

UNIVERSIDADE DE RIBEIRÃO PRETO

CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS, NATURAIS E TECNOLOGIAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM TECNOLOGIA AMBIENTAL

**ESTUDO DA UTILIZAÇÃO DE VINHAÇA NO PREPARO DA
CUBA E NA FERMENTAÇÃO ALCOÓLICA**

Thaís Johnson Pereira

Ribeirão Preto - SP

2009

Thaís Johnson Pereira

**ESTUDO DA UTILIZAÇÃO DE VINHAÇA NO PREPARO DA
CUBA E NA FERMENTAÇÃO ALCOÓLICA**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Tecnologia Ambiental do Centro de Ciências Exatas, Naturais e Tecnologias da Universidade de Ribeirão Preto, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Tecnologia Ambiental.

Orientador: PROF. Dr. MURILO DANIEL DE MELLO
INNOCENTINI

Ribeirão Preto - SP

2009

Ficha catalográfica preparada pelo Centro de Processamento
Técnico da Biblioteca Central da UNAERP

- Universidade de Ribeirão Preto -

Pereira, Thaís Johnson, 1981 -

P436e Estudo da utilização de vinhaça no preparo da cuba e na
fermentação alcoólica / Thaís Johnson Pereira. - - Ribeirão
Preto, 2009.

126 f.: il. color.

Orientador: Prof. Dr. Murilo Daniel de Mello Innocentini.

Thaís Johnson Pereira

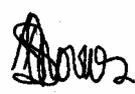
Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Tecnologia Ambiental do Centro de Ciências Exatas, Naturais e Tecnologias da Universidade de Ribeirão Preto, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Tecnologia Ambiental.

Aprovado em maio de 2009:

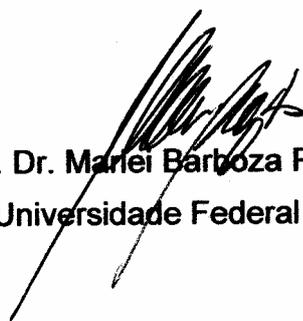
BANCA EXAMINADORA



Prof. Dr. Murilo Daniel de Mello Innocentini
UNAERP – Universidade de Ribeirão Preto



Prof. Dr. Luciano Farias de Novaes
UNAERP – Universidade de Ribeirão Preto



Prof. Dr. Marlei Barboza Pasotto
UFSCAR – Universidade Federal de São Carlos

Dedico este trabalho e toda minha formação pessoal e profissional aos meus pais e irmã que sempre me apoiaram e me incentivaram em todas as etapas de minha vida.

AGRADECIMENTOS

À Deus por ter me abençoado com a vida, saúde e sabedoria.

Aos meus pais e parentes próximos que acreditaram sempre na minha capacidade intelectual.

Ao meu noivo Eduardo que me incentiva sempre a crescer pessoal e profissionalmente com muito amor e compreensão.

Ao meu grande professor e orientador Murilo que participou de forma significativa na minha vida acadêmica e mais uma vez depositou seu tempo e crença no meu potencial.

Aos professores Luciano Novaes e Marlei Barboza que se interessaram e contribuíram ao projeto.

Aos professores Reinaldo Pisani, Murilo Inocentinni, Cristina Paschoalato, Luciana Rezende, Lucas Lehfeld, Maristela Martinez e Paulo Pereira que foram responsáveis pelo conhecimento agregado ao longo destes 2 anos de curso.

Aos meus colegas de sala que compartilharam suas experiências.

À secretária do curso Cecília com tanta paciência e doação aos alunos.

Aos diretores da Usina Central Energética Ribeirão Preto Açúcar e Álcool Alberto Miziara e Marcelo Marques que tornaram viável a realização do projeto me cedendo materiais e o laboratório industrial na execução dos ensaios.

Aos meus colegas de trabalho da Usina Central Energética Ribeirão Preto Açúcar e Álcool que me ajudaram a enriquecer de informações este projeto.

*“O mundo é um lugar perigoso de se viver,
não por causa daqueles que fazem o mal,
mas sim por causa daqueles que observam
e deixam o mal acontecer.”*

Albert Einstein

RESUMO

A atenção mundial voltada à produção de combustíveis renováveis faz com que o mercado brasileiro se prepare para atender à demanda de álcool. No entanto, sua produção implica na alta geração de vinhaça como resíduo, cerca de 12 a 18 litros para cada litro de álcool produzido. Apesar deste resíduo ser composto de aproximadamente 94% de água na maioria dos casos, este contém sais e sólidos dissolvidos que são muito poluentes se mal aplicados e ainda são difíceis de serem removidos. O objetivo principal deste estudo foi a utilização da vinhaça tratada ou *in natura* no preparo da cuba que consiste na diluição do fermento de aproximadamente 70% para 30% de concentração, que atualmente é diluído com água. Foi possível observar ao longo dos experimentos que a fermentação manteve seu rendimento alcoólico e viabilidade (relação de leveduras vivas e mortas) quando diluídos em várias porcentagens de diluição de fermento com vinhaças tratada e *in natura* e água. Em três dos cinco conjuntos de experimentos a relação bacteriana se mostrou menor quando o fermento foi diluído em vinhaça tratada, e ainda apresentou menor formação de espumas, possibilitando menores gastos com antibióticos e anti-espumantes.

Palavras-Chave: vinhaça, fermentação, álcool

ABSTRACT

The world's attention is focused on the alcohol production and the Brazil's production is ready to meet this demand. But their production involves the generation of a high quantity of vinasse as waste, about 12 to 18 liters for every liter of alcohol produced. While this waste is composed of approximately 94% of water in most cases, it contains dissolved solids and salts that are highly polluting to be poorly implemented and are still very difficult to be removed. The main purpose of this study was the use of vinasse to prepare the beginning of fermentation process that is the dilution of the ferment of approximately 70% to 30% of concentration, which currently is diluted with water. It was possible to see over the experiments that the alcoholic fermentation maintained its viability (ratio of alive and dead yeast) when diluted in various percentages of dilution of vinasse with yeast and water. The contamination was lower when the starter was diluted in treated vinasse, and also showed lower formation of foam, allowing lower spending on antibiotics and anti-foaming.

Key-words: vinasse, fermentation, alcohol

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1: Gráfico de produção nacional de etanol de 1999 a 2007. <i>Fonte: ÚNICA (2008)</i>	7
Figura 3.2: Produção de cana-de-açúcar no Brasil da safra de 1990 à 2007. <i>Fonte: ÚNICA (2008)</i>	8
Figura 3.3: Estimativa de área plantada de cana-de-açúcar a partir da safra de 2009 até 2015 no Brasil. <i>Fonte: IEA (2008)</i>	8
Figura 3.4: Plantio de cana-de-açúcar.	9
Figura 3.5: Levedura para fermentação alcoólica.	12
Figura 3.6: Balanço energético da fermentação. <i>FONTE: Basso (2008)</i>	14
Figura 3.7: Levedura em processo de reprodução por brotamento.	17
Figura 3.8: Descrição do corpo celular de uma levedura.	19
Figura 3.9: Micrografia da levedura contaminada com bastonetes.	21

Figura 3.10: Fluxograma desde o preparo do tanque de equalização (cuba) até o término da fermentação alcoólica.	29
Figura 3.11: Fluxograma de um aparelho de destilação para fabricação de álcool hidratado.	31
Figura 3.12: Produção nacional de álcool comparada à geração de vinhaça. <i>Fonte: ÚNICA (2008)</i>	32
Figura 3.13: Dispersão de vinhaça na plantação de cana-de-açúcar.	36
Figura 3.14: Gráfico da relação de captação de água e o álcool produzido no Brasil ao longo dos anos. <i>Fonte: ÚNICA (2008)</i>	41
Figura 3.15: Fluxograma do uso de água durante o processo de fabricação de açúcar e álcool.	43
Figura 4.1: Conjunto de experimentos 1 e 2.	53
Figura 4.2: Conjunto de experimentos 3, 4 e 5.	53
Figura 5.1: Consumo de açúcar em função do tempo de fermentação para o conjunto de experimento 1.	71

Figura 5.2: Consumo de açúcar em função do tempo de fermentação para o conjunto de experimento 2.	72
Figura 5.3: Consumo de açúcar em função do tempo de fermentação para o conjunto de experimento 3.	73
Figura 5.4: Consumo de açúcar em função do tempo de fermentação para o conjunto de experimento 4.	74
Figura 5.5: Consumo de açúcar em função do tempo de fermentação para o conjunto de experimento 5.	75
Figura 5.6: Espuma formada com uso da vinhaça tratada como diluente...	76
Figura 5.7: Espuma formada com uso da água como diluente.	76
Figura 5.8: Comparação entre os ensaios com relação a formação de espumas.	77
Figura 5.9: Gráfico de consumo de açúcar no experimento (Exp) e no modelo (Mod) ao longo do tempo do conjunto de experimento 1 com somente água na diluição.	83

Figura 5.10: Gráfico de consumo de açúcar no experimento (Exp) e no modelo (Mod) ao longo do tempo do conjunto de experimento 1 com somente vinhaça tratada na diluição.	84
Figura 5.11: Gráfico de consumo de açúcar no experimento (Exp) e no modelo (Mod) ao longo do tempo do conjunto de experimento 2 com somente água na diluição.	85
Figura 5.12: Gráfico de consumo de açúcar no experimento (Exp) e no modelo (Mod) ao longo do tempo do conjunto de experimento 2 com somente vinhaça tratada na diluição.	86
Figura 5.13: Gráfico de consumo de açúcar no experimento (Exp) e no modelo (Mod) ao longo do tempo do conjunto de experimento 3 com somente água na diluição.	87
Figura 5.14: Gráfico de consumo de açúcar no experimento (Exp) e no modelo (Mod) ao longo do tempo do conjunto de experimento 3 com 50% de água e 50% de vinhaça tratada na diluição.	88
Figura 5.15: Gráfico de consumo de açúcar no experimento (Exp) e no modelo (Mod) ao longo do tempo do conjunto de experimento 3 somente com vinhaça tratada na diluição.	89

