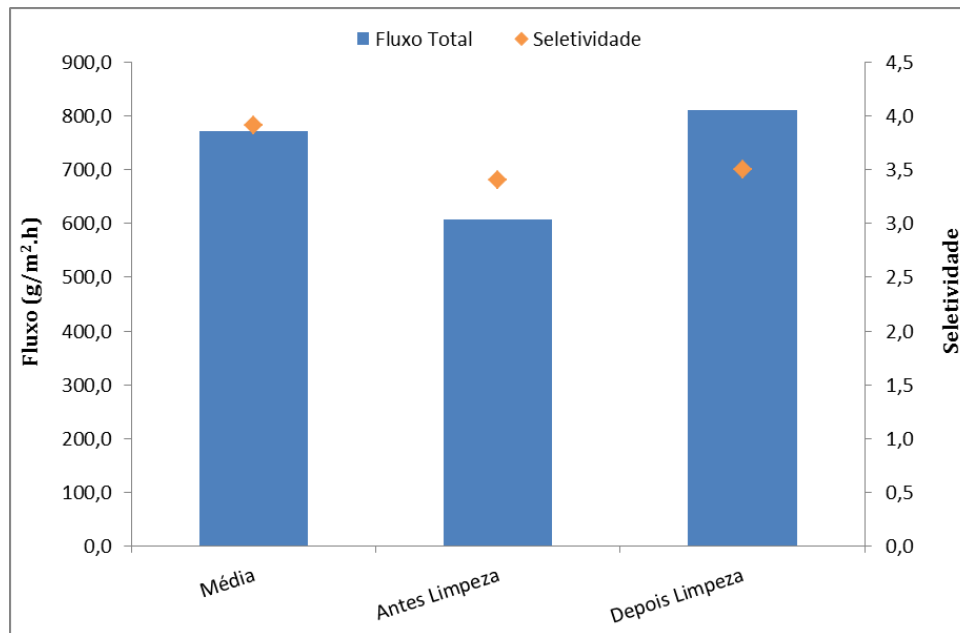


Figura 6.30: Resultado de desempenho da membrana antes e após o procedimento limpeza a 30°C com solução etanol e água 5% e comparação com o valor médio obtido ao longo de todos os testes.

Nos BRM, como falado anteriormente, existe a necessidade de borbulhamento sobre as fibras para reduzir os problemas de incrustação, inibindo e removendo os agentes incrustantes da sua superfície da membrana. Além disso, industrialmente, a retrolavagem é realizada periodicamente com o próprio permeado ou com o uso de produtos químicos, como solução alcalina ou de hipoclorito, justamente para evitar o crescimento de biofilme.

CARSTENSEN *et al.* (2012) pontuam em seu extenso trabalho de revisão que as membranas submersas oferecem, dentre outras vantagens em relação aos sistemas com membranas externas, sanitização facilitada do módulo integrado, menor gasto com energia e menores gastos com limpeza da membrana submersa, em que pode se aplicar o borbulhamento de ar pelo fundo, em vez de usar maior consumo de energia para manter a operação de fluxo cruzado.

Portanto, foi percebido ao longo de todos os testes e pelo longo período de operação da membrana de PVDF em módulo submerso na remoção de etanol, que não houve tendência de queda no fluxo ou no desempenho da membrana ao longo dos experimentos e que o fluxo pode ser retornado para seus valores ótimos de desempenho com um simples procedimento de limpeza. A utilização do módulo de forma submersa apresenta aparentemente uma vantagem em termos de estabilidade e menores riscos de *fouling* e, conseqüentemente, menores gastos potenciais com limpeza. A operação de forma submersa apresenta ainda uma grande e relevante vantagem devida à presença das bolhas de CO₂ produzidas, que melhoram

as condições hidrodinâmicas, e principalmente um excelente potencial de redução de custos operacionais a com limpeza das membranas.

6.3 Simulação do processo

Neste capítulo, serão apresentados as condições e os resultados das simulações do processo convencional (caso base) para a produção de etanol e dos processos integrados com a remoção contínua deste produto por DM (seção 6.3.2). Foi considerado para o caso base, e para todos os demais cenários avaliados nesta análise, uma planta industrial típica de açúcar e álcool, com capacidade de moagem de 2.000.000 de toneladas por ano de cana-de-açúcar e uma mistura de produção de 55% para o açúcar 45% para etanol. Foi ainda considerada uma operação de 180 dias (moagem efetiva) para cada ano safra que tem uma duração média de 210 dias. Essas condições são importantes para estabelecer uma mesma base de comparação e dimensionar toda a planta industrial. Vale ressaltar que essas premissas representam um tamanho médio de usina real de produção de açúcar e álcool.

6.3.1 Condições da simulação de processo

6.3.1.1 O caso base

A usina de açúcar e álcool considerada como o caso de base processa 2 milhões de toneladas de cana por ano. O caldo de cana extraído é dividido em 45% em massa para produção de etanol e 55% para açúcar. A planta produz etanol hidratado (92,8% m/m) e açúcar. Todo melaço gerado vai para suplementar a fermentação e todo o bagaço gerado na planta é utilizado nas caldeiras para geração de vapor, sendo este usado como utilitário na planta e também para a geração de eletricidade, que é parcialmente utilizada para equipamentos elétricos.

A unidade deste caso base tem uma produção de 21,17 m³/h de etanol, equivalente a uma produção de 95.675 m³ por ano de etanol hidratado. Este valor equivale a uma produção de 48,9 L de etanol/t de cana, condizente com valores obtidos industrialmente na região centro-sul do país (UNICA, 2017).

O processo pode ser dividido em três seções: i) tratamento do caldo; ii) fermentação; e iii) destilação (remoção e purificação do etanol). Essas três seções serão descritas a seguir. Anteriormente à implantação do processo no simulador SuperPro Designer®, todos os cálculos de balanço de massa completo do processo da seção de tratamento foram realizados em planilha eletrônica no Microsoft Excel® 2010. O balanço de massa foi feito a partir de

dados reais de um processo da Usina da Pedra (Serrana/SP) reportado por DIAS (2008) e demais dados obtidos na literatura (ANA, 2009; UNICA, 2017).

i. Seção de tratamento

A vazão de entrada na unidade produtiva é de 396 toneladas por hora de cana, equivalente a 9.523 t/dia. A cana, após o recebimento na planta, é lavada, com uma entrada da água de embebição (2.582 t/dia), e, em seguida, passa pela etapa de moagem. Na moagem, sai o bagaço de cana, aproximadamente 24% em massa, de onde é extraído o caldo de cana, que é dividido em duas correntes, para a produção de açúcar e para a fermentação. De acordo com a política de produção da usina, esse percentual destinado para açúcar ou etanol varia – neste caso, foi adotado um valor de 45% para etanol. Depois do tratamento, a vazão de caldo que segue para a fermentação é de 156,6 t/h. Proveniente da produção de açúcar é gerado o melaço com vazão de 16,9 t/h. A composição do caldo ao final do tratamento e do melaço está descrita na Tabela 6.22.

Tabela 6.22. Composição do caldo de cana-de-açúcar e do melaço. Adaptado de Mantelatto (2005) e Souza (2008).

Componente	Caldo de Cana	Melaço
Água	84,27 %	30,25 %
Açúcares totais (sacarose, glicose e frutose)	14,59 %	64,8 %
Outros sólidos	0,77 %	3,36 %
Cinzas	0,37 %	1,60 %

Os açúcares totais (AT) são os açúcares fermentescíveis: glicose, frutose e majoritariamente a sacarose. A corrente de melaço que será alimentada na fermentação passa por uma diluição de aproximadamente três vezes com água, visando atingir um teor de AT de 23% – essa é uma forma de corrigir o Brix na dorna. Desta forma, o caldo de cana a ser adicionado junto com ao melaço equivale a uma concentração de AT na corrente de alimentação da dorna de 16,7%. Essa corrente de alimentação segue para a seção de fermentação. Os cálculos gerados na planilha auxiliar em excel estão mostrados no Apêndice B.

ii. Fermentação

A Figura 6.31 mostra o fluxograma de processo das seções de fermentação e destilação do caso base.

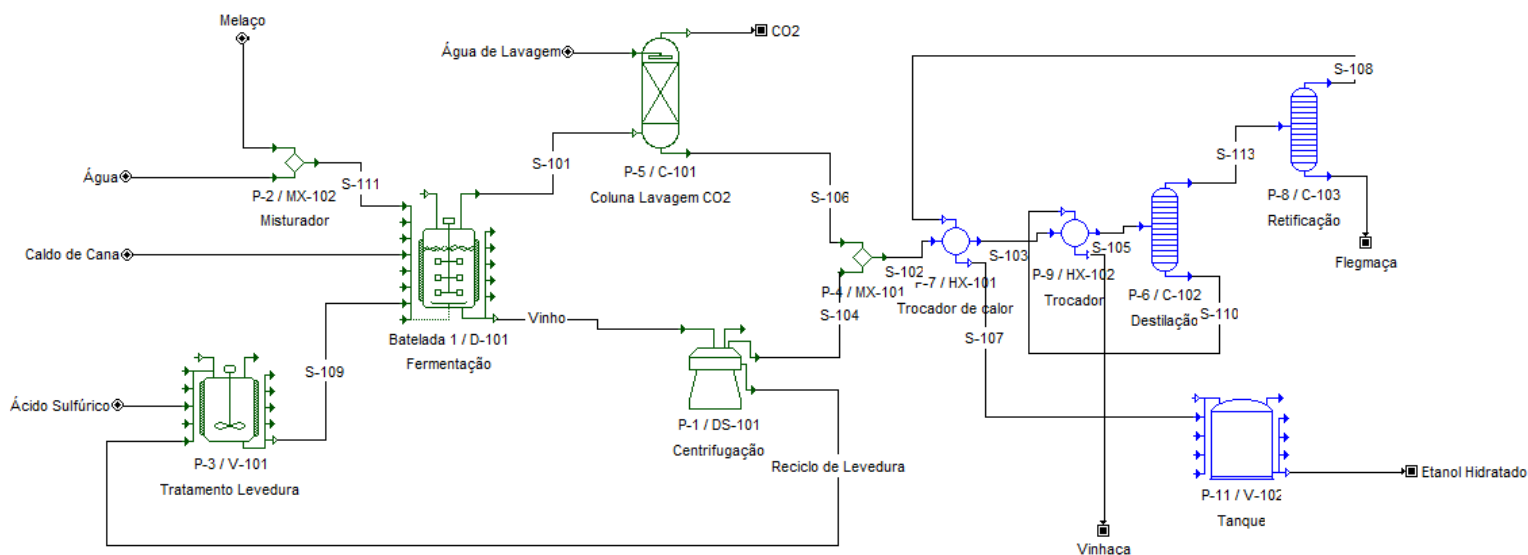


Figura 6.31. Fluxograma da unidade de fermentação e destilação no SuperPro Designer.

O fermentador considerado no simulador foi um reator de conversão estequiométrica em batelada. As reações e conversões foram determinadas com base em dados de rendimentos obtidos na indústria, como formação de etanol, levedura e outros subprodutos. O procedimento batelada em D-101 representa as reações principais e paralelas de conversão dos açúcares em etanol, levedura e subprodutos. É importante destacar que, embora todo o processo seja contínuo, a fermentação é realizada em regime de batelada alimentada. Com um sistema de escalonamento dos reatores, torna-se possível que as demais unidades operem continuamente. A temperatura dos fermentadores foi mantida em 32°C. Os açúcares foram representados pela sacarose e os valores de conversão em D-101 estão representados pelas seguintes reações na Tabela 6.23.

Tabela 6.23: Descrição das reações e os valores de consideradas no fermentador.

Reação		Extensão da conversão
1 Sacarose + 1 Água	====> 4 Etanol + 4 CO2	89,0%
342 g 18 g	184 g 176 g	
Sacarose	====> Levedura + CO2 + Água	6,6%
100 g	38,18 g 43,87 g 17,95 g	

Sacarose + Ácido Sulfúrico + Água ==> Glicerol + Solúveis + Ácidos orgânicos						4,1%
90 g	5 g	5 g	85 g	5 g	10g	

Nota-se pela primeira reação descrita que a conversão de sacarose e água em glicose mais frutose está implícita e que esta reação foi considerada com 100% de conversão. A eficiência de fermentação foi considerada igual a 89%, típico valor obtido pelas usinas anexas na região centro-sul (DIAS, 2011; ANDRIETTA, 2012) e calculada pelos dados reportados em UNICA (2017). Os valores de extensão da reação estão expressos com base no componente limitante, que são os açúcares, neste caso, a sacarose.

A conversão de formação de levedura foi calculada com base no parâmetro $Y_{x/s}$ (g células / g glicose) reportado industrialmente (ANDRIETTA, 2012) e a conversão em subprodutos no reator foi calculada com base em dados médios de usinas do estado de São Paulo de acordo com DIAS (2011). O componente “solúveis” compreende os sólidos solúveis, que neste caso são os metabólitos secundários que estão sendo formados no reator, como outros álcoois, aldeídos e cetonas. E o componente “Ácidos orgânicos” representa os principais ácidos orgânicos formados durante a fermentação, como os ácidos acético, lático e succínico. Ao final, além dos valores de glicerol e demais subprodutos estarem de acordo com valores encontrados na Usina da Pedra (DIAS, 2008), a concentração final de AT no vinho ficou em 0,1%.

Foi considerada a adição do creme de levedura (“pé-de-cuba”) no reator até completar cerca de 30% do volume do reator. As dornas de fermentação são fechadas e o dióxido de carbono gerado, que junto arrasta aproximadamente 1% de vapor de etanol, é direcionado para uma torre de lavagem do CO_2 , onde o etanol é recuperado. O volume de água necessário em C-101 foi calculado pelo simulador.

Ao término da fermentação, o vinho com uma concentração de etanol de 6,8% (m/m) ou 8,5°GL é enviado para a centrífuga, na qual ocorre a recuperação da levedura do vinho (94% da levedura é removida). O creme de levedura tratado é recirculado de volta para o fermentador. Após a centrifugação, sai a corrente de vinho sem leveduras com 7,2% de etanol e o reciclo de levedura com 47% de levedura em base úmida. A corrente de reciclo de levedura segue para a cuba de tratamento (V-101), onde ocorre a adição com mesma vazão de água e ácido sulfúrico (500 ppm), permanecendo sob agitação por um tempo de residência de 2 horas. O volume do creme de levedura que vai para a nova batelada de fermentação equivale a 28% do volume de meio reacional no fermentador.

O enchimento da dorna de fermentação (D-101) tem um tempo de 1 h. Após o enchimento com creme de levedura, ocorre a alimentação do caldo e do melão (1 h de alimentação). A fermentação ocorre em batelada em um tempo total de 8 h, incluindo o tempo de alimentação. Ao final, os reatores são esvaziados por 2 h e, em seguida, se dá o procedimento de limpeza (CIP, do inglês *clean in place*) por um tempo de 1 h. Desta forma, ao todo, cada ciclo de batelada ocorre a cada 12 h e cada dorna de fermentação opera com 2 ciclos por dia. O cálculo de dimensionamento resultou em 6 dornas, ou reatores fermentadores, de 650 m³ cada.

iii. Destilação

O vinho centrifugado, junto com a corrente de etanol recuperado, é enviado para a seção de destilação, onde é aquecido até aproximadamente 80°C, após passar por dois trocadores, um trocador (HX-101) com o etanol hidratado da coluna B levando até a temperatura de 50°C, e no trocador de calor K (HX-102) de resfriamento da vinhaça produzida na coluna A, indo de 50°C a 80°C.

O primeiro conjunto de colunas, denominadas de A, A1 e D, que no simulador foram consideradas uma única coluna (C-102), levou à produção da flegma, uma corrente com 40% de etanol (m/m), e na corrente pesada de fundo saiu a vinhaça com 0,08% (m/m) de etanol. Em seguida, existem duas outras colunas onde a flegma é alimentada, as colunas de retificação (C-103), conhecidas como B e B1, para o enriquecimento do etanol. O número de estágios, posição de alimentação e pressão de operação foram calculados pelo simulador de forma a atingir os valores inseridos de concentração de etanol na saída, mantendo as configurações e especificações padrão das unidades de destilação contínua do simulador. Para a 1ª coluna, foi dimensionada a necessidade de duas colunas de 2 m de diâmetro (especificação de diâmetro máximo dado pelo simulador) e, assim, foi calculado o número de 26 pratos em cada coluna. Na parte superior da coluna C-103, o etanol hidratado com 92,8% (m/m) é obtido como produto final. Neste caso, foram dimensionadas duas colunas com 2 m de diâmetro e 34 pratos cada. Essa corrente de etanol hidratado é, por fim, destinada para o tanque de armazenagem (V-102).

6.3.1.2 Cenários propostos

Ao todo foram avaliados quatro diferentes cenários com DM acoplada ao processo de fermentação:

- 1) Caso membrana com módulo submerso interno em operação semicontínua (C1)

- 2) Caso membrana com módulo externo em operação semicontínua (C2)
- 3) Caso membrana com módulo submerso interno em operação contínua (C3)
- 4) Caso membrana com módulo externo em operação contínua (C4)

Os principais parâmetros de processo e premissas do caso base foram mantidos para os cenários. A introdução das membranas de DM causou principalmente alterações em duas seções da planta: fermentação e destilação. Porém, é importante dentro de uma visão holística do processo avaliar todos os impactos tanto a montante quanto a jusante da inserção da membrana. Os cenários 1 e 2 são operados em modo semicontínuo, enquanto os cenários 3 e 4 foram considerados operação contínua. Em C1 e C3, o módulo foi inserido de forma submersa, interno no reator, como realizados nos testes de laboratório, e em C2 e C4, o módulo de DM foi considerado como forma de comparação externa ao fermentador.

Para os quatro cenários avaliados, houve a necessidade de uma concentração do caldo para alimentação na fermentação. O processo convencional é limitado pela concentração final de etanol no meio e, por isso, a concentração de açúcares do caldo deve ser ajustada, havendo uma diluição do melão. Para este novo processo proposto, existe a remoção contínua do etanol do meio, desta forma possibilitando trabalhar com maiores concentrações de açúcares. Assim, além de não haver necessidade de diluir o melão, o caldo passa por um concentrador, evaporando parte da água, de forma a ajustar a quantidade de água necessária ao processo acoplado. Para cada cenário, este valor variou, ficando próximo a uma concentração de 1,4 vezes, que inclusive esta dentro da faixa de eficiência dos existentes evaporadores industriais nas usinas, levando para uma concentração entre 20 e 23% de AT. É importante mencionar que as usinas já possuem tal equipamento para concentração e evaporação do caldo para produção de açúcar, para esterilização do caldo para produção de etanol e ainda, nas usinas autônomas, utilizam este para aumento do Brix. A eficiência de fermentação, para todos os cenários com remoção contínua, foi considerada igual a 90%, com base no aumento da eficiência de conversão dos açúcares em etanol, obtidos experimentalmente. É importante ressaltar que foi adotado um valor de eficiência de fermentação conservador pois, nas condições de laboratório, foi demonstrado que existe um aumento na conversão dos açúcares em etanol maior do que 5% no processo acoplado, portanto superior ao aumento de 1 ponto percentual considerado nesta simulação em relação ao processo de fermentação convencional. A seguir, cada cenário será melhor detalhado.

Os cenários 1 e 2 são processos que visam estender as atuais bateladas convencionais, continuamente produzindo e removendo o etanol, mesmo que por um dado período de tempo

superior às 8 h convencionais da batelada. Assim, essas unidades operariam em regime semicontínuo. Essa é uma forma de causar menos impacto nas plantas e nos processos convencionais hoje empregados industrialmente que, em sua grande maioria, são constituídos por fermentadores que operam em batelada alimentada. O tempo pelo qual a batelada pode ser estendida foi estimado através dos resultados obtidos experimentalmente. Conforme discutido na seção 6.2.6.3, esse tempo foi de 102 h. Diferentemente das condições industriais de fermentação, que apresentam elevada concentração celular e células muito adaptadas, resultando em rápida fermentação de 8 h, os testes em laboratório apresentaram maior tempo, de 24 h para atingir seu término. Desta forma foi calculado um fator das condições de laboratório igual a 3. Utilizando esse fator foi obtido um tempo máximo de operação de fermentação semicontínua de 34 horas. Com um tempo total de ciclo de 38 h: 1 h de enchimento; 34 h de fermentação semicontínua, sendo 26 h de operação da membrana (tendo em vista que esta seria iniciada após 8 h em que a concentração de etanol no reator atingir 6,8%); 2 h de esvaziamento; e 1h de limpeza.

Esse tempo representa ainda o máximo de concentração de sólidos, sais e demais componentes solúveis não voláteis que são acumulados dentro do reator, como glicerol, por exemplo. Desta forma, esse fator máximo de concentração de taxa de acúmulo foi calculado conforme equação descrita por NAVARRO *et. al* (2000).

$$C_f/C_0 = \frac{(1 - r^{(n+1)})}{(1 - r)}$$

Sendo, C_f/C_0 a razão da concentração de sólidos final sobre inicial, doravante denominado fator de acúmulo; r , o reciclo, ou 1 menos a purga, o valor adotado foi de 0,9 (com base no experimento III, em que foi realizada uma purga de 10%); e n , o número de ciclos, que foi de 4,25 (34 h / 8 h). Assim, o fator de acúmulo adotado (em que houve o máximo de conversão em etanol), com base nos resultados experimentais, foi de 4,1.

