

**UFRRJ**  
**INSTITUTO DE TECNOLOGIA**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E**  
**TECNOLOGIA DE ALIMENTOS**

**DISSERTAÇÃO**

**Estudo Computacional da Etapa Fermentativa da**  
**Produção de Cerveja e Proposta de uma Estratégia**  
**de Controle para o Processo**

**Diego Dias Carneiro**

**2010**



**UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO  
INSTITUTO DE TECNOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA  
DE ALIMENTOS**

**ESTUDO COMPUTACIONAL DA ETAPA FERMENTATIVA DA  
PRODUÇÃO DE CERVEJA E PROPOSTA DE UMA ESTRATÉGIA DE  
CONTROLE PARA O PROCESSO**

**DIEGO DIAS CARNEIRO**

*Sob a Orientação do Professor*  
**Luiz Augusto da Cruz Meleiro**

Dissertação submetida como requisito parcial para obtenção do grau de **Mestre em Ciências**, no Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos, Área de Concentração em Ciência de Alimentos.

Seropédica, RJ  
Março de 2010

664  
C289e  
T

Carneiro, Diego Dias, 1986-  
Estudo computacional da etapa  
fermentativa da produção de cerveja e  
proposta de uma estratégia de controle para  
o processo/ Diego Dias Carneiro - 2010.  
129 f.: il.

Orientador: Luiz Augusto da Cruz  
Meleiro.

Dissertação (mestrado) - Universidade  
Federal Rural do Rio de Janeiro, Curso de  
Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de  
Alimentos.

Bibliografia: f. 118-122.

1. Tecnologia de alimentos - Teses. 2.  
Fermentação - Teses. 3. Cerveja - Indústria  
- Teses. 4. Engenharia bioquímica - Teses.  
I. Meleiro, Luiz Augusto da Cruz, 1965-  
II. Universidade Federal Rural do Rio de  
Janeiro. Curso de Pós-Graduação em Ciência  
e Tecnologia de Alimentos. III. Título.

**UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO  
INSTITUTO DE TECNOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE  
ALIMENTOS**

**DIEGO DIAS CARNEIRO**

Dissertação submetida como requisito parcial para obtenção do grau de **Mestre em Ciências** no Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos, área de Concentração em Ciência de Alimentos.

DISSERTAÇÃO APROVADA EM: \_\_\_\_/\_\_\_\_/\_\_\_\_

---

Luiz Augusto da Cruz Meleiro. Prof. D.Sc. UFRRJ  
(Orientador)

---

Maurício Bezerra de Souza Jr. Prof. D.Sc. UFRJ  
(Membro Titular)

---

André de Almeida. Prof. D.Sc. UFRRJ  
(Membro Titular)

---

Anderson Wilson da Silva Henriques. Prof. D.Sc. IFRJ  
(Membro Suplente)

## AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar agradeço a Deus por toda força e paz espiritual proporcionada a mim ao longo do desenvolvimento desta dissertação.

Aos meus pais (Marina Jesus Dias Carneiro e José Elson Carneiro), ao meu irmão (Bruno Dias Carneiro) e a minha tia (Célia Cavalcante de Oliveira) por sempre acreditarem no meu potencial, por todo amor e carinho que têm por mim, por todo incentivo dado desde que eu vim para a UFRRJ em 2003 e por construírem ao longo de minha vida a base que fez de mim o profissional que sou hoje.

Ao Prof. Dr. Luiz Augusto da Cruz Meleiro, meu orientador, que ao longo desses dois anos foi mais que um orientador, foi um grande amigo que me ajudou a superar diversas dificuldades e, com seus conselhos e conversas, me proporcionou um grande crescimento pessoal e profissional.

Às professoras Dra. Djalva Maria da Nóbrega Santana e Dra. Stella Regina Reis da Costa, minhas mentoras, por toda ajuda acadêmica e pessoal proporcionada ao longo de minha formação.

Ao meu amigo/afilhado/compadre Maneco por toda a força e por todos os bons momentos proporcionados ao longo desses 15 anos de amizade.

A Aninha (que em pouco tempo de convivência foi promovida de amiga para irmã) por todos os bons momentos que passamos e por me ajudar a superar diversos problemas, me dando força e apoio para a conclusão desta dissertação.

À Bebel, Dinália e Ataydio que pra mim são como uma família, por me acolherem e me dar muita força nos momentos em que mais precisei.

Aos meus amigos da turma de Eng. de Alimentos 2003-I e do mestrado por todo o crescimento pessoal que me proporcionaram e por vários momentos de diversão e descontração durante esses sete anos de rural.

A todos aqueles que de forma direta, ou indireta, contribuíram para a conclusão dessa dissertação, seja com informações técnicas, teóricas ou apoio pessoal.

A CAPES pelo apoio financeiro.

Por ultimo, porém não menos importantes, à família M4-433 (Abscinto, Aracruz, Bacalhau, Badaró, Bernardo, Bucher, Cacau\*, Gabriel\*, Ítalo\*, Johnny, Juliano, Marcio, Marquito, Mineral, Ninguém, Paulo, Rodolfo, Zed e \*agregados) por todos os bons momentos (conversas, cervejadas, festas, etc.) que passamos ao longo de sete anos de convivência e por me acolherem quando eu mais precisei não me deixando fraquejar em nenhum momento.

## RESUMO

CARNEIRO, Diego Dias. **Estudo computacional da etapa fermentativa da produção de cerveja e proposta de uma estratégia de controle para o processo.** 2010. 129p Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos, Engenharia de Alimentos). Instituto de Tecnologia, Departamento de Tecnologia de Alimentos, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ, 2010.

A cerveja é a bebida alcoólica mais antiga do mundo e seu processamento vem evoluindo ao longo do tempo. Atualmente, a comercialização da cerveja ocupa uma posição de destaque no mercado econômico, pois é a bebida alcoólica mais consumida no Brasil e no mundo. Devido a esta importância econômica, a busca por processos mais eficientes e com capacidade de manter a qualidade sensorial do produto final é de grande interesse para as cervejarias. A fermentação é uma etapa importante do processo cervejeiro, pois é nessa fase que se formam os produtos e sub-produtos do metabolismo das leveduras. O estudo detalhado sobre a etapa fermentativa da produção de cerveja permite analisar como as principais variáveis de processo influenciam a fermentação e o modo como elas interagem. Para atingir esta meta, a modelagem matemática, aliada à simulação computacional, foi utilizada nessa dissertação como ferramenta de estudo do processo fermentativo. Os objetivos desta dissertação foram: *i*) Selecionar e reproduzir através de simulação computacional modelos matemáticos fenomenológicos da etapa de fermentação do processo de produção cervejeira; *ii*) Investigar o efeito das variáveis manipuláveis de processo (temperatura, pressão e/ou vazões) sobre o comportamento dinâmico dos produtos e subprodutos de interesse, e; *iii*) Propor uma estratégia de controle que seja capaz de implementar de modo eficiente perfis ótimos de temperatura no processo cervejeiro. Foram encontrados poucos modelos dinâmicos na literatura que representam a etapa fermentativa da produção da cerveja. Para o desenvolvimento dessa dissertação foram utilizados três modelos fenomenológicos escolhidos com base em sua validação experimental e nas variáveis de processo consideradas. Observou-se que as variáveis manipuláveis de processo normalmente influenciam a dinâmica da temperatura da fermentação e, conseqüentemente, a dinâmica das demais variáveis do processo. Para a melhor condução do processo fermentativo uma estratégia de controle simples, capaz de aquecer e refrigerar o tanque de fermentação conforme a necessidade do processo, foi proposta nessa dissertação. A estratégia de controle proposta se mostrou bastante eficiente, proporcionando ao operador a possibilidade da aplicação de perfis ótimos de temperatura que proporcionem a condução satisfatória da fermentação cervejeira, levando a um produto final com os atributos sensoriais adequados para o consumidor.

**Palavras-chave:** Processo fermentativo. Modelagem matemática. Estratégia de controle.

## ABSTRACT

CARNEIRO, Diego Dias. **Selection of models and proposal of a control strategy for the fermentative stage of the beer production.** 2010. 129p. Dissertation (Master Science in Food Science and Technology, Food Engineer). Instituto de Tecnologia, Departamento de Tecnologia de Alimentos, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ, 2010.

Beer is the oldest alcoholic beverage in the world, and its processing has been evolving along the time. Nowadays, beer trading occupies an important position in the economic market since it is the most consumed beverage in Brazil and around the world. Due to this economic significance, the search for more efficient processes that are able to keep the sensorial attributes to the final product represents a great interest for breweries. Fermentation is an important stage of the beer process since in this stage the products and by-products resulted from the yeast metabolism are formed. The detailed study of the fermentative stage of the beer production allows analyzing how the main process variables influence the fermentation and the way they interact each other. To reach this goal, mathematical modeling and computational simulation, were used in this work as a tool for studying the fermentative process. The goals of this study were: *i*) Select and reproduce through computational simulation, phenomenological models that describe the brewing process; *ii*) Investigate the effect of manipulate process variables (temperature, pressure and/or flows) over the dynamic behavior of the products and by-products of interest, and; *iii*) Propose a control strategy that be able to implement optimal temperature profiles in the beer fermentation process. A few dynamics mathematical models that describe the fermentation process were found in the literature. Based on the experimental validation and on the process variables considered, three phenomenological models were selected for the development of this work. It was observed that the manipulate process variables usually affect the dynamic of the fermentation temperature and, as a consequence, the dynamic of the other process variables. A simple control strategy, capable to heat up and refrigerate the fermentation vessel according to the process needs, was proposed in this work to better drive the fermentative process. The proposed control strategy shows very efficient, providing to the process operator facilities to the application of optimal temperature profiles in order to obtain a satisfactory fermentation and leading to a final product with appropriate sensorial attributes for the customer.

**Keywords:** Fermentative process. Mathematical modeling. Control strategy.

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Principais ésteres na cerveja.	16
Tabela 2 – Condição inicial das variáveis utilizadas no <i>Modelo 1</i>	27
Tabela 3 – Condição inicial das variáveis utilizadas no <i>Modelo 2</i> .	40
Tabela 4 – Condição inicial das variáveis utilizadas no <i>Modelo 3</i> .	44
Tabela 5 – Diferença entre as concentrações finais dos produtos e subprodutos de fermentação – controle $u$ e controle $F_c$ .	62
Tabela 6 – Diferença entre as concentrações finais dos compostos responsáveis pelo aroma – sistema em malha aberta e em malha fechada (controle $F_c$ ).	91
Tabela 7 – Condições de operação dos ciclos de aquecimento e resfriamento.	103
Tabela 8 – Dados do fermentador (GEE, 1990).	103
Tabela 9 – Dados da jaqueta (GEE, 1990).	103
Tabela 10 – Dados do trocador de calor (Andrietta, 1994).	104



## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Imagem de cervejeiro egípcio.	3
Figura 2 – Evolução do consumo nacional da cerveja (SINDCERV, 2005).	4
Figura 3 – Fluxograma de produção da cerveja (Encyclopaedia Britannica).	9
Figura 4 – Vias metabólicas da fermentação cervejeira.	11
Figura 5 – Representação da formação dos alcoóis superiores.	15
Figura 6 – Mecanismo de esterificação intracelular.	16
Figura 7 – Rota do metabolismo das dicetonas vicinais.	17
Figura 8 – Fermentador encamisado.	23
Figura 9 – Diagrama do sistema de controle <i>feedback</i> da temperatura do fermentador.	24
Figura 10 – Estrutura básica dos aminoácidos	31
Figura 11 – Esquema de tanque de fermentação com as respectivas variáveis do balanço térmico.	37
Figura 12 – Perfil de temperatura clássico de fermentação cervejeira.	39
Figura 13 – Validação do modelo. Cruz: pontos experimentais. Linha sólida: predição do modelo.	40
Figura 14 – Dinâmica da temperatura no tanque de fermentação em malha aberta.	49
Figura 15 – Dinâmica do consumo de substratos em malha aberta.	50
Figura 16 – Dinâmica da concentração de biomassa em malha aberta.	50
Figura 17 – Dinâmica da concentração de etanol em malha aberta.	51
Figura 18 – Dinâmica da concentração de $CO_2$ em malha aberta.	51
Figura 19 – Dinâmica da concentração de diacetil em malha aberta.	51
Figura 20 – Dinâmica da concentração de acetaldeído em malha aberta.	52
Figura 21 – Dinâmica da concentração de aminoácidos em malha aberta.	53
Figura 22 – Dinâmica da concentração de alcoóis superiores em malha aberta.	53
Figura 23 – Dinâmica da concentração de ésteres em malha aberta.	54
Figura 24 – Configuração básica do sistema de controle.	55
Figura 25 – Dinâmica da temperatura e da taxa de refrigeração.	55
Figura 26 – Dinâmica da concentração de substratos – controle $u$ .	56
Figura 27 – Dinâmica da concentração de biomassa – controle $u$ .	56
Figura 28 – Dinâmica da concentração de etanol – controle $u$ .	57
Figura 29 – Dinâmica da concentração de $CO_2$ – controle $u$ .	57
Figura 30 – Dinâmica da concentração de diacetil – controle $u$ .	58
Figura 31 – Dinâmica da concentração de acetaldeído – controle $u$ .	58
Figura 32 – Dinâmica da concentração de aminoácidos – controle $u$ .	58
Figura 33 – Dinâmica da concentração de alcoóis superiores – controle $u$ .	59
Figura 34 – Dinâmica da concentração de ésteres – controle $u$ .	59
Figura 35 – Dinâmica da temperatura de Fermentação – Controle $F_C$ .	60
Figura 36 – Redução da temperatura no início da fermentação.	60
Figura 37 – Comparação entre as dinâmicas da temperatura de fermentação – Controle $u$ e Controle $F_C$ .	61
Figura 38 – Dinâmicas das temperaturas do tanque de fermentação e da jaqueta no início da fermentação.	61
Figura 39 – Comparação entre as dinâmicas – Controle $u$ e Controle $F_C$ (proposta 1).	62
Figura 40 – Comparação entre as dinâmicas do consumo de substratos – linhas tracejadas ( $u$ ), linhas cheias ( $F_C$ ).	63
Figura 41 – Comparação entre as dinâmicas do crescimento microbiano – Controle $u$ e Controle $F_C$ .	63
Figura 42 – Comparação entre as dinâmicas da produção de etanol – Controle $u$ e $F_C$ .	63

Figura 43 – Comparação entre as dinâmicas da produção de $CO_2$ – Controle $u$ e Controle $F_c$ .	64
Figura 44 – Comparação entre as dinâmicas da produção e consumo de diacetil – Controle $u$ e Controle $F_c$ .	64
Figura 45 – Comparação entre as dinâmicas da produção e consumo de acetaldeído – Controle $u$ e Controle $F_c$ .	64
Figura 46 – Comparação entre as dinâmicas do consumo de aminoácidos – linhas tracejadas ( $u$ ), linhas cheias ( $F_c$ ).	65
Figura 47 – Comparação entre as dinâmicas da produção de alcoóis superiores linhas tracejadas ( $u$ ), linhas cheias ( $F_c$ ).	65
Figura 48 – Comparação entre as dinâmicas da produção de ésteres – linha cheia ( $u$ ), tracejado ( $F_c$ ).	65
Figura 49 – Dinâmica do parâmetro $\mu_X$ em diferentes temperaturas.	66
Figura 50 – Dinâmica do parâmetro $\mu_{lag}$ em diferentes temperaturas.	66
Figura 51 – Dinâmica do parâmetro $k_m$ em diferentes temperaturas.	67
Figura 52 – Dinâmica do parâmetro $\mu_S$ em diferentes temperaturas.	68
Figura 53 – Dinâmica do parâmetro $\mu_E$ em diferentes temperaturas.	68
Figura 54 – Dinâmica do parâmetro $f$ em diferentes temperaturas.	69
Figura 55 – Dinâmica da produção e morte biomassa a $2,5^\circ C$ .	69
Figura 56 – Dinâmica do consumo de substrato a $2,5^\circ C$ .	70
Figura 57 – Dinâmica da produção de etanol a $2,5^\circ C$ .	71
Figura 58 – Dinâmica da produção de acetato de etila $2,5^\circ C$ .	71
Figura 59 – Dinâmica da produção e consumo de diacetil a $2,5^\circ C$ .	72
Figura 60 – Dinâmica da produção e morte de biomassa a $10^\circ C$ .	72
Figura 61 – Dinâmica do consumo de substrato a $10^\circ C$ .	73
Figura 62 – Dinâmica da produção de etanol a $10^\circ C$ .	73
Figura 63 – Dinâmica da produção e consumo de diacetil a $10^\circ C$ .	74
Figura 64 – Dinâmica da produção de acetato de etila a $10^\circ C$ .	74
Figura 65 – Dinâmica da produção e morte de biomassa a $15^\circ C$ .	75
Figura 66 – Dinâmica do consumo de substrato a $15^\circ C$ .	75
Figura 67 – Dinâmica da produção de etanol a $15^\circ C$ .	76
Figura 68 – Dinâmica da produção e consumo de diacetil a $15^\circ C$ .	76
Figura 69 – Dinâmica da produção de acetato de etila a $15^\circ C$ .	77
Figura 70 – Perfil industrial de temperatura (ANDRÉS-TORO <i>et al.</i> , 1998).	77
Figura 71 – Dinâmica do parâmetro $\mu_X$ – temperaturas isotérmicas e Perfil.	78
Figura 72 – Dinâmica do parâmetro $\mu_{lag}$ – temperaturas isotérmicas e Perfil.	78
Figura 73 – Dinâmica do parâmetro $k_m$ – temperaturas isotérmicas e Perfil.	78
Figura 74 – Dinâmica da produção e morte de biomassa – perfil de temperatura.	79
Figura 75 – Dinâmica do parâmetro $\mu_S$ – temperaturas isotérmicas e Perfil.	80
Figura 76 – Dinâmica do consumo de substrato – perfil de temperatura.	81
Figura 77 – Dinâmica do parâmetro $\mu_E$ – temperaturas isotérmicas e Perfil.	81
Figura 78 – Dinâmica do parâmetro $f$ – temperaturas isotérmicas e Perfil.	81
Figura 79 – Dinâmica da produção de etanol – perfil de temperatura.	82
Figura 80 – Dinâmica da produção e consumo de diacetil – perfil de temperatura.	82
Figura 81 – Dinâmica da produção de acetato de etila – perfil de temperatura.	82
Figura 82 – Evolução da pressão no sistema sem válvula de controle.	84
Figura 83 – Dinâmicas da pressão no sistema e da vazão de gás com válvula de controle.	84
Figura 84 – Evolução da concentração do $CO_2$ no <i>headspace</i> .	85
Figura 85 – Evolução da concentração do $CO_2$ dissolvido.	86

Figura 86 – Dinâmica do consumo de substrato.	86
Figura 87 – Dinâmica da concentração do $CO_2$ produzido.	86
Figura 88 – Dinâmica da taxa de evolução de $CO_2$ produzido.	87
Figura 89 – Dinâmica do crescimento de biomassa.	87
Figura 90 – Dinâmica da produção de etanol.	88
Figura 91 – Dinâmica da produção de alcoóis superiores.	89
Figura 92 – Dinâmica da produção de ésteres.	89
Figura 93 – Dinâmica do fator de rendimento de diacetil.	90
Figura 94 – Dinâmica da produção e consumo de diacetil.	90
Figura 95 – Dinâmica da produção e consumo de diacetil: $T$ em Kelvin.	92
Figura 96 – Dinâmica da produção e consumo de diacetil: $T$ em $^{\circ}C$ .	92
Figura 97 – Dinâmica da produção e consumo de diacetil: corrigida.	93
Figura 98 – Dinâmica da concentração de equilíbrio de $CO_2$ dissolvido.	94
Figura 99 – Dinâmica da evolução de diacetil obtida.	95
Figura 100 – Dinâmica do fator de rendimento de diacetil obtida.	95
Figura 101 – Dinâmica da evolução de diacetil esperada.	96
Figura 102 – Dinâmica da pressão do sistema obtida com controle proporcional: $k_{pp} = 5 \times 10^{-4}$ $g\ l^{-1}\ h^{-1}\ mbar^{-1}$ e passo de 0,01 horas.	97
Figura 103 – Dinâmica da pressão do sistema obtida com controle proporcional: $k_{pp} = 5 \times 10^{-2}$ $g\ l^{-1}\ h^{-1}\ mbar^{-1}$ e passo de 0,01 horas.	97
Figura 104 – Comportamento da válvula de controle: $k_{pp} = 7 \times 10^{-2}\ g\ l^{-1}\ h^{-1}\ mbar^{-1}$ .	97
Figura 105 – Dinâmica da pressão do sistema obtida com controle PI.	98
Figura 106 – Perfil de temperatura proposto.	100
Figura 107 – Dinâmica da demanda energética para o sistema de controle.	100
Figura 108 – Dinâmica da temperatura do tanque de fermentação com controle de temperatura utilizando sistema preliminar de aquecimento e refrigeração.	101
Figura 109 – Dinâmica da temperatura de fermentação com controle de temperatura utilizando apenas fluido refrigerante.	101
Figura 110 – Proposta da estrutura de controle para fermentação cervejeira.	102
Figura 111 – Temperatura no tanque de fermentação: Perfil preliminar.	106
Figura 112 – Vazão de fluido térmico para seguir o perfil preliminar.	107
Figura 113 – Aberturas das válvulas do fluido de refrigeração: Perfil preliminar.	107
Figura 114 – Dinâmica das variáveis de processo na aplicação do perfil preliminar.	108
Figura 115 – Dinâmica do consumo dos aminoácidos: Perfil Preliminar.	108
Figura 116 – Dinâmica da produção de ésteres: Perfil preliminar.	108
Figura 117 – Dinâmica da produção de alcoóis superiores: Perfil Preliminar.	109
Figura 118 – Dinâmicas da temperatura de fluido térmico: Perfil Preliminar.	109
Figura 119 – Temperatura no tanque de fermentação: Perfil ótimo proposto por Ramirez & Maciejowski (2007).	110
Figura 120 – Vazão do fluido térmico para seguir o perfil ótimo de Ramirez & Maciejowski (2007).	110
Figura 121 – Aberturas das válvulas do fluido de refrigeração: Perfil ótimo proposto por Ramirez & Maciejowski (2007).	110
Figura 122 – Dinâmica da produção de ésteres: Perfil ótimo Ramirez & Maciejowski (2007).	111
Figura 123 – Dinâmica da produção de alcoóis superiores: Perfil ótimo Ramirez & Maciejowski (2007).	111
Figura 124 – Dinâmicas das variáveis de processo: Perfil ótimo Ramirez & Maciejowski (2007).	112

Figura 125 – Dinâmicas da temperatura de fluido térmico: Perfil ótimo Ramirez & Maciejowski (2007).	112
Figura 126 – Temperatura no tanque de fermentação: Perfil ótimo (Andrés-Toro <i>et al.</i> , 2004).	113
Figura 127 – Vazão do fluido térmico para seguir o perfil ótimo proposto por Andrés-Toro <i>et al.</i> , 2004.	113
Figura 128 – Aberturas das válvulas do fluido de refrigeração: Perfil ótimo de Andrés-Toro <i>et al.</i> (2004).	113
Figura 129 – Dinâmicas das variáveis de processo: Perfil ótimo Andrés-Toro <i>et al.</i> (2004).	114
Figura 130 – Dinâmica da produção de ésteres: Perfil ótimo Andrés-Toro <i>et al.</i> (2004).	115
Figura 131 – Dinâmica da produção de alcoóis superiores: Perfil ótimo Andrés-Toro <i>et al.</i> (2004).	115
Figura 132 – Dinâmicas da temperatura de fluido térmico: Perfil ótimo Andrés-Toro <i>et al.</i> (2004).	115

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>Introdução</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Revisão de Literatura</b>	<b>3</b>
<b>2.1</b>	<b>Cerveja – História e Importância Econômica</b>	<b>3</b>
2.1.1	A cerveja no mundo e no Brasil	3
2.1.2	Aspectos econômicos	4
<b>2.2</b>	<b>Produção de Cerveja</b>	<b>5</b>
2.2.1	Malteação	6
2.2.2	Mosturação	6
2.2.3	Fermentação e maturação	8
2.2.4	Processos downstream	8
<b>2.3</b>	<b>Fermentação do Mosto Cervejeiro</b>	<b>9</b>
2.3.1	Leveduras cervejeiras	10
2.3.2	Metabolismo microbiano	10
2.3.3	Fermentação industrial	12
<b>2.4</b>	<b>Subprodutos Responsáveis pelo Aroma da Fermentação</b>	<b>13</b>
2.4.1	Acetaldeído	14
2.4.2	Alcoóis superiores	14
2.4.3	Ésteres	15
2.4.4	Dicetonas vicinais	17
<b>2.5</b>	<b>Modelos Matemáticos</b>	<b>19</b>
2.5.1	Modelos aplicados na fermentação da cerveja	20
<b>2.6</b>	<b>Controle de Processo</b>	<b>21</b>
2.6.1	Exemplo de implementação de controle feedback	22
2.6.2	Teoria básica de controle	24
2.6.2.1	Ação proporcional	25
2.6.2.2	Ação integral	25
2.6.2.3	Ação derivativa	26
<b>3</b>	<b>Materiais e Métodos</b>	<b>27</b>
<b>3.1</b>	<b>Modelos Matemáticos</b>	<b>27</b>
3.1.1	Modelagem matemática do processo fermentativo – Modelo 1	27
3.1.1.1	Modelo para o consumo de substrato	28
3.1.1.2	Modelo para o crescimento microbiano	29
3.1.1.3	Modelo para a produção de etanol	30
3.1.1.4	Modelo para a produção de dióxido de carbono	30
3.1.1.5	Modelo para a produção e consumo de dicetonas vicinais	30
3.1.1.6	Modelo para o consumo de aminoácidos	31
3.1.1.7	Modelos para a produção de compostos responsáveis pelo flavour da cerveja – alcoóis superiores	33
3.1.1.8	Modelos para a produção de compostos responsáveis pelo flavour da cerveja – ésteres	35
3.1.1.9	Modelo para a dinâmica da temperatura de fermentação – O balanço de energia	36
3.1.2	Modelagem matemática do processo fermentativo – Modelo 2	39
3.1.2.1	Modelo para o crescimento microbiano	41
3.1.2.2	Modelo para o consumo de substrato	41

3.1.2.3 Modelo para a produção de etanol	42
3.1.2.4 Modelo para a produção de acetato de etila	42
3.1.2.5 Modelo para a produção e consumo de diacetil	43
3.1.2.6 Dependência dos parâmetros cinéticos com a temperatura.	43
3.1.3 Modelagem matemática do processo fermentativo – Modelo 3	44
3.1.3.1 Modelo para a evolução da concentração total de CO <sub>2</sub>	45
3.1.3.2 Modelo para a evolução da concentração de CO <sub>2</sub> dissolvido.	45
3.1.3.3 Modelo para a evolução da concentração de CO <sub>2</sub> no headspace.	46
3.1.3.4 Modelo para produção de compostos responsáveis pelo aroma – ésteres e alcoóis superiores	47
3.1.3.5 Modelo para a produção e consumo de diacetil	48
<b>4 Resultados e Discussões</b>	<b>49</b>
<b>4.1 Simulações do Processo</b>	<b>49</b>
4.1.1 Simulação do processo fermentativo cervejeiro descrito pelo Modelo 1	49
4.1.1.1 Simulação em malha aberta	49
4.1.1.2 Simulação em malha fechada manipulando u	54
4.1.1.3 Simulação em malha fechada manipulando F <sub>C</sub>	59
4.1.2 Simulação do processo fermentativo cervejeiro descrito pelo Modelo 2	65
4.1.2.1 Efeito da temperatura sobre os parâmetros do modelo	66
4.1.2.2 Simulação isotérmica com temperatura de 2,5°C	69
4.1.2.3 Simulação isotérmica com temperatura de 10°C	72
4.1.2.4 Simulação isotérmica com temperatura de 15°C	74
4.1.2.5 Simulação com perfil de temperatura	77
4.1.3 Simulação do processo fermentativo cervejeiro descrito pelo Modelo 3	83
4.1.3.1 Comparação dos resultados da simulação com e sem a válvula de controle de CO <sub>2</sub> .	83
4.1.4 Comentários gerais sobre os modelos utilizados	90
4.1.4.1 Modelo 1	90
4.1.4.2 Modelo 2	91
4.1.4.3 Modelo 3	93
<b>4.2 Estratégia de Controle Para a Fermentação Cervejeira</b>	<b>98</b>
4.2.1 Introdução – A importância do controle na fermentação cervejeira	98
4.2.2 Investigação da demanda térmica necessária para controlar o processo – Aplicação ao Modelo 1	100
4.2.3 Estratégia de controle proposta para a fermentação cervejeira	102
4.2.3.1 Aplicação da estratégia de controle proposta – Teste com perfil preliminar de temperatura	106
4.2.3.2 Aplicação da estratégia de controle proposta – Perfil de temperatura definido por Ramirez & Maciejowski (2007)	109
4.2.3.3 Aplicação da estratégia de controle proposta – Perfil de temperatura definido por Andrés-Toro et al. (2004)	113
<b>5 CONCLUSÕES E SUGESTÕES</b>	<b>117</b>
<b>6 BIBLIOGRAFIA</b>	<b>118</b>
<b>7 ANEXOS</b>	<b>123</b>
ANEXO A	123
ANEXO B	123
ANEXO C	123
ANEXO D	123

# 1 INTRODUÇÃO

De acordo com o decreto nº 2.314, de 4 de setembro de 1997 do Ministério da Agricultura, a cerveja é a bebida obtida pela fermentação alcoólica do mosto cervejeiro oriundo do malte de cevada e água potável, por ação da levedura, com adição de lúpulo.

A origem da cerveja se perde no tempo. Existem relatos de que povos da antiguidade, como os egípcios e sumérios, produziam cerveja há 5000 anos e seu processamento vem evoluindo ao longo do tempo.

Esse produto tem uma importância econômica muito grande no mercado nacional e internacional, pois é a bebida alcoólica mais consumida no Brasil (SENAD, 2007) e a mais consumida no mundo, onde só perde em popularidade para a água e o chá (NELSON, 2005). Esse fato leva cada vez mais à busca por estudos que tornem o seu processamento mais barato, rápido e com a manutenção da qualidade físico-química e sensorial do produto final dentro de padrões pré-estabelecidos.

O processo de fabricação de cerveja é de certa forma simples, porém suas etapas – dentre elas a fermentação – devem ser bem controladas para garantir ao consumidor um produto final de qualidade.

A fermentação é a etapa do processamento em que ocorre a formação de álcool, de dióxido de carbono e o início da configuração do *flavour* da cerveja, através da formação de ésteres, aldeídos, ácidos voláteis, etc., oriundos do metabolismo das leveduras. Existem diversos fatores que influenciam a fermentação de mostos cervejeiros. Dentre eles tem-se: a levedura utilizada, a composição do mosto cervejeiro e as condições operacionais do processo fermentativo, onde a temperatura na qual a fermentação é conduzida é o ponto chave do processo.

O estudo da etapa fermentativa do processo de produção de cerveja e das relações de causa e efeito entre as variáveis operacionais (temperatura, pressão e/ou vazões) e a qualidade do produto final é cada vez mais importante, pois permite o desenvolvimento de estratégias de otimização, ou seja, a determinação das condições adequadas do processamento que levem à melhoria da qualidade do produto.

Um método que vem sendo bastante utilizado para realizar este estudo do processo é a técnica de modelagem matemática e simulação computacional. A modelagem matemática consiste na representação de problemas reais em equações matemáticas através do estudo das variáveis inerentes a um determinado processo que, aliada a procedimentos experimentais, permite a validação do modelo proposto. A simulação computacional consiste na utilização de técnicas numéricas para obter a solução das equações obtidas na modelagem matemática.

A modelagem matemática é uma técnica bastante indicada para realizar estudos de processos, pois é um procedimento de baixo custo, promove melhor entendimento do processo e, com os resultados obtidos através da simulação de modelos validados, é possível verificar possíveis falhas de processo através da comparação entre o resultado obtido com o resultado real. Além disso, através dos modelos matemáticos é possível estudar técnicas de controle e otimização do processo.

O foco deste trabalho é o estudo de modelos matemáticos que descrevam adequadamente o comportamento do processo através de relações quantitativas entre suas variáveis e as condições operacionais. A aplicação desses modelos matemáticos, através de técnicas de simulação computacional, permite utilizar as informações a respeito dos fenômenos biológicos inerentes ao processo para determinar as condições operacionais economicamente ótimas, auxiliando também no projeto de estratégias de controle do processo.

O controle adequado do processo fermentativo é de suma importância para a manutenção de um produto final com a qualidade esperada pelo consumidor. Portanto, investigar as estratégias de controle do processo cervejeiro e buscar métodos adequados para a sua otimização é um aspecto importante para as indústrias cervejeiras.

Sabe-se que a fermentação é um processo exotérmico e que, como regra geral, para que o processo cervejeiro seja eficaz é necessário refrigerar o fermentador ao longo do tempo. Contudo, dependendo das características sensoriais desejadas para a cerveja, pode ser necessário fornecer calor ao sistema além da quantidade naturalmente liberada pelo processo fermentativo.

Atualmente, as indústrias cervejeiras apresentam um sistema de controle para a manutenção da temperatura desejada apenas com o uso de refrigeração. Porém, estudos recentes sobre a otimização da fermentação cervejeira propõem a implementação de perfis de temperatura que envolvem, além da refrigeração, etapas de aquecimento ao longo da fermentação. Um sistema de controle que seja capaz de implementar o perfil ótimo de temperatura – determinado *a priori* ou mesmo através de técnicas de otimização em tempo real – não foi encontrado na literatura e, tampouco, é utilizado pelas indústrias cervejeiras.

Os principais objetivos desta dissertação são: *i*) Selecionar e reproduzir através de simulação computacional modelos matemáticos fenomenológicos da etapa de fermentação do processo de produção de cerveja; *ii*) Investigar o efeito das variáveis manipuláveis de processo (temperatura, pressão e/ou vazões) sobre o comportamento dinâmico dos produtos e subprodutos de interesse, e; *iii*) Propor uma estratégia de controle eficiente (com um sistema de aquecimento e refrigeração) que seja capaz de implementar perfis ótimos de temperatura para o processo cervejeiro.

Esta dissertação é organizada da seguinte forma:

No Capítulo 2 apresenta-se a revisão de literatura sobre os tópicos estudados neste trabalho, com ênfase na etapa fermentativa do processo de produção de cerveja.

No Capítulo 3, os modelos matemáticos selecionados para estudar esse processo são apresentados e suas equações e parâmetros discutidos detalhadamente.

Os resultados obtidos através da simulação dos modelos matemáticos selecionados e da estratégia de controle proposta para o processo são apresentados e discutidos no Capítulo 4.

As conclusões obtidas neste trabalho e as sugestões para trabalhos futuros são apresentadas no Capítulo 5.

As descrições e os valores das variáveis e parâmetros utilizados nos modelos selecionados são apresentadas nos anexos.



## 2 REVISÃO DE LITERATURA

### 2.1 Cerveja – História e Importância Econômica

#### 2.1.1 A cerveja no mundo e no Brasil

De acordo com Cervesia (2005) – Site idealizado pela empresa de consultoria do mestre cervejeiro Matthias Rembert Reinold – a maioria das bebidas elaboradas com cereais nos últimos 8000 anos é hoje considerada como cerveja. Os sumérios e egípcios produziam cervejas há mais de 5000 anos e os babilônios já fabricavam mais de dezesseis tipos de cerveja de cevada, trigo e mel há mais de 4000 anos antes de Cristo.

Porém essa produção era feita “ao acaso”, ou seja, não existia um controle para o processo, uma vez que não se sabia ao certo o que realmente era necessário e o que ocorria para a realização da transformação da matéria prima em cerveja, afinal não havia ainda noção sobre a existência de microrganismos (BAMFORTH, 2004). A Figura 1 mostra uma imagem de terracota representando um cervejeiro, de 2400 anos antes de Cristo, que foi encontrada em um túmulo egípcio.



Figura 1 - Imagem de cervejeiro egípcio.

O mais antigo código de leis conhecido, o de Hamurabi da Babilônia (cerca de 1750 antes de Cristo), declara que a pena de morte poderia ser imposta àqueles que diluíssem a cerveja que vendiam e condenava as “cervejarias” da época que vendessem cervejas a preços abusivos (BAMFORTH, 2004).

Foi apenas na idade média que ocorreu a primeira etapa de padronização do processo cervejeiro, especificamente nos mosteiros onde as cervejas eram produzidas não só para o consumo próprio, mas também utilizado como moeda de troca (KUNZE, 1999).

O código de alimentos em vigência mais antigo do mundo, foi elaborado para a cerveja também na idade média. A Lei da Pureza, instituída em 1516, diz que apenas água, malte, lúpulo e levedura podem ser utilizados para a produção de cerveja (CERVESIA, 2005).

De acordo com Kunze (1999) foi a partir da idade média que também foram desenvolvidas diversas tecnologias fundamentais para a produção de cerveja da atualidade. Dentre elas tem-se:

- A adição de lúpulo como *flavorizante* exclusivo da cerveja (século XIV)

- O desenvolvimento das máquinas a vapor por James Watt (1765)
- A invenção (1871) e a instalação (1876) de uma máquina de refrigeração por Carl von Linde.
- O desenvolvimento do método da cultura pura de levedura por Emil Christian Hansen (1883)

No Brasil a cerveja demorou a chegar, pois os portugueses temiam perder o filão da venda de seus vinhos. A cerveja chegou ao Brasil em 1808 trazida pela família real portuguesa de mudança para o então Brasil colônia. As primeiras cervejas brasileiras eram denominadas genericamente de “Cerveja Marca Barbante”. Devido à sua produção rudimentar, tinham um grau tão alto de fermentação que, mesmo depois de engarrafadas, produziam uma enorme quantidade de gás carbônico, criando grande pressão. A rolha era, então, amarrada com barbante para impedir que saltasse da garrafa (COUTINHO, 2005).

### 2.1.2 Aspectos econômicos

Atualmente a produção de bebidas alcoólicas contribui significativamente na economia de diversos países, onde a cerveja está entre uma das mais importantes (HUI, 2006).

A cerveja é uma bebida bem apreciada no Brasil. Dados do Sindicato Nacional da Indústria da Cerveja – SINDCERV em 2005 mostram que o Brasil ocupa o 9º lugar no quesito consumo per capita (em litros por ano) de cerveja com o valor de 47 litros.

Ainda segundo o SINDCERV, o mercado nacional de cerveja era, em 2006, de 90 milhões de Hectolitros, o que gerou um faturamento líquido para a indústria de bebidas de cerca de US\$ 19 Bi. Uma análise comparativa entre o crescimento do PIB e da indústria cervejeira entre 1997 e 2005 revelou que, enquanto o Produto Interno Bruto brasileiro cresceu 28,1%, o crescimento deste segmento da indústria de alimentos foi de 40,9% no mesmo período. A Figura 2 ilustra evolução do consumo nacional de cerveja nas últimas duas décadas.

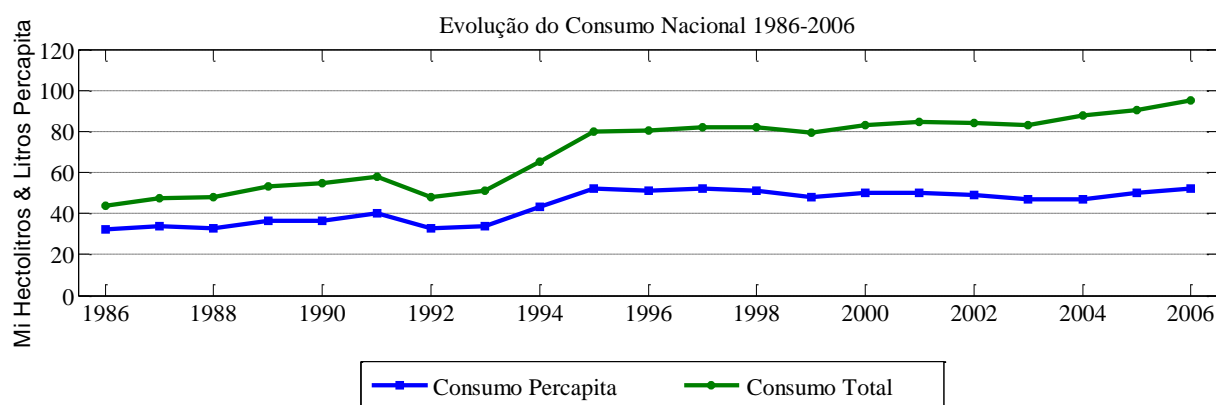


Figura 2 – Evolução do consumo nacional da cerveja (SINDCERV, 2005).

O mercado cervejeiro está em constante expansão. A cervejaria belgo-brasileira InBev comprou a rival americana Anheuser-Busch (proprietária da marca Budweiser) por US\$ 52 bilhões (US\$ 70 por ação), cuja proposta foi aprovada por unanimidade pelas diretorias das duas empresas. A nova companhia irá se chamar Anheuser-Busch InBev (INBEV..., 2008).

Com essa união entre as companhias de bebidas, a AmBev apostará nas vendas da marca Budweiser no Brasil e na América Latina, onde a Budweiser vai se enquadrar no

segmento de cervejas *premium* no Brasil, que é um dos nichos de maior crescimento no setor cervejeiro nacional (GÓMEZ, 2008).

Segundo estes dados, percebe-se que o processo de fabricação de cerveja exerce um impacto econômico positivo bastante significativo no segmento alimentício da indústria brasileira e mundial. Um processo industrial com tal apelo econômico justifica estudos científicos aprofundados com o objetivo de desenvolver técnicas de produção mais eficazes e capazes de tornar o processo mais eficiente, com maior qualidade do produto final e, conseqüentemente, ainda mais rentável.

## 2.2 Produção de Cerveja

De acordo com SINDCERV (2005), as cervejas são classificadas pelo teor de álcool e extrato, pelo malte ou de acordo com o tipo de fermentação. As cervejas de alta fermentação (denominadas *Ale*) são aquelas cujas leveduras flutuam, durante o processo de fermentação, em temperatura de 20°C a 25°C, gerando um produto de cor cobre - avermelhada, de sabor forte, ligeiramente ácido e com teor alcoólico entre 4% e 8% (as alemãs, por exemplo). Estas cervejas caracterizam-se por possuírem um conjunto de ésteres que lhe conferem um aroma frutal.

As cervejas de baixa fermentação, conhecidas como *Lager*, só começaram a ser produzidas em larga escala no século passado, com a descoberta de Linde, que inventou a máquina frigorífica. Seu processo de fermentação é conduzido em baixas temperaturas (entre 4 – 15°C) e as leveduras se depositam no fundo da dorna de fermentação. As cervejas tipo *Lager* possuem uma quantidade muito pequena de ésteres ou outros produtos secundários da fermentação, apresentando assim um aroma muito limpo. (SINDCERV, 2005).

O Quadro 1 mostra os principais tipos de cerveja.

Quadro 1 – Tipos de cerveja mais comuns

CERVEJA	ORIGEM	COLORAÇÃO	TEOR ALCOÓLICO	FERMENTAÇÃO
Pilsen	República Checa	Clara	Médio	Baixa
Dortmunder	Alemanha	Clara	Médio	Baixa
Stout	Inglaterra	Escura	Alto	Geralmente Baixa
Porter	Inglaterra	Escura	Alto	Alta ou Baixa
Weissbier	Alemanha	Clara	Médio	Alta
München	Alemanha	Escura	Médio	Baixa
Bock	Alemanha	Escura	Alto	Baixa
Malzbier	Alemanha	Escura	Alto	Baixa

O procedimento de produção da cerveja como um todo, pode ser descrito, segundo Linko *et al.* (1998), em quatro estágios:

- Malteação (baseado na germinação da cevada).
- Produção do mosto (trituração, extração e hidrólise dos compostos do malte com o uso de adjuntos do malte ou não).
- Fermentação (na maioria dos casos dividida entre primária ou fermentação principal e fermentação secundária)
- Processos *downstream* (filtração, maturação, envase, pasteurização, etc.).

### 2.2.1 Malteação

Cervejas são bebidas à base de cevada produzidas por fermentação. Um passo essencial no processo de bebida fermentada é a fermentação de carboidratos para etanol. A maior parte dos carboidratos encontrados nos grãos são os amidos e, como as leveduras não produzem enzimas, como a amilase, é necessária alguma fonte de enzimas para hidrolisar os amidos em carboidratos fermentescíveis (JAY, 2000).

A malteação da cevada é a etapa na qual são produzidas as enzimas através da indução à germinação dos grãos de cevada (BAMFORTH, 2003).

De acordo com Briggs (2004) a cevada não pode ser utilizada diretamente para a produção de cerveja, por três razões:

- Os componentes do endosperma não são solúveis. Por exemplo: o amido, a proteína e a hemicelulose precisam ser decompostos através das enzimas e, com isso, transformados em substâncias solúveis em água;
- Faltam enzimas importantes;
- Falta o aroma típico de malte

Segundo Bamforth (2004), o primeiro estágio da malteação compreende na imersão da cevada em água a 14-18°C por aproximadamente 48h, até atingir um teor de umidade entre 42-46%. O aumento do teor de umidade permite a germinação do grão, um processo que normalmente leva menos que uma semana a 16-20°C. As amilases que “quebram” a molécula de amido são produzidas na germinação. Essas enzimas são importantes para o processo de brassagem, que é onde ocorre a conversão dos amidos em açúcares fermentescíveis.

A cevada e o malte têm como principal problema para o cervejeiro uma grande incidência de contaminação por *Fusarium* durante o processo de malteação. Esse fungo leva à formação da micotoxina deoxinivalenol (DON) e outras micotoxinas (WOLF-HALL, 2007).

### 2.2.2 Mosturação

O mosto cervejeiro é preparado a partir da trituração do malte e dos adjuntos do malte (trigo, milho, etc.) e no seu aquecimento controlado (processo conhecido como brassagem) para a hidrólise enzimática do amido através da  $\alpha$ -amilase e da  $\beta$ -amilase, onde se gera a glicose, maltose e as dextrinas. A parte solúvel dos materiais triturados é chamada de mosto (SOARES, 2005).

Segundo Bamforth (2003) os principais objetivos da mosturação são:

- Dissolver as substâncias contidas nos ingredientes (malte e adjuntos) que já sejam solúveis na sua forma original.
- Tornar solúveis, através de ação enzimática, substâncias que na sua forma original são insolúveis.
- Modificar a estrutura química de certas substâncias contidas nos ingredientes (açúcares e proteínas) de maneira planejada e previsível.

A composição do mosto é o fator prioritário, pois influenciará decisivamente todas as etapas operacionais subsequentes e a própria qualidade da cerveja produzida.

Bamforth (2003) relata que processo de cozimento do mosto consiste no aquecimento do mosto cervejeiro em faixas de temperaturas específicas para promover a hidrólise enzimática do amido contido no malte durante tempo pré-determinado para cada faixa de temperatura aplicada (que é escolhida de acordo com a temperatura ótima da enzima

desejada). O Quadro 2 mostra a faixa ótima de pH e temperatura para algumas enzimas presentes no meio.

Quadro 2 – Principais atividades enzimáticas durante a mosturação (Bamforth, 2003).

Enzima	Atuação	pH Ótimo	Temperatura Ótima	Temperatura de Inativação
Alfa amilase	Decomposição do amido para dextrinas inferiores pela ação nas ligações 1 e 4 (endo)	5,3 - 5,8	70 - 75	75 - 80
Beta Amilase	Decomposição do amido para maltose pela ação nas ligações 1 e 4 (exo)	5,2 - 5,6	60 - 65	68 - 70
Dextrinase	Decomposição do amido para maltose, maltotriose, etc., pela ação nas ligações 1 e 6	5,0 - 5,5	55 - 60	65
Endopeptidase	Decomposição das proteínas para produtos intermediários de alto e médio pesos moleculares	5	50 - 60	70

Após o processo de cozimento, o mosto é então adicionado de lúpulo e fervido. O lúpulo é adicionado como fonte de catequina, resinas, óleos essenciais e outros constituintes com o propósito de precipitar proteínas instáveis durante o aquecimento do mosto e para promover estabilidade biológica, amargor e aroma (JAY, 2000).

Cervejas da época medieval rapidamente se tornavam ácidas e se transformavam em vinagre de malte. Muitas ervas foram usadas para prolongar a vida de prateleira do produto, mas apenas o lúpulo é utilizado em larga escala nas cervejarias atualmente (BRIGGS, 2004).

A lupulagem, segundo Bamforth (2004), é feita de acordo com o produto desejado. Existem duas variedades de lúpulo, uma que confere o amargor e outra que confere um aroma especial para a cerveja. O lúpulo de amargor é adicionado geralmente no início do processo de fervura, pois este lúpulo apresenta substâncias que coagulam compostos protéicos indesejados. Já o lúpulo aromático é adicionado no final do processo de fervura ou até mesmo ao final do processo cervejeiro (após a maturação).

Briggs (2004) reporta que os objetivos da ebulição do mosto são múltiplos e todas as operações que se desenvolvem simultaneamente na caldeira de fervura são::

- Inativação das enzimas.
- Esterilização do mosto.
- Coagulação de compostos protéicos (auxiliado pelas substâncias do lúpulo).
- Eliminação de voláteis prejudiciais à qualidade da cerveja.
- Concentração do mosto.
- Transferência dos componentes aromáticos e amargos do lúpulo para o mosto.

Dessa forma, verifica-se que a fervura estabiliza o mosto segundo quatro aspectos:

- Biológico.

- Bioquímico.
- Coloidal.
- *Flavour* (aroma e paladar).

### 2.2.3 Fermentação e maturação

A fermentação do mosto é realizada pela inoculação de leveduras. O impacto das leveduras na produção, qualidade e segurança de alimentos e bebidas está intimamente ligado com a sua espécie e atividade biológica (FLEET, 2007). Essa etapa será explicada com mais detalhes no Capítulo seguinte.

O produto fermentado é maturado e adicionado de  $CO_2$  até concentração final de 0.45-0.52% antes de estar pronto para o comércio.

A maturação consiste no armazenamento da cerveja fermentada a baixa temperatura durante um determinado período de tempo. Uma lenta fermentação ocorre na cerveja, proporcionando a clarificação por precipitação de leveduras e proteínas, assim como de sólidos solúveis. Além destas, ocorrem alterações químicas que auxiliam a clarificação e melhoram o aroma e sabor. Ao iniciar-se a maturação, a maior parte dos açúcares foi metabolizado a álcool etílico, gás carbônico, glicerol, ácido acético e alcoóis superiores (BAMFORTH, 2003).

Segundo Briggs (2004) as importantes funções da maturação são:

- Carbonatação: é feita por contrapressão no próprio tanque de maturação com o gás carbônico produzido na fermentação do extrato restante. O gás carbônico produzido é suficiente para fornecer à cerveja o teor quase correto, sendo somente corrigido após a filtração para uma padronização das produções.
- Clarificação: realizada após a fermentação, já que devido à presença de leveduras, a cerveja encontra-se turva.
- Maturação do sabor.

Três reações têm grande influência sobre a maturação do sabor: a redução na concentração de ácido sulfídrico, de acetaldeído e de diacetil. Todos estes compostos são produtos da fermentação da levedura. A concentração desses compostos pode ser minimizada mediante a menor temperatura de fermentação, a seleção da levedura e a composição do mosto (ROSENSTOCK & COIMBRA, 1999).

### 2.2.4 Processos *downstream*

Após o processo de maturação, a cerveja é filtrada para então ser submetida ao processo de pasteurização.

Segundo Briggs (2004) a filtração pode ser dividida em três etapas:

- Primeira etapa: Retenção das partículas de maior porte. Geralmente são as leveduras remanescentes do processo de fermentação que não foram coletadas. Para esta etapa, utilizam-se filtros de terra diatomácea.
- Segunda Etapa: Consiste na retenção de moléculas médias, geralmente proteínas. Como agente de filtração é empregado o PVPP (polivinil pirrolidona).
- Terceira Etapa: É também conhecida como filtração de polimento, é a etapa final, responsável por dar o brilho à cerveja.

Após a filtração, a cerveja é envasada. A cerveja acondicionada em latas e garrafas é esterilizada por pasteurização. A pasteurização da cerveja envasada é realizada em túneis

onde a temperatura é elevada à 60°C e mantida nessa temperatura até garantir a morte dos microrganismos deteriorantes. Em seguida, é resfriada rapidamente (BAMFORTH, 2003).

O fluxograma da produção cervejeira é ilustrado pela Figura 3.

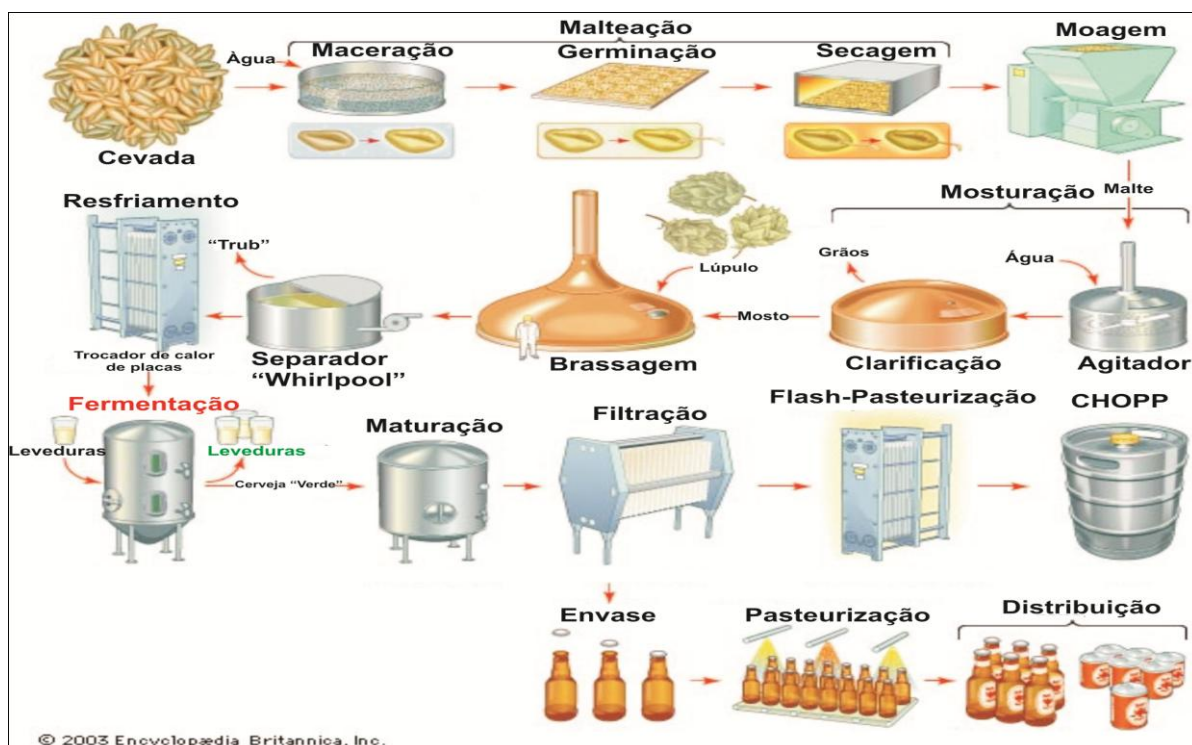


Figura 3 – Fluxograma de produção da cerveja (Encyclopaedia Britannica).

### 2.3 Fermentação do Mosto Cervejeiro

Rosenstock & Coimbra (1999) em seu trabalho citam que a fermentação cervejeira, de uma forma simples, consiste na conversão dos açúcares fermentescíveis do mosto em álcool, gás carbônico e subprodutos pela ação da levedura. A levedura produz álcool e gás carbônico ao dissociar os açúcares fermentescíveis (glicose, maltose, maltotriose, frutose e sacarose) alimentando-se, ao mesmo tempo, de proteínas e sais minerais.

Porém, a fermentação cervejeira é um processo complexo, onde, através da atividade metabólica dos microrganismos, ocorrem diversas transformações da matéria orgânica (carboidratos e aminoácidos) presente do mosto. Essas reações podem ser simples ou seriada e ocorrem na presença de um biocatalisador (célula microbiana ou uma enzima) sendo comumente utilizadas na conversão de uma substância em um produto de interesse como exemplo bebidas alcoólicas, queijos, iogurtes, etc. (MITTAL, 1992).

As leveduras estão envolvidas em três atividades principais ao longo do processo fermentativo. Essas etapas são descritas por Papazian (1991) como:

- **Respiração** – processo pelo qual as leveduras ganham e armazenam energia.
- **Fermentação** – processo pelo qual as leveduras gastam a energia, convertendo açúcar em álcool, dióxido de carbono e subprodutos de fermentação.
- **Sedimentação** – processo pelo qual as leveduras floculam e vão para o fundo do tanque de fermentação, indicando o fim do processo fermentativo.

Bamforth (2004) ressalta a importância da aeração necessária para a ocorrência da primeira etapa do processo de fermentativo. O mosto, no início dessa etapa, deve ser resfriado e aerado, pois as leveduras têm necessidade de oxigênio para sua multiplicação, como descrito

por Papazian (1991). A aeração deve ser realizada após o resfriamento do mosto, pois a oxigenação do mosto quente provoca oxidações e contribui para o surgimento de sabores indesejáveis na cerveja. A injeção de ar deve ser contínua e automatizada ao longo de todo o período de resfriamento do mosto.

Além disso, a oxigenação do mosto é necessária para que a levedura sintetize esteróis e ácidos graxos insaturados, elementos essenciais para a composição de sua membrana celular (BAMFORTH, 2003).

Segundo Briggs (2004) os fatores que afetam a etapa da fermentação são:

- A composição química e a concentração do mosto;
- A linhagem da levedura e seu estado fisiológico;
- A aeração do mosto;
- A quantidade e o modo de inoculação da levedura no mosto (homogeneidade da mistura levedura/mosto);
- A temperatura do mosto;
- A geometria e as dimensões dos tanques fermentadores.

O objetivo a atingir é, usando-se a tecnologia adequada, conduzir as interações de todos estes parâmetros para se obter a cerveja com as características sensoriais, químicas e físico-químicas previamente determinadas.

Para atingir esses objetivos são necessários conhecimentos sobre o metabolismo da levedura, pois só assim é possível saber como os principais compostos produzidos durante a fermentação são formados e removidos (no caso de substâncias indesejáveis) (KUNZE, 1999).

### 2.3.1 Leveduras cervejeiras

As cepas de leveduras cervejeiras são heterotróficas e anaeróbias facultativas. Dependendo da disponibilidade de oxigênio e da concentração e fonte de carboidrato, o metabolismo pode ser totalmente aeróbico e oxidativo, ou fermentativo. É importante ressaltar também que as leveduras possuem um metabolismo bem versátil e apto a se adaptar a uma variedade de condições (BRIGGS, 2004).

As leveduras mais utilizadas em cervejaria são duas espécies do gênero *Saccharomyces*: *S. cerevisiae* e *S. uvarum* (*S. carlsbergensis*). A cerveja americana e a alemã Pilsener do tipo Lager são produzidas pela fermentação baixa, por cepas de *S. uvarum*. São consideradas como de alta atividade fermentativa e de menor capacidade respiratória que a *S. cerevisiae*. As cervejas inglesas Porter ou Stout do tipo Ale são, em geral, produzidas por fermentação superficial (alta), realizadas por cepas de *S. cerevisiae* (BAMFORTH, 2003).

Outras leveduras, como as dos gêneros *Schizosacccharomyces*, *Hansenula*, *Pichia*, *Torulopsis*, *Candida*, *Brettanomyces* assim como algumas outras espécies de *Saccharomyces* estão relacionadas com a deterioração da cerveja e são normalmente denominadas leveduras “selvagens”, no sentido de serem diferentes das cultivadas. Estas leveduras proporcionam sabor e aroma anormais, razão por que são consideradas como infecções perigosas e representam sério risco à qualidade da cerveja. Exames microbianos de rotina devem ser feitos para esses contaminantes, assim como para bactérias, a fim de que seja mantida a qualidade da cultura do fermento utilizado (FLEET, 2007).

### 2.3.2 Metabolismo microbiano

O metabolismo é a soma de todos os processos bioquímicos que ocorrem numa célula. A manifestação do metabolismo se dá pelo consumo de nutrientes do meio seguido da



formação de produtos, calor e biomassa. Esses processos são acompanhados por sequências de reações químicas individuais, que juntas formam as “vias metabólicas” (BRIGGS, 2004).