Figura 5.16: Gráfico de consumo de açúcar no experimento (Exp) e no modelo (Mod) ao longo do tempo do conjunto de experimento 3 com 50% de água + 50% de vinhaça <i>in natura</i> na diluição.	90
Figura 5.17: Gráfico de consumo de açúcar no experimento (Exp) e no modelo (Mod) ao longo do tempo do conjunto de experimento 3 somente com vinhaça <i>in natura</i> na diluição.	91
Figura 5.18: Gráfico de consumo de açúcar no experimento (Exp) e no modelo (Mod) ao longo do tempo do conjunto de experimento 4 com somente água na diluição.	92
Figura 5.19: Gráfico de consumo de açúcar no experimento (Exp) e no modelo (Mod) ao longo do tempo do conjunto de experimento 4 com 50% de água e 50% de vinhaça tratada na diluição.	93
Figura 5.20: Gráfico de consumo de açúcar no experimento (Exp) e no modelo (Mod) ao longo do tempo do conjunto de experimento 4 somente com vinhaça tratada na diluição.	94
Figura 5.21: Gráfico de consumo de açúcar no experimento (Exp) e no modelo (Mod) ao longo do tempo do conjunto de experimento 4 com 50% de água + 50% de vinhaça <i>in natura</i> na diluição.	95

Figura 5.22: Gráfico de consumo de açúcar no experimento (Exp) e no modelo (Mod) ao longo do tempo do conjunto de experimento 4 com 100% de vinhaça <i>in natura</i> na diluição.	96
Figura 5.23: Gráfico de consumo de açúcar no experimento (Exp) e no modelo (Mod) ao longo do tempo do conjunto de experimento 5 com somente água na diluição.	97
Figura 5.24: Gráfico de consumo de açúcar no experimento (Exp) e no modelo (Mod) ao longo do tempo do conjunto de experimento 5 com 50% de água e 50% de vinhaça tratada na diluição.	98
Figura 5.25: Gráfico de consumo de açúcar no experimento (Exp) e no modelo (Mod) ao longo do tempo do conjunto de experimento 5 somente com vinhaça tratada na diluição.	99
Figura 5.26: Gráfico de consumo de açúcar no experimento (Exp) e no modelo (Mod) ao longo do tempo do conjunto de experimento 5 com 50% de água + 50% de vinhaça <i>in natura</i> na diluição.	100
Figura 5.27: Gráfico de consumo de açúcar no experimento (Exp) e no modelo (Mod) ao longo do tempo do conjunto de experimento 5 com 100% de vinhaça <i>in natura</i> na diluição.	101

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1: Composição média da cana-de-açúcar. <i>Fonte: COPERSUCAR (2008).</i>	10
Tabela 3.2: Principais constituintes da cana-de-açúcar. <i>Fonte: COPERSUCAR (2008).</i>	10
Tabela 3.3: Balanço de massa da fermentação, para consumo total de açúcar pela levedura. <i>FONTE: Basso (2008).</i>	15
Tabela 3.4: Composição química da vinhaça produzida a partir de diferentes tipos de mosto. <i>FONTE: Berton (2008).</i>	33
Tabela 3.5: Composição média de vinhaças com diferentes mostos.	37
Tabela 4.1: Variações de diluição na simulação do preparo do fermento no tanque de equalização (cuba).	46
Tabela 5.1: Resultados físico-químicos da vinhaça antes e após o tratamento do conjunto de experimento 1.	58
Tabela 5.2: Resultados físico-químicos da vinhaça antes e após o tratamento do conjunto de experimento 2.	60

Tabela 5.3: Resultados físico-químicos da vinhaça antes e após o tratamento em dois diferentes tempos do conjunto de experimentos 3 e 4.	62
Tabela 5.4: Resultados físico-químicos da vinhaça antes e após o tratamento do conjunto de experimento 5.	64
Tabela 5.5: Resultados de análises de vinhaça tratada.	65
Tabela 5.6: Resultados de análises de vinhaça <i>in natura</i>	65
Tabela 5.7: Resultados das análises dos mostos.	66
Tabela 5.8: Volume de cada componente nos ensaios.	68
Tabela 5.9: Correção de pH no tratamento do tanque de equalização (cuba).	69
Tabela 5.10: Resultados de análises no término da fermentação.	78
Tabela 5.11: Resultados das análises microbiológicas.	80
Tabela 5.12: Valores dos ajustes cinéticos obtidos em cada experimento.	102

Tabela 7.1: Fator de POL em função do °Brix. 118

Tabela 7.2: Densidade a 20°/20°C de misturas hidroalcoólicas. 126

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

UNICA: União das Indústrias de Cana-de-Açúcar

°Brix: Sólidos dissolvidos em uma solução açucarada

pH: potencial hidrogeniônico

POL: Leitura sacarimétrica

ARRT: Açúcares redutores residuais totais

IEA: Instituto de Economia Agrícola

CERP: Central Energética Ribeirão Preto Açúcar e Álcool Ltda

Mat. Org. : Matéria Orgânica

DBO: Demanda Bioquímica de Oxigênio

DQO: Demanda Química de Oxigênio

LISTA DE SÍMBOLOS

C	Concentração
t	Tempo
$Y_{X/S}$	Fator de crescimento das bactérias por unidade de massa de substrato
c	Taxa de crescimento das bactérias
u	Taxa de utilização do material orgânico
r	Velocidade da reação
μ	Velocidade específica de crescimento celular
k_S	Constante de saturação do substrato
V	Volume
Q	Vazão volumétrica
k	Constante da velocidade da reação
f	Taxa de decremento do substrato
$\acute{A}GUA$	Fermento diluído somente com água no preparo do tanque de equalização
$VT50\%$	Fermento diluído com 50% de vinhaça tratada + 50% de água no preparo do tanque de equalização

- VT100%* Fermento diluído somente com vinhaça tratada no preparo do tanque de equalização
- V50%* Fermento diluído com 50% de vinhaça *in natura* + 50% de água no preparo do tanque de equalização
- V100%* Fermento diluído somente com vinhaça *in natura* no preparo do tanque de equalização

SUMÁRIO

RESUMO

ABSTRACT

LISTA DE TABELAS

LISTA DE FIGURAS

LISTA DE ABREVIATURAS

LISTA DE SÍMBOLOS

1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVOS	4
2.1 Objetivos específicos.....	4
3. REVISÃO DA LITERATURA	5
3.1 O mercado e a produção de álcool no Brasil.....	5
3.2 Processo industrial para produção de álcool.....	9
3.2.1 Fermentação alcoólica.....	13
3.2.2 Levedura produtora de álcool.....	16

3.2.3	Cinética da reação microbiológica	21
3.2.4	Rotina industrial do preparo do tanque de equalização (cuba)	26
3.2.5	3.2.5. Rotina do processo industrial de destilação....	30
3.2.6	Vinhaça	32
3.3	Vinhaça tratada	39
3.4	Uso de água na indústria sucroalcooleira	40
3.5	Considerações sobre a literatura	44
4.	PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS	45
4.1	Tratamento da vinhaça	47
4.1.1	Tratamento da vinhaça utilizada no conjunto de experimento 1	47
4.1.2	Tratamento da vinhaça utilizada no conjunto de experimento 2	47
4.1.3	Tratamento da vinhaça utilizada no conjunto de experimento 3 e 4	48
4.1.4	Tratamento da vinhaça utilizada no conjunto de experimento 5	49
4.2	Características físico-químicas da vinhaça	50
4.3	Características físico-químicas do mosto	50
4.4	Preparo do tanque de equalização (cuba)	51
4.4	Ensaio durante as etapas de alimentação e fermentação	52
4.6	Ajuste cinético dos dados	54

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES	57
5.1 Resultados do tratamento de vinhaça.....	57
5.1.1 Resultados do tratamento da vinhaça utilizada no conjunto de experimento 1.....	57
5.1.2 Resultados do tratamento da vinhaça utilizada no conjunto de experimento 2.....	59
5.1.3 Resultados do tratamento da vinhaça utilizada no conjunto de experimento 3 e 4.....	61
5.1.4 Resultados do tratamento da vinhaça utilizada no conjunto de experimento 5.....	63
5.2 Resultados das características físico-químicas da vinhaça	65
5.3 Resultados das características físico-químicas do mosto.....	66
5.4 Resultados do preparo do tanque de equalização (cuba).....	67
5.5 Resultados dos ensaios durante as etapas de alimentação e fermentação.....	70
5.6 Resultados do ajuste cinético.....	82
5.6.1 Resultados do ajuste cinético do conjunto de experimento 1.....	82
5.6.2 Resultados do ajuste cinético do conjunto de experimento 2.....	84
5.6.3 Resultados do ajuste cinético do conjunto de experimento 3.....	87
5.6.4 Resultados do ajuste cinético do conjunto de experimento 4.....	92

5.6.5 Resultados do ajuste cinético do conjunto de experimento 5.....	97
5.6.6 Estudo dos valores obtidos da constante da reação (k_1).....	102
6. CONCLUSÕES FINAIS.....	104
6.1 Sugestões para trabalhos futuros.....	105
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	107
ANEXO.....	115

1. INTRODUÇÃO

Atualmente, a atenção mundial está voltada para o álcool como fonte alternativa de energia em substituição parcial ou total do petróleo, para minimizar a dependência mundial sobre esta fonte não renovável.

Os preços do álcool nas bombas de combustíveis têm intensificado o interesse da população em adquirir automóveis com motores *flex fuel*, aumentando gradativamente a demanda de álcool combustível.

O álcool é um combustível rentável na sua fabricação, com menor poder poluidor na sua utilização e principalmente uma fonte renovável de energia, viabilizando seu uso em vários aspectos econômicos e ambientais.

Porém, na sua fabricação, a geração de vinhaça como resíduo industrial é muito alta comparada ao volume produzido de álcool. Esta relação pode chegar de 12 a 18 litros de vinhaça para cada litro de álcool produzido.

Sua composição, em princípio, por se tratar de 94% de água, aparenta ser mais inofensiva ao meio ambiente do que realmente é. Seus 6% de sólidos dissolvidos consistem principalmente em matéria orgânica, potássio, nitrogênio e fósforo e seu remanejo não responsável pode causar danos irreparáveis ao meio ambiente, como, por exemplo, a alta mortalidade de peixes, caso despejado em corpos de água, ou a supersaturação do solo, podendo prejudicar a própria plantação de cana, pelo excesso de nutrientes, e também a contaminação do lençol freático por sua percolação (ROSSETTO, 1987).

A vinhaça, apesar de ser um resíduo líquido, é classificada como resíduo sólido pela dificuldade de tratamento dos 6% de sólidos contidos nesta. Por este motivo, não se pode subestimar o poder poluidor da mesma. Contudo, se bem

administrado, este uso da vinhaça na lavoura pode representar uma substituição de um volume considerável de adubo no solo (SILVA, 2007). Portanto, possíveis tratamentos que diminuam cargas poluidoras, ou que diminuam o volume a ser lançado no solo são de grande importância no quadro atual.