KIM *et al.* (1999) demonstraram, em um experimento em batelada de fermentação alcoólica com reciclo de vinhaça por 8 ciclos, que o acúmulo de compostos orgânicos e sais no meio de fermentação aumentava com cada ciclo de batelada chegando a uma concentração no meio de até 5 vezes, mas mantinha a mesma eficiência até o 4º ciclo. Até o 8º ciclo operava relativamente bem, mas uma leve diluição foi percebida na conversão. CASTRO e GIL (2007) também mostraram o efeito do aumento dos sólidos solúveis em fermentação com reciclo de vinhaça. Segundo os autores, o teor de sólidos provenientes do reciclo ao final

da quinta fermentação atingiu um valor de 25 °Brix no meio racional, muito próximo ao nível de toxicidade de 26% reportado por (NAVARRO *et al.*, 2000). Desta forma, foi adotada a premissa de manter o teor de sólidos dentro do reator em no máximo 25%.

Para todos os cenários, foi feito um balanço material para água, levando em conta as seguintes condições de restrição: fator de acúmulo máximo de 4,1, concentração de levedura dentro do reator próxima ao caso base, devendo estar entre 9-11%, concentração Brix dentro do reator sempre inferior a 25% e concentração final de etanol no meio igual a 6,8% (m/m), resultando no valor de concentração do caldo necessário.

Para os cenários 1 e 2, as membranas buscam remover o máximo de etanol, minimizando a geração de efluente, de forma a manter o sistema operando de forma contínua por 34 h a cada ciclo de 38 horas, respeitando as condições de máximo fator de acúmulo de 4,1 e as demais restrições mencionadas. Para C1, a concentração de caldo desejada foi de 1,43, removendo 36% da água presente no caldo, enquanto para C2, a concentração necessária foi 1,6, tendo em vista a presença de uma corrente de retido da membrana, com grande quantidade de água, que recircula de volta ao fermentador.

As Figuras 6.32 e 6.33 mostram os fluxogramas de processo das seções de fermentação e destilação dos cenários 1 e 2. Para os dois casos foram utilizados reatores fermentadores semicontínuos. As bombas, bem como o sistema de vácuo, foram omitidos no fluxograma.

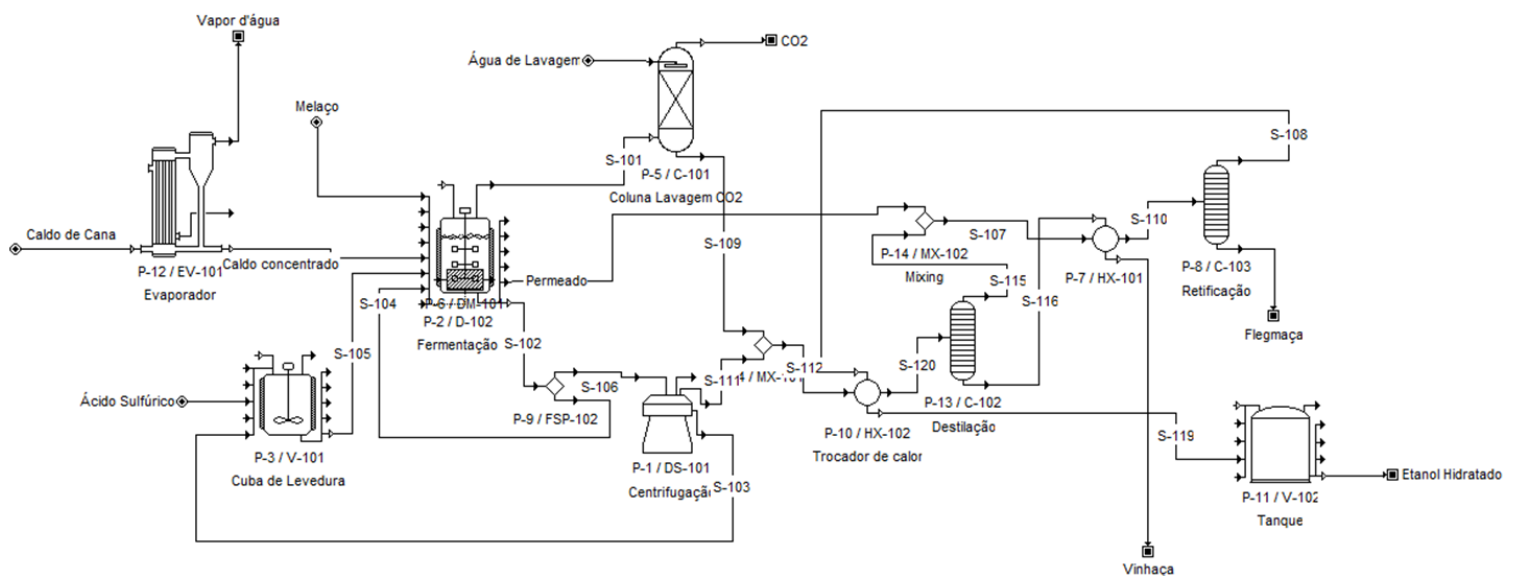


Figura 6.32: Fluxograma da unidade de fermentação e destilação do cenários 1 em SuperPro Designer.

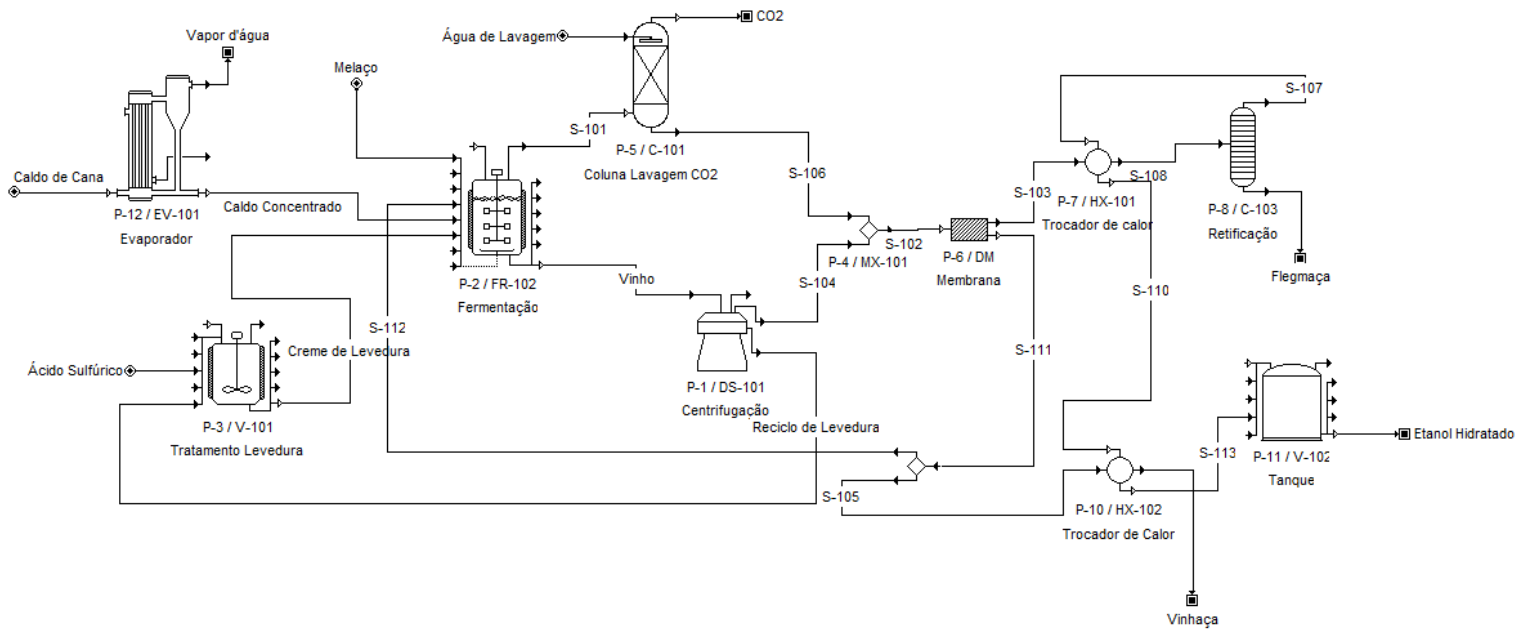


Figura 6.33: Fluxograma da unidade de fermentação e destilação do cenários 2 em SuperPro Designer.

Na Figura 6.32 pode-se notar a presença da membrana dentro do reator, removendo continuamente etanol e água pela corrente de permeado. No fundo do fermentador, há uma corrente de saída (S-102) que é parcialmente recirculada, com parte sendo enviada para centrífuga. No mínimo, esse valor de divisão em DIV-101 é de 8%, considerando que ao final de cada ciclo haverá o esvaziamento da dorna por 2 h para cada 26 h de permeação de DM. Entretanto, para manter o balanço de água dentro do reator e as demais restrições, tem-se um valor 22% de retirada contínua (S-106) ao longo de cada ciclo. Essa corrente, após a centrífuga, segue para a destilação C-102, onde o etanol será recuperado. A flegmaça desta coluna é misturada com o permeado, aquecida até 78°C e destinada para a 2ª coluna, e em diante segue similarmente ao caso base.

Na Figura 6.33, para o C2, a unidade de DM está fora do fermentador. O vinho sem leveduras com 7,3% (m/m) de etanol irá alimentar o módulo com as membranas – seu permeado é aquecido até 74°C e direcionado para coluna de retificação como para caso base. A outra saída da membrana, o retido (S-111), é retornada para o fermentador e parcialmente descartada. Como para o C1, esse valor deve ser no mínimo de 8% e, neste caso, 26% está sendo removido de forma a atender as especificações mencionadas anteriormente. Diferentemente do que ocorre para o C1 com membrana interna, é possível descartar parte do retido, pois este já possui baixa concentração de etanol (inferior 0,5%) sem que haja necessidade da 1ª coluna de destilação.

Os cenários 3 e 4 são processos que operam com a fermentação em modo contínuo. Para esses casos, torna-se necessário uma corrente de purga, visando manter a operação ininterrupta sem que haja aumento excessivo de sólidos dentro dos reatores. Nestes casos, buscou-se minimizar o valor de reciclo, e o valor de purga do processo foi calculado pelo simulador através dos balanços de massa de forma a garantir mesma concentração final de etanol igual a 6,8% (m/m) dentro do reator, como em todos demais cenários. Para o C3, a concentração de caldo desejada foi de 1,41, removendo 34,5% da água presente no caldo, enquanto para o C4, a concentração necessária foi 1,34, com remoção de 30% da água.

Como mencionado, buscando obter estabilidade e longa duração de operação do processo contínuo, torna-se necessário uma corrente de purga para que não haja acúmulo excessivo de sais e sólidos dentro dos reatores. Para o caso interno em operação contínua C3, o parâmetro de purga do processo foi de 0,40 de forma a garantir o fator de acúmulo inferior a 4. Para o C4, o valor de purga foi igual a 0,37.

Os fluxogramas C3 e C4 podem ser vistos nas Figuras 6.34 e 6.35, conforme representados no SuperPro Designer.

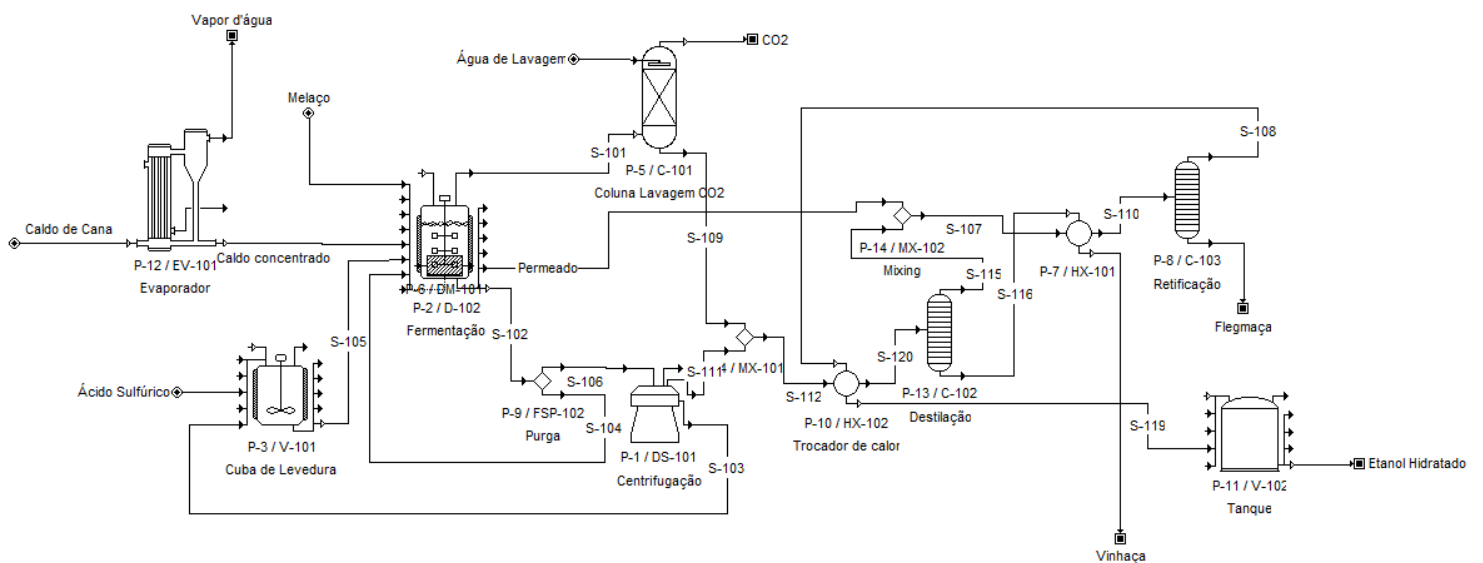


Figura 6.34: Fluxograma da unidade de fermentação e destilação dos cenários 3 em SuperPro.

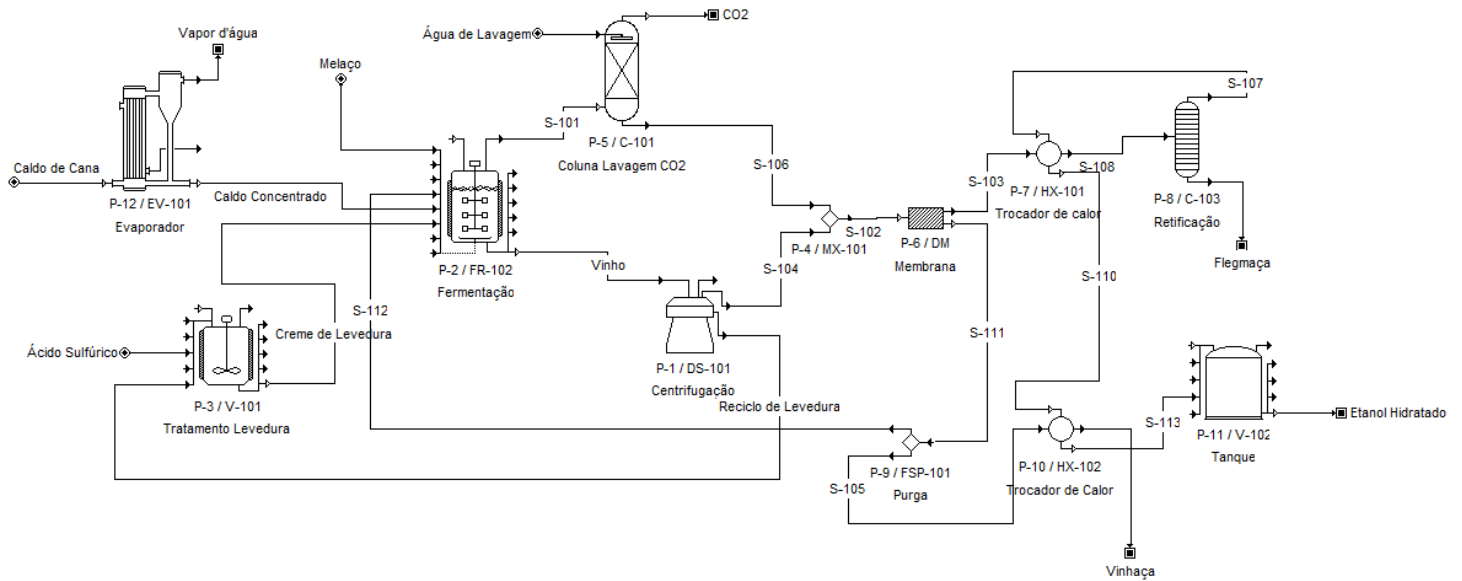


Figura 6.35: Fluxograma da unidade de fermentação e destilação do cenário 4 em SuperPro.

A Tabela 6.24 mostra os principais parâmetros utilizados nas simulações descritas para o processo de separação por membranas, como fluxo e seletividade, que foram obtidos através dos resultados experimentais (valores médios reportados na seção anterior) e outros valores que são variáveis de projeto ou foram estimados pelo simulador. Foram ainda utilizados dados da literatura, como o consumo de energia para DM a vácuo de 3,2 kWh/m³ (NENE *et al.*, 2008).

Tabela 6.24: Parâmetros usados na simulação e avaliação econômica.

Parâmetro	Cenário 1	Cenário 2	Cenário 3	Cenário 4
Fluxo (kg/m ² .h)	0,78	0,78	0,78	0,78
Seletividade	3,93	3,68	3,93	3,68
Concentração de açúcares na alimentação	28,0%	31,0%	27,4%	27,7%
Eficiência de fermentação	90%	90%	90%	90%
Etanol no retido	-	0,5%	-	0,5%
Taxa de recuperação	-	0,30	-	0,30

Consumo de energia	3,2 kWh/m ³	3,2 kWh/m ³	3,2 kWh/m ³	3,2 kWh/m ³
Vida útil da membrana	5 anos	7 anos	5 anos	7 anos

A vida útil da membrana foi estimada de acordo com valores apresentados por VISVANATHAN (2001) para sistema de BRM submersos e externos. Estes valores estão de acordo com a garantia fornecida para a unidade comercial ZW-500 (ZENON, 2005). Os valores de consumo de energia e a vida útil serão especialmente importantes para a avaliação econômica de cada cenário.

Para os cenários 2 e 4, as unidades de membrana de fluxo tangencial estão fora do fermentador e devem exaurir o etanol até valores próximos a 0,5% (m/m). Desta forma, foi preciso realizar um cálculo de dimensionamento dessas unidades. Como mostra a Figura 6.36, a concentração de etanol no permeado vai diminuindo ao longo da área, já que alimentação vai ficando cada vez mais pobre em etanol.

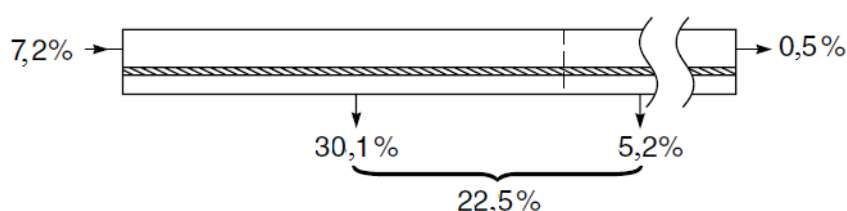


Figura 6.36. Ilustração da membrana de DM com fluxo tangencial para C4. Valor percentual de etanol na alimentação, concentração de etanol no permeado considerando apenas o primeiro estágio e permeado com 5,2% de etanol no último estágio, com 0,5% no retido. Ainda mostrando o valor médio de etanol obtido no permeado.

Tendo em vista que os experimentos foram realizados com reator em submerso, para esses cenários a membrana externa tem potencial de apresentar melhores condições hidrodinâmicas, e devido a este fato, foi adotado um valor de 65% do máximo teórico (α^{ELV}) com base na média de dados obtidos na literatura em condições similares de operação (CALIBO *et al.*, 1987; IZQUIERDO-GIL e JONSSON, 2003; ROM *et al.*, 2014). Para o cálculo, a membrana foi discretizada, sendo esta dividida em 10 partes (estágios) iguais e para cada parte foi feito o balanço por componente (etanol e água). Ao final, podem ser obtidos valores de concentrações finais de etanol no permeado e no retido, resultando em uma recuperação de 30% e seletividade final equivalente a 3,68. Através desse cálculo, também pode ser estimada a taxa de recuperação (vazão permeado/vazão de alimentação).