Para a ocorrência das vias metabólicas essenciais para a produção da cerveja é preciso que o mosto cervejeiro esteja com as condições que favoreçam o desenvolvimento das leveduras, ou seja, deve possuir os elementos-chave que propiciem a fermentação: açúcares, proteínas, gorduras e traços de alguns minerais (PAPPAZIAN, 1991).

Segundo Kunze (1999) os açúcares, principais substratos do processo fermentativo da cerveja, são fermentados de acordo com a equação de Gay-Lussac, que pode ser observada a seguir.



Bamforth (2003) cita que as leveduras podem utilizar os açúcares através de duas vias, os fatores que definem a via a ser utilizada são a quantidade de açúcar e a quantidade de oxigênio disponível no meio. A equação de Gay-Lussac descreve, de forma simplificada, a via realizada quando o meio apresenta alta concentração de açúcares e ausência de oxigênio. A outra via é quando o meio apresenta baixo teor de açúcar e disponibilidade de oxigênio, nesse caso a equação é descrita da seguinte forma:



Para o processo fermentativo, a via de maior interesse é a regida pela equação de Gay-Lussac, pois a formação de etanol é desejada ao final do processo, além disso, as condições do processo favorecem a utilização dessa via pela levedura (BAMFORTH, 2003). A Figura 4 ilustra algumas vias metabólicas que ocorrem na fermentação do mosto cervejeiro.

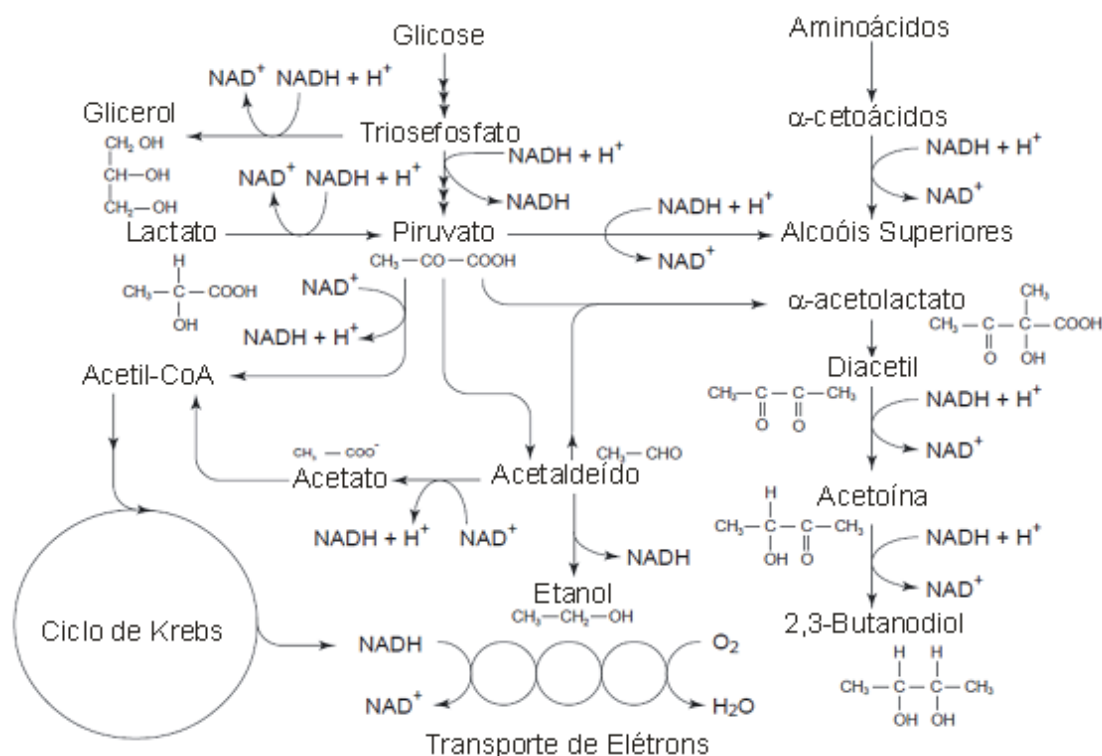


Figura 4 – Vias metabólicas da fermentação cervejeira.

A partir da análise da Figura 4 ficam mais evidentes as informações sobre os elementos-chave para a fermentação cervejeira citadas por Papazian (1991), onde se pode observar que os açúcares (representado nesse caso pela glicose) são as principais fontes de energia para a levedura e o elemento necessário para a produção de etanol. Os compostos gerados a partir das vias metabólicas dos aminoácidos e as gorduras são fundamentais para a construção de uma estrutura celular saudável e para o desenvolvimento das substâncias responsáveis pelo *flavour* da cerveja.

### 2.3.3 Fermentação industrial

Nas fermentações industriais são utilizados substratos compostos por uma mistura complexa de açúcares. Quando no mosto há a presença de uma mistura de açúcares assimiláveis, as leveduras possuem um mecanismo para selecionar primeiro aqueles que são facilmente metabolizados. No caso do mosto cervejeiro a utilização dos açúcares é um processo ordenado, onde os açúcares de cadeia longa não são utilizados pelas leveduras cervejeiras (BRIGGS, 2004).

Kunze (1999) classifica de uma forma bem prática a ordem de consumo dos açúcares fermentescíveis: açúcares do início da fermentação (hexoses), açúcar principal (maltose) e açúcar secundário (maltotriose). O autor também informa sobre os fatores que influenciam a velocidade de conversão dos açúcares ao longo da fermentação, são eles:

- **Propriedades do mosto:** A taxa de fermentação depende da composição do mosto, da intensidade de sua aeração e da extensão a qual o calor é removido. Segundo Papazian (1991) se a composição nutricional do mosto for deficiente para a levedura, podem ocorrer os seguintes defeitos: fermentação lenta, mutação das leveduras, sedimentação deficiente, odores desagradáveis e baixa estabilidade.
- **Temperatura de fermentação:** Quanto maior a temperatura de fermentação, maior é a velocidade de consumo de açúcares. O contrário ocorre em baixas temperaturas. O controle de temperatura e a busca de um perfil ótimo de temperatura são a chave do processo fermentativo da cerveja e é alvo de muitos estudos como, por exemplo: Gee & Ramirez (1988), Gvazdaitis *et al.* (1994) e Andrés-Toro *et al.* (1998). Papazian (1991) cita uma importante colocação sobre os limites de temperatura utilizados no processo cervejeiro: Uma temperatura muito elevada, ao invés de acelerar o processo fermentativo acaba por matar as leveduras ali presentes; temperaturas muito baixas podem fazer com que o processo fermentativo seja interrompido e temperaturas medianas podem fazer com que o risco de contaminação por outros microrganismos aumentem. Logo, observa-se que é necessário um controle rígido da temperatura do processo fermentativo.
- **Movimento:** O contato entre as células e o mosto é melhorado pela agitação do mosto, seja através de bombeamento ou de agitação. Como resultado, obtêm-se uma fermentação mais vigorosa. Segundo Trelea *et al.* (2004) a agitação em alguns casos não é necessária, pois é provocada naturalmente pela produção de  $CO_2$  no processo fermentativo.
- **Quantidade de levedura:** A superfície de contato entre o mosto e a levedura tem um importante efeito na utilização do açúcar. Com o aumento da quantidade de levedura no meio, a superfície de contato também aumenta. Tão importante quanto a quantidade de levedura é a sua salubridade. Não devem ser utilizadas linhagens contaminadas e nem muito velhas, pois prejudicam o processo fermentativo (PAPAZIAN, 1991).
- **Linhagem da levedura:** A taxa de fermentação também depende das características genéticas da linhagem utilizada e varia de linhagem para linhagem.

- **Pressão:** O aumento da pressão no interior do tanque de fermentação retarda a fermentação, a multiplicação celular e a formação dos subprodutos de fermentação. Existem diversas investigações que concluem que a alta pressão de dióxido de carbono inibe a formação de compostos responsáveis pelo aroma, entretanto, não é possível determinar se essa inibição é provocada pela redução do crescimento das leveduras ou por um efeito específico nas taxas de formação dos compostos (RENGER *et al.*, 1992).

Na questão da utilização dos aminoácidos presentes no meio, as leveduras apresentam um sistema de transporte capaz de absorver fontes orgânicas e inorgânicas de nitrogênio. No mosto, a levedura está exposta a uma mistura complexa de fontes de nitrogênio e assim como com os carboidratos, a absorção de nitrogênio é um processo ordenado (BRIGGS, 2004).

A presença de aminoácidos no meio é de extrema importância para a caracterização do *flavour* da cerveja. Gee (1990) relata a importância dos aminoácidos na formação dos alcoóis superiores. Nesse mesmo trabalho, o autor mostra que o consumo de aminoácidos é proporcional ao crescimento das leveduras presentes no meio.

#### 2.4 Subprodutos Responsáveis pelo Aroma da Fermentação

A etapa fermentativa da produção da cerveja além de produzir o  $CO_2$  e o etanol, contribui significativamente para a composição de seu *flavour* através da produção de subprodutos aromáticos. Renger *et al.* (1992) confirmam esse fato, onde eles também informam que o sabor e o aroma são aspectos vitais para a qualidade da cerveja.

A contribuição da fermentação para o *flavour* final da cerveja depende da composição do mosto, da linhagem da levedura e da condição de operação do processo. As condições operacionais das maiorias das cervejarias são determinadas de forma empírica e são confidenciais (TRELEA *et al.*, 2004).

Muitos compostos contribuem para o *flavour* e aroma da cerveja. Como esses compostos, mesmo em baixas concentrações, são bastante perceptíveis, pequenas variações em suas concentrações podem resultar em diferentes *flavours* para a cerveja. A cerveja *Pilsen* (a mais consumida no Brasil), apresenta cerca de 20 compostos que fornecem, de forma importante, sabor e aroma ao produto (RENGER *et al.*, 1992).

Durante a fermentação primária, as leveduras produzem uma variedade de compostos responsáveis pelo aroma vindos diretamente do metabolismo de açúcares e aminoácidos presentes no mosto. As classes mais importantes de compostos voláteis são o acetaldeído, os alcoóis superiores e os ésteres (BROWN & HAMMOND, 2003).

O *flavour* da cerveja é o resultado de uma combinação complexa desses compostos que fornecem a cada bebida uma propriedade distinta. O metabolismo da levedura proporciona uma importante contribuição para a formação do *flavour*. Altas temperaturas aumentam a taxa do metabolismo das leveduras, mas existe uma influência quantitativa da temperatura para cada reação bioquímica, acarretando na mudança do balanço de formação desses compostos (SMOGROVICOVA & DOMENY, 1998). Segundo Renger *et al.* (1992) o *flavour* da cerveja também é influenciado pela pressão de  $CO_2$ .

De acordo com Kunze (1999), a introdução de novos processos que visam encurtar o tempo de fermentação e maturação da cerveja leva cada vez mais ao desenvolvimento de pesquisas para verificar e controlar todos os parâmetros que influenciam na formação e remoção desses compostos responsáveis pelo aroma.

Em seu trabalho, Smogrovicova & Domeny (1998) verificaram que a concentração de acetaldeído, alcoóis superiores e ésteres (compostos que configuram o *flavour* da cerveja) aumentam com o aumento da temperatura, porém o aumento da temperatura pode levar a um

consumo muito rápido de substrato, fazendo com que as leveduras utilizem o etanol como substrato e, além disso, aumentar a concentração de diacetil, fatores que são indesejados para o processo.

No trabalho de Renger *et al.* (1992) foi constatado que a concentração de ésteres e de alcoóis superiores foi reduzida significativamente proporcionalmente ao aumento da pressão de dióxido de carbono, onde a formação dos alcoóis superiores foi menos afetada do que a dos ésteres. Esse fato ocorreu porque uma alta pressão de dióxido de carbono inibe o metabolismo de crescimento da biomassa ativa, e com isso, a produção de compostos responsáveis pelo aroma.

#### **2.4.1 Acetaldeído**

Segundo Gee (1990) o mecanismo de formação do acetaldeído, principal aldeído formado, é relativamente complexo, onde a fonte primária de acetaldeído vêm da redução do acetato (resultante da decomposição do acetil-CoA) que ocorre na via metabólica da glicose e de ácidos graxos presentes no mosto.

O acetaldeído é excretado na cerveja “verde” pelas leveduras durante os três primeiros dias de fermentação e é responsável pelo sabor definido como rançoso na cerveja “verde”. Ao longo da fermentação, a concentração de acetaldeído decresce, pois é consumido pelas leveduras. Nas cervejas “verdes” a concentração de acetaldeído está entre 20-40 mg/L e decresce para 8-10 mg/L no produto finalizado. Condições como quantidade suficiente de levedura ao final do processo e uma temperatura mais elevada de maturação são necessárias para a redução deste composto ser efetiva (KUNZE, 1999).

De acordo com o CISA – Centro de Informações sobre Saúde e Álcool – o acetaldeído é tóxico para o organismo, mesmo em pequenas concentrações. O seu acúmulo no organismo pode gerar: rubor facial, aumento da pressão arterial, taquicardia, dores de cabeça, náuseas e vômitos. Além disso, o acetaldeído é o primeiro produto na metabolização do álcool no organismo humano e parece ser importante na gênese de radicais livres, que são fragmentos moleculares com grande poder reativo e que causam grande parte dos danos celulares existentes no processo de degeneração hepática.

#### **2.4.2 Alcoóis superiores**

Em contraste com o acetaldeído, os alcoóis superiores são compostos responsáveis pelo aroma característicos do final do processo de fermentação (KUNZE, 1999).

Os alcoóis superiores geralmente fornecem um sabor indesejado à cerveja, sendo considerado como um sabor parecido com plástico ou de solvente. Além disso, eles têm uma grande contribuição nos efeitos fisiológicos adversos ao consumidor de cerveja (GEE, 1990). Esses compostos são formados pela descarboxilação oxidativa dos oxo-ácidos derivados dos aminoácidos e podem ser classificados como alifáticos (n-propanol, isobutanol, 2-metilbutanol e 3-metilbutanol) e aromáticos (2-feniletanol, tirosol e triptofol), onde os alifáticos contribuem para o odor desagradável e apenas o 2-feniletanol apresenta um sabor suave e agradável (WILLAERT & NEDOVIC, 2006). A Figura 5 (GEE, 1990) representa de uma forma simples a formação dos alcoóis superiores.

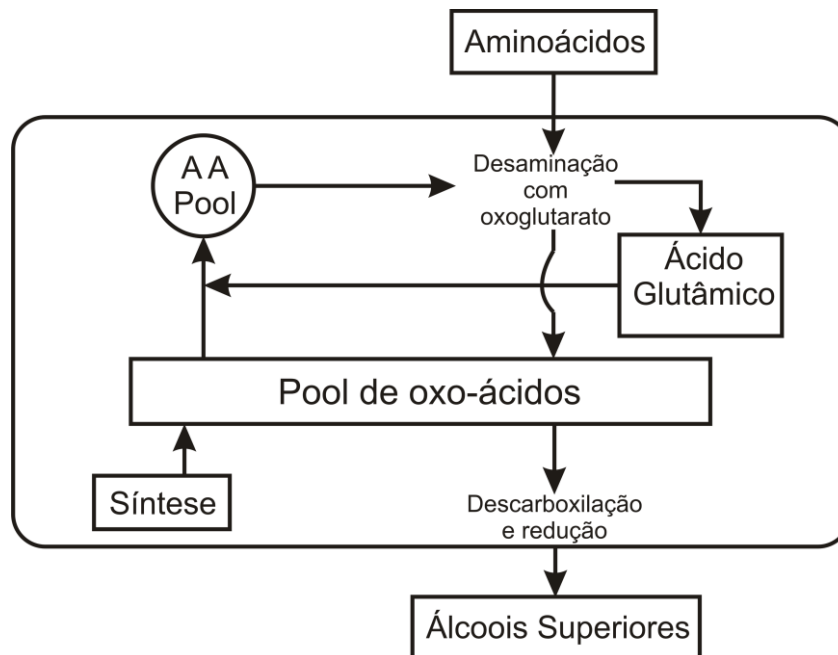


Figura 5 – Representação da formação dos alcoóis superiores.

De acordo com Kunze (1999), existem diversos meios para a formação dos alcoóis superiores no processo cervejeiro. Um meio é a conversão dos aminoácidos presentes no mosto para alcoóis superiores através da desaminação, descarboxilação e redução. Os alcoóis superiores também podem ser formados através dos intermediários dos cetoácidos e dos hidroxiácidos.

Como já foi mencionado para o acetaldeído na seção 2.4.1, a linhagem da levedura, a condição de fermentação e a composição do mosto têm efeito significativo na combinação e no nível de formação dos alcoóis superiores (WILLAERT & NEDOVIC, 2006).

Segundo Kunze (1999), cerca de 80% dos alcoóis superiores são formados na fermentação primária e, ao contrário do acetaldeído, não pode ser removido de forma natural do processo.

### 2.4.3 Ésteres

Ésteres são compostos muito importantes para a configuração do *flavour* na cerveja. Eles fornecem ao produto um aroma frutal/floral (RUSSEL & STEWART, 2006).

Estes compostos são os grupos *flavour*-ativos mais importantes formados pelas leveduras durante a fermentação, onde o éster mais abundante é o acetato de etila (BRIGGS, 2004).

De acordo com Gee (1990), os ésteres são desejáveis na cerveja quando encontrados em quantidades moderadas, pois assim fornecem um aroma agradável à cerveja. Quando presente em excesso, eles fornecem um forte aroma de frutas, que é considerado indesejável pela a maioria dos consumidores.

Os principais ésteres presentes na cerveja podem ser subdivididos em ésteres acéticos e ésteres etílicos (compostos por ácidos graxos de cadeia média (C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>)), onde a sua formação é altamente dependente da cepa de levedura utilizada (HUI, 2006). A faixa encontrada desses ésteres pode ser observada na Tabela 1.

Tabela 1 – Principais ésteres na cerveja.

Composto	Faixa Encontrada (mg/L)	Aroma	Gama de Concentração (mg/L) em 48 cervejas
Acetato de Etila	20 - 30	Frutal	8 - 32
Acetato Isoamílico	0,6 - 1,2	Banana	0,2 - 3,8
Caproato de Etila	0,17 - 0,21	Parecido com maçã com notas de anis	0,05 - 0,3
Caprilato de Etila	0,3 - 0,9	Parecido com maçã	0,04 - 0,53
Acetato de Feniletila	3,8	Rosas, mel, maçã, adocicado	0,10 - 0,73

Fonte: Dofour & Malcorps, 1994

Referência: Hui, 2006

Ésteres são produzidos pela levedura tanto durante a fase de crescimento (60%) quanto na fase estacionária (40%). Estes compostos são formados pela reação intracelular entre um acil-coenzima A graxo (acil-CoA) e álcool (HUI, 2006). Um esquema do mecanismo de esterificação intracelular pode ser observado na Figura 6 (GEE, 1990).

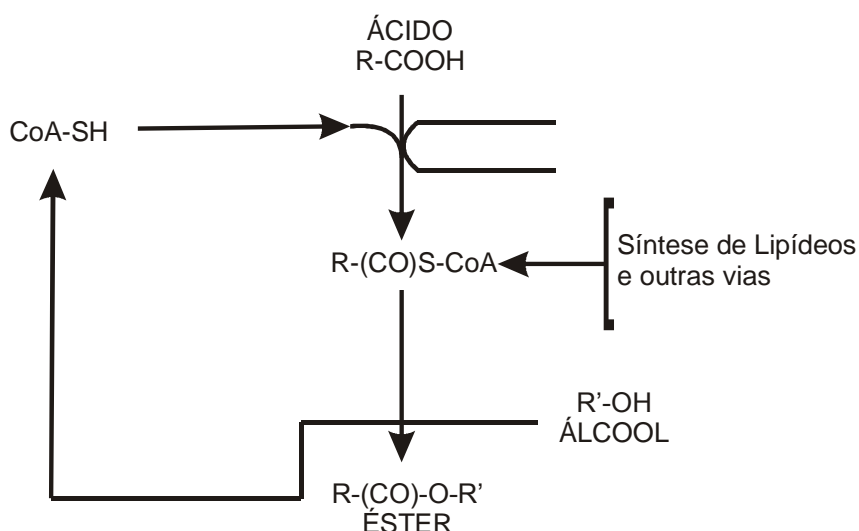


Figura 6 – Mecanismo de esterificação intracelular.

A maioria dos ésteres é formada no início da fermentação e tem sua concentração reduzida ou estabilizada próximo ao fim do processo fermentativo (LAFON-LAFOURCADE, 1983 *apud* de la ROZA *et al.* 2003).

Foram encontrados muitos fatores (além da cepa de levedura empregada) que influenciam no teor de ésteres formados durante a fermentação do mosto. Estão incluídos: temperatura de fermentação, onde um aumento na temperatura de 10°C para 25°C foi responsável pelo aumento da concentração de acetato de etila de 12,5 para 21,5 mg/L; método de fermentação, onde a fermentação contínua apresenta maiores níveis de formação de éster do que o processo em batelada e a aeração do mosto, onde baixos níveis de O<sub>2</sub> parecem melhorar a formação de éster (RUSSEL & STEWART, 1995).

Esses fatores confirmam a afirmação feita por de la Roza (2003) onde fica claro que a produção desses voláteis deve ser controlada e que devem ser buscados e utilizados bons modelos matemáticos para uma predição mais correta de sua concentração.

#### 2.4.4 Dicetonas vicinais

Dicetonas Vicinais são cetonas com dois grupos carbonilas adjacentes. Durante a fermentação, esses compostos *flavour*-ativos são produzidos como subprodutos da via de síntese da isoleucina, leucina e valina e também estão ligados ao metabolismo de aminoácidos (NAKATANI *et al.*, 1984 apud HUI, 2006).

Os produtos intermediários da biossíntese da isoleucina, leucina e valina são  $\alpha$ -acetohidroxi ácidos e pentano-2,3-diona, que são formados pela descarboxilação oxidativa do  $\alpha$ -acetolactato e  $\alpha$ -acetohidrobutirato, respectivamente (RUSSEL & STEWART, 1995).

Segundo Landaud *et al.* (1997) as dicetonas vicinais são bem comuns em produtos fermentados, como bebidas alcoólicas e laticínios, sendo produzidos por microrganismos durante a fermentação. O acompanhamento da produção desse composto ao longo do processo de fermentação do mosto cervejeiro é de suma importância, pois é através de sua concentração (geralmente igual ou inferior a 0,01 ppm) que é determinado o ponto final do processo fermentativo (BAMFORTH, 2004).

Esses compostos fornecem um aroma “amanteigado” às bebidas alcoólicas. Dois desses compostos são importantes na cerveja: Diacetil (2,3-butanodiona) e 2,3-pentanodiona. O diacetil (quantitativamente mais importante que 2,3-pentanodiona) é encontrado em cervejas do tipo *larger* com teor de 0,10-0,15 mg/L (HUI, 2006).

A rota bioquímica, proposta na tese de Gee (1990), que leva à formação das dicetonas vicinais pode ser observada na Figura 7.

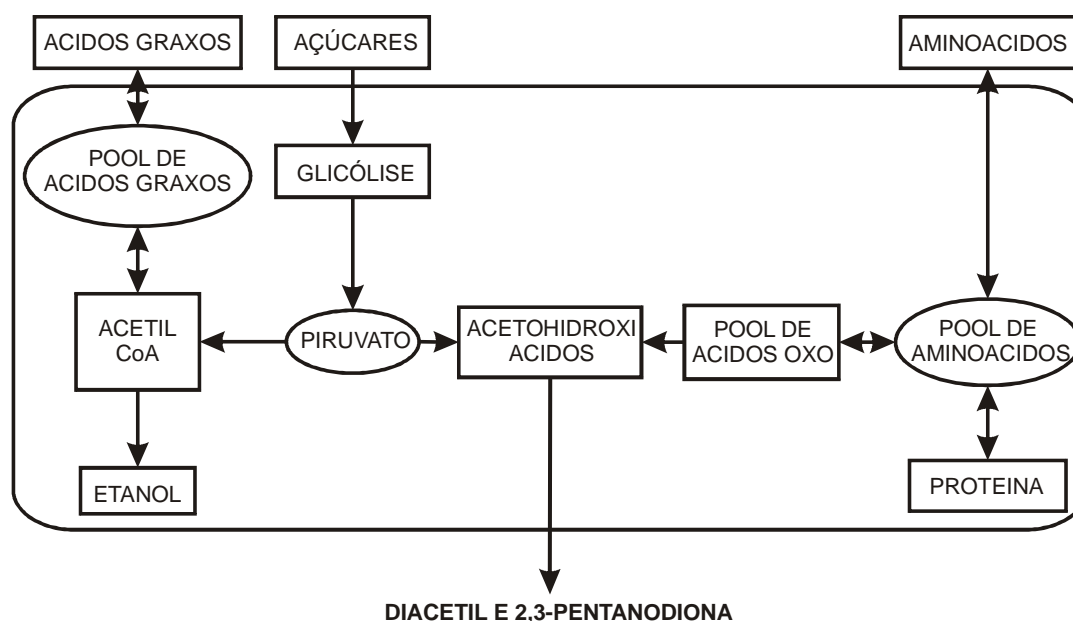


Figura 7 – Rota do metabolismo das dicetonas vicinais.

As células de leveduras possuem as enzimas necessárias (reduases) para reduzir o diacetil para acetoína e, posteriormente, a 2,3-butanodiol, e para reduzir a 2,3-pentanodiona a 2,3-pentanodiol. Esses compostos reduzidos são encontrados em maior quantidade que o diacetil e não tem impacto no *flavour* da cerveja (VAN DEN BERG *et al.* 1983 apud HUI, 2006).

Esse mecanismo de redução das dicetonas vicinais foi estudado por Bamforth & Kanauchi (2004), onde foi verificado que a redução desses compostos ocorre na fase final da fermentação e na maturação. Os autores observaram também como as condições do processamento podem afetar nas atividades enzimáticas responsáveis por essa transformação.

Hui (2006) frisou que é necessário um número suficiente de células em suspensão para obter uma redução eficiente.

Segundo Russel & Stewart (1995) a concentração final de diacetil na cerveja é uma combinação dos resultados de três passos separados:

- Síntese e excreção de  $\alpha$ -acetohidroxi ácidos pelas leveduras.
- Descarboxilação oxidativa dos  $\alpha$ -acetohidroxi ácidos para suas respectivas dicetonas.
- Redução do diacetil e pentano-2,3-diona pelas leveduras.

Os níveis de diacetil podem ser controlados pela garantia da presença de leveduras ativas em contato com a cerveja no fim da fermentação para que ocorra a sua redução em acetoina. A formação de diacetil a partir do  $\alpha$ -acetolactato depende dos seguintes fatores: pH, concentração do  $\alpha$ -acetolactato, temperatura, presença de O<sub>2</sub>, vigor da fermentação e presença de certos metais (RUSSEL & STEWART, 1995).

De acordo com Kobayashi *et al.* (2005), o principal fator na determinação do teor de diacetil durante o processamento da cerveja já é bem estabelecido e as etapas de controle bem definidas para reduzir o aroma de diacetil.

Normalmente o diacetil remanescente (ou seja, aquele que não foi consumido naturalmente no processo de fermentação) é removido durante uma etapa posterior à fermentação, que pode ser a “fase de repouso de diacetil” ou a maturação da cerveja. A extensão e condições (por exemplo, temperatura) dessas fases são muito influenciadas pelo teor de diacetil presente ao fim da fermentação principal. Para uma eficiência na produção, é importante que a concentração de diacetil seja determinada o mais rápido possível e de forma precisa, e se possível acompanhada ao longo do processo (TRELEA *et al.*, 2001b).

Kobayashi *et al.* (2005) descrevem a existência de diversos ensaios laboratoriais para a determinação da concentração de diacetil na cerveja, onde alguns desses são adotados como procedimentos padrões. Esses métodos são classificados como: colorimétrico, por cromatografia gasosa e por HPLC. Todos esses métodos requerem coloração, derivatização, destilação ou outro processo de pré-separação, incluindo as amostragens por *headspace*.

Essas operações citadas por Kobayashi *et al.* (2005) apresentam inúmeras desvantagens, dentre elas têm-se:

- Imprecisão nos resultados obtidos (podem ocorrer falhas humanas).
- Alto custo com equipamentos e reagentes para análise.
- Exigência de profissionais capacitados e treinados para realizar a análise.
- Muitos dados não podem ser obtidos de imediato, ou seja, *on-line*.

Essas análises, apesar de algumas serem oficiais, não atendem de forma satisfatória à necessidade de se obter dados em tempo real da concentração de diacetil ao longo do processo fermentativo. Para suprir essa falha foram realizados estudos que permitem a estimação da concentração de diacetil com o uso de modelos matemáticos.

Trelea *et al.* (2001b) reportaram que existem diversos modelos matemáticos para a concentração de diacetil disponíveis na literatura. Todos eles são baseados no fato bem estabelecido de que o diacetil é produzido e consumido durante o processo de fermentação.

Cada autor descreve seu modelo com variáveis distintas. Engasser *et al.* (1981) *apud* Trelea *et al.* (2001b) propõem em seu modelo que a produção de diacetil é proporcional à taxa de fermentação alcoólica, com um rendimento constante, cuja taxa de redução é proporcional à concentração do reagente limitante no meio reacional.

Para Gee (1990), a taxa de produção de dicetonas vicinais é proporcional taxa de produção de biomassa, com um rendimento constante, e a redução das dicetonas vicinais é



proporcional à concentração de dicetonas no meio e da concentração de biomassa também com consumo constante.

Garcia *et al.* (1994) estabeleceram um modelo onde a taxa de produção de diacetil depende da taxa de fermentação alcoólica, da concentração de biomassa e na taxa de consumo de valina.

Andrés-Toro *et al.* (1998) dividem a biomassa em diversos blocos, onde apenas a biomassa ativa está envolvida na síntese do diacetil. Em seu modelo, a taxa de síntese de diacetil é proporcional à concentração de açúcar fermentescível e a taxa de redução é proporcional à concentração de etanol.

Esses modelos, combinados com ferramentas de estimação de estados e parâmetros, tornam-se elementos fundamentais para o desenvolvimento de metodologias computacionais satisfatórias para a resolução do problema do acompanhamento da concentração de diacetil ao longo do processo, melhorando assim a eficiência dessa etapa dando sequência a cadeia produtiva.

## 2.5 Modelos Matemáticos

De acordo com Dobre & Marcano (2007), modelo é a representação ou a descrição de um fenômeno físico através de modelos conceituais (por equações matemáticas) ou modelos físicos (através de experimentos em laboratório).

A representação matemática de um processo industrial (existente ou proposto) é o modelo do processo. Esses modelos geralmente envolvem os fluxos de massa, energia e quantidade de movimento, todos governados por leis e princípios da física.

Segundo Luyben (1996) os modelos matemáticos podem ser úteis em diversos estágios de um processo químico ou bioquímico dentre os quais se tem:

- **Pesquisa e desenvolvimento:** determinar mecanismos da cinética química e parâmetros através de experimentos em laboratório ou planta piloto e explorar os efeitos de diferentes condições de operação para estudos de otimização e controle.
- **Projeto:** Explorar o dimensionamento e o arranjo dos equipamentos para desempenho dinâmico e estudar as interações entre as varias partes do processo.
- **Operações na Planta:** Diagnósticos de controle e problemas de processamento e auxilio no treinamento do operador.

Na verdade, é justo dizer que existem poucos problemas que podem ser solucionados apenas pela análise matemática. A solução da maioria dos problemas práticos é obtida utilizando a combinação das análises teóricas e dados experimentais. Os engenheiros que trabalham nesses projetos devem estar familiarizados com a abordagem experimental desses problemas (DOBRE & MARCANO, 2007).

Chung (2004) cita as vantagens e desvantagens da simulação de processos através dos modelos:

- **Vantagens:**
  - Experimentação em tempo reduzido.
  - Redução nas exigências analíticas.
  - Muitos processos são facilmente demonstrados em modelos.
- **Desvantagens:**
  - Não fornecem dados precisos quando os dados de entrada são imprecisos.
  - Não fornecem respostas simples a problemas complexos.
  - Não soluciona o problema por si.

### 2.5.1 Modelos aplicados na fermentação da cerveja

Como conhecido há muito tempo, a fermentação industrial de cerveja é normalmente feita em condições rotineiras e padrões, utilizando um perfil de temperatura pré-definido e estabelecido empiricamente. Em escala industrial, a monitoração da fermentação é feita em sistema “off-line”. Entretanto, para a otimização das condições operacionais e propostas de controle de processo, é necessário um modelo matemático para simular de forma precisa o processo industrial sob diferentes condições de operação (XIAO *et al.*, 2004).

Modelos que são utilizados para prever o desenvolvimento de diversos parâmetros do processo cervejeiro como o aumento da biomassa, produção de etanol e *flavour* devem ser valorizados pela indústria cervejeira. Esses modelos aliados às estratégias apropriadas de controle permitem uma produção mais consistente e podem ser utilizadas para a otimização do processo (HEPWORTH *et al.*, 2003). De acordo com esse mesmo autor os elementos chave para o modelo ter boa validação são:

- Predição adequada do crescimento celular, consumo de substrato e produção de etanol.
- Predição satisfatória dos principais compostos responsáveis pelo aroma da cerveja.
- Segurança das predições do modelo para mudanças nas condições chave do processo (pH, temperatura, pressão, etc.).
- Parâmetros que podem ser medidos de forma fácil e *on-line*.
- Aplicabilidade dos modelos em uma ampla escala de fermentadores, isso é, do laboratório para a escala industrial.

Riverol & Cooney (2007) fazem uma avaliação interessante sobre a importância da aplicação de modelos para a predição de processos fermentativos. Na prática, o tempo da fermentação, em colocações equivalentes, pode variar consideravelmente. Esse fato impede uma programação eficiente nas plantas.

O monitoramento da fermentação da cerveja inclui tipicamente medidas *off-line* da densidade do mosto, concentração de etanol e seleção de outros produtos de fermentação (geralmente compostos responsáveis pelo aroma). A manutenção de um perfil dos compostos responsáveis pelo aroma é importante para a produção de cerveja. Tipicamente, pH, temperatura, oxigênio dissolvido e pressão são as únicas variáveis medias *on-line* (HEPWORTH *et al.*, 2003).

Os cervejeiros são forçados a realizar medições diárias para observar o curso da fermentação para assim finalizar de forma satisfatória o processo fermentativo, conduzindo o processo cervejeiro para a fase de maturação (fermentação secundária). Com um modelo seguro, é possível monitorar a fermentação com menos medidas e conseqüentemente com menos erros.

Existem diversos trabalhos que utilizam modelos matemáticos para descrever os processos fermentativos, não apenas para a cerveja como para outras bebidas como a cidra (DE LA ROZA *et al.* 2003) e o saquê (KOBAYASHI *et al.* 2005).

Os primeiros modelos utilizados para descrever a fermentação cervejeira foram os desenvolvidos por Fidgett & Smith (1977) e os propostos por Engasser *et al.* (1981). Esses modelos foram abordados e adaptados por Gee (1990).

Segundo Gee (1990), o modelo de Fidgett & Smith (1977) descreve o crescimento microbiano e a utilização do açúcar durante a fermentação cervejeira sob condições operacionais isotérmicas. Além disso, esse modelo não considera a formação de etanol e de subprodutos de fermentação como ésteres e diacetil.

Logo se observa que esse modelo precisava de melhorias, pois na indústria a fermentação não é um processo isotérmico e o conhecimento da dinâmica de produção dos

subprodutos de fermentação é de suma importância para o desenvolvimento de um produto de qualidade.

Para resolver esse problema, Gee (1990) adotou diversos pontos abordados no modelo proposto por Engasser *et al.* (1981) que resolve grande parte das questões pendentes do modelo de Fidgett & Smith. Nesse modelo foram modeladas matematicamente as dinâmicas de produção do etanol, de aminoácidos e compostos responsáveis pelo aroma durante a fermentação, além disso, os efeitos da temperatura na cinética do processo também foram considerados.

A partir dos estudos desses modelos preliminares, Gee (1990) desenvolveu um modelo bem completo para descrever a fermentação cervejeira.

A fermentação é um ponto chave e crítico de controle do processo cervejeiro, pois de acordo com Gee & Ramirez (1996) processos biológicos como a fermentação podem variar consideravelmente todo tempo, mesmo quando as condições do meio permanecem constantes. Esse fato ocorre, pois esse é um processo que envolve organismos vivos com capacidade de adaptação e mudanças independentes das condições do meio.

Nesse mesmo artigo, Gee & Ramirez também citam a importância de controlar o processo fermentativo em batelada, pois as leveduras também sofrem mudanças metabólicas com mudanças constantes nas condições no meio. Portanto, variáveis como concentração de açúcares no mosto e temperatura, por exemplo, devem ser bem controladas.

Outros modelos encontrados na literatura que representam a etapa fermentativa da produção da cerveja foram os desenvolvidos por Andrés-Toro *et al.* (1998) e por Trelea *et al.* (2004). Esses modelos e o modelo de Gee (1990) serão mais detalhados no capítulo 3 dessa dissertação.

Os modelos matemáticos desenvolvidos para representar as cinéticas que ocorrem no processo fermentativo são baseados especificamente no conhecimento das rotas bioquímicas que levam à produção desses compostos e também do tipo de fermentação (GEE, 1990). Esses modelos são fundamentais para o desenvolvimento das estratégias de otimização e controle dos processos fermentativos.

## 2.6 Controle de Processo

Segundo Seborg *et al.* (1989) a aplicação de metodologias de controle para a condução de processos é essencial para a operação da maioria das plantas industriais. Os autores citam que a justificativa para o uso do controle automático do processo é algumas vezes baseada somente na necessidade de operar a planta com segurança e sem danos ao meio ambiente. Mas, além disso, existem diversos benefícios econômicos que podem ser obtidos a partir do uso efetivo das técnicas de controle de processo tais como: aumento de produtividade, redução de gasto de matérias primas ou aumento da qualidade do produto.

Para Gvazdaitjs *et al.* (1994), a garantia da qualidade do produto final é necessária para todas as indústrias onde o principal objetivo do controle de qualidade é manter os parâmetros do processo que caracterizam estritamente a qualidade do produto dentro de uma faixa de tolerância.

Em processos que envolvem organismos vivos – como a fermentação cervejeira – a manutenção desses parâmetros só pode ser obtida se o processo for controlado e padronizado dentro das condições de reprodutibilidade desses microrganismos. No processo fermentativo, o controle é comumente realizado sobre a temperatura do sistema (GVAZDAITJS *et al.*, 1994)

Existem três tipos de controladores utilizados nos processos em batelada como a fermentação cervejeira, são eles (ECES, 1997 *apud* MADAR *et al.*, 2004):

- Controle básico → Compreende no controle dedicado a estabelecer e manter um estado específico do equipamento e processo.

- Controle processual → Dirige ações equipamento-orientadas para que elas aconteçam em uma sequência ordenada para conduzir um processo.
- Controle co-ordenado → Dirige, inicia e/ou modifica a execução de um procedimento de controle e a utilização de equipamentos, ou seja, são algoritmos utilizados para supervisionar a disponibilidade da capacidade de um equipamento.

Quando esses tipos de controle são aplicados ao equipamento, o resultado é a promoção de um processo satisfatório e funcional. Entretanto, muitos problemas teóricos e práticos tem que ser resolvidos para o sucesso da implementação de uma malha de controle num processo industrial.

Segundo Moreira & Wallace (1996), os problemas relacionados com a implementação de uma estratégia de controle satisfatório datam desde a década de 70. Os autores citam que diversos pesquisadores fizeram uma análise crítica dos desenvolvimentos teóricos e as tendências no controle de processo, onde foi observado uma certa distância entre a teoria e a prática. Para acabar com essa distância, o que tinha de ser feito era uma melhoria nos fundamentos teóricos.

Os algoritmos empregados nessa época foram baseados em modelos que representavam de forma grosseira os processos químicos e bioquímicos reais, onde a robustez e validações requeridas para uma boa aplicabilidade do modelo à realidade industrial foram suprimidas. Além disso, não havia na época disponibilidade tecnológica eficiente e de baixo custo para a implementação satisfatória dos sistemas de controle (MOREIRA & WALLACE, 1996).

Após a década de 70 o controle de processos sofreu mudanças significativas pois, além do desenvolvimento de modelos mais fiéis aos processos industriais, houve a disponibilidade de tecnologia digital de baixo custo proporcionando uma mudança radical na tecnologia de instrumentação (SEBORG *et al.*, 1989).

Os passos para a implementação de um sistema de controle, segundo Moreira & Wallace (1996) são:

- Monitoramento do processo → Essa etapa inclui a aquisição dos dados, alarmes, ações de segurança e algumas análises básicas de dados.
- Interpretação dos dados → Pode ser feita por estimação *off-line* ou *on-line* de parâmetros e identificação do sistema.
- Otimização e controle de processo → A otimização normalmente é conduzida *off-line* com base numa representação determinística do processo ou da planta.

Para o processo fermentativo, os sistemas de controle mais utilizados são os controladores *feedback*. No controle *feedback*, a variável a ser controlada no processo é mensurada e a diferença entre a medida e o valor desejado (erro) é utilizada para ajustar outra variável do processo que possa ser manipulada e cuja variação seja capaz de eliminar essa diferença (SEBORG *et al.*, 1989).

Para melhor ilustrar o funcionamento desse tipo de controlador, será demonstrado a seguir um exemplo aplicado à indústria cervejeira (GEE, 1990).

### 2.6.1 Exemplo de implementação de controle *feedback*

O exemplo consiste na utilização de um sistema de refrigeração do mosto cervejeiro, através da circulação de água com temperatura  $T_{jin}$  pela jaqueta, visando manter a temperatura do tanque de fermentação,  $T(t)$ , numa temperatura  $T_R$  constante e pré-determinada. É importante frisar que a temperatura do tanque,  $T(t)$ , sofre variações com o tempo, aumentando

seu valor, pois a fermentação é um processo exotérmico. O esquema do fermentador é ilustrado na Figura 8.

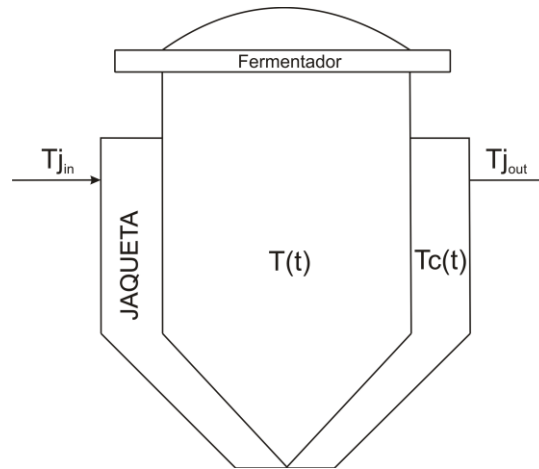


Figura 8 – Fermentador encamisado.

Deseja-se saber o quanto de calor deve ser retirado do tanque de fermentação para que a temperatura do tanque de fermentação ( $T$ ) esteja sempre próxima à temperatura de *set point* ( $T_R$ ).

Para resolver esse problema, o ponto de partida é escrever o balanço de energia para o mosto no fermentador assumindo as seguintes condições: *i*) a produção de  $CO_2$  na fermentação promove uma agitação perfeita, e *ii*) as perdas de calor para o ambiente são desprezíveis. Com isso, garante-se que a temperatura do mosto é a mesma em qualquer ponto do tanque. No balanço de energia para esse tanque, o calor produzido no sistema é oriundo do metabolismo de cada açúcar presente no mosto pelas leveduras e o calor retirado é igual à mudança de entalpia entre a temperatura do mosto no tanque e a temperatura da água no interior da jaqueta conforme mostra a equação abaixo (GEE, 1990):

$$\frac{dT}{dt} = \frac{\Delta H_F}{\rho_F V_F C_{pF}} - \frac{h A_c}{\rho_F V_F C_{pF}} (T - T_C) \quad (4)$$

onde  $T$  é a temperatura do mosto no fermentador,  $\Delta H_F$  é o calor gerado durante a fermentação,  $\rho_F$  é a densidade do mosto,  $V_F$  é o volume do fermentador,  $C_{pF}$  é o calor específico do mosto,  $h$  é o coeficiente de troca térmica,  $A_c$  é a área de troca térmica entre o fermentador e a jaqueta e  $T_C$  é a temperatura do fluido refrigerante no interior da jaqueta.

O balanço de energia para a jaqueta é dada pela equação (GEE, 1990):

$$\frac{dT_C}{dt} = \frac{2F_C}{\rho_C V_C} (T_{j_{in}} - T_C) + \frac{h A_c}{\rho_C V_C C_{pC}} (T - T_C) \quad (5)$$

onde  $\rho_C$  é a densidade do fluido refrigerante,  $V_C$  é o volume da jaqueta,  $C_{pC}$  é o calor específico do fluido refrigerante,  $T_{j_{in}}$  é a temperatura de inicial do fluido refrigerante e  $F_C$  é a vazão mássica de fluido refrigerante no interior da jaqueta.

Segundo a teoria do controle *feedback*, observa-se que a abordagem de controle mais indicada seria medir  $T$  e ajustar a vazão do fluido refrigerante,  $F_C$ , que significa ajustar o calor retirado.

Como a temperatura do mosto sempre aumenta devido às características do processo, observa-se que quando a temperatura medida ultrapassa o *set-point*, a vazão de fluido refrigerante deve ser aumentada para aumentar a taxa de transferência de calor do mosto para água no interior da jaqueta. Uma possível estratégia de operação deste fermentador com o controle de temperatura é ilustrado na Figura 9.

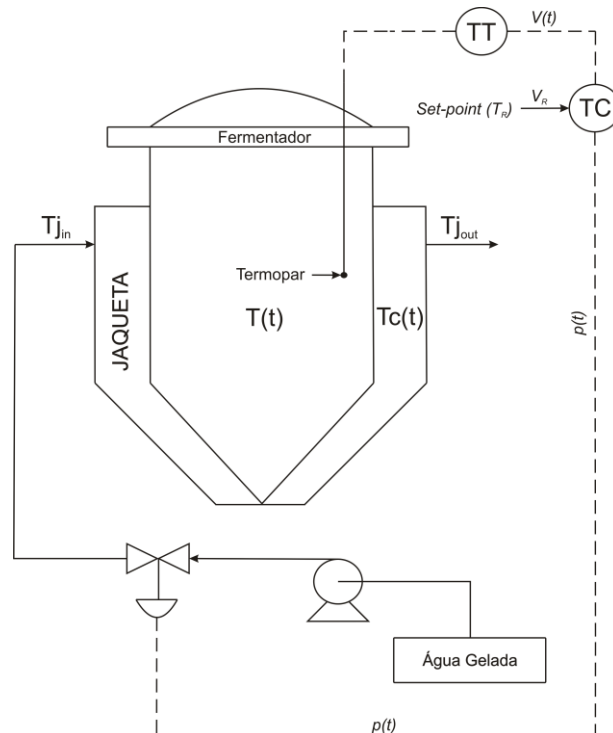


Figura 9 – Diagrama do sistema de controle *feedback* da temperatura do fermentador.

Os passos do funcionamento do controlador desse diagrama são explicados a seguir:

- A temperatura do mosto no tanque é medida em intervalos de amostragem pré-determinados com o uso de um termopar, que gera um sinal elétrico (em nível de milivolt) correspondente à temperatura medida. Este sinal deve ser amplificado para um sinal de nível *dc* antes de ser enviado para o controlador.
- O controlador realiza três cálculos distintos. Primeiro, é feita a conversão da temperatura de *set-point* determinada pelo operador em uma voltagem de controle interna ( $V_R$ ). Segundo, o erro de sinal ( $e(t)$ ) é calculado subtraindo o sinal enviado para o controlador,  $V(t)$ , da voltagem de referência,  $V_R$ . Então  $e(t) = V_R - V(t)$ . Terceiro, calcula-se a vazão de fluido refrigerante,  $F_C$ , utilizando uma lei de controle adequada.
- A saída do controlador,  $p(t)$ , é um sinal de voltagem *dc* que é enviado para a válvula de controle para manipular  $F_C$ . Assume-se que o sistema da válvula contém um retificador para converter o sinal  $p(t)$  em uma corrente alternada compatível com a válvula.
- Em resposta ao sinal de saída,  $p(t)$ , a válvula tem a sua abertura definida fornecendo ao sistema a vazão necessária para a manutenção da temperatura no valor do *set-point*.

## 2.6.2 Teoria básica de controle

O objetivo do controle *feedback* é reduzir o erro de sinal ( $e(t)$ ) para zero como mostra a equação abaixo (SEBORG *et al.*, 1989):

$$e(t) = R(t) - B(t) \quad (6)$$

onde  $R(t)$  é o *set-point* e  $B(t)$  é o valor medido da variável controlada (ou o sinal equivalente do transmissor).

As três ações básicas de controle *feedback* que são empregadas são: proporcional (P), integral (I), e derivativa (D), e suas definições são apresentadas a seguir (SEBORG *et al.*, 1989).

### 2.6.2.1 Ação proporcional

No controle proporcional, a saída do controlador é proporcional ao erro conforme a equação a seguir:

$$p(t) = \bar{p} + K_C e(t) \quad (7)$$

onde  $p(t)$  é a saída do controlador,  $\bar{p}$  é o valor do *bias* e  $K_C$  é o ganho do controlador (normalmente adimensional).

Os conceitos chave que envolve o controlador proporcional são:

- O ganho do controlador pode ser ajustado para deixar a saída do controlador tão sensível quanto a desejada para os desvios entre o *set-point* e a variável controlada.
- O sinal de  $K_C$  pode ser escolhido para fazer a saída do controlador aumentar (ou diminuir).

### 2.6.2.2 Ação integral

Nesse controlador o sinal de saída depende da integral do erro em relação ao tempo conforme a equação:

$$p(t) = \bar{p} + \frac{1}{\tau_I} \int_0^t e(t^*) dt^* \quad (8)$$

onde  $\tau_I$  é o tempo integral.

Nos controladores integrais comerciais o parâmetro  $\tau_I$  é ajustável. Esse controlador é bastante utilizado porque ele fornece uma importante vantagem prática, a eliminação do *offset*, ou seja, esse controlador elimina a diferença entre o valor da variável medida e o *set-point*.

Porém esse controlador raramente é utilizado por si só, pois pouca ação de controle é observada até que o sinal de erro seja persistente por algum tempo. Em contraste, a ação do controlador proporcional é imediata, fazendo com que sejam tomadas ações corretivas tão logo o erro é detectado. Conseqüentemente, a ação integral é normalmente empregada em conjunto com o controle proporcional, controlador conhecido popularmente como controlador proporcional-integral (*PI*), onde sua ação é determinada pela equação:

$$p(t) = \bar{p} + K_C \left[ e(t) + \frac{1}{\tau_I} \int_0^t e(t^*) dt^* \right] \quad (9)$$

### 2.6.2.3 Ação derivativa

A ação de controle derivativa também é conhecida como antecipatória. Sua função é antecipar o comportamento futuro do sinal de erro considerando sua taxa de mudança. O controlador derivativo é capaz de prever e corrigir mudanças bruscas que ocorrem em curto intervalo de tempo em torno do *set-point* durante um processo, conforme a equação abaixo:

$$p(t) = \bar{p} + \tau_D \frac{de}{dt} \quad (10)$$

Por fornecer uma ação controladora antecipatória, a ação derivativa tende a estabilizar o processo controlado. Essa ação também tende a melhorar a resposta da variável controlada pela redução do tempo de ajuste do processo necessário para atingir o estado estacionário.

A ação derivativa pode ser combinada com as ações proporcional e integral para formar o controlador ideal PID (proporcional-integral-derivativo), cuja equação é formada pela soma das três formas de controle, dada por:

$$p(t) = \bar{p} + K_C \left[ e(t) + \frac{1}{\tau_I} \int_0^t e(t^*) dt^* + \tau_D \frac{de}{dt} \right] \quad (11)$$



### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 Modelos Matemáticos

As simulações de todos os modelos matemáticos utilizados neste trabalho foram realizadas no software Matlab® 4.2, versão estudante, da MathWorks Inc. As equações diferenciais foram integradas utilizando a função ode45 que é baseada no método de Runge-Kutta de 5ª ordem.

##### 3.1.1 Modelagem matemática do processo fermentativo – Modelo 1

O primeiro modelo estudado foi o desenvolvido por Gee (1990), onde a descrição das variáveis e parâmetros utilizados neste modelo é apresentada no ANEXO A.

A primeira abordagem desse modelo foi publicada por Gee & Ramirez (1988), em uma versão mais simples, ou seja, apresentando apenas as dinâmicas de etanol, substratos, biomassa e temperatura.

Posteriormente, Gee (1990) modelou o processo de forma mais completa, representando-o com vinte e uma equações diferenciais que, além de fornecerem as dinâmicas das variáveis já descritas anteriormente (GEE & RAMIREZ, 1988), modela as dinâmicas de formação de ésteres, alcoóis superiores, aminoácidos e diacetil – que são compostos essenciais para a qualidade sensorial da cerveja – e considera explicitamente o balanço de energia no fermentador.

Considerar todos esses compostos na modelagem matemática é importante para a simulação do processo, pois são esses metabólitos os responsáveis pelo sabor e aroma característicos de cada cerveja. Utilizando este modelo aliado a uma estratégia satisfatória de controle, é possível obter uma cerveja com composição padronizada e quantidade adequada desses compostos no produto final.

As equações diferenciais deste modelo foram integradas utilizando um passo de integração de 0,1 horas e com as seguintes condições iniciais:

Tabela 2 – Condição inicial das variáveis utilizadas no *Modelo 1*

Variáveis	Valor	Variáveis	Valor
<i>G</i>	70 (mol/m <sup>3</sup> )	<i>IB</i>	0 (mol/m <sup>3</sup> )
<i>M</i>	220 (mol/m <sup>3</sup> )	<i>IA</i>	0 (mol/m <sup>3</sup> )
<i>N</i>	40 (mol/m <sup>3</sup> )	<i>MB</i>	0 (mol/m <sup>3</sup> )
<i>X</i>	170 (mol/m <sup>3</sup> )	<i>P</i>	0 (mol/m <sup>3</sup> )
<i>E</i>	0 (mol/m <sup>3</sup> )	<i>EA</i>	0 (mol/m <sup>3</sup> )
<i>CO<sub>2</sub></i>	0 (mol/m <sup>3</sup> )	<i>EC</i>	0 (mol/m <sup>3</sup> )
<i>Dy</i>	0 (mol/m <sup>3</sup> )	<i>IAC</i>	0 (mol/m <sup>3</sup> )
<i>L</i>	1,35 (mol/m <sup>3</sup> )	<i>T</i>	8°C
<i>I</i>	0,66 (mol/m <sup>3</sup> )	<i>T<sub>C</sub></i>	0°C
<i>V</i>	1,09 (mol/m <sup>3</sup> )		

### 3.1.1.1 Modelo para o consumo de substrato

Esse modelo apresenta uma característica que o torna mais próximo de um sistema real, que é a discriminação dos substratos nas três formas nas quais as leveduras são capazes de metabolizar: glicose, maltose e maltotriose. Porém, para fins de monitoramento do processo industrial, este nível de detalhamento se torna inviável, já que a prática é acompanhar apenas o “extrato aparente” como medida de consumo de açúcares fermentescíveis totais.

O modelo de Engasser (1981) serviu como base para as equações de substrato desse modelo (GEE, 1990) devido à sua melhor funcionalidade em comparação ao modelo de Fidget & Smith (1977) e pelo melhor realismo na questão da inibição das leveduras pelo substrato.

Para a construção dos modelos que descrevem a dinâmica de consumo dos substratos foi utilizada a estrutura básica do modelo de Monod. De acordo com Borzani *et al.* (2001) a equação empírica proposta por Monod é comumente aplicada para explicar a relação existente entre a concentração de substrato limitante ( $S$ ) no meio, com a velocidade específica  $\mu_x$  de reprodução do microrganismo conforme pode ser observada na equação abaixo.

$$\mu_x = \frac{\mu_m S}{K_s + S} \quad (12)$$

Onde  $\mu_m$  representa a máxima velocidade específica de crescimento ou reprodução, e  $K_s$  a constante de saturação, ou seja, a concentração de substrato na qual a velocidade específica de crescimento é a metade do seu valor máximo.

Os efeitos inibitórios utilizados para descrever esse fenômeno foram os termos padrões da inibição não competitiva da cinética enzimática, além disso, como a levedura utilizada não apresenta efeito inibitório pela concentração de etanol, este efeito foi desconsiderado. As equações que descrevem a dinâmica de consumo dos substratos são apresentadas abaixo (GEE, 1990).

$$\frac{dG}{dt} = -\mu_1 X \quad (13)$$

$$\frac{dM}{dt} = -\mu_2 X \quad (14)$$

$$\frac{dN}{dt} = -\mu_3 X \quad (15)$$

Com os parâmetros cinéticos:

$$\mu_1 = \frac{\mu_G G}{K_G + G} \quad (16)$$

$$\mu_2 = \frac{\mu_M M}{K_M + M} \frac{K'_G}{K'_G + G} \quad (17)$$

$$\mu_3 = \frac{\mu_N N}{K_N + N} \frac{K'_G}{K'_G + G} \frac{K'_M}{K'_M + M} \quad (18)$$

onde  $G$ ,  $M$  e  $N$  correspondem respectivamente à concentração de glicose, maltose e maltotriose e  $\mu_i$ ,  $K_i$  e  $K'_i$  correspondem aos termos cinéticos da equação de Monod com  $i = G$ ,  $M$  ou  $N$ .

De fato, no mosto cervejeiro há a presença destes açúcares, porém o monitoramento da fermentação na indústria não é feito através do consumo desses açúcares. Essa prática se torna inviável por demandar um cromatógrafo na linha de produção para realizar essas análises em tempo real, o que é inviável para a maioria das empresas por ser um equipamento que envolve alto custo de aquisição, manutenção e operação (GEE & RAMIREZ, 1996).

As dinâmicas desse modelo são dependentes da temperatura de condução de processo, onde as constantes cinéticas ( $P$ ) têm suas taxas alteradas de acordo com a função de Arrhenius:

$$P_i = P_{i0} \exp \left[ \frac{-E_{Pi}}{R(T+273,15)} \right] \quad (19)$$

onde  $P$  corresponde a uma das constantes de Michaelis utilizadas nas equações do modelo ( $\mu$ ,  $K$  ou  $K'$ ),  $i$  representa o substrato utilizado, ou seja, glicose ( $G$ ), maltose ( $M$ ) ou maltotriose ( $N$ );  $E$  é a energia de ativação referente a cada parâmetro,  $R$  é a constante cinética dos gases e  $T$  a temperatura do processo, em °C.

### 3.1.1.2 Modelo para o crescimento microbiano

O modelo que descreve a dinâmica de crescimento microbiano, ao invés de ser tomado como uma proporção à taxa de absorção total do açúcar, foi modelado por Gee (1990) com base na taxa rendimento da biomassa para cada açúcar individualmente. A dinâmica de crescimento das leveduras foi modelada como a soma dos rendimentos individuais para cada substrato utilizado no modelo.

O autor encontrou dificuldades para a inclusão do termo de inibição desse modelo. Gee (1990) cita que o fator inibitório do crescimento microbiano é a concentração de ácidos graxos, porém não existem meios para mensurar o teor de ácidos graxos no mosto. Engasser *et al.* (1981) modelaram o crescimento microbiano com inibição pela concentração de etanol, porém segundo Gee & Ramirez (1996) a concentração de etanol não é a verdadeira causa de inibição do crescimento. Os autores consideraram o próprio crescimento microbiano como fator de inibição. Para a inclusão desse efeito, assumiu-se um mecanismo simples de inibição retrógrada (*feedback inhibition*) para o crescimento microbiano. O modelo proposto por Gee (1990) é apresentado abaixo:

$$\frac{dX}{dt} = [Y_{XG}\mu_1 + Y_{XM}\mu_2 + Y_{XN}\mu_3]X \frac{K'_x}{K'_x + (X - X_0)} \quad (20)$$

onde  $X$  é a concentração de biomassa,  $Y_{Xi}$  é o fator de rendimento de biomassa a partir de cada açúcar  $i$ ,  $K'_x$  é a constante de inibição do crescimento microbiano e  $X_0$  é a concentração inicial de biomassa.