Um questionamento se o volume de geração de vinhaça com este aumento de produção de álcool é correspondente à área necessária para aplicação deste resíduo no solo, sem que cause impactos negativos ao meio ambiente. Isto é muito pouco provável, uma vez que se necessita área muito extensa de aplicação da vinhaça. A Norma Técnica CETESB P4.231 de janeiro de 2005 apresenta os valores de lançamento da vinhaça no solo.

Outro fator relevante é que mesmo que haja a área necessária para aplicação, o custo de transporte da vinhaça para as áreas mais distantes será muito elevado, inviabilizando tal operação, pois sistemas de distribuição como tanques na lavoura seguidos de canais primários e secundários não serão suficientes para atender a todo o volume gerado.

Por outro lado, na fabricação de álcool, até em plantas industriais que possuem circuitos fechados de água, há uma alta captação desta de recursos naturais e a etapa da diluição do fermento na fermentação é uma delas.

Em uma usina típica utiliza-se cerca de 90 a 95 litros de água para cada tonelada de cana moída, ou ainda de 1,3 a 1,5 litros de água por litro de álcool produzido somente na diluição de fermento; ou seja, se a usina produz 600.000 litros de álcool por dia, há uma captação aproximada de 830.000 litros de água potável nesta etapa do processo.

Portanto, estudos que analisam a possibilidade de reutilização de alguns resíduos, como vinhaça, para diminuição de captação de água são de grande importância no quadro mundial, onde há interesse de maior produção de álcool.

2. OBJETIVOS

O objetivo deste trabalho é verificar experimentalmente a possibilidade de substituição da água por vinhaça *in natura* e por vinhaça tratada biologicamente na diluição do fermento (preparo de tanque de equalização - cuba) e realizar ensaios de fermentação. O presente trabalho visa ainda estudar a viabilidade desta utilização quanto ao rendimento fermentativo e mortandade de leveduras e demonstrar o ganho ambiental quanto à diminuição de captação de água potável de recursos naturais e descarte de resíduo industrial.

2.1. Objetivos específicos

Os objetivos citados anteriormente são realizados nas etapas listadas a seguir.

- Caracterização físico-química das vinhaças tratadas e *in natura*;
- Caracterização físico-química do mosto;
- Realizar ensaios de preparo do tanque de equalização (cuba) com diferentes diluentes de fermento;
- Realizar ensaios de fermentação;
- Analisar parâmetros físicos, químicos e biológicos do fermentado e do fermento;

3. REVISÃO DA LITERATURA

Os itens a seguir abordam assuntos que são úteis no entendimento da motivação deste estudo.

3.1. O mercado e a produção de álcool no Brasil

Há décadas, pesquisadores do mundo todo tornaram públicas suas conclusões sobre a fonte não-renovável de petróleo e sua não tão futura escassez. Isso fez com que se iniciassem estudos de fontes alternativas de energia, em substituição, ou até o momento, de minimização da dependência energética sobre o petróleo.

O Brasil tomou frente com o Programa Nacional do Álcool – Pró-Álcool em 1975, pelo decreto nº 76.593, com o objetivo de estimular a produção do álcool, visando ao atendimento das necessidades do mercado interno e externo e da política de combustíveis automotivos (PIACENTE, 2007).

De acordo com o decreto, a produção do álcool proveniente da cana-de-açúcar ou de qualquer outro insumo (beterraba, milho, mandioca, etc.) deveria ser incentivada por meio da expansão da oferta de matérias-primas, com especial ênfase no aumento da produção agrícola, da modernização e ampliação das destilarias existentes e da instalação de novas unidades produtoras, anexas a usinas ou autônomas, e de unidades armazenadoras.

A cana-de-açúcar teve preferência pelo maior retorno econômico por hectare plantado no Brasil, pelo seu baixo custo de plantio, além do clima favorável para esta cultura, o que a torna viável para competir no mercado externo.

Trinta anos depois do início do Pró-Álcool, o Brasil vive uma nova expansão dos canaviais com o objetivo de oferecer, em grande escala, o combustível alternativo. A nova escalada não é um movimento comandado pelo governo, como a ocorrida no final da década de 70, quando o Brasil encontrou no álcool a solução para enfrentar o aumento abrupto dos preços do petróleo que importava.

A corrida para ampliar unidades e construir novas unidades de usinas é movida por decisões da iniciativa privada, convencida de que o álcool terá, a partir de agora, um papel cada vez mais importante como combustível, no Brasil e no mundo.

A tecnologia dos motores *flex fuel*, que permite que o automóvel possa ser movido à gasolina, álcool ou a uma mistura dos dois combustíveis, foi introduzida no país em março de 2003 e conquistou rapidamente o consumidor.

Hoje a opção já é oferecida para quase todos os modelos automotivos das indústrias e os automóveis bi-combustíveis ultrapassaram pela primeira vez os movidos à gasolina na corrida do mercado interno.

Diante do nível elevado das cotações de petróleo no mercado internacional, a expectativa da indústria é que essa participação se amplie ainda mais. A relação atual de preços faz com que o usuário dos modelos bi-combustíveis dê preferência ao álcool.

O cenário de produção de álcool desde a fase do Pró-Álcool até os dias de hoje está em clara ascensão. Estudos mostram uma projeção de aumento da produção de álcool no Brasil nos últimos anos (Figura 3.1) devido ao caráter de combustível ecológico que o álcool tem, além de ser uma energia renovável, ao contrário da gasolina proveniente do petróleo, utilizada em abundância até então.

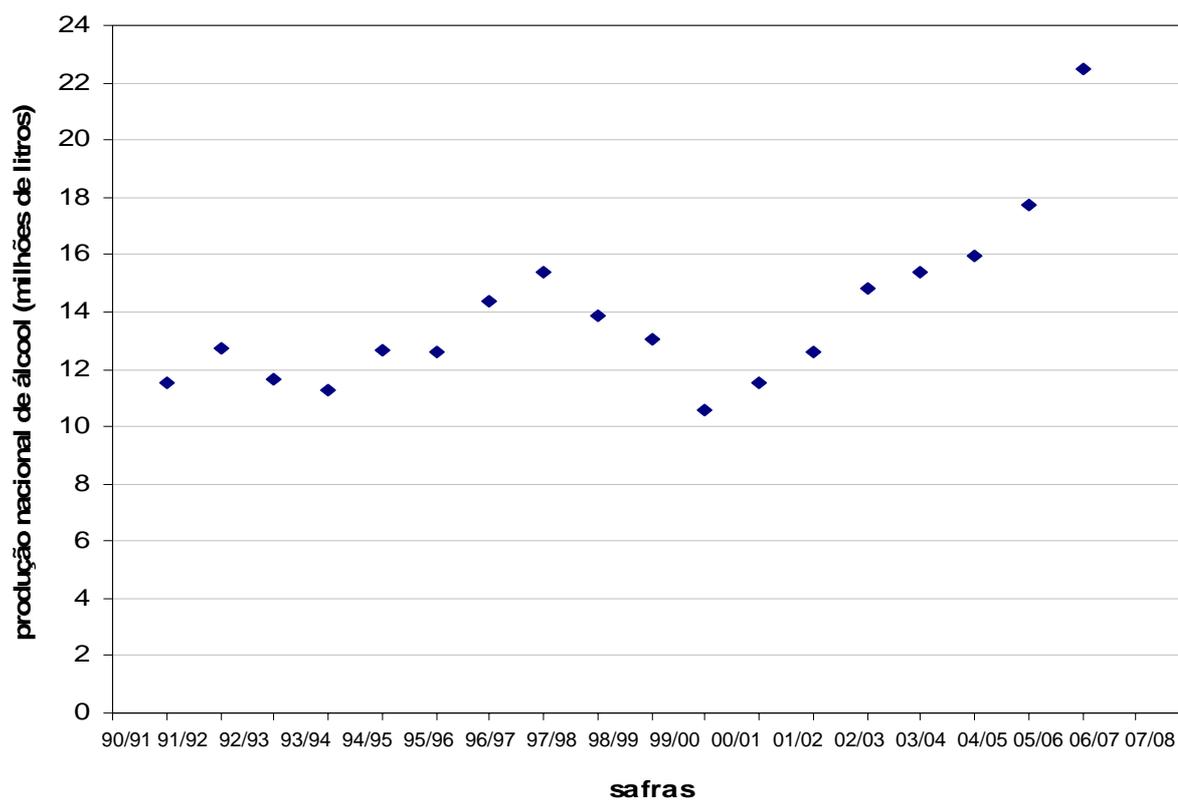


Figura 3.1: Gráfico de produção nacional de etanol de 1999 a 2007. Fonte: ÚNICA (2008).

Diante este quadro de aumento da produção de álcool (Figuras 3.2 e 3.3), houve também uma ampliação dos canaviais para a plantação de cana-de-açúcar o que intensificou problemas ambientais, pois há regiões em que se encontra o que é chamado de monocultura, ou seja, não há diversidade suficiente de plantações, impactando no ecossistema. (RAFALDINI, 2007).

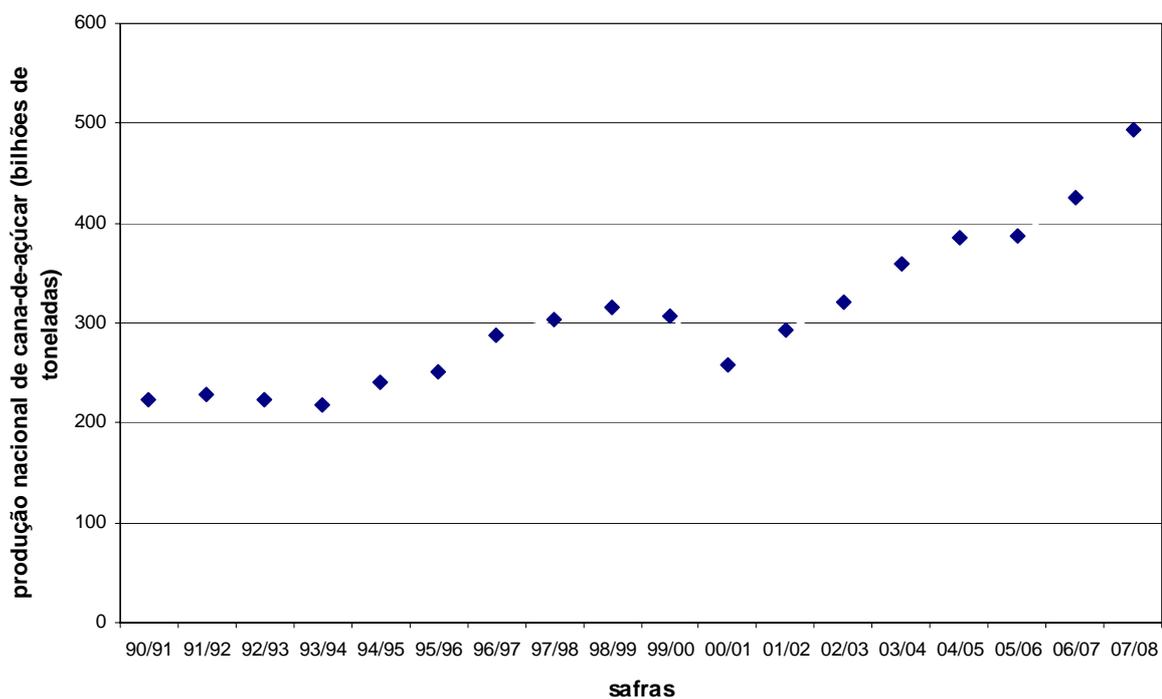


Figura 3.2: Produção de cana-de-açúcar no Brasil da safra de 1990 à 2007.