As principais diferenças observadas quando os diferentes cenários propostos foram comparados com o processo convencional (caso base) foram: necessidade de concentrar o caldo através de um evaporador; menor volume de água necessário para diluir o melão; existência de corrente de reciclo constituída principalmente por água; e a substituição da 1ª coluna total ou parcialmente pelo módulo de DM. Notar que apenas os cenários 2 e 4 apresentam uma corrente de retido, já que o módulo está externo ao reator, com essas correntes retornando parcialmente para o processo. Foi verificado que os mesmos dois trocadores de calor do caso base foram necessários para os quatro cenários. No cenário 1, em operação semicontínua, existe a necessidade de uma coluna de destilação para a recuperação do etanol após o término de cada ciclo de 34 h. Além do mais, existe a necessidade de uma corrente de saída do reator para manter os volumes constantes. Deste modo, além do permeado que está sendo removido, existe uma saída com uma concentração de aproximadamente 6,8% de etanol. Como observado nos testes experimentais, essa concentração permanece praticamente constante durante cada ciclo. No cenário 3, que opera continuamente, existe a necessidade de uma corrente de purga que apresenta concentração constante de etanol de 6,8%, e assim também necessita de uma coluna de destilação para recuperação do etanol. Desta forma, para estes cenários, as colunas de destilação A não foram removidas. No entanto, devido à diminuição do fluxo de massa que é alimentado para essas colunas, estas foram reduzidas para esse cenário em comparação com caso base. Após essa coluna, a vinhaça é obtida com 0,1% de etanol. Por outro lado, para os quatro cenários, a 2ª coluna foi impactada, pois essa corrente alimenta a coluna B com menor concentração de etanol, entre 23%-30%. Assim, ajustes foram necessários e o simulador calculou o impacto sobre a 2ª coluna em termos de dimensionamento e vapor necessário.

6.3.2 Resultados da simulação

Os valores de etanol do permeado da DM variaram de 22% a 23%, dependendo do cenário avaliado. Com as informações de vazão calculada pelo simulador e com o valor de fluxo total, a área de membrana pode ser calculada para cada caso, conforme exibido pela Tabela 6.25.

Tabela 6.25: Resultado de volume de reator, vazão de permeado, área de membrana e concentração de etanol no permeado.

Cenário	Volume de reator	Vazão de permeado (m³/h)	Área de membrana (m²)	Concentração etanol no permeado (%)
Caso Base	6 x 650 m ³	-	-	-
1. Semicontínuo Submerso	3 x 520 m ³	57,2	68.694	22,0
2. Semicontínuo Externo	3 x 540 m ³	75,7	90.620	23,0
3. Contínuo Submerso	3 x 480 m ³	54,6	65.533	22,2
4. Contínuo Externo	3 x 500 m ³	77,2	92.611	22,5

Os cenários propostos operam em condição contínua ou semicontínua, assim com maior taxa de utilização dos equipamentos e para uma mesma base de alimentação menores volumes de reatores são necessários, quando em comparação com o caso base em batelada.

A produção de etanol e vinhaça gerada para cada cenário também variou e observou-se expressiva redução na geração de vinhaça nos cenários 1, 2, 3 e 4 quando comparado ao cenário de base, bem como maior produção de etanol. Estes resultados são apresentados na Tabela 6.26.

Tabela 6.26: Resultado da simulação em termos de produção de etanol e geração de vinhaça.

Cenário	Produção de etanol (m³/h)	Produção de etanol (m³/ano)	Produção de vinhaça (m³/h)	Geração de vinhaça (L vinhaça/L etanol)
Caso Base	22,17	95.675	199,2	9,0
1. Semicontínuo Submerso	22,85	98.709	60,8	2,7
2. Semicontínuo Externo	22,39	96.741	44,0	2,0
3. Contínuo Submerso	22,76	98.324	65,7	2,9

4. Contínuo Externo	22,28	96.264	55,4	2,5
---------------------	-------	--------	------	-----

A maior produção de etanol dentre os cenários avaliados foi no C1 e a maior redução na geração de vinhaça foi no cenário 2, chegando a uma redução de 78% na geração da vinhaça. Os sistemas em operação semicontínua apresentaram menor geração de efluente quando comparados àqueles operando continuamente. Enquanto que os sistemas em contínuo apresentaram menor volume de reator. Os casos com membranas submersas levaram à maior produção de etanol, com o cenário 1 indicando aumento na produção de 3,1% de etanol em comparação com caso base, com produção anual de 98.709 m³ em comparação com 95.675 m³/ano do caso base. O C3 apresentou 2,6% a mais de etanol na produção anual. O caso com membrana externa C2 aumentou em 1,0% a produção e o C4, 0,5%. Essa diferença se deve principalmente pelo fato de que nesses casos existe uma corrente de retido que foi esgotada em etanol até 0,5%. Assim, o purgado possui maior quantidade de etanol que está sendo perdida do que os casos submersos. Os cenários com DM interna que não possuem corrente de retido, em contrapartida, necessitam ainda parcialmente da 1ª coluna para recuperar o etanol e descartar a vinhaça com menos do 0,1% de etanol. Outra desvantagem que fica evidente para a membrana externa se deve ao fato de necessitar de maior área de membrana, já que todo etanol deve ser recuperado pela DM. Por outro lado, a vantagem desses casos será observada na economia em investimento fixo pela remoção da 1ª coluna e consequente menor custo operacional devido à redução do uso de vapor.

Os valores do impacto sobre o consumo de energia e vapor total no processo podem ser vistos na Tabela 6.27.

Tabela 6.27: Valores de consumo de energia e vapor total no processo para o caso base e os quatro cenários.

Cenário	Demanda de energia (kW)	Consumo vapor na 1ª coluna (kg / L etanol hidratado)	Consumo vapor na 2ª coluna (kg / L etanol hidratado)	Demanda total de vapor (kg / L etanol hidratado)	Demanda total de vapor (t / h)
Caso Base	344,8	2,5	0,96	3,5	76,5
1. Semicontínuo Submerso	528,0	0,84	1,06	3,3	76,3
2. Semicontínuo Externo	544,0	0	1,21	3,1	69,6

3. Contínuo Submerso	408,1	0,81	1,07	3,2	73,1
4. Contínuo Externo	550,5	0	1,20	2,7	59,9

Nota: Demanda de energia e vapor referente apenas às seções de fermentação e destilação.

Vale ressaltar que os valores de vapor para o caso base foram checados em comparação com dados reais reportados em ANA (2009) e ZARPELON (2012) e estão dentro da faixa obtida industrialmente, resultando em um consumo de 2,5 kg de vapor / L de etanol na 1ª coluna e 0,96 kg de vapor / L de etanol na 2ª coluna. A partir dos resultados listados na Tabela 6.27, pode-se observar que o consumo de vapor nas colunas de destilação diminuiu para os quatro cenários, quando comparados aos do caso base. No entanto, para C1 e C3, o consumo total de vapor foi quase o mesmo do cenário do caso base, devido ao alto consumo de vapor na concentração do caldo. A maior redução no consumo de vapor foi para C2 e C4, nos quais a 1ª coluna foi retirada, assim, reduzindo significativamente o consumo de vapor da destilação – mesmo com o acréscimo de consumo de vapor nos evaporadores, a demanda total de vapor foi menor. O balanço na demanda de vapor em relação ao caso base é importante, pois esse vapor, embora já exista em grande quantidade na usina proveniente do escape das turbinas, não fica sobrando. Assim, é importante verificar que não haverá aumento de demanda por esse vapor nos novos cenários. Mais do que isso, nos cenários avaliados foi visto que existe a redução no consumo de vapor, havendo maior disponibilidade do vapor de escape na planta e, assim, foi monetizado pelo custo do vapor industrial associado ao seu custo de oportunidade.

Os valores de consumo de energia foram calculados com base em dados do simulador para as cubas, agitação nas dornas e nas centrífugas. As seções de fermentação e destilação não são as de maior consumo de energia elétrica, sendo as seções de recebimento da cana, lavagem e principalmente, a moagem, as mais intensivas em energia. Essas etapas não foram aqui avaliadas, pois foram consideradas idênticas para os cenários avaliados em comparação com caso base (para uma mesma capacidade de planta, as unidades de recebimento e moagem serão iguais). Foi observado ainda que, para os cenários avaliados, o consumo de energia aumenta devido ao gasto de energia para o sistema de vácuo utilizado com as membranas.

Por último, foi avaliado o consumo de água e o impacto sobre o balanço de água dentro do processo: o quanto de água pode ser economizada para cada cenário em relação ao caso base, conforme demonstrado na Tabela 6.28.

Tabela 6.28: Resultados de consumo de água de processo e água de resfriamento e o impacto na redução na captação de água.

Cenário	Demanda de água de processo (m ³ /h)		Demanda de água de resfriamento (m ³ /h)		Captação de água (m ³ /t cana)	Economia na captação de água
	Tratamento levedura	Preparo do mosto	Nas dornas	Nos condensadores da destilação		
Caso Base	34,0	32,8	308,2	1.662,7	0,25	-
1. Semicontínuo Submerso	5,0	0	287,4	1.713,7	0,25	1,4%
2. Semicontínuo Externo	5,0	0	218,2	1.119,3	0,17	34,0%
3. Contínuo Submerso	5,0	0	197,9	1.706,8	0,24	6,1%
4. Contínuo Externo	5,0	0	194,2	1.114,0	0,17	35,4%

Nota: A captação de água foi calculada com base em 95% de reuso na planta, com apenas 5% da demanda de água sendo captada (ANA, 2009). Valores foram normalizados por tonelada de cana processada.

Dentre todos os casos analisados, o caso base apresentou maior consumo de água do que os outros quatro cenários, sendo que o cenário C4 apresentou menor demanda de água e C1, praticamente a mesma demanda de água. O consumo de água de processo destinado para a diluição do melaço no preparo do mosto e no tratamento da levedura nas cubas foi menor para os quatro cenários quando comparados ao caso base. Houve também menor demanda de água para resfriamento dos fermentadores, devido ao menor volume de meio reacional. Para C2 e C4, existe ainda a redução na demanda de água de resfriamento nos condensadores das colunas de destilação. Uma redução de até 35,4% foi observada na captação de água para essas unidades avaliadas. Os valores reportados no relatório da ANA (2009) mostram que uma planta típica apresenta captação de água entre 1,0 e 1,85 m³/t de cana. Portanto, as seções de fermentação e destilação analisadas correspondem a aproximadamente 18% do consumo de toda a planta. Desta forma, para o cenário 4, foi observada uma possível redução

no consumo anual de água de 3.117.196 m³, ou uma redução de 155.860 m³ de água captada por ano, representando uma redução de 8% de toda água captada na usina.

Esses resultados refletem principalmente o impacto potencial sobre a produção de etanol e sobre volume gerado de efluente, a vinhaça. Entretanto, outros benefícios foram encontrados pela tecnologia apresentada de remoção contínua do etanol com DM em relação ao caso base, listados a seguir:

- **Aumento na produção de etanol**

Quanto maior a produção de etanol há um claro benefício com o aumento das receitas em relação ao caso base. Esse aumento na produção de etanol se deve ao aumento da eficiência de conversão dos açúcares em etanol durante a fermentação. É importante ressaltar que foram utilizadas as mesmas condições da planta do caso base, ou seja, para uma mesma base de produção de açúcar, esse aumento de etanol produzido se refere a uma mesma quantidade de AT na entrada.

- **Redução do volume da vinhaça**

A diminuição na geração da vinhaça também foi considerada um benefício econômico, que está associado aos custos de logística desse efluente líquido. Para a avaliação dos benefícios econômicos de cada cenário, foi calculado o volume de vinhaça gerado e o aumento da concentração do potássio para cada caso. É importante ressaltar que a quantidade em massa que entra de sais provenientes do mosto, como potássio (ou na forma de K₂O), sai em sua totalidade pela vinhaça. Logo, junto da redução do volume gerado de vinhaça, a mesma apresenta equivalente aumento na concentração de K₂O. Sendo conservador nos benefícios econômicos, foi considerado que a mesma área do caso base será aplicada por essa nova vinhaça, com menor volume e mesma quantidade de potássio. Essa aplicação de vinhaça, como realizada convencionalmente, não está otimizada, e na prática é aplicada no máximo dos limites legais visando diminuir os custos com o transporte da vinhaça. Assim, com uma vinhaça mais concentrada, poderia se cobrir uma área maior de acordo com a quantidade ótima necessária de potássio pelo solo. Desta forma, poderiam ser reduzidos ainda os gastos com fertilizantes, que podem ser muito significativos (CERES, 2013).

Sendo assim, o ganho econômico foi calculado através da comparação dos custos totais de transporte para os cenários avaliados com a implantação da tecnologia de DM em relação ao caso base. Este valor foi equivalente ao volume reduzido na geração da vinhaça

multiplicado pelo seu custo de transporte e aplicação. Mais detalhes sobre esse custo de logística da vinhaça serão discutidos na próxima seção.

- **Redução do consumo de vapor**

Como foi mostrado, houve redução na demanda de vapor para todos cenários avaliados. Durante o processo produtivo da usina, o vapor é amplamente utilizado, tanto para aquecer correntes, como para gerar energia. Na medida em que o processo avaliado reduz a necessidade de vapor da destilação do vinho, é gerado um excedente que pode ser utilizado em outras áreas da usina. O consumo total de vapor pode ser reduzido em até 22%, como foi observado para o cenário 4.

- **Menor captação de água**

Todos os cenários apresentaram menor consumo de água. Essa redução na captação de água, devido à redução no consumo total de água no processo, reduz a demanda de licenças adicionais industriais, as chamadas outorgas para captação de água. Além de ter sido quantificado como um benefício econômico, vale destacar mais esta importante vantagem do ponto de vista do impacto ambiental.

- **Redução nos custos de investimento fixo**

Existe ainda uma redução da necessidade de centrífugas para o creme de leveduras, especialmente para C1 e C3, nos quais a membrana está dentro do reator. Para esses cenários, uma centrífuga continua existindo apenas uma para processar a purga ou vinho final de cada ciclo da operação semicontínua. Como todos os volumes reduziram com meios mais concentrados, para os quatro cenários os reatores foram reduzidos. Outro benefício já mencionado está associado à redução das colunas de destilação. Para os casos C2 e C4, removendo completamente a 1ª coluna, e para C1 e C3, reduzindo de duas para apenas uma coluna, devido a menor vazão de vinho processado. Em casos de plantas já existentes (conhecido como *brownfields*), a partir da inserção da tecnologia, parte das centrífugas e colunas de destilação ficariam ociosas e poderiam ter outra utilidade na usina, porém com ganho difícil de ser calculado. Enquanto que para o caso de novas plantas (conhecido como *greenfields*), parte das centrífugas, e da 1ª coluna, deixam de ser necessárias, diminuindo o investimento fixo da planta.

6.3.3 Cálculo e dimensionamento dos reatores com membrana

Com base nos argumentos levantados no item 3.6.2, foi estabelecido um forte paralelo existente entre a solução presente a os atuais processos de biorreatores com membranas. Da

mesma forma como os BRM foram originados como uma combinação de um processo biológico estável de tratamento com lodos ativados com o processo de separação por membranas, o atual processo combina o processo biológico de fermentação com o processo de separação por DM.

Depois do cálculo da área requerida, pode ser realizado o dimensionamento dos reatores levando em conta os parâmetros de volume mínimo de reator com membranas submersas. Para os casos C2 e C4, os módulos estão externos aos biorreatores, mas para C1 e C3 foi realizada essa estimativa.

Foram utilizados como base os sistemas de membranas da antiga ZENON com os modelos ZW-500, como exemplo de uma unidade do cassete ZW500 64M, com 2.202 m² de área efetiva por unidade (Figura 6.37), com dados obtido a partir da especificação do produto ZW500 (*Fact Sheet*) em GE WATER (2017).

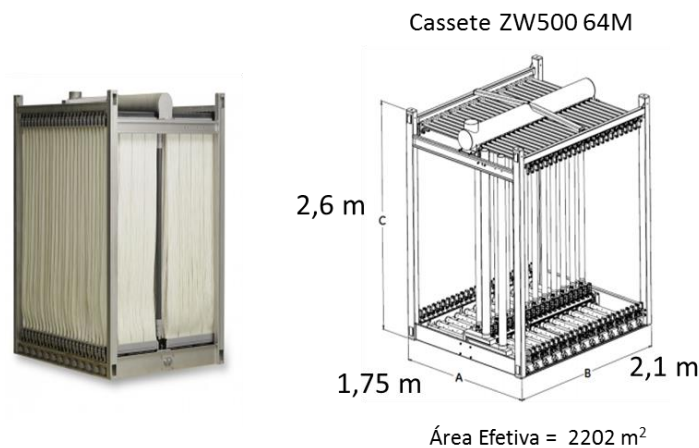


Figura 6.37: Dimensões de uma unidade de cassete ZW-500 64M. Fonte: Adaptado de GE (2017).

Partindo do valor calculado de área de membrana requerida (A_m) e considerando um valor conservador para a densidade da empacotamento da membrana no reator (ϕ_{reator}), com base nos dados da fabricação da ZENON, este valor seria igual a 253 (1/m) (ZAERPOUR, 2014). Foi possível determinar o volume mínimo de reator com membranas (V_{min}), de acordo com a Equação 6.2.

$$V_{min}(m^3) = \frac{A_m}{\phi_{reator}} \quad (\text{Eq. 6.2})$$

Para cenário 1, foram estimados a principio três fermentadores e a área de membrana por reator foi de 22.898 m². Para o C3, 21.844 m². Desta forma, foi calculado:

Para o cenário 1 $V_{min}(m^3) = \frac{22898 m^2}{253 (m^{-1})} = 97,4 m^3$

E para o cenário 3 $V_{min}(m^3) = \frac{21844 m^2}{253 (m^{-1})} = 86,3 m^3$

Considerando que foram estimados três reatores de 520 m³ cada para o C1 e três reatores de 480 m³ para o C3, os volumes inicialmente calculados com base nas simulações do processo foram mais que apropriados para a adequação dos módulos submersos dentro dos reatores. O volume calculado foi bem superior ao volume mínimo necessário para a imersão dos módulos com base nos sistemas ZW-500. Apenas para efeito de visualização, foi realizado um dimensionamento gráfico de como ficariam os sistemas para o cenário 1, como exemplo. Assumindo como base os cassetes existentes para BRM, seriam necessários 10 unidades de cassetes dentro de cada reator (Figura 6.38).

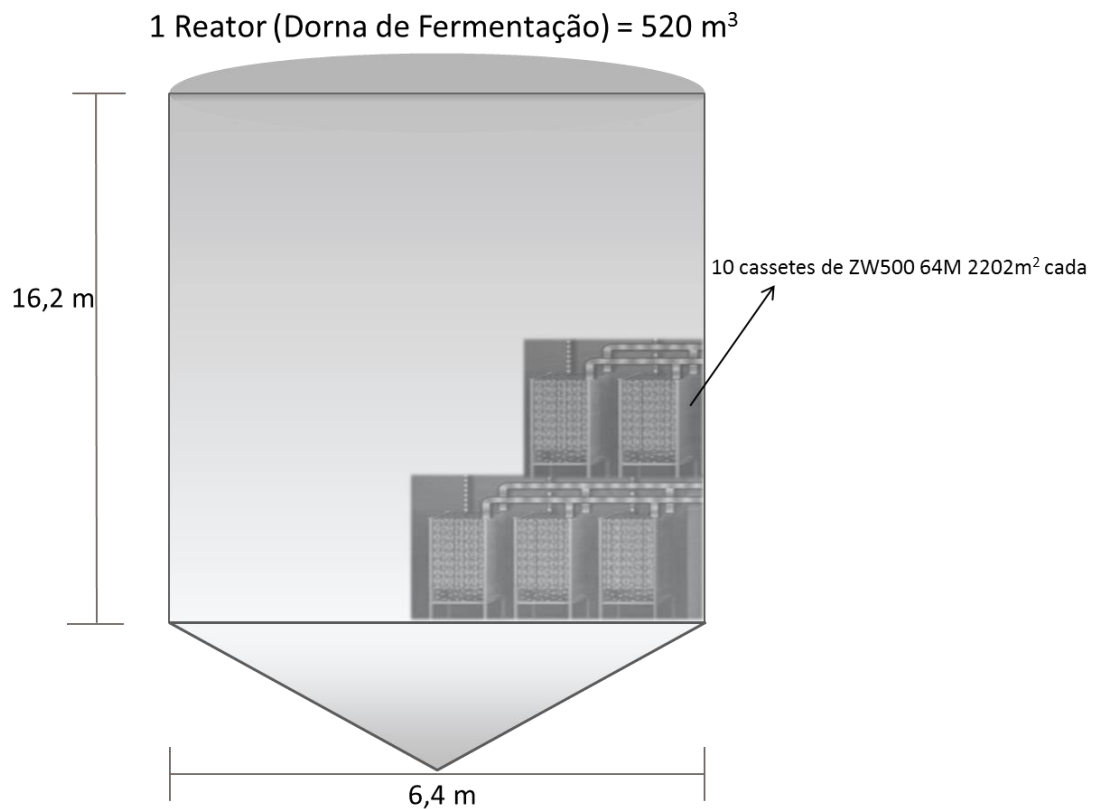


Figura 6.38: Ilustração do dimensionamento teórico do módulo submerso para o cenário 1, com base nas unidades de ZW500.

A representação gráfica, meramente ilustrativa, apenas ratifica a constatação de que os volumes das dornas de fermentação inicialmente estimadas, são suficientes e adequados para a imersão dos módulos de PVDF de DM, com base nos módulos de membrana de PVDF de

UF dos sistemas submersos ZW500. Para esse caso, o volume ocupado pelas membranas seria inferior a 10% dos 520 m³ de cada fermentador.

