

## Modelagem e simulação do processo de fermentação alcoólica da indústria sucroalcooleira

### *Modeling and simulation of the alcoholic fermentation process of the sugar and alcohol industry*

Emerson Rodrigues Costa<sup>1</sup>, Marteson Cristiano dos Santos Camelo<sup>1</sup>, André Felipe de Melo Sales Santos<sup>1</sup>,  
Andréa Galindo Carneiro Rosal<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Universidade Federal Rural de Pernambuco, Recife, Brasil  
Todos autores contribuíram de forma igualitária

Contato: [emersonrodriguesrc@gmail.com](mailto:emersonrodriguesrc@gmail.com)

#### Palavras-Chave

modelagem matemática  
fermentação alcoólica  
produção de etanol  
simulação computacional

#### Key-word

mathematical modeling  
alcoholic fermentation  
ethanol production  
computational simulation

#### RESUMO

O etanol é um biocombustível oriundo do processo de fermentação alcoólica do caldo de cana-de-açúcar. As leveduras responsáveis pela fermentação alcoólica são as *Saccharomyces cerevisiae*, e diversos estudos são realizados para melhorar o conhecimento desse processo. Um destes estudos é a aplicação de modelagem matemática, nas quais são avaliados os efeitos das concentrações de substratos, células e produtos gerados e como podem influenciar no processo. Objetivou-se neste trabalho o desenvolvimento de um modelo matemático e simulação computacional para a fermentação alcoólica de uma usina sucroalcooleira de grande porte. A modelagem cinética foi capaz de descrever as condições como substrato limitante, inibição pelo substrato e inibição linear pelo produto, sendo o modelo capaz de prever as concentrações de substrato e produto, com média de margem de erro entre os estágios de 38,32% e 4,79%, respectivamente. A modelagem cinética levou em consideração a variação da concentração de células, porém os modelos cinéticos não foram capazes de se adequar e prever o processo em função da concentração de leveduras ao longo dos estágios de fermentação.

#### ABSTRACTS

Ethanol is a biofuel from the alcoholic fermentation process of sugarcane juice. The yeasts responsible for alcoholic fermentation are *Saccharomyces cerevisiae*, and several studies are performed to improve the knowledge of this process. One of these studies is the application of mathematical modeling, in which the effects of the concentrations of substrates, cells and products generated and how they can influence the process are evaluated. The objective of this work was the development of a mathematical model and computer simulation for the alcoholic fermentation of a large sugarcane plant. The kinetic modeling was able to describe the conditions as limiting substrate, substrate inhibition and linear inhibition by the product, being the model able to predict the substrate and product concentrations, with an average margin of error between stages of 38.32% and 4.79%, respectively. The kinetic modeling took into account the variation of cell concentration, but the kinetic models were unable to adapt and predict the process as a function of yeast concentration throughout the fermentation stages.

#### Informações do artigo

Recebido: 09 de outubro, 2019  
Aceito: 04 de dezembro, 2019  
Publicado: 28 de dezembro, 2019

## Introdução

A produção de etanol, ao longo do tempo, aumentou significativamente na tentativa de atuar como um substituto dos combustíveis derivados do petróleo, que possuem limitações como a elevada liberação de gases atmosféricos causadores do efeito estufa (PEROSA; SHIKIDA, 2012).

A cana-de-açúcar tem sido uma grande alternativa para o setor de biocombustíveis, devido ao grande potencial na produção de etanol e subprodutos, além disso, as unidades produtoras têm buscado aprimorar seus processos, afim de otimizar a eficiência de seus processos operacionais (CONAB, 2018).

Sendo o etanol, oriundo da cana-de-açúcar, com natureza biorrenovável, um recurso que pode ser utilizado como um substituto para combustíveis fósseis (LUO; VOET; HUPPES, 2009). Sua obtenção se dá através do processo de fermentação alcoólica, realizado pelas leveduras. A levedura utiliza este processo para conseguir energia para sobreviver. Essa transformação da matéria orgânica em álcool e gás carbônico se dá através da ação de leveduras sobre açúcares fermentáveis contidos no caldo de cana-de-açúcar (SUHAIMI *et al.*, 2012).

Atualmente, as principais leveduras responsáveis pela fermentação alcoólica são as *Saccharomyces cerevisiae*. Apesar deste processo ser bastante conhecido e estudado à décadas, a aplicação de tecnologias mais avançadas vem se tornando importantes nos últimos 20 anos, devido ao aumento da produção e consumo de etanol.

As tecnologias utilizadas por grande parte das usinas e, sobretudo, na região nordeste é bastante rudimentar e assemelha-se à utilizada no século XX. Tecnologia de ponta, que necessita de elevado grau de controle e automação, ainda são pouco utilizadas levando a operações empíricas e consequentes descontroles e despadronização dos produtos.

Em países desenvolvidos a otimização de processo é algo bastante consolidado. Neste sentido devido a estas limitações, estudos sobre este processo são necessários como modelagem e conhecimento da cinética, proporcionando melhorias no controle e qualidade de operação (LOBATO, 2015).

Quando comparada à outras matérias-primas como o milho e o trigo, utilizados em outros países, a cana-de-açúcar é a mais eficiente, principalmente com relação ao desperdício.

Pois o bagaço é utilizado para produzir energia elétrica para suprir a necessidade para a usina, bem como, seu excesso é redistribuído para venda, do mesmo modo seus resíduos remanescentes, como cinzas, são utilizados como fertilizantes (HIRA; OLIVEIRA, 2009).

Cerca de 70% das instalações industriais sucroalcooleiras no Brasil são plantas produtoras de açúcar, com destilarias anexas, e as demais são destilarias autônomas (HORTA, 2004).

O processo integrado de produção de açúcar e etanol é, portanto, a situação predominante. Além do açúcar e do etanol, o setor sucroalcooleiro também incorporou a energia elétrica ao seu “mix” de produtos básicos (HENDLER, 2011).

Lobato (2015) afirmou que um desses estudos de grande importância para a engenharia é a aplicação da modelagem matemática, das quais são avaliadas situações com diversas concentrações de substratos e produtos gerados, isto é, a avaliação de diversos efeitos inibitórios provocados por altas concentrações de produto e de substrato e por caracterizar um problema de controle ótimo com índice diferencial flutuante (LOBATO; SANTOS; MURATA, 2005). Para que o país continue a possuir a vanguarda desta área, tanto na produção quanto na disponibilização de tecnologias, é necessário que possa dominar também o desenvolvimento de novas rotas de produção e o emprego de novos insumos (PACHECO, 2011).

Para a realização de uma modelagem matemática existem vários softwares que podem auxiliar no desenvolvimento e geração do modelo, para simplificar o problema encontrado ou aperfeiçoar o processo. Zanardi, (2016) realizou seus experimentos utilizando Matlab®; Veloso, (2019) desenvolveu a modelagem matemática utilizando Scilab v. 6.0.1, para fermentação a baixa temperatura; Paternina, (2011) em seu estudo utilizou um software comercial chamado Aspen Custom Modeler®; enquanto Porto, (2005) desenvolveu seu próprio programa em linguagem Delphi na versão 7.0.

O Matlab® possui um ambiente de trabalho simples. Além disso, inclui grande número de bibliotecas específicas, como gráficos capazes de realizar comparativos entre dados obtidos a partir de outras funções; ferramentas para otimizar diferentes processos após a simulação (BECKER *et al.*, 2010).

Assim, objetivou-se neste estudo, ajustar e aplicar um modelo matemático e simulação computacional capaz de prever os resultados reais nas dornas de fermentação alcoólica na produção de etanol de uma usina sucroalcooleira.

## Material e Métodos

### Aquisição de dados

Os ensaios e análises provinham da usina Companhia Alcoolquímica Nacional – Grupo JB, que atualmente produz açúcar, álcool, gás carbônico e energia elétrica. Os ensaios obtidos referem-se à safra 2018/2019, e as análises foram realizadas no laboratório da indústria.