### 3.1.1.3 Modelo para a produção de etanol

A produção de etanol foi modelada de modo similar ao crescimento microbiano, onde a sua formação é baseada na absorção de cada açúcar presente no meio ao invés de utilizar uma taxa de absorção total de açúcar. O modelo da produção de etanol é apresentado abaixo.

$$\frac{dE}{dt} = -Y_{EG} \frac{dG}{dt} - Y_{EM} \frac{dM}{dt} - Y_{EN} \frac{dN}{dt} \quad (21)$$

onde  $E$  é a concentração inicial de etanol e  $Y_{Ei}$  é o fator de rendimento de etanol a partir de cada açúcar  $i$ .

### 3.1.1.4 Modelo para a produção de dióxido de carbono

Apesar de ser similar ao modelo para o etanol, o modelo que descreve a produção de  $CO_2$  tem algumas particularidades importantes a serem destacadas.

Uma vez que o sistema é agitado apenas pela produção de  $CO_2$ , no início da fermentação as leveduras e o mosto rapidamente se saturam com este gás. Dessa forma, na superfície de contato, paralelamente à produção do dióxido de carbono pelas células no mosto (fase líquida) ocorre a evolução de uma quantidade igual de  $CO_2$  na fase gasosa para satisfazer a limitação de saturação. As bolhas formadas nesse instante sobem pelo líquido ainda insaturado de  $CO_2$  indo para o topo do fermentador fazendo com que a transferência de massa ocorra entre as duas fases, o que leva às seguintes equações:

Fase Líquida:

$$\frac{dC_l}{dt} = \begin{cases} K_{GL} (C_{sat} - C_l) & \text{Para } C_l < C_{sat} \\ 0 & \text{Para } C_l = C_{sat} \end{cases} \quad (22)$$

Fase Gasosa:

$$\frac{dC_g}{dt} = -Y_{CG} \frac{dG}{dt} - Y_{CM} \frac{dM}{dt} - Y_{CN} \frac{dN}{dt} - K_{GL} (C_{sat} - C_l) \quad (23)$$

onde  $C_l$  é a concentração de  $CO_2$  na fase líquida,  $K_{GL}$  é o coeficiente de transferência de massa de  $CO_2$  para o meio líquido,  $C_{sat}$  é a concentração de saturação de  $CO_2$  no líquido,  $C_g$  é a concentração de  $CO_2$  na fase gasosa e  $Y_{Ci}$  é o fator de rendimento de  $CO_2$  a partir de cada açúcar  $i$ .

### 3.1.1.5 Modelo para a produção e consumo de dicetonas vicinais

Como já mencionado na seção 2.4.4, as dicetonas vicinais são compostos importantes para a produção cervejeira, pois é através da concentração de um desses compostos, o diacetil, que se determina o final da fermentação.

Para a construção do modelo que descreve o comportamento dinâmico da produção de diacetil, foi tomado o fato já bem estabelecido pela literatura (GEE (1990); ANDRÉS-TORO *et al.* (1998); TRELEA *et al.*, (2002); BAMFORTH & KANAUCHI, (2004)) que o diacetil é produzido no início da fermentação e consumido posteriormente pela própria levedura. A taxa de produção das dicetonas vicinais na célula é descrita por (GEE, 1990):

$$\frac{d[VDK]}{dt} = Y_{VDK} \mu_x X \quad (24)$$

onde  $VDK$  é a concentração de dicetonas vicinais,  $Y_{VDK}$  é o fator de rendimento de dicetonas vicinais por mol de levedura e  $\mu_x$  é a taxa específica de produção de biomassa.

O consumo das dicetonas vicinais pelas leveduras é assumido como uma equação de primeira ordem dado por (GEE, 1990):

$$\frac{d[VDK]}{dt} = -k_{VDK} [VDK] X \quad (25)$$

onde  $k_{VDK}$  é a taxa específica de consumo de dicetonas vicinais.

Combinando as equações acima, encontra-se a expressão geral que descreve o comportamento dinâmico das dicetonas vicinais na cerveja (GEE, 1990):

$$\frac{d[VDK]}{dt} = Y_{VDK} \mu_x X - k_{VDK} [VDK] X \quad (26)$$

A dinâmica do diacetil é modelada de acordo com a equação acima pelo fato dele ser a dicetona vicinal produzida em maior concentração quando comparada com a 2,3-pentanediona e por ser o produto que causa maior impacto na qualidade sensorial da cerveja. Então, a equação deste composto pode ser reescrita como:

$$\frac{dD_y}{dt} = Y_{D_y} \mu_x X - k_{D_y} D_y X \quad (27)$$

onde  $D_y$  é a concentração de diacetil,  $Y_{D_y}$  é o fator de rendimento de diacetil por mol de levedura e  $k_{D_y}$  é a taxa específica de consumo de diacetil.

### 3.1.1.6 Modelo para o consumo de aminoácidos

Um aminoácido consiste em um carbono  $\alpha$  ligado covalentemente a um átomo de hidrogênio, a um grupo amino, a um grupo carboxila e a uma cadeia lateral do grupo  $R$  conforme é ilustrado na Figura 10.

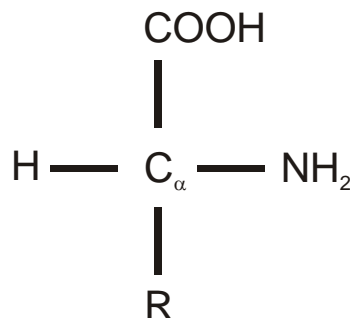


Figura 10 – Estrutura básica dos aminoácidos

Os aminoácidos são compostos importantes, pois são necessários para a formação das proteínas naturais que contém mais de 20 diferentes aminoácidos primários ligados em sua

composição. Esses aminoácidos se diferem apenas pela natureza química da cadeia lateral do grupo  $R$ , que determina a sua propriedade físico-química, a sua carga, a sua solubilidade, a sua reatividade química e a potencialidade de realizar ligações de hidrogênio (FENNEMA, 1997).

Esses compostos apresentam uma grande variedade de utilização na indústria de alimentos e farmacêutica, onde podem ser utilizados como suplementos nutricionais, enriquecedores de aromas, adoçantes e na nutrição pré e pós operatória (SHETTY *et al.*, 2006).

Na indústria cervejeira, certos aminoácidos são associados à formação de compostos responsáveis pelo aroma específicos na cerveja, particularmente os alcoóis superiores. Dessa forma é importante incluir a dinâmica da absorção de aminoácidos pelas leveduras no modelo como um contribuinte em potencial para a formação do *flavour* (GEE, 1990).

Ainda segundo Gee (1990), os aminoácidos são utilizados inicialmente pelas células como elemento estrutural, ou seja, para o desenvolvimento de proteínas funcionais e da estrutura celular. A alta taxa de crescimento microbiano em conjunto com a grande necessidade das células pelos aminoácidos leva ao conceito de que a taxa de consumo de aminoácidos ocorre em paralelo com a taxa de crescimento. Entretanto, a taxa de assimilação do aminoácido pela levedura é modelada em proporção negativa à taxa de crescimento, conforme a equação abaixo.

$$\frac{dAA}{dt} = -Y_{AA/X} \frac{dX}{dt} \quad (28)$$

onde  $AA$  é a concentração de aminoácidos e  $Y_{AA/X}$  é o fator de rendimento de aminoácidos por mol de levedura.

Esta equação não leva em conta a limitação da taxa de consumo pela disponibilidade de aminoácidos no meio. Quando a concentração de aminoácidos é considerada limitante, a expressão dada anteriormente deve ser modificada considerando a limitação, com base na equação de Monod onde:

$$\frac{dAA}{dt} = -Y_{AA/X} \frac{AA}{K_{AA} + AA} \frac{dX}{dt} \quad (29)$$

onde  $K_{AA}$  é a constante de Michaelis para o aminoácido  $AA$ .

Apesar do mosto apresentar uma quantidade de aminoácidos que satisfaz o crescimento microbiano, o consumo de aminoácidos exógenos é afetado pela síntese de aminoácidos intracelular. Essa limitação não leva diretamente a uma limitação de crescimento, mas reflete diretamente no balanço entre a síntese de aminoácidos e a via de transporte para o interior da célula. A Equação 29 é a utilizada no modelo por considerar essas possíveis limitações.

Gee (1990) observou outro fenômeno que ocorre no consumo de aminoácidos, uma fase de atraso – chamada de fase *lag* – no início da fermentação. Durante essa fase os aminoácidos são assimilados lentamente pelas leveduras, fato observado em todos os experimentos realizados pelo autor e que apresentou aproximadamente a mesma duração em cada fermentação conduzida. Gee (1990) elaborou duas hipóteses para esse atraso:

- No início da fermentação, a saturação do mosto com oxigênio faz com que as leveduras realizem uma rota metabólica que produz compostos intermediários que servem como base para a síntese de aminoácidos pelas células que satisfazem a sua

necessidade entre 12 e 24 horas de fermentação. Durante esse tempo, há pouca necessidade das células absorverem o aminoácido do mosto.

- As enzimas necessárias para realizar o transporte de aminoácidos através da membrana celular não estão presentes em quantidades satisfatórias.

Gee (1990) também cita que a causa típica desses atrasos nos processos fermentativos é o choque provocado pela introdução das células a um meio diferente em que elas foram cultivadas. Com isso elas necessitam de um tempo para se adaptar ao novo meio até começar a funcionar normalmente.

Como esse atraso foi relativamente constante para cada dado experimental, o autor escolheu um modelo de decaimento exponencial de primeira ordem, cujo tempo é o mesmo para todas as fermentações onde:

$$D = 1 - e^{-t/\tau_d} \quad (30)$$

onde  $D$  é o fator de atraso,  $t$  é o tempo de fermentação e  $\tau_d$  é o tempo padrão de atraso.

Os três aminoácidos utilizados no modelo são a Leucina ( $L$ ), Isoleucina ( $I$ ) e a Valina ( $V$ ), que estão envolvidos diretamente na rota biológica que leva aos cinco compostos responsáveis pelo aroma de interesse para a indústria cervejeira. As equações para esses aminoácidos são:

$$\frac{dL}{dt} = -Y_{L/X} \frac{dX}{dt} \frac{L}{K_L+L} D \quad (31)$$

$$\frac{dI}{dt} = -Y_{I/X} \frac{dX}{dt} \frac{I}{K_I+I} D \quad (32)$$

$$\frac{dV}{dt} = -Y_{V/X} \frac{dX}{dt} \frac{V}{K_V+V} D \quad (33)$$

onde  $L$ ,  $I$  e  $V$  são respectivamente as concentrações de leucina, isoleucina e valina,  $Y_{W/X}$  é o fator de rendimento do aminoácido  $W$  ( $L$ ,  $I$  ou  $V$ ) por mol de levedura e  $K_W$  é a constante de Michaelis para o aminoácido  $W$  ( $L$ ,  $I$  ou  $V$ ).

### 3.1.1.7 Modelos para a produção de compostos responsáveis pelo *flavour* da cerveja – alcoóis superiores

Na fermentação cervejeira, o meio onde ocorre a fermentação – o mosto cervejeiro – ao final do processo é praticamente o próprio produto a ser consumido. Isso torna a cerveja um produto de difícil definição em relação aos compostos responsáveis pelo aroma em termos analíticos, o que torna complexa a definição exata de sua composição (GEE, 1990).

De acordo com o mesmo autor, já foram identificados cerca de 239 compostos que contribuem para o sabor e aroma da cerveja. Devido à existência de diversos compostos responsáveis pelo aroma da cerveja, apenas os compostos que contribuem significativamente para a composição do sabor e aroma foram modelados, de modo a tornar mais simples o estudo da química que envolve o *flavour* desse produto. São eles: *i*) Os alcoóis superiores – álcool isoamílico, álcool isobutílico, 2-metil-1-butanol e *n*-propanol – que são compostos indesejáveis como mencionado na seção 2.4.2 e; *ii*) Os ésteres – acetato de etila, caproato de

etila e acetato isoamílico – compostos geralmente responsáveis pelo aroma agradável da cerveja (GEE, 1990).

Duas vias metabólicas são responsáveis pela formação dos alcoóis superiores. Uma dessas vias é denominada a via sintética e a outra, mecanismo de Ehrlich. Ambas as vias são iniciadas pela via do *pool* de oxo-ácidos intracelular. A via sintética depende do metabolismo de carboidratos para formar as moléculas precursoras necessárias para a síntese dos oxo-ácidos. No mecanismo de Ehrlich, aminoácidos exógenos são transportados para o interior da célula a trans-aminados pelo oxoglutarato para formar seus respectivos oxo-ácidos (GEE, 1990).

Existem dois fatores extracelulares que influem na taxa de formação dos alcoóis superiores são eles: as taxas de consumo de açúcares e de aminoácidos. Em altas taxas de consumo de açúcar, imagina-se que uma grande quantidade de precursores metabólicos esteja disponível no interior da célula para a síntese dos oxo-ácidos. De modo similar, quando a taxa de consumo de aminoácidos é alta, o *pool* de oxo-ácidos intracelular deve aumentar, levando ao aumento da taxa de formação de alcoóis superiores (GEE, 1990).

Uma informação importante é a limitação da via sintética pela taxa de absorção de açúcar. A causa dessa limitação é a dependência direta dessa via com a taxa de crescimento microbiano. Em baixas taxas de crescimento microbiano, são necessários menores concentrações de oxo-ácidos e aminoácidos no interior das células e, conseqüentemente, a via sintética será menos ativa. O contrario ocorre em altas taxas de crescimento microbiano (GEE, 1990).

Dos quatro alcoóis superiores considerados, três podem ser facilmente modelados com base no consumo dos aminoácidos dos quais são derivados. O álcool isobutílico é derivado da descarboxilação e subseqüente redução do oxo-ácido correspondente da L-valina. De modo similar, o álcool isoamílico e o 2-metil-1-butanol são derivados respectivamente dos aminoácidos L-leucina e L-isoleucina respectivamente. As equações que descrevem suas formações na cerveja são (GEE, 1990):

$$\frac{dIB}{dt} = Y_{IB/E} \mu_V X \quad (34)$$

$$\frac{dIA}{dt} = Y_{IA/E} \mu_L X \quad (35)$$

$$\frac{dMB}{dt} = Y_{MB/E} \mu_I X \quad (36)$$

Com os parâmetros cinéticos:

$$\mu_V = -\frac{1}{X} \frac{dV}{dt} \quad (37)$$

$$\mu_L = -\frac{1}{X} \frac{dL}{dt} \quad (38)$$

$$\mu_I = -\frac{1}{X} \frac{dI}{dt} \quad (39)$$



onde  $IB$  é a concentração de álcool isobutílico,  $IA$  é a concentração de álcool isoamílico,  $MB$  é a concentração de 2-metil-1-butanol,  $Y_{j/E}$  é o fator de rendimento do álcool  $j$  ( $IB$ ,  $IA$  ou  $MB$ ) por mol de etanol e  $\mu_W$  a taxa de redução do aminoácido  $W$  ( $V$ ,  $L$  ou  $I$ ).

A origem do quarto álcool –  $n$ -propanol – não é claramente definida. Este álcool aparentemente não é formado por nenhuma das vias especificadas anteriormente, mas aparentemente é derivado da redução do ácido propiônico. Na via metabólica em questão, esse ácido está numa forma complexa com a co-enzima  $A$ , entretanto a redução do propionil-CoA é a via aceita para a formação do  $n$ -propanol. Como esse composto é formado na rota bioquímica que envolve a quebra dos aminoácidos valina e isoleucina, a sua modelagem é dada pela equação (GEE, 1990):

$$\frac{dP}{dt} = Y_{P/E}(\mu_V + \mu_I)X \quad (40)$$

onde  $P$  é a concentração de  $n$ -propanol e  $Y_{P/E}$  é o fator de rendimento do  $n$ -propanol por mol de etanol.

### 3.1.1.8 Modelos para a produção de compostos responsáveis pelo *flavour* da cerveja – ésteres

Os ésteres são um dos compostos presentes na cerveja que mais contribuem para o seu aroma. Em quantidades moderadas, eles podem fornecer uma característica agradável e enorpada ao aroma da cerveja. Quando presente em excesso, pode fornecer à cerveja um aroma extremamente “frutal”, qualidade que é considerada indesejável pelos consumidores (GEE, 1990).

A formação dos ésteres no mosto cervejeiro ocorre através da esterificação entre um Acyl-CoA (um ácido complexado com a Coenzima  $A$ ) com um álcool presente no meio catalisado por enzimas específicas. O esquema da esterificação ocorre de acordo com a equação abaixo (GEE, 1990):



Três ésteres foram utilizados nesse modelo devido às suas importâncias na fermentação cervejeira: acetato de etila, caproato de etila e acetato isoamílico. Cada um desses compostos foi modelado de acordo com os ácidos e alcoóis envolvidos em sua síntese e com a quantidade de levedura presente no meio (GEE, 1990).

O éster de modelagem mais direta foi o acetato de etila, que é sintetizado através da esterificação enzimática do etanol com o acetil-CoA. Como o etanol e o acetil-CoA são produzidos pelas leveduras a partir da glicólise – o metabolismo do açúcar – a sua concentração intracelular será grande se a taxa de consumo de açúcar for alta e pequena se a taxa de consumo de açúcar for baixa. Por esse motivo, assume-se que a produção de acetato de etila é relacionada com a taxa de consumo dos açúcares envolvidos conforme mostra a equação abaixo (GEE, 1990):

$$\frac{dEA}{dt} = Y_{EA/S}(\mu_1 + \mu_2 + \mu_3)X \quad (43)$$

onde  $EA$  é a concentração de acetato de etila e  $Y_{EA/S}$  é o fator de rendimento do acetato de etila por mol de substrato.

O caproato de etila é produzido na célula como o resultado da reação entre o etanol e caproil-CoA. O caproil-CoA existe na célula como produto intermediário das rotas anabólicas e catabólicas dos ácidos graxos. Como o crescimento microbiano está relacionado diretamente com a síntese de ácidos graxos no interior da célula (GEE, (1990); GEE & RAMIREZ, (1996)) a síntese do caproato de etila está diretamente ligada com a taxa específica de crescimento microbiano, como é mostrada na equação abaixo (GEE, 1990):

$$\frac{dEC}{dt} = Y_{EC/X} \mu_X X \quad (44)$$

onde  $EC$  é a concentração de caproato de etila e  $Y_{EC/X}$  é o fator de rendimento do caproato de etila por mol de levedura.

O terceiro éster considerado nesse modelo – o acetato isoamílico – resulta da reação do álcool isoamílico com o acetil-CoA no interior da célula. Logo, a sua síntese está diretamente ligada com a taxa de produção específica do álcool isoamílico conforme a equação abaixo (GEE, 1990):

$$\frac{dIAc}{dt} = Y_{IA/X} \mu_{IAc} X \quad (45)$$

com parâmetro cinético:

$$\mu_{IAc} = \frac{1}{X} \frac{dIAc}{dt} \quad (46)$$

onde  $IA$  é a concentração de acetato de isoamílico,  $Y_{IA/X}$  é o fator de rendimento do acetato isoamílico por mol de levedura e  $\mu_{IA}$  é a taxa específica de formação de álcool isoamílico.

### 3.1.1.9 Modelo para a dinâmica da temperatura de fermentação – O balanço de energia

O modelo proposto por Gee (1990) apresenta também uma característica que o torna ainda mais próximo de uma fermentação cervejeira industrial: o balanço de energia do processo, que fornece a dinâmica da temperatura no fermentador. Dessa forma, é possível acompanhar a evolução da temperatura do sistema ao longo da etapa fermentativa e, com isso, propor estratégias de controle adequadas para o processo. Como o processo fermentativo é exotérmico, o balanço de energia do fermentador é fundamental para a manutenção da qualidade do produto final, uma vez que o controle da temperatura de fermentação é um fator determinante para caracterizar o *flavour* do produto final. Segundo Andrés-Toro *et al.* (2004), a intervenção mais utilizada no processo é o controle do perfil de temperatura, ou seja, o modo como a temperatura varia durante a fermentação.

O balanço de energia é deduzido a partir das hipóteses de modelo a parâmetros concentrados – ou seja, admite-se mistura perfeita no tanque de fermentação – e de que a taxa de acúmulo de energia no tanque é a diferença entre o calor produzido pela fermentação e o calor trocado através da jaqueta do fermentador conforme ilustra a Figura 11. Dessa forma, o balanço de energia para o fermentador é dado por (GEE, 1990):

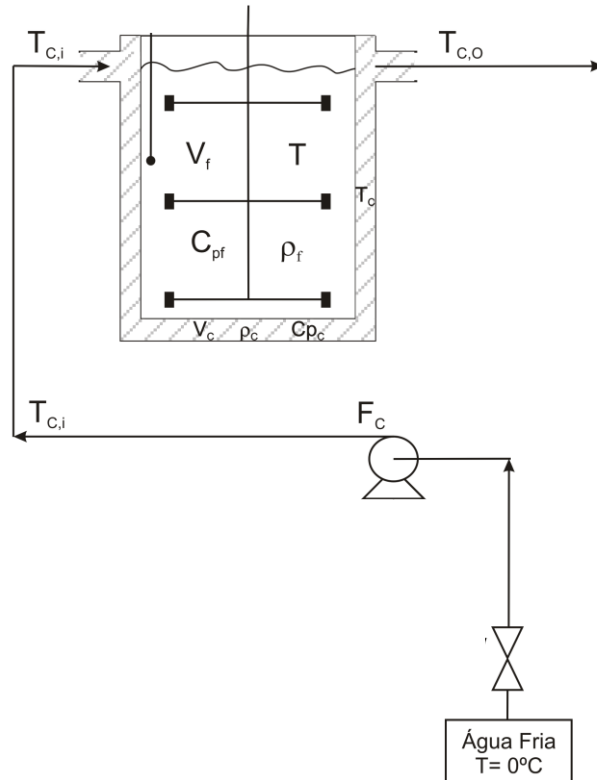


Figura 11 – Esquema de tanque de fermentação com as respectivas variáveis do balanço térmico.

$$\frac{dT}{dt} = \frac{\Delta H_F}{\rho_F V_F C_{pF}} - \frac{h A_c}{\rho_F V_F C_{pF}} (T - T_c) \quad (47)$$

onde  $T$  é a temperatura no fermentador,  $\Delta H_F$  é o calor gerado durante a fermentação,  $\rho_F$  é a densidade do mosto,  $V_F$  é o volume do fermentador,  $C_{pF}$  é o calor específico do mosto,  $h$  é o coeficiente de troca térmica,  $A_c$  é a área de troca térmica entre o fermentador e a jaqueta e  $T_c$  é a temperatura do fluido refrigerante.

A taxa de geração de calor ( $\Delta H_F$ ) não é medida diretamente, porém está diretamente relacionada com a taxa de evolução total de  $CO_2$  por uma simples constante de proporcionalidade (GEE, 1990):

$$\Delta H_F = -R \frac{dCO_2}{dt} \quad (48)$$

onde  $R$  é dado por:

$$R = \frac{\Delta H_S V_F}{Y_{CS}} \quad (49)$$

onde  $\Delta H_S$  é o calor gerado na fermentação do substrato (açúcares fermentescíveis) e  $Y_{CS}$  é o fator de rendimento de  $CO_2$  a partir do substrato.

Utilizando um medidor de vazão acoplado em linha com a saída de gás do fermentador, a taxa de evolução total de  $CO_2$  é facilmente mensurada.

Como a fermentação cervejeira envolve três diferentes açúcares, cada um deles contribui de modo diferente para o valor do coeficiente  $R$ . Logo, de acordo com a estequiometria, o valor de  $R$  é obtido da relação dos coeficientes de rendimento específicos para cada açúcar, ponderado por sua fração molar na quantidade total de substrato (GEE, 1990):

$$R = \sum_{i=1}^3 \frac{\Delta H_i V_F}{Y_{Ci}} x_i \quad (50)$$

onde  $i = 1, 2$  ou  $3$  corresponde à glicose ( $G$ ), maltose ( $M$ ) ou maltotriose ( $N$ ), respectivamente,  $x_i$  é a fração molar correspondente a cada açúcar  $i$ .

Como a maltose é o açúcar presente em maior quantidade no mosto (aproximadamente 67%), a sua alta concentração desloca o valor do coeficiente de rendimento para um valor médio próximo aos valores de suas constantes. Dessa forma, não é necessário considerar os termos referentes à glicose e maltotriose. Com isso a equação para o coeficiente  $R$  foi reescrita da forma (GEE, 1990):

$$R_M = \frac{\Delta H_M V_F}{Y_{CM}} \quad (51)$$

onde  $\Delta H_M$  é o calor gerado na fermentação da maltose e  $Y_{CM}$  é o fator de rendimento de  $CO_2$  por mol de maltose.

É importante ressaltar que  $T_C$ , que é a temperatura do fluido refrigerante, é obtida através do balanço de energia na jaqueta de refrigeração utilizada para o resfriamento do mosto cervejeiro durante o processo fermentativo. Apesar da temperatura do fluido refrigerante na jaqueta ser uma variável com distribuição espacial (gerando um modelo a parâmetros distribuídos), ela foi modelada simplesmente como a média linear entre as temperaturas de entrada e saída do fluido na jaqueta (GEE, 1990):

$$T_C = \frac{T_{in} + T_{out}}{2} \quad (52)$$

onde  $T_c$  é a temperatura refrigerante efetiva,  $T_{in}$  é a temperatura de entrada do fluido refrigerante e  $T_{out}$  é a temperatura de saída do fluido refrigerante.

Com base nessa temperatura refrigerante efetiva e assumindo que não há troca de calor com o ambiente, o balanço de energia para a jaqueta é:

$$\frac{d(\rho_c C_{pC} V_C T_C)}{dt} = F_C C_{pC} (T_{in} - T_{out}) + h A_C (T - T_C) \quad (53)$$

onde  $\rho_c$  é a densidade do fluido refrigerante,  $V_C$  é o volume da jaqueta,  $C_{pC}$  é o calor específico do fluido refrigerante e  $F_C$  é a vazão de fluido refrigerante no interior da jaqueta.

Combinando as equações (48) e (49) e assumindo todas as propriedades físicas constantes tem-se (GEE, 1990):

$$\frac{dT_C}{dt} = \frac{2F_C}{\rho_C V_C} (T_{in} - T_C) + \frac{hA_c}{\rho_C V_C C_{pC}} (T - T_C) \quad (54)$$

### 3.1.2 Modelagem matemática do processo fermentativo – Modelo 2

O segundo modelo estudado neste trabalho foi desenvolvido por Andrés-Toro *et al.* (1998). Esse modelo foi validado pelos autores através de ensaios em laboratório e em planta piloto. Foram realizadas cinco bateladas fermentativas em condições isotérmicas (8°C, 12°C, 16°C, 20°C, 24°C) em escala de laboratório a fim de determinar os parâmetros cinéticos do modelo. A validação do modelo foi realizada a partir da condução de uma fermentação em escala piloto com um perfil de temperatura industrial, ilustrado na Figura 12.

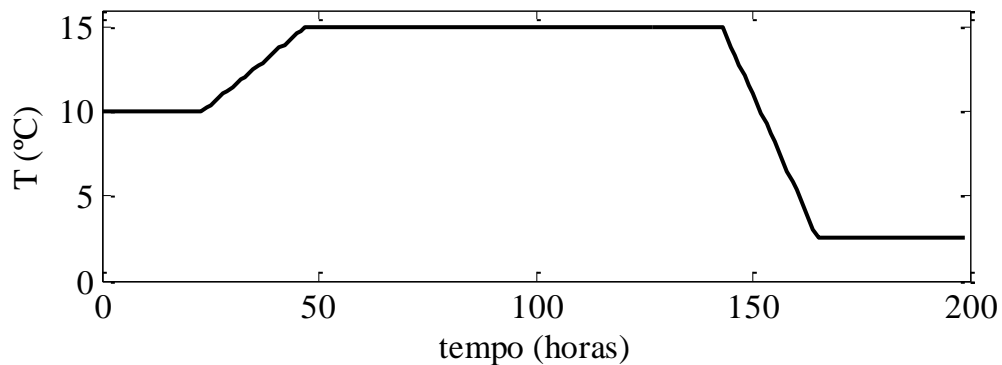


Figura 12 – Perfil de temperatura clássica de fermentação cervejeira.

A descrição das variáveis e parâmetros utilizados neste modelo é apresentada no ANEXO B.

De acordo com Andrés-Toro *et al.* (2004), o modelo desenvolvido por Andrés-Toro *et al.* (1998) é de grande importância para o estudo do processo fermentativo da produção cervejeira, visto que, até a data de desenvolvimento do presente modelo, a maior parte dos modelos matemáticos encontrados na literatura só tinha validação para condições laboratoriais e com validações não muito satisfatórias. Um modelo com validação satisfatória e aplicável ao sistema industrial apresenta diversas vantagens que favorecem o monitoramento do processo, tais como (ANDRÉS-TORO *et al.*, 2004):

- Realizar simulações com o uso de diferentes estratégias de produção.
- Avaliar como diferentes condições iniciais podem afetar a evolução do processo.
- Predizer a evolução e a duração do processo.
- Desenvolver sensores virtuais (*soft-sensors*) que permitem uma medida indireta em tempo real de variáveis importantes do processo que não podem ser medidas por sensores tradicionais.

O bom ajuste do modelo aos dados experimentais foi comprovado através do resultado da simulação nas mesmas condições do processo, onde os pontos experimentais foram extraídos de Andrés-Toro *et al.* (1998) com auxílio do aplicativo *Pega Ponto* (OLIVEIRA *et al.*, 2006) conforme ilustrado na Figura 13.

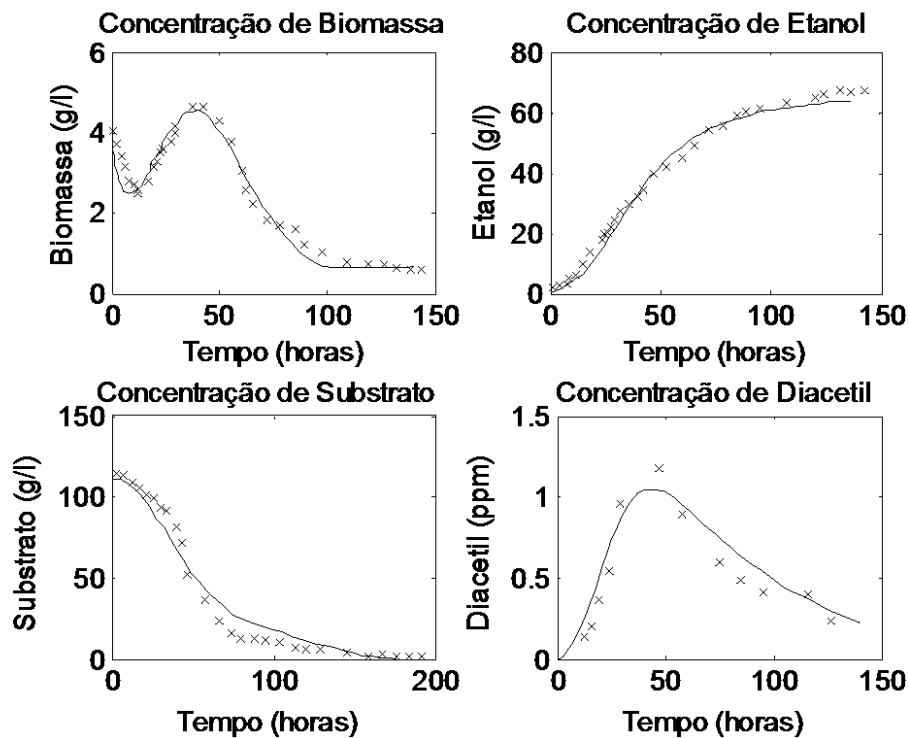


Figura 13 – Validação do modelo. Cruz: pontos experimentais. Linha sólida: predição do modelo.

É importante ressaltar que neste modelo (*Modelo 2* – ANDRÉS-TORO *et al.*, 1998), apesar dos parâmetros serem dependentes da temperatura do sistema, os autores não consideraram o balanço de energia do processo, conforme apresentado no *Modelo 1* (GEE, 1990). Por este motivo, não é possível verificar a dinâmica da temperatura do processo em malha aberta ou fechada e, tampouco, determinar a vazão de fluido (refrigerante ou de aquecimento) necessária para conduzir o processo de maneira satisfatória. No *Modelo 2*, o perfil de temperatura a ser implementado no fermentador é simplesmente imposto através do modelo, de modo que a simulação do processo segue as temperaturas impostas pelo perfil de modo ideal, não havendo a simulação das dinâmicas de aquecimento e de refrigeração do processo impostas por uma malha de controle.

Neste aspecto, o *Modelo 2* é mais simples do que o proposto por Gee (1990), pois descreve apenas as dinâmicas de deposição, ativação e crescimento de biomassa, de consumo de substrato, de produção de etanol e de dois subprodutos, o diacetil e o acetato de etila.

As equações diferenciais deste modelo foram integradas utilizando um passo de integração de 0,1 horas e com as seguintes condições iniciais:

Tabela 3 – Condição inicial das variáveis utilizadas no *Modelo 2*.

Variáveis	Valor
$X_{act}$	0,08 (g/l)
$X_{lag}$	1,92 (g/l)
$X_{bot}$	2 (g/l)
$S$	130 (g/l)
$E$	0 (g/l)
$Dy$	0 (g/l)
$Ea$	0 (g/l)

### 3.1.2.1 Modelo para o crescimento microbiano

Andrés-Toro *et al.* (1998) dividem a biomassa existente no sistema em três classes: ativa, latente e morta. A biomassa ativa é aquela que já se encontra pronta para utilizar o substrato produzindo etanol, CO<sub>2</sub> e subprodutos; a biomassa latente necessita de um tempo para se tornar ativa e então participar do processo fermentativo; já a biomassa morta é aquela que não apresenta funções metabólicas não participando assim do processo fermentativo. As equações que descrevem essa dinâmica são:

$$\frac{dX_{act}}{dt} = \mu_X X_{act}(t) - k_m X_{act}(t) + \mu_{lag} X_{lag}(t) \quad (55)$$

$$\frac{dX_{lag}}{dt} = -\mu_{lag} X_{lag}(t) \quad (56)$$

$$\frac{dX_{bot}}{dt} = k_m X_{act}(t) - \mu_D X_{bot}(t) \quad (57)$$

Com parâmetros cinéticos:

$$\mu_X = \frac{\mu_{X0} S(t)}{(0,5S_0) + E(t)} \quad (58)$$

$$\mu_D = \frac{0,5S_0 \mu_{D0}}{(0,5S_0) + E(t)} \quad (59)$$

$$\mu_{lag} = \exp\left(30,72 - \left(\frac{9501,54}{T+273,15}\right)\right) \quad (60)$$

onde  $X_{act}$ ,  $X_{lag}$  e  $X_{bot}$  são respectivamente as concentrações de biomassa ativa, latente e morta,  $\mu_x$ ,  $\mu_{lag}$  e  $\mu_D$ , são respectivamente as taxas específicas de crescimento microbiano, de ativação e deposição microbiana,  $\mu_{x0}$  e  $\mu_{D0}$  são respectivamente as taxas específicas máximas de crescimento e deposição microbianas,  $k_x$  é a constante de inibição,  $S$  a concentração de substrato,  $S_0$  é a concentração inicial de substrato e  $E$  é a concentração de Etanol.

Do ponto de vista teórico essa dinâmica seria ideal, pois considera todas as formas de biomassa que realmente se encontram no sistema, uma vez que, numa fermentação industrial nem todas as células são viáveis. Porém, essa dinâmica torna o modelo inviável para uma aplicação industrial, pois o acompanhamento ao longo da produção de cada uma dessas formas de biomassa é de difícil realização. A forma mais utilizada para a quantificação da biomassa é a medição por turbidimetria ou peso seco, que considera a massa de todas as formas de biomassa presentes no sistema.

### 3.1.2.2 Modelo para o consumo de substrato

A taxa de consumo de substrato é dada por (ANDRÉS-TORO *et al.*, 1998):

$$\frac{dS}{dt} = -\mu_S X_{act}(t) \quad (61)$$

onde o termo  $\mu_s$  é a taxa específica de consumo do substrato, que é uma função de Michaelis-Menten-Monod da concentração de substrato dada por (ANDRÉS-TORO *et al.*, 1998):

$$\mu_S = \frac{\mu_{S0}S(t)}{k_S + S(t)} \quad (62)$$

onde  $\mu_{S0}$  é a taxa específica máxima de consumo de substrato e  $k_S$  é uma constante de afinidade.

### 3.1.2.3 Modelo para a produção de etanol

Assim como o substrato, a taxa de produção de etanol também é descrita em função da biomassa ativa, porém regida por um fator de inibição definido como  $f$ , que é proporcional à razão da quantidade máxima de etanol que pode ser produzida, isto é, a metade da concentração inicial de açúcar, conforme mostram as equações abaixo (ANDRÉS-TORO *et al.*, 1998):

$$\frac{dE}{dt} = f\mu_E X_{act}(t) \quad (63)$$

$$f = 1 - \frac{E(t)}{0,5S_0} \quad (64)$$

O termo  $\mu_E$  é a taxa específica de produção de etanol, que também é uma função de Michaelis-Menten da concentração de substrato dada por:

$$\mu_E = \frac{\mu_{E0}S(t)}{k_E + S(t)} \quad (65)$$

onde,  $\mu_{E0}$  é a taxa específica máxima de produção de etanol e  $k_E$  é uma constante de afinidade.

### 3.1.2.4 Modelo para a produção de acetato de etila

A concentração de acetato de etila evolui como previsto por Gee & Ramirez (1994) com um coeficiente estequiométrico constante acetato/substrato  $Y_{EAS}$  (ANDRÉS-TORO *et al.*, 1998):

$$\frac{dE_A}{dt} = -Y_{Eas} \frac{dS}{dt} \quad (66)$$

onde  $E_A$  é a concentração de acetato de etila e  $Y_{EAS}$  é o fator de rendimento de acetato de etila por massa de substrato.



### 3.1.2.5 Modelo para a produção e consumo de diacetil

A evolução concentração de diacetil é complexa, pois assim como já observado por outros autores (GEE (1990); ANDRÉS-TORO *et al.* (1998); TRELEA *et al.*, (2002); BAMFORTH & KANAUCHI, (2004)), esse composto é produzido nas primeiras horas da fermentação, mas posteriormente é convertido em acetoína e 2,3-butanodiol. Neste modelo (ANDRÉS-TORO *et al.*, 1998), a sua produção é proporcional à concentração de substrato e à concentração de biomassa ativa e o seu consumo é proporcional à concentração de etanol como indica a equação a seguir:

$$\frac{dD_y}{dt} = \mu_{D_y} S(t) X_{act}(t) - \mu_{ab} D_y(t) E(t) \quad (67)$$

onde  $D_y$  é a concentração de diacetil,  $\mu_{D_y}$  é a taxa específica de produção de diacetil e  $\mu_{ab}$  é a taxa específica de consumo de diacetil.

### 3.1.2.6 Dependência dos parâmetros cinéticos com a temperatura.

Apesar de não apresentar um balanço de energia, o *Modelo 2* apresenta 10 parâmetros que são dependentes da temperatura do processo. Assim como em Gee (1990), oito desses parâmetros foram calculados através do ajuste dos dados experimentais em função da temperatura do processo utilizando modelo de Arrhenius (ANDRÉS-TORO *et al.*, 1998):

$$\mu_{X_0} = \exp(108,31 - 31934,09/(T + 273,15)) \quad (68)$$

$$\mu_{lag} = \exp(30,72 - 9501,54/(T + 273,15)) \quad (69)$$

$$\mu_{D_0} = \exp(33,82 - 10033,28/(T + 273,15)) \quad (70)$$

$$k_m = \exp(130,16 - 38313/(T + 273,15)) \quad (71)$$

$$\mu_{S_0} = \exp(-41,92 - 11654,64/(T + 273,15)) \quad (72)$$

$$\mu_{E_0} = \exp(3,27 - 1267,24/(T + 273,15)) \quad (73)$$

$$k_S = \exp(-119,63 + 34203,95/(T + 273,15)) \quad (74)$$

$$\mu_{D_y} = 0,000127672 \quad (75)$$

$$\mu_{ab} = 0,00113864 \quad (76)$$

Como pode ser observado nas equações acima, os parâmetros que descrevem a produção e consumo de diacetil não são função de Arrhenius e sim constantes. A utilização desses parâmetros para a simulação computacional do modelo será explicada na seção 4.1.4.2.

### 3.1.3 Modelagem matemática do processo fermentativo – Modelo 3

O terceiro modelo estudado neste trabalho foi o proposto por Trelea *et al.* (2004). Este modelo (*Modelo 3*) foi elaborado a partir de modificações da modelagem caixa preta proposta por Trelea *et al.* (2001a).

O *Modelo 3* foi identificado e validado através de experimentos em escala laboratorial. Foram realizadas nove bateladas de fermentação que foram identificadas por  $R_n$  onde  $n$  representa o número da batelada. As bateladas de  $R_1$  a  $R_4$  e  $R_6$  a  $R_9$  foram utilizadas para a determinação dos parâmetros dos modelos e a batelada nas condições intermediárias de processo, a  $R_5$ , foi utilizada para a validação do modelo, ou seja, para verificar se o modelo descreve adequadamente os dados experimentais.

Para a identificação do modelo foi utilizada uma ampla faixa de condições de operação: temperatura de fermentação entre 10 e 16°C, pressão máxima entre 50 e 850 mbar, concentração inicial de leveduras entre 5 e 20 milhões de células por mililitro de mosto e densidade inicial do mosto entre 1,036 e 1,099 kg/m<sup>3</sup> (TRELEA *et al.*, 2002).

O modelo desenvolvido por Trelea *et al.* (2001a), apresentou a primeira proposta de modelagem matemática que descreve a fermentação alcoólica com base na produção de CO<sub>2</sub>. Segundo os autores, o estado da fermentação foi estimado pela taxa de formação de CO<sub>2</sub> por dois motivos:

- Investigações em laboratório e planta piloto já mostraram que a taxa de evolução de CO<sub>2</sub> fornece uma boa indicação para as taxas de crescimento celular, consumo de açúcar e produção de etanol.
- O teor de CO<sub>2</sub> produzido no processo pode ser facilmente mensurado por sensores *online*, disponíveis nas indústrias.

Esse modelo apresenta uma boa aplicabilidade para o acompanhamento de fermentações na indústria cervejeira, pois necessita de informações que podem ser obtidas facilmente por sensores (temperatura e pressão) para realizar a modelagem.

O ponto negativo do *Modelo 3* é que, assim como no modelo proposto por Andrés-Toro *et al.* (1998), não apresenta o balanço de energia do processo. Todas as fermentações foram conduzidas em modo isotérmico, sem seguir qualquer perfil de temperatura.

A descrição das variáveis e parâmetros utilizados neste modelo é apresentada no ANEXO C.

As equações diferenciais deste modelo foram integradas utilizando um passo de integração de 0,1 horas e com as seguintes condições iniciais:

Tabela 4 – Condição inicial das variáveis utilizadas no *Modelo 3*.

Variáveis	Valor
$C_p$	0 (g/l)
$C_d$	0 (g/l)
$C_h$	0(g/l)
$C_a$	1,227 (g/l)
$IAL$	0 (g/l)
$PHE$	0 (g/l)
$ETA$	0 (g/l)
$ETX$	0 (g/l)
$IAA$	0 (g/l)
$D_y$	0 (g/l)

### 3.1.3.1 Modelo para a evolução da concentração total de $CO_2$

A principal diferença do entre os modelos proposto por Trelea *et al.* (2004) e por Trelea *et al.* (2001a) é a descrição da transferência de  $CO_2$  entre o mosto e o *headspace*. Trelea *et al.* (2004) desenvolveram um modelo com um rigoroso balanço de massa para a concentração de  $CO_2$  no mosto e no *headspace* e também realizaram um balanço de massa para o ar ali presente. Em suma, para esse modelo (*Modelo 3*), a fermentação alcoólica pode ser descrita modo equivalente pelo consumo do açúcar fermentescível, pela produção de etanol e pela produção de  $CO_2$ . O  $CO_2$  foi escolhido por ser a variável mais conveniente de ser medida *online*. Nos experimentos realizados por Trelea *et al.* (2004) a concentração de  $CO_2$  produzido foi medida através do uso de um medidor de gás (Schlumberger, France).

O modelo que descreve a cinética de produção de  $CO_2$  foi construído por analogia com a cinética clássica do crescimento microbiológico com limitação de substrato e inibição pelo produto (TRELEA *et al.*, 2004):

$$\frac{dC_P(t)}{dt} = \nu(\theta(t), C_d(t)) \frac{S(t)}{K_S + S(t)} \frac{1}{1 + (E(t)/K_E)^2} (C_P(t) + K_X X_0) \quad (77)$$

onde  $C_P$  é a concentração de  $CO_2$  produzido,  $\nu$  é a taxa específica de fermentação,  $S$  é a concentração de substrato,  $K_S$  é a constante de limitação pelo substrato,  $E$  é a concentração de etanol,  $K_E$  é a constante de inibição pelo etanol,  $K_X$  é a taxa inicial de produção de  $CO_2$  e  $X_0$  é a concentração inicial de leveduras.

As concentrações de substrato e etanol são funções da concentração de  $CO_2$  produzido, dadas por (TRELEA *et al.*, 2004):

$$S(t) = S(0) - Y_{S/C} C_P(t) \quad (78)$$

$$E(t) = Y_{E/C} C_P(t) \quad (79)$$

onde  $Y_{S/C}$  é o fator de rendimento de substrato por massa de  $CO_2$  produzido e  $Y_{E/C}$  é o fator de rendimento de etanol por massa de  $CO_2$  produzido.

A taxa específica de fermentação  $\nu$  é expressa por:

$$\nu(\theta, C_d) = K_v \exp\left(K_{v\theta}(\theta - \theta_{typ}) - K_{vC}(C_d - C_{d,typ})\right) \quad (80)$$

onde  $K_v$  é a taxa de produção específica de  $CO_2$ ,  $K_{v\theta}$  é a sensibilidade térmica de  $K_v$ ,  $\theta$  é a temperatura do sistema,  $\theta_{typ}$  é a temperatura típica de fermentação (13°C),  $K_{vC}$  é a sensibilidade de  $K_v$  com a concentração de  $CO_2$  dissolvido,  $C_d$  é a concentração de  $CO_2$  dissolvido e  $C_{d,typ}$  é a concentração típica de  $CO_2$  dissolvido.

### 3.1.3.2 Modelo para a evolução da concentração de $CO_2$ dissolvido.

Para o desenvolvimento do modelo que descreve a evolução da concentração de  $CO_2$  dissolvido ( $C_d$ ), assumiu-se que o  $CO_2$  produzido ( $C_p$ ) é transferido para a solução devido à grande superfície de contato entre as células de levedura e o mosto. A transferência de massa

entre a solução  $C_d$  e o *headspace*, depende da pressão parcial de  $CO_2$  no *headspace* ( $p_c$ ), da geometria do tanque e da agitação, regida pela constante cinética  $\tau$ . A equação é dada por:

$$\frac{dC_d(t)}{dt} = \frac{dC_p(t)}{dt} - \frac{1}{\tau} [C_d(t) - C_{sat}(\theta(t), p_c(t))] \quad (81)$$

onde  $\tau$  é a taxa de transferência de  $CO_2$  entre o mosto e o *headspace* e  $C_{sat}$  é a concentração de equilíbrio de  $CO_2$  no mosto a uma dada temperatura ( $\theta$ ) e a uma determinada pressão parcial no *headspace* ( $p_c$ ).

De acordo com Trelea *et. al* (2004), a concentração de  $C_{sat}$  foi determinada a partir de tabelas fornecidas pelo Instituto Francês de Cervejaria e Malteria e aproximada pela seguinte equação empírica:

$$C_{sat}(\theta, p) = K_C p_C \left( \frac{\theta + \theta_{abs}}{\theta_{abs}} \right) \exp(-K_{C\theta} \theta) \quad (82)$$

onde  $K_C$  é a constante de  $CO_2$  dissolvido,  $p_C$  é a pressão parcial de  $CO_2$  no *headspace*,  $\theta_{abs}$  constante de conversão para temperatura absoluta e  $K_{C\theta}$  é a sensibilidade térmica do  $CO_2$  dissolvido.

### 3.1.3.3 Modelo para a evolução da concentração de $CO_2$ no *headspace*.

A evolução da concentração de  $CO_2$  no *headspace* ( $C_h$ ) é dada por:

$$\frac{dC_h(t)}{dt} = \frac{\gamma}{\tau} [C_d(t) - C_{sat}(\theta(t), p_c(t))] - \frac{\gamma C_h(t)}{C_h(t) + C_a(t)} \phi_g(t) \quad (83)$$

onde  $C_h$  é a concentração de  $CO_2$  no *headspace*,  $\gamma$  é a razão entre o volume de mosto e o volume de *headspace*,  $C_a$  é a concentração de ar e  $\Phi_g$  a taxa total de eliminação de gás ( $CO_2$  + ar).

A taxa de eliminação de  $CO_2$  é proporcional à fração mássica de  $CO_2$  no *headspace*. A concentração de ar no *headspace* diminui com uma taxa proporcional à fração mássica de ar:

$$\frac{dC_a(t)}{dt} = - \frac{\gamma C_a(t)}{C_h(t) + C_a(t)} \phi_g(t) \quad (84)$$

onde:

$$C_a(0) = \frac{p_{atm} M_a}{R(\theta(0) + \theta_{abs})} \quad (85)$$

As pressões parciais de  $CO_2$  ( $p_c$ ) e ar ( $p_a$ ) foram calculadas utilizando a lei do gás ideal. A variável de importância tecnológica é a pressão total:

$$p_c = \frac{C_h}{M_c} R(\theta + \theta_{abs}) \quad (86)$$

$$p_a = \frac{C_a}{M_a} R(\theta + \theta_{abs}) \quad (87)$$

$$p = p_c + p_a \quad (88)$$

onde  $R$  é a constante do gás ideal,  $M_c$  é a massa molar de  $CO_2$  e  $M_a$  é a massa molar equivalente de ar.

### 3.1.3.4 Modelo para produção de compostos responsáveis pelo aroma – ésteres e alcoóis superiores

Esse modelo também é muito completo no que diz respeito à caracterização dos compostos que fornecem sabor e aroma à cerveja. O *Modelo 3* considera a presença de dois alcoóis superiores e de três ésteres. Com essas informações os autores conseguiram, através do controle de condições operacionais, reproduzir tanto no laboratório quanto na indústria o *flavour* de cervejas comerciais (TRELEA *et al.*, 2004).

A primeira abordagem sobre a determinação da evolução da concentração de compostos responsáveis pelo aroma utilizando a concentração de  $CO_2$  para descrever a sua formação foi feita por Titica *et al.* (2000). Nesse trabalho foi proposto um estudo para desenvolver um modelo aromático da fermentação cervejeira capaz de:

- Permitir o controle e a otimização do processo;
- Descrever o desenvolvimento dos compostos *flavour-ativos* ao longo da fermentação;
- Quantificar os efeitos das condições operacionais – temperatura, pressão no topo do fermentador e concentração inicial de leveduras – na dinâmica de formação dos compostos responsáveis pelo aroma.

Titica *et al.* (2000) elaboraram um modelo para a produção de alcoóis superiores e ésteres sob várias condições operacionais, onde a formação desses compostos foram previstas com base no volume de  $CO_2$  liberado.

Baseados no modelo dinâmico para a produção de  $CO_2$  proposto por Titica *et al.* (2000), Trelea *et al.* (2004) desenvolveram os modelos que descrevem a formação dos ésteres e dos alcoóis superiores.

Dois alcoóis superiores foram considerados no *Modelo 3* com base na sua influencia no *flavour* da cerveja: o álcool isoamílico (*IAL*) e o fenil etanol (*PHL*). A taxa de produção desses alcoóis está relacionada com a taxa de fermentação alcoólica onde seus coeficientes de rendimento  $Y_{i/C}$  dependem apenas das seguintes condições operacionais: temperatura,  $CO_2$  dissolvido e concentração de biomassa no mosto. A equação que descreve a formação dos alcoóis superiores é (TRELEA *et al.*, 2004):

$$\frac{dA_i(t)}{dt} = Y_{i/C}(\theta(t), C_d(t), X_0) \frac{dC_p(t)}{dT} \quad (89)$$

onde  $A_i$  é a concentração do álcool superior  $i$  (*IAL*, *PHL*) e  $Y_{i/C}$  é o coeficientes de rendimento dependente das condições operacionais dado por:

$$Y_{i/C} = W_{i,1} \exp[W_{i,2}(\theta - \theta_{typ}) + W_{i,3}(C_d - C_{d,typ}) + W_{i,4}(X - X_{0,typ}) + W_{i,5}(\theta - \theta_{typ})(C_d - C_{d,typ}) + W_{i,6}(\theta - \theta_{typ})(X - X_{0,typ}) + W_{i,7}(C_d - C_{d,typ})(X - X_{0,typ}) + W_{i,8}(\theta - \theta_{typ})(C_d - C_{d,typ})(X - X_{0,typ})] \quad (90)$$

Os três ésteres selecionados para esse modelo foram o acetato de etila (*ETA*), o hexanoato de etila (*ETX*) e o acetato isoamílico (*IAA*). A produção desses ésteres foi relacionada com a taxa da fermentação alcoólica, assim como os alcoóis superiores, porém, o rendimento nesse caso aumenta com o progresso da fermentação. A equação que descreve a formação dos ésteres é (TRELEA et al., 2004):

$$\frac{dEs_j(t)}{dt} = Y_{i/C}(\theta(t), C_d(t), X_0)C_p(t) \frac{dC_p(t)}{dT} \quad (91)$$

onde  $Es_j$  é a concentração do éster  $j$  (*ETA*, *ETX*, *IAA*).

O efeito das condições operacionais na taxa de rendimento  $Y_{i/C}$  apresenta a mesma expressão matemática utilizada para os alcoóis superiores.

### 3.1.3.5 Modelo para a produção e consumo de diacetil

Outra grande vantagem do *Modelo 3* é detalhada por Trelea *et al.* (2002). Nesse trabalho, foi desenvolvido um modelo para a predição dos valores de diacetil ao longo do processo de fermentação que apresenta vantagens para aplicações industriais. Esse modelo é baseado num modelo preditivo para a fermentação alcoólica que apresenta variáveis de fácil mensuração em processos industriais, tais como concentração de  $CO_2$  e/ou índice de refração. Além disso, não é necessário quantificar as variáveis-chave para a produção de diacetil que usualmente não são medidas na indústria, como a concentração de valina, a concentração de levedura ativa ou a taxa específica de crescimento. A equação que descreve a produção e consumo de diacetil no *Modelo 3* é (TRELEA *et al.* 2002):

$$\frac{dD_y(t)}{dt} = Y_{D_y/C}(t) \frac{dC_p(t)}{dt} - K_{D_y} \exp[K_{D_y\theta}(\theta - \theta_0)] D_y(t) \quad (92)$$

onde  $D_y$  é a concentração de diacetil,  $Y_{D_y/C}$  é o fator de rendimento de diacetil por massa de  $CO_2$ ,  $K_{D_y}$  é a constante de redução de diacetil e  $K_{D_y\theta}$  é a constante de sensibilidade térmica.

É importante ressaltar que as características dos microrganismos e do meio estão inclusas no modelo através dos valores numéricos do rendimento de diacetil ( $Y_{A/C}$ ), da constante de redução de diacetil ( $K_{D_y}$ ) e da constante de sensibilidade térmica ( $K_{D_y\theta}$ ) (TRELEA *et al.*, 2002).

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 4.1 Simulações do Processo

#### 4.1.1 Simulação do processo fermentativo cervejeiro descrito pelo Modelo 1

A primeira etapa para realizar o estudo deste processo foi a implementação do *Modelo 1* em linguagem computacional. O êxito desta etapa foi confirmado através da comparação dos resultados da simulação deste modelo com os resultados descritos na literatura (GEE, 1990; GEE & RAMIREZ, 1996; RAMIREZ & MACIEJOWSKI, 2007; etc.).

Para fins de controle do processo, o balanço de energia do sistema foi modelado considerando duas abordagens: *i*) utilizando a taxa de refrigeração,  $u$  ( $kJ h^{-1} m^{-3} ^\circ C^{-1}$ ), como variável manipulada (GEE & RAMIREZ, 1987; GEE & RAMIREZ, 1996; RAMIREZ & MACIEJOWSKI, 2007) e; *ii*) manipulando a vazão de fluido refrigerante,  $F_C$  ( $kg h^{-1}$ ), (GEE, 1990).

Os controladores do tipo PID, com algoritmo na forma de velocidade, utilizados na simulação dos processos em malha fechada ( $u$  e  $F_C$ ) foram retirados do estudo de Ramirez & Maciejowski (2007) e são apresentados, respectivamente, nas equações abaixo:

$$u(t) = u(t - 1) + k_i \cdot h \cdot e(t) + k_p \cdot h \cdot (e(t) - e(t - 1)) \quad (93)$$

$$F_C(t) = F_C(t - 1) + k_i \cdot h \cdot e(t) + k_p \cdot h \cdot (e(t) - e(t - 1)) \quad (94)$$

Os valores dos parâmetros e as condições de operação utilizadas para o controle do processo são descritos no ANEXO D.

Apresentam-se a seguir os resultados da simulação da etapa fermentativa do processo de produção de cerveja em malha aberta (Seção 4.1.1.1) e malha fechada, manipulando  $u$  (Seção 4.1.1.2) e  $F_C$  (Seção 4.1.1.3). Será demonstrado graficamente como as principais variáveis do processo se comportam nessas diferentes condições de operação.

##### 4.1.1.1 Simulação em malha aberta

A Figura 14 mostra como, sem a atuação do controlador, a temperatura alcança valores considerados altos para o processo de fermentação cervejeira.

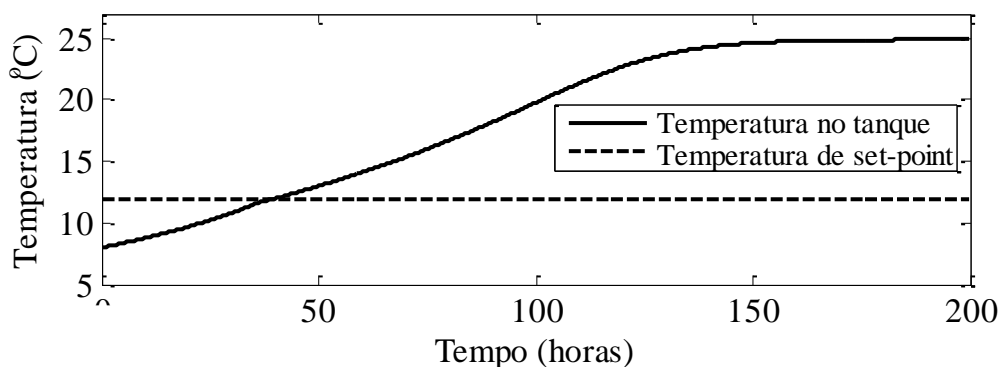


Figura 14 – Dinâmica da temperatura no tanque de fermentação em malha aberta.

Gee & Ramirez (1988) definem  $12^{\circ}\text{C}$  como sendo a temperatura máxima para o processo fermentativo ser conduzido e utilizaram este valor como o *set point* de temperatura de fermentação em seus trabalhos. Conforme pode ser observado na Figura 14, a temperatura ultrapassa o *set point* em aproximadamente 40 horas de processo, chegando ao final da fermentação com valor superior ao dobro do desejado.

Com isso, as outras variáveis do sistema, que são dependentes da temperatura, apresentam valores não convencionais para a fermentação cervejeira, a começar pelos substratos, como observado na Figura 15.

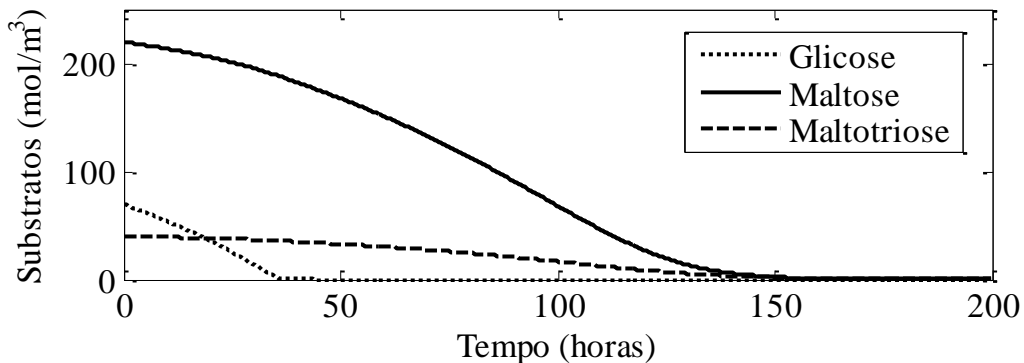


Figura 15 – Dinâmica do consumo de substratos em malha aberta.