6.4 Avaliação econômica preliminar

6.4.1 Análise de custos

6.4.1.1 Cálculo da receita do aumento da produção de etanol

Foi calculada a média dos preços do etanol hidratado combustível recebido pelo produtor dos últimos cinco anos, elaborada a partir dos dados publicados pelo centro de estudos avançados em economia aplicada CEPEA (2017). O valor médio do etanol obtido por litro produzido foi de 1,35 R\$/L. Esse valor médio foi o valor projetado utilizado para o período da avaliação econômica. O aumento da produção em cada cenário, por sua vez, foi calculado diretamente sobre o valor produzido para cada cenário em comparação com a produção no caso base. Esse acréscimo no volume anual de cada cenário multiplicado pelo valor médio de etanol recebido pela usina foi computado como entrada nas receitas anuais. Desta forma, como mencionado, foi considerado um preço do etanol hidratado médio para todo o período, ao longo dos próximos 10 anos.

6.4.1.2 Cálculo dos ganhos na logística da vinhaça

Dependendo das características do solo e da composição de potássio na vinhaça, existe um valor calculado de aplicação máxima de vinhaça por área de cultivo. A dosagem máxima de vinhaça a ser aplicada no solo a ser fertirrigado, na cultura de cana, é calculada de acordo com a norma CETESB P4.231 – dez/2006. Essa normativa estabeleceu critérios e procedimento para o armazenamento, transporte e aplicação da vinhaça no solo. Uma das limitações estabelecidas pela normativa diz respeito à dosagem máxima em volume de vinhaça por hectare (m³/ha) que cada área a ser fertirrigada pode receber. Esse cálculo leva em conta, entre outros parâmetros, a capacidade catiônica do solo, a mínima necessidade nutricional de potássio da planta, valor de 185 kg K₂O/ha, e a concentração de potássio na vinhaça *in-natura* que, na média, foi considerada como 2 kg/m³ (ANA, 2009). Portanto, foi usado como base o valor de taxa média utilizado por CRUZ (2011) de 164,0 m³/ha de vinhaça *in-natura*, ou seja, com a concentração de potássio presente no caso base.

A vinhaça tem quantidade considerável de nutrientes essenciais ao desenvolvimento da cana, principalmente o potássio. Contudo, esta tem muita água e estes nutrientes estão muito diluídos, tornando muito caro seu transporte pela área de cultivo. A redução do volume

da vinhaça permite, portanto, significativa economia no que diz respeito ao transporte e à aplicação do potássio no canal, fazendo com que esta seja uma das principais vantagens econômicas do processo proposto. Foi adotado um valor de rendimento de 77 toneladas de cana (TC) por hectare, rendimento médio da cana-de-açúcar da região centro-sul da safra 2016/2017 (UNICA, 2017). Considerando esse rendimento de 77,0 TC/ha e a capacidade de moagem de 2.000.000 TC/ano, a área de colheita requerida é de 25.974 ha, com essa área sendo total ou parcialmente própria da usina. Para o caso base, de acordo com a taxa de aplicação de vinhaça (164 m³/ha), pode ser obtida a área fertirrigada equivalente a 5247 ha, assim cobrindo um percentual de no mínimo 20% da área de cultivo.

O custo de distribuição e aplicação da vinhaça varia em função de diversos fatores, como a distância entre a área de aplicação e a usina, o volume de vinhaça gerado, a quantidade de vinhaça aplicada por área, o tipo de sistema de fertirrigação utilizado (caminhões, dutos, canais, etc.) e outros fatores. Para fins de simplificação do modelo, foi adotado um custo médio de fertirrigação da vinhaça por m³. O valor utilizado de custo de R\$6,00/m³ de vinhaça foi baseado no estudo de viabilidade técnica e econômica de um grupo selecionado de tecnologias inovadoras relacionadas à cadeia sucroenergética realizado por uma empresa de inteligência financeira CERES (2013). Segundo esse estudo, as principais referências utilizadas para esse parâmetro foram trabalhos acadêmicos e valores informados pelas empresas analisadas levantados em pesquisas de mercado. Os valores encontrados variaram de R\$3,37 a R\$11,18 por m³ de vinhaça, incluindo toda a manutenção, pessoal e outros custos necessários ao armazenamento, transporte e aplicação da vinhaça. Os valores de área de cultivo desse estudo, ou seja, distancia percorrida a ser fertirrigada, foram similares ao do presente trabalho.

Desta forma, para o cálculo dos ganhos com a logística da vinhaça, foi calculada a redução do volume gerado de vinhaça por ano, para cada cenário em relação ao caso base, multiplicado pelo custo de transporte e aplicação de R\$6,00/m³. No fluxo de caixa da empresa (usina), esses ganhos na verdade representam uma redução do *OPEX*, e assim foram contabilizados como redução dos custos operacionais.

6.4.1.3 Cálculo da variação dos custos operacionais

Dentre os valores de acréscimo dos custos operacionais, o custo com as reposições das membranas é um dos mais significativos. De acordo com NOBLE e STERN (1995) para sistemas de BRM, o custo das membranas fica em torno de 35% do custo de todo sistema e,

segundo CHANG *et al.* (2001), de até 50% para sistemas com membranas em operação submersa. Assim, o custo com a reposição das membranas foi calculado com base no tempo de vida útil, considerando que anualmente parte das membranas será trocada, de forma linearmente distribuída ao longo dos anos, até atingir o tempo de vida útil. Para um tempo de 5 anos, em C1 e C3, com membranas submersas, foi considerado um custo operacional anual adicional de 1/5 de 50% de todo custo do sistema de membrana. Assim, a cada 5 anos toda a área de membrana já teria sido trocada e 50% do custo total do sistema de DM desembolsado. E para C2 e C4, com módulos de membranas externas com vida útil de 7 anos, um menor custo de reposição foi considerado com um custo operacional anual de 1/7 de 35% do custo do sistema de DM.

Com relação aos custos de operação da membrana, esses incluem mão de obra, limpeza química e outros custos operacionais diversos. Para tal, foi adotado um valor de R\$0,60 por m³ de permeado, sendo 0,40 R\$/m³ de mão de obra e 0,20 R\$/m³ para limpeza e outros, também baseados em operação de BRM conforme descrito por DECAROLIS *et al.* (2007). Os valores foram considerados iguais para os sistemas com módulos submersos e externos.

Para os gastos adicionais com energia elétrica, foi adotado um valor associado ao custo de oportunidade dessa energia, tendo em vista que o aumento no consumo de energia representa menor disponibilidade de venda de energia elétrica. O valor de 240 R\$/MWh foi adotado com base nos valores de 2017 para as indústrias do setor sucroalcooleiro e projetado para os próximos anos (NOVACANA, 2017).

Com relação às reduções de *OPEX*, foram estimadas e contabilizadas as reduções com captação de água, com um valor adotado de 0,08 R\$/m³ (CERES, 2013), e redução no consumo de vapor. Da mesma forma que para a energia elétrica, existe um custo de oportunidade desse vapor. Para tal, foi adotado um custo industrial do vapor de 7,20 R\$/ton, conforme indicado pela Dedini S/A no estudo da CERES (2013).

6.4.1.4 Cálculo do investimento fixo incremental

Para o cálculo do custo do sistema de DM, de acordo com JUDD (2006) os custos de todo um sistema de BRM no ano de 2005 seriam inferiores a US\$ 50 por metro quadrado de área efetiva instalada. Desta forma, assumindo como base o custo dos sistemas de membranas dos sistemas BRM, levando em conta as similaridades anteriormente mencionadas, foi adotado um valor de R\$ 160/m². Com o valor de área efetiva necessária para cada cenário,

pode ser calculado o custo de cada sistema de DM. Esse valor de custo do sistema de membrana é chave para a avaliação econômica e possui uma incerteza muito grande, já que se trata uma tecnologia emergente sem referências de preço no mercado. Por esse motivo, ao final foi realizada uma análise de sensibilidade sobre essa variável chave na avaliação.

Além do investimento no sistema de membranas, tem-se o acréscimo necessário na 2ª coluna (aumento de números de pratos), e esse valor de custo das colunas de destilação foi calculado como base pelo simulador. Da mesma forma, foi realizado para cálculo da redução (redução do diâmetro de coluna) ou até mesmo eliminação das 1ª colunas. Para estimar o custo de investimento associado às colunas de destilação, foram utilizados parâmetros empíricos de acordo com PETERS *et al.* (2003).

Entre as reduções no investimento fixo, além da 1ª coluna que será totalmente ou parcialmente substituída, foi demonstrada a redução nos volumes totais e no número de dornas, bem como no número de centrífugas para os cenários 1 e 3. Para a obtenção dos custos dos fermentadores e centrífugas, estes foram extraídos de CERES (2013) com valores de preço local. Para estimar o custo de diferentes dimensionamentos, foram utilizados parâmetros de estimativa de custos de equipamento por escala, sendo este expoente de 0,56 para os fermentadores 0,49 para as centrífugas (PETERS *et al.*, 2003).

O preço dos equipamentos, incluindo da membrana, foi considerado já internalizado. Sobre esse valor do balanço final de custo dos equipamentos, foram acrescidos percentuais típicos adotados de acordo com PETERS (2003), mais adequados para planta uma industrial, sendo: instalação (30%), instrumentação e controle (26%) e tubulações e sistema elétrico (35%). Assim chegando a um fator de 1,91 levando em conta os periféricos e os custos mencionados para o valor final de investimento fixo incremental para a solução com sistema de membrana. O investimento fixo foi depreciado linearmente por um período de dez anos.

A Tabela 6.29 apresenta um resumo das principais premissas e valores de referência adotados.

Tabela 6.29. Premissas e valores de referência adotados na avaliação econômica.

Parâmetros	Valor	Unidade	Fonte
Preço do etanol	1,35	R\$/L	CEPEA (2017)
Custo da energia elétrica	240	R\$/MWh	NOVACANA (2017)
Custo de captação de água	0,08	R\$/m ³	CERES (2013)
Custo industrial do vapor	7,20	R\$/Ton	CERES (2013)
Custo médio de transporte e aplicação da vinhaça	6,00	R\$/m ³	CERES (2013)
Custo de mão de obra da DM	0,40	R\$/m ³	DECAROLIS <i>et al.</i> (2007)
Custo de limpeza da DM	0,20	R\$/m ³	DECAROLIS <i>et al.</i> (2007)

Portanto, existe um cenário geral, para todos os casos em que será avaliada a tecnologia de DM, com impacto relativo ao incremento de *CAPEX* (despesas de capital), ou seja, a quantidade de dinheiro despendido na aquisição da solução em questão, por parte da usina, essencialmente o montante aportado necessário para o investimento na aquisição dos ativos do sistema de membrana, visando um aumento nas receitas com a produção de etanol, e principalmente com significativa redução no *OPEX* (despesas operacionais) da empresa. A expressiva redução na geração de vinhaça aponta como um dos principais benefícios econômicos justamente reduzindo os custos operacionais anuais para a usina.

6.4.2 Fluxo de caixa e a análise de viabilidade

A solução apresentada neste trabalho está em fase de pesquisa e desenvolvimento e o escopo não está completamente definido para sua aplicação em escala industrial, e muito menos o preço da solução, que é combinação do custo final da tecnologia de DM, juntamente com considerações de mercado, como concorrentes, tecnologias substitutas e custo de oportunidade. Foi realizado um exercício de encontrar as melhores formas de aplicar a tecnologia, mas nem todos os benefícios e desvantagens podem estar listados. Alguns anos de desenvolvimento e maturidade da tecnologia deverão ser seguidos. E assim, mais refinada tal

avaliação de viabilidade econômica poderá ser. Como já mencionado, esta solução é mais favorável para os projetos *greenfield*, devido aos principais motivos discutidos anteriormente sobre mudanças existentes no processo, a montante e a jusante do processo com membranas. Embora não deva ser excluída a possibilidade de investir na modificação/adaptação de uma planta já existente. A ideia nesta seção é dar uma visão geral do impacto de cada cenário avaliado dentro de uma usina de cana, sempre em comparação com o caso base, resultando em uma avaliação de viabilidade econômica preliminar.

A avaliação dos ganhos financeiros potenciais de cada cenário, que são obtidos a partir da implementação da tecnologia em uma usina, foi delimitada sobre a oportunidade de redução dos custos e aumento potencial da geração de receitas a partir da venda do etanol. Foram avaliados os resultados incrementais propiciados pela tecnologia, ou seja, a parcela das receitas, custos e despesas que serão adicionadas ou reduzidas em função da instalação do processo de remoção contínua por DM. Para a realização dessa análise preliminar da viabilidade econômica, foram enfatizados os resultados que possuem potencial direto na geração de variações no fluxo de caixa da usina, e assim não foram destacados outros importantes ganhos relacionados aos benefícios de impacto ambiental. Adicionalmente, ao final foi realizada uma análise de sensibilidade, permitindo avaliar o quão robusto é o projeto frente a variações em alguns parâmetros importantes, como por exemplo, o preço do sistema de membrana e o custo da vinhaça.

Após a elaboração de todas as simulações de processo para cada cenário, foram avaliados os benefícios econômicos do processo acoplado com DM. Para essa avaliação econômica foi estruturado um fluxo de caixa incremental decorrente das modificações da implantação da tecnologia proposta. O fluxo de caixa incremental é resultante da diferença encontrada entre os cenários avaliados e o fluxo de caixa do caso base. Lembrando que todos os cenários comparados possuem a mesma configuração de processamento de cana, mix de produção, área de cultivo, características do solo, dados de rendimento agrícola e outros. A diferença está, portanto, nos processos de fermentação e destilação. A Tabela 6.30 resume os resultados do impacto da introdução da membrana dentro do processo para cada cenário.

Tabela 6.30. Resultado dos impactos anuais da introdução da membrana dentro do processo para cada cenário em comparação com caso base. Foram ressaltados os benefícios e os impactos sobre custo fixo e operacional.

Entre parêntesis destaca os valores de impacto negativo.

Parâmetro	Cenário 1	Cenário 2	Cenário 3	Cenário 4
Economia de vapor	R\$ 6.196	R\$ 215.533	R\$ 107.937	R\$ 518.296
Economia na captação de água	R\$ 495	R\$ 11.961	R\$ 2.161	R\$ 12.469
Ganhos na logística da vinhaça	R\$ 3.588.672	R\$ 4.022.551	R\$ 3.459.128	R\$ 3.727.426
Aumento da produção de etanol	R\$ 3.953.950	R\$ 1.296.745	R\$ 3.434.902	R\$ 653.767
Benefícios	R\$ 7.549.313	R\$ 5.546.790	R\$ 7.004.129	R\$ 4.911.958
Custos de limpeza da DM	(R\$ 45.574)	(R\$ 60.119)	(R\$ 43.508)	(R\$ 61.417)
Custos de mão de obra da DM	(R\$ 93.828)	(R\$ 123.775)	(R\$ 89.576)	(R\$ 126.448)
Reposição das Membranas	(R\$ 1.099.118)	(R\$ 724.964)	(R\$ 1.049.313)	(R\$ 740.615)
Gasto de eletricidade adicional	(R\$ 189.942)	(R\$ 206.531)	(R\$ 65.629)	(R\$ 213.270)
Custo Operacional adicional	(R\$ 1.428.461)	(R\$ 1.115.389)	(R\$ 1.248.027)	(R\$ 1.141.750)
Redução na 1ª Coluna	R\$ 4.172.288	R\$ 6.815.936	R\$ 4.073.376	R\$ 6.815.936
Redução na centrífuga	R\$ 753.896	R\$ 0	R\$ 753.896	R\$ 0
Redução nas Dornas	R\$ 752.960	R\$ 741.567	R\$ 780.403	R\$ 767.232
Aumento na 2ª Coluna	(R\$ 809.280)	(R\$ 1.097.024)	(R\$ 683.392)	(R\$ 233.792)
Sistema de DM	(R\$ 10.991.179)	(R\$ 14.499.282)	(R\$ 10.493.128)	(R\$ 14.812.308)
CAPEX incremental	(R\$ 6.121.315)	(R\$ 8.038.803)	(R\$ 5.568.845)	(R\$ 7.462.931)

Os valores relacionados aos custos dos equipamentos foram calculados conforme item 6.4.1.4. Para o cálculo do investimento fixo que será aportado pelo tomador de decisão nesta

avaliação, foi ainda acrescido pelo fator de 1,91. Para o caso de C1, o sistema de DM para o apresentou um custo de R\$ 10.991.179 com a premissa de R\$160/m². Porém, o valor de investimento fixo considerado para o sistema de DM instalado, considerando as integrações, tubulações e adequações necessárias o montante ficou em R\$ 20.993.153.

Foi adotada a perspectiva de análise do ponto de vista das empresas do setor sucroenergético. Sendo assim, foram considerados os desembolsos que uma potencial usina sucroalcooleira deverá fazer, com objetivo de adotar a tecnologia proposta em cada cenário, computando os potenciais os ganhos em relação ao caso base. É importante ressaltar que não foi considerado qualquer tipo de financiamento, com o montante a ser desembolsado sendo de capital próprio da empresa. O objetivo nesta avaliação foi de comparar o fluxo de caixa de cada solução proposta ao custo de investimento necessário, para estimar o retorno e a rentabilidade de cada cenário. A combinação de capital de terceiros (agentes de financiamento) e o capital próprio que uma empresa efetivamente utiliza para financiar o projeto é uma variável de decisão gerencial. Não desprezando a importância da adoção de financiamento, especialmente levando em conta programas recentes de linhas de crédito para o setor nos últimos anos. O financiamento pode aumentar a viabilidade do investimento, pois além de diminuir a necessidade de recursos próprios do investidor durante os anos de sua implementação, pode ter um efeito positivo na atratividade do investimento, dependendo de características do financiamento (juros praticados, carência, etc.).

É importante ressaltar que foi elaborado um fluxo de caixa incremental. Portanto, foram considerados os fluxos de caixa adicionais em relação ao fluxo operacional normal do caso base, considerando as entradas e saídas resultantes da proposta de dispêndio de capital investido em cada cenário. Na avaliação do projeto, o importante não foi gerar um novo fluxo de caixa operacional da empresa, mas sim avaliar como o investimento no projeto da nova solução altera o fluxo de caixa.

Foi considerado para todos os cenários que as usinas adotam o regime tributário pelo lucro real. A redução de despesas aumenta a base tributável e, por isso, os ganhos com essa redução são deduzidos dos seguintes tributos: 25% de IR e 9% de CSLL. Esses valores foram incididos sobre o lucro operacional, ou lucro antes de juros e importe de renda (EBIT).

O retorno exigido pelos fornecedores de capital, ou o custo de capital, em uma aplicação no mercado financeiro segura pode ser utilizado como a taxa de desconto, ou taxa mínima de atratividade (TMA) nas análises econômicas de projetos. O valor de TMA

assumido foi de 10% ao ano. Foi considerado um período de avaliação de dez anos. Para o valor assumido de custo do capital foi levado em consideração o cenário atual e perspectiva de queda na taxa de juros brasileira SELIC, desde o mês de Julho de 2017, o valor de 9,25% a.a. e sendo a previsão das instituições financeiras de que a taxa básica de juros continue a diminuir nos próximos meses e chegue a 8% ao ano no final de 2017, permanecendo neste patamar até 2021 (G1, 2017).

As Tabelas 6.31, 6.32, 6.33 e 6.34 mostram a projeção do fluxo de caixa (FC) descontado para os cenários 1, 2, 3 e 4, respectivamente. Foi considerado que o valor de investimento foi pago no ano zero da decisão, e que a solução entra em operação em um ano. O fluxo de caixa apresentado exhibe, para efeito de uma melhor visualização, apenas os anos 0, 1, 5, 8 e 10. Pode ser observado, portanto, o investimento aportado no ano zero, o acréscimo nas receitas e o impacto sobre os custos operacionais anuais, bem como o fluxo de caixa livre e o fluxo de caixa acumulado descontado. Os custos operacionais diretos envolvem o *OPEX* da membrana (limpeza e mão de obra) e a reposição das membranas; e os gastos de eletricidade adicionais. Enquanto as reduções nos custos operacionais representam a economia de vapor, economia de água e os ganhos na logística da vinhaça.

Tabela 6.31: Fluxo de caixa para o cenário 1. Sendo o ano zero o ano das despesas de investimento fixo e avaliação anual dos fluxos até o ano 10. Valores expressos em R\$.