Fonte: ÚNICA (2008).

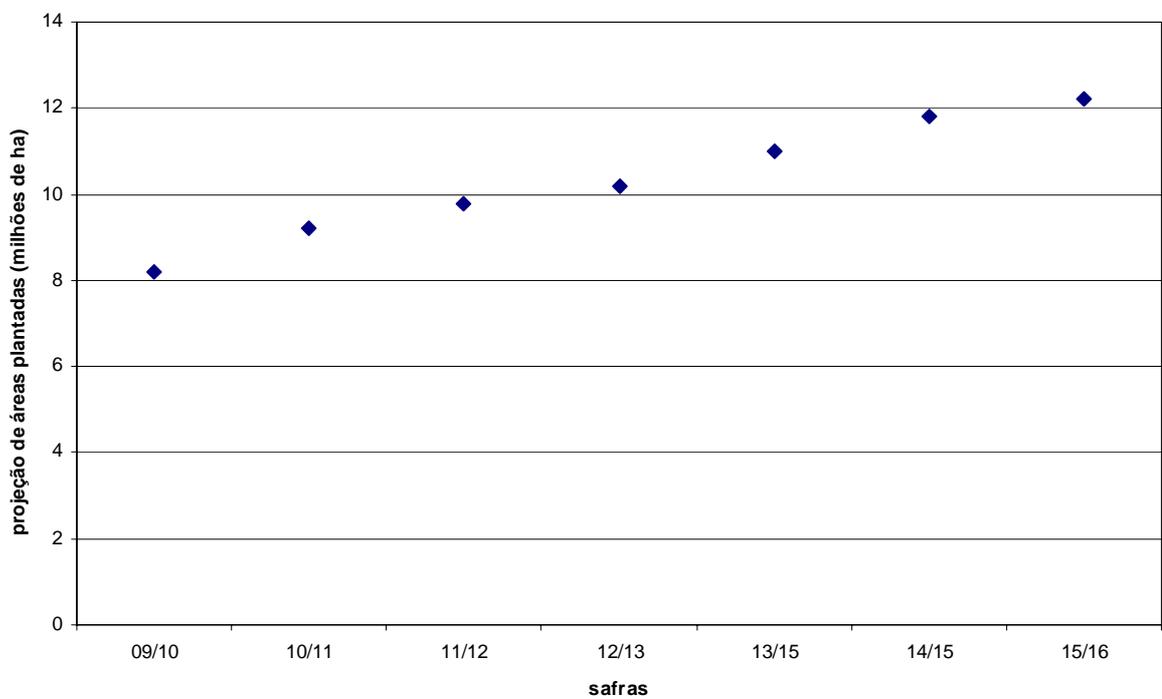


Figura 3.3: Estimativa de área plantada de cana-de-açúcar a partir da safra de

2009 até 2015 no Brasil. Fonte: IEA (2008).

3.2. Processo industrial para produção de álcool

A matéria-prima utilizada no Brasil para a produção do álcool é a cana-de-açúcar (Figura 3.4), uma planta que pertence ao gênero *Saccharum*. Há pelo menos seis espécies do gênero, sendo a cana-de-açúcar cultivada um híbrido multi-específico, recebendo a designação "*Saccharum spp.*". As espécies de cana-de-açúcar são provenientes do Sudeste Asiático.



Figura 3.4: Plantio de cana-de-açúcar. Fonte: IAC (2008).

A cana-de-açúcar possui as seguintes características de composição mostradas nas Tabelas 3.1 e 3.2:

Tabela 3.1: Composição média da cana-de-açúcar. Fonte: COPERSUCAR (2008).

Constituintes	Teor (% em massa)
Água	65 – 75
Açúcares	11 – 18
Fibras	8 – 14
Sólidos solúveis	12 – 23

Tabela 3.2: Principais constituintes da cana-de-açúcar. Fonte: COPERSUCAR (2008).

Constituintes	Sólidos solúveis (% em massa)
Açúcares	75 – 93
Sacarose	70 – 91
Glicose	2 – 4
Frutose	2 – 4
Sais	3 – 5
De ácidos inorgânicos	1,5 – 4,5
De ácidos orgânicos	1 – 3
Proteínas	0,5 – 0,6
Amido	0,001 – 0,05
Gomas	0,3 – 0,6
Ceras e graxas	0,05 – 0,15
Corantes	3 – 5

A cana-de-açúcar pode ser cortada manual ou mecanicamente para ser encaminhada através de transporte rodoviário para seu processamento na indústria. Uma vez entregue na indústria, esta é pesada e analisada quanto ao teor de sacarose, com o objetivo de pagamento de fornecedores e para cálculos de eficiências industriais. A cana então é depositada no barracão industrial ou diretamente na mesa alimentadora, onde tradicionalmente é lavada com água para retirar impurezas que vêm do campo.

Há indústrias atualmente que realizam este procedimento de lavagem da cana a seco, devido às altas perdas de açúcar detectadas neste processo tradicional. A água utilizada neste processo pode ser em circuito fechado, como em muitas indústrias ultimamente, ou por captação e descarte contínuo e/ou intermitente.

A cana é então submetida a uma série de facas e martelos rotativos que picam e desfibram antes de encaminhar para a moagem propriamente dita. Assim, ter-se-á uma melhor eficiência de extração, devido à exposição das células que contêm o açúcar.

Na moenda tradicional, existem 6 ternos de moagem, que são constituídos de rolos que prensam mecanicamente a cana, extraíndo assim o caldo contido nesta. Em contra-fluxo do colchão de cana a ser moído, é adicionada água de embebição, com o objetivo de melhorar a extração. Este caldo é peneirado para retirada de bagacilhos que são arrastados com o mesmo, e que não têm vantagem ser levados para o processo junto ao caldo.

Em uma indústria de produção de álcool, este caldo é submetido por um processo de aquecimento e em seguida sedimentação. Com uma temperatura mais elevada e a adição de polímeros, o processo de sedimentação de impurezas é mais rápido e eficiente. O produto sedimentado é filtrado e quando seco retorna à lavoura com característica fertilizante, denominada torta de filtro.

Este caldo aquecido deve ser resfriado a uma temperatura próximo a 34°C e então encaminhado ao processo de fabricação de álcool. O resfriamento para esta temperatura é necessário para que não aqueça o conteúdo do tanque de fermentação, uma vez que este sofre processo exotérmico e pode chegar a temperaturas de até 60°C, causando alta mortalidade de leveduras.

Este caldo, rico em açúcar, alimentará as leveduras. Em alguns casos, o mosto que alimentará as leveduras (mistura açucarada) é constituído somente de caldo, em outros casos é constituído de caldo acrescido de mel final (resíduo açucarado da fábrica de açúcar) ou ainda somente de mel final diluído.

A levedura terá seu processo metabólico se reproduzindo e liberando álcool etílico de seu corpo celular. Este processo fermentativo ocorre em um tanque de fermentação, que contém levedura, água, álcool e outros nutrientes ao final deste processo. Todo este conteúdo será centrifugado, separando o creme de levedura do vinho. O creme de levedura (Figura 3.5) será reutilizado no processo de fabricação de álcool e o vinho (água, álcool e nutrientes) será encaminhado para a destilaria.



Figura 3.5: Levedura para fermentação alcoólica. Foto do tanque de equalização da CERP.

Na destilação, a água e nutrientes são separados do álcool etílico por processo físico (no caso de se fabricar o álcool hidratado, por diferença de pontos de ebulição), e com o auxílio de um produto químico, mais comumente o ciclohexano, para retirar o restante de água fabricando, portanto, o álcool anidro.

Uma vez separado o álcool etílico, o restante da coluna de destilação, constituída de água, nutrientes e baixa porcentagem de álcool não recuperado é o que se denomina vinhaça (CORTEZ, 1992).

3.2.1. Fermentação alcoólica

A fermentação é um conjunto de reações químicas controladas enzimaticamente, em que uma molécula orgânica (açúcar) é degradada em compostos mais simples, libertando energia.

Estudos realizados por Pasteur permitiram verificar que a fermentação alcoólica estava sempre associada ao crescimento de leveduras, mas que se estas fossem expostas a quantidades importantes de oxigênio, produziriam, em vez de álcool e CO₂, água e CO₂.

Destas observações, Pasteur concluiu que a fermentação é o mecanismo utilizado pelos seres vivos para produzir energia na ausência de oxigênio. Já em 1897, o químico alemão Buchner demonstrou que a fermentação era apenas uma seqüência de reações químicas, podendo ocorrer fora de células vivas. Foi este estudo que revelou as enzimas e permitiu a compreensão do metabolismo celular (BASSO, 2008).

Em 1930 os bioquímicos alemães Embden e Meyerhof descobriram a totalidade das etapas deste processo, pelo que essa seqüência também é conhecida

por cadeia de Embden-Meyerhof. Dependendo do tipo de microrganismo presente, a fermentação pode ser, por exemplo:

- fermentação alcoólica - produz como produtos finais etanol e CO₂
- fermentação acética - produz como produto final o ácido acético
- fermentação láctica - produz como produto final o ácido láctico

A fermentação não utiliza oxigênio e ocorre no citoplasma das células, sendo cada etapa catalisada com a ajuda de uma enzima diferente. O álcool produzido pelas leveduras é também um meio de defesa contra outros microorganismos.