Após 160 horas, praticamente todo o substrato já foi consumido devido ao aumento da produção de biomassa provocada pela alta temperatura de fermentação.

A concentração de biomassa atinge um valor superior ao máximo atingido pelo processo com uma temperatura controlada ( $239,34 \text{ mol/m}^3$ ) em aproximadamente 114 horas, conforme observado na Figura 16. Após esse tempo, a concentração de biomassa ainda aumenta, tendendo a se estabilizar após aproximadamente 140 horas de fermentação e chegando a um valor final de  $253 \text{ mol/m}^3$ .

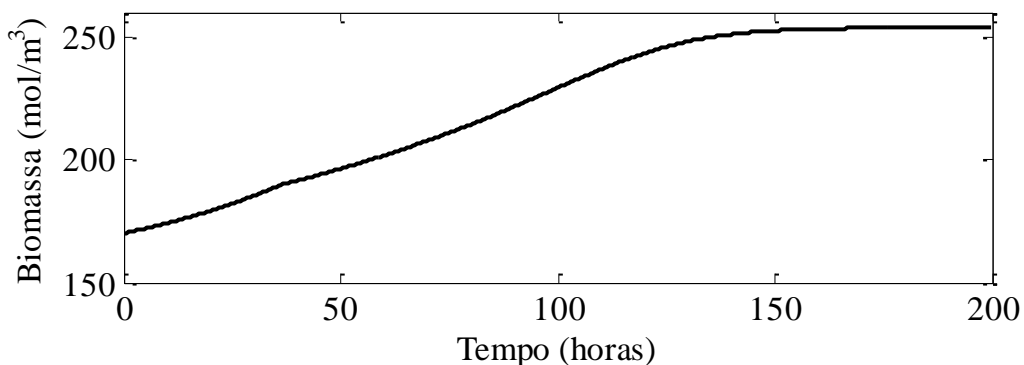


Figura 16 – Dinâmica da concentração de biomassa em malha aberta.

A elevada taxa de produção de biomassa leva a um alto consumo de substrato que, conseqüentemente, aumenta as taxas de produção de etanol e de  $\text{CO}_2$  – variáveis cujas concentrações são proporcionais ao consumo de substrato – levando a uma cerveja com conteúdo alcoólico indesejado e o excesso de gás pode levar a problemas no equipamento. A dinâmica da concentração do etanol é ilustrada na Figura 17 e a da concentração de  $\text{CO}_2$  na Figura 18.



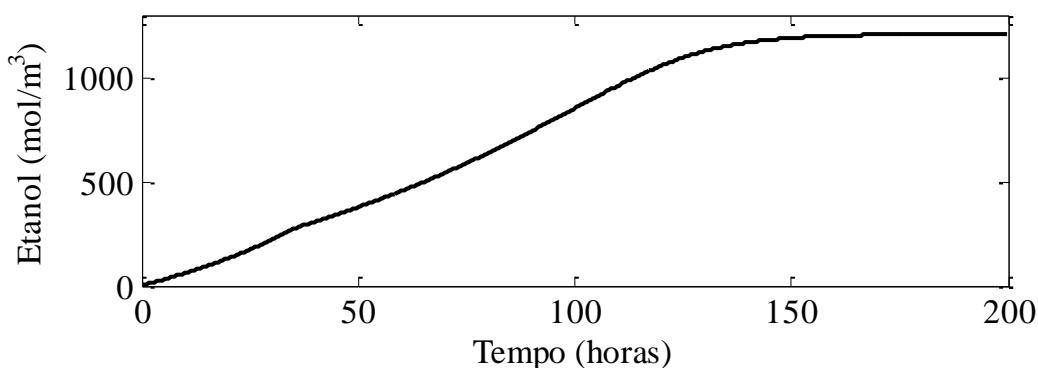


Figura 17 – Dinâmica da concentração de etanol em malha aberta.

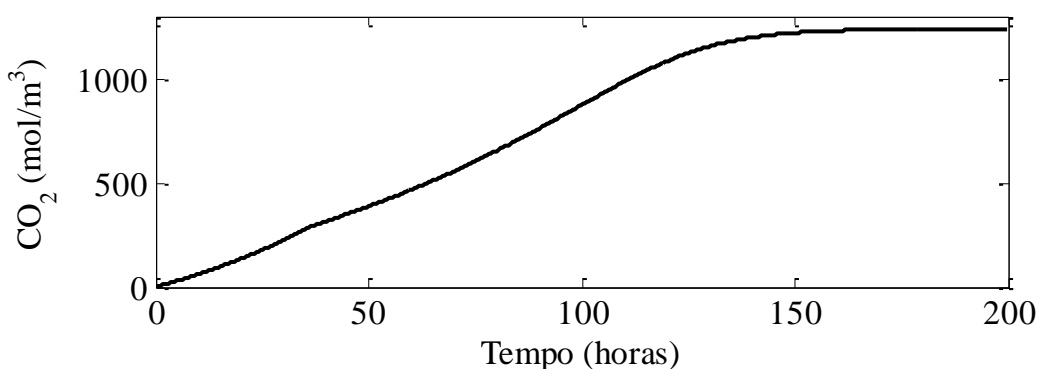


Figura 18 – Dinâmica da concentração de CO₂ em malha aberta.

O diacetil é um metabólito que oferece sabor e odor desagradáveis à cerveja, deixando-a com um gosto amanteigado. Quanto menor a concentração desse composto no final da fermentação, melhor a qualidade da cerveja. Nestas condições (malha aberta), a concentração ao final do processo é praticamente zero, como observado na Figura 19.

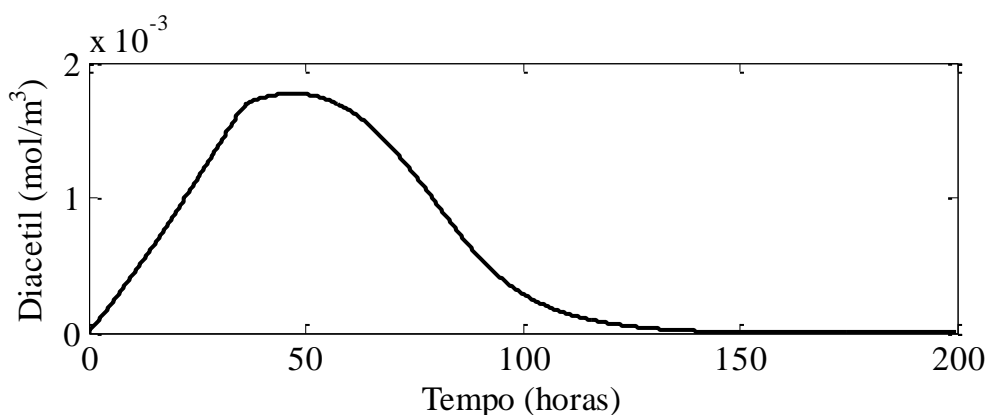


Figura 19 – Dinâmica da concentração de diacetil em malha aberta.

Contudo, este resultado não é tão vantajoso porque, apesar de ser uma variável-chave do processo fermentativo, a concentração de diacetil não é o único parâmetro que deve ser avaliado para garantir uma boa condução do processo. Outras propriedades do produto devem ser consideradas tais como as concentrações de etanol e de CO₂ que, como observado nessa seção, não foram satisfatórias. É importante ressaltar que dependendo da concentração final de diacetil (que deve ser em torno de 0,01 ppm) este composto pode ser eliminado na fermentação secundária, também chamada de maturação.

Outro composto que apresenta dinâmica semelhante ao diacetil é o acetaldeído. Segundo Palmer (2007), esse composto fornece à cerveja um sabor parecido com o de maçã verde e é produzido na fase primária do ciclo da fermentação – como parte do processo de produção de etanol – e se reduz gradativamente ao longo da fermentação e nas etapas posteriores. A sua produção é influenciada por:

- Altas temperaturas.
- Excesso de leveduras.
- Baixa aeração na fase de preparo do inóculo.

A dinâmica da concentração de acetaldeído ocorre como mostra a Figura 20.

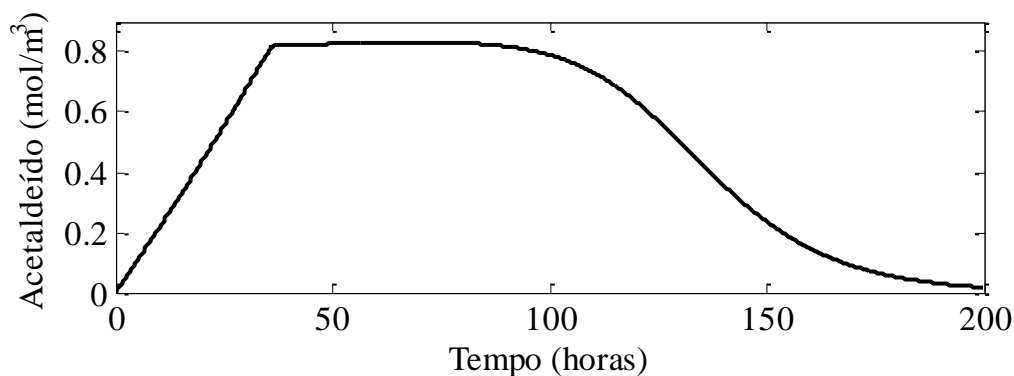


Figura 20 – Dinâmica da concentração de acetaldeído em malha aberta.

Como citado por Palmer (2007), a concentração máxima de acetaldeído é obtida na fase primária da fermentação, em torno de 40 horas e este metabólito é consumido quase por completo ao final do processo. Assim como no caso do diacetil, apesar deste resultado parecer ótimo, esse comportamento não é satisfatório, pois implica na perda de qualidade do produto em virtude da alteração das outras dinâmicas de interesse, como etanol e  $CO_2$ . De acordo com CERVESIA (2006), estudos realizados na Inglaterra com 18 marcas de cerveja mostram que os índices de acetaldeído encontrados nas cervejas são da ordem de 2,6 a 13,5 mg/l de bebida.

Assim como o diacetil, o acetaldeído também é consumido na fermentação secundária, ou maturação. Logo, a concentração de acetaldeído deve ser mínima ao final do processo fermentativo para poder ser metabolizado nas etapas posteriores evitando os problemas mostrados na seção 2.4.1.

Outras dinâmicas de importância para a qualidade da cerveja são as de consumo de aminoácidos, pois como mencionado na seção 3.1.1.6, certos aminoácidos são associados à formação de compostos responsáveis pelo aroma específicos na cerveja, particularmente os alcoóis superiores.

Como os aminoácidos são utilizados inicialmente pelas células como elemento estrutural, a taxa de consumo de aminoácidos ocorre em paralelo com a taxa de crescimento microbiano (GEE, 1990). A dinâmica de consumo dos aminoácidos é ilustrada na Figura 21.

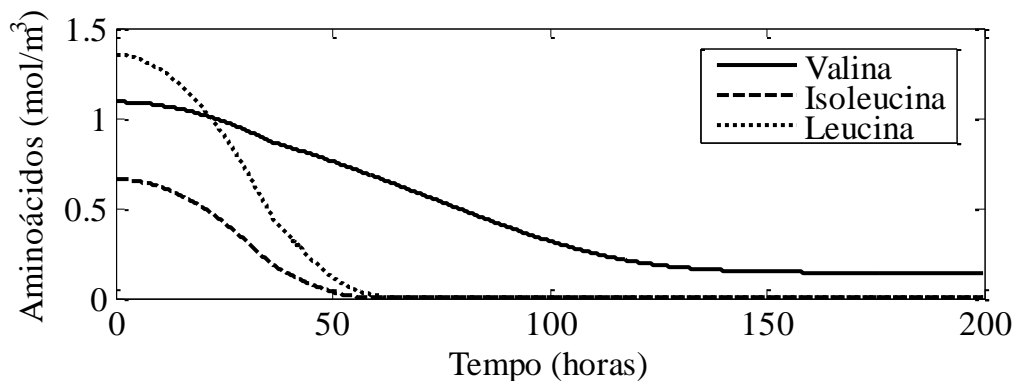


Figura 21 – Dinâmica da concentração de aminoácidos em malha aberta.

Uma vez que a taxa de produção de biomassa com o processo em malha aberta é alta, o consumo de aminoácidos é alto, como pode ser verificado na Figura 21. Nessas condições, a leucina e a isoleucina apresentam concentrações inferiores a  $0,01 \text{ mol/m}^3$  em torno de 70 horas de fermentação e a concentração de valina apresenta uma redução bem significativa ao final do processo fermentativo.

O alto consumo de aminoácidos não é desejável, pois como mencionado nessa seção, esses compostos são os precursores dos alcoóis superiores, metabólitos que fornecem sabor e aroma desagradáveis para a cerveja. A dinâmica da produção dos alcoóis superiores é ilustrada na Figura 22.

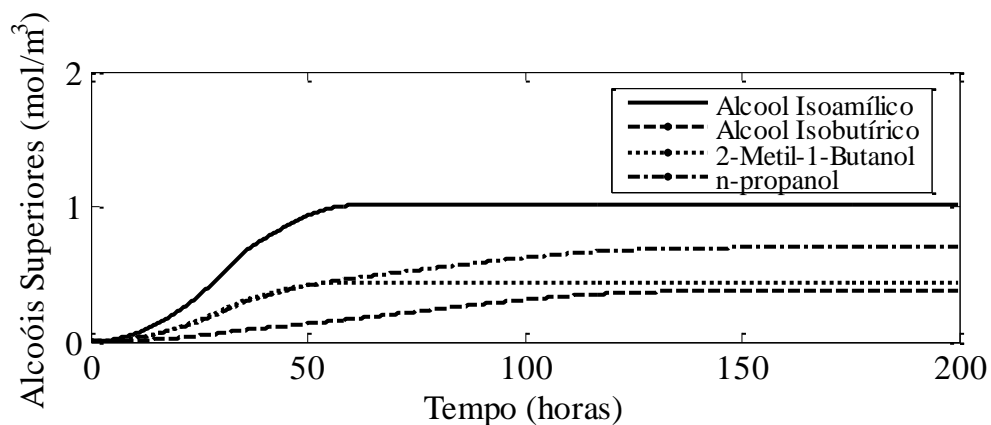


Figura 22 – Dinâmica da concentração de alcoóis superiores em malha aberta.

As concentrações dos três ésteres (acetato de etila, caproato de etila e acetato isoamílico) modelados por Gee (1990) dependem, além da concentração de biomassa, da taxa de consumo dos açúcares (acetato de etila), da taxa específica de crescimento microbiano (caproato de etila) e da taxa de produção específica do álcool isoamílico (acetato isoamílico).

Como já mencionado anteriormente nessa seção, a concentração de biomassa, assim como as taxas específicas de consumo de açúcar e crescimento microbiano foram afetadas pelas altas temperaturas do sistema em malha aberta, assumindo valores mais altos do que o esperado. Isso acaba levando a uma alteração na concentração padrão dos ésteres, fazendo com que eles assumam valores superiores àqueles normalmente encontrados nas cervejas comerciais. A dinâmica da produção de ésteres é demonstrada na Figura 23.

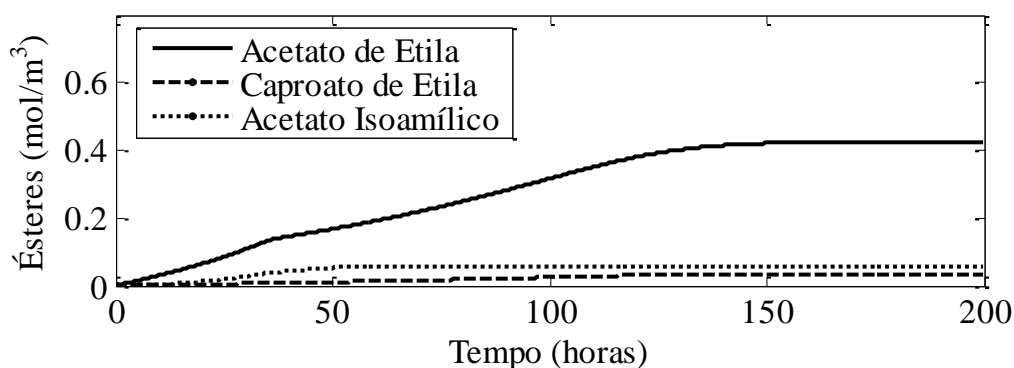


Figura 23 – Dinâmica da concentração de ésteres em malha aberta.

Altas concentrações de ésteres na cerveja podem fornecer à bebida um aroma extremamente frutal, o que não seria comum e tampouco bem aceito pelo consumidor em geral.

De modo geral, observam-se no sistema em malha aberta as seguintes características:

- A produção de compostos responsáveis pelo aroma será elevada, levando a cervejas com perfil aromático pouco comum para o consumidor.
- Não restará fonte de energia suficiente para a realização da fermentação secundária.
- Não restarão carboidratos para fornecer as propriedades sensoriais necessárias para uma cerveja de qualidade.
- A concentração de etanol no produto final é superior à encontrada nas cervejas comerciais, levando à não aceitação do produto.
- A alta produção de  $CO_2$  pode provocar problemas nos equipamentos.

Dessa forma, pode-se concluir que a etapa fermentativa da produção de cerveja necessita de um sistema de controle de temperatura adequado para ser conduzido de forma satisfatória.

#### 4.1.1.2 Simulação em malha fechada manipulando $u$

Para resolver os problemas discutidos na seção anterior, deve-se trabalhar com um sistema em malha fechada, onde a estrutura de controle deve ser capaz de manter a temperatura do tanque de fermentação no *set point*, evitando assim que o processo seja conduzido em valores extremos de temperatura e, como consequência, garantindo a qualidade do produto final.

Esta estrutura de controle consiste numa jaqueta com circulação de um fluido refrigerante que, com o auxílio de um controlador, mantém a temperatura do processo em um valor fixo pré-determinado, conforme ilustrado na Figura 24.

Para verificar a carga térmica necessária para refrigerar o processo com a manutenção da temperatura no *set point* de  $12^\circ C$  foi realizada uma simulação com o processo controlado através da manipulação da taxa de refrigeração  $u$ . Segundo Gee (1990), a variável manipulada,  $u$ , pode variar entre 0 e  $40 (kJ h^{-1} m^{-3} K^{-1})$ , e o sistema de controle usa água a  $0^\circ C$  como fluido refrigerante.

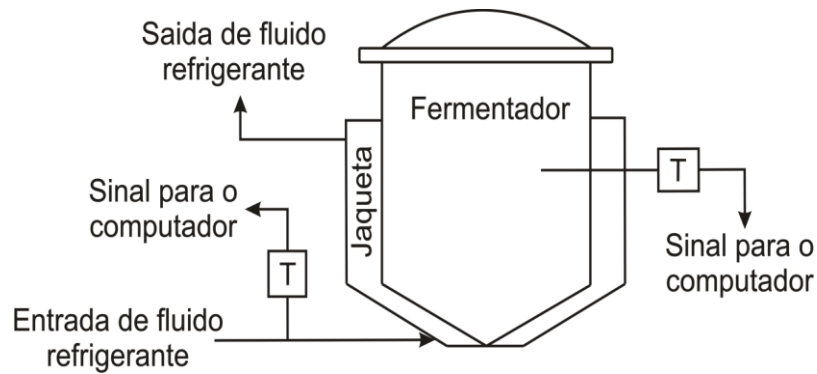


Figura 24 – Configuração básica do sistema de controle.

A carga térmica (variável manipulada) necessária para controlar o processo fermentativo a uma temperatura fixa de  $12^{\circ}\text{C}$  e a dinâmica da temperatura do mosto são ilustradas na Figura 25.

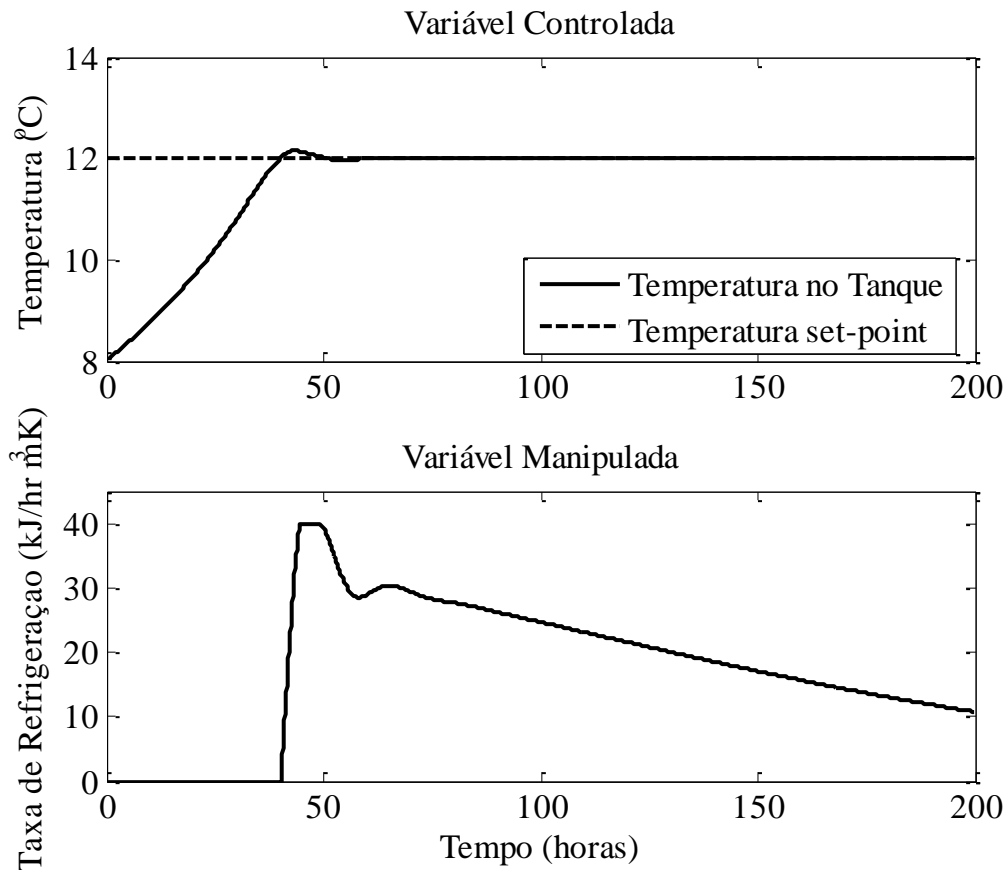


Figura 25 – Dinâmica da temperatura e da taxa de refrigeração.

Como pode ser observado na Figura 25, a temperatura chega ao *set point* em aproximadamente 40 horas de processo. Nesse instante o controlador é acionado e verifica-se que é necessário um sistema de troca térmica com capacidade de aproximadamente  $40 \text{ kJ h}^{-1} \text{ m}^{-3} \text{ K}^{-1}$ . O fluido de refrigeração utilizado neste processo é água a  $0^{\circ}\text{C}$ .

Com a temperatura controlada, o consumo de substrato apresenta-se na forma que é comumente encontrado na indústria, como mostra a Figura 26.

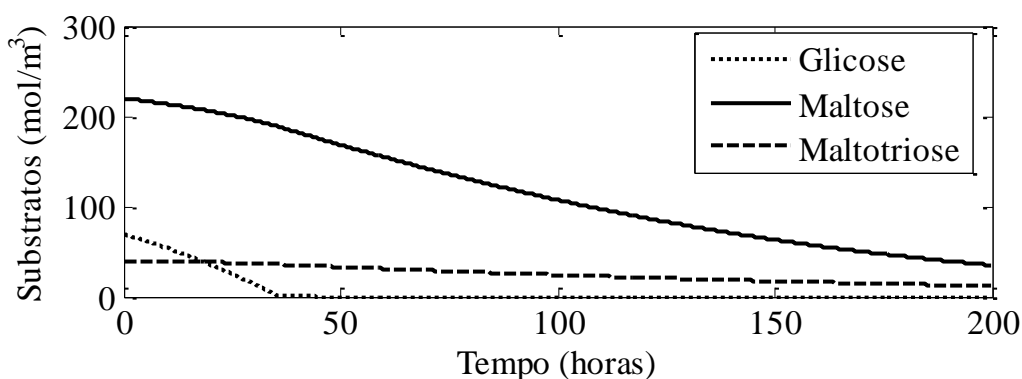


Figura 26 – Dinâmica da concentração de substratos – controle  $u$ .

Essa dinâmica é a ideal para o processo, pois, ao final da fermentação, ainda há substrato no meio em concentração suficiente para a realização da fermentação secundária de forma adequada, além de fornecer ao produto final o teor de carboidratos que confere o “corpo” característico da cerveja.

Com o controle adequado da temperatura de fermentação, a taxa de consumo de substrato e, por consequência, a taxa de crescimento da biomassa apresentam-se de modo satisfatório onde, ao final da fermentação, a concentração de leveduras atinge aproximadamente  $240 \text{ mol/m}^3$ . Este comportamento difere daquele verificado no sistema em malha aberta, onde essa concentração de biomassa foi atingida em torno de 140 horas de processo. A dinâmica desta variável é ilustrada na Figura 27.

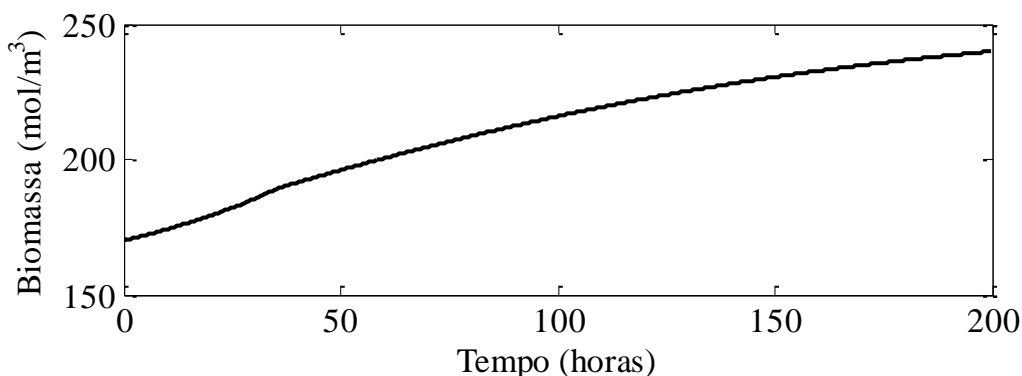


Figura 27 – Dinâmica da concentração de biomassa – controle  $u$ .

O crescimento controlado de biomassa a valores adequados leva a taxas de produção de etanol (Figura 28) e de  $CO_2$  (Figura 29) menores e mais adequadas do que aquelas observadas no processo em malha aberta.

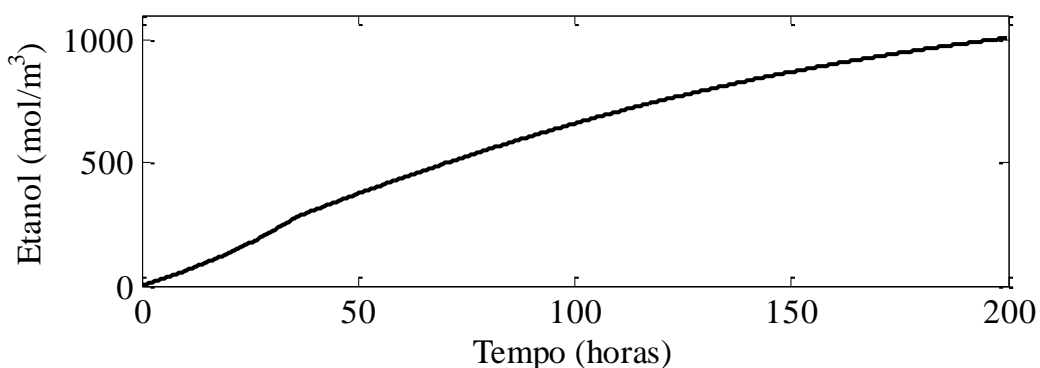


Figura 28 – Dinâmica da concentração de etanol – controle  $u$ .

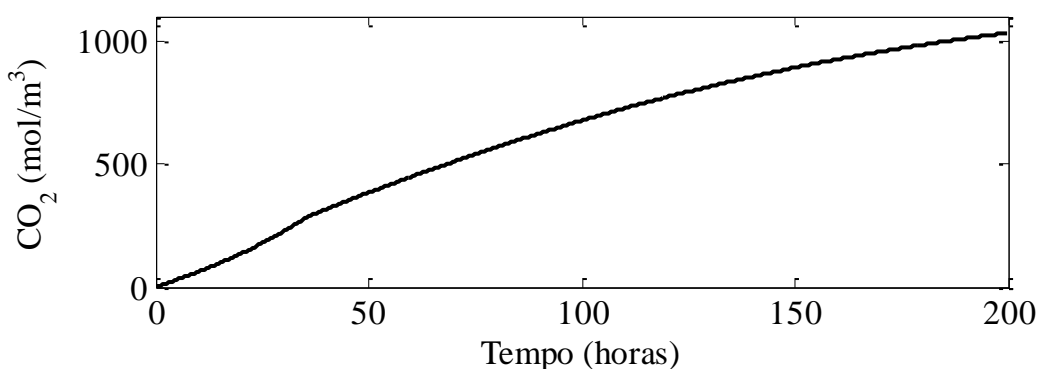


Figura 29 – Dinâmica da concentração de  $CO_2$  – controle  $u$ .

O comportamento dessas variáveis pode ser explicado pelo fato das taxas de consumo de substrato e de crescimento microbiano serem menores do que a do sistema em malha aberta. No sistema em malha aberta todo substrato presente no mosto é convertido em  $CO_2$  e etanol, levando a concentrações finais desses produtos maiores do que o desejado. No sistema em malha fechada, onde a conversão dos substratos é incompleta, as concentrações finais de  $CO_2$  e de etanol oscilam em torno de  $1000 \text{ mol/m}^3$ , valores normalmente encontrados nas cervejas comerciais.

Por outro lado, o diacetil não foi totalmente consumido ao término do processo, como ocorreu no sistema em malha aberta. Porém, esse fato não é tão relevante, pois como mencionado na Seção 4.1.1.1, a concentração de diacetil deve estar em torno de  $0,01 \text{ ppm}$  ao término da fermentação principal, visto que este composto pode ser metabolizado na fermentação secundária. Este fato ocorre nesse processo controlado, conforme pode ser observado na Figura 30.

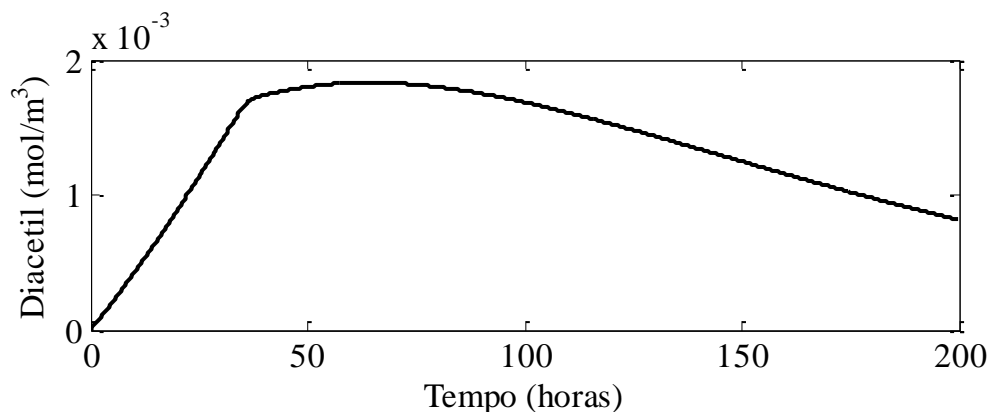


Figura 30 – Dinâmica da concentração de diacetil – controle  $u$ .

Assim como o diacetil, o acetaldeído não foi totalmente consumido ao término do processo, como ocorreu no sistema em malha aberta. Esse comportamento pode ser observado na Figura 31.

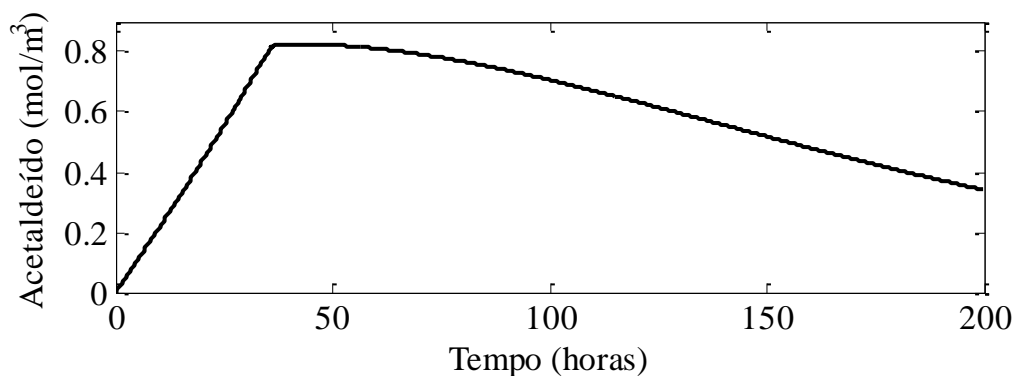


Figura 31 – Dinâmica da concentração de acetaldeído – controle  $u$ .

A concentração de acetaldeído deve ser mínima ao sair da fermentação principal, visto que este composto pode ser metabolizado na fermentação secundária e deve ser consumido nessa etapa devido à sua toxicidade.

De modo diferente do sistema em malha aberta, onde a taxa de produção de biomassa é alta e o consumo de aminoácidos é alto, as dinâmicas de consumo de aminoácidos do sistema em malha fechada com controle  $u$  são melhores controladas, conforme observado na Figura 32.

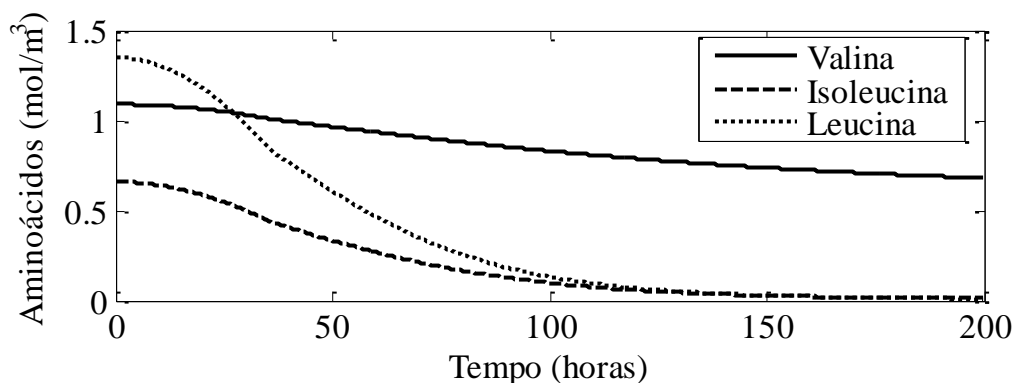


Figura 32 – Dinâmica da concentração de aminoácidos – controle  $u$ .



As concentrações de isoleucina e leucina atingiram valores inferiores a  $0,01 \text{ mol/m}^3$  após 160 horas de processo, levando a um melhor controle da produção dos alcoóis superiores cujas dinâmicas são demonstradas na Figura 33.

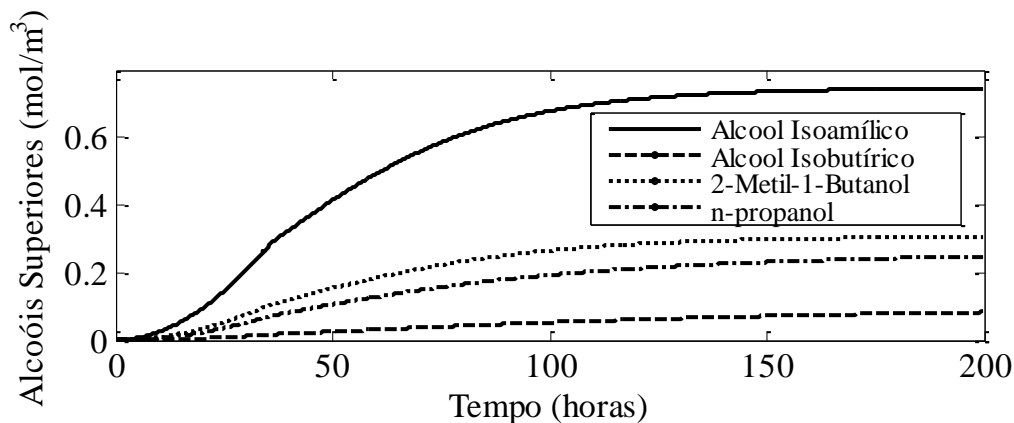


Figura 33 – Dinâmica da concentração de alcoóis superiores – controle  $u$ .

Como mencionado na seção anterior, a concentração dos ésteres depende, além da concentração de biomassa, das taxas de consumo dos açúcares, do crescimento microbiano e da produção específica do álcool isoamílico.

Em malha fechada, como já demonstrado nessa seção, todas essas taxas são menores do que a do sistema em malha aberta, logo, a produção de ésteres apresenta uma dinâmica melhor controlada e com menor concentração final, levando a um produto com aroma menos frutal e mais típico das cervejas comerciais. Essa dinâmica é demonstrada na Figura 34.

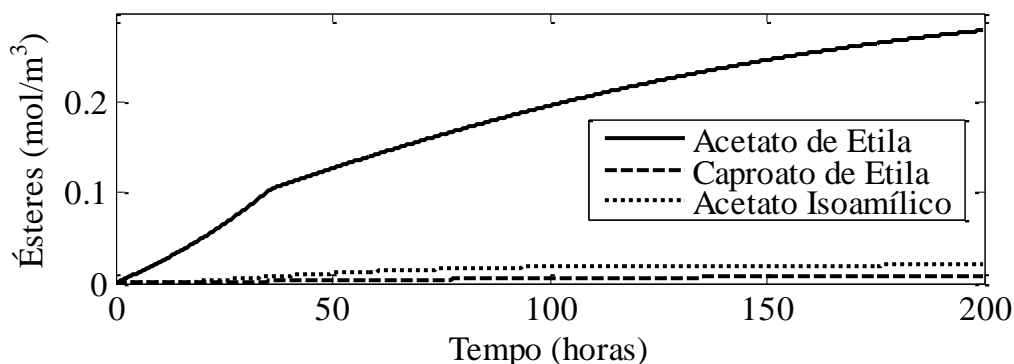


Figura 34 – Dinâmica da concentração de ésteres – controle  $u$ .

#### 4.1.1.3 Simulação em malha fechada manipulando $F_c$

A partir da simulação do modelo em malha fechada utilizando  $u$  como variável manipulada, foi possível identificar qual é a demanda energética necessária para realizar a troca térmica entre o tanque de fermentação e a jaqueta.

Contudo, em sistemas reais, o controle da temperatura do processo fermentativo não é realizado pela taxa de refrigeração ( $u$ ) e sim pela vazão do fluido de refrigeração ( $F_c$ ) no interior da jaqueta.

A seguir, apresentam-se os resultados da simulação do processo fermentativo nas mesmas condições operacionais descritas na seção 4.1.1.2, utilizando agora  $F_c$  como variável manipulada.

Com relação à temperatura do tanque de fermentação, as principais diferenças entre as simulações com o controlador manipulando  $u$  e  $F_C$  são a dinâmica da temperatura no início da fermentação e o tempo que o processo leva para chegar à temperatura de *set point*. O resultado é ilustrado na Figura 35.

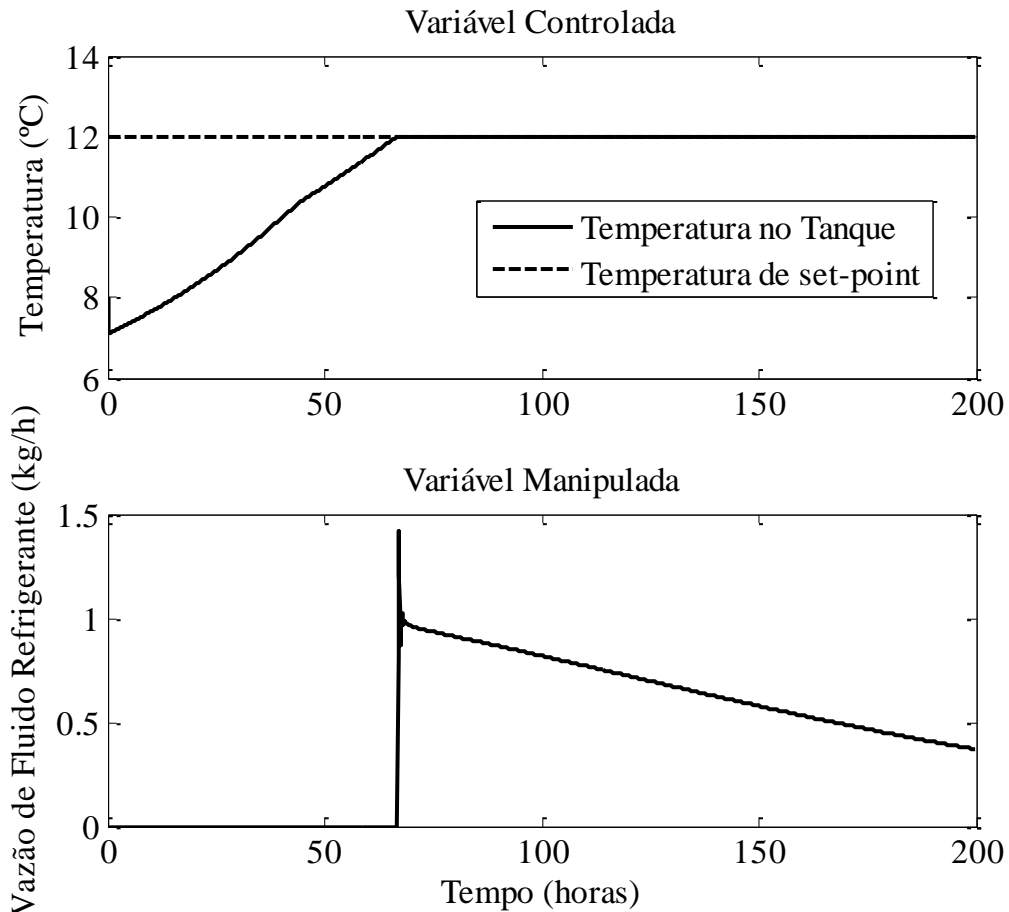


Figura 35 – Dinâmica da temperatura de Fermentação – Controle  $F_C$ .

O atraso na evolução da temperatura é provocado pela redução da temperatura inicial do mosto de  $8^{\circ}\text{C}$  para  $7,10^{\circ}\text{C}$  em torno de vinte e cinco minutos de fermentação, conforme pode ser observado na Figura 36, que é uma ampliação da Figura 35 neste intervalo de tempo.

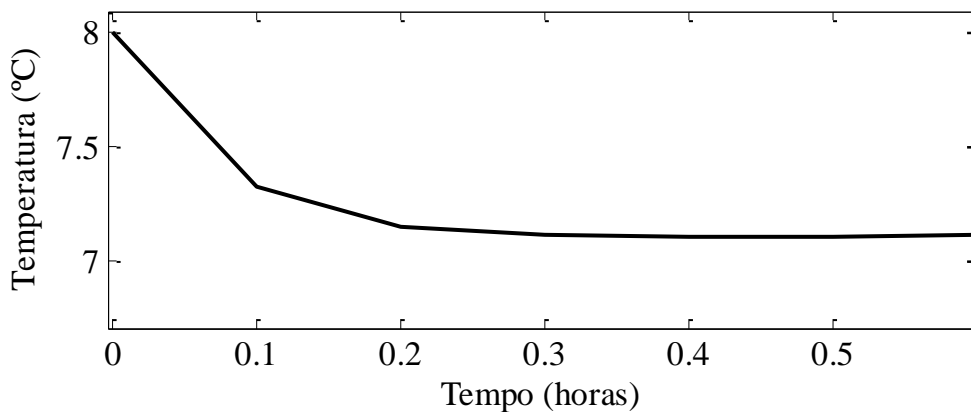


Figura 36 – Redução da temperatura no início da fermentação.

A diferença entre as dinâmicas da temperatura do processo controlado por  $u$  e o processo controlado por  $F_c$  é ilustrada na Figura 37.

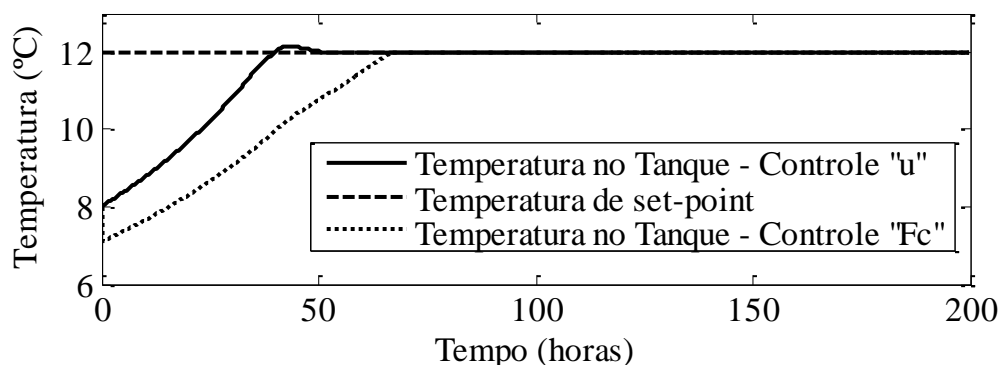


Figura 37 – Comparação entre as dinâmicas da temperatura de fermentação – Controle  $u$  e Controle  $F_c$ .

Esse fenômeno ocorre porque no interior da jaqueta do tanque de fermentação já existe água a  $0^{\circ}\text{C}$  antes de iniciar o processo fermentativo, ou seja, já no início da fermentação ocorre troca térmica entre o mosto, que está a  $8^{\circ}\text{C}$ , com a água de refrigeração, que está a  $0^{\circ}\text{C}$ . Esta troca térmica leva à redução da temperatura inicial do mosto e, em paralelo, ao aumento da temperatura da água no interior da jaqueta, conforme ilustrado na Figura 38.

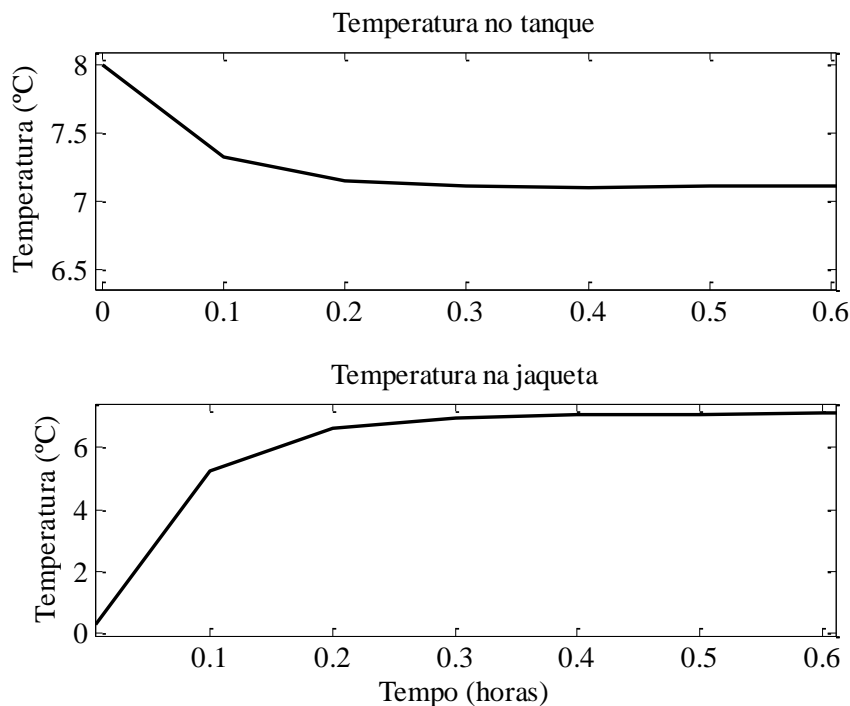


Figura 38 – Dinâmicas das temperaturas do tanque de fermentação e da jaqueta no início da fermentação.

Esse problema é recorrente e esperado em sistemas reais, mas caso seja necessário ou desejável que o processo seja conduzido com uma dinâmica de temperatura próxima à ocorrida na fermentação com controle " $u$ ", foi proposta uma possível solução para esse problema.

Uma solução seria realizar um aumento da temperatura inicial do mosto em 1,5°C, o que acaba por ajustar melhor a dinâmica da temperatura, conforme mostra a Figura 39.

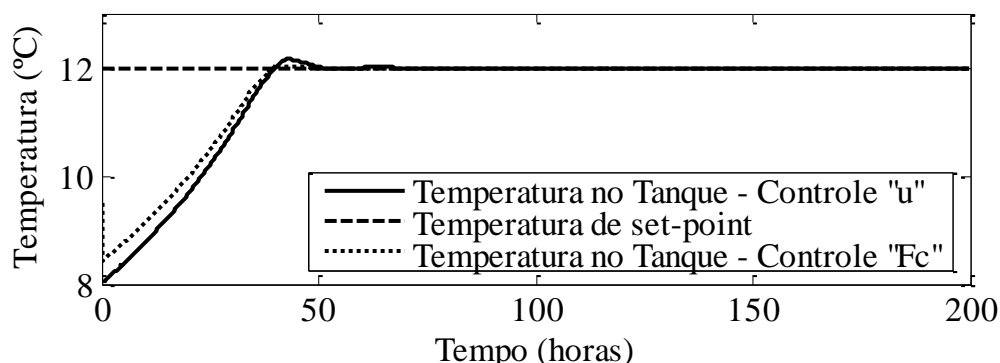


Figura 39 – Comparação entre as dinâmicas – Controle  $u$  e Controle  $F_c$  (proposta 1).

As demais variáveis do processo, apesar de apresentarem pequenos desvios nas suas dinâmicas devido ao atraso inicial na dinâmica da temperatura no processo (Figura 37), não sofreram alterações significativas ao longo do processo quando comparadas com os respectivos resultados da simulação do processo fermentativo com o controle  $u$ . Essas diferenças são ilustradas na Tabela 5

Tabela 5 – Diferença entre as concentrações finais dos produtos e subprodutos de fermentação – controle  $u$  e controle  $F_c$ .

Composto	Concentração			
	Final $u$ (mol/m <sup>3</sup> )	Final $F_c$ (mol/m <sup>3</sup> )	Diferença (mol/m <sup>3</sup> )	Diferença (g/l)
Glicose	0	0	0	0
Maltose	34,919	39,249	4,3302	1,4809284
Maltotriose	11,956	12,91	0,954	0,480816
Biomassa	239,9428	238,42	1,524	0,0366522
Etanol	1006,6	984,52	22,1234	1,0176764
CO <sub>2</sub>	1032,9	1010,2	22,6996	0,9987824
Diacetil	0,00081722	0,00089756	0,000080334	6,90872E-06
Acetaldeído	0,34143	0,37136	0,0299	0,0013156
Valina	0,68085	0,67963	0,0012	0,0001404
Leucina	0,0097517	0,0095185	0,00023329	3,0561E-05
Isoleucina	0,011463	0,011232	0,00023157	3,03357E-05
Alcool Isoamílico	0,74652	0,74665	0,00012994	1,14347E-05
2-Metil-1-Butanol	0,30611	0,30622	0,00024833	2,16047E-05
Alcool Isobutírico	0,083057	0,083305	0,0001093	8,0882E-06
n-propanol	0,24856	0,2489	0,0003419	0,000020514
Acetato de Etila	0,28086	0,27562	0,0052	0,0005304
Caproato de Etila	0,0082533	0,0080734	0,00017984	2,5897E-05
Acetato Isoamílico	0,020081	0,020085	3,4954E-06	4,54402E-07

Os resultados da simulação do processo com controle  $F_c$ , mostrando a diferença entre o referido controle e o controle  $u$ , são ilustrados graficamente a seguir, onde as Figuras 40, 46,

47 e 48, que representam respectivamente as dinâmicas de consumo de substratos, consumo de aminoácidos, produção de alcoóis superiores e produção de ésteres, apresentam uma particularidade: cada linha cheia adjacente a uma linha tracejada corresponde ao respectivo composto, porém com controle diferenciado.

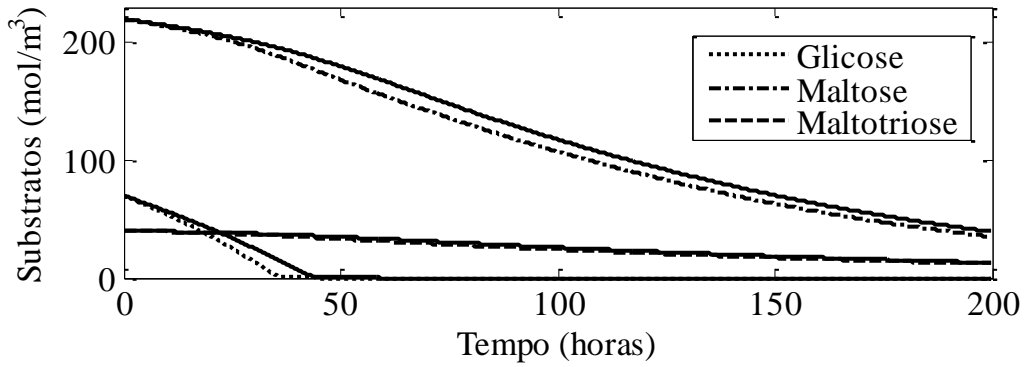


Figura 40 – Comparação entre as dinâmicas do consumo de substratos – linhas tracejadas ( $u$ ), linhas cheias ( $F_c$ ).

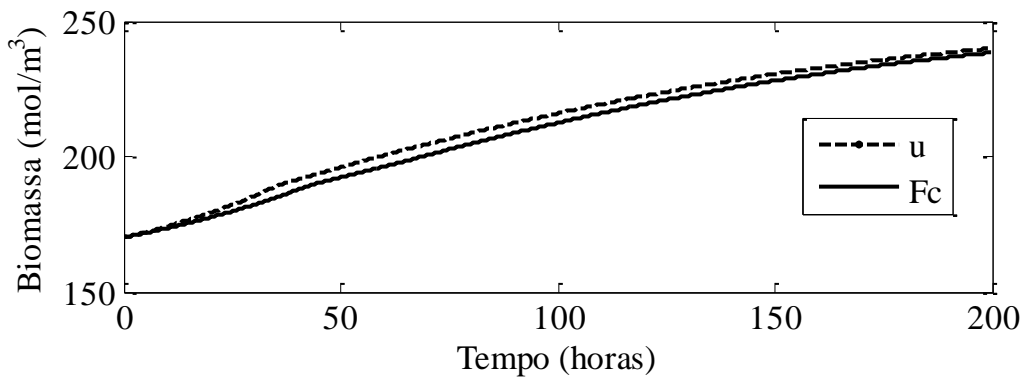


Figura 41 – Comparação entre as dinâmicas do crescimento microbiano – Controle  $u$  e Controle  $F_c$ .

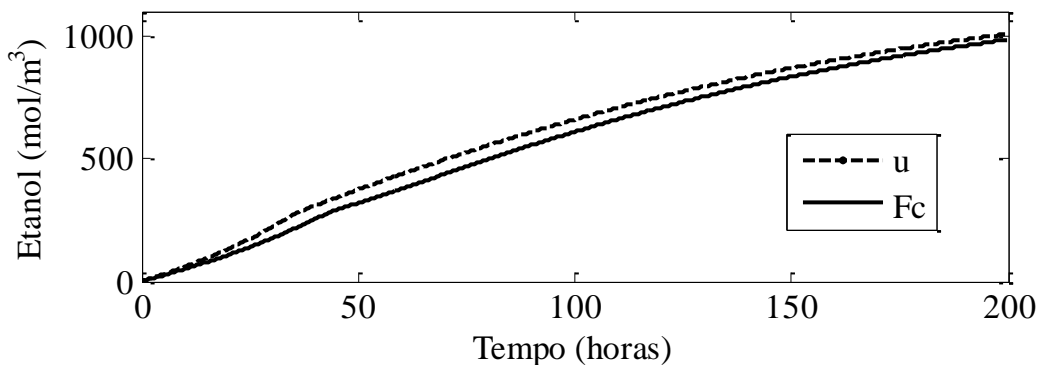


Figura 42 – Comparação entre as dinâmicas da produção de etanol – Controle  $u$  e  $F_c$ .

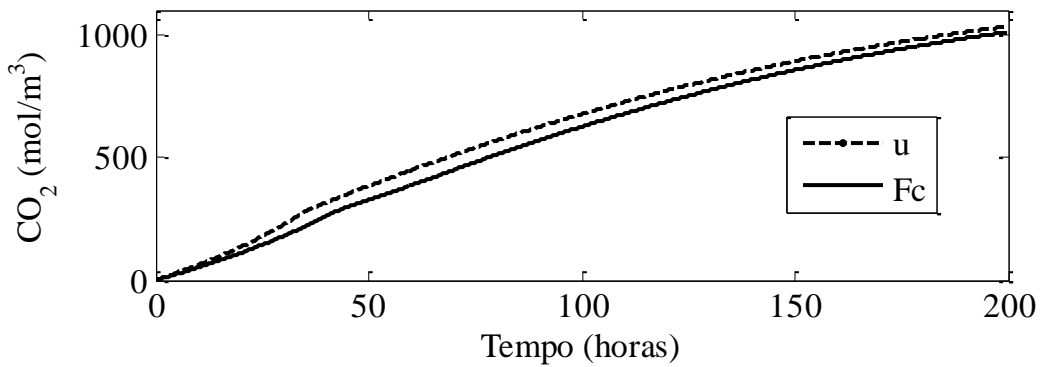


Figura 43 – Comparação entre as dinâmicas da produção de  $CO_2$  – Controle  $u$  e Controle  $F_c$ .

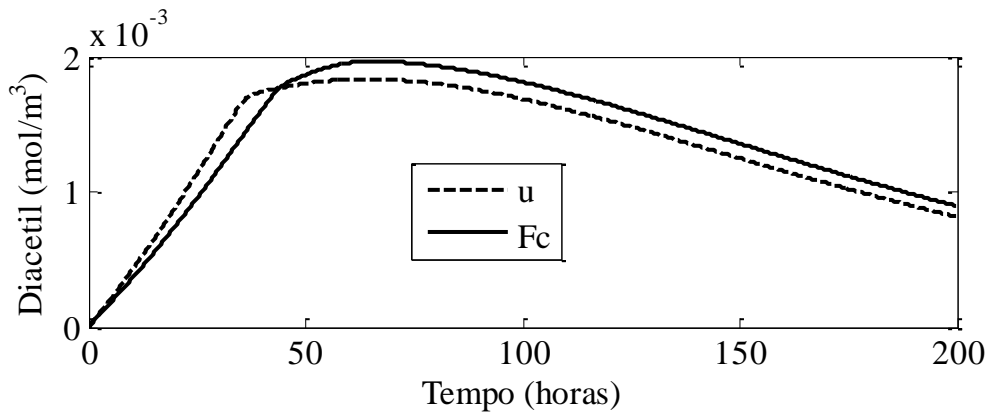


Figura 44 – Comparação entre as dinâmicas da produção e consumo de diacetil – Controle  $u$  e Controle  $F_c$ .

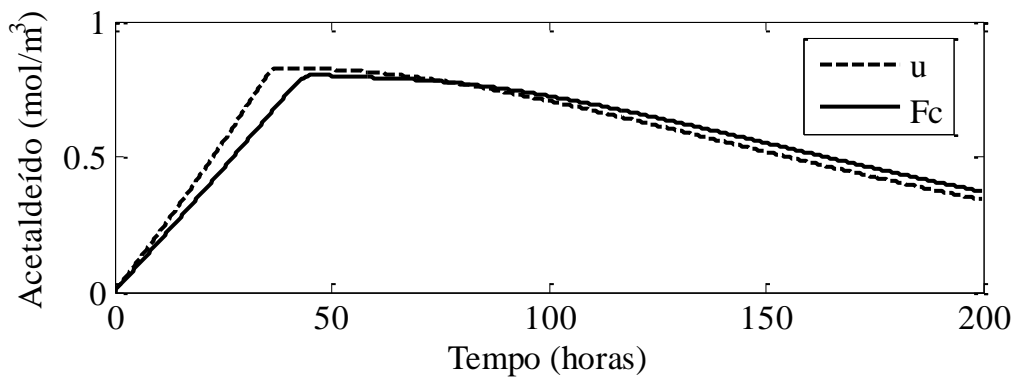


Figura 45 – Comparação entre as dinâmicas da produção e consumo de acetaldeído – Controle  $u$  e Controle  $F_c$ .