Atualmente, o esquema de produção de etanol utilizado pela indústria é o processo convencional, caracterizado pela forma de ligação entre as dornas de fermentação na etapa de fermentação alcoólica, como apresentado na Figura 1. Sendo simultaneamente ligadas em paralelo e em série, este sistema leva em consideração alguns fatores para melhorar a performance do processo fermentativo, sendo eles: adequação na distribuição da carga de substrato ao longo da alimentação das dornas de fermentação, visando garantir uma melhor adaptação das leveduras; volumes de dornas menores, propiciando assim, menores custos de implantação, pois requerem uma menor quantidade de equipamentos para o funcionamento e operação das mesmas; e auxílio durante a realização das

asépsias. Como se trata de uma fermentação contínua o processo não deve ser interrompido por longos períodos de tempo, havendo possibilidades estratégicas para que se realize assepsia corretamente sem que interfira no processo de produção de álcool.

Os ensaios realizados para validação do modelo matemático foram coletados do mosto, a cada 12 horas, sendo coletada a amostra de uma tubulação específica para amostragem; do fermento, a cada 2 horas, coletado diretamente do pré-fermentador após o tratamento; e do mosto fermentado, simultaneamente, de cada dorna de fermentação, a cada 12 horas.

As principais análises das amostras coletadas no processo industrial foram de concentração de biomassa, para cálculos de concentração de massa celular em cada uma das dornas e no reciclo do processo; as análises de açúcares redutores totais (ART) e a determinação de concentração de etanol tiveram como objetivo avaliar a quantidade de substrato e produto nas dornas, no mosto e no reciclo para a produção de etanol.

### Ajuste do modelo matemático

A modelagem matemática e simulação computacional das dornas do processo de fermentação alcoólica foram realizados no software MatLab®, devido à simplicidade da interface e a facilidade de manipulação.

Além disso, inclui grande número de bibliotecas que englobam funções gráficas, integração numérica, álgebra linear, otimização e outras, além de bibliotecas específicas para engenharia e ser de fácil manuseio, além de possuir diversas ferramentas aplicadas a engenharia de processos, uma dessas ferramentas é o simulink, além de apresentar um sistema de análise convergência em função do tempo, através da função *ode15s*, que analisa o comportamento automaticamente, quando necessário realiza cortes no fluxo, tendo em vista que é levado em consideração a permanência para constâncias de valores, isto é, caso o perfil traçado atinja valores constantes por certo período de tempo, ocorre a redução durante este período. Para desenvolvimento da simulação fez-se uso da ferramenta simulink do Matlab®, onde os modelos matemáticos aplicados, através de um código computacional, foram implementados e utilizando o recurso de construção de blocos para recebimento e saída de dados, onde o esquema de distribuição destes blocos seguiu o padrão dos estágios de fermentação utilizado no local de estudo, onde as condições iniciais do processo estão apresentadas na Tabela 1 e 2.

A modelagem das dornas de fermentação foi realizada em regime transiente (Equação 1), enquanto o balanço de massa para o substrato, células e produto formado são representados pelas Equações 2, 3 e 4, respectivamente.

$$\frac{dV}{dt} = F_0 - F \quad (\text{Eq. 1})$$

$$\frac{dS}{dt} = (S_0 * F_0) - (S * F) + \left( \frac{1}{V_{x/S}} * X * \mu_i * V \right) * \left( \frac{1}{V} \right) \quad (\text{Eq. 2})$$

$$\frac{dX}{dt} = (X_0 * F_0) - (X * F) + (X * \mu_i * V) * \left( \frac{1}{V} \right) \quad (\text{Eq. 3})$$

$$\frac{dP}{dt} = (P_0 * F_0) - (P * F) + \left( \frac{V_{p/S}}{V_{x/S}} * X * \mu_i * V \right) * \left( \frac{1}{V} \right) \quad (\text{Eq. 4})$$

Onde:

F	Vazão Final;
F0	Vazão Inicial;
P	Concentração de Etanol Final;
P0	Concentração de Etanol Inicial;
S	Concentração de Substrato Final;
S0	Concentração de Substrato Inicial;
V	Volume;
X	Concentração de Células Final;
X0	Concentração de Células Inicial;
Yp/s	Rendimento de Etanol;
Yx/s	Rendimento de Células;
$\mu_i$	Velocidade da Reação;

Levando em consideração que o sistema possui um controle de vazão eficiente, os valores correspondentes à vazão entrada e saída são iguais (Equação 5), assim tem-se:

$$\frac{dV}{dt} = 0 \quad (\text{Eq. 5})$$

A velocidade da reação ( $\mu_i$ ) é determinada pelo ajuste do modelo cinético às equações de balanço apresentadas anteriormente. Dentre os vários modelos cinéticos disponíveis na literatura, seis foram estudados neste trabalho, com base no estudo realizado por (PORTO, 2005), apresentados nas Tabelas 3 e 4, sendo na Tabela 3 apresentados os modelos cinéticos utilizados no estudo, com suas respectivas condições e autores ao qual descreveram, e na Tabela 4, os parâmetros cinéticos baseados na cinética convencional de Michaelis-Menten. Para a obtenção de resultados com margem de erro menor possível, foram, inicialmente, avaliados e selecionados os modelos cinéticos que apresentaram um comportamento na curva que mais se aproximou ao modelo prático obtido em operação. O *ode15s* utiliza um sistema de ordem variável de multi passos para sistemas inflexíveis. O método utilizado é o BDF de passo quase constante para EDOS rígidas de Klopfenstein-Shampine (KLOPFENSTEIN, 1971; SHAMPINE; BACA, 1984).

Códigos BDF de uso geral adaptam o tamanho da etapa à solução do problema. Por razões práticas, a implementação típica dos BDF é um tamanho de passo quase constante, o que significa que as fórmulas usadas são sempre aquelas para um passo constante "h" e o tamanho do passo é mantido constante na medida do possível. Quando for necessário ou desejável alterar o tamanho da etapa para um novo tamanho de etapa "hnew", os valores da solução anterior calculados em um espaçamento de "h" são interpolados para obter valores em um espaçamento de "hnew" (SHAMPINE; BACA, 1984).

### Tratamento dos dados e simulação computacional

Os resultados das análises laboratoriais das amostras e as condições de operação da usina durante os ensaios industriais foram utilizados como dados de entrada, sendo estabelecido um intervalo ao qual deseja-se avaliar o processo, simulando o processo real e validando os modelos e seus parâmetros.

Durante a realização dos experimentos foi-se levado em consideração uma duração de 12 horas para a etapa de fermentação alcoólica, e para todos os resultados encontrados foram determinadas suas respectivas médias aritméticas, utilizando-os como dados de entrada para a realização do ajuste do modelo matemático.

Inicialmente foi admitido que o primeiro estágio da fermentação seria o referencial e, por conseguinte, foram programados computacionalmente cada um dos modelos cinéticos apresentados na Tabela 3, acompanhados de seus parâmetros cinéticos descritos por Michaelis-Menten, apresentados na Tabela 4. A determinação do modelo cinético para melhor descrever a etapa de fermentação, foi realizada através da menor margem de erro encontrada para as variáveis do processo, sendo levada em consideração a variável que, de fato, é de maior importância para a indústria, o produto formado.

A simulação desenvolvida calculou as concentrações de substrato, células e etanol em cada uma das dornas de fermentação a partir dos dados reais da planta operacional e tomou como base o esquema apresentado na Figura 1, durante um período de tempo dimensionado para durar a fermentação real, 12 horas, sendo analisada a carga de distribuição ao longo das dornas de fermentação em função da vazão de alimentação. O *simulink* fornece diferentes tipos de algoritmos de solução para equações diferenciais. Alguns destes algoritmos são resultados de recentes pesquisas em integração numérica, onde vem se tornando cada vez mais precisas (MARTINS, 2009). Geralmente são utilizados métodos de passos variáveis, pois eles ajustam continuamente o passo de integração maximizando a eficiência enquanto mantém uma precisão especificada.

As unidades de medidas utilizadas na simulação foram em grama por litro (g/l) para as amostras analisadas, enquanto em termos de vazão, litros por segundo (l/s), devido as unidades utilizadas pelos parâmetros cinéticos dos modelos cinéticos.