Mesmo a própria levedura não consegue sobreviver em um meio com mais de 25% álcool (a maioria das cepas naturais interrompe o crescimento a 12% etanol em solução). Alguns dos nutrientes minerais na fermentação alcoólica são o Nitrogênio (N), Fósforo (P), Potássio (K), Magnésio (Mg), Zinco (Zn) e Manganês (Mn). Na Figura 3.6 é apresentado o balanço energético da fermentação alcoólica partindo de 100 gramas de ART (açúcares redutores totais).

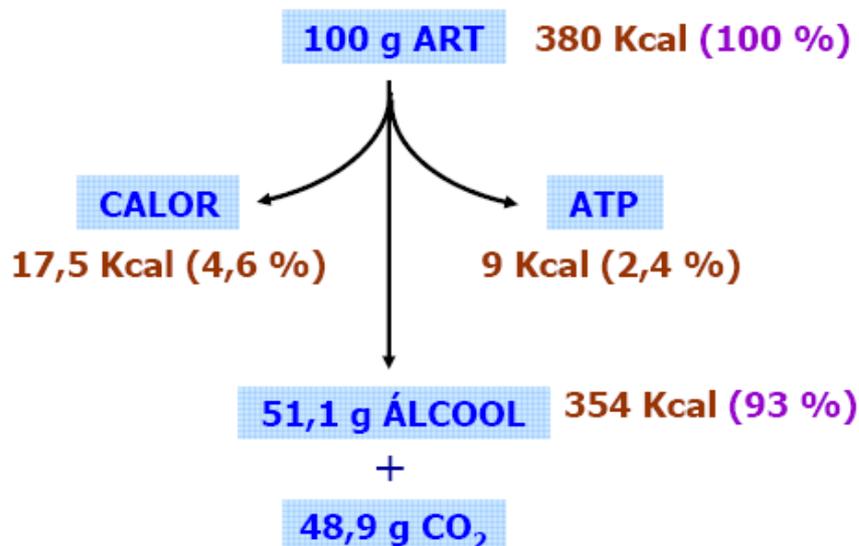


Figura 3.6: Balanço energético da fermentação. *FONTE: Basso (2008).*

Todos os produtos formados na fermentação alcoólica competem entre si pela mesma fonte de carbono (açúcar). Existe uma relação entre a formação destes subprodutos e a formação de alguns afeta diretamente o teor de formação dos outros (Tabela 3.3).

Tabela 3.3: Balanço de massa da fermentação, para consumo total de açúcar pela levedura. FONTE: Basso (2008).

Produtos da Fermentação	ART consumido (%)
ETANOL	46 – 47
GÁS CARBÔNICO	41 – 45
BIOMASSA	1 – 5
GLICEROL	2 – 9
ACIDO SUCCÍNICO	0,3 – 1,2
ACIDO ACÉTICO	0,1 – 0,7
ÓLEO FUSEL	0,2 – 0,6

A formação de subprodutos na fermentação consome açúcar em detrimento da formação do álcool. Os agentes tóxicos e estressantes para a fermentação podem causar baixa na viabilidade (relação de levedura viva e morta), alguns agentes tóxicos são: temperatura elevada, alto teor alcoólico, pH baixo, contaminação bacteriana elevada e excesso de potássio.

O glicerol é o principal subproduto da fermentação que utiliza a levedura *S. cerevisiae*. Em condições normais o glicerol é expelido do corpo celular, mas em situações de estresse este fica acumulado no citoplasma da célula, sua produção é maior em meio com maiores concentrações de glicose (MELO, 2006).

3.2.2. Levedura produtora do álcool

As leveduras são fungos unicelulares e se reproduzem normalmente por brotamento. Apresentam membrana celular bem definida, pouco espessa em células jovens e rígida em células adultas. Possui constituição variável, com predominância de hidratos de carbono e menor quantidade de proteínas e gorduras. Internamente delimitando o citoplasma, existe a membrana citoplasmática, mais evidente em células adultas. O núcleo pequeno (0,5-0,15 μ [m]) esférico é bem definido e de localização variável (LOPES, 2008).

O objetivo principal da levedura é sua reprodução para garantir a perpetuação da espécie. O crescimento em anaerobiose obriga a levedura a produzir etanol e gás carbônico. Transformando o açúcar em álcool obtém a energia (ATP) e material necessários à sobrevivência e crescimento. O álcool e o gás carbônico são produtos de excreção da levedura, não tendo utilidade metabólica. Os subprodutos competem com a formação do etanol na fermentação (LOPES, 2008).

A célula mãe tem uma quantidade limitada de brotamento, sendo que quando ocorre esse processo é formada uma cicatriz que não permitirá brotamento neste local novamente. Quando a célula mãe possuir cicatrizes ao longo de todo o corpo celular, esta morrerá (Figura 3.7). Pode ser produzido mais de 24 brotos por célula mãe.

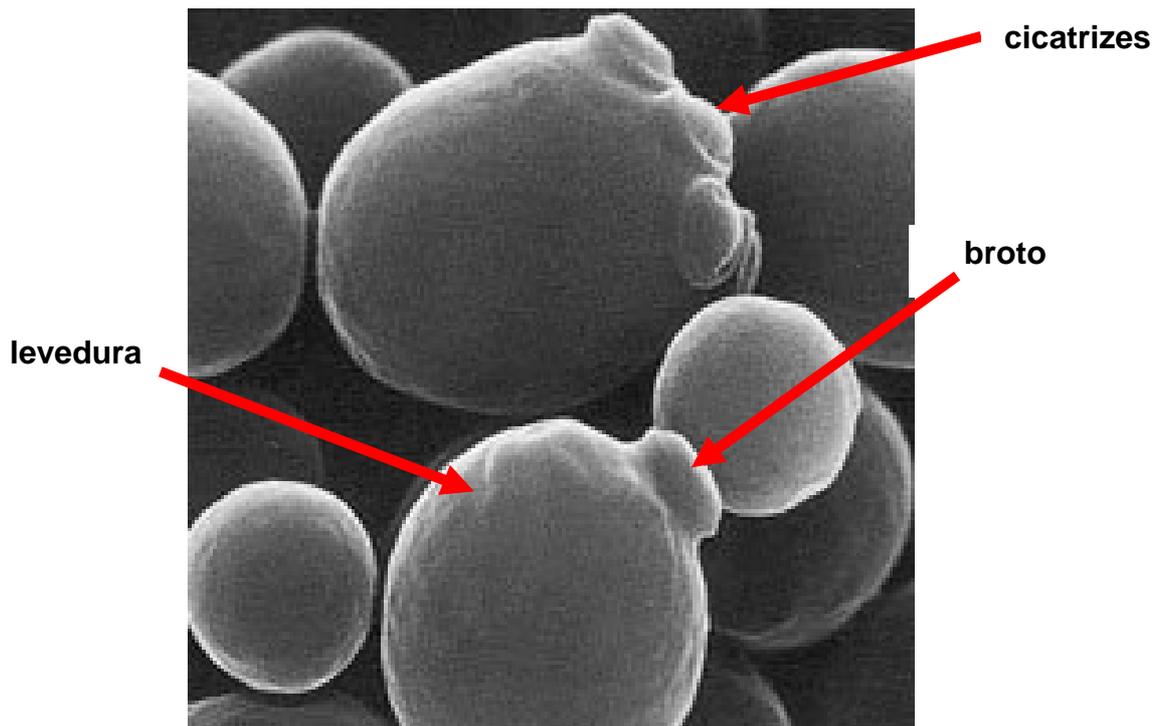


Figura 3.7: Levedura em processo de reprodução por brotamento. Fonte: CHEMBIOTEC (2008).

As leveduras são as mais antigas fontes de proteínas unicelulares. A *Saccharomyces cerevisiae* tem sido usada há várias décadas na alimentação animal. Nas últimas décadas foi aprimorado o uso na alimentação de suínos e aves.

As leveduras, vivas ou não, possuem na sua composição uma fração de carboidratos (20% a 40%), que na grande maioria fazem parte da parede celular, que é composta principalmente por β -glucanos e mananos (MOS), os quais têm impacto no sistema imunológico e a capacidade de prevenir a colonização de bactérias patogênicas no trato gastrointestinal.

Outros componentes são os nucleotídeos, representados pelos ácidos nucléicos. Os nucleotídeos podem ter efeito sobre o trato gastrointestinal, aumentando o crescimento e influenciando positivamente a flora intestinal. As leveduras são facilmente diferenciáveis das bactérias por apresentarem dimensões

maiores e por suas propriedades morfológicas. As células de levedura são esféricas, elípticas ou cilíndricas (Figura 3.8), variando grandemente em suas dimensões (MELO, 2006).

A levedura *Saccharomyces* é um aeróbio facultativo, ou seja, tem a habilidade de se ajustar metabolicamente, tanto em condições de aerobiose como de anaerobiose (ausência de oxigênio molecular).

Em processos industriais que utilizam a cana-de-açúcar como matéria-prima para a fabricação de álcool, ocorre uma sucessão da linhagem da *S. cerevisiae*, ou seja, o fermento original é substituído por linhagens selvagens, ou por leveduras contaminantes não produtoras de álcool. Em alguns casos ocorre substituição total da linhagem sem que se perceba diminuição na produção de álcool (MELO, 2006).

Os produtos finais da metabolização do açúcar dependem das condições ambientais em que a levedura se encontra. Assim, enquanto uma porção do açúcar é transformada em CO_2 e H_2O , a maior parte é convertida em etanol e CO_2 , processo denominado fermentação alcoólica.

Diversos fatores físicos, químicos e microbiológicos afetam o rendimento da fermentação, ou seja, a eficiência da conversão de açúcar em etanol. Geralmente as quedas na eficiência fermentativa decorrem de uma alteração na estequiometria do processo, levando a maior formação de produtos secundários, especialmente glicerol e ácidos orgânicos (PARAZZI, 2007).

As temperaturas ótimas para a produção industrial de etanol situam-se na faixa de 26 a 35°C, mas não raramente, a temperatura nas destilarias alcança 38°C, uma vez que a fermentação é um processo exotérmico. À medida que a temperatura aumenta, aumenta a velocidade da fermentação, mas favorece a contaminação bacteriana, ao mesmo tempo em que a levedura fica mais sensível à toxidez do

etanol, por isso, a temperatura deve ser controlada com o auxílio de trocadores de calor para o conteúdo dos tanques de fermentação.