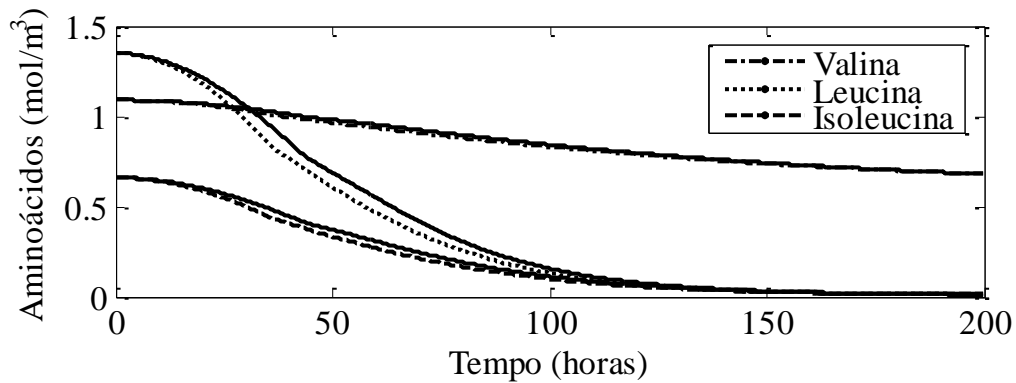


Figura 46 – Comparação entre as dinâmicas do consumo de aminoácidos – linhas tracejadas ( $u$ ), linhas cheias ( $Fc$ ).

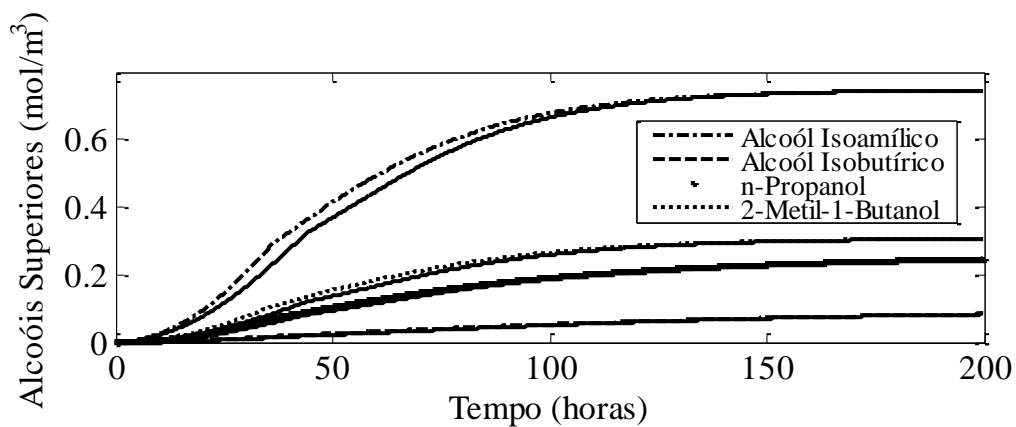


Figura 47 – Comparação entre as dinâmicas da produção de alcoóis superiores linhas tracejadas ( $u$ ), linhas cheias ( $Fc$ ).

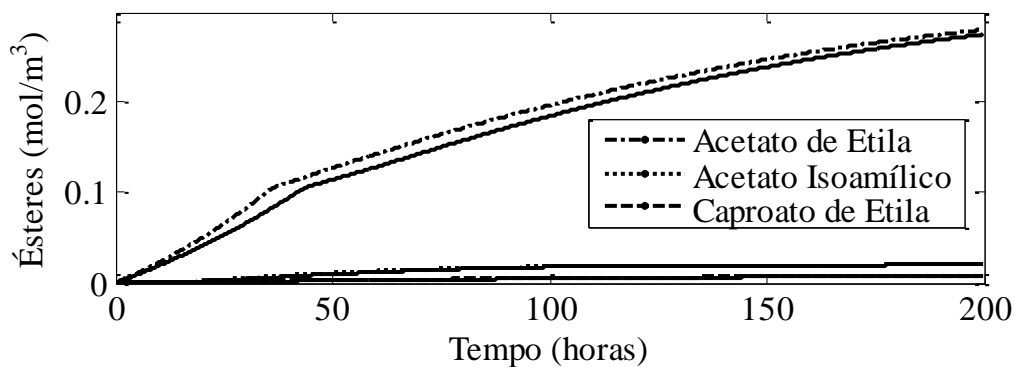


Figura 48 – Comparação entre as dinâmicas da produção de ésteres – linha cheia ( $u$ ), tracejado ( $Fc$ ).

#### 4.1.2 Simulação do processo fermentativo cervejeiro descrito pelo Modelo 2

Assim como foi feito para o *Modelo 1*, a primeira etapa realizada para o estudo deste processo foi a implementação do *Modelo 2* em linguagem computacional, onde o êxito da etapa foi confirmado através da comparação dos resultados da simulação deste modelo com os resultados descritos na literatura (ANDRÉS-TORO *et al.*, 1998).

É importante ressaltar que, apesar dos parâmetros serem dependentes da temperatura do sistema, o *Modelo 2* não apresenta balanço de energia, ou seja, não é possível avaliar a dinâmica da temperatura do sistema, fato já discutido na seção 3.1.2.

Como nesse trabalho é apresentado um perfil de temperatura tipicamente utilizado nas indústrias cervejeiras, o foco dessa seção será demonstrar a importância da existência de um perfil de temperatura para a condução satisfatória da etapa fermentativa da produção de cerveja.

Inicialmente, serão apresentados resultados da simulação da etapa fermentativa do processo de produção de cerveja utilizando o *Modelo 2* em três condições isotérmicas: 2,5°C, 10°C e 15°C, que são as temperaturas mínima, intermediária e máxima do perfil utilizado na indústria. A partir dos resultados obtidos nas simulações isotérmicas, será feita uma comparação com os resultados da simulação regida pelo perfil de temperatura industrial, elucidando assim a sua importância para a qualidade do produto final.

#### 4.1.2.1 Efeito da temperatura sobre os parâmetros do modelo

Sabe-se que a temperatura do sistema exerce forte impacto sobre o metabolismo dos microrganismos e, com isso, as concentrações dos demais produtos e subprodutos são afetadas.

Nesse modelo (ANDRÉS-TORO *et al.*, 1998), o efeito da temperatura nas concentrações é regido pelos parâmetros cinéticos. Para melhor ilustrar como a temperatura afeta a dinâmica dos parâmetros e, conseqüentemente, as concentrações dos produtos e subprodutos, as dependências de  $\mu_x$ ,  $\mu_{lag}$ ,  $k_m$ ,  $\mu_s$ ,  $\mu_a$  e  $f$  com a temperatura do sistema são ilustradas a seguir.

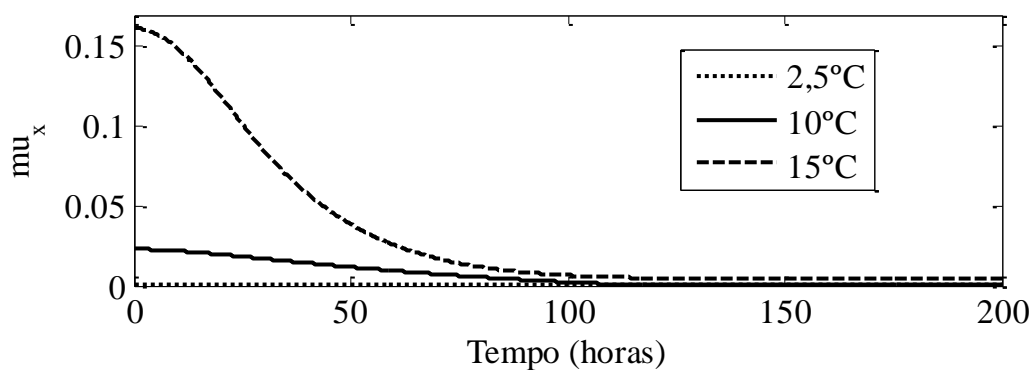


Figura 49 – Dinâmica do parâmetro  $\mu_x$  em diferentes temperaturas.

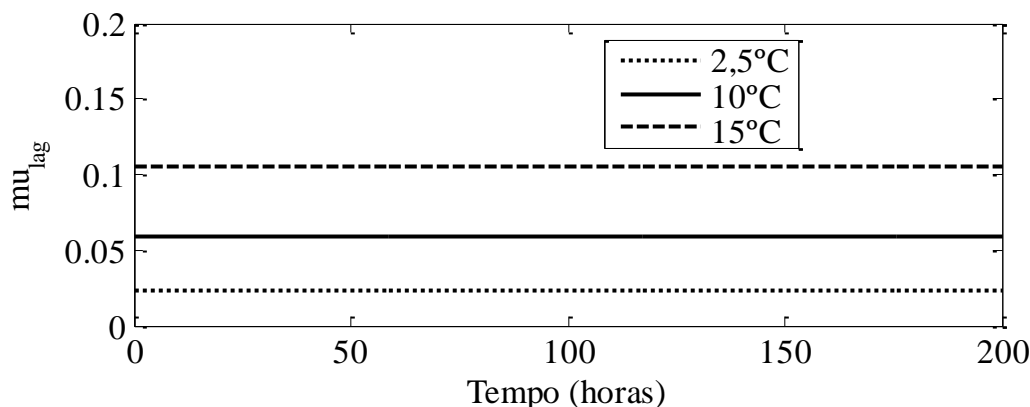


Figura 50 – Dinâmica do parâmetro  $\mu_{lag}$  em diferentes temperaturas.



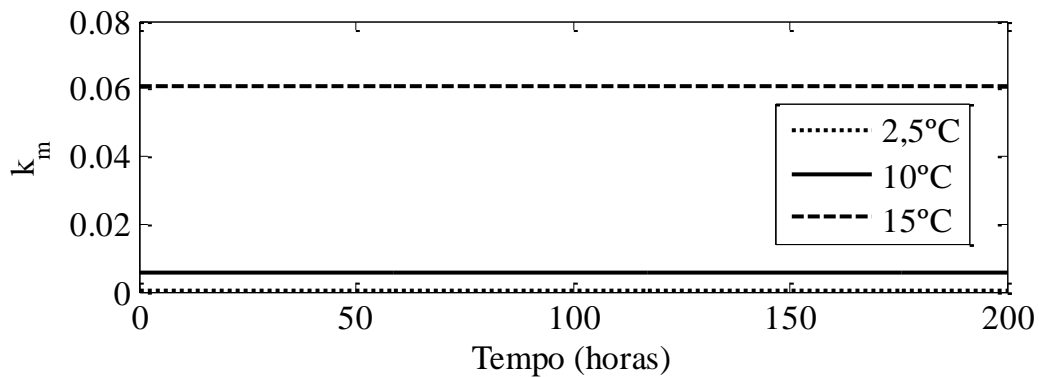


Figura 51 – Dinâmica do parâmetro  $k_m$  em diferentes temperaturas.

Como já mencionado na seção 3.1.2.1, a equação que descreve a dinâmica de crescimento de biomassa ativa é:

$$\frac{dX_{act}}{dt} = \mu_X X_{act}(t) - k_m X_{act}(t) + \mu_{lag} X_{lag}(t) \quad (95)$$

É importante iniciar esse estudo pela equação de biomassa, especificamente a biomassa ativa, pois essa variável é a que exerce a maior influência nas demais variáveis do processo.

A partir da observação da Figura 49, Figura 50 e Figura 51 em conjunto com a equação da biomassa ativa, é possível inferir que a 2,5°C a concentração de biomassa ativa será a menor, pois nessa temperatura observa-se: *i*) o menor valor de  $\mu_X$ , indicando que a taxa de produção de biomassa ativa será baixa e, *ii*) o menor valor de  $\mu_{lag}$ , indicando que a conversão da biomassa latente para ativa também será a menor. Nessa temperatura (2,5°C), o valor de  $k_m$  tende a zero, o que implica na baixa, ou quase nula, morte celular.

A 15°C, o valor inicial do parâmetro  $\mu_X$  é o maior dentre as temperaturas estudadas e decresce para um valor inferior ao do parâmetro  $k_m$  em torno de 40 horas de fermentação. Com essa informação pode-se inferir que em torno de 40 horas de processo fermentativo a concentração de biomassa ativa atinge o valor máximo, pois além do parâmetro responsável pela produção da biomassa ativa ( $\mu_X$ ) ser maior do que o responsável por sua morte ( $\mu_D$ ), nesse intervalo também ocorre a conversão da biomassa latente para biomassa ativa, em valor superior ao  $k_m$ . Após 40 horas de fermentação, o valor de  $k_m$  é maior do que o de  $\mu_X$ , isso leva à queda total da concentração da biomassa ativa até o final do processo fermentativo, pois a taxa responsável pela morte celular será maior do que a taxa de crescimento.

Já a 10°C observa-se uma condição intermediária, com parâmetros apresentando valores próximos aos obtidos a 2,5°C. A produção microbiana será maior do que a 2,5°C, porém muito menor do que a 15°C, pois o valor de  $\mu_X$  nessa condição de temperatura é bem menor do que a de 15°C nas primeiras 50 horas de processo, como pôde ser observado na Figura 49. A biomassa latente, assim como a 2,5°C e 15°C, se torna ativa ao longo do processo, e, nesse caso, mais rápido do que a 2,5°C e mais lento do que a 15°C. Ao final do processo fermentativo é possível que ocorra redução na concentração de biomassa ativa, pois a o valor do parâmetro  $k_m$  assume valor maior que  $\mu_X$ .

A Figura 52 apresenta como o parâmetro  $\mu_S$  se comporta em diferentes temperaturas.

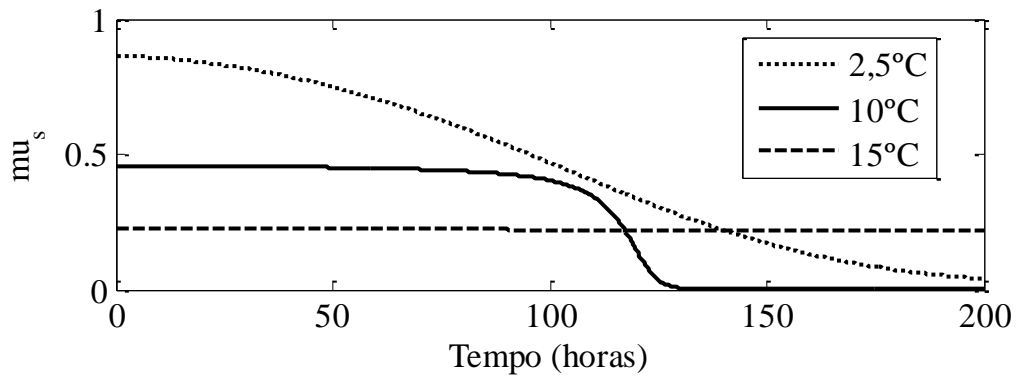


Figura 52 – Dinâmica do parâmetro  $\mu_s$  em diferentes temperaturas.

Sabe-se que a equação que descreve o consumo de substrato é dada por:

$$\frac{dS}{dt} = -\mu_s X_{act}(t) \quad (96)$$

A 2,5°C o parâmetro  $\mu_s$  apresenta o maior valor e sofre um decréscimo gradativo até o final do processo fermentativo. A 10°C a dinâmica do parâmetro  $\mu_s$  é intermediária e praticamente constante até 100 horas de processo, onde sofre um grande decréscimo e assume valor nulo indicando que não há mais substrato para ser consumido. A 15°C o parâmetro  $\mu_s$  apresenta o menor valor e sua dinâmica é praticamente constante até o final do processo.

Esse efeito é explicado por Phisalaphong *et al.* (2006), onde os autores concluem que em altas temperaturas ocorre uma aceleração do efeito inibitório do substrato e do etanol na atividade celular. Ou seja, a 2,5°C as concentrações de etanol e substrato não interferem de forma drástica na atividade celular e, com isso, a taxa de consumo de substrato nessas condições é grande e a 15°C a taxa de consumo de substrato é baixa e constante. O que também vai interferir na dinâmica de consumo de substrato é a concentração de biomassa ativa, resultados que serão demonstrados nas seções posteriores.

A Figura 53 apresenta como o parâmetro  $\mu_E$  se comporta em diferentes temperaturas.

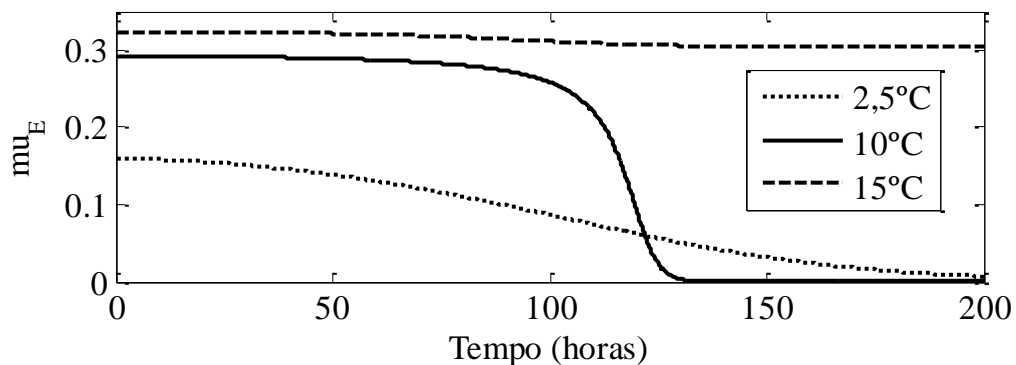


Figura 53 – Dinâmica do parâmetro  $\mu_E$  em diferentes temperaturas.

Sabe-se que a equação que descreve a produção de etanol é dada por:

$$\frac{dE}{dt} = f\mu_a X_{act}(t) \quad (97)$$

$$f = 1 - \frac{E(t)}{0,5S_0} \quad (98)$$

A 2,5°C a taxa de produção de etanol é aproximadamente a metade do que a 15°C, onde ao final do processo seu valor cai para próximo de zero, enquanto que à 15°C a taxa permanece praticamente constante. A 10°C a dinâmica e os valores da taxa de produção de etanol são próximos do processo a 15°C e praticamente constante até 100 horas de processo, onde sofre um grande decréscimo e assume valor nulo indicando que não há mais produção de etanol.

O parâmetro  $f$  da equação de produção de etanol é o fator inibitório da taxa de produção de etanol. A Figura 54 apresenta como o parâmetro  $f$  se comporta em diferentes temperaturas.

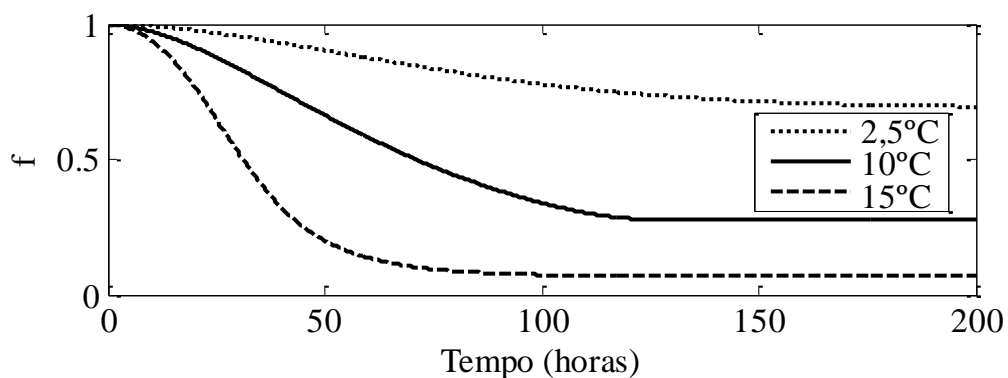


Figura 54 – Dinâmica do parâmetro  $f$  em diferentes temperaturas.

Quanto menor o valor de  $f$  maior será o efeito inibitório provocado pela concentração de etanol. Na Figura 54 observa-se que, assim como para o substrato, quanto maior a temperatura do sistema, maior será o efeito inibitório sobre a atividade celular, onde, nesse caso, a interferência será na conversão do substrato em etanol.

Quando o fator de inibição se torna constante, indica que houve a formação máxima de etanol possível naquela condição.

#### 4.1.2.2 Simulação isotérmica com temperatura de 2,5°C

Os primeiros resultados da simulação do processo fermentativo proposto por Andrés-Toro *et al.* (1998) a serem demonstrados são os conduzidos isotermicamente na temperatura de 2,5°C. As dinâmicas de Biomassa, Substrato, Etanol, Acetato de Etila e Diacetil, são apresentadas a seguir.

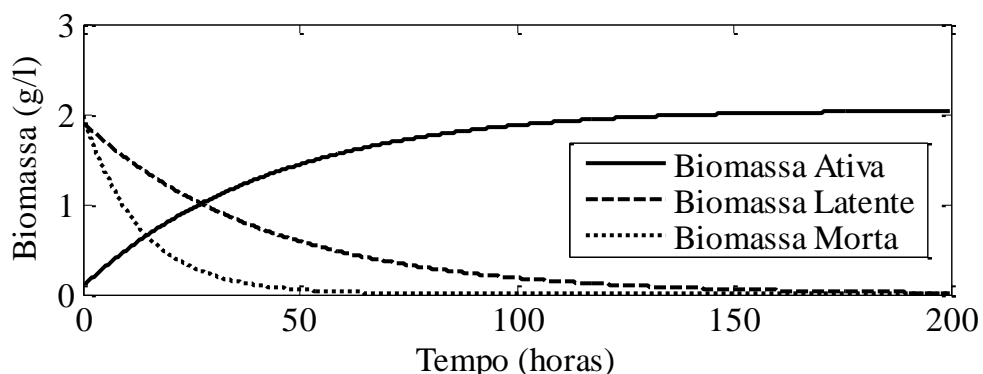


Figura 55 – Dinâmica da produção e morte biomassa a 2,5°C.

Como pôde ser observado na Figura 55, a fermentação cervejeira não deve ser iniciada em baixas temperaturas. A  $2,5^{\circ}\text{C}$  o crescimento microbológico é muito pequeno, como mencionado na seção anterior e, após um período de aproximadamente 80 horas, a dinâmica da biomassa ativa (a que realmente metaboliza os substratos) praticamente estabiliza numa concentração pouco superior do que a concentração inicial de biomassa latente. Isso mostra que, ao final do processo, pouco se acrescentou na concentração total de biomassa ativa além da proveniente da conversão total da biomassa latente em ativa. Isto indica que praticamente toda biomassa ativa presente no meio é decorrente da ativação da biomassa latente.

Esse fato não é satisfatório, pois não haverá no meio fermentativo leveduras ativas em quantidade suficiente para produzir etanol e produtos aromáticos nas concentrações encontradas nas cervejas comerciais.

Com relação ao consumo do substrato, apesar da baixa temperatura e baixa concentração de biomassa ativa, quase toda fonte de carbono é consumida ao final do processo, como pode ser observado na Figura 56.

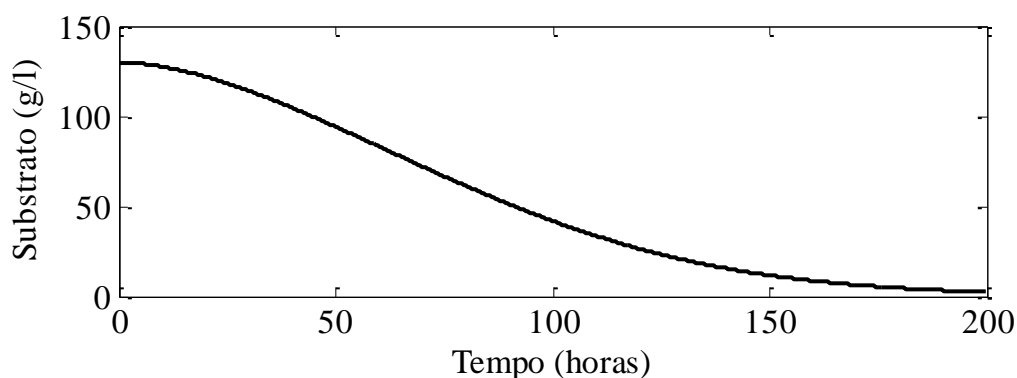


Figura 56 – Dinâmica do consumo de substrato a  $2,5^{\circ}\text{C}$ .

Esse comportamento pode ser explicado por dois fatores:

- Devido ao alto valor da taxa de consumo de substrato nessa temperatura, como mencionado e explicado na seção anterior.
- Pela necessidade de consumo de substrato para a levedura latente se tornar ativa, principalmente em condições adversas, como temperaturas muito baixas, onde há maior demanda energética.

Esse comportamento não é interessante para o processo, pois como já mencionado na seção 4.1.1.1, é necessário que ao final do processo fermentativo exista uma quantidade de substrato o suficiente para fornecer o “corpo” característico da cerveja e permitir uma fermentação secundária satisfatória.

Apesar de o substrato ser praticamente todo consumido ao final do processo fermentativo a  $2,5^{\circ}\text{C}$ , a concentração final de etanol é bastante inferior à encontrada normalmente nas cervejas comerciais, como pode ser observado na Figura 57.

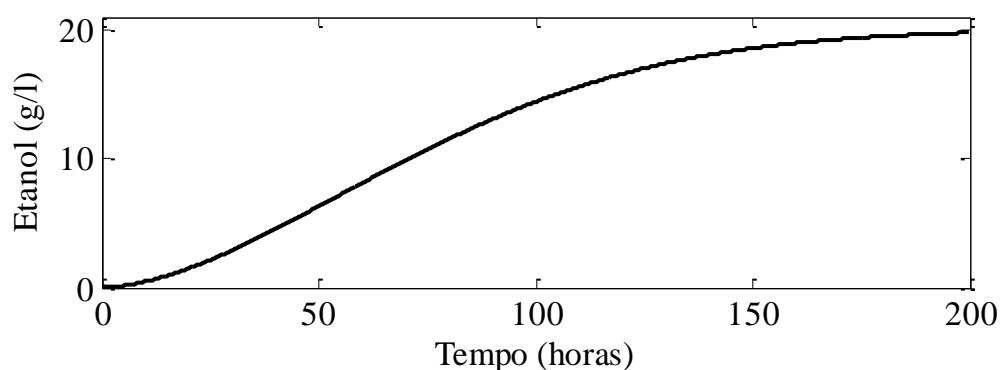


Figura 57 – Dinâmica da produção de etanol a 2,5°C.

Apesar de ser contraditório com a dinâmica de substrato – principal fonte de produção de etanol – esse comportamento é facilmente explicado por dois fatores:

- O baixo valor da taxa de produção de etanol a 2,5°C.
- A maior necessidade de substrato para ativar as células latentes do que para participar do processo fermentativo propriamente dito.

No *Modelo 2* são considerados apenas dois compostos responsáveis pelo aroma: o diacetil – responsável pelo odor amanteigado (não desejado para o processo) – e o éster acetato de etila – responsável pelo aroma frutal. Em baixas temperaturas, ambos os compostos não apresentam dinâmica satisfatória.

O acetato de etila apresentou concentração final de 0,184 ppm, conforme observado na Figura 58. Esse valor é bem inferior à concentração normalmente encontrada nas cervejas comerciais – na faixa de 5 a 30 ppm (KUNZE, 1999). Com isso a cerveja não apresentará o aroma frutal característico desse éster.

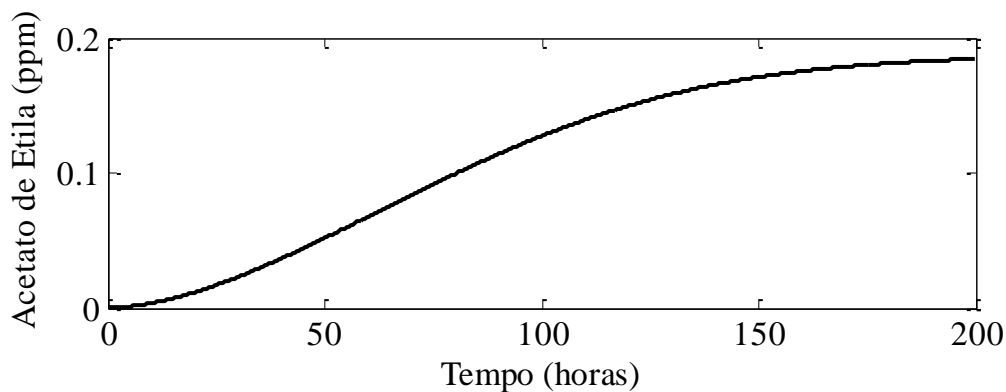


Figura 58 – Dinâmica da produção de acetato de etila 2,5°C.

Nas indústrias cervejeiras, a concentração de diacetil ao final do processo fermentativo deve ser inferior a 0,1 ppm, valor esse que é indicado pela literatura (KUNZE, 1999) por ser a concentração mínima na qual o aroma desse metabólito é perceptível. No processo a 2,5°C, a concentração de diacetil no final da fermentação é de 0,2 ppm (Figura 59), valor duas vezes superior ao esperado e que está dentro da faixa de percepção desse aroma.

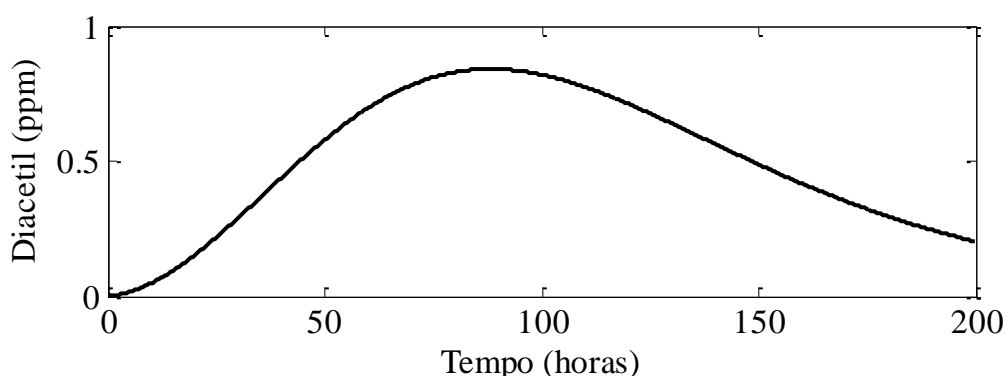


Figura 59 – Dinâmica da produção e consumo de diacetil a 2,5°C.

Todos esses fatores mostram que o processo fermentativo conduzido isotermicamente a baixas temperaturas não apresenta resultados satisfatórios.

#### 4.1.2.3 Simulação isotérmica com temperatura de 10°C

O segundo resultado da simulação do processo fermentativo proposto por Andrés-Toro *et al.* (1998) a serem demonstrados são os conduzidos isotermicamente na temperatura de 10°C. As dinâmicas de Biomassa, Substrato, Etanol, Acetato de Etila e Diacetil, são ilustradas a seguir.

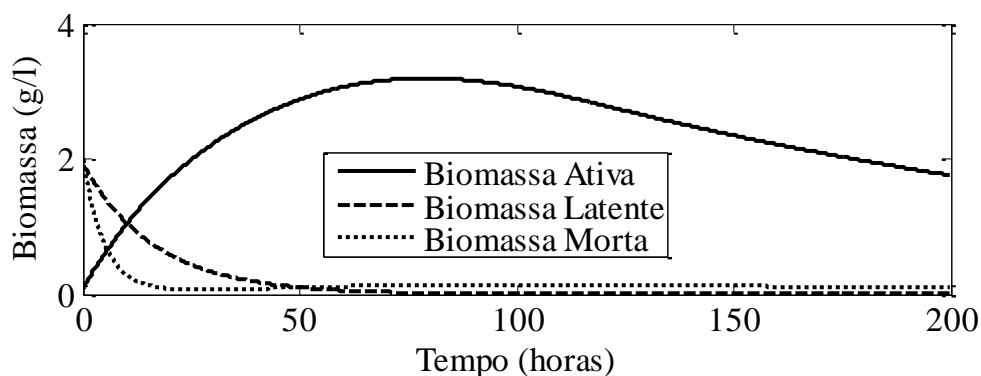


Figura 60 – Dinâmica da produção e morte de biomassa a 10°C.

Assim como no processo isotérmico a 2,5°C, o crescimento microbológico no processo a 10°C é baixo, porém apresenta algumas particularidades importantes de serem discutidas. Em 24 horas de processo a concentração de biomassa ativa é maior do que a concentração inicial de levedura latente, ou seja, o crescimento microbiano já se mostra mais satisfatório do que o processo a 2,5°C.

Em torno de 90 horas de processo a concentração de biomassa latente é inferior a 0,01 g/l. Com essa informação, aliada ao fato de que desde o início do processo parte da biomassa ativa já é reduzida pela ação do  $k_m$ , é possível considerar que a biomassa presente a partir desse instante é totalmente ativa e responsável pelos processos metabólicos de conversão de substratos a produtos e subprodutos de fermentação. É importante lembrar que no momento em que a concentração de biomassa ativa começa a decrescer coincide com o instante em que  $k_m$  é maior que  $\mu_x$ .

O substrato é totalmente consumido em torno de 120 horas de processo, conforme mostra a Figura 61. Além do gasto energético para converter a biomassa latente em ativa, a concentração de levedura ativa ao longo do processo é suficiente para metabolizar o substrato

por completo e, nessa temperatura, a atividade metabólica não é tão inibida pela concentração de etanol e de substrato.

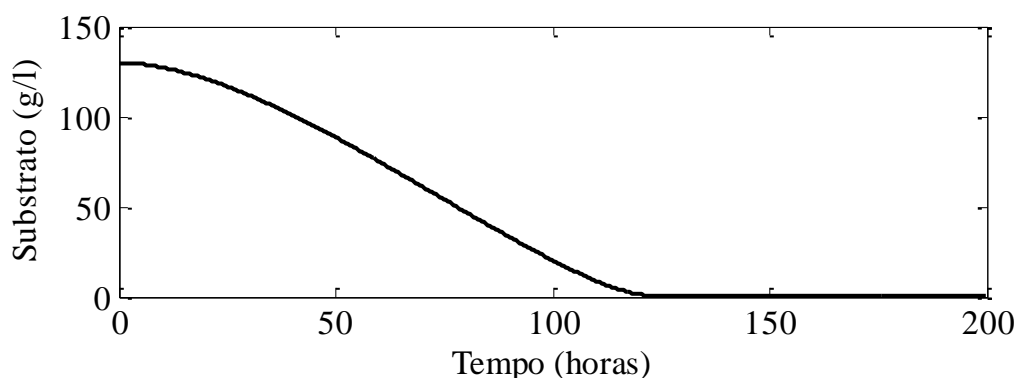


Figura 61 – Dinâmica do consumo de substrato a 10°C.

Como já mencionado nas seções 4.1.1.1 e 4.1.2.2, esse consumo total não é interessante para o processo, pois é necessário que ao final do processo fermentativo exista uma quantidade de substrato o suficiente para fornecer o “corpo” característico da cerveja e permitir uma fermentação secundária satisfatória.

Quando todo substrato é consumido, em torno de 120 horas de processo, a concentração de etanol chegou a um valor estável e comumente encontrado nas cervejas comerciais, ou seja, em torno de 4,5% v/v conforme mostra a Figura 62.

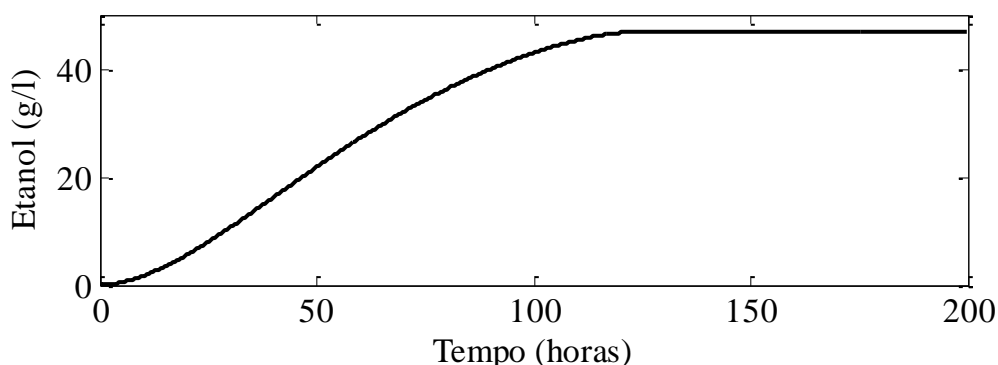


Figura 62 – Dinâmica da produção de etanol a 10°C.

Esse comportamento, apesar de apresentar boa concentração final de etanol, não é satisfatório, como será explicado a seguir.

Sabendo-se que a concentração de etanol atingiu o máximo em 120 horas de processo, há a possibilidade de se interromper o processo nesse período, já que não haverá mais a formação de etanol. Porém, o processo não pode ser interrompido, porque além de não existir mais substrato no meio – o que prejudica as etapas seguintes do processo cervejeiro – a concentração de diacetil em 120 horas é de 0,21 ppm valor não satisfatório, segundo Kunze (1999), como é observado na Figura 63.

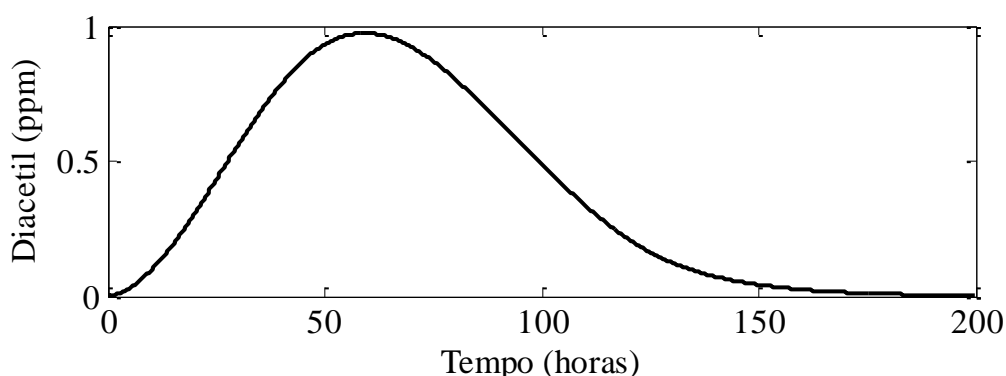


Figura 63 – Dinâmica da produção e consumo de diacetil a 10°C.

Conduzir o processo a 10°C até o final só apresenta um ponto vantajoso, que seria a concentração final de diacetil, pois na simulação do processo fermentativo nessa condição concentração de diacetil no final da fermentação é de 0,003 ppm, valor bastante inferior ao limite mínimo de percepção, fato esse desejado para o processo. Porém, a concentração final de acetato de etila é de 2,4 ppm, valor inferior à concentração normalmente encontrada nas cervejas comerciais conforme observado na Figura 64.

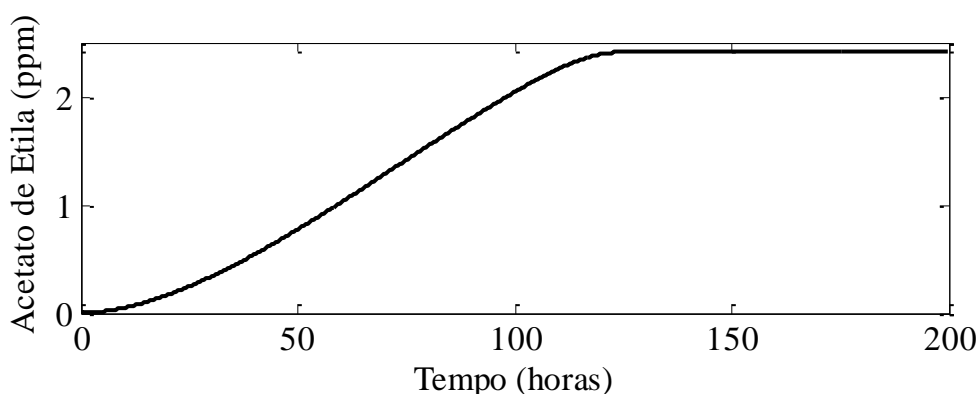


Figura 64 – Dinâmica da produção de acetato de etila a 10°C.

A partir desses resultados é possível observar que apesar das dinâmicas de etanol e diacetil se mostrarem ideais, não são viáveis, pois elas não podem ser analisadas de forma isolada.

#### 4.1.2.4 Simulação isotérmica com temperatura de 15°C

Os resultados da simulação do processo fermentativo proposto por Andrés-Toro *et al.* (1998) apresentados a seguir são os conduzidos isotermicamente na temperatura de 15°C. As dinâmicas de Biomassa, Substrato, Etanol, Acetato de Etila e Diacetil, são ilustradas nas figuras abaixo.



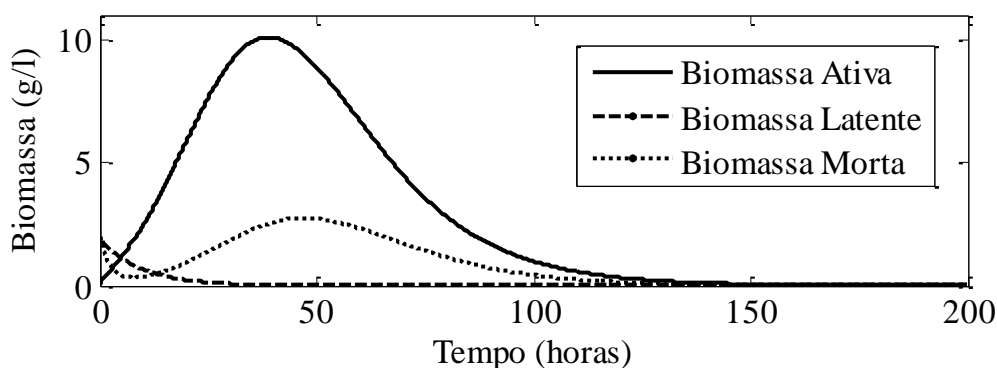


Figura 65 – Dinâmica da produção e morte de biomassa a 15°C.

Como esperado, o processo conduzido a 15°C apresentou ao longo da fermentação a maior concentração de biomassa ativa, ultrapassando a concentração inicial de biomassa latente em torno de 6 horas de fermentação, como observado na Figura 65. Este fato foi possível, pois, como mencionado na seção 4.1.2.1, nessa temperatura as taxas de crescimento microbiano e de conversão de biomassa latente para ativa apresentaram seus valores máximos.

Após 40 horas de processo, a concentração de biomassa ativa começa a decrescer, pois é nesse intervalo que a taxa de morte celular ( $k_m$ ) supera o valor da taxa de crescimento microbiano ( $\mu_x$ ). Esta superação ocorre, pois como mencionado na seção 4.1.2.1, fatores como a presença de substrato no meio e a alta produção de etanol nesse período combinados com a alta temperatura do processo, foram responsáveis pela alta redução da atividade metabólica da biomassa ativa observada nessa faixa de temperatura.

Em torno de 75 horas de processo, o valor de  $k_m$  é muito maior do que  $\mu_x$ , com isso a morte celular é mais acelerada e a biomassa ativa é eliminada totalmente em torno de 140 horas de processo.

A 15°C o substrato não é totalmente consumido ao final do processo, como mostra a Figura 66.

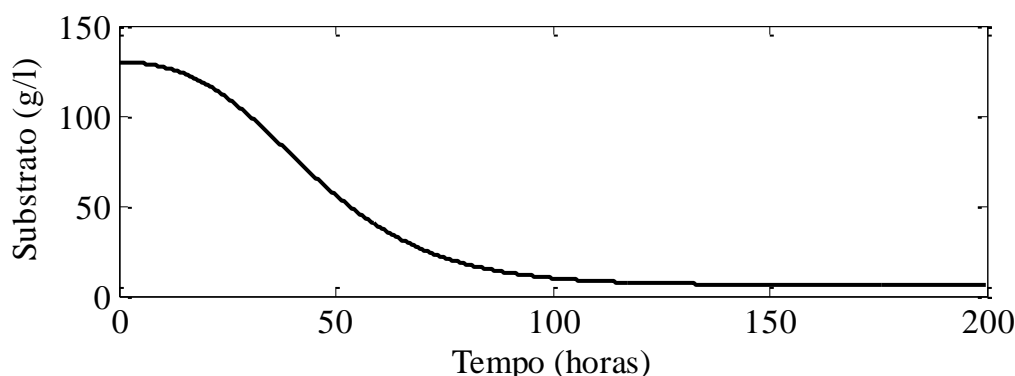


Figura 66 – Dinâmica do consumo de substrato a 15°C.

Alguns fatores explicam esse acontecimento, tais como:

- A 15°C a taxa de consumo de substrato ( $\mu_s$ ) é a menor e também a que apresenta comportamento praticamente constante dentre as três temperaturas testadas. Logo, o consumo de substrato não é tão alto e depende mais da concentração de biomassa ativa.

- Apesar da concentração de biomassa ativa ser a maior no início da fermentação, a taxa de consumo de substrato é a menor. Além disso, após 140 horas de processo não existe mais biomassa ativa para metabolizar o substrato restante.

Como mencionado nas seções anteriores, é desejada a existência de substrato ao final do processo fermentativo para a obtenção de uma cerveja de melhor qualidade. Porém, a 15°C não há leveduras ativas ao final do processo, fator que não favorece a fermentação secundária.

A dinâmica de produção de etanol é muito acelerada, como observado na Figura 67, pois tanto a alta concentração de biomassa ativa quanto a alta taxa de produção de etanol contribuem para esse fator.

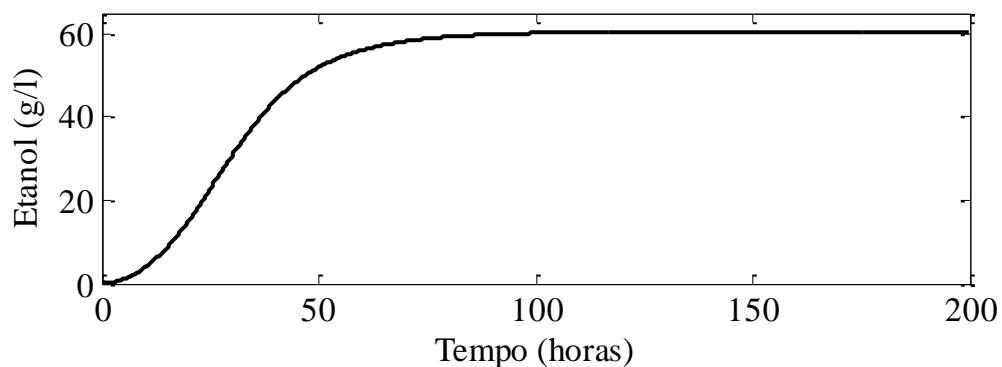


Figura 67 – Dinâmica da produção de etanol a 15°C.

Em torno de 75 horas, a concentração de etanol ultrapassa os 6,0% v/v, valor superior ao encontrado nas cervejas comerciais, e após esse período, a concentração permanece praticamente constante.

Como o principal foco da fermentação do mosto cervejeiro é a produção de etanol, não seria interessante deixar o processo completar 200 horas nessas condições, pois a concentração de etanol pouco varia entre 75 e 200 horas. Mas, assim como a 10°C, não é adequado interromper a fermentação prematuramente, apenas com base na concentração de etanol. Nesse caso, se a fermentação for interrompida com 75 horas, a concentração de leveduras será muito elevada e a concentração de diacetil ficará superior a 0,1 ppm, como mostra a Figura 68.

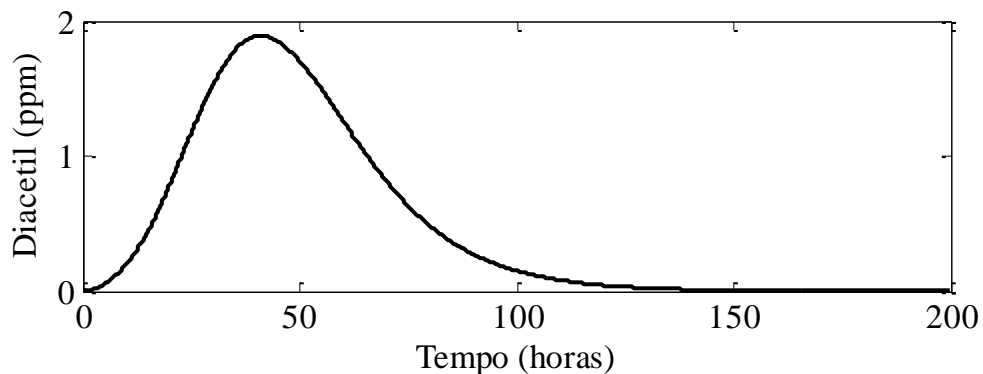


Figura 68 – Dinâmica da produção e consumo de diacetil a 15°C.

A concentração de acetato de etila, tanto ao final do processo quanto em 75 horas, encontra-se numa faixa que é comumente encontrada nas cervejas comerciais (Figura 69).

Porém, esse éster não é o único *flavorizante* presente na cerveja e, portanto, essa condição não pode ser considerada satisfatória.

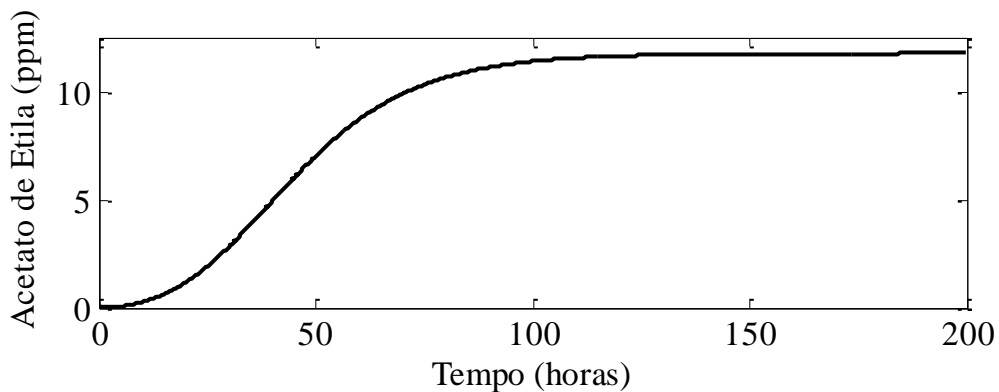


Figura 69 – Dinâmica da produção de acetato de etila a 15°C.

#### 4.1.2.5 Simulação com perfil de temperatura

O perfil de temperatura utilizado por Andrés-Toro *et al.* (1998), como já citado na seção 3.1.2, tem como base o perfis de temperatura industriais e é ilustrado na Figura 70. Nessa seção será demonstrada a importância do uso de um perfil de temperatura para a condução do processo fermentativo da produção de cerveja tomando como base os resultados obtidos nas seções anteriores.

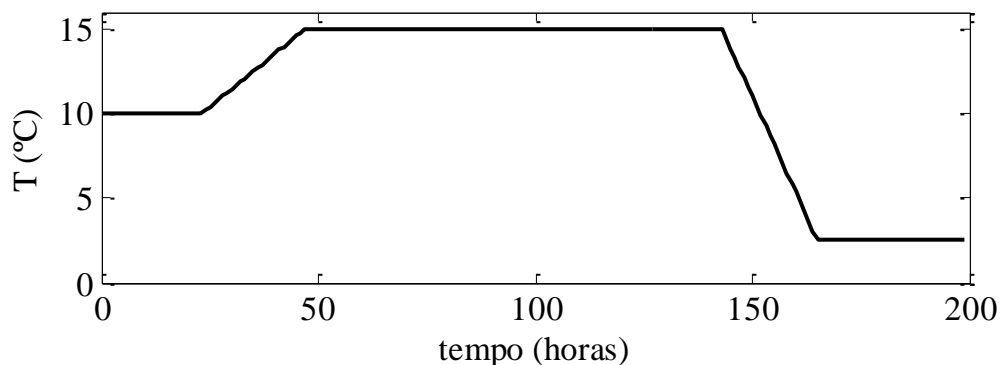


Figura 70 – Perfil industrial de temperatura (ANDRÉS-TORO *et al.*,1998).

Como foi demonstrado na seção 4.1.2.1 a temperatura exerce uma grande influencia sobre as taxas de produção ou consumo utilizadas no modelo. O objetivo da aplicação do perfil de temperatura no processo fermentativo é fazer um ajuste nas taxas de produção ou consumo e, com isso, proporcionar um melhor controle no metabolismo celular levando a um produto com melhor qualidade ao final da fermentação.

O elemento chave para a avaliação da importância e efetividade da aplicação do perfil de temperatura é verificar como esta variável exerce grande influência sobre o metabolismo da biomassa ativa. O efeito do perfil de temperatura sobre as taxas  $\mu_X$ ,  $\mu_{ag}$  e  $k_M$ , é ilustrado nas figuras a seguir.

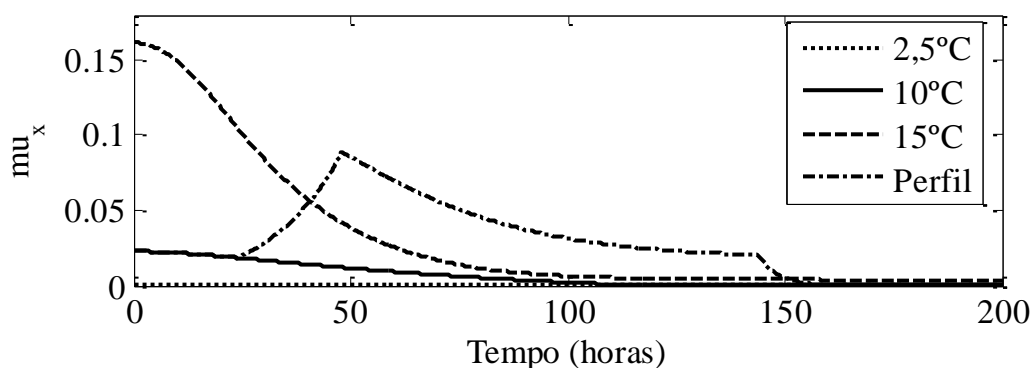


Figura 71 – Dinâmica do parâmetro  $\mu_x$  – temperaturas isotérmicas e Perfil.

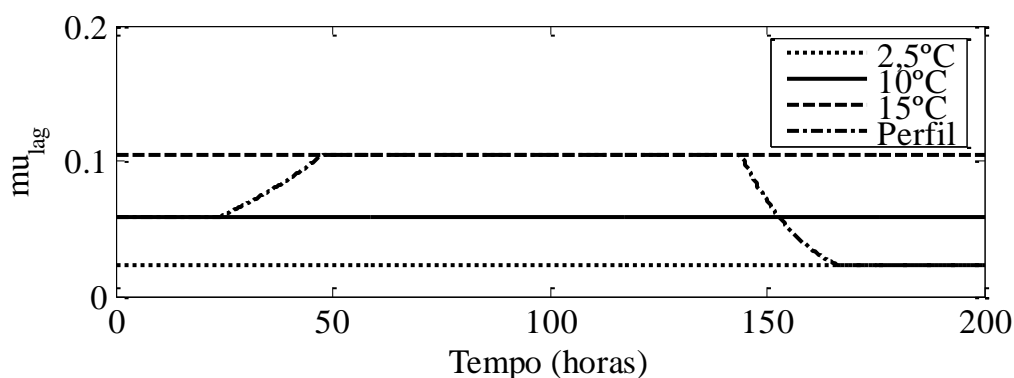


Figura 72 – Dinâmica do parâmetro  $\mu_{lag}$  – temperaturas isotérmicas e Perfil.

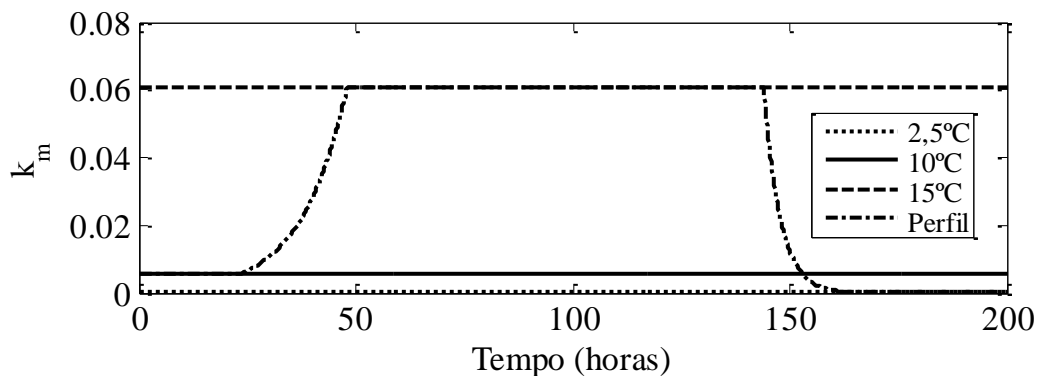


Figura 73 – Dinâmica do parâmetro  $k_m$  – temperaturas isotérmicas e Perfil.

Nas primeiras 24 horas de processo fermentativo a temperatura do processo é mantida a  $10^{\circ}\text{C}$  e, conforme observado na Figura 71, Figura 72 e Figura 73 as dinâmicas de  $\mu_x$ ,  $\mu_{lag}$  e  $\mu_x$  do perfil nesse intervalo coincidem com as dinâmicas do processo isotérmico a  $10^{\circ}\text{C}$ . Ou seja, a concentração de biomassa ativa será maior do que a concentração inicial de levedura latente nas primeiras 24 horas de processo como citado na seção 4.1.2.3, implicando numa boa atividade metabólica já no início da fermentação.

No período de 24 a 48 horas de processo fermentativo a temperatura aumenta de  $10^{\circ}\text{C}$  para  $15^{\circ}\text{C}$  a uma taxa de  $0,2083^{\circ}\text{C}/\text{h}$ , onde permanece nessa temperatura até 144 horas de fermentação. O intuito da elevação da temperatura é acelerar a atividade metabólica da biomassa ativa utilizando uma melhor temperatura de crescimento microbiano, que é comprovada pelo aumento do valor do parâmetro  $\mu_x$ , mas que ocorrerá de forma controlada até às 144 horas de processo.

Esse controle do metabolismo ocorre devido às próprias condições do processo fermentativo onde se tem, além do aumento, a inibição da própria atividade metabólica provocada pelo aumento da temperatura e pelas propriedades das dinâmicas de  $\mu_{lag}$  e  $k_m$ , como será explicado a seguir.

Como no período de 0 a 48 horas de fermentação já houve produção significativa de etanol e há a presença de substrato no mosto, quando a temperatura atinge o valor de  $15^\circ\text{C}$  o parâmetro  $\mu_x$  atinge seu valor máximo e em seguida imediatamente sofre decréscimo, pois nessa temperatura o efeito inibitório da atividade metabólica da biomassa ativa pelo substrato e etanol é muito significativo.

Além disso, a  $15^\circ\text{C}$  o valor do parâmetro  $k_m$  assume seu valor máximo dentre as temperaturas estudadas e ultrapassa o valor de  $\mu_x$  em torno de 67 horas de processo fermentativo. Esse fato aliado com as informações de que em 24 horas de processo a concentração de biomassa ativa supera a latente e que, por observações feitas na seção 4.1.2.3 e da Figura 71 e Figura 72, em torno de 67 horas de processo a biomassa latente já foi praticamente convertida para ativa, leva a afirmação que a taxa morte celular será maior que a produção celular a partir desse período.

Como em 144 horas de processo o valor de  $k_m$  é maior que  $\mu_x$ , até o processo atingir 200 horas toda biomassa ativa estará morta, o que não é desejado para o processo fermentativo. Para evitar que a concentração de biomassa ativa ao final da fermentação seja zero após 144 horas de processo a temperatura é reduzida com taxa de  $-0,5682^\circ\text{C}/\text{h}$  até 166 horas de processo e mantida nessa temperatura até o fim das 200 horas.

Com isso, conforme observado na Figura 71, Figura 72 e Figura 73, as taxas de produção, conversão e morte de biomassa assumem um valor mínimo suficiente para a manutenção de uma concentração final de biomassa que satisfaça as etapas posteriores do processo cervejeiro. A dinâmica da biomassa é ilustrada na Figura 74.