A simulação do processo de fermentação alcoólica para a produção de álcool com reatores ligados em série e paralelo composta por 11 estágios fermentativos com a utilização de reciclo celular foi desenvolvida conforme a Figura 2. A simulação de modelos contínuos normalmente envolve a resolução de equações diferenciais do tipo  $x = f(x, t)$ . Na maioria dos casos, obter uma solução analiticamente é impossível e, portanto, resolve-se a equação diferencial, de forma aproximada, por métodos numéricos (AGUIRRE, 2004).

Tabela 1 - Concentrações médias dos componentes substrato, células e etanol nos reatores e volumes dos reatores durante os ensaios realizados durante o novembro de 2018

Amostra\Análise	Substrato (kg/m <sup>3</sup> )	Células (kg/m <sup>3</sup> )	Etanol (kg/m <sup>3</sup> )	Volume (m <sup>3</sup> )
Dorna 1A	22,539	36,529	43,738	822.605
Dorna 1B	18,591	35,308	44,823	822.605
Dorna 2	13,369	33,772	46,213	365.608
Dorna 3	8,122	30,619	49,184	365.655
Dorna 4	9,968	32,356	47,924	365.608
Dorna 5	5,774	29,662	50,891	365.655
Dorna 6	4,193	28,701	52,443	365.655
Dorna 1Ag	3,155	27,437	54,221	226.160
Dorna 2Ag	2,440	26,647	55,208	226.160
Dorna 3Ag	1,992	25,925	56,475	226.160
Dorna 4Ag	1,737	25,700	57,726	226.160

Fonte: Autores (2019)

Tabela 2 - Dados operacionais de processo durante os ensaios realizados em novembro de 2018

Número de reatores	11
Vazão de mosto (m <sup>3</sup> /h)	295
Vazão de reciclo (m <sup>3</sup> /h)	85
Concentração de etanol no reciclo (kg/m <sup>3</sup> )	23,51
Concentração celular no reciclo (kg/m <sup>3</sup> )	84,97
ART do mosto (kg/m <sup>3</sup> )	131,03
Velocidade específica máxima	0,5
Yp/s	0,486
Yx/s	0,221

Fonte: Autores (2019)

Tabela 3 - Modelos matemáticos não-estruturados e não-segregados propostos para fermentação alcoólica, suas condições e autores.

Modelo	Condições	Autores
$\mu_i = \mu_{max} * \frac{S_i}{\left(S_i + K_s + \frac{S_i^2}{K_i}\right)} * \left(1 - \frac{P_i}{P_{max}}\right)$	- Substrato limitante - Inibição pelo substrato - Inibição linear pelo produto	GHOSE; TYAGI (1979)
$\mu_i = \mu_{max} * \left(1 - \frac{P_i}{P_{max}}\right)^{Y_n} * \frac{S_i}{(K_s + S_i)}$	- Substrato limitante - Sem inibição pelo substrato - Inibição de potência pelo produto	LEVENSPIEL (1980)
$\mu_i = \mu_{max} * \left(\frac{S_i}{K_s + S_i}\right) * \left(1 - \frac{P_i}{P_{max}}\right)^{Y_n} * \left(1 - \frac{X_i}{X_{max}}\right)^{Y_m}$	- Substrato limitante - Sem inibição pelo substrato - Inibição de potência pelo produto - Inibição por altas concentrações de biomassa	LEE; PAGAN; ROGERS (1983)
$\mu_i = \mu_{max} * \left(\frac{S_i}{K_s + S_i}\right) * \left(\frac{K_p}{P_i + K_p}\right) * \left(1 - \frac{P_i}{P_{max}}\right)$	- Substrato limitante - Sem inibição pelo substrato - Inibição parabólica pelo produto	SEVELY <i>et al.</i> (1980) citado por DOURADO (1987)
$\mu_i = \mu_{max} * e^{(-K_1 * P_i) - (K_2 * S_i)} * \frac{S_i}{(K_s + S_i)}$	- Substrato limitante - Inibição exponencial pelo substrato - Inibição exponencial pelo produto	JIN <i>et al.</i> (1981) citado por DOURADO (1987)
$\mu_i = \mu_{max} * \frac{S_i}{\left(S_i + K_s + \frac{S_i^2}{K_i}\right)} * \left(1 - \frac{P_i}{P_{max}}\right)^{Y_n}$	- Substrato limitante - Inibição pelo substrato - Inibição de potência pelo produto	TOSETTO (2002)

Legenda: Ki – constante de inibição pelo substrato; Kp – constante de inibição pelo produto; Ks – constante de limitação pelo substrato; K1 – fator exponencial de inibição pelo produto; K2 – fator exponencial de inibição pelo substrato; Pi – concentração de etanol inicial; Pmax – concentração máxima de etanol; Si – concentração de substrato inicial; Xi – concentração de células inicial; Xmax – concentração máxima de células;  $\mu_i$  – velocidade da reação;  $Y_n$  – fator potência de inibição pelo produto;  $Y_m$  – fator potência de inibição pela célula;  $\mu_{max}$  – velocidade específica máxima da reação.

Fonte: Porto (2005)

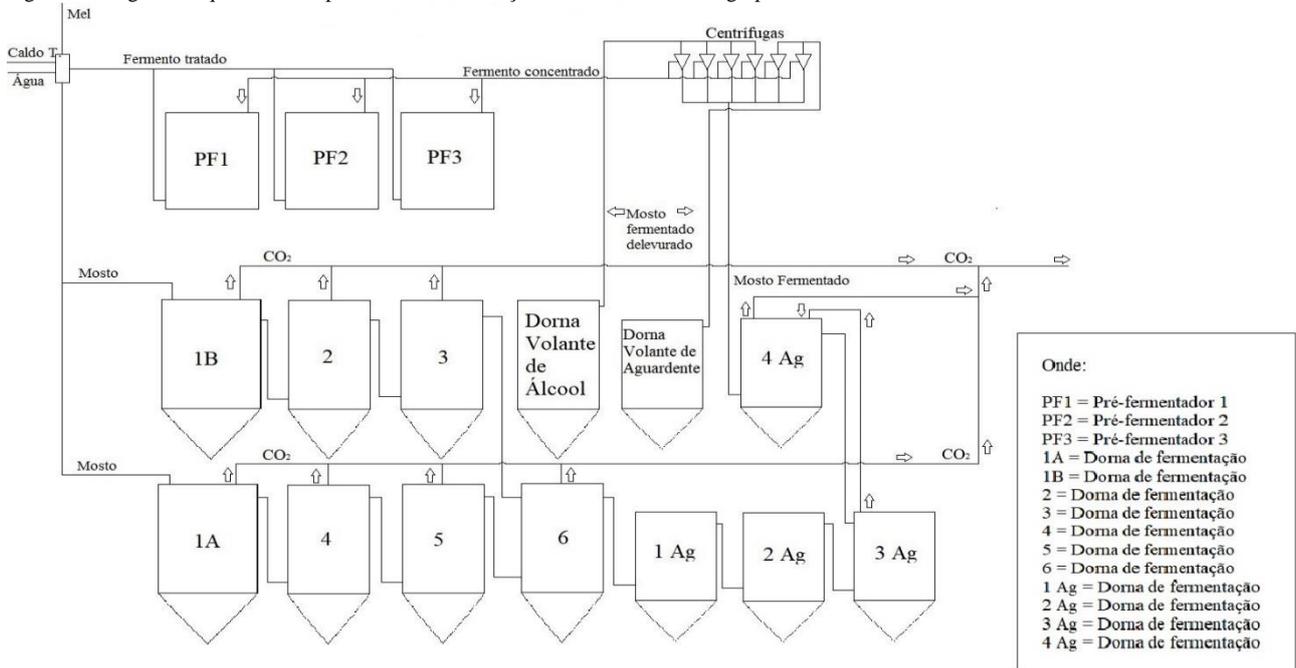
Tabela 4 - Autores e parâmetros cinéticos de modelos baseados na cinética convencional de Michaelis-Menten.