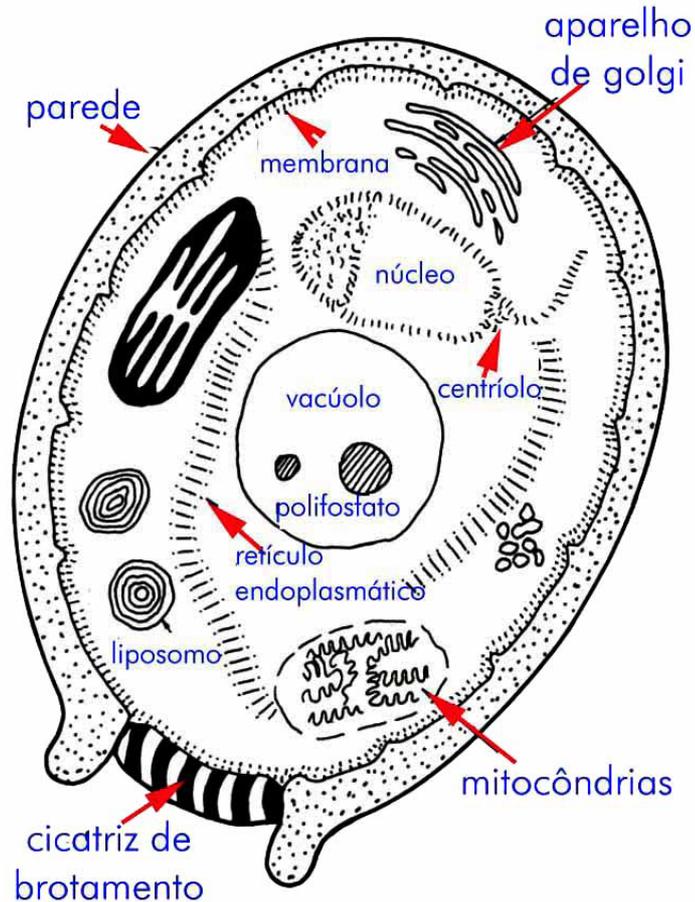


Figura 3.8: Descrição do corpo celular de uma levedura. . Fonte: CHEMBIOTEC (2008).

A fermentação alcoólica inicia com valores de pH baixos, entre 1,9 e 2,4, finalizando com valores de 4,0 – 5,0. Fermentações conduzidas em meios mais ácidos resultam em maiores rendimentos em etanol, pelo fato de restringir o crescimento do fermento, com a conseqüente redução da produção de glicerol, ao mesmo tempo em que reduz a contaminação bacteriana (EMBRAPA).

O processo fermentativo pode ser inibido não só pelos seus próprios produtos, como etanol, mas também por diferentes substâncias que podem estar presentes no mosto (solução açucarada a ser alimentada).

Assim, alguns minerais como potássio, provenientes da própria cana-de-açúcar, e o cálcio, proveniente principalmente do tratamento do caldo, podem se apresentar em quantidades excessivas que acarretam efeitos negativos à fermentação.

Maiores concentrações de leveduras no tanque de fermentação permitem um processo de fermentação mais rápido, com maior produtividade e com maior controle sobre as bactérias contaminantes, além de restringir o crescimento da própria levedura. Por outro lado, resulta em maior competição pelos nutrientes do meio, minerais e vitaminas, diminuindo a viabilidade do fermento (CAZETTA, 2007). Por este motivo existe uma concentração ótima de levedura no tanque de fermentação, dependendo das condições do processo industrial. Esta concentração ótima depende da viabilidade do fermento, mas para viabilidades acima de 80%, a concentração ótima é de 14% em massa de fermento no tanque de fermentação.

Desde que a fermentação industrial, pela dimensão do processo, não é conduzida em condições de completa assepsia, a contaminação bacteriana (Figura 3.9), principalmente de *Lactobacillus* e *Bacillus*, está sempre presente e, dependendo de sua intensidade, compromete o rendimento do processo fermentativo. As altas temperaturas de fermentação favorecem a contaminação bacteriana, o aumento do tempo de fermentação e o stress da levedura.

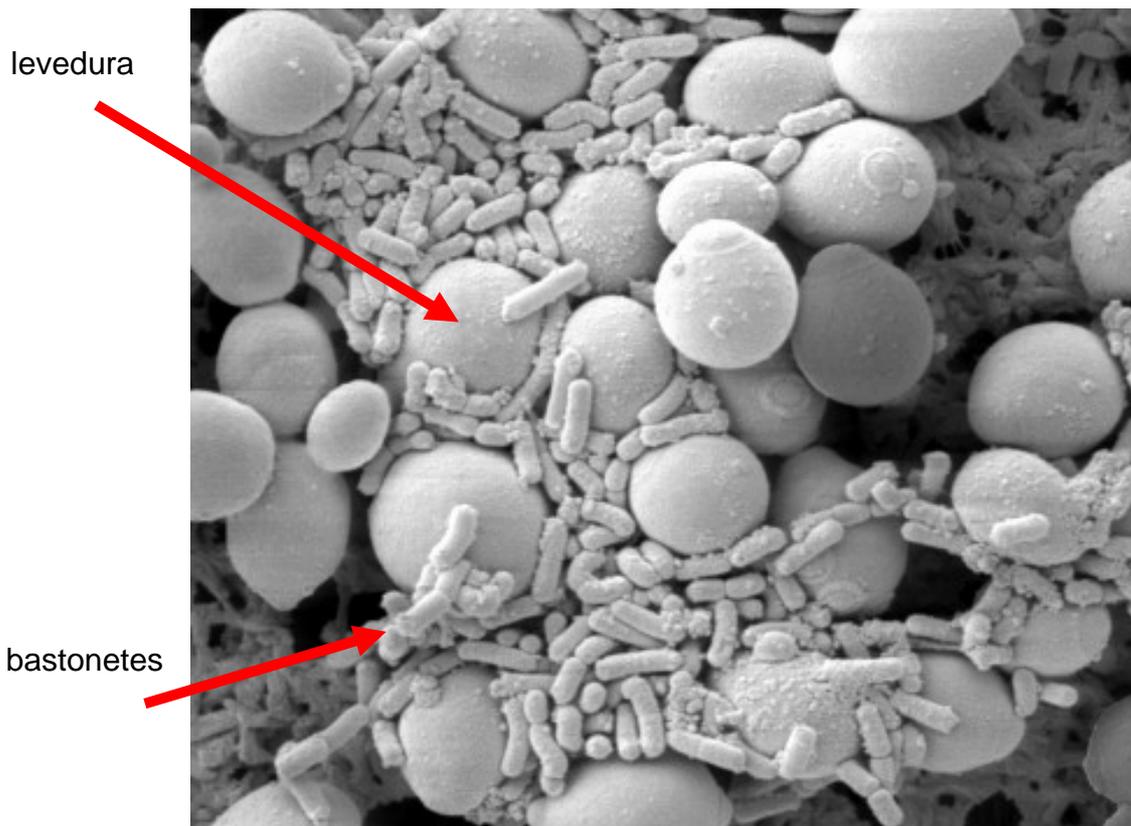


Figura 3.9: Micrografia da levedura contaminada com bastonetes. Fonte: CHEMBIOTEC (2008).

3.2.3. Cinética da reação microbiológica

A transformação de açúcar (glicose) em etanol e CO_2 envolve 11 reações em seqüência ordenada, cada qual catalisada por uma enzima específica das leveduras produtoras de etanol, como por exemplo, a *Saccharomyces cerevisiae*.

Essas leveduras exigem uma fonte de carbono, glicose ou outro açúcar, e também vitaminas e outros nutrientes tais como nitrogênio, fósforo, enxofre, potássio, magnésio, cálcio, zinco, manganês, cobre, ferro, cobalto, iodo e outros elementos em quantidades diminutas.

As necessidades nutricionais das leveduras durante o processo de fermentação alcoólica influenciam na multiplicação, crescimento celular e eficiência de transformação do açúcar em álcool (SANTOS, 2008).

A cinética bioquímica estuda entre outros assuntos a velocidade de consumo de substrato e de formação de produtos. A cinética pode sofrer influência pela temperatura do meio, pH, composição, controles internos, entre outros, o que torna impossível tentar formular um modelo matemático que considere todos os fatores de influência envolvidos na reação para se formular um modelo matemático (ZAIAT, 2007).

A equação 1 demonstra que a velocidade de crescimento do microorganismo é proporcional a velocidade de consumo do substrato baseado no modelo cinético de Monod.

$$\left(\frac{dC_x}{dt}\right)_c = Y_{x/s} \left(\frac{dC_s}{dt}\right)_u \quad (1)$$

Nos quais: C_x : concentração de microorganismos ($M.L^{-3}$, por exemplo, $mg.SSV.l^{-1}$);

C_s : concentração de substrato ($M.L^{-3}$);

t: tempo;

$Y_{x/s}$: fator de crescimento das bactérias por unidade de massa de substrato (M células / M substrato);

c: crescimento das bactérias;

u: utilização do material orgânico

Segundo Monod, a velocidade de crescimento dos microorganismos é proporcional à concentração dos mesmos e depende da concentração de substrato como demonstrado na equação 2.

$$r_x = \left(\frac{dC_x}{dt} \right)_c = C_x \mu = \mu_{m\acute{a}x} \frac{C_s C_x}{K_s + C_s} \quad (2)$$

Nos quais: r_x : velocidade de crescimento celular;
 μ : velocidade específica de crescimento celular;
 $\mu_{m\acute{a}x}$: velocidade máxima de crescimento celular;
 K_s : constante de saturação do substrato

Pela expressão anteriormente apresentada, observa-se que, para concentrações elevadas de substrato a velocidade de crescimento se torna independente da concentração do mesmo, o que caracteriza cinética de ordem zero. Por outro lado, se a concentração de substrato for muito baixa a velocidade de crescimento se torna proporcional à concentração de substrato, o que caracteriza cinética de primeira ordem (ZAIAT, 2007).

Da mesma forma que há o crescimento das células microbianas, há também o decaimento devido à morte destas, a equação a seguir demonstra a velocidade deste decaimento.

$$\left(\frac{dC_x}{dt} \right)_d = -C_x \cdot K_d \quad (3)$$

A constante da velocidade de decaimento é representada por K_d e o índice d representa o decaimento da massa microbiana. Como o estudo de Monod pode ser utilizado com faixas limitadas de concentrações de substrato e em algumas situações específicas, para faixas mais elevadas e para determinadas condições especiais, é necessário a utilização de algumas expressões cinéticas derivadas do modelo de Monod.