Ano	0	1	5	8	10
1. Receitas	-	3.953.950	3.953.950	3.953.950	3.953.950
1.1. Aumento da produção de Etanol	-	3.953.950	3.953.950	3.953.950	3.953.950
2. Custos Operacionais	-	2.166.902	2.166.902	2.166.902	2.166.902
2.1. Custos Diretos	-	-1.428.461	-1.428.461	-1.428.461	-1.428.461
2.2. Redução de custos	-	3.595.363	3.595.363	3.595.363	3.595.363
= EBITDA	-	6.120.852	6.120.852	6.120.852	6.120.852
(-) Depreciação	-	1.169.171	1.169.171	1.169.171	1.169.171
= EBIT	-	4.951.681	4.951.681	4.951.681	4.951.681
IR (25%)	-	-1.237.920	-1.237.920	-1.237.920	-1.237.920
CSLL (9%)	-	-445.651	-445.651	-445.651	-445.651
= Lucro Líquido	-	3.268.109	3.268.109	3.268.109	3.268.109
(+) Depreciação	-	1.169.171	1.169.171	1.169.171	1.169.171
Investimento Fixo	-11.691.712	-	-	-	-
Investimento DM	-20.993.153	-	-	-	-
Redução de CAPEX	9.301.441	-	-	-	-
Fluxo de Caixa livre	-11.691.712	4.437.281	4.437.281	4.437.281	4.437.281
Saldo de Caixa	-11.691.712	-7.254.432	10.494.691	23.806.532	32.681.093
FC acumulado descontado	-11.691.712	-7.657.821	5.129.072	11.980.852	15.573.456

Nota: EBIT = Lucro antes de juros e imposto de renda (*Earnings Before Interest and Taxes*); EBITDA = Lucros antes de juros, impostos, depreciação e amortização (*Earnings Before Interest, Taxes, Depreciation and Amortization*)

Tabela 6.32: Fluxo de caixa para o cenário 2. Valores em R\$.

Ano	0	1	5	8	10
1. Receitas	-	1.296.745	1.296.745	1.296.745	1.296.745
1.1. Aumento da produção de Etanol	-	1.296.745	1.296.745	1.296.745	1.296.745
2. Custos Operacionais	-	3.134.656	3.134.656	3.134.656	3.134.656
2.1. Custos Diretos	-	-1.115.389	-1.115.389	-1.115.389	-1.115.389
2.2. Redução de custos	-	4.250.045	4.250.045	4.250.045	4.250.045
= EBITDA	-	4.431.401	4.431.401	4.431.401	4.431.401
(-) Depreciação	-	1.535.411	1.535.411	1.535.411	1.535.411
= EBIT	-	2.895.990	2.895.990	2.895.990	2.895.990
IR (25%)	-	-723.997	-723.997	-723.997	-723.997
CSLL (9%)	-	-260.639	-260.639	-260.639	-260.639
= Lucro Líquido	-	1.911.353	1.911.353	1.911.353	1.911.353
(+) Depreciação	-	1.535.411	1.535.411	1.535.411	1.535.411
Investimento Fixo	-15.354.114	-	-	-	-
Investimento DM	-27.693.629	-	-	-	-
Redução de CAPEX	12.339.515	-	-	-	-
Fluxo de Caixa livre	-15.354.114	3.446.765	3.446.765	3.446.765	3.446.765
Saldo de Caixa	-15.354.114	-11.907.349	1.879.709	12.220.002	19.113.531
FC acumulado descontado	-15.354.114	-12.220.692	-2.288.165	3.034.120	5.824.762

Tabela 6.33: Fluxo de caixa para o cenário 3. Valores em R\$.

Ano	0	1	5	8	10
1. Receitas	-	3.434.902	3.434.902	3.434.902	3.434.902
1.1. Aumento da produção de Etanol	-	3.434.902	3.434.902	3.434.902	3.434.902
2. Custos Operacionais	-	2.321.200	2.321.200	2.321.200	2.321.200
2.1. Custos Diretos	-	-1.248.027	-1.248.027	-1.248.027	-1.248.027
2.2. Redução de custos	-	3.569.226	3.569.226	3.569.226	3.569.226
= EBITDA	-	5.756.102	5.756.102	5.756.102	5.756.102
(-) Depreciação	-	1.063.649	1.063.649	1.063.649	1.063.649
= EBIT	-	4.692.452	4.692.452	4.692.452	4.692.452
IR (25%)	-	-1.173.113	-1.173.113	-1.173.113	-1.173.113
CSLL (9%)	-	-422.321	-422.321	-422.321	-422.321
= Lucro Líquido	-	3.097.019	3.097.019	3.097.019	3.097.019
(+) Depreciação	-	1.063.649	1.063.649	1.063.649	1.063.649
Investimento Fixo	-10.636.494	-	-	-	-
Investimento DM	-20.041.875	-	-	-	-
Redução de CAPEX	9.405.381	-	-	-	-
Fluxo de Caixa livre	-10.636.494	4.160.668	4.160.668	4.160.668	4.160.668
Saldo de Caixa	-10.636.494	-6.475.826	10.166.846	22.648.850	30.970.186
FC acumulado descontado	-10.636.494	-6.854.068	5.135.711	11.560.363	14.929.010

Tabela 6.34: Fluxo de caixa para o cenário 4. Valores em R\$.

Ano	0	1	5	8	10
1. Receitas	-	653.767	653.767	653.767	653.767
1.1. Aumento da produção de Etanol	-	653.767	653.767	653.767	653.767
2. Custos Operacionais	-	3.116.440	3.116.440	3.116.440	3.116.440
2.1. Custos Diretos	-	-1.141.750	-1.141.750	-1.141.750	-1.141.750
2.2. Redução de custos	-	4.258.190	4.258.190	4.258.190	4.258.190
= EBITDA	-	3.770.208	3.770.208	3.770.208	3.770.208
(-) Depreciação	-	1.425.420	1.425.420	1.425.420	1.425.420
= EBIT	-	2.344.788	2.344.788	2.344.788	2.344.788
IR (25%)	-	-586.197	-586.197	-586.197	-586.197
CSLL (9%)	-	-211.031	-211.031	-211.031	-211.031
= Lucro Líquido	-	1.547.560	1.547.560	1.547.560	1.547.560
(+) Depreciação	-	1.425.420	1.425.420	1.425.420	1.425.420
Investimento Fixo	-14.254.199	-	-	-	-
Investimento DM	-28.738.050	-	-	-	-
Redução de CAPEX	14.483.851	-	-	-	-
Fluxo de Caixa livre	-14.254.199	2.972.980	2.972.980	2.972.980	2.972.980
Saldo de Caixa	-14.254.199	-11.281.219	610.700	9.529.639	15.475.598
FC acumulado descontado	-14.254.199	-11.551.490	-2.984.267	1.606.428	4.013.474

Com base em todos os fluxos de caixa apresentados, foi possível calcular os principais parâmetros de resposta da avaliação econômica, o valor presente líquido (VPL), a taxa interna de retorno (TIR) e o *Payback* (tempo de retorno do investimento). A Tabela 6.35 exibe todos os resultados para os cenários 1, 2, 3 e 4.

Tabela 6.35: Indicadores de resposta para os quatro cenários avaliados.

Indicadores	Cenário 1	Cenário 2	Cenário 3	Cenário 4
Custo de capital (a.a)	10%	10%	10%	10%
VPL (R\$)	14.157.687	5.295.238	13.571.827	3.648.613
TIR (a.a)	36,23%	18,25%	37,50%	16,22%
<i>Payback</i> simples	2 anos e 8 meses	4 anos e 5 meses	2 anos e 7 meses	4 anos e 10 meses
<i>Payback</i> descontado	3 anos e 3 meses	6 anos e 2 meses	3 anos e 1 mês	6 anos e 10 meses

Os resultados apresentados indicam que a tecnologia proposta de fermentação acoplada com DM na remoção contínua do etanol, avaliada através de quatro diferentes configurações, mostrou viabilidade econômica preliminar dentro das condições e premissas estabelecidas.

De forma geral os cenários apresentados mostraram bons indicadores, exibindo uma TIR entre 16,22% e 37,5%, e VPL positivo em todos os casos. O valor obtido de TIR através da avaliação do fluxo de caixa pode ser considerando atrativo, pois foi superior ao custo de capital (10% a.a.). No entanto, é necessário levar em conta os riscos associados ao investimento e avaliar se o ganho advindo do mesmo é suficiente para premiar o investidor pelo risco existente pela implementação desta nova solução.

Os resultados do cenário 1 apresentaram uma significativa boa rentabilidade, indicando positivamente a atração de viabilidade econômica dessa solução em questão. O investimento da solução apresentou tanto VPL positivo, com valor de R\$ 14.157.687, e TIR de 36,23%, bem superior do que a taxa mínima de atratividade. A maior atratividade encontrada foi com o cenários 3, com TIR de 37,5%. Este cenário também apresentou o menor tempo de retorno do investimento, um *payback* simples de 2 anos e 7 meses e *payback* descontado de 3 anos e 1 mês. Ou seja, no primeiro ano após o investimento e adoção da solução, foram obtidos valores positivos de lucro, porém com dois anos e sete meses de operação seria recuperado todo o valor monetário investido inicialmente e, com três anos e um mês, o valor seria integralmente recuperado levando em consideração o valor do dinheiro

ao longo do tempo. O cenário menos atrativo economicamente foi o C4, com menor VPL com TIR mais baixa e maior tempo para o retorno do investimento.

É importante destacar o benefício da redução dos custos operacionais com a logística da vinhaça. A redução na geração da vinhaça, que foi consequência direta do acoplamento da tecnologia de DM para remoção contínua de etanol, se mostrou um dos principais benefícios econômicos da solução. Portanto, focar nessa questão da redução da geração da vinhaça se mostrou não somente uma solução de forte apelo ambiental, mas ainda um elemento chave na economicidade da solução.

A principal diferença nos resultados entre os cenários pode ser explicada principalmente pela maior área de membrana necessária nos cenários 2 e 4. O investimento fixo do sistema de DM foi 38% maior para o C2 em relação ao C3, por exemplo. O cenário 4 apresentou o maior investimento inicial necessário e o menor lucro adicional trazido com a solução, justificando assim ter apresentado a menor rentabilidade.

O maior aumento nas receitas com a produção de etanol foi para o cenário 1 e o maior benefício com a economia com transporte e aplicação da vinhaça foi observada no cenário 2. Embora os casos com membranas externas tenham apresentado maior redução na geração de vinhaça, os menores ganhos com aumento de receita do etanol e maior investimento fixo resultaram em menor atratividade do que os sistemas submersos, dentro das condições avaliadas.

Portanto, a solução com sistema de DM submerso se mostrou a mais viável e a operação em modo semicontínuo (C1) indicou o maior VPL, ou seja, um maior montante de retorno de capital poderia ser obtido ao final do tempo de avaliação do projeto trazido a valor presente. Por outro lado, com membranas submersas operando em modo contínuo, a solução indicou a maior rentabilidade do investimento e o menor tempo para a recuperação do capital investido. Os resultados de C1 e C3 foram promissores e muito próximos, com a indicação de qual a melhor configuração dependendo da forma de decisão do investidor.

6.4.3 Análise de sensibilidade

A análise de sensibilidade tem como objetivo determinar a robustez do projeto e a importância da variação de uma determinada variável na atratividade projeto, levando em consideração a incerteza existente de algumas dessas variáveis. Para isso, escolhe-se a variável de teste, que terá seu valor aumentado e diminuído de forma sistemática, mantendo todas as outras variáveis constantes, e verifica-se a influência sobre a resposta de

economicidade e rentabilidade do projeto. Levando-se em consideração as grandes variabilidades que podem ocorrer, foram selecionados os principais parâmetros do modelo para avaliar a sensibilidade destas variáveis na análise dos cenários incluindo a DM para a remoção seletiva de etanol. Os resultados apresentados assumem apenas a alteração dos parâmetros em análise, com todas as demais premissas permanecendo como detalhado no cenário de caso base.

O maior impacto sobre o investimento da solução é o custo da área de membrana instalada. Portanto, primeiramente foi realizada a análise de sensibilidade deste parâmetro. O valor inicialmente adotado foi de 160 R\$/m². Este valor envolve o custo das membranas, e dos módulos, ou seja, a unidade de DM. Devido à grande incerteza existente sobre esse valor, foi realizada uma análise de sensibilidade da viabilidade do projeto (medido pela resposta de VPL) em relação ao custo de área instalada de membrana. O parâmetro sensível foi variado em $\pm 12,5\%$, $\pm 25\%$, $\pm 50\%$ e $+ 100\%$ em relação ao valor original adotado.

A Figura 6.39 mostra o resultado da análise de sensibilidade da rentabilidade do investimento em relação com o custo de área de membrana, variando de R\$ 80/m² (-50%) até R\$ 320/m² (+100%) para os quatro cenários, ou até obter VPL negativo. Enquanto o valor de VPL for maior do que zero, pode-se dizer que o projeto é economicamente viável. Desta forma, foram calculados os valores de custo máximo de área de membrana, definindo o VPL igual a zero, para C4, o custo máximo de área de membrana foi de R\$190/m² e para C3, R\$205/m², pode-se observar ainda que os cenários 1 e 3 apresentaram valor de VPL positivo até o valor de um custo de área de membrana de R\$ 310/m².

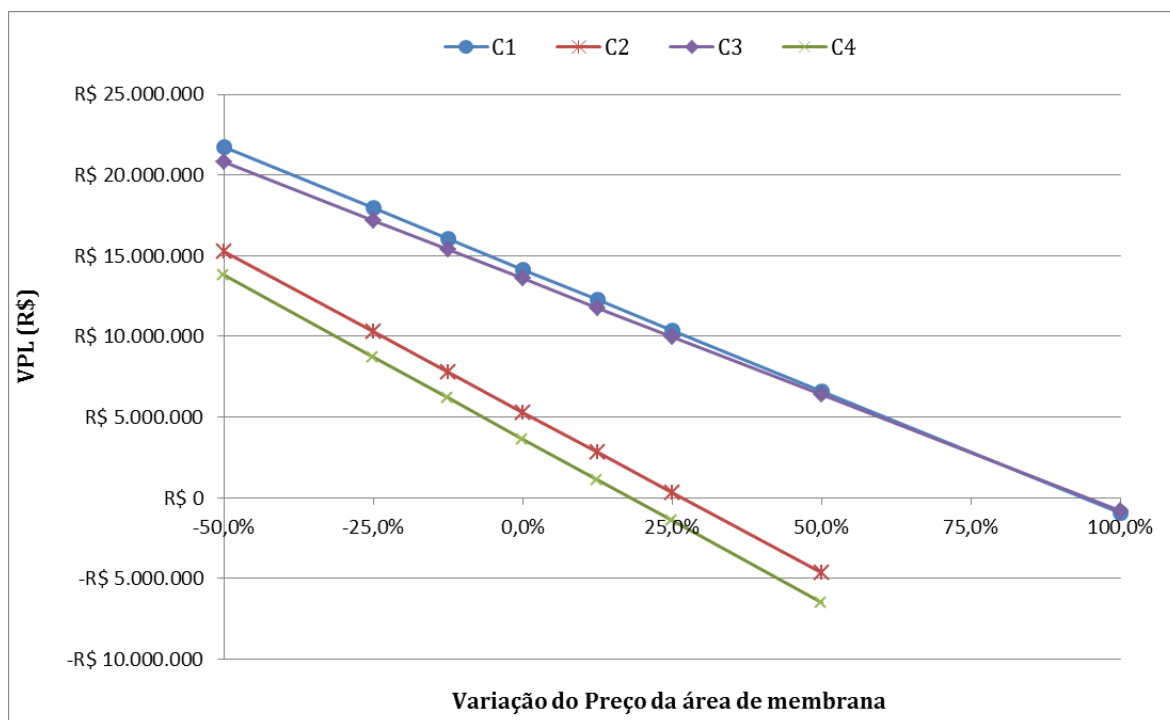


Figura 6.39: Análise do efeito do custo da área de membrana sobre o VPL para os quatro cenários avaliados.

Além do efeito do custo de área de membrana, foi realizada a análise de sensibilidade para mais outros três parâmetros de maior impacto no resultado, variando de -50% até +50%. O custo originalmente adotado de transporte e aplicação da vinhaça foi de R\$6,00/m³, esse parâmetro foi analisado entre R\$3,00/m³ até R\$9,00/m³. O valor recebido com o acréscimo das receitas com o aumento na produção de etanol variou de um valor de R\$0,68/L até R\$2,02/L, com valor central obtido por litro de etanol produzido em R\$1,35/L. E o custo de capital que foi adotado de 10% ao ano, variando entre 5% e 15% a.a. As Figuras 6.41, 6.42, 6.43 e 6.44 exibem os resultados da análise de sensibilidade dos quatro parâmetros mencionados para os cenários 1, 2, 3 e 4, respectivamente.

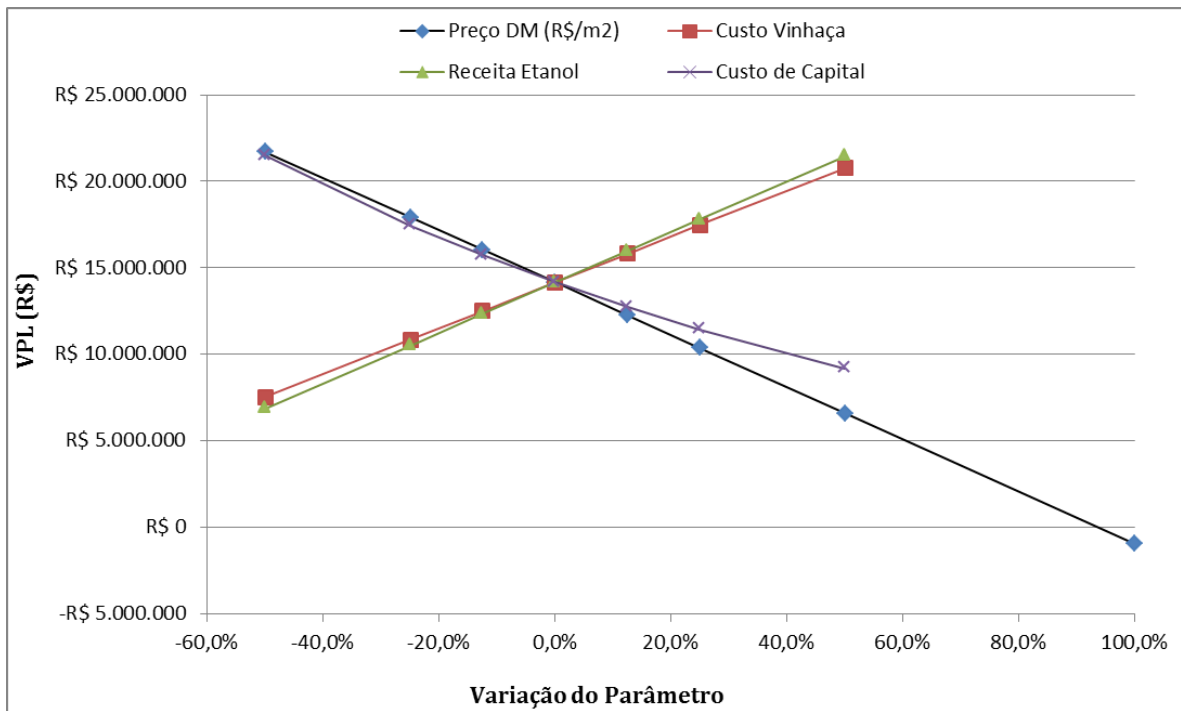


Figura 6.40: Análise de sensibilidade dos parâmetros preço de área de DM, receita de etanol, custo da vinhaça e o custo de capital para o Cenário 1.

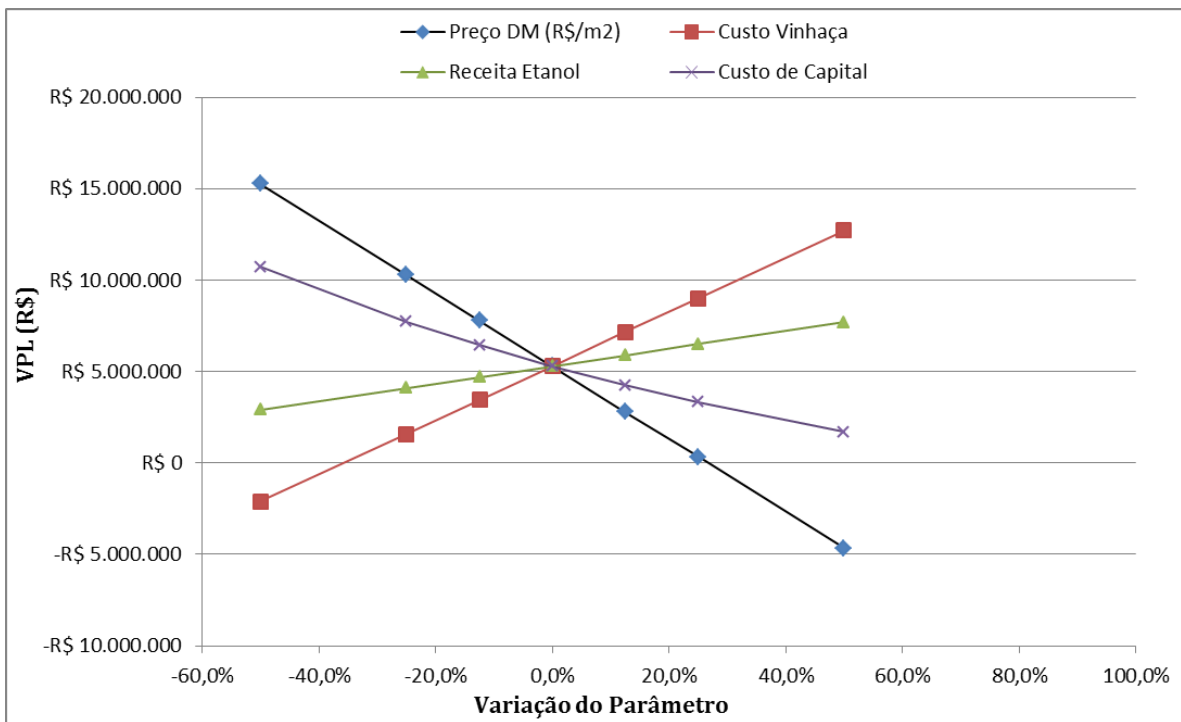


Figura 6.41: Análise de sensibilidade dos parâmetros preço de área de DM, receita de etanol, custo da vinhaça e o custo de capital para o Cenário 2.