Autores	Ks (g/l)	$\mu_{max}$ (s <sup>-1</sup> )	Pmax (g/l)	Xmax (g/l)	Yn	Ym	Ki (g/l)	Kp (g/l)	K1 (l/g)	K2 (l/g)
GHOSE; TYAGI (1979)	0,48	0,40	87	-	1	-	203,49	-	-	-
LEVENSPIEL (1980)	0,222	0,42	87,5	-	0,41	-	-	-	-	-
LEE; PAGAN; ROGERS (1983)	1,6	0,24	90	100	1	1	-	-	-	-
SEVELY <i>et al.</i> (1980) citado por DOURADO (1987)	5	0,3	85	-	1	-	-	4,5	-	-
JIN <i>et al.</i> (1981) citado por DOURADO (1987)	0,22	0,453	-	-	-	-	-	-	0,06035	0,0055
TOSETTO (2002)	21	0,5	88	-	7	-	-	15,5	-	-

Legenda: Ki – constante de inibição pelo substrato; Kp – constante de inibição pelo produto; Ks – constante de limitação pelo substrato; K1 – fator exponencial de inibição pelo produto; K2 – fator exponencial de inibição pelo substrato (l/g); Pmax – concentração máxima de etanol; Xmax – concentração máxima de células; Yn – fator potência de inibição pelo produto; Ym – fator potência de inibição pela célula;  $\mu_{max}$  – velocidade específica máxima da reação.

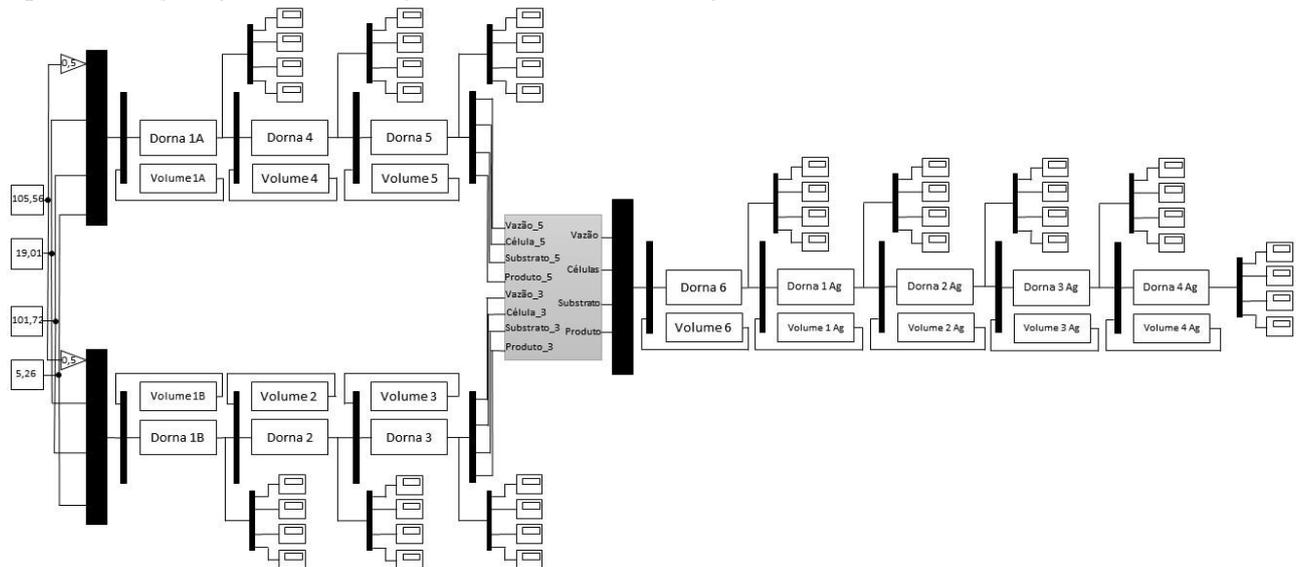
Fonte: Porto (2005)

Figura 1 - Diagrama esquemático do processo de fermentação utilizado na usina do grupo JB.



Fonte: Autores (2019)

Figura 2 - Simulação do processo de fermentação alcoólica da usina em estudo implementada em ambiente Matlab@/simulink.



Fonte: Autores (2019)

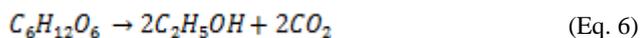
## Resultados e Discussões

### Modelagem matemática

A escolha do melhor resultado para a determinação do modelo cinético que seria utilizado para simular computacionalmente o comportamento do bioprocessamento está associado ao estudo do perfil de concentração de substrato, formação de células e produto ao longo do tempo. Como os dados de entradas inseridos no programa são os dados obtidos nos ensaios e análises da usina em funcionamento, o modelo cinético que será escolhido deve se aproximar o máximo possível dos resultados reais posteriores ao processo ao qual está sendo representado experimentalmente.

Para a avaliação e determinação dos modelos cinéticos, foram, inicialmente, implementados, como dados de entrada, os resultados obtidos nos ensaios das amostras de entrada das primeiras dornas de fermentação, correspondente à dorna de fermentação 1A, conforme está representada na Figura 1. Portanto, as Figuras 3, 4, 5, 6, 7 e 8 ilustradas a seguir representam o comportamento das concentrações de substrato, células e produto formado em quilograma por metro cúbico ( $\text{kg}/\text{m}^3$ ) ao longo do tempo, onde o tempo aplicado é o tempo estimado para preencher todo o reator, com base no volume da dorna em questão e a vazão média utilizada no processo. Os gráficos apresentados nas figuras serão discutidos com base nos resultados reais da saída da dorna de fermentação em estudo, onde esses dados de saída podem ser observados nas Tabelas 3 e 4.

Segundo a equação de Gay-Lussac, apresentada na Equação 6, no processo anaeróbico, com o tempo, as leveduras consomem a maior parte possível dos açúcares fermentescíveis e convertem em subprodutos, sendo eles, principalmente, etanol e gás carbônico, no entanto, durante o processo de metabolização das leveduras ocorre também o processo biológico de reprodução das leveduras, havendo a multiplicação da biomassa (SOUZA, 2009). Deste modo, ao longo do tempo o substrato será consumido e transformado em produto e células, logo é esperado que a concentração de substrato diminua com o tempo e ocorra o aumento na concentração dos outros componentes em estudo.



A concentração de substrato no reator não foi constante, mesmo se tratando de um sistema contínuo o sistema não opera no estado estacionário. Observou-se nas figuras apresentadas a seguir que o valor da concentração de substrato na alimentação do reator decresce com o tempo, que é justificável pela metabolização das leveduras para a formação de energia para sobreviver e levar a formação de novos produtos.

A concentração de células também não obteve um comportamento estacionário durante o tempo de acompanhamento. De acordo com os modelos na literatura esperava-se um suave comportamento crescente ao longo dos reatores, porém este comportamento não ocorreu, e que pode ser entendido através de duas justificativas, além do modelo descrito por Lee, Pagan e Rogers, (1983),

nenhum dos outros modelos levam em consideração a variação na taxa de concentração de células, além disso, as condições de operação encontradas na indústria não permite a amostragem ideal para a determinação dos parâmetros cinéticos para o próprio processo, havendo a necessidade da utilização de parâmetros cinéticos que indicassem condições de operação semelhantes.

Na Figura 3, onde está sendo apresentado o comportamento da fermentação alcoólica na primeira dorna, seguindo o modelo cinético descrito por Ghose e Tyagi, (1979), nos mostrou que a concentração de substrato inicial ( $S_0$ ) foi igual a 101,72 g/l, que ao longo de duas horas reduziu de forma esperada, chegando a atingir um valor de substrato final ( $S$ ) de 20,786 g/l, levando a formação de produto a sair de uma concentração de etanol inicial ( $P_0$ ) de 5,26 g/l para ( $P$ ) de 39,530 g/l, onde foi possível verificar resultados satisfatórios em relação aos resultados reais do processo.

No segundo modelo cinético, apresentado na Figura 4, descrito por Levenspiel, (1980), foi possível observar que os comportamentos das curvas foram bem semelhantes à Figura 3, levando apenas em consideração a formação de uma quantidade inferior de etanol e substrato atingindo 34,563 g/l e 20,571 g/l, respectivamente, como pode ser visto na Tabela 5, onde foi possível observar os valores finais obtidos para cada modelo cinético e os resultados médios reais obtidos processo durante a realização dos ensaios em novembro na safra de 2018/2019.