Em altas concentrações de substrato pode ser observada inibição do crescimento celular, um modelo de inibição por excesso de substrato pode ser representado pela equação 4.

$$\mu = \mu_{\max} \frac{C_s}{K_s + C_s + \frac{C_s^2}{K_{iS}}} \quad (4)$$

Em altas concentrações de substrato a velocidade de crescimento será menor, a constante de inibição por excesso de substrato é representada por K_{iS} . As expressões para μ^* , a velocidade de crescimento obtida quando há inibição e de $C_{S \text{ máx}}$, a concentração na qual ocorre a velocidade máxima, podem ser obtidas derivando-se a equação anterior (BORZANI, 1975).

$$\mu^* = \frac{\mu_{\max}}{1 + 2 \left(\frac{K_s}{K_{iS}} \right)^{0,5}} \quad (5)$$

$$C_{S \text{ máx}} = (K_s \cdot K_{iS})^{0,5} \quad (6)$$

Na cinética de consumo de substrato, a velocidade de crescimento pode ser relacionada com a velocidade de consumo de matéria orgânica utilizando-se o conceito de coeficiente de rendimento celular ($Y^{X/S}$) nas equações a seguir.

$$r_X = Y_{X/S} r_S \quad (7)$$

$$r_X = \mu \cdot C_X \quad (8)$$

Nos quais: r_X : velocidade de crescimento dos microorganismos (M microorganismos.L⁻³.T⁻¹);
 r_S : velocidade de consumo da matéria orgânica pelos microorganismos (M substrato.L⁻³.T⁻¹);
 C_X : concentração de microorganismos (M.L⁻³);
 $Y_{X/S}$: fator de crescimento de microorganismos por unidade de massa de substrato (M células / M substrato)

A expressão de Monod então, pode ser apresentada em função da velocidade de degradação da matéria orgânica como demonstrado na equação 9.

$$r_S = \frac{C_X}{Y_{X/S}} \mu_{\max} \frac{C_S}{K_S + C_S} = r_{\max} \frac{C_S}{K_S + C_S} \quad (9)$$

Nos quais: r_S : velocidade de consumo de substrato (M substrato.L⁻³.T⁻¹);
 r_{\max} : velocidade máxima de consumo de substrato (M substrato.L⁻³.T⁻¹);

A velocidade de consumo de substrato pode, também, ser expressa em termos específicos, como $M_{\text{substrato}} \cdot M^{-1} \text{ células} \cdot T^{-1}$, segundo a equação 10.

$$r_S = \frac{r_S}{C_X} = \frac{\mu_{\max}}{Y_{X/S}} \cdot \frac{C_S}{K_S + C_S} = r_{\max} \frac{C_S}{K_S + C_S} \quad (10)$$

3.2.4. Rotina industrial do preparo do tanque de equalização (cuba)

Na CERP, como rotina de preparo de cuba padrão, no início de safra, são adquiridos cerca de 7.000 kg de fermento comercial para iniciar seu processo de brotamento da levedura e posterior produção de álcool.

O fermento, que é transportado em caminhões refrigerados, deve ser disposto em local sob temperatura ambiente até que estes sejam “despertados”, pois em baixas temperaturas se apresentam inativos.

Em seguida, esta quantidade é dividida igualmente em dois tanques de equalização (cubas) de fermentação, que nada mais são que tanques com sistema de agitação. Nestes tanques, o fermento será diluído em aproximadamente 1 parte de fermento para 2 partes de água. Esta diluição é agitada constantemente para que não haja precipitação do fermento.

Este conteúdo da cuba é encaminhado para os tanques de fermentação onde serão inicialmente alimentados muito lentamente e com a concentração de açúcar (°Brix) de alimentação baixa. Isto se dá, pois o objetivo principal do início da safra é o brotamento, ou seja, a multiplicação do fermento, e não ainda a fabricação de álcool. Alimentações lentas, com menores concentrações de açúcares e ainda injeção de ar favorecem sua multiplicação.

Neste início, é importante dosar antibióticos para controle da contaminação bacteriana e não a utilização do ácido sulfúrico que abaxaria significativamente a viabilidade (relação de leveduras vivas e mortas) do fermento. As bactérias competem no consumo de açúcares com a levedura, produzindo ácidos que criam um ambiente inóspito para a levedura, interferindo não só na sua viabilidade como no seu brotamento.

Após o término da alimentação, o conteúdo destes tanques de fermentação é centrifugado, separando o fermento do vinho ainda muito pobre em teor alcoólico. O fermento ganhará cada vez mais massa (por sua multiplicação) a cada ciclo. Este fermento é encaminhado novamente para o tanque de equalização (cuba), onde será diluído e tratado com antibióticos para ser alimentado no tanque de fermentação mais uma vez.

Quando a concentração de fermento de cada tanque de fermentação ultrapassar 12% em massa é possível dividir o conteúdo deste tanque de fermentação para mais outros tanques de fermentação, iniciando novamente todo o processo de alimentação e multiplicação. Isto faz com que se obtenha o número de tanques de fermentação necessária para a capacidade instalada de cada indústria.

Quando todos os tanques de fermentação já estão preenchidos de fermento, o objetivo que antes era a sua multiplicação, passa a ser a fabricação de álcool. Para que isto se torne prioridade, algumas modificações nas operações de trabalho se tornam necessárias.

Para desviar o metabolismo celular do fermento para a produção de álcool, não mais se utilizará a injeção de ar nos tanques de fermentação, a alimentação ocorrerá menos lenta que anteriormente e a concentração de açúcar será mais

elevada, observando sempre o limite de concentração para não inibir rendimento fermentativo da levedura.

O tanque de equalização (cuba) agora recebe da centrífuga o fermento para diluição nas mesmas proporções utilizadas, 1 parte de fermento para cada 2 partes de água. É dosado ácido sulfúrico no lugar do antibiótico, por apresentar menor custo e inibir a formação de flocos ou grupos de levedura, além de ainda controlar a contaminação bacteriana (Tabela 3.4). O conteúdo deste tanque é enviado para o tanque de fermentação, onde o fermento é alimentado com mosto (caldo, caldo + mel ou mel + água).

Este processo (Figura 3.11) de alimentação e término da fermentação geralmente leva de 6 a 8 horas. Este conteúdo do tanque é então levado para as centrífugas que separa o fermento do vinho. O fermento passa pelo mesmo processo repetidas vezes durante a safra, e o vinho é encaminhado para a destilaria conforme descrito no item 3.3.3.

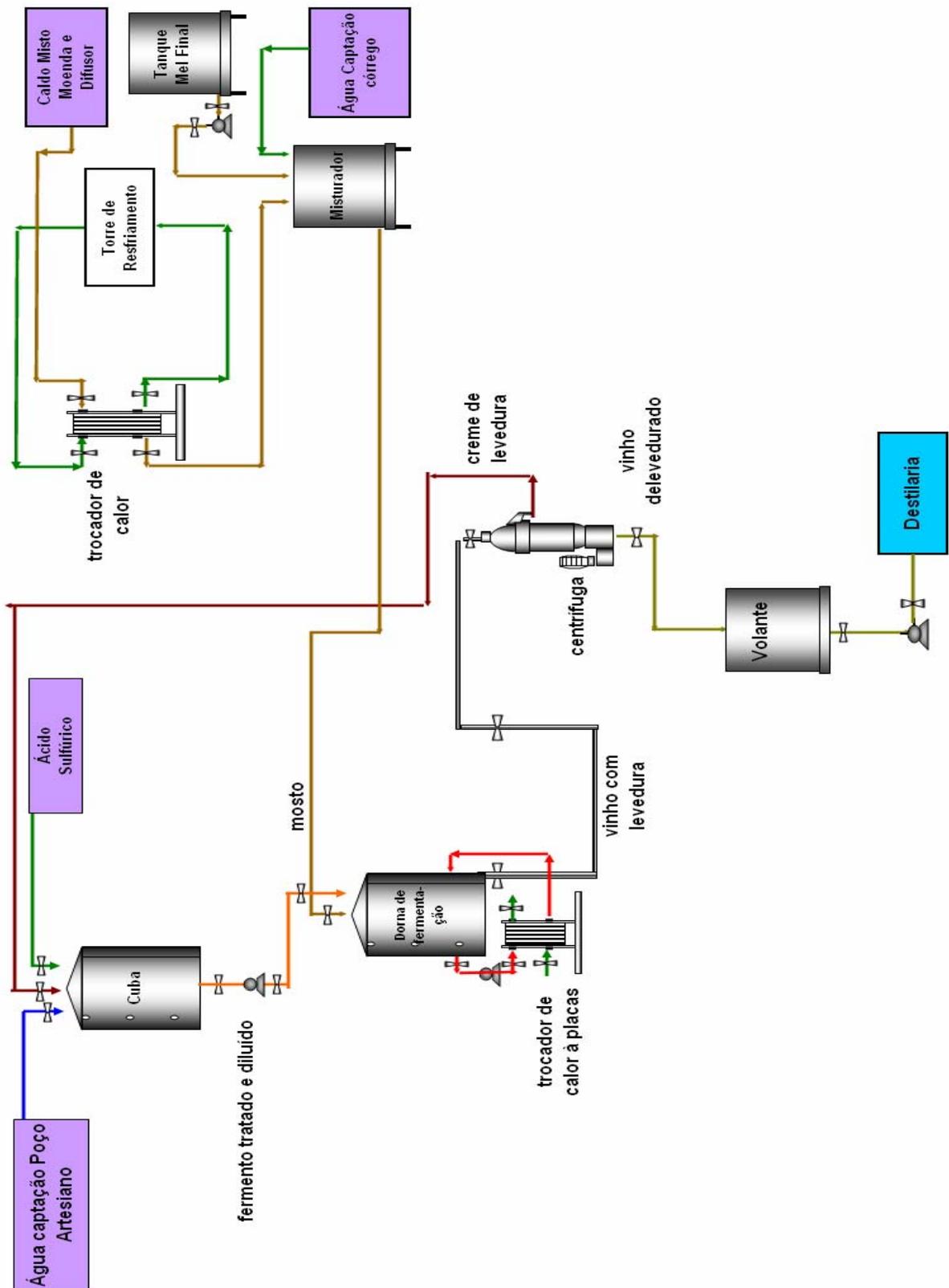


Figura 3.10: Fluxograma desde o preparo do tanque de equalização (cuba) até o término da fermentação alcoólica.

3.2.5. Rotina do processo industrial de destilação

A destilação é o método de separação baseado no fenômeno de equilíbrio líquido-vapor de misturas. Em termos práticos, quando detém duas ou mais substâncias formando uma mistura líquida, a destilação pode ser um método adequado para purificá-las: basta que tenham volatilidades razoavelmente diferentes entre si.

A destilação da mistura hidroalcoólica produzida na fermentação, denominada vinho, é processada basicamente em três colunas: A e B para produção de álcool hidratado e a coluna C para a fabricação do álcool anidro. Nessas colunas, o etanol é separado do vinho (mistura de água e outros elementos) por diferença de ponto de ebulição.