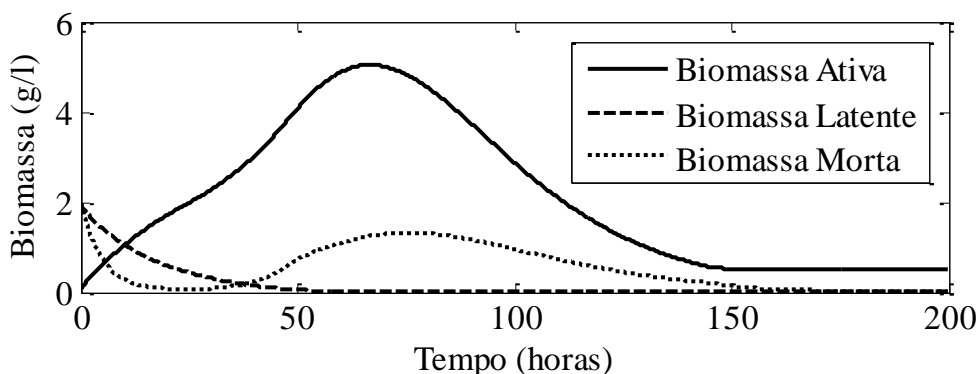


Figura 74 – Dinâmica da produção e morte de biomassa – perfil de temperatura.

Como observado na Figura 74, em torno de 24 horas de processo a concentração de biomassa ativa ultrapassou a concentração inicial de biomassa latente, que, como citado nessa seção é um bom indicativo de boa atividade metabólica inicial.

No período de 24 até 48 horas de fermentação há uma leve inflexão na curva de biomassa ativa, onde esta muda de concavidade de negativa para positiva – o que não ocorre no processo isotérmico a  $10^\circ\text{C}$  – apresentando uma dinâmica crescente e mais acelerada devido ao aumento da temperatura de  $10^\circ\text{C}$  para  $15^\circ\text{C}$ .

O intervalo onde a dinâmica de biomassa ativa atinge seu valor máximo, como já citado nessa seção e confirmado pela Figura 74, está entre 48 e 67 horas de processo fermentativo. Em 48 horas de processo o valor de  $\mu_x$  atinge seu maior valor e decresce em seguida. Na medida em que o valor de  $\mu_x$  vai se aproximando do valor de  $k_m$  a curva

novamente passa por um ponto de inflexão mudando sua concavidade para um valor negativo e atingindo um valor de máximo de 5,0418 g/l quando  $\mu_x$  é igual  $k_m$  em 66,9 horas de fermentação.

Como visto nas seções anteriores, essa concentração de biomassa é superior à do processo isotérmico a 10°C e inferior à do processo isotérmico a 15°C, levando a uma melhor condução do processo fermentativo uma vez que a concentração de biomassa é controlada e com valor intermediário.

Após 67 horas de processo a concentração de biomassa ativa diminui consideravelmente, pois, como já mencionado nessa seção o valor de  $k_m$  supera o valor de  $\mu_x$ . Quando o processo atinge 144 horas – período onde a temperatura sofre um decréscimo até atingir 2,5°C – observa-se que o processo de morte celular é praticamente interrompido, onde a concentração de biomassa ativa no intervalo entre 150 e 200 horas pouco varia (entre 0,522 e 0,509 g/l). Essa concentração final é necessária e suficiente para garantir uma boa efetividade nas etapas posteriores do processo fermentativo. A dinâmica da taxa de consumo de substrato é ilustrada na Figura 75.

Conforme observado na Figura 75, o comportamento dinâmico do parâmetro  $\mu_s$  no momento em que o perfil está nas condições isotérmicas de 10°C e 15°C é praticamente idêntico ao comportamento do mesmo nas respectivas temperaturas isotérmicas, indicando que nas primeiras 24 horas de processo o consumo de substrato é intermediário e, após esse período, devido ao efeito inibitório que o substrato e etanol provocam da atividade metabólica das leveduras pelo aumento da temperatura de fermentação, é reduzido pela metade.

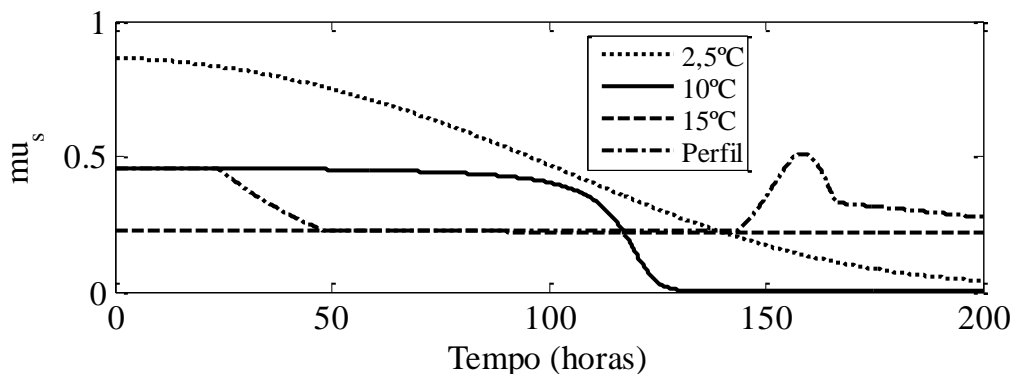


Figura 75 – Dinâmica do parâmetro  $\mu_s$  – temperaturas isotérmicas e Perfil.

Quando a temperatura é reduzida para 2,5°C (144-168 horas) as leveduras sofrem menos o efeito da inibição em sua atividade metabólica e passam a metabolizar mais substrato o que promove um aumento na dinâmica.

Como ao final do processo o parâmetro  $\mu_s$  apresentou o maior valor, isso indica que no processo conduzido com perfil de temperatura a concentração final de substrato será a maior, pois o valor final da taxa de consumo de substrato é proporcional à quantidade de substrato que resta para ser metabolizado. A dinâmica do consumo de substrato é ilustrada na Figura 76.

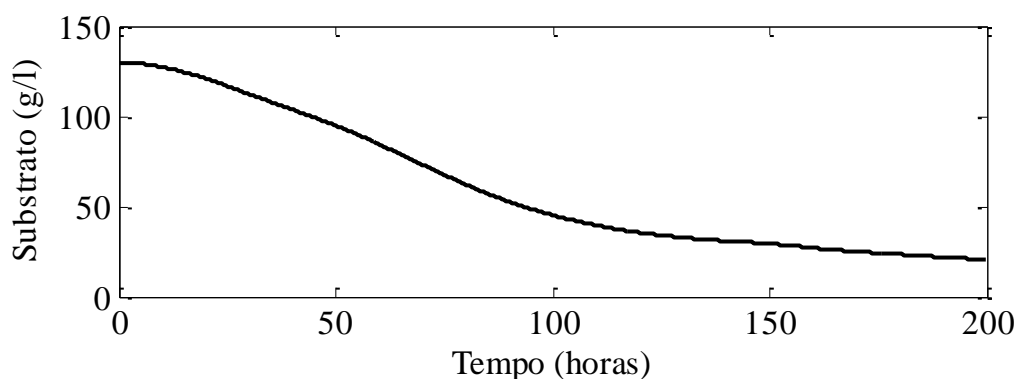


Figura 76 – Dinâmica do consumo de substrato – perfil de temperatura.

A concentração de substrato ao final da fermentação foi de 20,46 g/l, valor que atende à manutenção do corpo da cerveja e permite a realização de uma fermentação secundária satisfatória.

Para analisar a produção de etanol, assim como nas seções anteriores, serão analisados os parâmetros  $\mu_E$  e  $f$ , que são ilustrados a seguir.

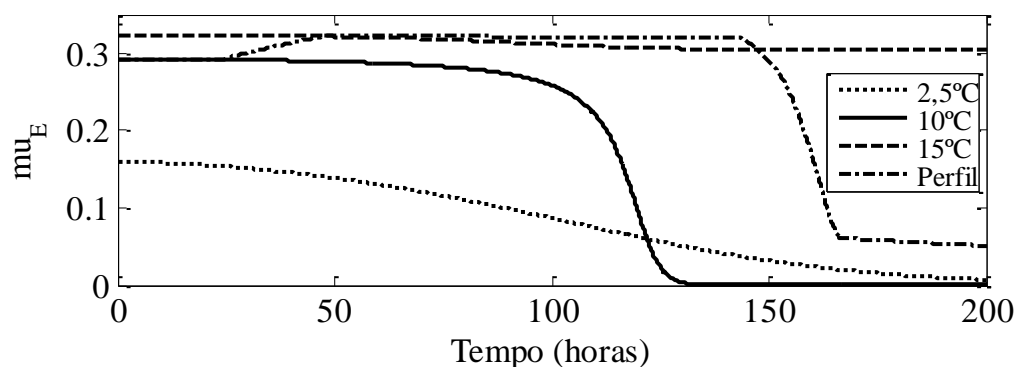


Figura 77 – Dinâmica do parâmetro  $\mu_E$  – temperaturas isotérmicas e Perfil.

A taxa de produção de etanol, no momento em que o perfil de temperatura se encontra nas condições isotérmicas, apresenta dinâmica semelhante às respectivas dinâmicas do processo fermentativo conduzido só na condição isotérmica, atingindo um valor de máximo a 15°C e o mínimo valor a 2,5°C.

A redução de temperatura no final do processo, com conseqüente redução na taxa de produção de etanol é necessária para que não seja produzido muito etanol, prejudicando assim a característica do produto final.

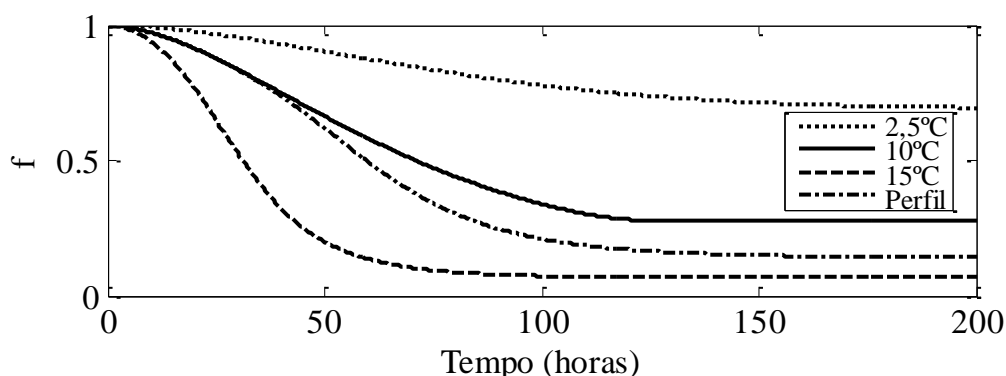


Figura 78 – Dinâmica do parâmetro  $f$  – temperaturas isotérmicas e Perfil.

A dinâmica do parâmetro  $f$ , que determina a inibição da taxa de produção de etanol pelo próprio etanol, do perfil de temperatura está entre as dinâmicas isotérmicas de 10 e 15°C, mostrando que a inibição da taxa é intermediária e que a concentração final de etanol do processo fermentativo conduzido com perfil de temperatura estará entre os valores obtidos no final desses processos. A evolução da concentração de etanol é ilustrada na Figura 79.

A concentração final de etanol ao final da fermentação é de 55,6 g/l ou 5,56 %v/v que é a concentração típica de cervejas consideradas “puro malte”. Ou seja, uma concentração satisfatória de etanol ao final do processo fermentativo.

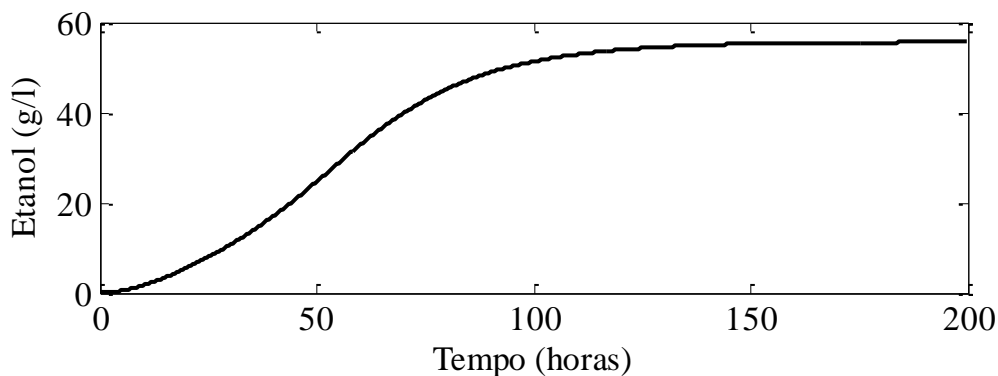


Figura 79 – Dinâmica da produção de etanol – perfil de temperatura.

Na questão dos compostos responsáveis pelo aroma, tanto o diacetil quanto o acetato de etila apresentaram concentrações finais satisfatórias como ilustrado na Figura 80 e na Figura 81.

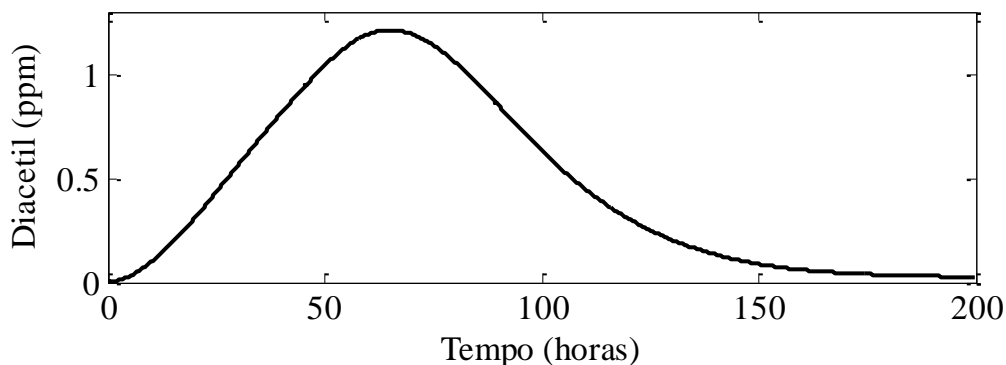


Figura 80 – Dinâmica da produção e consumo de diacetil – perfil de temperatura.

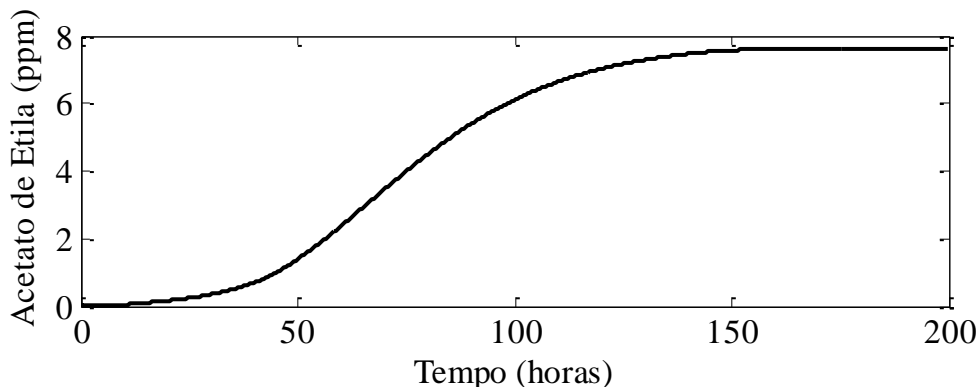


Figura 81 – Dinâmica da produção de acetato de etila – perfil de temperatura.



A concentração de diacetil ao final do processo é de 0,026 ppm, valor aproximadamente 4 vezes menor do que o máximo recomendado pela literatura (KUNZE, 1999). A concentração final de acetato de etila é de 7,61 ppm, valor que está dentro da faixa estabelecida.

A partir desses resultados é possível inferir que a aplicação de um perfil de temperatura na fermentação cervejeira é necessária para a manutenção da qualidade sensorial do produto final.

#### **4.1.3 Simulação do processo fermentativo cervejeiro descrito pelo Modelo 3**

Assim como foi feito para os *Modelos* 1 e 2, a primeira etapa realizada para o estudo deste processo foi a implementação do *Modelo 3* em linguagem computacional, onde o êxito da etapa foi confirmado através da comparação dos resultados da simulação deste modelo com os resultados descritos na literatura (TRELEA *et al.*, 2002; TRELEA *et al.*, 2004).

Esse modelo não apresenta balanço de energia, pois opera isotermicamente e, tampouco, parâmetros cinéticos que dependem da temperatura do sistema através da equação de Arrhenius. Porém, a abordagem proposta por Trelea *et al.* (2004) para modelar o processo apresenta características que a tornam mais facilmente aplicável e próxima à realidade das indústrias brasileiras: *i*) A utilização da pressão como variável manipulada e; *ii*) A modelagem das principais variáveis de processo em função da concentração de  $CO_2$ .

Segundo Trelea *et al.* (2002), utilizar a pressão e o  $CO_2$  como variáveis chave de modelagem e controle do processo fermentativo da produção de cerveja é um recurso muito vantajoso, pois a pressão e a concentração de  $CO_2$  são variáveis de fácil mensuração *on-line* e suas análises não demandam equipamentos caros.

Outro ponto positivo é que o *Modelo 3*, além de ter sido validado numa ampla faixa de condições operacionais (temperatura de fermentação entre 10 e 16°C, pressão de topo entre 50 e 850 mbar, concentração inicial de células entre 5 e 20 milhões de células/ml e densidade inicial do mosto entre 1,036 e 1,099 kg/m<sup>3</sup>), não envolve medidas de compostos normalmente não mensurados na indústria.

Como nesse modelo o controle é realizado através da manipulação da pressão total no topo do tanque de fermentação, o foco dessa seção será demonstrar a importância da válvula de controle (cuja capacidade máxima de vazão de gás é de 2 g l<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup>) para a condução satisfatória da etapa fermentativa da produção de cerveja.

Para demonstrar a importância do controle da pressão do sistema para a manutenção da qualidade do produto final, será feita uma comparação entre os resultados obtidos através da simulação da etapa fermentativa do processo de produção de cerveja utilizando o *Modelo 3* com e sem a válvula de controle.

##### **4.1.3.1 Comparação dos resultados da simulação com e sem a válvula de controle de $CO_2$ .**

Como a variável controlada desse modelo é a pressão, é interessante iniciar a apresentação dos resultados com a dinâmica da pressão do sistema sem a válvula de controle, conforme ilustra a Figura 82.

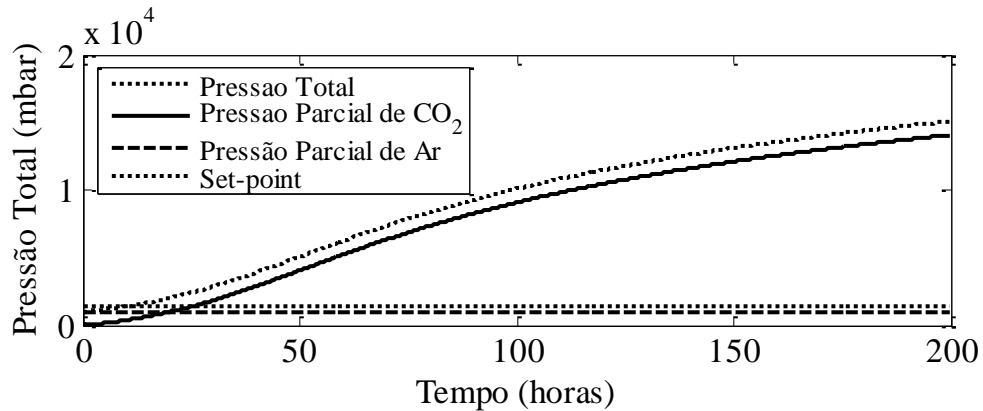


Figura 82 – Evolução da pressão no sistema sem válvula de controle.

Para evitar que essa pressão ultrapasse o *set-point*, o sistema proposto por Trelea *et al.* (2004) é dotado de uma válvula de controle de pressão. A variável controlada é a taxa de eliminação de gás, denotada por  $\phi_g$ , onde o controlador utilizado na simulação dos resultados dessa dissertação foi o *PI* com a seguinte lei de controle:

$$\phi_g(t) = \phi_g(t - 1) + k_i \cdot h \cdot e(t) + k_p \cdot h \cdot (e(t) - e(t - 1)) \quad (99)$$

A lei de controle utilizada nesta simulação foi baseada no estudo de Ramirez & Maciejoski (2007) e o valor dos parâmetros e as condições do processo utilizadas estão presentes no ANEXO D.

A Figura 83 ilustra a evolução da pressão do sistema no processo sob controle, com a respectiva dinâmica da variável controlada.

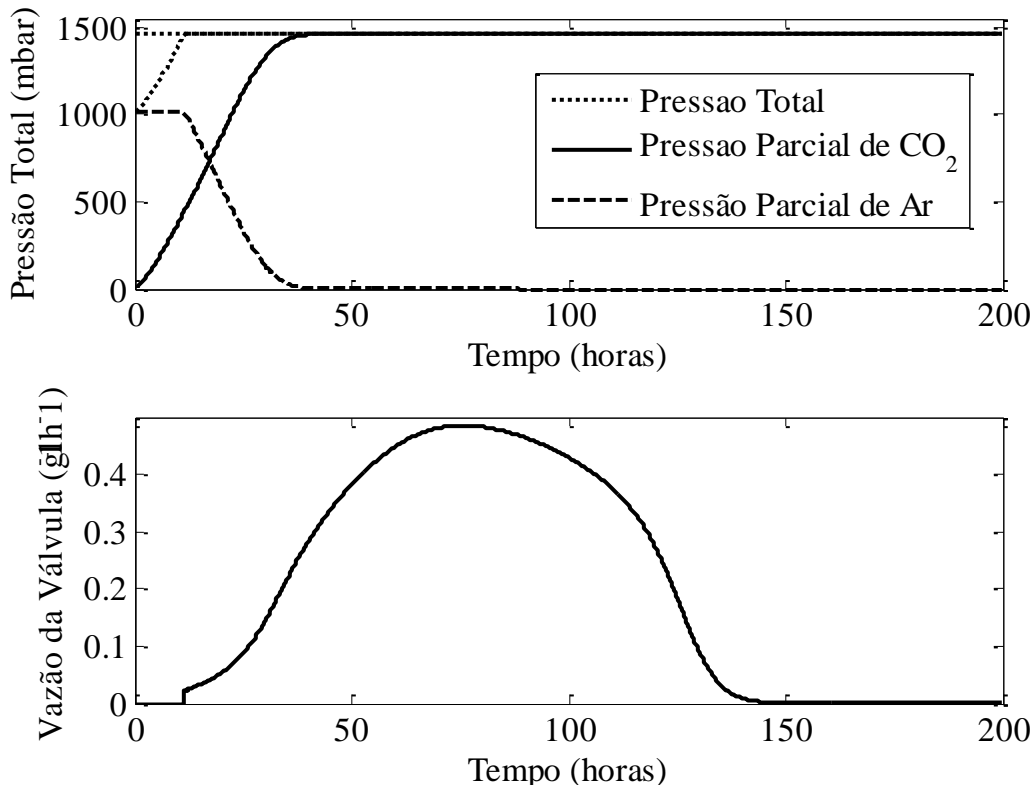


Figura 83 – Dinâmicas da pressão no sistema e da vazão de gás com válvula de controle.

Como pode ser observado na figura acima, o controlador é ativado no instante em que a pressão total no topo do tanque de fermentação atinge o *set-point*. Observa-se também que a pressão foi mantida no valor do *set-point* no momento em que foi atingida até o final do processo.

Quanto à variável controlada, observa-se que em torno de 130 horas de fermentação a válvula se encontra praticamente fechada. Esse fato indica que nesse instante não há mais produção significativa de  $CO_2$ , caracterizando uma atividade metabólica muito baixa das leveduras presentes.

O uso do controlador para a pressão é de grande importância para o processo fermentativo, pois a alta pressão pode prejudicar o funcionamento de componentes do tanque de fermentação, caso não tenham sido projetados para suportar tal aumento de pressão. Vale ressaltar que o aumento da pressão do sistema também pode ocorrer em um processo controlado, caso o sistema de controle apresente uma falha, ou pela danificação da válvula de controle, fazendo com que ela não se abra quando necessário.

Além dos problemas referentes aos equipamentos, um processo fermentativo em alta pressão também é caracterizado pela alteração na dinâmica das demais variáveis de processo, conforme será demonstrado a seguir.

O principal efeito que a alta pressão exerce é sobre a condição de equilíbrio de  $CO_2$  dissolvido do sistema. O efeito da pressão sobre esta variável pode ser considerado um “efeito dominó”, pois uma sequência de fatores interligados contribui para a alteração das demais variáveis.

Sem a atuação da válvula de controle, a pressão do sistema aumenta, pois a concentração de  $CO_2$  no *headspace* (responsável pela pressão no topo do tanque de fermentação) é crescente até o final do processo fermentativo. Esse fato não é observado no processo controlado, pois o  $CO_2$  do *headspace* nessa condição de operação é eliminado e mantido numa concentração constante ao longo do processo como ilustrado na Figura 84.

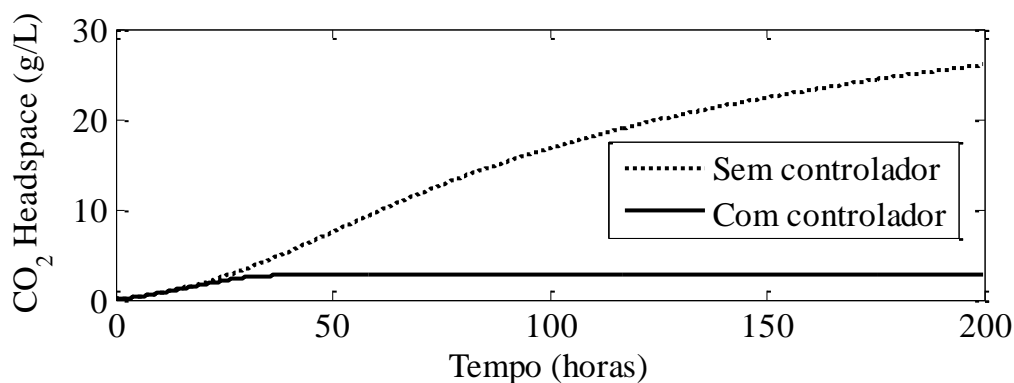


Figura 84 – Evolução da concentração do  $CO_2$  no *headspace*.

Como consequência do aumento da pressão e da concentração de  $CO_2$  no *headspace* tem-se a alteração da condição de equilíbrio, pois com o aumento da pressão ocorre o aumento da solubilidade do  $CO_2$  no mosto e, conseqüentemente, da concentração de  $CO_2$  dissolvido conforme observado na Figura 85.

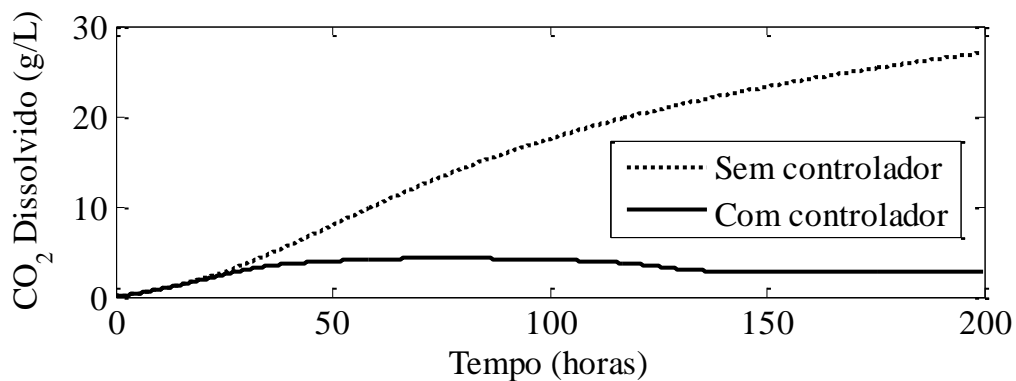


Figura 85 – Evolução da concentração do  $CO_2$  dissolvido.

Com o sistema devidamente controlado o mosto tem uma capacidade máxima de solubilização do  $CO_2$  produzido, que, nas condições trabalhadas, é de  $2,8 \text{ g/l}$ . Já no sistema sem controle a concentração atinge valor superior a  $20 \text{ g/l}$  de  $CO_2$ .

O aumento da pressão e de  $CO_2$  dissolvido no mosto leva a uma queda na velocidade em que as leveduras metabolizam o substrato conforme ilustra a Figura 86.

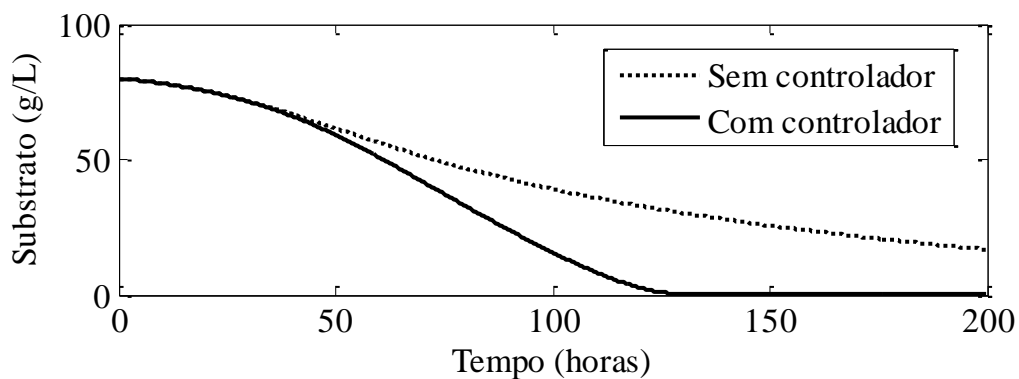


Figura 86 – Dinâmica do consumo de substrato.

Como as leveduras estão metabolizando o substrato de modo mais lento e em menor quantidade no processo operando sem controlador, conseqüentemente a produção total de  $CO_2$  nesse processo será menor, conforme ilustra a Figura 87.

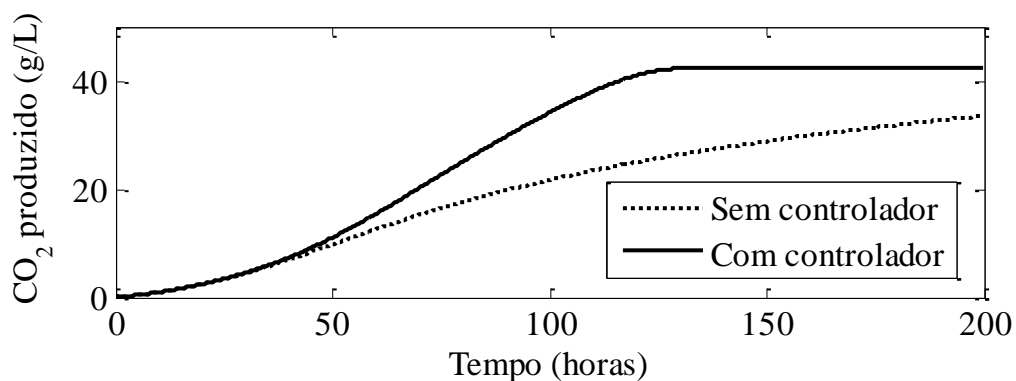


Figura 87 – Dinâmica da concentração do  $CO_2$  produzido.

Até o sistema atingir a pressão do *set-point* a dinâmica do  $CO_2$  em ambos os processos são iguais. Após esse período, observa-se que a dinâmica da concentração de  $CO_2$  produzido

do processo sem o controlador é bem mais lenta do que a do sistema controlado, fato que é comprovado pela observação da dinâmica da taxa de evolução de  $CO_2$  de ambos os processos (Figura 88).

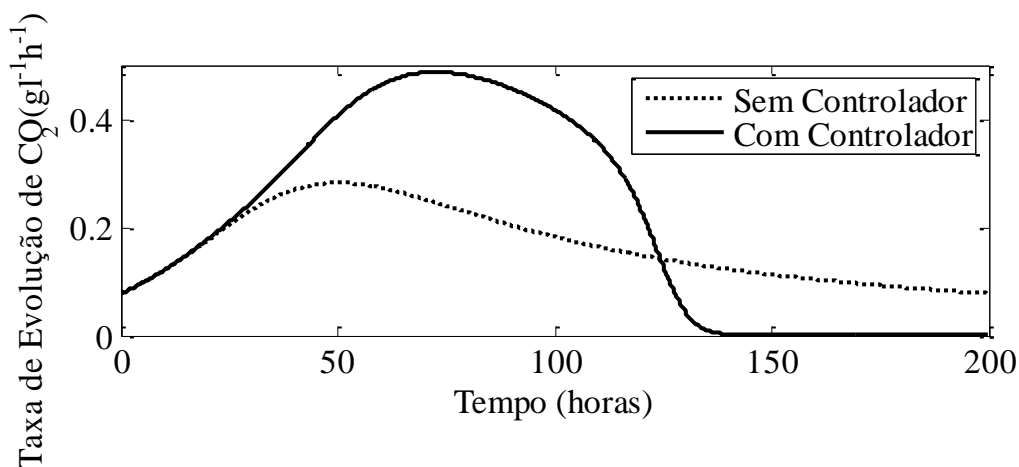


Figura 88 – Dinâmica da taxa de evolução de  $CO_2$  produzido.

A taxa de produção de  $CO_2$  é bem menor no sistema sem controle, mostrando que as leveduras presentes não são capazes, nessas condições, de metabolizar de modo rápido e completo o substrato presente. Este comportamento é confirmado através da dinâmica da biomassa, ilustrada na Figura 89.

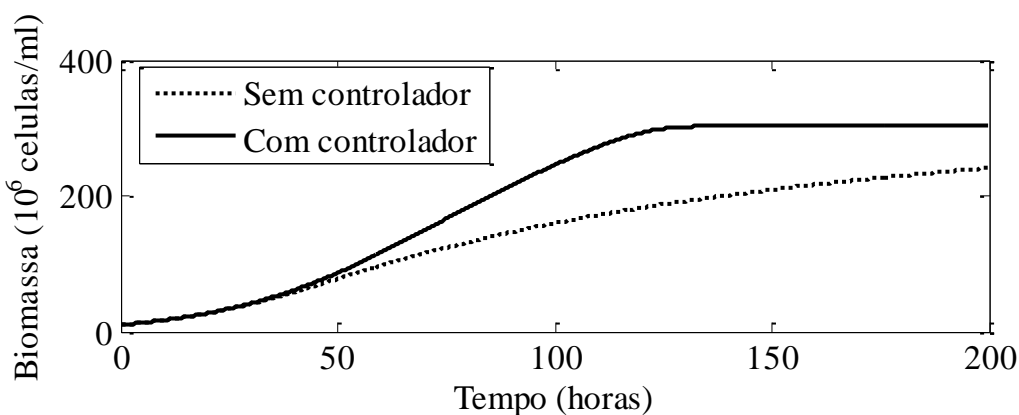


Figura 89 – Dinâmica do crescimento de biomassa.

Em torno de 130 horas de processo praticamente não há mais crescimento significativo de biomassa no sistema com controlador, comprovando que, à partir desse período, a atividade microbiana é quase nula. O contrário se observa no sistema sem controlador, onde as condições adversas no meio fazem com que a atividade microbiana seja contínua até o fim do processo, porém mais lenta do que o processo controlado.

Um fato interessante a ser comentado é que mesmo apresentando uma dinâmica mais lenta, ao final do processo, as concentrações de  $CO_2$  produzido de ambos os processos são bem próximas.

Isso ocorre porque, enquanto passadas 140 horas de processo, o processo controlado apresenta taxa de evolução do  $CO_2$  praticamente nula (indicando que todo substrato já foi consumido e que não há mais atividade metabólica, pois a produção de  $CO_2$  chegou ao máximo). O processo sem o controle ainda apresenta atividade metabólica, mesmo que baixa, até o final do processo, onde ainda pode se afirmar que resta substrato, pois a taxa de

evolução do  $CO_2$  (que indica que ainda há substrato a ser metabolizado em produtos, subprodutos e  $CO_2$ ) apresenta valor em torno de  $0,09 \text{ g l}^{-1}\text{h}^{-1}$ . Essas inferências sobre o consumo do substrato podem ser confirmadas pela Figura 86.

Verifica-se que o comportamento da dinâmica de substrato se comporta como concluído nas observações da taxa de produção de  $CO_2$ , onde no processo com o controlador houve um consumo completo dos açúcares do mosto e no processo sem o controlador houve um consumo mais lento e quase completo, restando cerca de  $16,81 \text{ g/l}$  ao final do processo.

Ao contrário dos demais modelos, no *Modelo 3* o consumo completo do substrato (que não é desejado) é esperado, pois os autores modelaram o consumo de substrato considerado apenas os carboidratos mais facilmente metabolizados (TRELEA *et al.*, 2001).

A dinâmica da concentração de etanol apresenta comportamento praticamente idêntico à dinâmica do  $CO_2$  produzido, tanto para o sistema com controle quanto para o sem controle. Esse fato já era esperado, pois o etanol é modelado pela própria equação da produção de  $CO_2$ , como observado abaixo:

$$E(t) = Y_{E/C} C_P(t) \quad (100)$$

Analisando esta equação, observa-se que a concentração de etanol é igual à concentração de  $CO_2$  produzido, multiplicada pelo fator de rendimento de Etanol/ $CO_2$ . Com isso, o comportamento dinâmico é praticamente o mesmo, apresentando apenas diferença na concentração final, que será maior devido ao valor de  $Y_{E/C}$  (1,028). A produção de etanol é ilustrada na Figura 90.

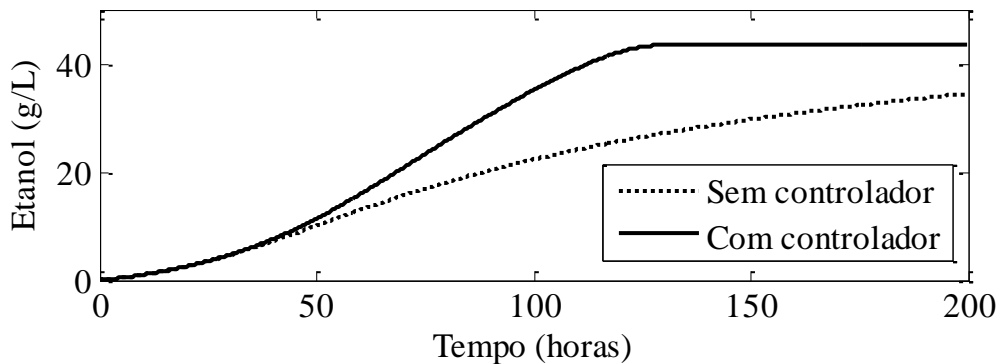


Figura 90 – Dinâmica da produção de etanol.

Na questão dos compostos responsáveis pelos aromas, é importante fazer uma análise das equações que descrevem as suas dinâmicas:

$$\frac{dA_i(t)}{dt} = Y_{i/C}(\theta(t), C_d(t), X_0) \frac{dC_p(t)}{dt} \quad (101)$$

$$\frac{dEs_i(t)}{dt} = Y_{i/C}(\theta(t), C_d(t), X_0) C_p(t) \frac{dC_p(t)}{dt} \quad (102)$$

As equações acima correspondem respectivamente aos alcoóis superiores e aos ésteres. Observa-se que ambos os compostos têm sua concentração dependente da taxa de produção de  $CO_2$ . Ou seja, pela análise das equações, é possível afirmar que a concentração dos compostos responsáveis pelo aroma no sistema sem controle de  $CO_2$  será menor do que as do sistema com controle, sendo que a diferença entre as concentrações dos ésteres será ainda

maior, pois na equação que descreve a dinâmica desses metabólitos está presente a concentração de  $CO_2$  produzido, que também é menor no processo sem controle o que potencializa a diferença.

Além disso, segundo Renger *et al.* (1992), o aumento da pressão no interior do tanque de fermentação retarda a fermentação, a multiplicação celular e a formação dos subprodutos de fermentação. As dinâmicas dos compostos responsáveis pelo aroma são ilustradas nas figuras a seguir:

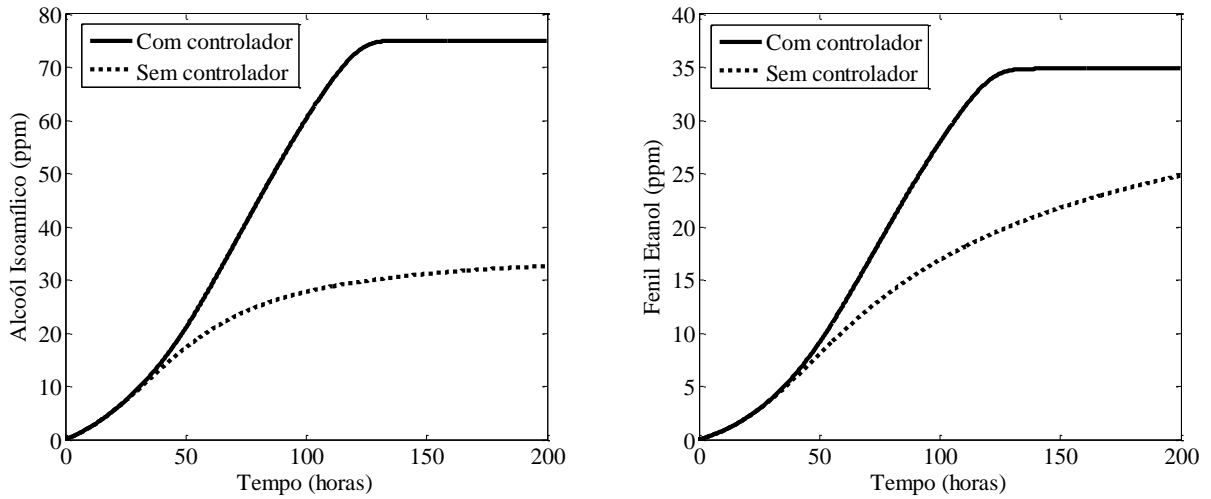


Figura 91 – Dinâmica da produção de alcoóis superiores.

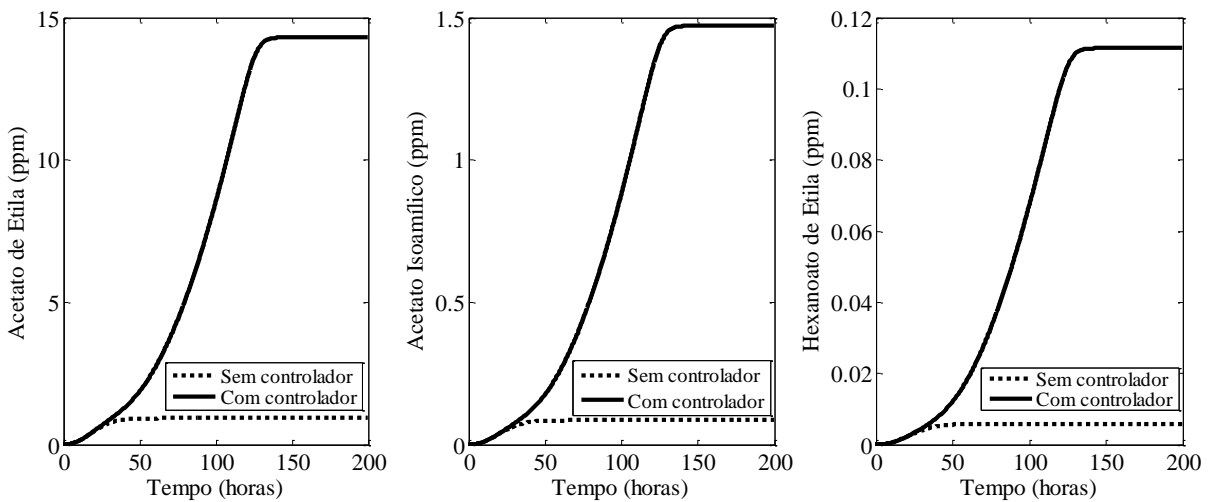


Figura 92 – Dinâmica da produção de ésteres.

A dinâmica do diacetil, mesmo com seu modelo sendo dependente da taxa de produção de  $CO_2$ , apresentou uma mínima diferença entre os dois modos de operação abordados, conforme discutido a seguir:

$$\frac{dD_y(t)}{dt} = Y_{A/C}(t) \frac{dC_p(t)}{dt} - K_{D_y} \exp \left[ K_{D_y} \theta (\theta - \theta_0) \right] D_y(t) \quad (103)$$

Apesar da relação com a taxa de produção de  $CO_2$ , essa variável apresenta influência apenas no termo referente à produção de diacetil. Então, como o valor da taxa de produção de  $CO_2$  é muito baixo e o fator de rendimento de diacetil ( $Y_{A/C}$ ) além de apresentar baixo valor,

tende a zero (Figura 93), a influência da pressão será mínima sobre essa variável, conforme ilustra a Figura 94.

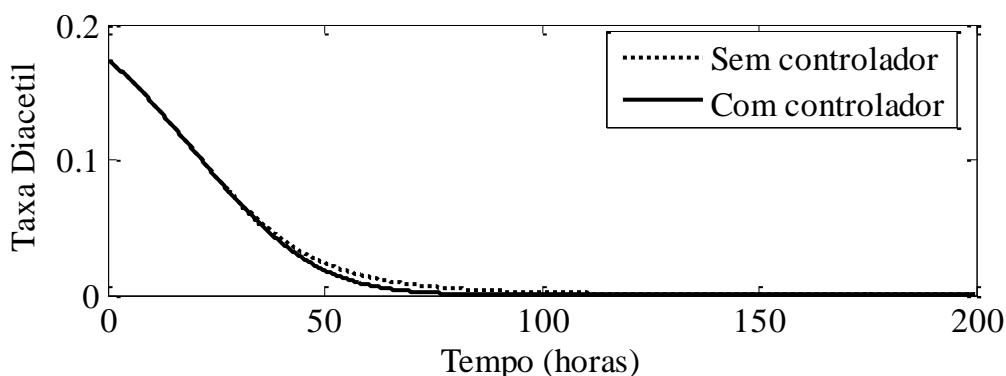


Figura 93 – Dinâmica do fator de rendimento de diacetil.

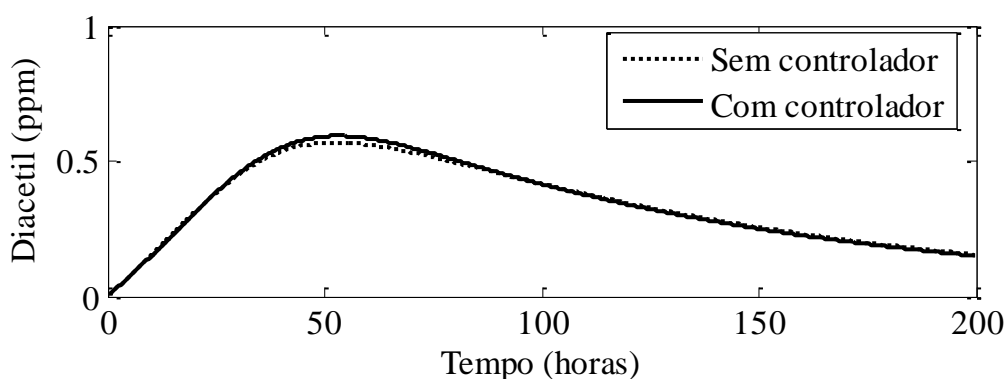


Figura 94 – Dinâmica da produção e consumo de diacetil.

#### 4.1.4 Comentários gerais sobre os modelos utilizados

Nessa sessão serão abordados de forma resumida os pontos fortes e fracos de cada modelo, tomando como base para a discussão as suas características, variáveis abordadas e os resultados das simulações. Além disso, as inconsistências encontradas nos artigos base (GEE, 1990; ANDRÉS-TORO *et al.*, 1998 e TRELEA *et al.*, 2004) que dificultaram a reprodutibilidade dos modelos serão abordadas e discutidas com suas respectivas soluções.

##### 4.1.4.1 Modelo 1

O principal ponto forte do *Modelo 1* é a quantidade de variáveis do processo que apresentam equações para descrever as respectivas dinâmicas. Ao todo são vinte e uma equações diferenciais que, além de descreverem a formação de produtos e subprodutos de fermentação, descrevem a dinâmica da temperatura no tanque de fermentação e da jaqueta de resfriamento.

Por esse motivo o *Modelo 1* foi considerado o mais completo, pois além de descrever o comportamento dinâmico dos substratos (glicose, maltose e maltotriose), etanol, biomassa,  $CO_2$  e temperatura, esse modelo apresenta um grande foco nos compostos responsáveis pelo aroma, que caracterizam o *flavour* da cerveja ao final do processo fermentativo.

Uma análise importante a ser feita sobre a formação de compostos responsáveis pelo aroma nesse modelo é a importância do controle da temperatura para a manutenção das características sensoriais do produto final, conforme ilustra a Tabela 6.



Tabela 6 – Diferença entre as concentrações finais dos compostos responsáveis pelo aroma – sistema em malha aberta e em malha fechada (controle  $F_C$ ).

Composto	Concentração (ppm)		Concentração de percepção* (ppm)
	Sem controle	$F_C$	
Diacetil	1,25861E-05	0,07719016	0,1
Álcool Isoamílico	89,936	65,7052	70
2-Metil-1-Butanol	38,541	26,64114	65
Álcool Isobutílico	28,268	6,16457	200
n-propanol	42	14,934	800
Acetato de Etila	43,452	28,11324	30
Caproato de Etila	5,04	1,1625696	0,21
Acetato Isoamílico	7,54	2,61105	1,2

\* (KOBAYASHI, *et al.*, 2008)

Como pode ser observado na Tabela 6, no sistema sem controle, a concentração dos compostos responsáveis pelo aroma é bastante alta quando comparada com o sistema com controle  $F_C$ , onde quatro compostos apresentaram valor acima da concentração de percepção (*Taste Treshold*). Com essa observação é possível afirmar que a cerveja obtida em um processo sem controle apresentará um aroma extremamente frutal, caracterizado pela alta concentração de ésteres e do álcool isoamílico, o que não é comum e, conseqüentemente, não atrativo para o consumidor.

Como mencionado na seção 4.1.1, o principal ponto fraco desse modelo é sua baixa aplicabilidade à realidade industrial, pois para a sua condução é necessário o acompanhamento das concentrações de glicose, maltose e maltotriose. Esse acompanhamento exige o uso de equipamentos caros e poucas indústrias apresentam tal tecnologia em linha de produção. Na realidade industrial, o acompanhamento é feito com base na concentração de extrato aparente.

A principal dificuldade encontrada para reproduzir o *Modelo 1*, através da simulação computacional, foi a ausência de resultados e detalhamentos relacionados à equação que descreve o balanço de energia da jaqueta de refrigeração, gerando alguns problemas para a configuração da malha de controle e definição dos parâmetros do controlador.

Outra dificuldade apresentada foi a ausência de alguns parâmetros na tese do Gee (1990). Porém, esse problema foi resolvido quando o modelo e os parâmetros foram comparados e corrigidos com as informações apresentadas nos trabalhos de Gee & Ramirez (1988), Gee & Ramirez (1994), Gee & Ramirez (1996) e Ramirez & Maciejowski (2007).

#### 4.1.4.2 Modelo 2

Uma importante contribuição do *Modelo 2* é a apresentação do perfil industrial clássico de temperatura para conduzir o processo fermentativo. A partir dessa informação é que, nessa dissertação, se iniciou o estudo de uma proposta de estratégia de controle capaz de implementar este perfil ao modelo utilizado para representar a fermentação cervejeira.

Como já mencionado na seção 3.1.2.1, esse modelo apresenta uma proposta que é forte no ponto de vista teórico, porém fraco no ponto de vista prático que é a discriminação da concentração biomassa em três estágios biológicos: ativa, latente e morta.

Do ponto de vista teórico, essa consideração é muito útil, pois considera que só a biomassa ativa participa das reações metabólicas de conversão de substrato em produtos e

subprodutos. Mas do ponto de vista prático essa consideração não se aplica à realidade industrial, pois nesse meio, quando as medidas feitas, são de biomassa total.

A maior inconsistência apresentada na simulação computacional do *Modelo 2* foi o resultado da dinâmica do diacetil. Os parâmetros que descrevem a dinâmica do diacetil foram descritos por Andrés-Toro *et al.* (1998) como uma função quadrática da temperatura:

$$\mu_{D_y} = -6,1344 \times 10^{-8} T^2 + 8,4266 \times 10^{-6} T - 1,7672 \times 10^{-2} \quad (104)$$

$$\mu_{ab} = -9,1384 \times 10^{-7} T^2 + 6,7071 \times 10^{-5} T - 0,1251 \times 10^{-3} \quad (105)$$

Através da simulação do *Modelo 2*, observou-se que esses parâmetros não descrevem a dinâmica do diacetil conforme apresentado pelos autores (ANDRÉS-TORO *et al.*, 1998), tanto considerando a temperatura em Kelvin quanto em graus Celsius, conforme ilustram as figuras abaixo:

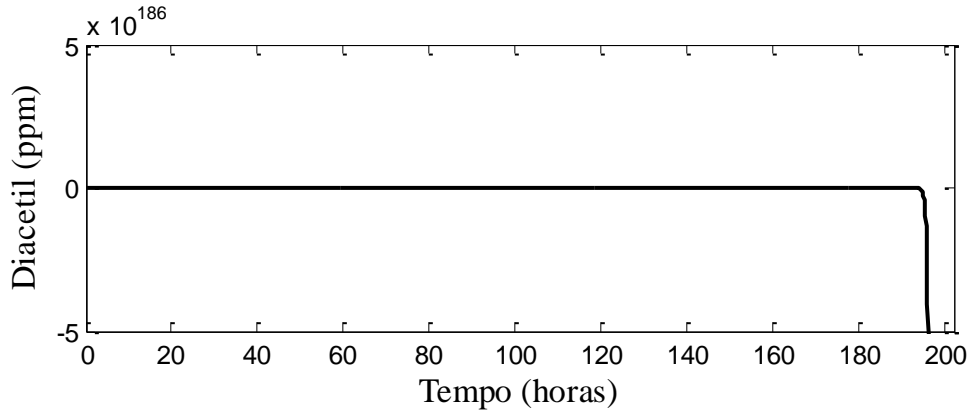


Figura 95 – Dinâmica da produção e consumo de diacetil:  $T$  em Kelvin.

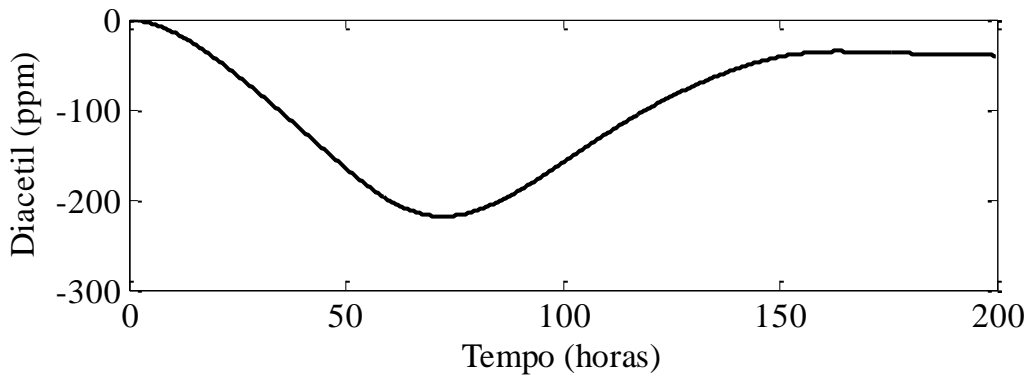


Figura 96 – Dinâmica da produção e consumo de diacetil:  $T$  em °C.

Por este motivo, optou-se por substituir esses parâmetros – que são funções da temperatura – pelos mesmos parâmetros descritos no trabalho de Madar *et al.* (2002). Estes autores também utilizaram como base o modelo proposto por Andrés-Toro *et al.* (1998), porém, consideraram os parâmetros que descrevem a dinâmica do diacetil como sendo constantes:

$$\mu_{D_y} = 0,000127672 \quad (106)$$

$$\mu_{ab} = 0,00113864 \quad (107)$$

Utilizando esses parâmetros, obteve-se a curva conforme apresentada no artigo de Andrés-Toro *et al.* (1998), cujos pontos experimentais foram extraídos desta referência com auxílio do aplicativo *Pega Ponto* (OLIVEIRA *et al.*, 2006). O resultado é ilustrado abaixo:

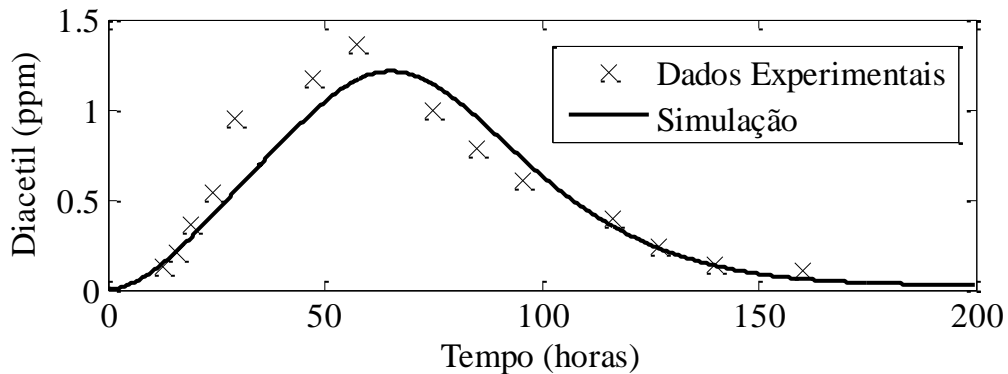


Figura 97 – Dinâmica da produção e consumo de diacetil: corrigida.

#### 4.1.4.3 Modelo 3

Como observado na seção 4.1.3, o *Modelo 3* apresenta uma importante particularidade: a utilização de variáveis de fácil mensuração industrial para a resolução das equações diferenciais presentes no referido modelo. Tal particularidade faz com que esse modelo apresente uma melhor aplicabilidade industrial, afinal os fermentadores utilizados na fermentação cervejeira apresentam equipamentos capazes de medir a vazão de saída de gás no topo do fermentador, de medir a pressão no topo do fermentador e medir a concentração de  $CO_2$  no mosto.

Contudo, esse modelo apresenta um ponto fraco: a ausência de um balanço de energia para o melhor acompanhamento do processo, uma vez que a fermentação é um processo exotérmico e é importante acompanhar como ocorre a evolução da temperatura do sistema.

No geral, o *Modelo 3* apresentou-se bem aplicável para a realidade industrial, pois descreve as dinâmicas da concentração de substrato, etanol,  $CO_2$  em diversos estágios (produzido, dissolvido e no *headspace*) e de compostos responsáveis pelo aroma de importância para o processo como os alcoóis superiores (álcool isoamílico e fenil etanol), os ésteres (acetato de etila, hexanoato de etila e acetato isoamílico) e o diacetil.

A realização da simulação computacional desse modelo apresentou algumas inconsistências na obtenção dos resultados, onde alguns resultados obtidos na simulação realizada para essa dissertação não se apresentaram conforme os apresentados em Trelea *et al.* (2004). Após análises no modelo proposto, foram verificadas inconsistências em uma equação e em dois parâmetros.

A primeira inconsistência observada foi sobre a concentração de equilíbrio de  $CO_2$  dissolvido, que no modelo é denotada por  $C_{sat}$ . De acordo com as informações obtidas no trabalho de Trelea *et al.* (2004), a concentração de  $CO_2$  dissolvido no equilíbrio apresenta valor constante de 2,8 g/l à partir de 75 horas de processo. Porém, utilizando as informações presentes no trabalho de Trelea *et al.* (2004), a curva obtida não apresentou o comportamento esperado, conforme ilustra a Figura 98.