Na Figura 5, onde o modelo cinético foi descrito por Lee, Pagan e Rogers, (1983), foi demonstrado que inicialmente ocorre um crescente aumento na concentração de células por um leve período de tempo e em seguida decresceu e estabilizou atingindo concentração final de 0,563 g/l, enquanto que os parâmetros: concentração de substrato e concentração de etanol funcionaram de modo quase inversamente proporcional.

No modelo descrito por Sevely *et al.*, (1980), apresentado na Figura 6, foi possível perceber que durante um longo período de tempo, quando comparado aos outros modelos, a concentração de substrato manteve-se constante, bem como a concentração de células e a concentração de etanol, no entanto, este comportamento não impediu que os resultados finais para as concentrações de substrato e etanol fossem tão distintos, tornando-se aceitável para ambos os parâmetros. Porém, a concentração de células final, não foi condizente com os dados reais finais obtidos, tornando o modelo impróprio para a descrição do comportamento real das leveduras no processo de fermentação alcoólica.

Na equação descrita por Jin *et al.*, (1981), apresentado na Figura 7, foi possível observar que houve uma larga produção de etanol, proporcionando altas concentrações do produto, com valores superiores à 40 g/l e posteriormente houveram quedas na concentração do mesmo atingindo concentração final de etanol ( $P$ ) 11,609 g/l. Este comportamento pode ser explicado pelo fato de ser o único modelo cinético, no qual, uma das condições foi a inibição exponencial pelo substrato e inibição exponencial pelo produto, sugerindo-se que em meio às altas concentrações de substrato a produção de etanol foi exponencialmente inversa às concentrações de substrato em determinado instante de tempo.

Figura 3 - Perfil de concentração do modelo descrito por (GHOSE; TYAGI, 1979).

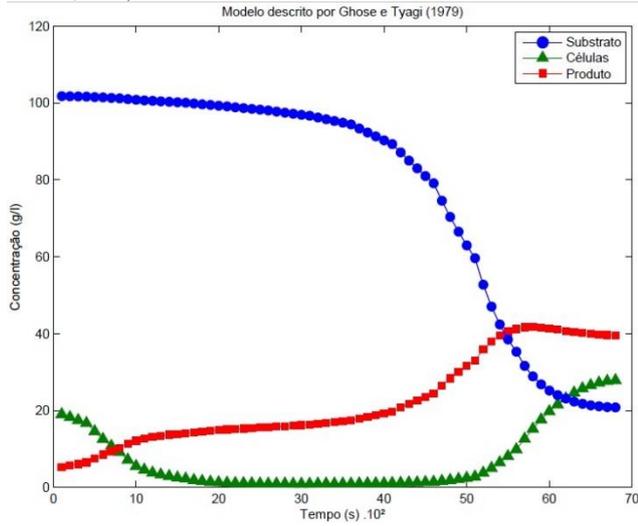


Figura 6 – Perfil de concentração do modelo descrito por (SEVELY et al., citado por DOURADO, 1987).

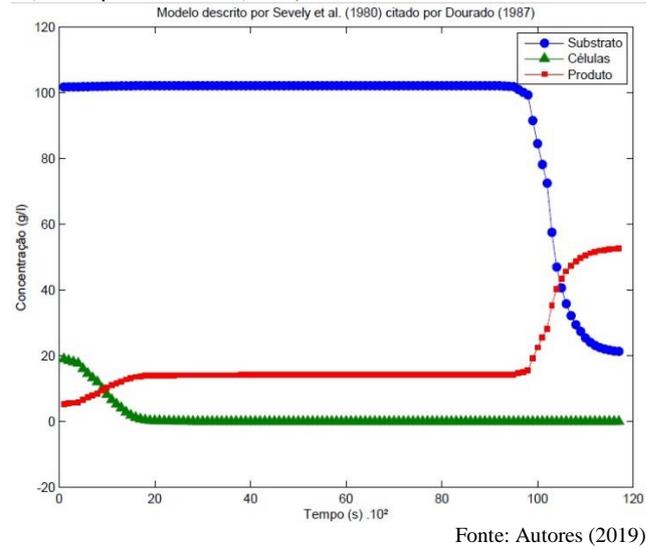


Figura 4 – Perfil de concentração do modelo descrito por (LEVENSPIEL, 1980)

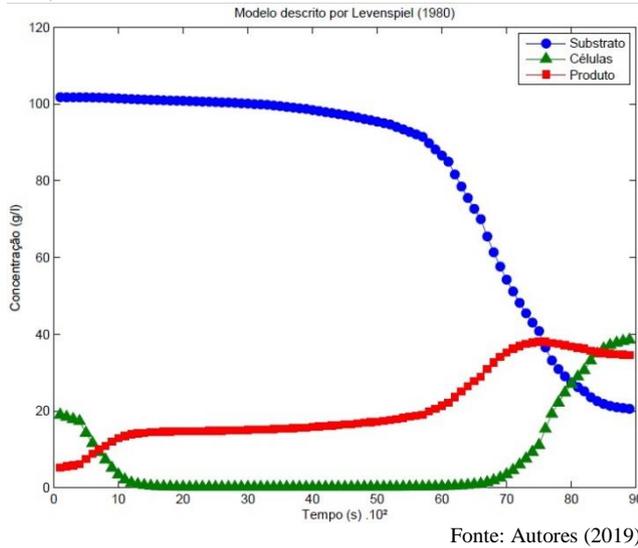


Figura 7 – Perfil de concentração do modelo descrito por (JIN et al., 1980, citado por DOURADO, 1987)

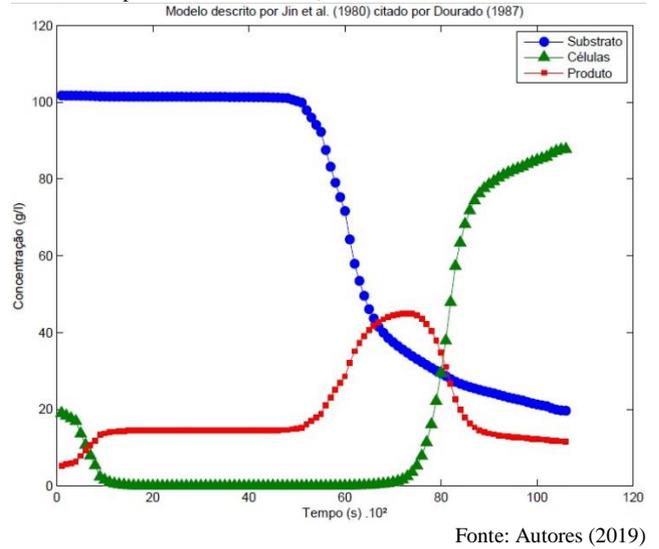


Figura 5 – Perfil de concentração do modelo descrito por (LEE; PAGAN; ROGERS, 1983).