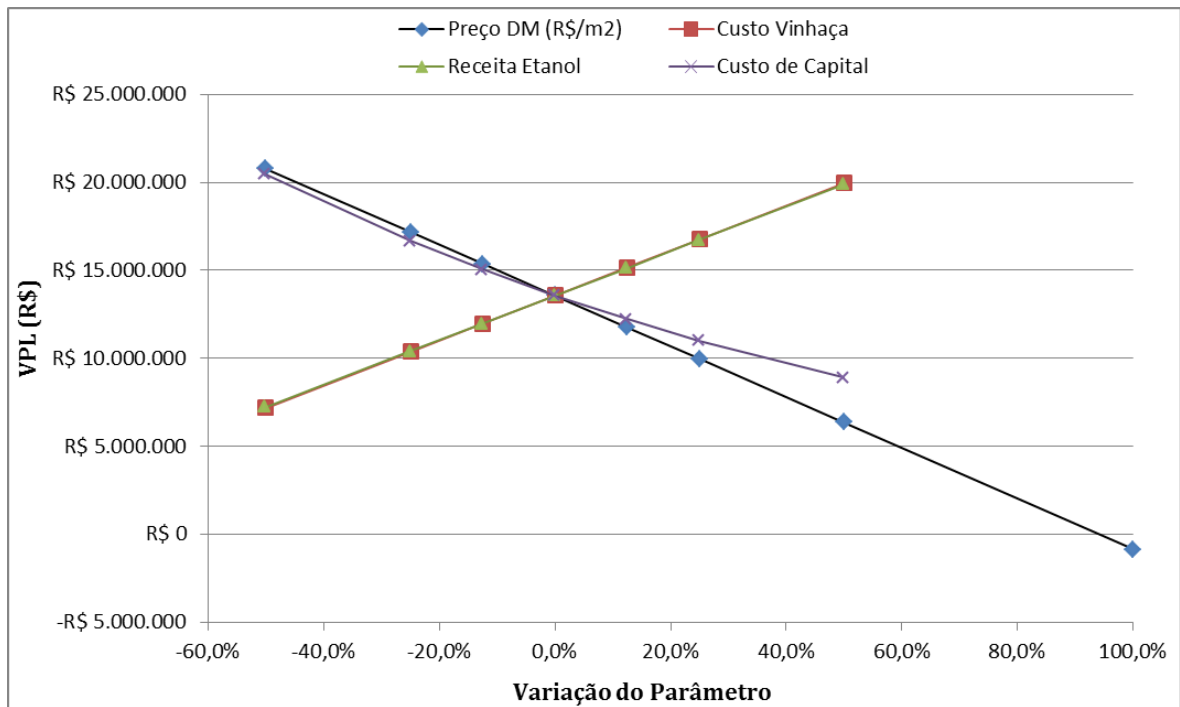


Figura 6.42: Análise de sensibilidade dos quatro parâmetros para o Cenário 3.

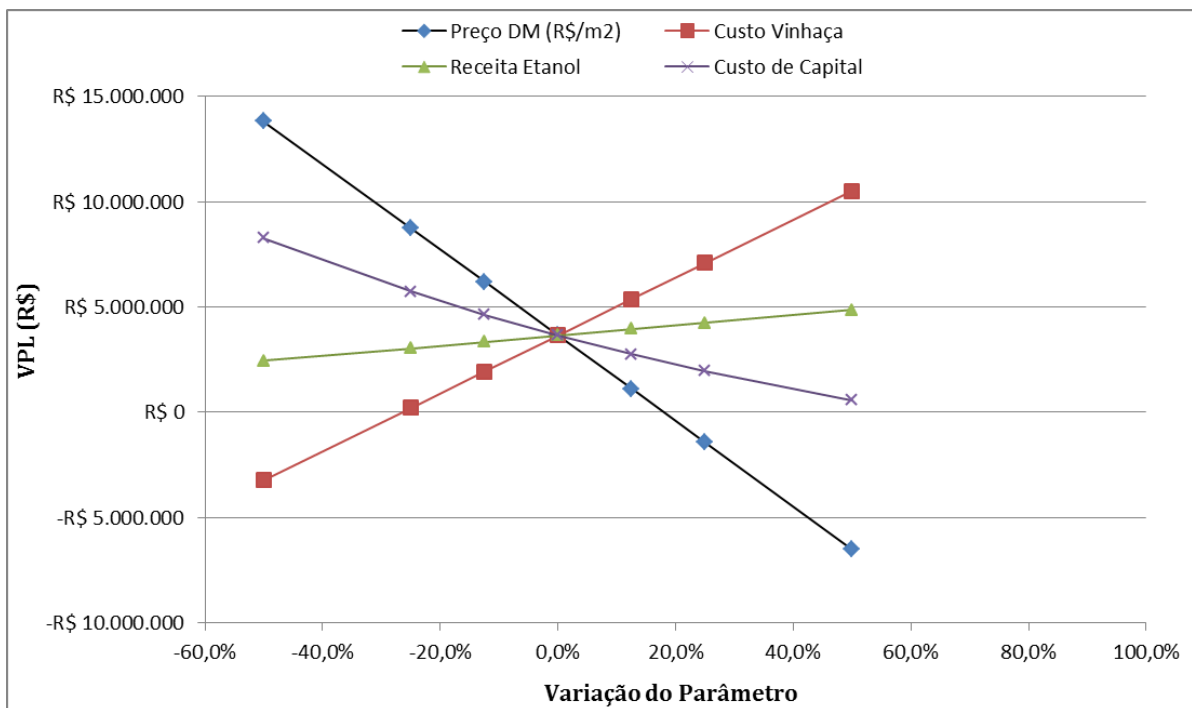


Figura 6.43: Análise de sensibilidade dos quatro parâmetros para o Cenário 4.

O preço da área de membrana, como já discutido, é uma dos parâmetros mais relevantes e mais sensíveis. Em especial para C2 e C4, o valor da derivada da função do VPL em relação a este parâmetro é maior em módulo do que para C1 e C3. E sendo este um dos

que mais apresentam incerteza, deve-se dar uma atenção especial a este parâmetro chave em futuras avaliações. O preço do etanol se mostrou como o parâmetro de menor influência sobre o VPL dos cenários 2 e 4, mas sendo bem significativo para C1 e C3. O custo de capital também foi significativamente sensível, e apresentou comportamento similar entre os quatro cenários avaliados, mostrando que existe atratividade para todos os cenários, mesmo com aumento de 50% nesta variável, ou seja, para um custo de capital de 15% a.a. Quanto ao custo de logística da vinhaça, o VPL se mostrou bem sensível às variações e todos os cenários foram igualmente sensíveis a este parâmetro. Os cenários 1 e 3 continuam economicamente viáveis mesmo com valor de R\$3,00/m³, enquanto que para C2, o custo mínimo da vinhaça deve ser R\$4,00/m³ e para C4, R\$4,50/m³.

De forma geral, a solução proposta apresentou, principalmente nas configurações com módulo de DM submerso, boa robustez frente aos parâmetros avaliados. Mesmo com variação de $\pm 50\%$ sobre esses, continuou apresentando respostas positivas em termos de viabilidade econômica.

Vale ressaltar que a análise de viabilidade econômica realizada neste trabalho se tratou de uma avaliação apenas preliminar positiva, uma vez que o projeto apresentou uma TIR consideravelmente superior à TMA para todos os cenários, especialmente nos casos C1 e C3, além de VPL positivo e robustez interessante com relação às variações de alguns parâmetros. No entanto, deve ser destacado que, apesar desta análise preliminar apresentar resultados satisfatórios e positivos, mais esforços deverão ser despendidos, sendo ainda necessária a realização de análises posteriores mais detalhadas e aprofundadas. Por outro lado, não houve uma otimização das condições de operação do processo aqui proposto. Foram utilizados valores de fluxo da membrana com base nos resultados não otimizados em laboratório. Maiores desenvolvimentos sobre o material da membrana deverão ser realizados. Com melhores condições de operação, espera-se uma atratividade ainda maior deste novo processo de fermentação acoplada com a tecnologia de DM para remoção contínua de etanol e menor geração de vinhaça.

Através da análise técnica e econômica preliminar, foi identificada uma possível aplicação para a destilação por membranas dentro da indústria de etanol. O módulo de membranas pode substituir parcialmente a 1ª coluna de destilação, reciclando a água dentro do processo através da remoção contínua de etanol. Os resultados de balanço de massa e energia com base em dados experimentais mostraram que seria possível aumentar a produção anual de etanol em até 3% e atingir o valor de 69% de redução na geração da vinhaça. Apesar

do custo do sistema de DM, a solução apresenta algumas potenciais reduções de investimento fixo em outras unidades. Desta forma, a contínua remoção do etanol do meio de fermentação resultou no aumento da eficiência de conversão, conseqüente maior produção de etanol e menor geração de vinhaça, ocasionando redução nos custos operacionais da usina. Mostrando assim, uma oportunidade para a tecnologia de DM para esta indústria.

Apenas para reforçar a importância de tecnologias que buscam a redução dos custos com a logística da vinhaça, diversas tecnologias foram apresentadas e testadas nos últimos anos, mas sendo a concentração a principal delas (SILVA, 2012). Hoje existem diversos fornecedores para unidades de concentração de vinhaça e, no Brasil, existem instalações fornecidas por Citrotec, Dedini e Grupo Exal, por exemplo. De acordo com estudo apresentado por CERES (2013), o Grupo Exal oferta um concentrador de vinhaça por um valor, somente do equipamento, de R\$15.820.000. Sendo este para uma capacidade máxima de 150 m³ vinhaça/h, podendo reduzir em até 90% o volume da vinhaça. Entretanto, além dos elevados custos, a tecnologia tem enfrentado dificuldades quanto à durabilidade, devido a alta corrosão causada pela acidez e alta temperatura da vinhaça. Portanto, deve ser ainda mais valorizado o resultado encontrado pela solução integrada com DM. Com investimento igual ou inferior, seria possível não somente trazer o benefício da redução da vinhaça, mas também o aumento na produção de etanol. Embora a tecnologia de DM ainda seja muito recente e esteja em fase de desenvolvimento, o presente estudo mostrou potencial de viabilidade técnica e os benefícios para a indústria são claros, atacando justamente um dos principais problemas apontados pelo setor.

O setor sucroenergético é tratado usualmente como um setor disperso, muito familiar e pouco aberto a inovações tecnológicas. Entretanto, após a forte crise econômica de 2010, que levou ao fechamento de muitas usinas pequenas, houve o aumento da concentração de mercado pela aquisição de antigas unidades por grandes grupos. SILVA (2015), em seu trabalho de oportunidades de inovação no setor de etanol, apontou que, apesar do setor não aproveitar algumas oportunidades de inovação existentes em seus processos, especialistas entrevistados sinalizaram uma mudança nesse cenário. Segundo a autora, em diversas situações foram detectados sinais de que as usinas estão cada vez mais atentas a essas oportunidades e reconhecem sua importância não só pela possibilidade de aumentar suas receitas e redução dos custos, mas principalmente como uma questão de sobrevivência da própria empresa no setor. Apesar da maturidade existente do processo de produção de etanol, a maioria dos entrevistados enfatizou que existem diversas oportunidades de melhoramento

no processo produtivo e que, entre as etapas mais citadas, estão a fermentação e a destilação. Por fim, a autora concluiu que para superar as barreiras de custo é necessário principalmente um fator organizacional, que enxergue essas oportunidades e consiga lidar com os riscos associados. Iniciativas recentes, como o programa RenovaBio, que busca assegurar previsibilidade para a participação dos biocombustíveis, com objetivo justamente de impulsionar o desenvolvimento tecnológico e a inovação, poderá impulsionar novos investimentos para o setor.

O setor é, sem dúvida, muito heterogêneo, com usinas de baixo grau de investimento tecnológico até usinas com laboratório próprio de análises e alto investimento em controle de processos, mas a tendência é positiva, principalmente com a entrada novos atores no setor. A mencionada mudança existente atualmente no setor tem resultado na presença de novos produtores com um perfil diferente das tradicionais, tais como a Shell (que formou uma *Joint Venture* com a Cosan para criação da Raizen), BP, Bunge, Odebrecht, Dow e GranBio. É importante destacar ainda a entrada nos últimos anos de empresas de base tecnológica interessadas na cana-de-açúcar para outros produtos, como biodiesel avançado, butanol, biohidrocarbonetos e gás bio-sintético, de empresas como Solazyme e Amyris, por exemplo. De acordo com BOMTEMPO e ALVES (2013), existe em formação uma nova estrutura industrial no setor que, mais do que pela maior concentração de grupos produtores, se caracteriza por um novo perfil empresarial, que apresentará importante papel no desempenho da indústria nas próximas décadas.

A solução proposta de um processo de fermentação acoplado com a tecnologia de destilação por membranas, com a finalidade de remover continuamente o etanol produzido visando um aumento da eficiência de conversão e menor geração de efluente no processo, apresenta uma grande oportunidade para a indústria do etanol de primeira geração, mas ainda um potencial para a remoção de outros bioprodutos. Tanto na remoção do etanol celulósico (ou de segunda geração) ou na remoção de inibidores do hidrolisado celulósico, quanto na remoção do meio de fermentação do ácido acético, butanodiol, butanol, entre outros.

7 CONCLUSÕES

Neste trabalho, foi desenvolvido um processo para a produção de etanol a partir da fermentação de cana-de-açúcar acoplado a processos de separação por membranas, com remoção contínua do etanol produzido.

A destilação por membranas é uma tecnologia emergente com grande potencial para a eficiente recuperação do etanol e outros bioprodutos a partir do meio de fermentação com altos fluxos e, conseqüentemente, menor área de membrana requerida. Por outro lado, a pervaporação é uma tecnologia mais madura com maior seletividade, porém com menores fluxos e maior área demandada. Existe um forte interesse para que as duas tecnologias possam apresentar um desenvolvimento tecnológico suficiente para que sejam cada vez mais atrativas do ponto de vista não só técnico, mas principalmente econômico. Em especial a tecnologia de DM, que apresenta maturidade muito mais baixa e ainda está passando por todo um ciclo de desenvolvimento, mas mesmo assim já desponta como mais atrativa do que a pervaporação, visando à aplicação da remoção do etanol de forma acoplada ao processo de fermentação. Os custos associados aos processos com membranas são diretamente proporcionais à sua área, em especial devido a sua característica modular. Quanto maior a área requerida para a solução, mais módulos de membranas serão necessários.

Os experimentos de DM e pervaporação foram realizados sob as mesmas condições hidrodinâmicas e operacionais. Foram apresentadas duas regiões muito distintas de resultados para DM e pervaporação em termos de seletividade e fluxo, com uma justa comparação em termos de desempenho da remoção de etanol, corroborando que a premissa bem conhecida de alto fluxo para DM e alta seletividade para pervaporação é válida. Os resultados confirmaram que a polarização de concentração depende não apenas das características da membrana, mas também das condições operacionais e hidrodinâmicas do reator. A temperatura de alimentação desempenha papel muito importante sobre a espessura da camada de polarização e sobre o fluxo, embora o aumento da temperatura tenha sido mais positivo para DM do que para a pervaporação. E o aumento da concentração de etanol na alimentação foi positivo para a pervaporação, mas teve um efeito negativo no desempenho do DM. Ou seja, para a aplicação nas condições de fermentação, com temperaturas em torno de 30°C e baixas concentrações de etanol, em torno de 5% (m/m), a destilação por membranas se mostra muito promissora. Foi reforçado o cuidado com a comparação entre os processos de DM e

pervaporação, para garantir que não haja interpretação errada dos dados experimentais, especialmente devido a diferentes condições hidrodinâmicas testadas.

O desempenho de DM foi comparado com a eficiência da membrana densa de PDMS na pervaporação e o índice de separação do processo foi usado para suportar esta comparação. No caso de separação entre etanol e água, a DM a vácuo indicou ser mais desejável devido a maiores valores de ISP do que no caso de pervaporação nas condições testadas. Foi realizado ainda um balanço através de uma matriz comparativa das vantagens e desvantagens de cada processo, em que foi selecionada a tecnologia de DM como a mais promissora para a aplicação e o desenvolvimento do processo de remoção contínua de etanol da fermentação proposto nesta tese.

Os resultados experimentais do processo acoplado apresentados demonstraram o efeito benéfico da remoção de etanol através da membrana sobre os parâmetros de eficiência de processo. Para o tempo final de 215 h de processo semicontínuo, o rendimento de conversão de açúcares em etanol foi 27,7% superior em comparação com o experimento sem a remoção seletiva do etanol, com produtividade volumétrica 30,0% maior. Os resultados apresentados demonstraram ainda a alta capacidade da membrana de operar por longo período de tempo. No teste de 215 h, o módulo submerso com membranas de PVDF, mesmo em meio com levedura, melão, e sendo concentrado com o tempo devido a taxa de acúmulo (de sais e metabólitos), não apresentou queda no desempenho ou indícios de incrustação. O resultado apresentado no experimento III foi significativo e expressivo em comparação com os apresentados na literatura, em especial devido a boa estabilidade e fluxo superior a diversos trabalhos em condições similares. A presença de bolhas de CO₂ com a operação em submerso, naturalmente produzidas durante o processo fermentativo, apresenta relevante vantagem sobre as condições hidrodinâmicas e, principalmente, um potencial de redução de custos operacionais a com limpeza das membranas e redução de fenômenos de incrustação.

Ao todo, o mesmo módulo com membranas próprias de PVDF operou por mais de 360 horas, com estabilidade de fluxo, sem qualquer tendência de queda com o tempo, indicando a ausência dos riscos de *biofouling* pelas leveduras e demais compostos orgânicos, bem como incrustação inorgânica dos sais provenientes do melão. Foi desenvolvido um procedimento simples com resultados satisfatórios de limpeza e recuperação do fluxo da membrana. Os resultados indicaram valor médio do fluxo total permeado de 780 g/(m².h) e seletividade de 3,93. O parâmetro de fator de acúmulo de 4,1 também pôde ser extraído dos testes experimentais.

Portanto, foi demonstrado o aumento da eficiência de conversão de açúcar em etanol com o sistema acoplado para a remoção contínua pela membrana, devido à remoção do produto da reação e agente inibidor do processo fermentativo. Através dos estudos de simulação de processo, foi possível quantificar a redução na geração de efluentes. Foram avaliados quatro diferentes cenários na simulação de processo com uso do software SuperPro Designer, com módulo de membranas submerso ou externo ao reator e modo de operação semicontínua ou contínua. As avaliações demonstraram ser possível aumentar a produção de etanol em até 3,1% em comparação com o caso base, e reduzir a geração de vinhaça em até 78%. Além desses dois expressivos benefícios, a solução apresentou balanço energético de vapor positivo, possibilitando maior excedente para cogeração, economia no consumo de água e possível redução nos custos com alguns equipamentos. O cálculo de dimensionamento dos reatores indicou ser viável o uso de módulos internos submersos, indicando o potencial de intensificação de processo.

Os resultados da análise de viabilidade econômica preliminar indicaram que a tecnologia proposta de fermentação acoplada com o sistema de DM para a remoção contínua do etanol, avaliada através de quatro diferentes configurações, mostrou viabilidade econômica preliminar dentro das condições e premissas estabelecidas. Sendo as configurações com módulos submersos as mais atrativas (cenários 1 e 3), resultando em alta rentabilidade com TIR de 37,5% para C3, e VPL igual a R\$ 14.157.687 para o C1.

Diversos métodos já foram aplicados e testados para a remoção de etanol durante a fermentação, a fim de melhorar o desempenho do processo de produção. E para que uma nova tecnologia seja bem aceita e implementada, especialmente industrialmente, é muito importante que todas as vantagens e desvantagens sejam verificadas, bem como uma comparação com outras tecnologias competitivas.