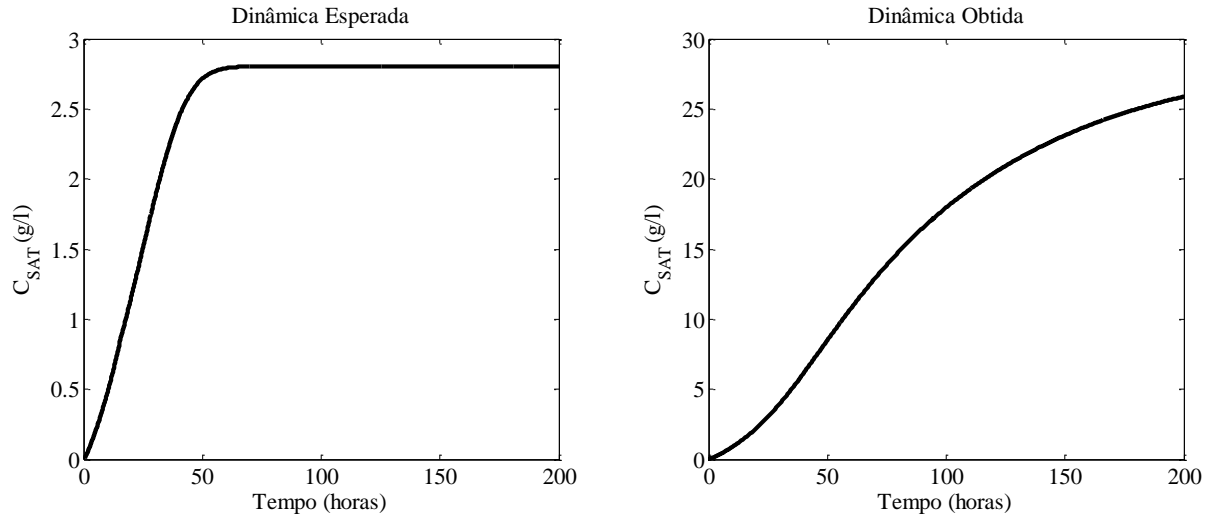


Figura 98 – Dinâmica da concentração de equilíbrio de  $CO_2$  dissolvido.

Essa diferença implica na mudança em todas as outras dinâmicas do processo. Para solucionar esse problema, a primeira operação realizada foi a análise dimensional das equações envolvidas.

A variável  $C_{sat}$  é utilizada em duas equações do modelo: A que descreve a produção de  $CO_2$  dissolvido e a que descreve a produção de  $CO_2$  no *headspace* conforme ilustrado, respectivamente, abaixo:

$$\frac{dC_d(t)}{dt} = \frac{dC_P(t)}{dt} - \frac{1}{\tau} [C_d(t) - C_{sat}(\theta(t), p_c(t))] \quad (108)$$

$$\frac{dC_h(t)}{dt} = \frac{\gamma}{\tau} [C_d(t) - C_{sat}(\theta(t), p_c(t))] - \frac{\gamma C_h(t)}{C_h(t) + C_a(t)} \phi_g(t) \quad (109)$$

A equação de  $C_{sat}$  apresentada em Trelea *et al.* (2004) é dada por:

$$C_{sat} = K_C p_C \frac{\theta + \theta_{abs}}{\theta_{abs}} \exp\left(\frac{\theta}{\theta_{abs}} - K_{C\theta} \theta\right) \quad (110)$$

onde as unidades de  $K_C$ ,  $p_C$ ,  $\theta$  e  $K_{C\theta}$  são respectivamente  $g/l$ ,  $mbar$ ,  $^{\circ}C$  e  $^{\circ}C^{-1}$ .

Como a unidade de  $C_d(t)$  é dada em  $g/l$ , pela análise dimensional de  $C_{sat}$  teria que ser expressa em  $g/l$ . Porém, o resultado da análise dimensional para esta variável foi  $g \ mbar \ l^{-1}$ .

Através de contato com um dos autores, foi verificado que não apenas a unidade, mas também o valor do parâmetro  $K_C$  foram publicados de forma errada no artigo, onde  $K_C$  é igual a  $0,00283 \ g \ l^{-1} \ mbar^{-1}$  e não como apresentado ( $0,0283 \ g \ l^{-1}$ ). Com as devidas correções propostas pelo autor, a dinâmica de  $C_{sat}$  se apresentou conforme o esperado.

A segunda inconsistência observada foi na representação da dinâmica da evolução de diacetil. Como já mencionado nessa dissertação, o diacetil é produzido e consumido ao longo do processo fermentativo, onde se espera que, ao final do processo, a concentração esteja bem próxima de  $0,1 \ ppm$ . Porém, o resultado obtido pela simulação do modelo de acordo com o apresentado por Trelea *et al.* (2004) apresentou-se como ilustra a Figura 99.

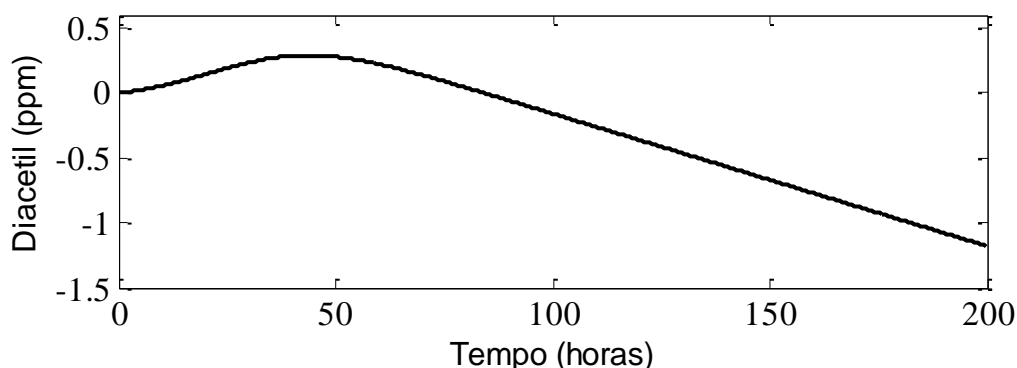


Figura 99 – Dinâmica da evolução de diacetil obtida.

A concentração de diacetil apresenta valores negativos a partir de 84,4 horas de processo, que caracteriza um comportamento inconsistente do ponto de vista físico, pois não existe concentração negativa.

De acordo com Trelea *et al.* (2004), a equação que descreve a evolução da concentração de diacetil é:

$$\frac{dD_y(t)}{dt} = Y_{Dy/C}(t) \frac{dC_p(t)}{dt} - K_{D_y} \exp \left[ K_{D_y} \theta (\theta - \theta_0) \right] \quad (111)$$

A primeira investigação para explicar e resolver esse comportamento foi sobre o fator de rendimento de diacetil,  $Y_{Dy/C}$ , que é dado por:

$$Y_{Dy/C}(t) = -W_{DIA,3} \frac{dC_p(t)}{dt} Y_{Dy/C}(t) \quad (112)$$

Uma análise de como essa variável se comporta ao longo da fermentação foi realizada para verificar o seu comportamento. O resultado da simulação é ilustrado pela Figura 100.

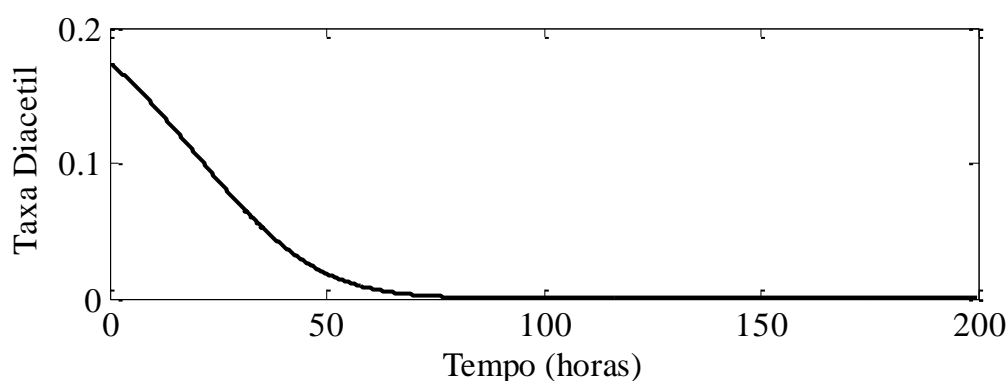


Figura 100 – Dinâmica do fator de rendimento de diacetil obtida.

Conforme se observa na figura acima, o fator de rendimento apresenta o comportamento esperado onde, após 80 horas de processo, assume valor quase nulo e indicando que não há mais produção de diacetil. Portanto, este parâmetro não exerce grande influência sobre a dinâmica do diacetil. Como  $Y_{Dy/C}$  influencia apenas o primeiro termo da equação (que corresponde à produção de diacetil) e após 80 horas apresenta valor praticamente nulo, pode-se esperar que o problema esteja no segundo termo da equação, que

descreve o consumo de diacetil. Além disso, verificou-se que o segundo termo da equação estava dimensionalmente inconsistente. Por inspeção, verificou-se que este termo deveria ser multiplicado pela concentração de diacetil.

Esta análise foi confirmada e a resolução para esse problema foi obtida com base em pesquisas de artigos anteriores do mesmo grupo de pesquisadores. A confirmação da hipótese foi encontrada em Trelea *et al.* (2002), onde o segundo termo é multiplicado pela concentração de diacetil, conforme a equação abaixo:

$$\frac{dD_y(t)}{dt} = Y_{D_y/C}(t) \frac{dC_p(t)}{dt} - K_{D_y} \exp \left[ K_{D_y \theta} (\theta - \theta_0) \right] D_y(t) \quad (113)$$

Utilizando essa equação, a dinâmica esperada foi obtida (Figura 101).

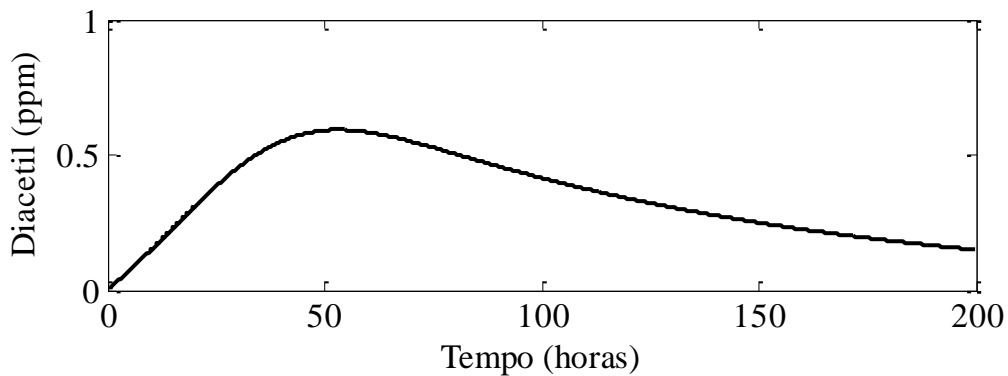


Figura 101 – Dinâmica da evolução de diacetil esperada.

Outra observação importante sobre o *Modelo 3* diz respeito ao controle do processo. Segundo Trelea *et al.* (2004), para controlar a pressão desse processo basta utilizar um controlador proporcional cuja lei de controle é dada por:

$$\phi_g = k_{pp} (p(t) - p_{set}(t)) \quad (114)$$

onde  $k_{pp}$ , que é o ganho proporcional, apresenta valor de  $5 \times 10^{-4} \text{ g l}^{-1} \text{ h}^{-1} \text{ mbar}^{-1}$ .

Executando a simulação do processo com essas condições e com um tempo de amostragem (não informado pelos autores) igual a 0,01 horas (36 segundos), não foi possível obter o controle desejado, conforme ilustra a Figura 102.

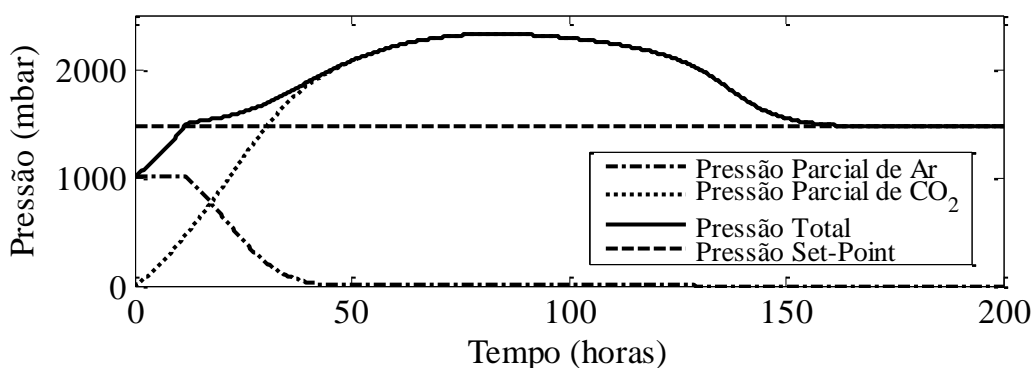


Figura 102 – Dinâmica da pressão do sistema obtida com controle proporcional:  $k_{pp} = 5 \times 10^{-4} \text{ g l}^{-1} \text{ h}^{-1} \text{ mbar}^{-1}$  e passo de 0,01 horas.

Como em nenhum outro artigo do mesmo grupo de pesquisadores foram encontrados resultados sobre o controle do processo, para a resolução desse problema foram testadas duas propostas: *i*) ajustar o parâmetro do controlador proporcional; e *ii*) testar um controlador PI.

O melhor ajuste encontrado para o  $k_{pp}$  foi o valor de  $5 \times 10^{-2} \text{ g l}^{-1} \text{ h}^{-1} \text{ mbar}^{-1}$ . Conforme ilustra a Figura 103.

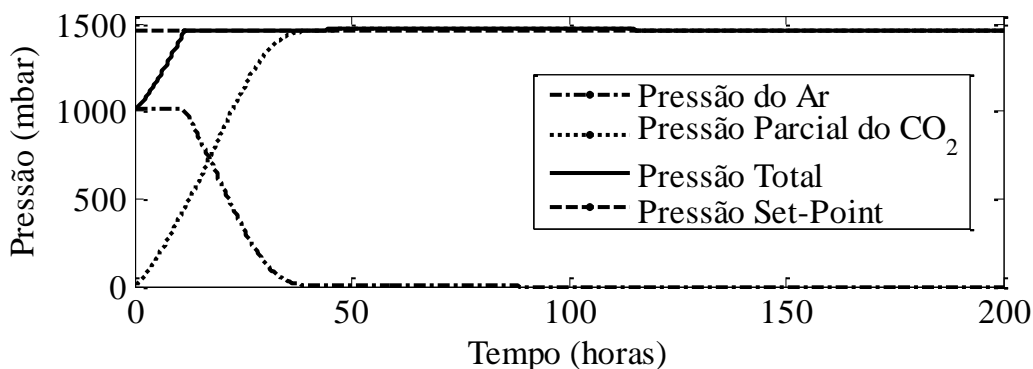


Figura 103 – Dinâmica da pressão do sistema obtida com controle proporcional:  $k_{pp} = 5 \times 10^{-2} \text{ g l}^{-1} \text{ h}^{-1} \text{ mbar}^{-1}$  e passo de 0,01 horas.

Porém, quando se aumenta o valor de  $k_{pp}$  além deste valor ( $5 \times 10^{-2} \text{ g l}^{-1} \text{ h}^{-1} \text{ mbar}^{-1}$ ), o controlador começa a apresentar oscilações, o que provavelmente indica o ganho limite do processo. Este comportamento, conforme ilustra a Figura 104, não é satisfatório, pois diminui a vida útil da válvula além de impor um comportamento oscilatório ao processo.

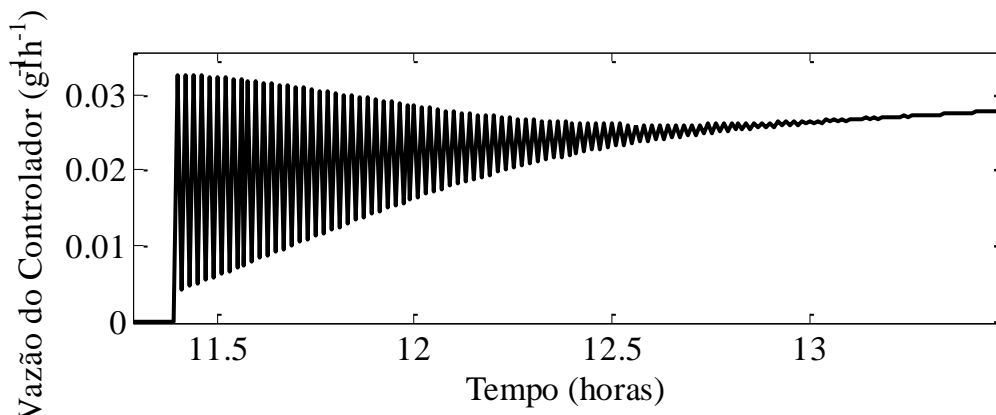


Figura 104 – Comportamento da válvula de controle:  $k_{pp} = 7 \times 10^{-2} \text{ g l}^{-1} \text{ h}^{-1} \text{ mbar}^{-1}$ .

Como observado, a primeira proposta apresentou um resultado bastante satisfatório, com um baixo *offset*.

Para testar a segunda proposta, utilizou-se um controlador PI, cujo resultado é ilustrado na Figura 105.

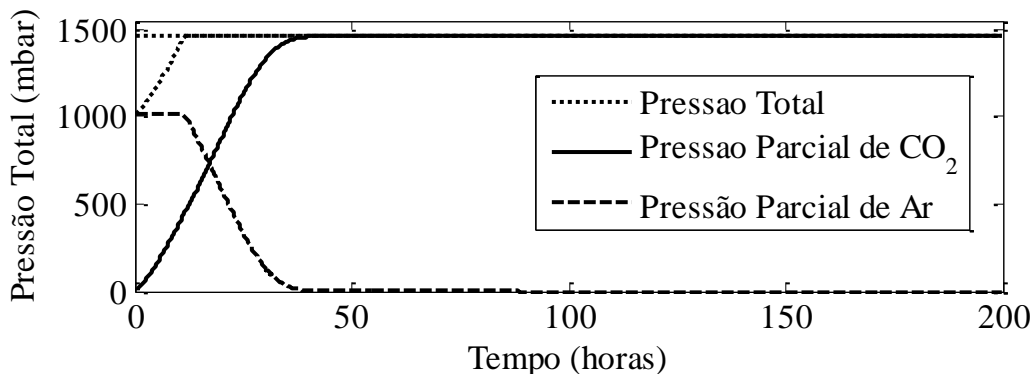


Figura 105 – Dinâmica da pressão do sistema obtida com controle PI.

Observa-se que a melhor forma de controle para trabalhar com esse modelo (e que foi utilizada para a obtenção dos resultados) foi utilizando o controlador PI, pois não apresentou *offset*. Através de contatos, o autor confirmou que no trabalho de Trelea *et al.* (2004) foi utilizado um controlador proporcional por simplicidade, mas sugeriu que trabalhar com um controlador PI forneceria melhor ajuste.

Por outro lado, trabalhar com o controlador PI gera uma inconveniência, a necessidade de ajustar mais um parâmetro do controlador. Como o controlador PI apresentou melhor operação dentro das condições especificadas, foi utilizado na simulação computacional do Modelo 3.

## 4.2 Estratégia de Controle Para a Fermentação Cervejeira

### 4.2.1 Introdução – A importância do controle na fermentação cervejeira

Atualmente a produção de cerveja apresenta uma grande importância no mercado de alimentos brasileiro. Devido a essa importância, o desenvolvimento de estratégias que promovam um melhor controle e otimização de sua produção, especificamente da etapa fermentativa, se faz necessário para tornar o processo mais rápido, mais rentável e com a garantia de um produto final com qualidade para o consumidor.

O controle da etapa fermentativa da produção cervejeira é importante, pois é nessa fase que são produzidos o álcool, o CO<sub>2</sub> e onde se desenvolve o *flavour* característico da cerveja de acordo com a composição dos compostos voláteis produzidos naturalmente no processo (ésteres, alcoóis superiores, diacetil, etc.). Apesar de ser importante, o controle dessa etapa é difícil, pois se sabe que a fermentação é um processo muito complexo devido à não linearidade dos seus fenômenos. Esse fato leva a um estudo de caso desafiador para a otimização e controle dessa etapa.

Desenvolver uma estratégia de controle satisfatória para o processo fermentativo da produção de cerveja não é uma necessidade apenas das indústrias brasileiras. Segundo Shengli *et al.* (1994), a China também é uma grande produtora de cerveja, onde existem cerca de 840 plantas cervejeiras. De acordo com os autores, apenas uma pequena parte dessas plantas apresentam um sistema automático de controle para o processo fermentativo.



Para o desenvolvimento de uma estratégia de controle satisfatória para o processo fermentativo é necessário o uso de modelos matemáticos que descrevam as cinéticas das reações de formação e consumo que ocorrem ao longo da fermentação. Como já citado, existem poucos modelos dinâmicos propostos na literatura para este processo e, dentre os três modelos utilizados pelos autores (GEE, 1990; ANDRÉS-TORO *et al.*, 1998 e TRELEA *et al.*, 2004), o modelo selecionado para elaborar a estratégia de controle para a etapa fermentativa do processo de fabricação de cerveja foi o proposto por Gee (1990). Esse modelo foi escolhido por modelar o processo de forma mais completa, representando-o com dezessete equações diferenciais que, além de fornecer as dinâmicas das variáveis já descritas anteriormente, descreve as dinâmicas de formação de ésteres, alcoóis superiores, aminoácidos e diacetil, elementos essenciais para a qualidade sensorial da cerveja.

Esse modelo apresenta ainda uma característica chave, que o torna ainda mais adequado para a simulação de uma fermentação cervejeira industrial: o balanço de energia do processo, que fornece a dinâmica da temperatura no fermentador. Dessa forma, é possível acompanhar a evolução da temperatura do sistema ao longo do processo fermentativo e, com isso, propor estratégias de controle adequadas para o processo.

Como o processo fermentativo é exotérmico, o balanço de energia do fermentador é fundamental para a manutenção da qualidade do produto final, uma vez que o controle da temperatura de fermentação é um fator determinante para caracterizar o *flavour* do produto final, visto que a cinética de todos os metabólitos é dependente da temperatura.

Segundo Andrés-Toro *et al.* (2004), a intervenção utilizada com mais frequência no processo é o controle do perfil de temperatura, ou seja, como a temperatura varia durante todo o processo. Essa afirmação também é compartilhada por Madar *et al.* (2004), onde os autores citam como principais motivos para a temperatura ser a variável do sistema com melhor possibilidade de manipulação, a complexidade das reações químicas e a dificuldade para estimar em tempo real a composição exata das variáveis de processo.

Atualmente, devido a fatores econômicos, as indústrias buscam um processo fermentativo cada vez mais rápido. Isto pode ser obtido através do aumento da temperatura de fermentação, porém, como consequência, tem-se a perda de qualidade do produto final, o aumento do risco de contaminação (*Lactobacillus*, etc.) e o aumento da taxa de produção de produtos indesejáveis (acetato de etila, diacetil, etc.) (ANDRÉS-TORO *et al.*, 2004).

De acordo com as características deste processo, fica claro que a chave para otimizar a etapa fermentativa da produção da cerveja é o uso de um sistema eficiente de controle de temperatura. Este sistema de controle deve ser capaz de implementar o perfil de temperatura adequado para otimizar o tempo da batelada, maximizar a produção de etanol, maximizar a produção de aromas desejáveis, minimizar a produção de aromas indesejáveis e minimizar os riscos de contaminação.

Embora existam trabalhos descrevendo técnicas de otimização para determinar o perfil ótimo da temperatura de fermentação (GEE (1990); ANDRÉS-TORO *et al.* (1998); SHENGLI *et al.* (1994); ANDRÉS-TORO *et al.* (2004); TRELEA *et al.* (2004), entre outros), não foram encontrados na literatura registros sobre uma estratégia de controle adequada para implementar tais perfis no processo de fermentação cervejeira.

Os modelos estudados nesta dissertação apresentam estratégias de controle que manipulam variáveis que não são usualmente disponíveis numa planta. Gee & Ramirez (1988), Gee (1990), Gee & Ramirez (1994), Ramirez & Maciejowski (2007) e Shengli *et al.* (1994), propõem a manipulação da taxa de refrigeração ( $u = \frac{UA}{V}$ ) em seus modelos para realizar o controle da temperatura. Andrés-Toro *et al.* (1998; 2004) apenas descrevem o sistema de troca térmica utilizado em suas fermentações e apresentam cálculos da carga térmica necessária para obter um determinado perfil de temperatura, porém não fazem

menção da estratégia de controle empregada e sequer apresentam o comportamento dinâmico da temperatura durante a fermentação.

Para suprir essa carência tecnológica, foi feito um estudo para verificar a demanda térmica necessária para que o processo fermentativo seja conduzido através de um perfil de temperatura ótimo (determinado *a priori*) e, na sequência, apresentou-se uma proposta de estratégia de controle capaz de impor o perfil de temperatura (ótimo) durante a fermentação.

#### 4.2.2 Investigação da demanda térmica necessária para controlar o processo – Aplicação ao Modelo 1

Nesta etapa do trabalho será apresentada uma investigação sobre a demanda térmica do processo fermentativo para produção de cerveja. O processo fermentativo cervejeiro utilizado para essa investigação foi baseado no modelo matemático proposto por Gee (1990), já que este modelo, além de ter apresentado uma boa validação experimental, mostrou-se capaz de descrever adequadamente o comportamento dinâmico do processo industrial.

Foi imposto ao processo um perfil de temperatura com uma rampa de aquecimento e duas de resfriamento para a condução da fermentação, conforme ilustra a Figura 106.

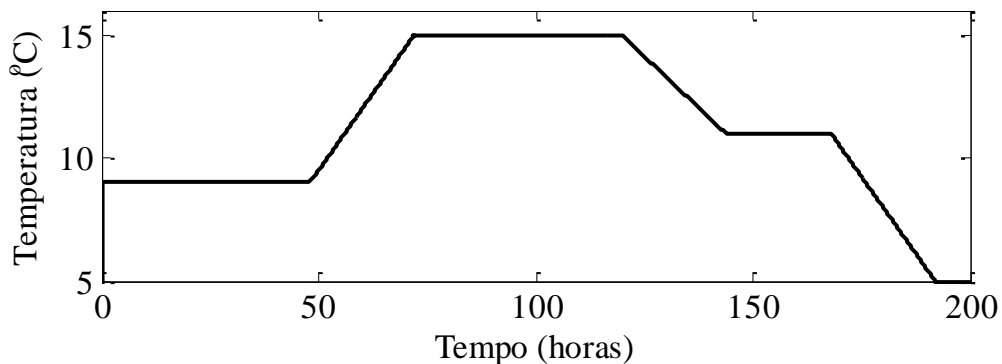


Figura 106 – Perfil de temperatura proposto.

Os resultados obtidos através de simulação computacional mostram a necessidade de se dispor de um sistema de controle que seja capaz de resfriar e aquecer o tanque de fermentação para que o perfil de temperatura proposto seja acompanhado corretamente ao longo do processo fermentativo, conforme pode ser observado na Figura 107:

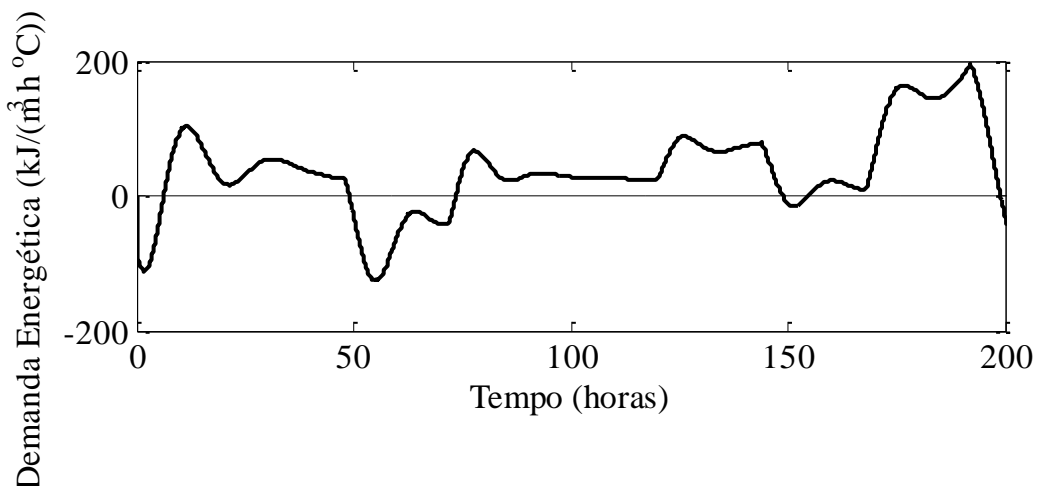


Figura 107 – Dinâmica da demanda energética para o sistema de controle.

Observando a Figura 107, fica claro que para seguir o perfil de temperatura determinado há a necessidade de um meio que forneça calor ao sistema para que a primeira rampa de aquecimento seja atingida. Este fato entra em desacordo com o sistema utilizado por Gee (1990) e usualmente utilizado nas indústrias cervejeiras, onde só há o sistema de resfriamento do mosto.

A dinâmica da temperatura de fermentação obtida na simulação para a investigação da demanda energética apresentou um bom ajuste ao *set-point*, conforme observado na Figura 108.

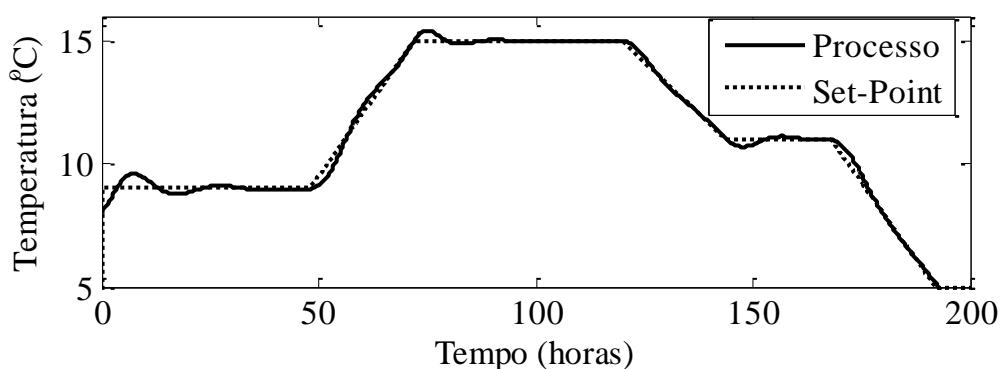


Figura 108 – Dinâmica da temperatura do tanque de fermentação com controle de temperatura utilizando sistema preliminar de aquecimento e refrigeração.

Madar *et al.* (2004) citaram que para conduzir reações químicas ou bioquímicas em reatores em batelada, a operação consiste das seguintes fases:

- Fase de aquecimento: que permite tanto o pré-aquecimento da mistura à uma desejada temperatura quanto o aumento da temperatura do processo se necessário.
- Fase de reação: fase na qual a temperatura se mantém constante.
- Fase de refrigeração: Fase utilizada para controlar o crescimento de microrganismos indesejados e/ou evitar a formação de subprodutos indesejados.

A importância da aplicação dessas fases na fermentação cervejeira se torna mais evidente através da simulação do processo nas condições de operação usualmente encontradas nas indústrias cervejeiras, onde se utiliza apenas a refrigeração do sistema como ferramenta de controle. O resultado da simulação nesta condição de operação pode ser observado na Figura 109.

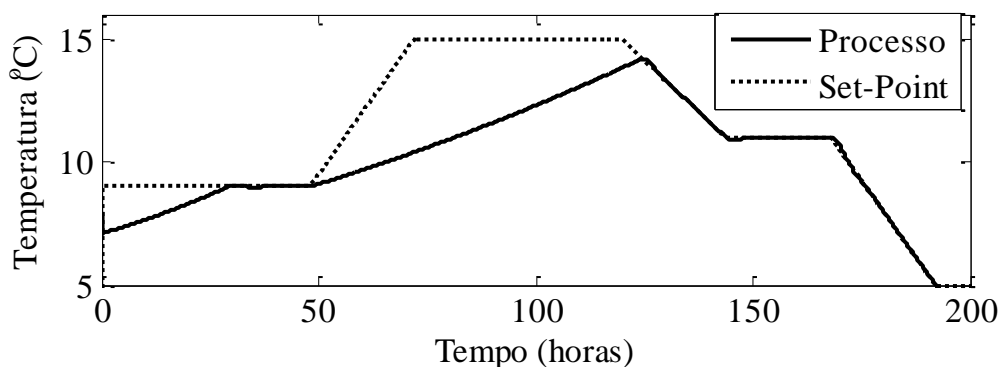


Figura 109 – Dinâmica da temperatura de fermentação com controle de temperatura utilizando apenas fluido refrigerante.

Nestas condições, observa-se que o calor gerado pelo processo fermentativo não é suficiente para seguir o perfil de temperatura durante as etapas que prevêm o aumento da temperatura de fermentação. Por outro lado, a simulação do processo com um sistema de controle capaz de fornecer o aquecimento e o resfriamento do meio fermentativo de acordo com a demanda imposta pelo perfil de temperatura, mostrou-se capaz de controlar o processo adequadamente (Figura 108). Este resultado aponta para a necessidade de uma estratégia de controle de temperatura adequada para este processo.

#### 4.2.3 Estratégia de controle proposta para a fermentação cervejeira

A maior parte das estruturas de controle que trabalham com sistema de aquecimento e resfriamento, utiliza o controle em cascata como estratégia de controle (CHYLLA & HAASE, 1993; BEQUETTE, 2002; MADAR *et al.*, 2004).

Essa estratégia, apesar da sua eficácia, exige um sistema com dois controladores, fato que exige da indústria mais recursos financeiro e operacional, pois tal sistema apresenta um maior número de parâmetros para serem ajustados.

Visando simplificar essa estrutura de controle, apresenta-se uma proposta de estratégia de controle para a fermentação cervejeira que, quando comparada com o controle em cascata, exige menos recursos tecnológicos e operacionais para o seu funcionamento, pois utiliza apenas um controlador.

Essa proposta consiste na manipulação de um único fluido térmico (água) através da jaqueta do fermentador, com chaveamento entre ciclos de refrigeração e aquecimento, onde o aquecimento do fluido térmico é realizado através de um trocador de calor conforme ilustra a Figura 110.

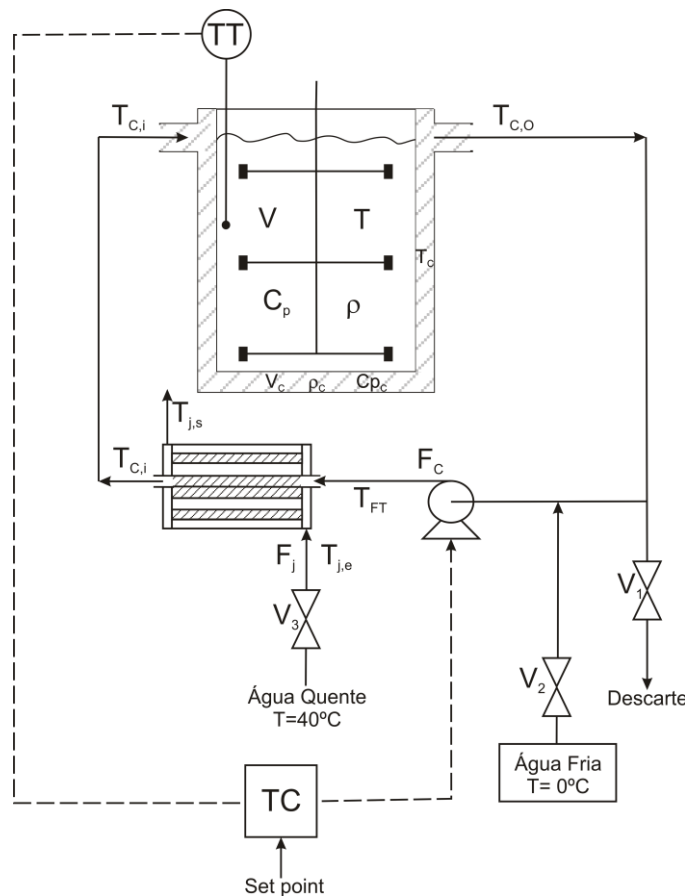


Figura 110 – Proposta da estrutura de controle para fermentação cervejeira.

O chaveamento que determina se o sistema será resfriado ou aquecido é demonstrado na Tabela 7.

Tabela 7 – Condições de operação dos ciclos de aquecimento e resfriamento.

<b>Equipamento</b>	<b>Resfriamento</b>	<b>Aquecimento</b>
$V_1$	Aberta	Fechada
$V_2$	Aberta	Fechada
$V_3$	Fechada	Aberta
$F_j$	$0 \text{ m}^3/\text{h}$	$0,16 \text{ m}^3/\text{h}$
$T_{FT}$	$0 \text{ }^\circ\text{C}$	$T_{C,O}$

onde  $V_1$  é a válvula de descarte do fluido térmico,  $V_2$  é a válvula que alimenta o sistema com água gelada,  $V_3$  é a válvula que alimenta o trocador de calor com água quente ( $40^\circ\text{C}$ ),  $F_j$  é a vazão de água quente no trocador de calor e  $T_{FT}$  é a temperatura do fluido térmico.

O ciclo de refrigeração do sistema é acionado quando o erro (definido por:  $e(t) = T_{tan}(t) - T_{Set}(t)$ ) é maior do que zero, ou seja, quando a temperatura do tanque for maior do que a temperatura de *set point*, levando à necessidade de circulação de fluido térmico refrigerante pela jaqueta. Nessa condição a válvula de descarte de água aquecida ( $V_1$ ) é aberta, para garantir a circulação de água gelada pelo sistema; a válvula de alimentação de água gelada ( $V_2$ ) é totalmente aberta (a vazão de fluido térmico é controlada pela bomba) e a válvula de alimentação de água quente no trocador de calor ( $V_3$ ) é fechada.

Quando a temperatura do tanque for menor do que a temperatura de *set point*, o erro será menor do que zero, com isso o ciclo de aquecimento do sistema é acionado com o seguinte chaveamento: as válvulas  $V_1$  (descarte) e  $V_2$  (água fria) são fechadas (para garantir que o fluido térmico permaneça em circuito fechado e sempre aquecido) e a válvula  $V_3$  é aberta para que ocorra a troca térmica no trocador de calor, aumentando assim a temperatura do fluido térmico para favorecer a dinâmica de aquecimento do mosto no tanque de fermentação.

O dimensionamento utilizado para o tanque de fermentação foi apresentado por GEE (1990):

Tabela 8 – Dados do fermentador (GEE, 1990).

<b>Dados do Fermentador</b>	
$V$	$0,235 \text{ m}^3$
$\rho$	$1040 \text{ kg/m}^3$
$C_P$	$4,016 \text{ kJ kg}^{-1} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$
$h$	$879 \text{ kJ h}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$

Tabela 9 – Dados da jaqueta (GEE, 1990).

<b>Dados da Jaqueta</b>	
$V_C$	$0,032 \text{ m}^3$
$\rho_C$	$1062 \text{ kg/m}^3$
$C_{PC}$	$3,768 \text{ kJ kg}^{-1} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$
$A_C$	$1,746 \text{ m}^2$

O dimensionamento do trocador de calor foi baseado nos dados de Andrietta (1994), que apresenta um estudo da fermentação etílica utilizando a mesma levedura (*Saccharomyces cerevisiae*). Segundo o autor, o volume estimado do trocador de calor deveria ser:

$$V_j = V_{TC} = 0,024m^3 \text{ (10\% de } V) \quad (115)$$

Contudo, como o volume da jaqueta é  $V_C=0,032 m^3$ , decidiu-se optar por:

$$V_j = V_{TC} = V_C = 0,032m^3 \quad (116)$$

Dessa forma garante-se que os dois sistemas de troca térmica apresentem o mesmo volume.

O fermentador utilizado no trabalho de Andrietta (1994) apresenta volume  $V = 210 m^3$ . Os dados do trocador de calor utilizado no mesmo trabalho são apresentados na Tabela 10.

Tabela 10 – Dados do trocador de calor (Andrietta, 1994).

<b>Trocador de Calor</b>		
	<b>Casco</b>	<b>Tubo</b>
<b>Volume</b>	$(V_j) 20 m^3$	$(V_C) 20 m^3$
<b>Área de Troca</b>	$76 m^2$	$76 m^2$
<b>Vazão</b>	$(F_j) 400 m^3/h$	$(F_C) 400 m^3/h$

Observa-se na Tabela 10 que o volume do trocador de calor utilizado corresponde a aproximadamente 10% do volume do fermentador. Neste caso, o trocador de calor apresenta uma relação entre  $F_j$  e  $V_j$  onde:

$$\frac{F_j}{V_j} = 20h^{-1} \quad (117)$$

Ou seja, o volume de fluido refrigerante é renovado 20 vezes a cada hora, ou 1 vez a cada 3 minutos. Como estimativa inicial, será adotada a mesma relação para o trocador proposto onde:

$$F_j = 20V_j = 20 \cdot 0,032 = 0,64 \frac{m^3}{h} \cong 11 \frac{l}{min} \quad (118)$$

Outra opção é usar a vazão máxima de circulação de fluido térmico proposta por GEE (1990) onde:

$$F_j = F_{C,max} \cong 0,16 \frac{m^3}{h} \cong 2,7 \frac{l}{min} \quad (119)$$

A relação entre o volume e a área de troca térmica no trocador de calor de Andrietta (1994) é:

$$\frac{A_{TC}}{V_j} = 3,8m^{-1} \quad (120)$$

Adotando esta relação para o trocador de calor proposto:

$$A_{TC} = 3,8V_j = 3,8 \cdot 0,032 = 0,1216m^2 \quad (121)$$

O balanço de energia do fermentador é dado por (GEE, 1990):

$$\text{Tanque: } \frac{dT}{dt} = \frac{\Delta H_F}{\rho_F V_F C_{pF}} - \frac{hA_c}{\rho_F V_F C_{pF}} (T - T_c) \quad (122)$$

$$\text{Jaqueta: } \frac{dT_C}{dt} = \frac{2F_C}{\rho_C V_C} (T_{in} - T_C) + \frac{hA_c}{\rho_C V_C C_{pC}} (T - T_c) \quad (123)$$

O balanço de energia para o trocador de calor é baseado no modelo de Andrietta (1994):

$$\text{Água Quente: } \frac{dT_j}{dt} = \frac{F_j}{V_j} (T_{j,e} - T_j) + \frac{UA}{\rho_j V_j C_{pj}} (T_j - T_{Ci}) \quad (124)$$

$$\text{Fluido Térmico: } \frac{dT_{Ci}}{dt} = \frac{F_C}{V_C} (T_{FT} - T_{Ci}) + \frac{UA}{\rho_{TC} V_{TC} C_{pTC}} (T_j - T_{c,i}) \quad (125)$$

A densidade e o calor específico do fluido térmico foram considerados iguais aos valores adotados por Gee (1990).

A malha de controle utilizada nessa proposta foi adaptada a partir do esquema proposto por Chylla & Randall Haase (1993). Apesar da estratégia proposta nesta dissertação apresentar dois modos de condução do processo (aquecimento ou resfriamento), é necessário a utilização de apenas uma malha de controle para manter a temperatura do tanque de fermentação próxima ao *set point*.

O uso de apenas uma malha de controle para conduzir esse processo foi possível pela definição adequada do valor do ganho do controlador, dependendo do tipo de problema de controle (aquecimento ou resfriamento) a ser realizado sobre o processo. Dependendo do valor do erro, definido na equação (126), o controlador trabalha com ação direta ou ação reversa.

$$e(t) = T_{tan}(t) - T_{Set}(t) \quad (126)$$

No ciclo de refrigeração o controlador trabalha com ação direta, pois como o erro é positivo, o segundo termo da equação (127) será positivo, implicando num aumento de vazão para diminuir a temperatura. Esta equação define a forma como a vazão é manipulada para controlar o processo.

$$F_c(t) = F_c(t-1) + k(e(t) + \int e(t) dt) \quad (127)$$

No ciclo de aquecimento, de acordo com a equação (126), o erro seria menor do que zero e o segundo termo da equação (127) será negativo, implicando na diminuição da vazão do fluido térmico para aquecer o mosto. Esse comportamento não é desejado, pois a vazão do fluido térmico tem que aumentar para aumentar a troca térmica do mosto na jaqueta. Para resolver esse problema, optou-se por inverter o sinal do ganho quando o valor da equação (126) for menor do que zero.

Com a inversão do sinal do ganho para o ciclo de aquecimento, o controlador trabalha em ação reversa, com isso o segundo termo da equação (127) assume valor positivo mesmo no aquecimento, permitindo o aumento da vazão tanto no resfriamento quanto no aquecimento.

É importante ressaltar que neste trabalho optou-se por não modelar as dinâmicas da válvula de controle nem a do termopar, pois as dinâmicas desses elementos são muito mais rápidas do que a dinâmica do processo fermentativo, portanto não exercem influência significativa nas demais dinâmicas do processo.

Vale destacar também que as ações de controle propostas para esse processo descritas na literatura (GEE & RAMIREZ, 1988; GEE, 1990; GEE & RAMIREZ 1996; RAMIREZ & MACIEJOWSKI, 2007) prevêm a utilização da taxa de refrigeração  $u$  (definida como  $u=(UA)/V$ ) como variável manipulada. Essa variável não é passível de ser manipulada nos âmbitos industriais, sendo usada apenas como uma abstração para estudos idealizados de controle para este processo. Nesse sentido, uma das contribuições desta dissertação, foi a utilização da vazão de fluido térmico como variável manipulada, permitindo assim que a simulação desse processo se aproxime mais da realidade dos processos cervejeiros industriais.

#### 4.2.3.1 Aplicação da estratégia de controle proposta – Teste com perfil preliminar de temperatura

Para verificar a eficiência e a eficácia da estratégia de controle proposta, foram realizadas simulações computacionais do modelo proposto por Gee (1990) com diferentes perfis de temperatura.

É importante ressaltar que o intuito dessa seção é apresentar a eficiência da estratégia de controle na tarefa de acompanhamento do perfil de temperatura proposto, e não o seu efeito sobre o comportamento das demais variáveis do processo, pois esses perfis foram obtidos com base em outros modelos. Para otimizar o modelo proposto por Gee (1990) seria necessário realizar um estudo de otimização de temperatura para o referido modelo.

A condição de operação e os parâmetros do controlador utilizado em cada simulação são apresentados no ANEXO D dessa dissertação.

Os primeiros resultados a serem apresentados foram obtidos na simulação do processo com o perfil de temperatura proposto na seção 4.2.2 (Figura 106) e são apresentados abaixo.

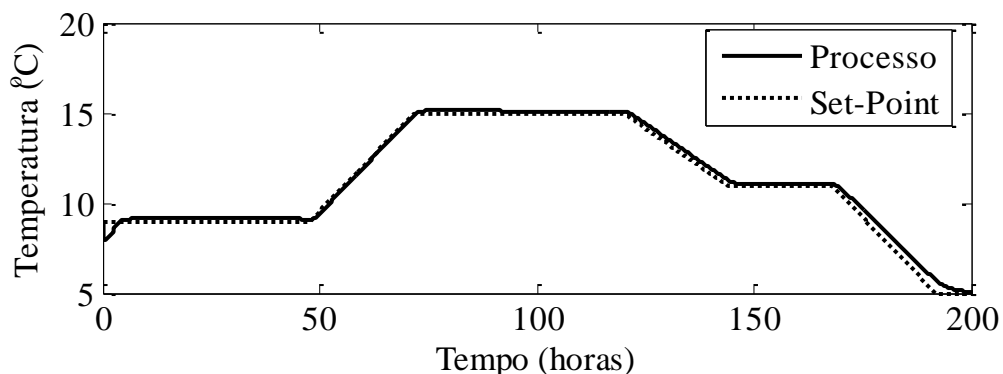


Figura 111 – Temperatura no tanque de fermentação: Perfil preliminar.



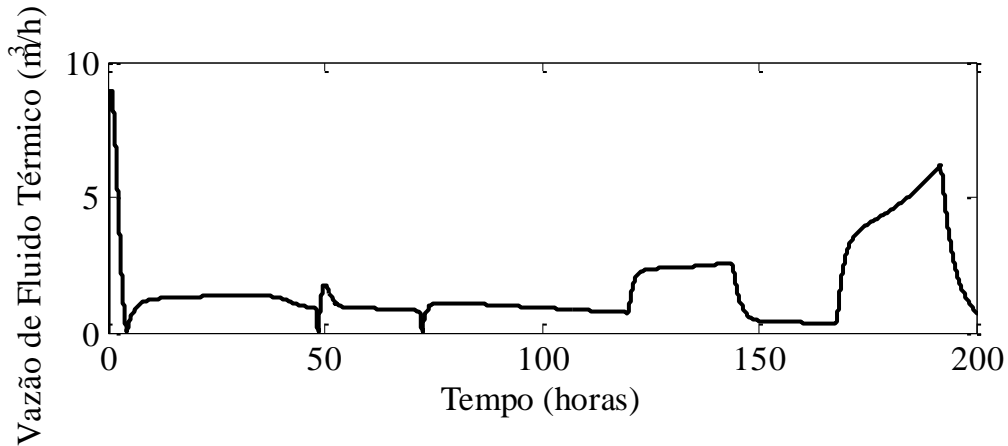


Figura 112 – Vazão de fluido térmico para seguir o perfil preliminar.

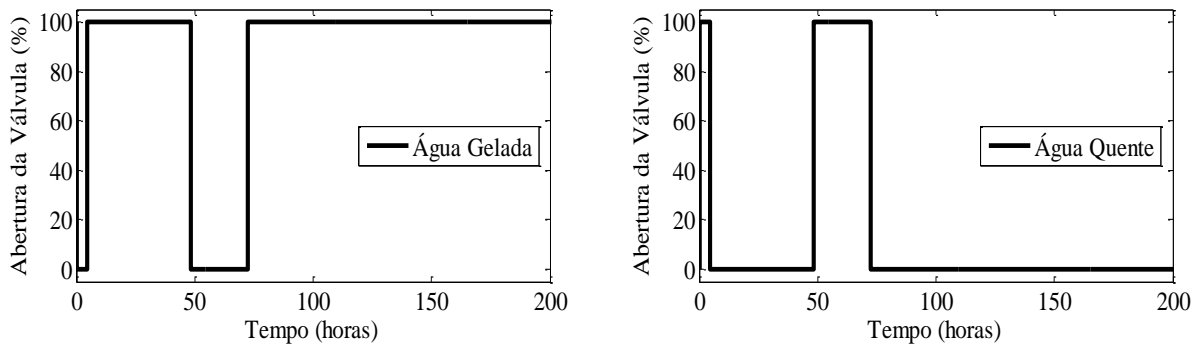


Figura 113 – Aberturas das válvulas do fluido de refrigeração: Perfil preliminar.

A partir de observações das figuras acima, verifica-se que a estratégia de controle proposta apresentou resultados satisfatórios, pois foi capaz de manter a temperatura do tanque de fermentação próxima da temperatura do perfil até o final do processo (Figura 111).

Além disso, a variável manipulada não apresentou oscilações e o chaveamento responsável pelo controle do aquecimento ou resfriamento do processo foi bastante suave (Figura 112), observando-se apenas duas operações de abertura/fechamento das válvulas.

As dinâmicas da concentração de substratos, biomassa, etanol, diacetil,  $\text{CO}_2$  e acetaldeído são ilustradas a seguir na Figura 114.

Com exceção da dinâmica da concentração de diacetil, as demais variáveis apresentaram comportamento similar às apresentadas por Gee (1990) e com concentração final bem próxima.

Conforme observado na Figura 114 a concentração de diacetil aumenta quando o processo é resfriado de  $15^\circ\text{C}$  até uma temperatura de  $5^\circ\text{C}$ , esse resfriamento ocorre na segunda metade do processo. Pode-se inferir que, de acordo com o modelo do diacetil, no momento em que o resfriamento ocorre a parcela responsável pela produção de diacetil assume valor maior do que a parcela responsável pelo seu consumo.

O consumo de aminoácidos e a produção de compostos responsáveis pelo aroma (ésteres e alcoóis superiores) também apresentaram comportamento e concentração final com valor semelhante ao apresentado por Gee (1990), conforme ilustram as figuras a seguir.

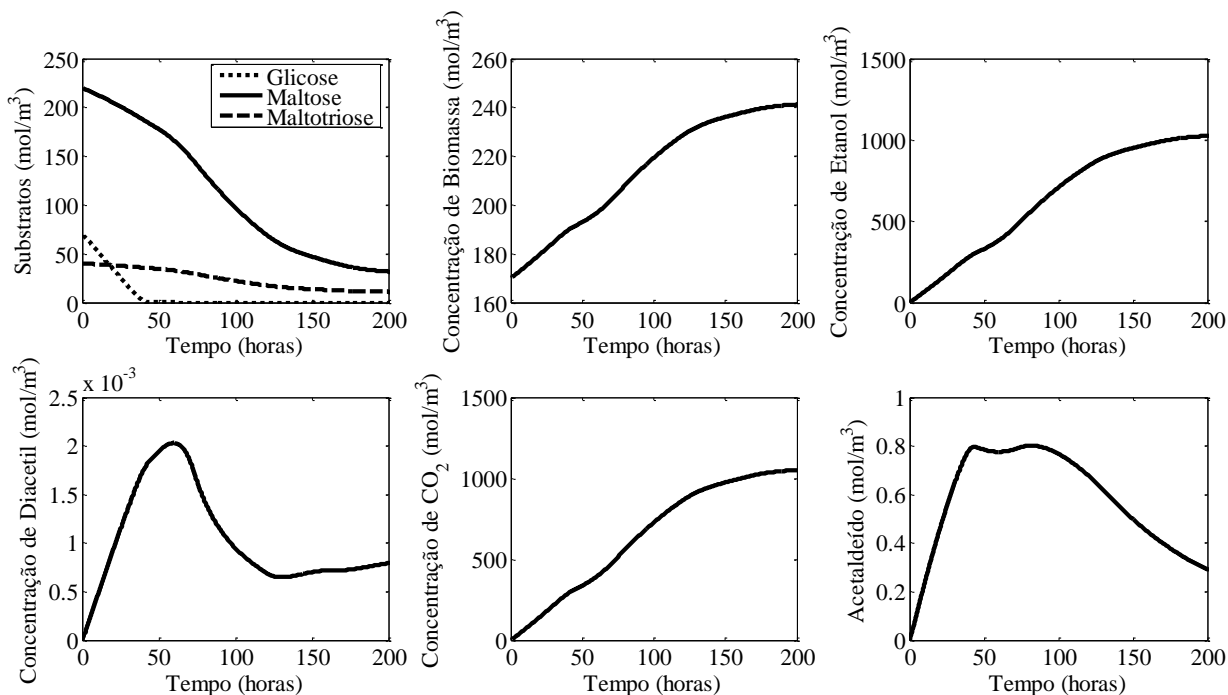


Figura 114 – Dinâmica das variáveis de processo na aplicação do perfil preliminar.

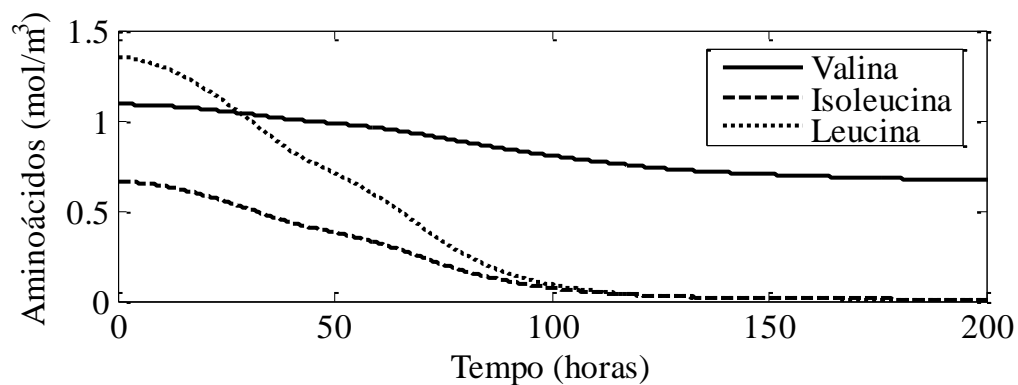


Figura 115 – Dinâmica do consumo dos aminoácidos: Perfil Preliminar.

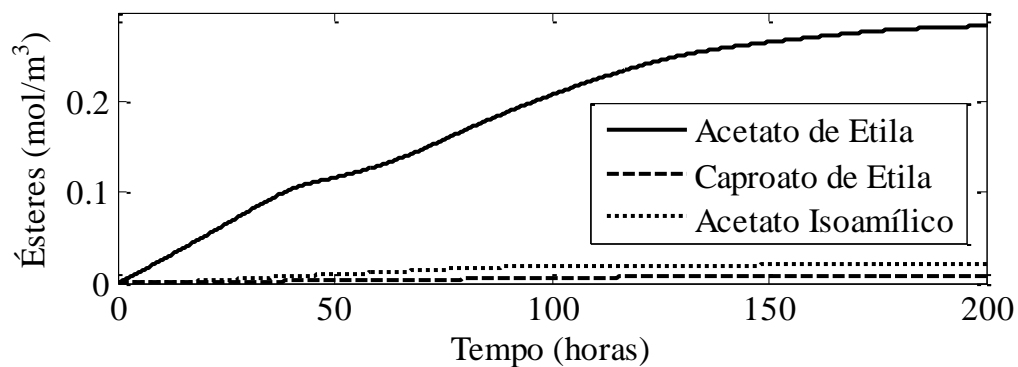


Figura 116 – Dinâmica da produção de ésteres: Perfil preliminar.

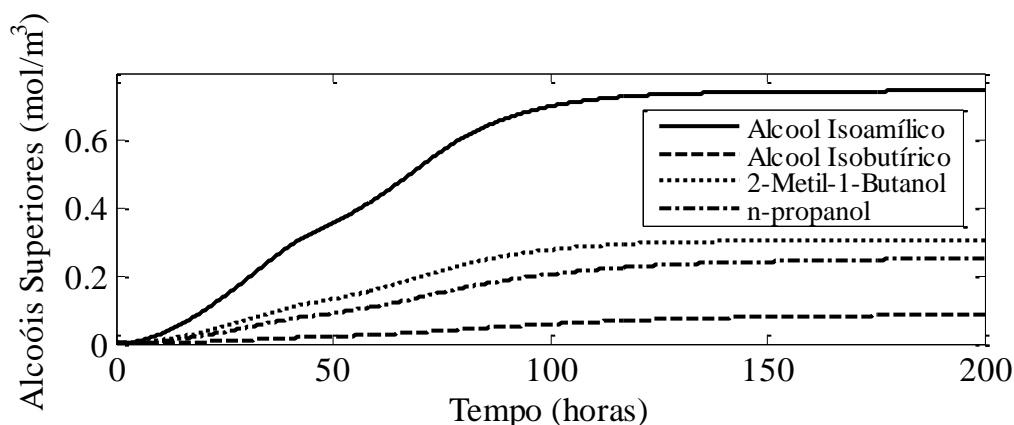


Figura 117 – Dinâmica da produção de alcoóis superiores: Perfil Preliminar.

É importante destacar que essa estratégia de controle considera as dinâmicas da temperatura do fluido térmico na entrada e na saída do trocador de calor, assim como a dinâmica da temperatura na jaqueta, conforme ilustra a Figura 118.

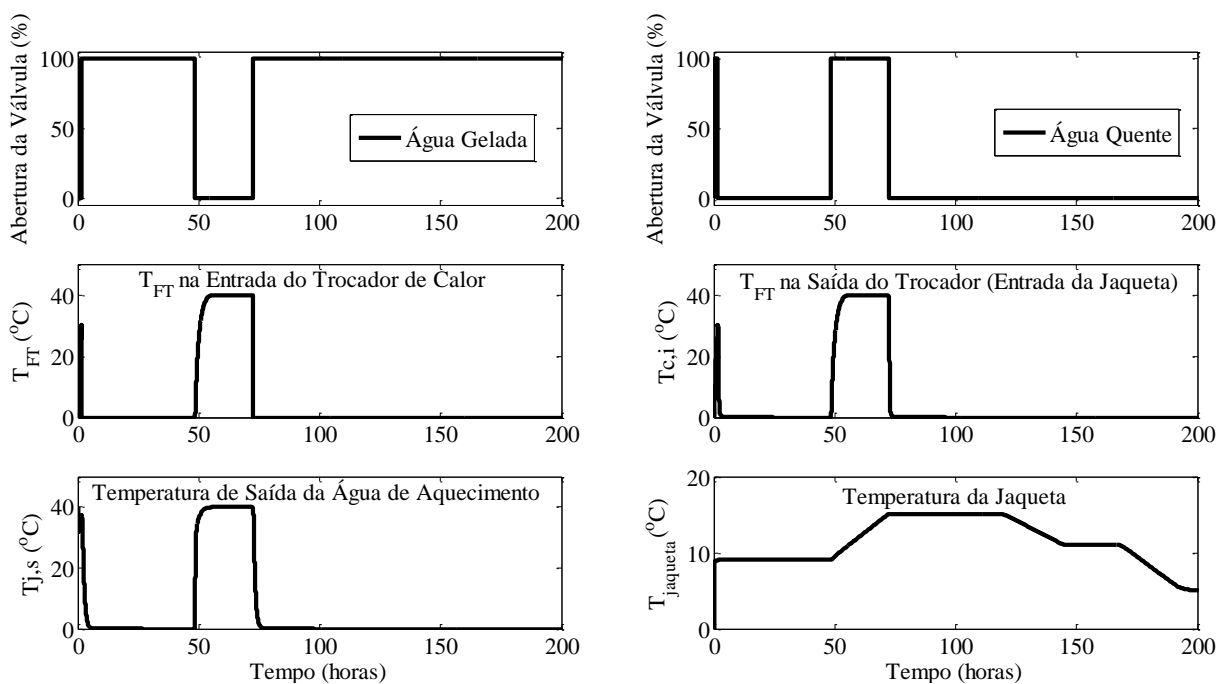


Figura 118 – Dinâmicas da temperatura de fluido térmico: Perfil Preliminar.