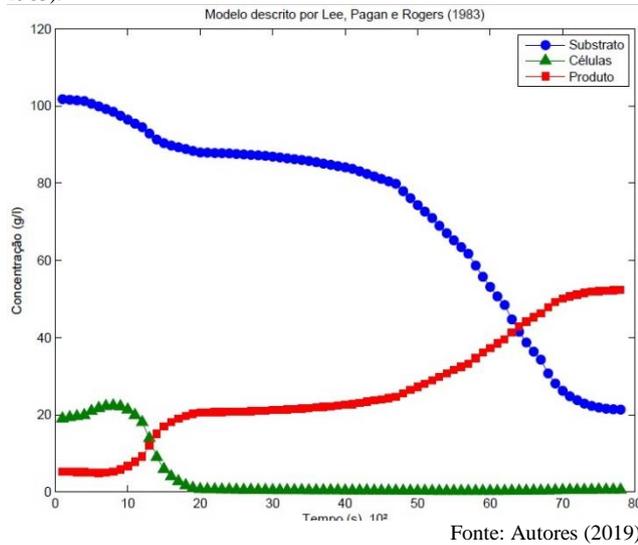
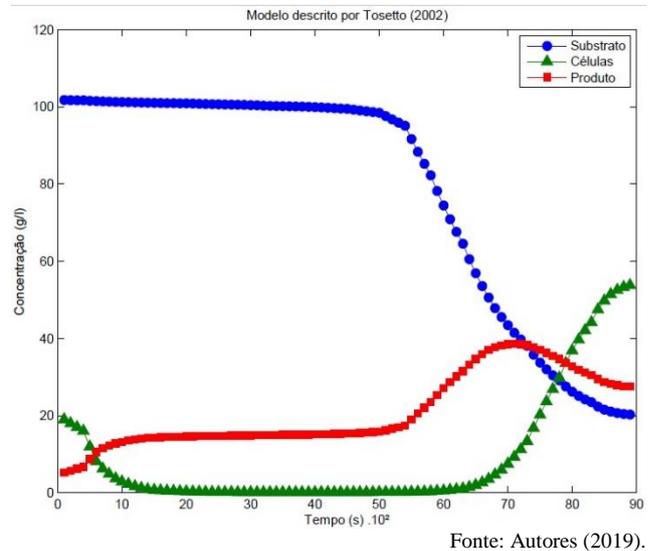


Figura 8 – Perfil de concentração do modelo descrito por (TOSETTO, 2002).



O comportamento das curvas formadas pelo modelo descrito por Tosetto (2002), apresentada na Figura 8, apresentou uma peculiaridade juntamente com o modelo cinético descrito por Jin *et al.*, (1981), na concentração de etanol, onde a curva apresentou um pico em seguida reduz a concentração, uma explicação plausível para este evento foi diante da presença de bactérias lácticas as quais proporcionaram a oxidação do etanol a ácido acético (ZILIOLI, 2011). Além disso, este modelo cinético foi o que apresentou, na curva, a maior concentração final de células, superando até os valores de concentração real do processo.

Foi possível analisar que nos gráficos obtidos houve algumas distinções acerca do tempo de simulação, em segundos, este ocorrido foi ocasionado pelo mecanismo de implementação utilizados, que foi o ode15s, visto que o mesmo conta com uma análise de comportamento e automaticamente realiza cortes necessários no fluxo.

A Tabela 5 apresenta os valores finais das concentrações para cada um dos modelos, e também os valores finais reais para o reator em estudo. Com os dados apresentados na tabela foi possível perceber que para a variável concentração substrato, todos os modelos cinéticos apresentaram valores com baixa diferença em relação à concentração real da mesma variável, enquanto que para as concentrações de células formada, houve variações em relação aos valores finais, onde para os modelos cinéticos descritos por Sevely *et al.*, (1980) e Lee, Pagan e Rogers (1983) mantiveram-se abaixo do esperado, que pode ser explicado pela inibição causada pelo produto, como descreve as suas respectivas condições.

Para as concentrações finais de etanol, em relação às concentrações finais reais, o modelo cinético descrito por Ghose e Tyagi (1979) apresentou valores mais próximos, em termos de diferença entre a concentração computacional e concentração real, obtendo o módulo da diferença pouco maior que 4 g/l, enquanto que o modelo cinético descrito por Jin *et al.*, (1981) apresentou o maior módulo da diferença, atingindo um valor superior a 32 g/l.

Assim, por meio das Tabelas 5 e 6 foi possível analisar que o modelo cinético que melhor se adequou ao processo, utilizando os dados de entrada como as médias os valores obtido nos ensaios realizados em novembro da safra de 2018/2019, foi o modelo cinético descrito por Ghose e Tyagi, (1979), onde foi possível obter os valores de concentração mais próximos para concentração de etanol, levando em consideração que a para o processo de fermentação alcoólica da indústria é de suma importância a maior produção de etanol, este parâmetro deve ser o de maior requisito para definição e escolha do modelo cinético que o descreve, com os outros parâmetros seguindo um comportamento esperado.

Ainda através dos resultados apresentados na Tabela 6, foi possível analisar que, em termos de concentração de células, os resultados dos modelos cinéticos 3 e 4 superestimaram os valores quando comparados aos dados reais do processo, descartando assim, qualquer possibilidade de escolha dos mesmos, além disso, em termos de concentração de etanol, o modelo cinético 4, foi o que apresentou maior erro, enquanto que o modelo cinético 1 apresentou o menor erro. Sendo assim, por este motivo, o modelo cinético descrito por Ghose e Tyagi, (1979) foi o escolhido, por apresentar menor margem de erro acerca da concentração de produto ao longo da simulação computacional realizada.

## Simulação computacional

Após a escolha do modelo cinético capaz de melhor se adequar e descrever o comportamento da levedura mediante o processo de fermentação alcoólica, se fez necessário a realização dos ajustes das constantes cinéticas.

Com toda oscilação de dados causada pelas variáveis não controláveis do processo, é necessário que estas constantes sejam ajustadas de modo a reduzir esta oscilação ao ser tentada descrever através de modelo matemáticos.

A escolha do melhor resultado para o ajuste dos parâmetros cinéticos está associada ao desvio ocasionado pela escolha do intervalo usado no programa e à possibilidade de reduzi-lo, sem causar inconsistência física no modelo. O ajuste dos parâmetros cinéticos é feito de acordo com o intervalo pré-definido (PORTO, 2005; SILVA; OLIVEIRA, 2017; ZANADI; JUNIOR, 2018). Este intervalo deve ser definido de modo que seja aplicável aos ensaios, no entanto, para o processo de produção de etanol em estudo estes ajustes não foram possíveis devidos às condições de processo que não proporciona esta possibilidade. Como o processo industrial de produção de álcool em estudo utiliza em seu processo reatores de fermentação fechados, para a realização de captação de gás carbônico, impossibilita assim a realização de amostragens periódicas que seriam necessárias para ajustar as constantes, gerando dificuldades para melhor conhecer o processo. Sendo assim, se fez necessário a busca na literatura por estudo ao qual apresentassem condições de processos, dados de entrada e fatores de rendimento o mais próximo possível para determinar os valores das constantes cinética que seriam utilizadas. Portanto, como o modelo cinético escolhido para descrever o processo foi o (Ghose e Tyagi, (1979), GHOSE; TYAGI, 1979) e as constantes cinéticas utilizadas estão apresentadas na Tabela 7.

Tabela 5 – Concentração final de substrato, células e produto na dorna de fermentação em estudo para o modelo e para os dados reais.

Modelo cinético	Substrato modelo (g/l)	Substrato real (g/l)	Células modelo (g/l)	Células real (g/l)	Produto modelo (g/l)	Produto real (g/l)
Cinética 1	20,786	22,539	27,844	36,529	39,530	43,738
Cinética 2	20,571	22,539	38,509	36,529	34,563	43,738
Cinética 3	21,325	22,539	1,118.10 <sup>-5</sup>	36,529	52,509	43,738
Cinética 4	19,613	22,539	87,760	36,529	11,609	43,738
Cinética 5	21,314	22,539	0,563	36,529	52,246	43,738
Cinética 6	20,279	22,539	53,779	36,529	27,444	43,738

Fonte: Autores (2019)

Tabela 6: Margem de erro obtido entre os modelos cinéticos e os dados reais do processo

Modelo cinético	Erro substrato (%)	Erro células (%)	Erro produto (%)
Cinética 1	7,78	23,78	9,62
Cinética 2	8,73	5,42	20,98
Cinética 3	5,39	99,99	20,05
Cinética 4	12,98	140,25	74,69
Cinética 5	5,43	98,46	19,45
Cinética 6	10,03	47,22	37,25

Fonte: Autores (2019)

Tabela 7 – Parâmetros cinéticos utilizados na simulação computacional

Ks (g/l)	$\mu_{max}$ (s <sup>-1</sup> )	Pmax (g/l)	Yn	Ki (g/l)
31,9	1,39.10 <sup>-4</sup>	51,6	1	18

Legenda: Ki – constante de inibição pelo substrato; Ks - constante de limitação pelo substrato; Pmax – concentração máxima do produto; Yn – fator potência de inibição pelo produto;  $\mu_{max}$  – velocidade específica máxima.