A solução proposta de um processo de fermentação acoplado com a tecnologia de destilação por membranas, com a finalidade de remover continuamente o etanol produzido visando o aumento da eficiência de conversão e menor geração de efluentes no processo, apresenta uma grande oportunidade para a indústria do etanol de primeira geração, mas ainda um potencial para a remoção de outros bioprodutos. Tanto na remoção do etanol celulósico ou o butanol, por exemplo. Nesse tópico, existe todo um novo campo com desafios a serem explorados para possíveis trabalhos futuros com relação à remoção de outros compostos orgânicos voláteis do meio de fermentação.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Assim, embora o processo desenvolvido neste trabalho tenha apresentado potencial de aplicação tecnológica, muito ainda precisa ser investigado e aprimorado. Desta forma, algumas sugestões para trabalhos futuros são elencadas a seguir:

- Desenvolvimento de uma membrana otimizada para esse tipo de aplicação. Buscando conciliar fluxos superiores aos obtidos nesse trabalho com melhores propriedades mecânicas;
- Desenvolver modelos mais detalhados do processo de separação pela membrana de DM;
- Modelagem do processo fermentativo acoplado utilizando modelos matemáticos e ajuste de parâmetros cinéticos e termodinâmicos;
- Avaliar o potencial de remoção de outros bioprodutos de processo fermentativo de maior valor agregado;
- Investigar a remoção do etanol com o módulo externo ao reator;
- Realizar uma avaliação econômica mais aprofundada, incluindo análise de mercado;
- Avaliar o aumento de escala com testes em uma unidade piloto.

REFERÊNCIAS

- ABU-ZEID, M. A. E.-R., Y. ZHANG, H. DONG, L. ZHANG, H.-L. CHEN e L. HOU. A comprehensive review of vacuum membrane distillation technique. *Desalination*, v.356, n.0, 1/15/, p.1-14. 2015.
- ALKLAIBI, A. M. e N. LIOR. Membrane-distillation desalination: Status and potential. *Desalination*, v.171, n.2, 1/10/, p.111-131. 2005.
- ALMEIDA, E. D. e T. VIEGAS. Crise de oferta no mercado do etanol: conjuntural ou estrutural? *Blog Infopetro* 2011.
- ALVES, J. G. L. F. *Estudo da influencia da temperatura na cinetica de crescimento anaerobio de Sccharomyces cerevisiae*. (Tese Mestrado). Faculdade de Engenharia de Alimentos - FEA, UNICAMP, 1996.
- AMORIM, H., M. LOPES, J. DE CASTRO OLIVEIRA, M. BUCKERIDGE e G. GOLDMAN. Scientific challenges of bioethanol production in Brazil. *Applied Microbiology and Biotechnology*, v.91, n.5, p.1267-1275. 2011.
- ANA. *Manual de Conservação e Reúso de Água na Agroindústria Sucoenergética*: Agência Nacional da Água (ANA), Fiesp, União da Indústria Canavieira (Unica) e Centro de Tecnologia Canavieira. 2009. p. 288 p.
- ANDRIETTA, M. G. S., S. R. ANDRIETTA e E. N. A. STUPIELLO. What Has Brazil Learned about Yeasts Inhabiting the Ethanol Production Processes from Sugar Cane? . In: M. A. S. Bernardes (Ed.). *Biofuel Production-Recent Developments and Prospects*, 2011. What Has Brazil Learned about Yeasts Inhabiting the Ethanol Production Processes from Sugar Cane?.
- ANDRIETTA, S. R. *Modelagem, Simulação e Controle de Fermentação Alcoólica Contínua em Escala industrial*. Universidade Estadual de Campinas, Campinas-SP, 1994. 178p p.
- ANDRIETTA, S. R. *Optimal Industrial Fermentation*. BIOEN – Workshop on Process for Ethanol Production - FAPESP, 2009. p.
- AROIJALIAN, A., K. BELKACEMI, S. J. DAVIDS, G. TURCOTTE e Y. POULIOT. Effect of residual sugars in fermentation broth on pervaporation flux and selectivity for ethanol. *Desalination*, v.193, n.1, p.103-108. 2006.
- ATALA, D. I. P. *Montagem, instrumentação, controle e desenvolvimento experimental de um processo fermentativo extrativo de produção de etanol*. (Tese de Doutorado). Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, 2004.
- BAI, F. W., W. A. ANDERSON e M. MOO-YOUNG. Ethanol fermentation technologies from sugar and starch feedstocks. *Biotechnology Advances*, v.26, n.1, p.89-105. 2008.
- BAKER, R. W. *Membrane Technology and Applications*, Second Edition. John Wiley & Sons, Ltd. 2004.
- BANAT, F. A. e J. SIMANDL. Membrane distillation for dilute ethanol: Separation from aqueous streams. *Journal of Membrane Science*, v.163, n.2, 11/1/, p.333-348. 1999.

BANDINI, S., C. GOSTOLI e G. C. SARTI. Separation efficiency in vacuum membrane distillation. *Journal of Membrane Science*, v.73, n.2-3, 10/9/, p.217-229. 1992.

BASTOS, V. D. *Etanol, alcoolquímica e biorrefinarias*. BNDES Setorial 2007.

BELLO, R. H., P. LINZMEYER, C. M. B. FRANCO, O. SOUZA, N. SELLIN, S. H. W. MEDEIROS e C. MARANGONI. Pervaporation of ethanol produced from banana waste. *Waste Management*, v.34, n.8, 8//, p.1501-1509. 2014.

BERTELLI, L. G. A Verdadeira História do Proálcool. Disponível em: <http://www.biodieselbr.com/proalcool/historia/proalcool-historia-verdadeira.htm>. O Estado de São Paulo, 2007.

BINNING, R., R. LEE, J. JENNINGS e E. MARTIN. Separation of Liquid Mixtures by Permeation. *Industrial & Engineering Chemistry*, v.53, n.1, 1961/01/01, p.45-50. 1961.

BIWER, A. e E. HEINZLE. Process modeling and simulation can guide process development: case study a-cyclodextrin. *Enzyme and Microbial Technology*, v.34, p.642-650. 2004.

BLUME, I., J. G. WIJMANS e R. W. BAKER. The separation of dissolved organics from water by pervaporation. *Journal of Membrane Science*, v.49, n.3, 4/15/, p.253-286. 1990.

BNDES. *Bioetanol de cana-de-açúcar: energia para o desenvolvimento sustentável* Rio de Janeiro: BNDES. 2008. 316 p.

BOMTEMPO, J. V. e F. C. ALVES. O futuro dos biocombustíveis XVII: Competências para inovar e o futuro da indústria do etanol no Brasil. *Blog Infopetro. Grupo de economia da energia*. 2013. Disponível em: <https://infopetro.wordpress.com/2013/06/03/o-futuro-dos-biocombustiveis-xvii-competencias-para-inovar-e-o-futuro-da-industria-do-etanol-no-brasil>.

CALIBO, R. L., M. MATSUMURA, J. TAKAHASHI e H. KATAOKA. Ethanol stripping by pervaporation using porous PTFE membrane. *Journal of Fermentation Technology*, v.65, n.6, //, p.665-674. 1987.

CAMACHO, L., L. DUMÉE, J. ZHANG, J.-D. LI, M. DUKE, J. GOMEZ e S. GRAY. Advances in Membrane Distillation for Water Desalination and Purification Applications. *Water*, v.5, n.1, p.94-196. 2013.

CARSTENSEN, F., A. APEL e M. WESSLING. In situ product recovery: Submerged membranes vs. external loop membranes. *Journal of Membrane Science*, v.394-395, n.0, 3/15/, p.1-36. 2012.

CASTRO, G. A. e I. D. GIL. *DEVELOPMENT OF AN ETHANOL PRODUCTION PROCESS WITH STILLAGE RECYCLING AT PILOT PLANT-SCALE*. European congress of chemical engineering. Copenhagen, 2007. p.

CEPEA. Centro de Estudos Avançados em Economia Aplicada. Disponível em: <https://www.cepea.esalq.usp.br/br/>. Acesso em: 27 de junho de 2017. 2017.

CERES. Estudo de Viabilidade Técnica e Econômica de um Grupo Selecionado de Tecnologias Inovadoras Relacionadas à Cadeia Sucroenergética. *Análise de Viabilidade Econômico-Financeira das Tecnologias Propostas*. Ministério do Desenvolvimento, Indústria e Comércio Exterior, 2013.

- CHANG, H. N., J. W. YANG, Y. S. PARK, D. J. KIM e K. C. HAN. Extractive ethanol production in a membrane cell recycle bioreactor. *Journal of Biotechnology*, v.24, n.3, 7//, p.329-343. 1992.
- CHANG, I. S., M. GANDER, B. JEFFERSON e S. J. JUDD. Low-Cost Membranes for Use in a Submerged MBR. *Process Safety and Environmental Protection*, v.79, n.3, 2017/08/01, p.183-188. 2001.
- CHEN, X., Z. H. PING e Y. LONG. *Separation properties of alcohol-water mixture through silicalite-I-filled silicone rubber membranes by pervaporation*. 1998. 629-636 p. (Journal of Applied Polymer Science - J APPL POLYM SCI).
- CHOVAU, S., S. GAYKAWAD, A. J. J. STRAATHOF e B. VAN DER BRUGGEN. Influence of fermentation by-products on the purification of ethanol from water using pervaporation. *Bioresource Technology*, v.102, n.2, 1//, p.1669-1674. 2011.
- COTÊ, P., H. BUISSON, C. POUND e G. ARAKAKI. Immersed membrane activated sludge for the reuse of municipal wastewater. *Desalination*, v.113, n.2, p.189-196. 1997.
- CRUZ, F. L. S. *Viabilidade técnica/econômica/ambiental das atuais formas de aproveitamento da vinhaça para o setor sucroenergético do Estado de São Paulo*. (Dissertação de Mestrado). São Paulo: Universidade de São Paulo, 2011.
- CURCIO, E. e E. DRIOLI. Membrane Distillation and Related Operations—A Review. *Separation & Purification Reviews*, v.34, n.1, 2005/01/01, p.35-86. 2005.
- DAUGULIS, A., D. AXFORD, B. CISZEK e J. MALINOWSKI. Continuous fermentation of high-strength glucose feeds to ethanol. *Biotechnology letters*, v.16, n.6, p.637-642. 1994.
- DECAROLIS, J., S. ADHAM, W. R. PEARCE, Z. HIRANI, S. LACY e R. STEPHENSON. Cost trends of MBR systems for municipal wastewater treatment. *Proceedings of the Water Environment Federation*, v.2007, n.15, p.3407-3418. 2007.
- DI LUCCIO, M. *Produção de Etanol e Frutose em Biorreator Integrado a Processos com Membrana*. (Tese de Doutorado). Programa de Engenharia Química, COPPE/UFRJ, 2001.
- DIAS, M. O. D. S. *Desenvolvimento e otimização de processos de produção de etanol de primeira e segunda geração e eletricidade a partir da cana-de-açúcar*. (Tese de Doutorado). Faculdade de Engenharia Química, Campinas SP, 2011.
- 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 de Mestrado). Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2008.
- DIAS, M. O. S., T. L. JUNQUEIRA, C. D. F. JESUS, C. E. V. ROSSELL, R. MACIEL FILHO e A. BONOMI. Improving second generation ethanol production through optimization of first generation production process from sugarcane. *Energy*, v.43, n.1, p.246-252. 2012.
- DOBRAK, A., A. FIGOLI, S. CHOVAU, F. GALIANO, S. SIMONE, I. F. J. VANKELECOM, E. DRIOLI e B. VAN DER BRUGGEN. Performance of PDMS membranes in pervaporation: Effect of silicalite fillers and

comparison with SBS membranes. *Journal of Colloid and Interface Science*, v.346, n.1, 6/1/, p.254-264. 2010.

DRIOLI, E. e A. CRISCUOLI. Membrane Distillation. In: (Ed.). *Water and wastewater treatment Technologies*, v.Vol. III 2013. Membrane Distillation.

DRIOLI, E. e E. CURCIO. Membrane engineering for process intensification: a perspective. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, v.82, n.3, p.223-227. 2007.

EL-BOURAWI, M. S., Z. DING, R. MA e M. KHAYET. A framework for better understanding membrane distillation separation process. *Journal of Membrane Science*, v.285, n.1-2, 11/15/, p.4-29. 2006.

FINGUERUT, J. PRODUÇÃO DE ÁLCOOL: PESQUISA E DESENVOLVIMENTO. C. D. T. Copersucar. CURSO INTERNACIONAL "ENERGIA NA INDÚSTRIA DE AÇÚCAR E ÁLCOOL" 2004.

FLEMING, H. L. Consider membrane pervaporation. *Chem. Eng. Progr*, p.46-52. 1992.

FLORIDO, P. L. *Tratamento de efluente de refinaria pelo processo combinado de adsorção em carvão ativado e biorreator com membranas*. Tese de Doutorado. UFRJ/COPPE. Rio de Janeiro, 2011.

FRANKEN, A. C. M., J. A. M. NOLTEN, M. H. V. MULDER, D. BARGEMAN e C. A. SMOLDERS. Wetting criteria for the applicability of membrane distillation. *Journal of Membrane Science*, v.33, n.3, p.315-328. 1987.

FURTADO, A. T., L. A. B. CORTEZ e M. I. G. SCANDIFFIO. O sistema de inovação da agroindústria canavieira brasileira. *Congresso Brasileira de Planejamento Energético*. 1: 887-905 p. 2008.

G1. Economia. Disponível em: <https://g1.globo.com/economia/noticia/na-7-queda-seguida-juro-basico-da-economia-recua-para-925-ao-ano.ghtml>. Acesso em: 08 de Agosto de 2017. 2017.

GARCÍA-PAYO, M. C., M. A. IZQUIERDO-GIL e C. FERNÁNDEZ-PINEDA. Air gap membrane distillation of aqueous alcohol solutions. *Journal of Membrane Science*, v.169, n.1, 4/30/, p.61-80. 2000.

GARCÍA, M., M. T. SANZ e S. BELTRÁN. Separation by pervaporation of ethanol from aqueous solutions and effect of other components present in fermentation broths. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, v.84, n.12, p.1873-1882. 2009.

GARLICK, L. Biostil. *Sugar Journal*, v.46. 1983.

GE WATER. ZeeWeed* 500D Cassette. *Fact Sheet*. GE Water & Process technologies, General Electric Company. Disponível em: <https://www.gewater.com/products/zeeweeds-500-membrane>. 2017.

GMEHLING, V. J., U. ONKEN e J. R. RAREY-NIES. Vapor-Liquid Equilibrium Data Collection (Chemistry Data Series, Vol. 1, Part 2e). . DECHEMA, Frankfurt/M. 1989. LIII, 648 S., geb., DM 312. *Chemie Ingenieur Technik*, v.63, n.1, p.87-87. 1991.

GOLDEMBERG, J., S. T. COELHO, P. M. NASTARI e O. LUCON. Ethanol learning curve — the Brazilian experience. *Biomass and Bioenergy*, v.26, n.3, p.301-304. 2004.

GOLDEMBERG, J., F. E. B. NIGRO e S. T. COELHO. *Bioenergia no estado de São Paulo: Situação atual, perspectivas, barreiras e propostas.* : São Paulo: Imprensa Oficial do Estado de São. 2008. 152p. : il. p.

GROOT, W. J., M. R. KRAAYENBRINK, R. G. J. M. VAN DER LANS e K. C. A. M. LUYBEN. Ethanol production in an integrated fermentation/membrane system. Process simulations and economics. *Bioprocess Engineering*, v.8, n.5-6, 1993/01/01, p.189-201. 1993.

GRYTA, M. The fermentation process integrated with membrane distillation. *Separation and Purification Technology*, v.24, n.1, p.283-296. 2001.

GRYTA, M. Effect of flow-rate on ethanol separation in membrane distillation process. *Chemical Papers*, v.67, n.9, 2013/09/01, p.1201-1209. 2013.

GRYTA, M., A. W. MORAWSKI e M. TOMASZEWSKA. Ethanol production in membrane distillation bioreactor. *Catalysis Today*, v.56, n.1-3, 2/25/, p.159-165. 2000.

GUAN, G., X. YANG, R. WANG, R. FIELD e A. G. FANE. Evaluation of hollow fiber-based direct contact and vacuum membrane distillation systems using aspen process simulation. *Journal of Membrane Science*, v.464, p.127-139. 2014.

HABERT, A. C. *Processos de separação por membranas*: Editora E-papers Serviços Editoriais Ltda. v.3. 2006.

HAN, X., L. WANG, J. LI, X. ZHAN, J. CHEN e J. YANG. Separation of Ethanol from Ethanol/Water Mixtures by Pervaporation with Silicone Rubber Membranes: Effect of Silicone Rubbers. *Journal of Applied Polymer Science*, v.119, n.6, p.3413-3421. 2011.

HRISTOVA, M., D. DAMGALIEV e D. POPOVA. Estimation of Water-Alcohol mixture Flash Point. *Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy*, v.45, n.1, p.19-24. 2010.

INGLEDEW, W. M. Alcohol production by *Saccharomyces cerevisiae*: a yeast primer. In: (Ed.). *The alcohol textbook. 3rd. ed*: UK: Nottingham University Press, 1999. Alcohol production by *Saccharomyces cerevisiae*: a yeast primer.

ISHIHARA, K. e K. MATSUI. Pervaporation of ethanol-water mixture through composite membranes composed of styrene-fluoroalkyl acrylate graft copolymers and cross-linked polydimethylsiloxane membrane. *Journal of Applied Polymer Science*, v.34, n.1, p.437-440. 1987.

IZQUIERDO-GIL, M. A. e G. JONSSON. Factors affecting flux and ethanol separation performance in vacuum membrane distillation (VMD). *Journal of Membrane Science*, v.214, n.1, 3/15/, p.113-130. 2003.

JIA, M. D., K. V. PLEINEMANN e R.-D. BEHLING. Preparation and characterization of thin-film zeolite/PDMS composite membranes. *Journal of Membrane Science*, v.73, n.2, p.119-128. 1992.

JUDD, S. *The MBR book: principles and applications of membrane bioreactors for water and wastewater treatment*: Elsevier Science. 2006.

- KHATTAB, I. S., F. BANDARKAR, M. A. A. FAKHREE e A. JOUYBAN. Density, viscosity, and surface tension of water+ethanol mixtures from 293 to 323K. *Korean Journal of Chemical Engineering*, v.29, n.6, June 01, p.812-817. 2012.
- KIM, J.-S., B.-G. KIM e C.-H. LEE. Distillery waste recycle through membrane filtration in batch alcohol fermentation. *Biotechnology Letters*, v.21, n.5, May 01, p.401-405. 1999.
- KLEIN-MARCUSCHAMER, D., OLESKOWICZ-POPIEL, P., SIMMONS, B., BLANCH, H. Technoeconomic analysis of biofuels: A wiki-based platform for lignocellulosic biorefineries. *Biomass and Bioenergy*, v.34, p.1914-1921. 2010.
- KORELSKIY, D., T. LEPPÄJÄRVI, H. ZHOU, M. GRAHN, J. TANSKANEN e J. HEDLUND. High flux MFI membranes for pervaporation. *Journal of Membrane Science*, v.427, n.0, 1/15/, p.381-389. 2013.
- KOTOUPAS, A., F. RIGAS e M. CHALARIS. Computer-aided process design, economic evaluation and environmental impact assessment for treatment of cheese whey wastewater. *Desalination*, v.213, p.238-252. 2007.
- KUJAWSKA, A., J. K. KUJAWSKI, M. BRYJAK, M. CICHOSZ e W. KUJAWSKI. Removal of volatile organic compounds from aqueous solutions applying thermally driven membrane processes. 2. Air gap membrane distillation. *Journal of Membrane Science*, v.499, p.245-256. 2015.
- LAGANÀ, F., G. BARBIERI e E. DRIOLI. Direct contact membrane distillation: modelling and concentration experiments. *Journal of Membrane Science*, v.166, n.1, 2/14/, p.1-11. 2000.
- LE-CLECH, P., V. CHEN e T. A. G. FANE. Fouling in membrane bioreactors used in wastewater treatment. *Journal of Membrane Science*, v.284, n.1, p.17-53. 2006.
- LEE, H.-J., E. J. CHO, Y.-G. KIM, I. S. CHOI e H.-J. BAE. Pervaporative separation of bioethanol using a polydimethylsiloxane/polyetherimide composite hollow-fiber membrane. *Bioresource Technology*, v.109, n.0, 4//, p.110-115. 2012.
- LESJEAN, B. e E. H. HUISJES. Survey of the European MBR market: trends and perspectives. *Desalination*, v.231, n.1, p.71-81. 2008.
- LEWANDOWICZ, G., W. BIAŁAS, B. MARCZEWSKI e D. SZYMANOWSKA. Application of membrane distillation for ethanol recovery during fuel ethanol production. *Journal of Membrane Science*, v.375, n.1-2, 6/15/, p.212-219. 2011.
- LEWANDOWSKA, M. e W. KUJAWSKI. Ethanol production from lactose in a fermentation/pervaporation system. *Journal of Food Engineering*, v.79, n.2, 3//, p.430-437. 2007.
- LI, L., Z. XIAO, S. TAN, L. PU e Z. ZHANG. Composite PDMS membrane with high flux for the separation of organics from water by pervaporation. *Journal of Membrane Science*, v.243, n.1, p.177-187. 2004.
- LIANG, L. e E. RUCKENSTEIN. Pervaporation of ethanol-water mixtures through polydimethylsiloxane-polystyrene interpenetrating polymer network supported membranes. *Journal of Membrane Science*, v.114, n.2, 6/12/, p.227-234. 1996.