#### 4.2.3.2 Aplicação da estratégia de controle proposta – Perfil de temperatura definido por Ramirez & Maciejowski (2007)

Na sequência, apresentam-se os resultados obtidos na simulação do processo com o perfil de temperatura para otimização de aromas proposto por de Ramirez & Maciejowski (2007):

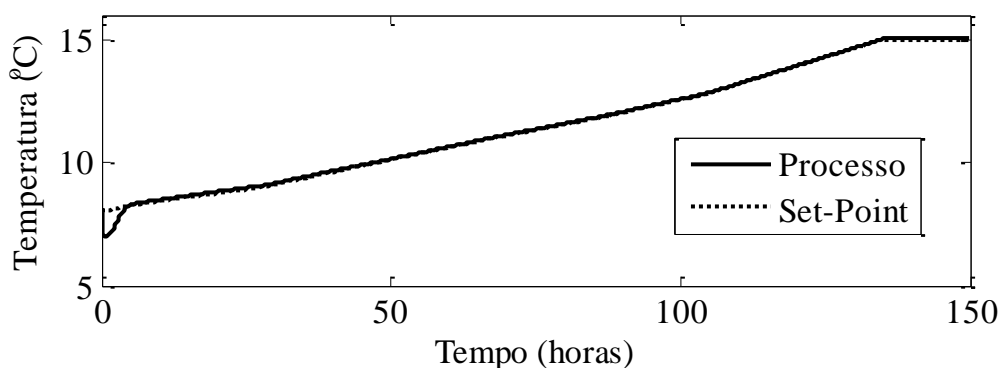


Figura 119 – Temperatura no tanque de fermentação: Perfil ótimo proposto por Ramirez & Maciejowski (2007).

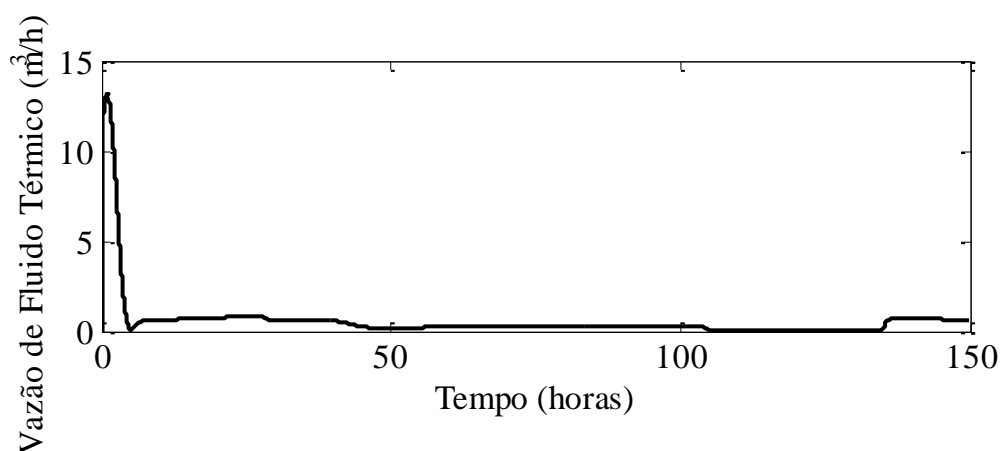


Figura 120 – Vazão do fluido térmico para seguir o perfil ótimo de Ramirez & Maciejowski (2007).

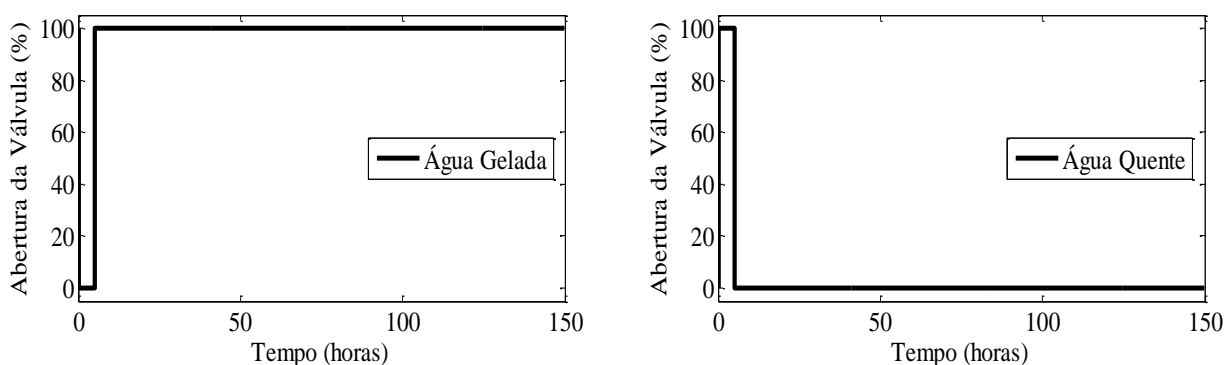


Figura 121 – Aberturas das válvulas do fluido de refrigeração: Perfil ótimo proposto por Ramirez & Maciejowski (2007).

Com base nas figuras acima, verifica-se que a estratégia de controle proposta foi capaz de manter a temperatura do sistema no perfil ótimo de temperatura. Observa-se também que, assim como o processo proposto por Gee (1990), não há a necessidade de um sistema de aquecimento para o acompanhamento desse perfil, visto que a válvula de aquecimento só foi utilizada para suprir a perda de calor que ocorre na troca térmica inicial entre o mosto a 8°C com o fluido térmico a 0°C na jaqueta.

No momento em que a temperatura do sistema atinge o *set-point*, a válvula de aquecimento é fechada e o controle da temperatura do processo fermentativo é feito somente

pela circulação de água gelada, pois o calor gerado pelo processo fermentativo é suficiente para atender às necessidades do processo.

As dinâmicas dos compostos responsáveis pelo sabor e aroma da cerveja utilizados nessa simulação são apresentadas a seguir:

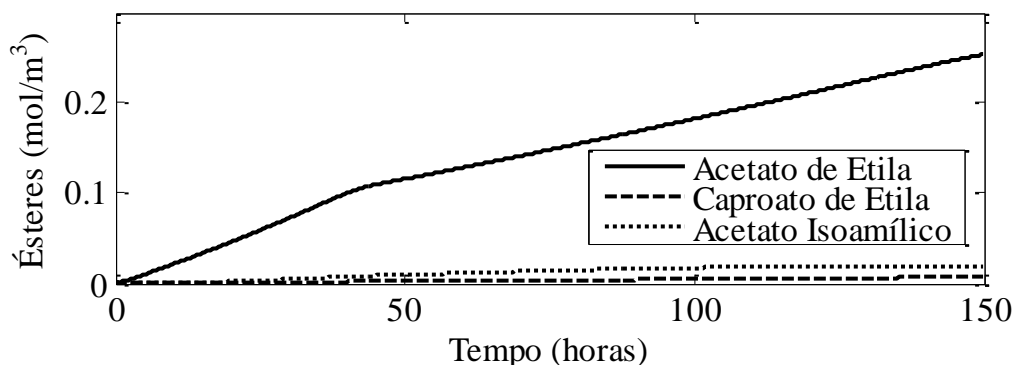


Figura 122 – Dinâmica da produção de ésteres: Perfil ótimo Ramirez & Maciejowski (2007).

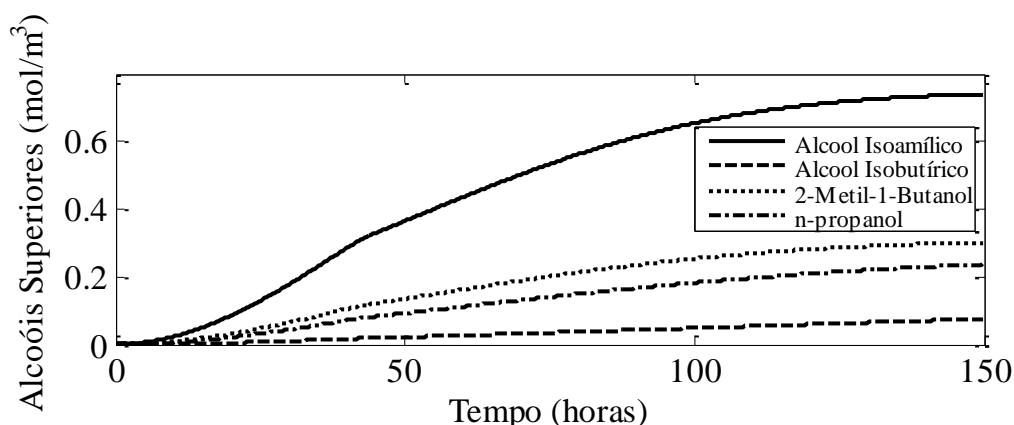


Figura 123 – Dinâmica da produção de alcoóis superiores: Perfil ótimo Ramirez & Maciejowski (2007).

Observa-se nos gráficos que descrevem as dinâmicas da concentração dos ésteres e alcoóis superiores nessa simulação, que a proposta de otimização feita por Ramirez & Maciejowski (2007) é válida, visto que as concentrações finais dos referidos compostos apresentaram valores bastante próximos ao esperado e, principalmente, com uma redução do tempo de fermentação de 25% em relação ao resultado obtido por Gee (1990).

Porém as concentrações finais dos compostos de interesse comercial, como o etanol e o  $CO_2$ , apresentaram valores inferiores ao encontrado na simulação do *Modelo 1*, conforme ilustra a Figura 124, mostrando que esse perfil é capaz de otimizar somente a produção dos compostos responsáveis pelo aroma.

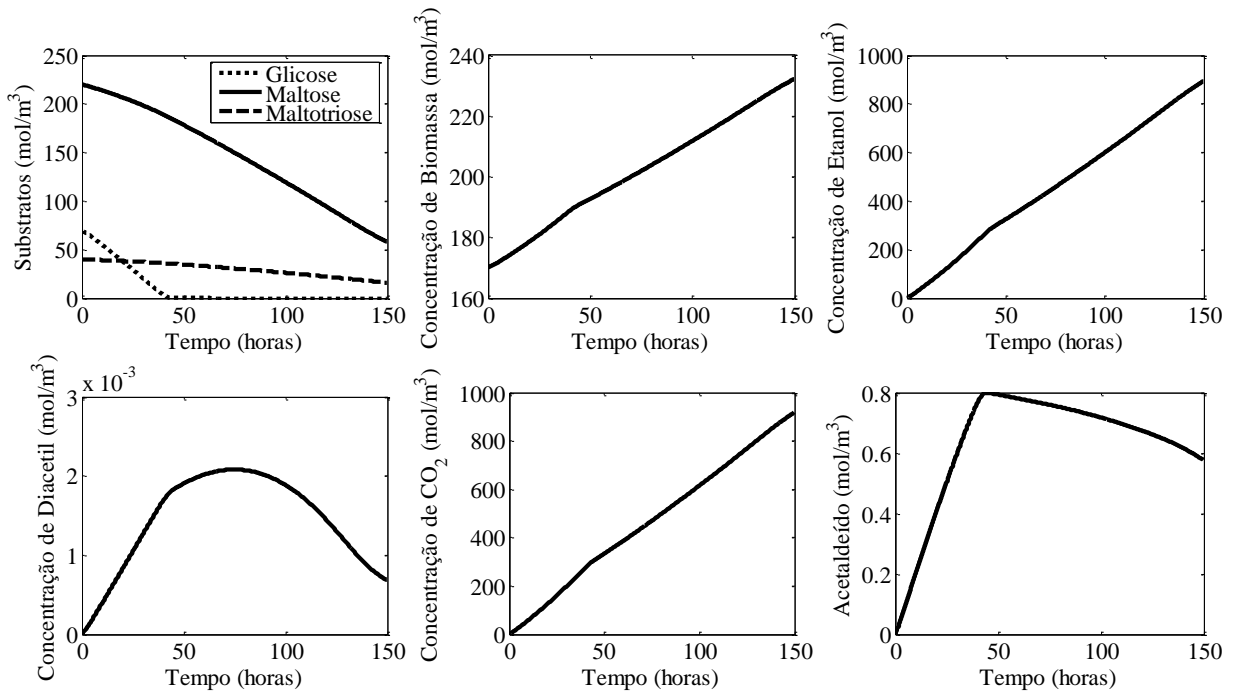


Figura 124 – Dinâmicas das variáveis de processo: Perfil ótimo Ramirez & Maciejowski (2007).

As dinâmicas da temperatura do fluido térmico na entrada e na saída do trocador de calor, assim como a temperatura na jaqueta são ilustradas na Figura 118.

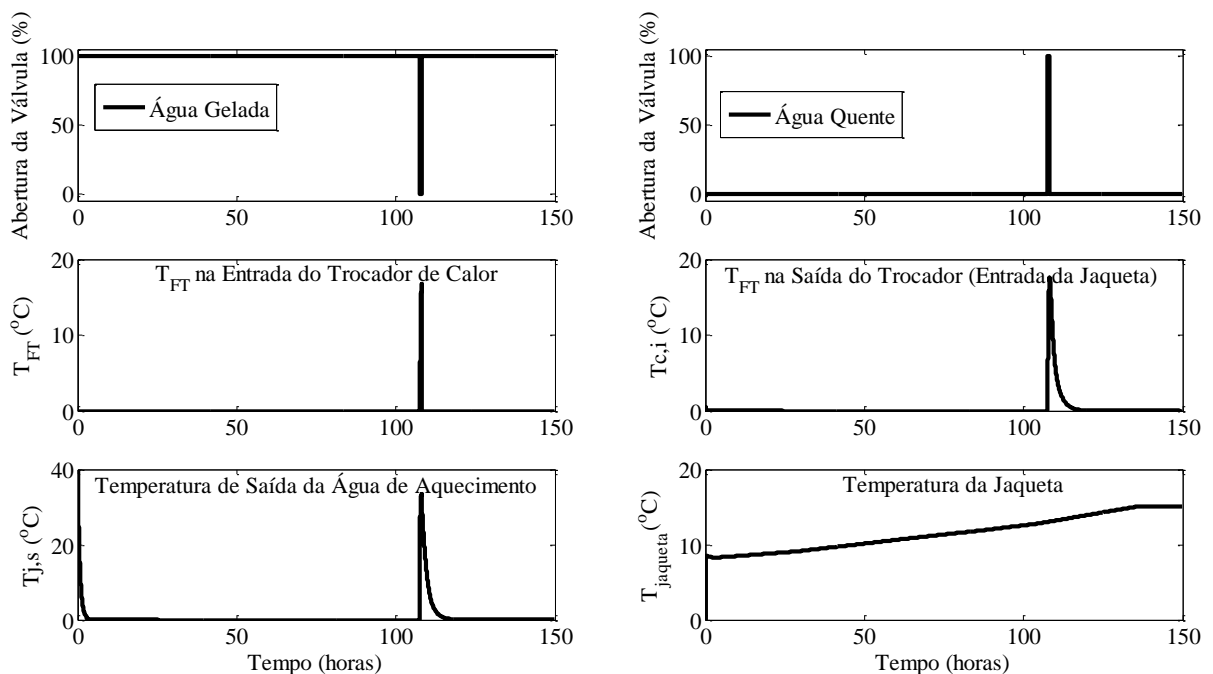


Figura 125 – Dinâmicas da temperatura de fluido térmico: Perfil ótimo Ramirez & Maciejowski (2007).

#### 4.2.3.3 Aplicação da estratégia de controle proposta – Perfil de temperatura definido por Andrés-Toro *et al.* (2004)

O último resultado apresentado visa verificar se a estratégia de controle proposta é capaz de manter o processo sob o perfil ótimo proposto por Andrés-Toro *et al.* (2004) e verificar se esse perfil é realmente capaz de reduzir o tempo de fermentação com a manutenção da concentração final de todos os compostos utilizados na simulação do *Modelo 1*. Os resultados são ilustrados nas figuras a seguir:

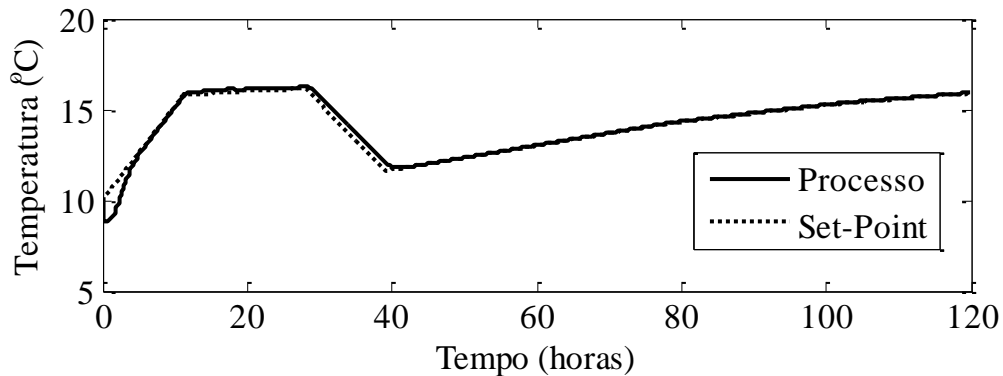


Figura 126 – Temperatura no tanque de fermentação: Perfil ótimo (Andrés-Toro *et al.*, 2004).

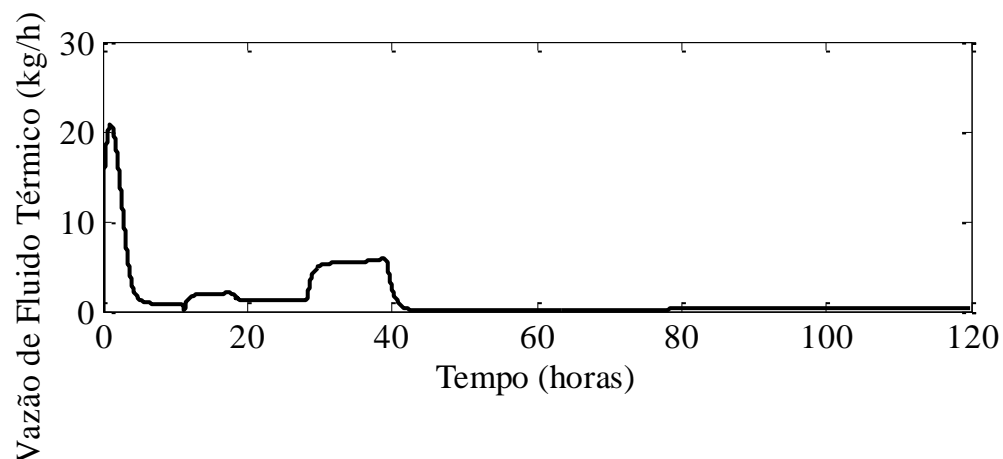


Figura 127 – Vazão do fluido térmico para seguir o perfil ótimo proposto por Andrés-Toro *et al.*, 2004.

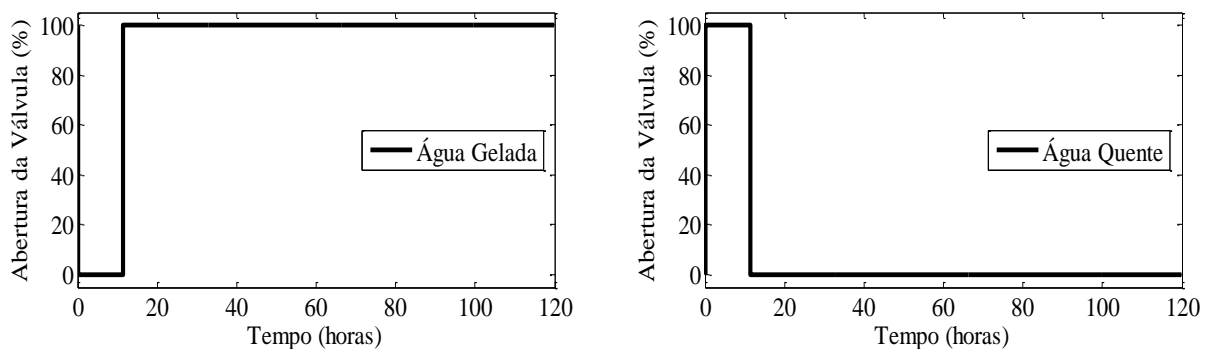


Figura 128 – Aberturas das válvulas do fluido de refrigeração: Perfil ótimo de Andrés-Toro *et al.* (2004).

A estratégia de controle proposta apresentou resultados satisfatórios para implementar o perfil ótimo proposto por Andrés-Toro *et al.* (2004), onde se verifica que o controlador foi capaz de manter a temperatura do sistema bastante próxima à do perfil ótimo até o final do processo fermentativo e sem grandes flutuações na variável manipulada.

Apesar de o sistema apresentar apenas uma fase de aquecimento controlado, visto que a válvula de água quente é aberta apenas uma vez ao longo da fermentação, este sistema é necessário, pois é através do aquecimento que a temperatura do tanque de fermentação consegue acompanhar o perfil nas primeiras 12 horas de processo. Como a rampa de temperatura possui inclinação bastante elevada nesse intervalo, apenas o calor gerado pela fermentação não é capaz de fornecer a energia necessária para acompanhar esta dinâmica tão rápida.

Após 12 horas de fermentação o sistema necessita apenas ser resfriado, pois além do perfil apresentar uma rampa de resfriamento no período entre 28 e 39 horas de processo, o calor proveniente do processo fermentativo é suficiente para conduzir o restante processo.

As dinâmicas dos substratos, biomassa, etanol, diacetil,  $CO_2$  e acetaldeído dessa simulação são ilustradas a seguir:

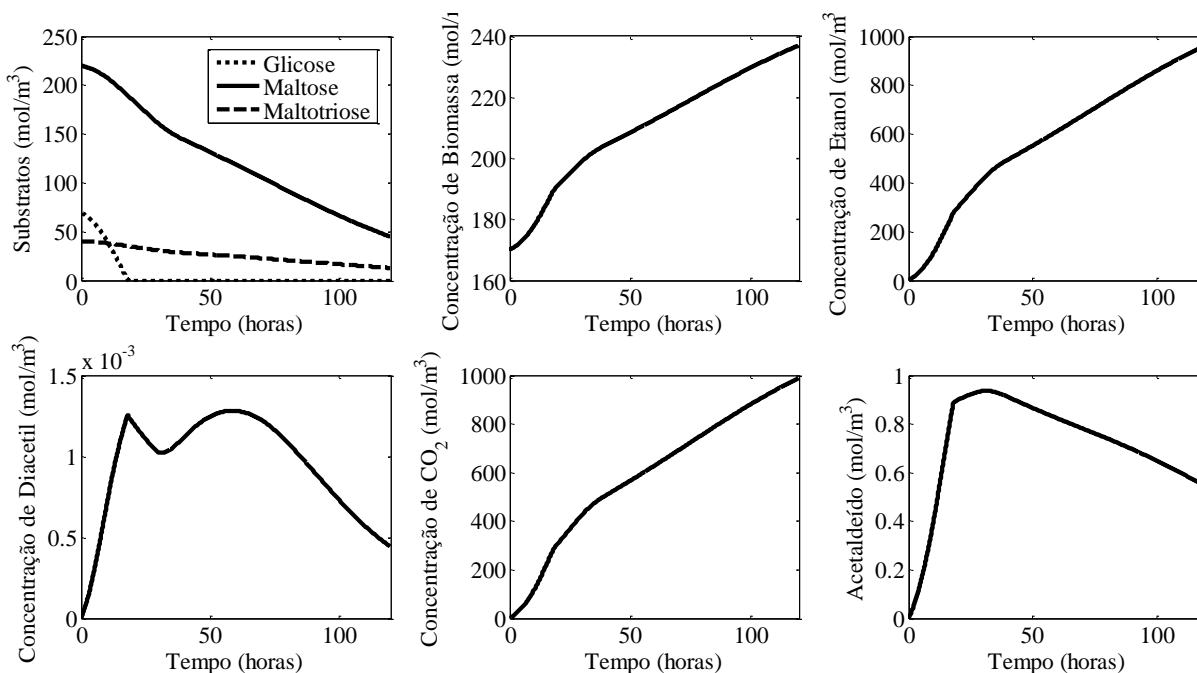


Figura 129 – Dinâmicas das variáveis de processo: Perfil ótimo Andrés-Toro *et al.* (2004).

Os resultados obtidos condizem com a proposta de otimização esperada, pois observa-se que, apesar de alterações na dinâmica do processo, a concentração final das variáveis estudadas apresentou valor bem próximo ao fornecido pela simulação do *Modelo 1*.

Um dos pontos-chave para esse comportamento é o calor fornecido ao sistema para atingir temperatura de aproximadamente 16°C nas primeiras 12 horas de processo, permanecendo em torno dessa temperatura até 30 horas de processo.

É importante ressaltar que, apesar desse perfil apresentar um tempo de fermentação bastante reduzido (120 horas), este estudo não é suficiente para verificar a qualidade sensorial do produto final. Afinal, como todo alimento, a cerveja é uma matriz complexa e diversos parâmetros devem ser analisados para garantir a qualidade tanto de seu processamento quanto de suas características.

A dinâmica de alguns compostos responsáveis pelo sabor e aroma da cerveja são apresentadas a seguir:



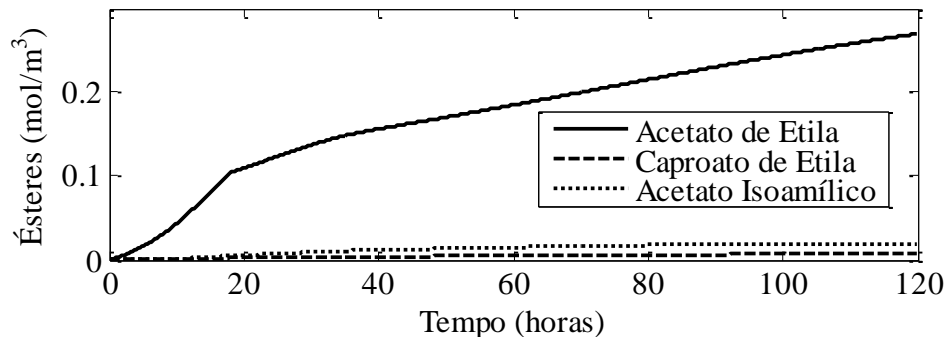


Figura 130 – Dinâmica da produção de ésteres: Perfil ótimo Andrés-Toro *et al.* (2004).

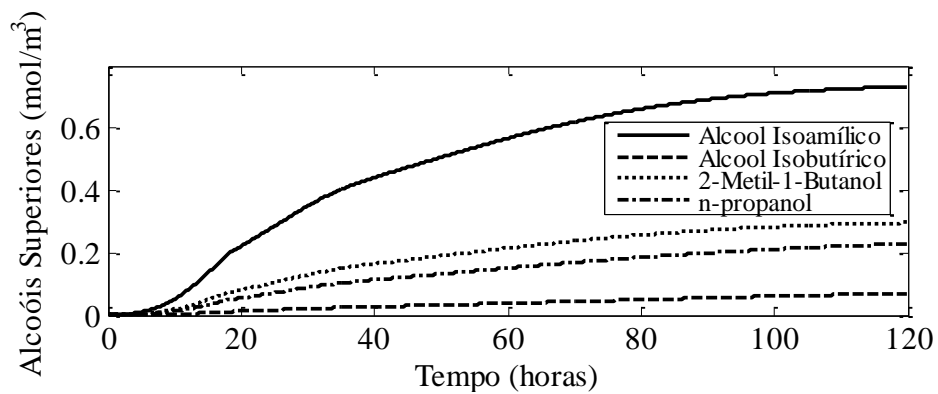


Figura 131 – Dinâmica da produção de alcoóis superiores: Perfil ótimo Andrés-Toro *et al.* (2004).

As dinâmicas da temperatura do fluido térmico na entrada e na saída do trocador de calor, assim como a temperatura na jaqueta são ilustradas na Figura 118.

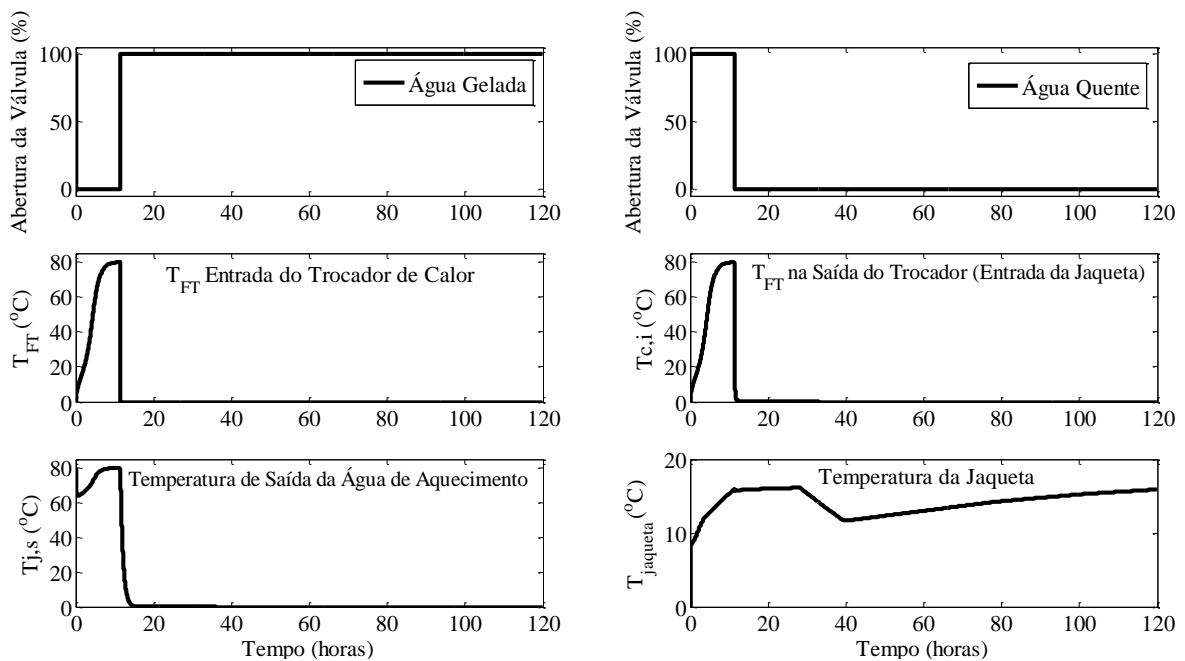


Figura 132 – Dinâmicas da temperatura de fluido térmico: Perfil ótimo Andrés-Toro *et al.* (2004).

Os resultados obtidos apresentaram-se muito similares aos obtidos pela simulação do *Modelo 1*. Isso indica que esse perfil ótimo é bastante promissor para a redução do tempo de fermentação cervejeira, uma vez que os compostos responsáveis pelo aroma de interesse apresentaram concentração final bem próxima à esperada. Contudo, para confirmar essa eficácia é necessária a realização de análises sensoriais para melhor efeito comparativo.

## 5 CONCLUSÕES E SUGESTÕES

Os três modelos estudados nessa dissertação foram escolhidos por descreverem matematicamente a dinâmica da fermentação cervejeira de modo bastante detalhado, relacionando as dinâmicas de produtos e subprodutos de interesse e suas interações com as principais variáveis manipuladas do processo. Os demais modelos encontrados na literatura são reproduções ou adaptações dos modelos estudados.

Os modelos selecionados foram reproduzidos de forma satisfatória, fato comprovado através da comparação dos resultados obtidos nessa dissertação, através de simulação computacional, com os apresentados nos artigos de onde foram retirados.

O principal efeito das variáveis manipuláveis sobre o processo fermentativo implica na variação da temperatura de fermentação e, conseqüentemente, nas dinâmicas das demais variáveis do processo. Observou-se grande dependência das variáveis do processo com a temperatura, que leva cada vez mais à necessidade de estratégias de controle e otimização da etapa fermentativa da produção de cerveja. A exceção é o Modelo 3, onde a dependência mais forte é com a pressão do sistema.

O estudo dos modelos e do efeito das variáveis manipuladas sobre as dinâmicas do processo resultou em uma ferramenta detalhada sobre o processo fermentativo, tornando mais fácil o estudo futuro da fermentação cervejeira nos aspectos práticos e/ou teórico-computacionais.

A investigação da demanda térmica necessária para manter o processo sob um perfil de temperatura foi uma ferramenta essencial para o desenvolvimento de uma nova estratégia de controle. Através dessa investigação, foi possível verificar que as estratégias de controle normalmente utilizadas (que só refrigeram o fermentador) não são adequadas para a implementação de perfis ótimos de temperatura, visto que o calor produzido no processo fermentativo não é suficiente para elevar a temperatura do mosto nas taxas impostas por tais perfis.

Com essas observações, foi possível elaborar neste trabalho uma estratégia de controle simples – com a inserção de um trocador de calor, três válvulas com controle de chaveamento no sistema de controle original – para resolver um problema de controle com soluções potencialmente complexas.

Essa nova estratégia de controle se mostrou capaz de conduzir de forma satisfatória a simulação do processo fermentativo, sendo capaz de manter a temperatura do tanque de fermentação muito próxima da temperatura dos perfis estudados durante todo o do processo.

Como sugestões para trabalhos futuros, têm-se:

- Utilizar as informações obtidas nessa dissertação para elaborar um modelo do processo fermentativo aplicável à realidade das cervejarias brasileiras, uma vez que os modelos utilizados nessa dissertação descrevem três processos distintos (norte americano (GEE, 1990), espanhol (ANDRÉS-TORO *et al.*, 1998) e francês (TRELEA *et al.*, 2004).
- Desenvolver um sensor virtual (*soft sensor*) para a determinação *online* da concentração de diacetil, visto que esse composto é determinante para estabelecer o final do processo fermentativo.
- Adicionar o balanço de energia no trabalho de Trelea *et al.* (2004). Com isso aumenta o grau de liberdade de controle para o processo (Temperatura e Pressão) permitindo assim um controle mais efetivo.

## 6 BIBLIOGRAFIA

ANDRÉS-TORO B.; GÍRON-SIERRA J. M.; LÓPEZ-OROZCO J. A.; FERNANDEZ-CONDEZ C.; PEINADO J. M.; GARCIA-OCHOA F. A kinetic model for beer production under industrial operational conditions. **Mathematics and Computers in Simulation**. v. 48, p. 65-74, 1998.

ANDRÉS-TORO B.; GÍRON-SIERRA J. M.; FERNANDEZ-BLANCO P.; LÓPEZ-OROZCO J. A.; BESADA-PORTAS E. Multiobjective optimization and multivariable control of the beer fermentation process with the use of evolutionary algorithms. **Journal of the Zhejiang University – SCIENCE**. v. 5, n. 4), p. 378-389, 2004.

ANDRIETTA S. R. **Modelagem, Simulação e Controle de Fermentação Alcoólica Contínua em Escala Industrial**, Tese de Doutorado, Universidade Estadual de Campinas – Faculdade de Engenharia de Alimentos – FEA – UNICAMP, Campinas –SP – Brasil.

BAMFORTH C. **BEER: Tap Into The Art of Science of Brewing**. 2. ed. Oxford University, 2003.

BAMFORTH C. **BEER: Health and Nutrition**. 2. ed. Blackwell Publishing, 2004.

BAMFORTH C.; KANAUCHI M. Enzymology of Vicinal Diketone Reduction in Brewer's Yeast. **Journal of the Institute of Brewing**. v. 110, n. 2, p.83-93, 2004.

BEQUETTE B. W. Behavior of a CSTR with a Recirculating Jacket Heat Transfer System. **Proceedings of the American Control Conference**. p. 8-10, 2002.

BORZANI, W., SCHMIDELL, W., LIMA, U.A. e AQUARONE, E. **Biotecnologia Industrial – Volume 1: Fundamentos**. Editora Edgard Blucher. 2001.

BRASIL. Ministério da Agricultura. Decreto nº 2.314, de 4 de setembro de 1997. **Regulamenta a Lei nº 8.918, de 14 de julho de 1994, que dispõe sobre a padronização, a classificação, o registro, a inspeção, a produção e a fiscalização de bebidas**. Brasília, 1997.

BRIGGS D. E.; **Brewing Science and Practice**. 1. ed. Woodhead Publishing, 2004.

BROWN A. K.; HAMMOND J. R. M. *Flavour* control in small-scale beer fermentations. **Trans IChemE**, v. 81, p. 40-49, 2003.

CERVESIA. **A História da Cerveja**. 2005. Disponível em: <[http://www.cervesia.com.br/historia\\_da\\_cerveja.asp](http://www.cervesia.com.br/historia_da_cerveja.asp)> Acesso em: 5 dez. 2008.

CISA – Centro de Informações Sobre Saúde e Alcool. **Alcool e Sistema Hepático**. 2009. Disponível em: <<http://www.cisa.org.br/categoria.html?FhIdCategoria=3af284f8c4b878ce6e44b277189ec95f>> Acesso em: 11 nov. 2009.

CHUNG, C.A. **Simulation Modeling Handbook: A Practical Approach**. 1. ed. CRC Press, 2004.

CHYLLA, R. W.; RANDALL HAASE, D. Temperature control of semibatch polymerization reactors. **Computers & Chemical Engineering**. v. 17, n. 3, p. 257-264, 1993.

COUTINHO C.A.T. **A Historia da cerveja no Brasil**. 2005. Disponível em: <[http://www.cervesia.com.br/historia\\_da\\_cerveja\\_no\\_brasil.htm](http://www.cervesia.com.br/historia_da_cerveja_no_brasil.htm)> Acesso em: 5 dez. 2008.

de la ROZA C.; LACA A.; GARCIA L. A.; DIAZ M. Ethanol and ethyl acetate production during the cider fermentation from laboratory to industrial scale. **Process Biochemistry**. v. 38., p. 1451-/1456, 2003.

DOBRE T.G.; MARCANO J.G.S. **Chemical Engineering - Modelling, Simulation and Similitude**. 1. ed. : WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KgaA, 2007.

FENNEMA, O. R. **Food Chemistry**. Ed. Acribia, Zaragoza, 1997.

FLEET G. H. Yeasts in foods and beverages: impact on product quality and safety. **Current Opinion in Biotechnology**. v. 18, p. 170-175, 2007.

GARCIA A.; GARCIA L. A.; DIAZ M. Prediction of ester production in industrial beer fermentation. **Enzyme and Microbiology Technology**. 16, p. 66-71, 1994.

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

GEE, D. A. **Modelling, Optimal Control, State Estimation, and Parameter Identification Applied to a Batch Fermentation Process**. Tese de Ph.D., University of Colorado, 1990.

GEE, D. A.; RAMIREZ, W. F. A *Flavour* Model for Beer Fermentation. **Journal of the Institute of Brewing**. v. 100, p. 321-329, 1994.

GEE D. A.; RAMIREZ W. F. On-Line State Estimation and Parameter Identification for Batch Fermentation. **Biotechnol. Prog.** v. 12, p. 132-140, 1996.

GÓMEZ N. InBev: Budweiser ocupará mercado premium no Brasil. **Revista Exame**. São Paulo, jul. 2008. Seção Negócios. Disponível em: <<http://portalexame.abril.com.br/ae/negocio/m0164107.html>>. Acesso em: 31 jul. 2008.

GVAZDAITJS G.; BEIL S.; KREIBAUM U.; SIMUTIS R.; HAVLIK I.; DORS M.; SCHNEIDER F.; LÜBBERT A. Temperature Control in Fermenters: Application of Neural Nets and Feedback Control in Breweries. **Journal of the Institute of Brewing**. v. 100, p. 99-104, 1994.

HEPWORTH N.; BROWN A. K.; HAMMOND J. R.; BOYD J. W. R.; VARLEY J. The use of laboratory-scale fermentations as a tool for modelling beer fermentations. **Trans IChemE**. v. 81, p. 50-56, mar. 2003.

HUI Y.H. **Food biochemistry and food processing**. 1. ed. Blackwell Publishing, 2006.

InBev compra fabricante da Budweiser por US\$ 52 bi e torna-se líder global. **Folha Online**. São Paulo, jul. 2008. Seção Dinheiro. Disponível em: <<http://www1.folha.uol.com.br/folha/dinheiro/ult91u422102.shtml>>. Acesso em: 31 jul. 2008.

JAY J.M. **Modern Food Microbiology**. 6. ed. Aspen Publishers, 2000.

KOBAYASHI K.; KUSAKA K.; TAKAHASHI T.; SATO K. Method for the Simultaneous Assay of Diacetyl and Acetoin in the Presence of  $\alpha$ -Acetolactate: Application in Determining the Kinetic Parameters for the Decomposition of  $\alpha$ -Acetolactate. **Journal of Bioscience and Bioengineering**. v. 99, p. 502–507, 2005.

KOBAYASHI M.; SHIMIZU H.; SHIOYA S. Beer Volatile Compounds and Their Application to Low-Malt Beer Fermentation. **Journal of Bioscience and Bioengineering**. v. 106, n. 4, p. 317-323, 2008.

KUNZE W. **Technology of Brewing and Malting**. International Edition. VLB, Berlim, 1999.

LANDAUD S.; LIEBEN P.; PICQUE D. Quantitative analysis of diacetyl, pentanedione and their precursors during beer fermentation by an accurate GC /MS method. **Journal of the Institute of Brewing**. v. 104, p. 93–99, 1997.

LINKO M.; HAIKARA A.; RITALA A.; PENTILLA M. Recent advances in the malting and brewing industry. **Journal of Biotechnology**. v. 75, p. 85-98, 1998.

LUYBEN, W.L. **Process Modeling, Simulation, and Control for Chemical Engineers**. 2. ed. McGraw-Hill, 1996.

MADAR J.; ABONYI J. BALASKO B.; SZEIFERT F. Interactive Evolutionary Computation for Model based Optimization of Batch Fermentation. **Computers & Chemical Engineering**. v. 26, 2002.

MADAR J.; SZEIFERT F.; NAGY L.; CHOVÁN T.; ABONYI J. Tendency model-based improvement of the slave loop in cascade temperature control of batch process units. **Computers & Chemical Engineering**. v. 28, n. 5, p. 737-744, 2004.

MITTAL G. S. **Food Biotechnology**. Technoni Publishing Co., Lancaster, 1992.

MOREIRA A. R.; WALLACE K.K. Computer-based studies on bioprocess engineering ii - tools for process operation. **Computer and Information Science Applications in Bioprocess Engineering**, v.1, p. 27-49, 1996.

NELSON M. **The Barbarian's Beverage: A History of Beer in Ancient Europe**. 1. ed. Routledge, 2005.

OLIVEIRA, J. A.; GAMBETTA, R.; PINTO, J. C. **Pega Ponto 1.0**, Rio de Janeiro, 2006, CD-ROM.

PALMER J. Sensory Analysis of Beer. **Zymurgy Magazine**. 2007. Disponível em: <[http://www.beertown.org/homebrewing/zymurgy\\_magazine/pdf/MJzym07\\_SensoryAnalysis.pdf](http://www.beertown.org/homebrewing/zymurgy_magazine/pdf/MJzym07_SensoryAnalysis.pdf)>. Acesso em: 31 nov. 2009.

PAPAZIAN C. **The New Complete Joy of Home Brewing**. 2. ed. Avon Books, 1991.

PHISALAPHONG M.; SRIRATTANA N.; TANTHAPANICHAKOON W. Mathematical modeling to investigate temperature effect on kinetic parameters of ethanol fermentation. **Biochemical Engineering Journal**. v. 28, p. 36–43, 2006.

RAMIREZ W. F.; MACIEJOWSKI J. Optimal Beer Fermentation. **Journal of the Institute of Brewing**. v. 113, p. 325–333, 2007.

RENGER R. S.; VAN HATENER S. H.; LUYBEN K. C. A. M. The formation of esters and higher alcohols during beer fermentation; the effect of carbon dioxide pressure. **Journal of the Institute of Brewing**. v. 98, p. 509-513, 1992.

RIVEROL C.; COONEY J. Estimation of the ester formation during beer fermentation using neural networks. **Journal of Food Engineering**. v. 82, p. 585–588, 2007.

ROSENSTOCK T. R.; COIMBRA V. S. **Cerveja**. 1999. In: Universidade Federal de São Paulo – Escola Paulista de Medicina. Disponível em: <<http://www.virtual.epm.br/material/tis/curr-bio/trab99/alcool/index.htm>> Acesso em: 5 dez. 2008.

RUSSEL I.; STEWART G.G. **Brewing**. In: NAGODAWITHANA T.W.; REED G. **Vol. 9. Enzymes, biomass, food and feed**. 2. ed. Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KgaA, 1995.

SEBORG D. E.; EDGAR T. F.; MELLICHAMP D. A. **Process Dynamics and Control**. 1.ed. John Wiley & Sons, 1989

SENAD – Secretaria Nacional Antidrogas. **Cerveja é a bebida mais consumida no Brasil**. Disponível em: <[www.senad.gov.br/releases/Cerveja\\_Brasil.pdf](http://www.senad.gov.br/releases/Cerveja_Brasil.pdf)> Acesso em: 21 fev. 2009.

SHENGLI Z.; DETANG W.; XINHONG Z.; ZHIZONG Z. Modelling and control of beer fermenting technology process. **Proceedings of the IEEE International Conference**. v. 5, n. 9, p. 775-778, 1994.

SHETTY K.; PALIYATH G.; POMETTO A.; LEVIN R. E. **Food Biotechnology**. 2. ed. Taylor & Francis Group, 2006.

SMOGROVICOVA D.; DOMENY Z. Beer volatile by-product formation at different fermentation temperature using immobilised yeasts. **Process Biochemistry** . v. 34, p. 785–794, 1998.

SOARES M. R. **Alternativas tecnológicas para otimizar o processo da produção de cerveja**. 1. ed. 2005

TITICA M.; LANDAUD S.; TRELEA I. C.; LATRILLE E.; CORRIEU G.; CHERUY A. Modeling of the Kinetics of Higher Alcohol and Ester Production Based on  $CO_2$  Emission with a View to Control of Beer Flavor by Temperature and Top Pressure. **Journal of the American Society of Brewers and Chemistries**. v. 58, n. 4, p. 167-174, 2000.

TRELEA I. C.; LATRILLE E.; LANDAUD S.; CORRIEU G. Reliable estimation of the key variables and of their rates of change in the alcoholic fermentation. **Bioprocess and Biosystems Engineering**. v. 24, p. 227-237, 2001a.

TRELEA I. C.; TITICA M.; LANDAUD S.; LATRILLE E.; CORRIEU G.; CHERUY A. Predictive modelling of brewing fermentation: from knowledge-based to black-box models. **Mathematics and Computers in Simulation**. v. 56, p. 405-424, 2001b.

TRELEA I. C.; LANDAUD S.; LATRILLE E.; CORRIEU G. Prediction of Confidence Limits for Diacetyl Concentration During Beer Fermentation **Journal of the American Society of Brewers and Chemistries**. v. 59, p. 77-87, 2002.

TRELEA I. C.; TITICA M.; CORRIEU G. Dynamic optimisation of the aroma production in brewing fermentation. **Journal of Process Control**. v. 14, p. 1-16, 2004.

WILLAERT R.; NEDOVIC V. A. Review Primary beer fermentation by immobilized yeast – a review on *flavour* formation and control strategies. **Journal of Chemistry Technology and Biotechnology**. v. 81, p.1353-1367, 2006.

WOLF-HALL C. E. Mold and mycotoxin problems encountered during malting and brewing. **International Journal of Food Microbiology**. v. 119, p. 89-94, 2007.

XIAO J.; ZHOU Z.; ZHANG G. Ant colony system algorithm for the optimization of beer fermentation control. **Univ SCI**. v. 5, n. 12, p.1597-1603, 2004.



## 7 ANEXOS

- A – Descrição das variáveis utilizadas por Gee (1990)
- B – Descrição das variáveis utilizadas por Andrés-Toro *et al.* (1998)
- C – Descrição das variáveis utilizadas por Trelea *et al.* (2004)
- D – Parâmetros e condição de operação dos controladores

**ANEXO A – Descrição das variáveis utilizadas por Gee (1990)**

<b>Símbolo</b>	<b>Descrição</b>	<b>Valor</b>	<b>Unidade</b>
$G$	Concentração de Glicose	70 (inicial)	$mol/m^3$
$M$	Concentração de Maltose	220 (inicial)	$mol/m^3$
$N$	Concentração de Maltotriose	40 (inicial)	$mol/m^3$
$X$	Concentração de Biomassa	170	$mol/m^3$
$i$	Açúcar utilizado no parâmetro ( $G, M$ ou $N$ )	-	-
$\mu_{1,2 \text{ ou } 3}$	Taxa específica de consumo de açúcar	-	$h^{-1}$
$\mu_i$	Velocidade máxima de reação para o açúcar " $i$ "	-	$h^{-1}$
$K_i$	Constante de Michaelis para o açúcar " $i$ "	-	$mol/m^3$
$K'_i$	Constante de inibição para o açúcar " $i$ "	-	$mol/m^3$
$\ln \mu_{G0}$	Fator de frequência de Arrhenius para $V_G$	35,77	$\ln h^{-1}$
$\ln \mu_{M0}$	Fator de frequência de Arrhenius para $V_M$	16,4	$\ln h^{-1}$
$\ln \mu_{N0}$	Fator de frequência de Arrhenius para $V_N$	10,59	$\ln h^{-1}$
$E_{G0}$	Energia de ativação de Arrhenius para $V_G$	22,6	$kcal/gmole$
$E_{M0}$	Energia de ativação de Arrhenius para $V_M$	11,3	$kcal/gmole$
$E_{N0}$	Energia de ativação de Arrhenius para $V_N$	7,16	$kcal/gmole$
$\ln K_{G0}$	Fator de frequência de Arrhenius para $K_G$	-121	$\ln gmole / m^3$
$\ln K_{M0}$	Fator de frequência de Arrhenius para $K_M$	-19,5	$\ln gmole / m^3$
$\ln K_{N0}$	Fator de frequência de Arrhenius para $K_N$	-26,8	$\ln gmole / m^3$
$E_{KG}$	Energia de ativação de Arrhenius para $K_G$	-68,6	$kcal/gmole$
$E_{KM}$	Energia de ativação de Arrhenius para $K_M$	-14,4	$kcal/gmole$
$E_{KN}$	Energia de ativação de Arrhenius para $K_N$	-19,9	$kcal/gmole$
$\ln K'_{G0}$	Fator de frequência de Arrhenius para $K'_G$	23,33	$\ln gmole / m^3$
$\ln K'_{M0}$	Fator de frequência de Arrhenius para $K'_M$	55,61	$\ln gmole / m^3$
$E'_{KG}$	Energia de ativação de Arrhenius para $K'_G$	10,2	$kcal/gmole$
$E'_{KM}$	Energia de ativação de Arrhenius para $K'_M$	26,3	$kcal/gmole$
$Y_{XG}$	Fração molar de biomassa por mol de glicose	0,134	$mol/mol$
$Y_{XM}$	Fração molar de biomassa por mol de maltose	0,268	$mol/mol$
$Y_{XN}$	Fração molar de biomassa por mol de maltotriose	0,402	$mol/mol$
$K_x$	C <sup>te</sup> de inibição para o crescimento microbiano	365000	$(mol/m^3)^2$
$E$	Concentração de etanol	0 (inicial)	$g/l$
$Y_{EG}$	Fração molar de etanol por mol de glicose	1,92	$mol/mol$
$Y_{EM}$	Fração molar de etanol por mol de maltose	3,84	$mol/mol$
$Y_{EN}$	Fração molar de etanol por mol de maltotriose	5,76	$mol/mol$

$C_L$	Concentração de $CO_2$ na fase líquida	0 (inicial)	$mol/m^3$
$K_{GL}$		0,07	-
$C_{Sat}$	Concentração de saturação de $CO_2$ no líquido	62,5	$mol/m^3$
$C_G$	Concentração de $CO_2$ na fase gasosa	0 (inicial)	$mol/m^3$
$Y_{CG}$	Fração molar de $CO_2$ por mol de glicose	1,97	$mol/mol$
$Y_{CM}$	Fração molar de $CO_2$ por mol de maltose	3,94	$mol/mol$
$Y_{CN}$	Fração molar de $CO_2$ por mol de maltotriose	5,76	$mol/mol$
$V_{DK}$	Concentração de diacetil	0 (inicial)	$mol/m^3$
$Y_{VDK}$	Fração molar de diacetil por mol de levedura	0,000105	$mol/mol$
$\ln k^0_{VDK}$	Fator de frequência de Arrhenius para $K^0_{VDK}$	86,8	$\ln m^3 / (h * mol)$
$E_{VDK}$	Energia de ativação de Arrhenius para $k^0_{VDK}$	54,3	$kcal/mol$
$\Delta H_{FG}$	Calor de reação para a glicose	-91,2	$kJ/gmole$
$\Delta H_{FM}$	Calor de reação para a maltose	-226	$kJ/gmole$
$\Delta H_{FN}$	Calor de reação para a maltotriose	-361	$kJ/gmole$
$\rho_F$	Densidade do mosto	1040	$kg/m^3$
$\rho_C$	Densidade do fluido refrigerante	1062	$kg/m^3$
$C_{pF}$	Calor específico do mosto	4,016	$kJ / kg * ^\circ C$
$C_{pC}$	Calor específico do fluido refrigerante	3,768	$kJ / kg * ^\circ C$
$V_F$	Volume do fermentador	0,235	$m^3$
$V_C$	Volume da jaqueta de refrigeração	0,032	$m^3$
$h$	Coefficiente de troca térmica	879	$kJ/hr * m^2 * ^\circ C$
$A_c$	Área de contato entre a jaqueta e o fermentador	1,746	$m^2$

**ANEXO B – Descrição das variáveis utilizadas por Andrés-Toro *et al.* (1998)**

<b>Símbolo</b>	<b>Descrição</b>	<b>Valor</b>	<b>Unidade</b>
$X_{act}$	Concentração de biomassa ativa	0,08	g/l
$\mu_X$	Taxa específica de crescimento microbiano	-	1/h
$\mu_D$	Taxa específica de "deposição" microbiana	-	1/h
$\mu_{lag}$	Taxa específica de formação latente	-	1/h
$X_{lag}$	Concentração de biomassa latente	1,92	g/l
$X_{bot}$	Concentração de biomassa morta	2	g/l
$k_m$	Parâmetro de inibição do crescimento microbiano	-	1/h
$\mu_{X0}$		-	1/h
$k_X$	Constante de saturação (biomassa)	-	g/l
$S$	Concentração de açúcar no mosto	130	g/l
$E$	Concentração de etanol no mosto	0	g/l
$\mu_{D0}$		-	1/h
$S_0$	Concentração inicial de açúcar	130	g/l
$\mu_S$	Taxa específica de consumo de substrato	-	1/h
$\mu_{S0}$		-	1/h
$k_S$	Constante de saturação (substrato)	-	g/l
$\mu_E$	Taxa específica de produção de etanol	-	1/h
$\mu_{E0}$		-	1/h
$k_E$	Constante de saturação (etanol)	-	g/l
$f$	Fator de inibição da fermentação	-	
$E_A$	Concentração de acetato de etila	0	g/l
$Y_{EAS}$	Fração de produção de acetato de etila por substrato	-	g/g
$D_y$	Concentração de diacetil	0	g/l
$\mu_{Dy}$	Taxa de produção de diacetil	0,000127672	l/g*h
$\mu_{ab}$	Taxa de consumo de diacetil	0,00113864	l/g*h

**ANEXO C – Descrição das variáveis utilizadas por Trelea *et al.* (2004)**

<b>Símbolo</b>	<b>Descrição</b>	<b>Valor</b>	<b>Unidade</b>
$C_p$	CO <sub>2</sub> produzido por litro de mosto	0 (inicial)	g/l
$n$	Taxa específica de produção de CO <sub>2</sub>	0,0547 (inicial)	l/h
$S$	Concentração de açúcar no mosto	80 (inicial)	g/l
$E$	Concentração de etanol no mosto	0 (inicial)	g/l
$X_0$	Concentração inicial de leveduras	10	10 <sup>6</sup> células/ml
$C_d$	Concentração de CO <sub>2</sub> dissolvido no mosto	0 (inicial)	g/l
$C_h$	Concentração de CO <sub>2</sub> no headspace	0 (inicial)	g/l
$C_a$	Concentração de ar no headspace	1,227 (inicial)	g/l
$D_y$	Concentração de diacetil	0 (inicial)	g/l
$q_{abs}$	Temperatura absoluta	273,16	K
$q_{typ}$	Temperatura típica de fermentação	13	°C
$t$	Transf. CO <sub>2</sub> entre o mosto e o headspace	3	h
$g$	Razão de volume de mosto e headspace	4	l/l
$C_{d,typ}$	Concentração típica de CO <sub>2</sub> dissolvido	2,76	g/l
$C_{sat}$	Concentração de CO <sub>2</sub> dissolvido (equilíbrio)	2,75	g/l
$K_n$	Taxa de produção específica de CO <sub>2</sub>	0,0446	l/h
$K_{nq}$	Sensibilidade térmica da $K_n$	0,132	l/°C
$K_{nC}$	Sensibilidade de $K_n$ com o CO <sub>2</sub> dissolvido	0,074	l/g
$K_C$	Constante de CO <sub>2</sub> dissolvido	0,0283	g/l
$K_{Cq}$	Sensibilidade térmica da $K_C$	-0,0335	l/°C
$K_E$	Constante de limitação pelo etanol	25,5	g/l
$K_S$	Constante de limitação pelo substrato	3	g/l
$K_X$	Taxa inicial de produção de CO <sub>2</sub>	0,145	g l <sup>-1</sup> (10 <sup>6</sup> células ml <sup>-1</sup> ) <sup>-1</sup>
$K_{Dy}$	Constante de redução do diacetil	0,0102	g/l*h
$K_{Dyq}$	Cte. de sensibilidade térmica do diacetil	0,176	l/°C
$F_g$	Taxa de saída de gás por litro de mosto	0-2	g/l*h
$M_a$	Massa molar do ar	28,8	g/mol
$M_c$	Massa molar do CO <sub>2</sub>	44	g/mol
$p_{atm}$	Pressão Atmosférica	1013	mbar
$p_a$	Pressão parcial de ar no headspace	1013	mbar
$p_c$	Pressão parcial de CO <sub>2</sub> no headspace	0 (inicial)	mbar
$p$	Pressão total de gás no headspace	1013	mbar
$R$	Constante do gás ideal	83,1	mbar*l/mol*K

$Y_{E/C}$	Fração de produção de etanol por CO <sub>2</sub>	1,028	<i>g/g</i>
$Y_{S/C}$	Fração de consumo de açúcar por CO <sub>2</sub>	1,884	<i>g/g</i>
$Y_{A/C}$	Fração de produção de diacetil por CO <sub>2</sub>	0,175 (inicial)	<i>g/g</i>

---

**ANEXO D – Parâmetros e condições de operação dos controladores**

	<b>Gee (1990)</b>	<b>Trelea et al. (2004)</b>	<b>Perfil Preliminar</b>	<b>Perfil Ótimo (Andrés-Toro <i>et al.</i>, 2004)</b>	<b>Perfil Ótimo (Ramirez &amp; Maciejowski, 2007)</b>
<b><i>T</i> fluido refrigerante</b>	0°C	-	0°C	0°C	0°C
<b><i>T</i> água trocador</b>	-	-	40°C	80°C	40°C
<b><i>Set-point</i></b>	12°C	1463 mbar	perfil	perfil	perfil
<b><i>K<sub>i</sub></i></b>	50	0,015	0,005	0,001	0,005
<b><i>K<sub>p</sub></i></b>	1000	0,02	1000	1500	1000