Fonte: Autores (2019)

Tabela 8 – Concentrações finais de substrato, células e produto, do modelo e reais para cada dorna de fermentação.

Dorna	Substrato modelo (g/l)	Substrato real (g/l)	Células modelo (g/l)	Células real (g/l)	Produto modelo (g/l)	Produto real (g/l)
Dorna 1A	17,7	22,54	20,66	36,53	44,41	43,74
Dorna 1B	17,7	18,59	20,66	35,31	44,41	44,82
Dorna 2	10,08	13,37	20,81	33,77	47,96	46,21
Dorna 3	6,72	8,12	20,87	30,62	49,53	49,18
Dorna 4	10,08	9,97	20,81	32,36	47,96	47,92
Dorna 5	6,72	5,77	20,87	29,66	49,53	50,89
Dorna 6	5,61	4,19	20,89	28,70	50,05	52,44
Dorna 1 Ag	4,73	3,15	20,91	27,43	50,46	54,22
Dorna 2 Ag	4,14	2,44	20,92	26,65	50,73	55,21
Dorna 3 Ag	3,71	1,99	20,93	25,93	50,93	56,48
Dorna 4 Ag	3,41	1,74	20,94	25,70	51,07	57,73

Fonte: Autores (2019)

Tabela 9 - Margem de erro obtido entre o modelo cinético escolhido e os resultados reais das dornas de fermentação.

Dorna	Erro substrato (%)	Erro células (%)	Erro produto (%)
Dorna 1A	21,47	43,44	1,53
Dorna 1B	4,49	41,49	0,91
Dorna 2	24,61	38,38	3,79
Dorna 3	17,24	31,84	0,71
Dorna 4	1,10	35,69	0,08
Dorna 5	16,46	29,97	2,67
Dorna 6	33,89	27,21	4,56
Dorna 1 Ag	50,19	23,77	6,93
Dorna 2 Ag	69,67	21,50	10,18
Dorna 3 Ag	86,43	19,28	9,83
Dorna 4 Ag	95,98	18,52	11,54

Fonte: Autores (2019)

Através da Tabela 8 foi possível observar a variabilidade das concentrações em relação às concentrações reais, isto se explica através de dois fatores teóricos que podem ser levados em consideração, por se tratar de um processo biológico, a fermentação alcoólica para produção de etanol acaba se tornando um processo indefinido e instável, fazendo com que se torne um processo imprevisível. Outro fato associado ao desenvolvimento desse estudo são as limitações atribuída à modelagem matemática ao qual se conhece, impactando sobre os resultados esperados para o desenvolvimento do mesmo. As concentrações de etanol computacionais encontradas nas dornas de fermentação 2 Ag, 3 Ag, e 4 Ag, foram as que apresentaram maiores inconsistências, quando comparadas às concentrações reais obtidas para os respectivos parâmetros, provando assim que as limitações contidas neste estudo impactam no desenvolvimento com maiores exatidões deste.

A simulação computacional desenvolvida neste estudo apresentou, também algumas incoerências acerca dos modelos cinéticos utilizados, sobretudo, impactando nos valores das concentrações de células encontradas para cada reator. Esta incoerência pode estar associada ao fato de que apenas um dos modelos cinéticos descritos pelos

autores utilizados neste estudo, levaram em consideração a variação da concentração de células ao longo dos estágios do processo de fermentação alcoólica, tendo assim, a necessidade do aprofundamento na literatura para buscar modelos cinéticos descritos por outros autores não citados neste, aperfeiçoando assim a modelagem matemática desenvolvida para o processo de produção de etanol em questão.

Por meio das Tabelas 8 e 9 foi possível perceber que alguns valores apresentaram margens de erro com diferenças elevadas ao realizar comparações. Esses resultados podem ser explicados pelas limitações apresentadas pelo programa, pela modelagem e até mesmo limitações apresentadas pelos modelos cinéticos utilizados em geral. Os maiores erros apresentados no modelo ocorreram nos últimos estágios de fermentação do processo, onde pode ser explicado pela consideração de que os modelos não foram capazes de simular as concentrações de células ao longo dos estágios, causando impacto diretamente sob o consumo de substrato e a formação do produto (etanol).

Na Figura 9, foi possível observar o perfil de concentração de substrato obtido na simulação e no processo real.

Pode-se concluir que os resultados com maiores distinções foram os dos estágios 1 e 3, em ordem decrescente, que representou a dorna 1A e a dorna 2 do processo.

No entanto, na Tabela 8 foi possível observar os percentuais de erro, estes valores não foram os maiores, tendo em vista que no último estágio, isto é, na dorna 4 Ag, esta diferença de concentração foi baixa, sendo ela de 1,77 g/l.

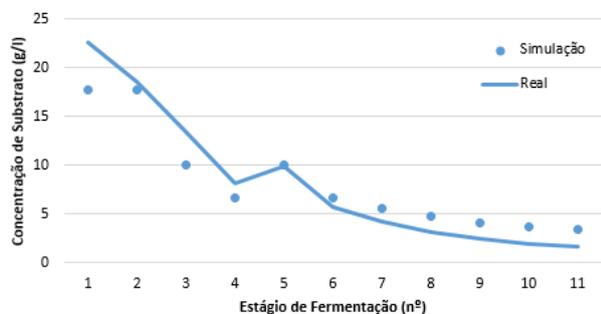
Na Figura 10, foi possível verificar que durante toda a simulação não houve variações consideráveis para o perfil de concentração de células, quando comparado ao perfil de concentração dos dados obtidos no processo real.

Todavia, como já foi discutido anteriormente, este fato foi esperado diante das limitações encontradas nos modelos cinéticos.

Para as concentrações do produto da simulação em comparação com as concentrações do processo real, foram obtidos resultados esperados, isso porque o modelo cinético escolhido, o modelo descrito por Ghose e Tyagi (1979), tiveram dados mais próximos dos dados reais, principalmente, em termos de concentração de produto.

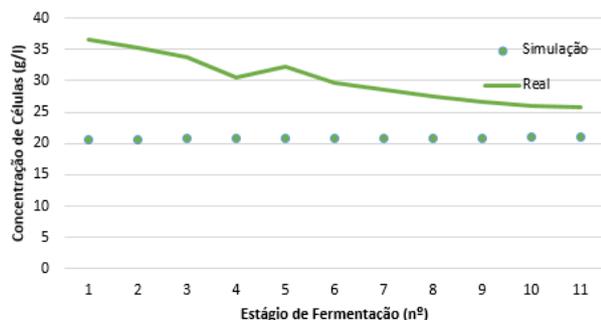
Porém, houve erros, como todos os outros perfis de concentração, como pode ser visto na Tabela 9, onde as maiores margens de erro, em termos de percentual, foram nas dornas 1 Ag, 2 Ag, 3 Ag e 4 Ag do processo de fermentação, variando entre 6,93 e 11,54%, sendo possível confirmar através da Figura 11, apresentando as maiores diferenças em termos de concentração de produto apresentadas foram nos quatro últimos estágios.

Figura 9 – Perfil de concentração de substrato da simulação e dos dados reais



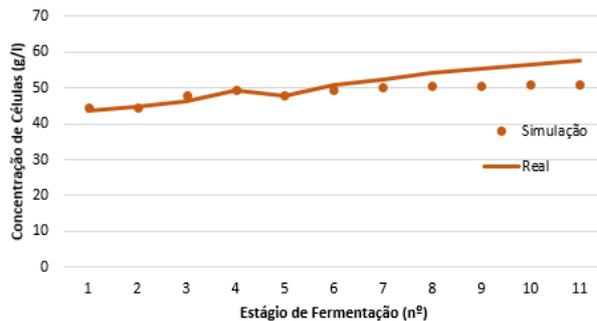
Fonte: Autores (2019)

Figura 10 – Perfil de concentração de células da simulação e dos dados reais.



Fonte: Autores (2019)

Figura 11 – Perfil de concentração de produto da simulação e dos dados reais.