- LIU, F., N. A. HASHIM, Y. LIU, M. R. M. ABED e K. LI. Progress in the production and modification of PVDF membranes. *Journal of Membrane Science*, v.375, n.1–2, 6/15/, p.1-27. 2011.
- MAIORELLA, B., H. W. BLANCH e C. R. WILKE. By-product inhibition effects on ethanolic fermentation by *Saccharomyces cerevisiae*. *Biotechnology and Bioengineering*, v.25, n.1, p.103-121. 1983.
- MANTELATTO, P. E. *Estudo do processo de cristalização de soluções impuras de sacarose de cana-de-açúcar por resfriamento*. Faculdade de Engenharia Química. Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2005.
- MAPA. *Anuário Estatístico da Agroenergia 2010*. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Secretaria de Produção e Agroenergia. 2010.
- MDIC. Disponível em: <http://www.mdic.gov.br/>. Acesso em: 2 de junho de 2014. 2014.
- MENGUAL, J. I., M. KHAYET e M. P. GODINO. Heat and mass transfer in vacuum membrane distillation. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, v.47, n.4, p.865-875. 2004.
- MERICQ, J.-P., S. LABORIE e C. CABASSUD. Vacuum membrane distillation of seawater reverse osmosis brines. *Water Research*, v.44, n.18, 10//, p.5260-5273. 2010.
- MOERMANS, B., W. D. BEUCKELAER, I. F. J. VANKELECOM, R. RAVISHANKAR, J. A. MARTENS e P. A. JACOBS. Incorporation of nano-sized zeolites in membranes. *Chemical Communications*, n.24, p.2467-2468. 2000.
- MUSSATTO, S. I., G. DRAGONE, P. M. R. GUIMARÃES, J. P. A. SILVA, L. M. CARNEIRO, I. C. ROBERTO, A. VICENTE, L. DOMINGUES e J. A. TEIXEIRA. Technological trends, global market, and challenges of bio-ethanol production. *Biotechnology Advances*, v.28, n.6, p.817-830. 2010.
- NAIK, P. V., S. KERKHOF, J. A. MARTENS e I. F. J. VANKELECOM. PDMS mixed matrix membranes containing hollow silicalite sphere for ethanol / water separation by pervaporation. *Journal of Membrane Science*, v.502, p.48-56. 2016.
- NAKAO, S.-I., F. SAITOH, T. ASAKURA, K. TODA e S. KIMURA. Continuous ethanol extraction by pervaporation from a membrane bioreactor. *Journal of Membrane Science*, v.30, n.3, 3//, p.273-287. 1987.
- NAVARRO, A. R., M. DEL C. SEPÁLVEDA e M. C. RUBIO. Bio-concentration of vinasse from the alcoholic fermentation of sugar cane molasses. *Waste Management*, v.20, n.7, p.581-585. 2000.
- NENE, S., G. PATIL e K. RAGHAVARAO. Membrane Distillation in Food Processing. In: (Ed.). *Handbook of Membrane Separations*: CRC Press, 2008. Membrane Distillation in Food Processing, p.513-551
- NENE, S., G. PATIL e K. RAGHAVARAO. 19Membrane Distillation in Food Processing. 2009.
- NGUYEN, V. D., J. AURESENIA, H. KOSUGE, R. R. TAN e Y. BRONDIAL. Vacuum fermentation integrated with separation process for ethanol production. *Biochemical Engineering Journal*, v.55, n.3, 8/15/, p.208-214. 2011.

NOBLE, R. D. e S. A. STERN. *Membrane separations technology: principles and applications*: Elsevier, v.2. 1995.

NOBREGA, R., M. E. F. GARCIA e A. C. HABERT. Síntese e Caracterização de Membranas Poliméricas Para Uso na Desidratação de Etanol por Pervaporação. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v.1, p.p.18-26. 1991.

NOVACANA. Disponível em: <https://www.novacana.com>. Acesso em : 22 de Janeiro de 2015. 2015

NOVACANA. Disponível em: <https://www.novacana.com>. Acesso em: 26 de maio de 2017. 2017.

O'BRIEN, D. J. e J. C. CRAIG, JR. Ethanol production in a continuous fermentation/membrane pervaporation system. *Applied Microbiology and Biotechnology*, v.44, n.6, 1996/02/01, p.699-704. 1996.

O'BRIEN, D. J., G. E. SENSKE, M. J. KURANTZ e J. C. CRAIG. Ethanol recovery from corn fiber hydrolysate fermentations by pervaporation. *Bioresource Technology*, v.92, n.1, p.15-19. 2004.

O'BRIEN, D. J., L. H. ROTH e A. J. MCALOON. Ethanol production by continuous fermentation–pervaporation: a preliminary economic analysis. *Journal of Membrane Science*, v.166, n.1, 2/14/, p.105-111. 2000.

ONSEKIZOGLU, P. Membrane Distillation: Principle, Advances, Limitations and Future Prospects in Food Industry. *Advances from Modeling to Applications, pn 233*, v.266. 2012.

PATERNINA, L. M. C. *Modelagem e simulação do processo de fermentação extrativa a vácuo com uma câmara de flash e separação do co2 utilizando uma coluna de absorção*. Faculdade de Engenharia Química UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS, 2011.

PENG, F., C. HU e Z. JIANG. Novel ploy(vinyl alcohol)/carbon nanotube hybrid membranes for pervaporation separation of benzene/cyclohexane mixtures. *Journal of Membrane Science*, v.297, n.1–2, 7/5/, p.236-242. 2007.

PEREIRA, E. M. O OURO NEGRO. Petróleo e suas crises políticas, econômicas, sociais e ambientais na 2ª metade do século XX. *Outros Tempos*, v.5, n.Dossiê Religião e Religiosidade, p.54 -72. 2008.

PETERS, M. S., K. D. TIMMERHAUS e R. E. WEST. *Plant Design and Economics for Chemical Engineers*: McGraw-Hill, New York. 2003. 226-275 p.

POLING, B. E., J. M. PRAUSNITZ e J. P. O'CONNELL. *The properties of gases and liquids*: Mcgraw-hill New York, v.5. 2001.

ROM, A., M. STROMMER e A. FRIEDL. Comparison of Sweepgas and Vacuum Membrane Distillation as In-Situ Separation of Ethanol from Aqueous Solutions. *CHEMICAL ENGINEERING*, v.39. 2014.

RUSSEL, I. Understanding yeast fundamentals. In: (Ed.). *THE ALCOHOL TEXTBOOK. A reference for the beverage, fuel and industrial alcohol industries*: UK: Nottingham University Press, 2003. Understanding yeast fundamentals.

SALOMON, K. R. *Avaliação Técnico-Econômica e Ambiental da Utilização do Biogás Proveniente da Biodigestão da Vinhaça em Tecnologias para Geração de Eletricidade*. (Tese de Doutorado). Universidade Federal de Itajubá, 2007.

SANTA CRUZ, L. F. L., C. G. DUARTE, T. F. MALHEIROS e E. C. PIRES. Análise da viabilidade técnica, econômica e ambiental das atuais formas de aproveitamento da vinhaça: fertirrigação, concentração e biodigestão. *Revista Brasileira de Ciências Ambientais*. 2013.

SANTANA, N. B. *Eficiência da hidrólise de amido de mandioca por diferentes fontes de enzimas e rendimento da fermentação alcoólica para produção de etanol*. (Tese de Mestrado). Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos, Universidade Federal de Viçosa, 2007.

SANTO, E. e L. T. D. ALMEIDA. Etanol: impactos sócio-ambientais de uma commodity em ascensão. "VII Encontro da Sociedade Brasileira de Economia Ecológica" 2007.

SARTI, G. C., C. GOSTOLI e S. BANDINI. Extraction of organic components from aqueous streams by vacuum membrane distillation. *Journal of Membrane Science*, v.80, n.1, 6/2/, p.21-33. 1993.

SCHMIDT, S., M. MYERS, S. KELLEY, J. MCMILLAN e N. PADUKONE. Evaluation of PTMSP Membranes in Achieving Enhanced Ethanol Removal from Fermentations by Pervaporation. In: B. Davison, C. Wyman, *et al* (Ed.). *Biotechnology for Fuels and Chemicals*: Humana Press, v.63-65, 1997. Evaluation of PTMSP Membranes in Achieving Enhanced Ethanol Removal from Fermentations by Pervaporation, p.469-482. (Applied Biochemistry and Biotechnology).

SHAO, P. e R. Y. M. HUANG. Polymeric membrane pervaporation. *Journal of Membrane Science*, v.287, n.2, p.162-179. 2007.

SHI, J.-Y., Z. P. ZHAO e C. Y. ZHU. Studies on simulation and experiments of ethanol-water mixture separation by VMD using a PTFE flat membrane module. *Separation and Purification Technology*, v.123, p.53-63. 2014.

SILVA-FILHO, E. A., H. DE MELO, D. ANTUNES, S. SANTOS, A. RESENDE, D. SIMÕES e M. DE MORAIS JR. Isolation by genetic and physiological characteristics of a fuel-ethanol fermentative *Saccharomyces cerevisiae* strain with potential for genetic manipulation. *Journal of Industrial Microbiology & Biotechnology*, v.32, n.10, p.481-486. 2005.

SILVA, D. F. D. S. E. *Oportunidades de inovação no setor de etanol*. Programa de pós-graduação em Tecnologia de processos Químicos e Bioquímicos. (Dissertação de Mestrado). UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO, Rio de Janeiro, 2015.

SILVA, G. A. D. *Avaliação das tecnologias de disposição de vinhaça de cana de açúcar quanto ao aspecto de desenvolvimento ambiental e econômico*. (Tese de Doutorado). Engenharia Mecânica, USP, 2012.

STANLEY, D., A. BANDARA, S. FRASER, P. J. CHAMBERS e G. A. STANLEY. The ethanol stress response and ethanol tolerance of *Saccharomyces cerevisiae*. *Journal of Applied Microbiology*, v.109, n.1, p.13-24. 2010.

- SUN, W., W. JIA, C. XIA, W. ZHANG e Z. REN. Study of in situ ethanol recovery via vapor permeation from fermentation. *Journal of Membrane Science*, v.530, p.192-200. 2017.
- TAYLOR, F., M. J. KURANTZ, N. GOLDBERG e J. C. CRAIG. Continuous Fermentation and Stripping of Ethanol. *Biotechnology Progress*, v.11, n.6, p.693-698. 1995.
- TIJING, L., Y. C. WOO, J.-S. CHOI, S. LEE, S.-H. KIM e H. K. SHON. Fouling and its control in membrane distillation-A review. *Journal of Membrane Science*. 2015.
- TOMASZEWSKA, M. e L. BIAŁOŃCZYK. Production of ethanol from lactose in a bioreactor integrated with membrane distillation. *Desalination*, v.323, n.0, 8/15/, p.114-119. 2013.
- TOMASZEWSKA, M., M. GRYTA e A. W. MORAWSKI. A study of separation by the direct-contact membrane distillation process. *Separations Technology*, v.4, n.4, 10//, p.244-248. 1994.
- TOMASZEWSKA, M., M. GRYTA e A. W. MORAWSKI. Study on the concentration of acids by membrane distillation. *Journal of Membrane Science*, v.102, n.0, 6/15/, p.113-122. 1995.
- TUAN, V. A., S. LI, J. L. FALCONER e R. D. NOBLE. Separating organics from water by pervaporation with isomorphously-substituted MFI zeolite membranes. *Journal of Membrane Science*, v.196, n.1, p.111-123. 2002.
- TYRRELL, H. e K. HARRIS. Diffusion in liquids, A theoretical and experimental study. 1984.
- UDRIOT, H., S. AMPUERO, I. W. MARISON e U. VON STOCKAR. Extractive fermentation of ethanol using membrane distillation. *Biotechnology Letters*, v.11, n.7, 1989/07/01, p.509-514. 1989.
- UNICA. Disponível em: <http://www.unicadata.com.br/>. Acesso em 8 de maio de 2017. 2017.
- VAN DIJKEN, J. P. e W. A. SCHEFFERS. Redox balances in the metabolism of sugars by yeasts. *FEMS Microbiology Letters*, v.32, n.3-4, p.199-224. 1986.
- VANE, L. M. A review of pervaporation for product recovery from biomass fermentation processes. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, v.80, n.6, p.603-629. 2005.
- VANE, L. M., F. R. ALVAREZ, L. ROSENBLUM e S. GOVINDASWAMY. Efficient Ethanol Recovery from Yeast Fermentation Broth with Integrated Distillation-Membrane Process. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v.52, n.3, p.1033-1041. 2012.
- VANE, L. M., V. V. NAMBOODIRI e T. C. BOWEN. Hydrophobic zeolite-silicone rubber mixed matrix membranes for ethanol-water separation: effect of zeolite and silicone component selection on pervaporation performance. *Journal of Membrane Science*, v.308, n.1, p.230-241. 2008.
- VANKELECOM, I. F. J., D. DEPRE, S. DE BEUKELAER e J. B. UYTTERHOEVEN. Influence of Zeolites in PDMS Membranes: Pervaporation of Water/Alcohol Mixtures. *The Journal of Physical Chemistry*, v.99, n.35, p.13193-13197. 1995.
- VISVANATHAN, C. Treatment of industrial wastewater by membrane bioreactors. *Waste Water Treatment Technologies-Volume II*, p.76. 2009.

WANG, P. e T.-S. CHUNG. Recent advances in membrane distillation processes: Membrane development, configuration design and application exploring. *Journal of Membrane Science*, v.474, p.39-56. 2015.

WEI, W., S. XIA, G. LIU, X. DONG, W. JIN e N. XU. Effects of polydimethylsiloxane (PDMS) molecular weight on performance of PDMS/ceramic composite membranes. *Journal of Membrane Science*, v.375, n.1, p.334-344. 2011.

WILKE, C. R. e P. CHANG. Correlation of diffusion coefficients in dilute solutions. *AIChE Journal*, v.1, n.2, p.264-270. 1955.

WILLIAMS, P. T. *Waste treatment and disposal*: John Wiley & Sons. 2013

ZAERPOUR, M. *Design, cost and benefit analysis of a membrane bioreactor*. Department of Environmental and Geomatic Engineering, Politecnico di Milano, Milão, Itália., 2014.

ZARPELON, F. *Consumo de vapor na destilação*. Seminário Industrial Fenasucro, 2012. p.

ZENON. *ZeeWeed MBR Technology Update*. SAWEA Workshop: ZENON Environmental Inc, 2005. p.

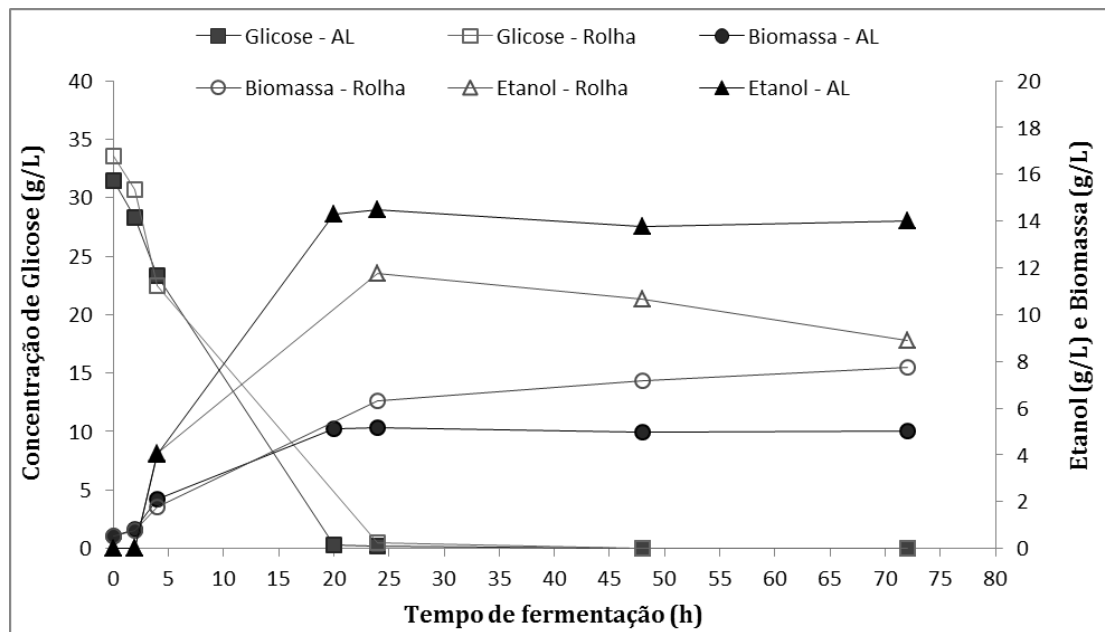
ZEROWASTE. <http://www.zerowaste.sa.gov.au/about-us/waste-management-hierarchy> 2015.

ZHANG, Q., NURHAYATI, C.-L. CHENG, Y.-C. LO, D. NAGARAJAN, J. HU, J.-S. CHANG e D.-J. LEE. Ethanol production by modified polyvinyl alcohol-immobilized *Zymomonas mobilis* and in situ membrane distillation under very high gravity condition. *Applied Energy*, v.202, p.1-5. 2017.

APÊNDICES

Apêndice A

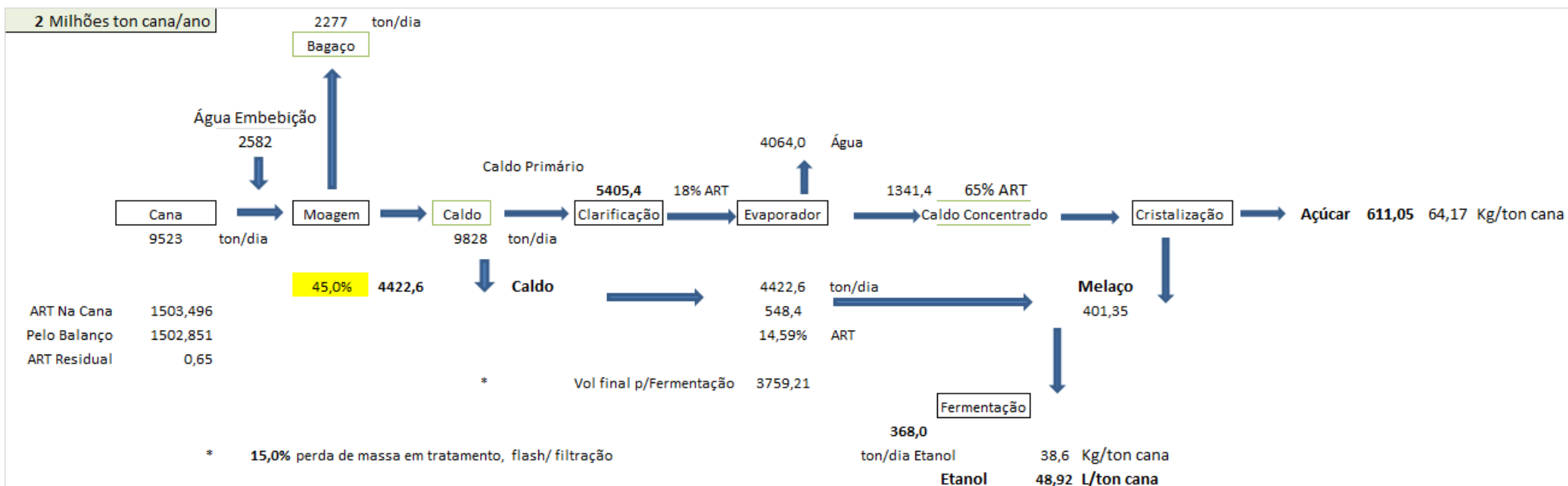
Teste de fermentação da levedura JP1 em meio YPD 35 em duas diferentes condições em rolha permeável e com sistema de *air lock*. Demonstrando o uso da condição com menor disponibilidade de ar durante a fermentação em meio YPD 35 com agitação 150 rpm, possibilitou mais eficiência de conversão em etanol.



Estudos de fermentação em meio YPD cepa JP1. Condição Rolha em frascos com rolha vazada e Condição AL em frascos com sistema *air lock*.

Apêndice B

A Figura do Apêndice B exibe o fluxograma do balanço do tratamento do caldo. Unidades de recebimento, lavagem e moagem da cana. Os cálculos aqui realizados em Microsoft Excel® 2010 suportam as simulações em SuperPro. Os valores finais gerados nessa planilha indicam a produtividade do caso base, em termos de produção de etanol e de açúcar em relação tonelada de cana na entrada da usina. Foi realizado ainda um balanço de AT para checagem em comparação a todos AT de entrada no caldo.



Apêndice C

A Figura do Apêndice C exibe a variação do rendimento no experimento acoplado com o deslocamento de 40h no tempo após os pontos de 159h. Esse deslocamento se deve ao fato de durante dois dias de teste o sistema ficou inalterado, sem qualquer alimentação.

Foi utilizado uma equação de segunda ordem para ajuste dos dados experimentais do teste com DM e assim calculado o valor da primeira derivada igual a zero, com objetivo de encontrar o valor de máximo. Desta forma o máximo de rendimento antes da redução na eficiência de conversão dos AT e etanol, foi o valor calculado de 102h.