Fonte: Autores (2019)

### Limitações do modelo matemático

O modelo matemático aplicável para o processo de fermentação alcoólica da usina em estudo apresentou algumas limitações, sendo elas:

- Como o processo de fermentação alcoólica para produção de etanol conta com a utilização de microrganismo, sendo ela a levedura da espécie *Saccharomyces cerevisiae*, o processo passa a ser considerado um processo biológico, ocasionando assim na imprevisibilidade e na inexatidão através da utilização métodos matemáticos.
- Os modelos cinéticos levantados para o desenvolvimento desta modelagem e simulação apresentaram inconsistências em termos de concentração de células, com exceção do modelo descrito por Lee, Pagan e Rogers, (1983) não sendo utilizado por apresentar maior margem de erro entre dados da simulação e reais, impossibilitando assim de obter maior proximidade e menor margem de erro entre os dados obtidos na simulação e os dados do processo real.
- Durante a amostragem, não foi possível obter resultados mais apurados acerca do processo fermentativo, pois as dornas de fermentação não possuem, em sua estrutura, pontos de coleta específicos, impossibilitando assim os ajustes cinéticos específicos para os parâmetros dos modelos cinéticos, havendo a necessidade de busca na literatura parâmetros de dados de outros estudos com dados de operação semelhantes ao deste estudo, em termos de consumo de substrato, concentração de células e formação de produto aos longo dos estágios de fermentação.

### Conclusão

A modelagem cinética aplicada a fermentação alcoólica em escala real na destilaria estudada avaliou a limitação e inibição pelo substrato, além de considerar o produto da fermentação (etanol) como um inibidor linear, estando de acordo com o modelo descrito por Ghose e Tyagi (1979). Através dos balanços de substrato, células e produto foi possível ajustar um modelo matemático que descrever adequadamente o processo de fermentação alcoólica.

A simulação computacional, utilizando o *simulink* ferramenta do Matlab®, permitiu estimar as concentrações de etanol, com um erro percentual médio de 4,79% quando comparados aos dados reais obtidos no processo. Essa ferramenta pode ser importante na modelagem de novos bioprocessos industriais em simulação de eficiências de conversão de reagentes em produtos, dimensionamento de equipamentos e de tempos de reação, sendo assim utilizável em etapas de *scale up* e avaliação técnica e econômica.

## Referências

- AGUIRRE, L. A. **Introdução à identificação de sistemas: técnicas lineares e não lineares a sistemas reais**, Belo Horizonte: Editora UFMG, p. 659. 2004.
- BECKER, A. J.; SILVA, D. M. I.; DIAS, F. H. S.; PINHEIRO, L. K. **Noções Básicas em Programação em MATLAB**, Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria – RS, 2010.
- COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO. **Acompanhamento da safra brasileira de cana-de-açúcar**, v.5, Safra 2018/2019. Brasília: CONAB. 2018.
- DOURADO, A.; GOMA, G.; ALBUQUERQUE, U.; SEVELY, Y. Modeling and Statistic Optimization of the Ethanol Production in a Cascade Reactor I Modeling. **Biotechnology and Bioengineering**, New York, v.29, n.2, p. 187-194, 1987.
- GHOSE, T. K.; TYAGI, R. D. Rapid Ethanol Fermentation of Cellulose Hydrolysate. II Product and Substrate Inhibition and Optimization of Fermentor Design. **Biotechnology and Bioengineering**, New York, v.21, p. 1401-1420, 1979.
- HENDLER, B. **Construção de um software de simulação e modelagem para processo de fermentação alcoólica em batelada alimentada, considerando diauxia para a glicose e a frutose**. Tese (Mestrado) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 2011.
- HIRA, A.; OLIVEIRA, L. G. No substitute for oil? How Brazil developed its ethanol industry. **Energy Policy**, v. 37. p. 2450-2456. 2009.
- KLOPFENSTEIN, R. W. Numerical differentiation formulas for stiff systems of ordinary differential equations. **RCA Review**, p. 447. 1971.
- LEE, J. H.; PAGAN, R. J.; ROGERS, P. L. Continuous simultaneous saccharification and fermentation of starch using *Zymomonas mobilis*. **Biotechnology and Bioengineering**, New York, v.25, p. 659-669, 1983.
- LEVENSPIEL, O. The Monod Equation. A Revisit and a Generalization to Product Inhibition Situation. **Biotechnology and Bioengineering**, New York, v. 22, p. 1671-1687, 1980.
- LOBATO, F. S. Controle ótimo da fermentação alcoólica em reator batelada alimentada usando computação bio-inspirada. **Tendências em Matemática Básica e Computacional**, v. 1, p. 3-15, 2015.
- LOBATO F. S., SANTOS K. G. & MURATA, V. V. Controle on-off de um Fermentador Batelada Alimentada para Altas Concentrações de Substrato. **6º Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica**. 2005.
- LUO, L.; VOET, E.; HUPPER, G. Life cycle assessment and life cycle costing of bioethanol from sugarcane in Brazil. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 13, p. 1613-1619. 2009.
- MARTINS, M. A. F. **Modelagem, simulação e controle de sistemas dinâmicos contínuos usando o ambiente de simulação Simulink**. Dissertação de mestrado. Universidade Federal da Bahia – Escola Politécnica. Salvador – BA. 2009.
- PACHECO, T. F. **Produção de Etanol: Primeira ou segunda geração? Circular técnica**. ISSN 2177 – 4420. Ed. 04. Brasília – DF. 2011.
- PATERNINA, L. M. C. **Modelagem e simulação do processo de fermentação extrativa a vácuo com uma câmara de flash e separação de CO<sub>2</sub> utilizando uma coluna de absorção**. Dissertação de mestrado. Universidade Estadual de Campinas – Faculdade de Engenharia Química. Campinas – SP. 2011.
- PEROSA, B. B., SHIKIDA, P. F. A. **Álcool Combustível no Brasil e Path Dependence**. RESR, Piracicaba-SP, Vol. 50, Nº 2, p. 243-262, Abr/Jun, 2012.
- PORTO, L. M. **Modelagem de processo industrial de fermentação alcoólica contínua com reatores de mistura ligados em série**. Tese de Doutorado. Universidade Estadual de Campinas. Campinas – SP. 2005.
- SHAMPINE, L. F.; BACA L. S. Error estimators for stiff differential equations. **J. Comp. Appl. Math.**, p. 197. 1984.
- SILVA M. B.; OLIVEIRA, D. S. **Modelagem e simulação da produção de etanol via fermentação alcoólica da glicose**. Unoesc & Ciência - ACET Joaçaba, v. 8, n. 2, p. 119-128. 2017.
- SOUZA, C. S. **Avaliação da produção de etanol em temperaturas elevadas por linhagem de S. Cerevisiae**. Tese. Universidade de São Paulo/Instituto Butantan/IPT. 2009.
- SUHAIMI, S. N. *et al.* Bioconversion of glycerol for bioethanol production using isolated *Escherichia coli* SS1. **Brazilian Journal of Microbiology**, v. 43, i. 2, p. 506-516, 2012.
- TOSETTO, G. M. **Influência da matéria-prima no comportamento cinético de levedura na produção de Etanol**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas-SP. p. 82. 2002.
- VELOSO, I. I. K. **Modelagem e otimização da fermentação alcoólica em batelada alimentada a baixa temperatura**. Dissertação de mestrado. Universidade Federal de São Carlos – Departamento de Engenharia Química. São Carlos – SP. 2019.
- VILELA, P. R. C. **Modelagem, simulação e otimização dinâmica aplicada a um processo de fermentação alcoólica em batelada alimentada**. Dissertação. Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo. São Carlos. 2015.
- ZANARDI, M. S.; JUNIOR, E. F. C. Modelagem da fermentação alcoólica industrial contínua com múltiplos reatores. **E-xacta**. Belo Horizonte – MG. v. 11. n. 1. ISSN – 1984-3151. 2018.
- ZANARDI, M. S. **Modelagem e simulação da fermentação alcoólica em batelada e contínua com múltiplos reatores em série**. Dissertação de mestrado. Universidade Federal do Espírito Santo – Centro de Ciências Agrárias. Alegre – ES. 2016
- ZILIOLI, E. **Composição química e propriedades funcionais no processamento de vinagres**. Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas. Campinas, SP