Uma vez que o álcool etílico evapora a 78°C e a água a 100°C, o álcool é o elemento a ser evaporado e posteriormente condensado para armazenamento. Para isto, o vinho é alimentado no topo da coluna A, descendo pelas bandejas e sofrendo a evaporação, sendo a flegma retirada no fundo desta e enviada à coluna B. Uma coluna tem por finalidade esgotar a maior quantidade possível de álcool do seu produto de fundo, que é denominado vinhaça (Figura 3.12).

Este álcool hidratado pode ser comercializado desta forma ou passar por desidratação utilizando ciclohexano. Este processo utiliza uma coluna de desidratação, sendo o ciclohexano alimentado no topo da coluna C e o álcool a ser desidratado alimentado um pouco mais abaixo. Sendo retirado então o álcool anidro para mistura na gasolina.

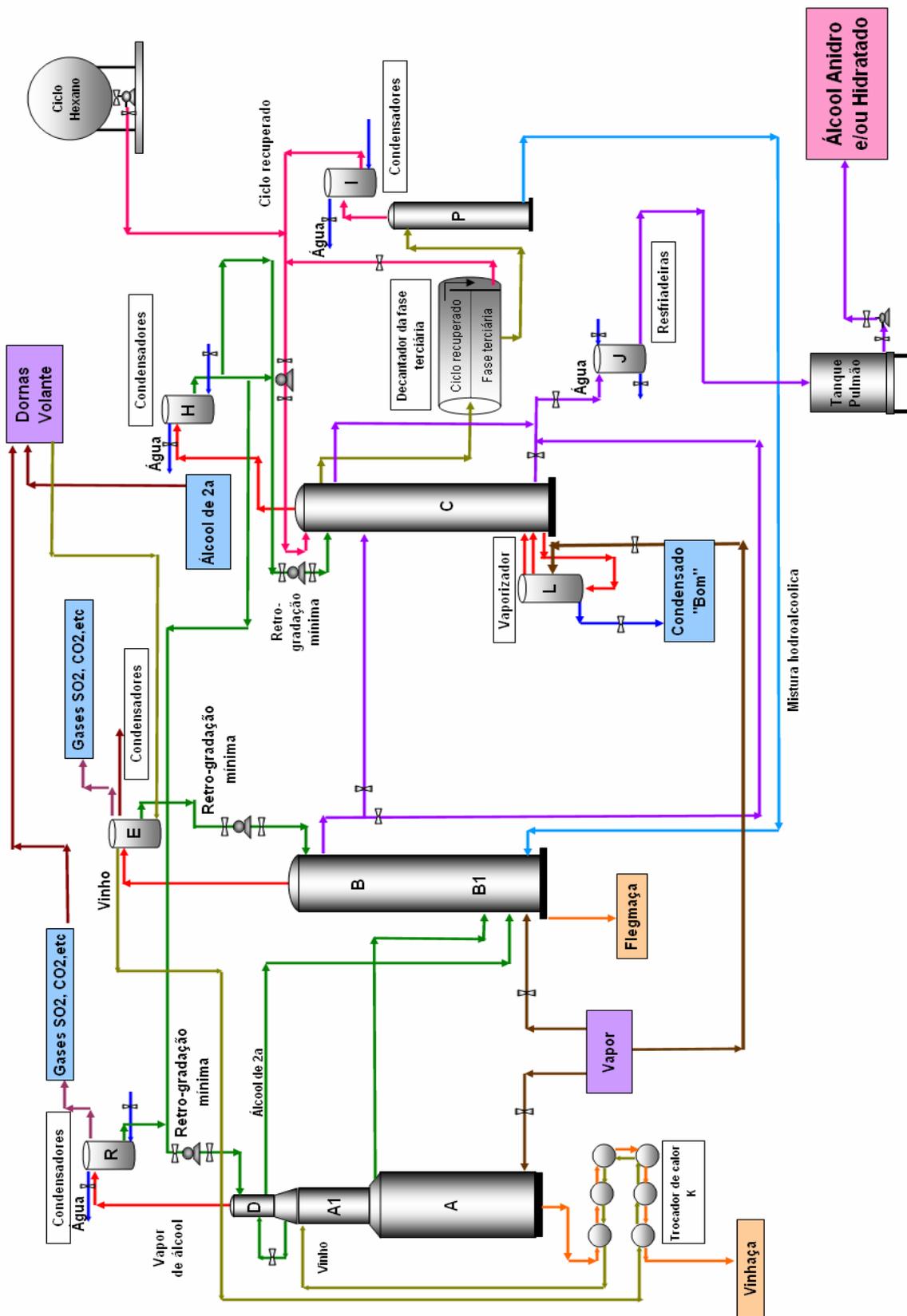


Figura 3.11: Fluxograma de um aparelho de destilação para fabricação de álcool hidratado.

3.2.6. Vinhaça

Vinhaça, também conhecida como vinhoto ou restilo, é o principal resíduo do processo de fabricação de álcool. É um resíduo líquido apesar de sua classificação ser de resíduo sólido pela falta de tratamento, sendo disposto diretamente no solo (VOLL, 2005).

A vinhaça possui alto poder poluidor e alto valor fertilizante. O poder poluidor é cerca de cem vezes maior que o esgoto doméstico, decorrente ao alto teor de matéria orgânica, baixo pH e elevada corrosividade, é altamente nociva à fauna, flora microfauna e microflora (SILVA, 2005).

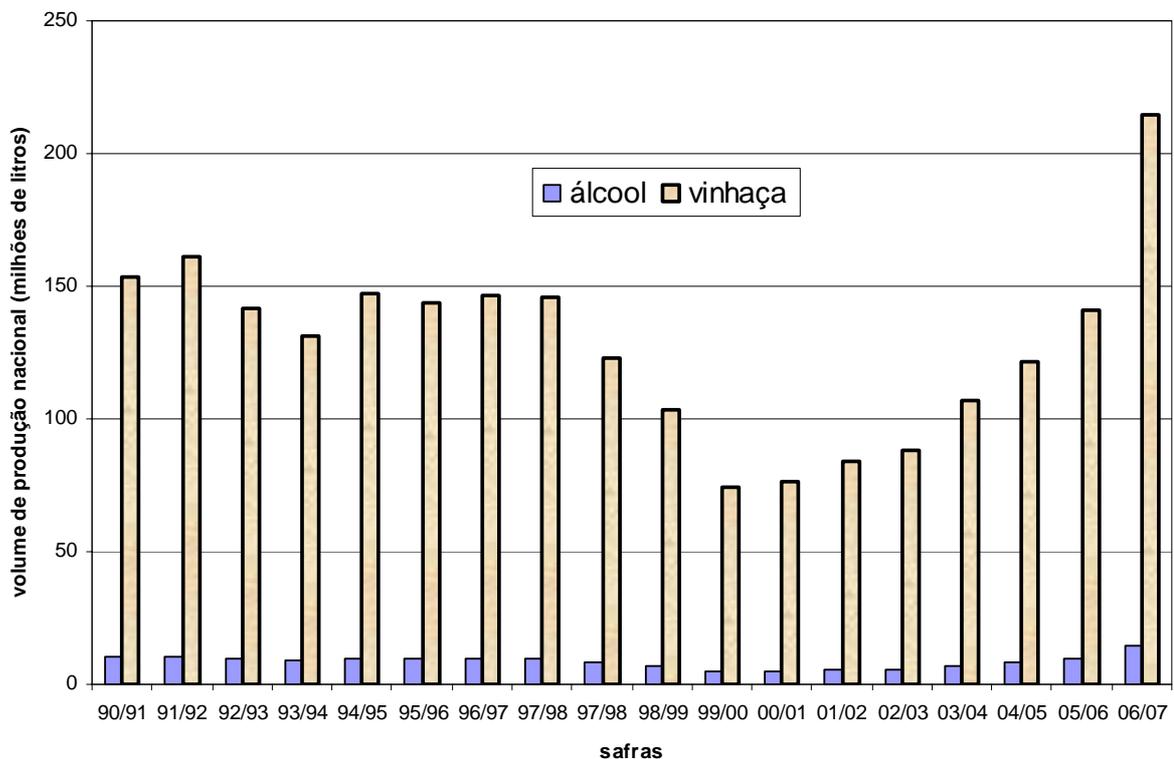


Figura 3.12: Produção nacional de álcool comparada à geração de vinhaça.

Fonte: ÚNICA (2008).

A composição da vinhaça depende do modo de produção do álcool (Tabela 3.4) possuindo maiores concentrações de nutrientes nas usinas que produzem álcool a partir do mel residual da fabricação do açúcar (melaço) que nas destilarias independentes.

Tabela 3.4: Composição química da vinhaça produzida a partir de diferentes tipos de mosto. FONTE: Berton (2008).

Elemento	Vinhaça de Mosto		
	Melaço	Misto	Caldo
N (kg/m³)	0,6 – 0,8	0,3 – 0,5	0,2 – 0,4
P (kg/m³)	0,04 – 0,15	0,04 – 0,27	0,04 – 0,21
K (kg/m³)	3,3 – 6,3	1,8 – 2,8	0,9 – 1,6
Ca (kg/m³)	1,3 – 1,7	0,4 – 1,0	0,1 – 0,5
Mg (kg/m³)	0,5 – 0,8	0,2 – 0,4	0,1 – 0,2
S (kg/m³)	0,4	0,5	0,7
M.O. (kg/m³)	37 - 57	19 - 45	15 – 35
pH (kg/m³)	4,2 – 4,4	3,6 – 4,4	3,5 – 3,7
Cu (g/m³)	3 - 9	2 - 57	1 – 18
Zn (g/m³)	3 - 4	3 - 50	2 - 3

Esses resultados mostram que a vinhaça é um adubo orgânico muito rico em potássio, portanto, sua utilização e viabilidade em lavouras como fertirrigação já foram exaustivamente comprovadas no que tange ao seu efeito benéfico no aumento da produtividade agrícola e na longevidade da cana (SCHOPPINK, 1998).

A matéria orgânica existente na vinhaça é fonte de energia para a vida microbiana do solo, permite uma liberação mais lenta de nutrientes como nitrogênio e potássio, e favorece a agregação das partículas do solo, mas ao mesmo tempo é patogêno e possui compostos orgânicos persistentes (dificuldade de biodegradação).

A presença de metais pesados na vinhaça provoca acúmulo no solo, altera a atividade microbiótica do solo e a remediação apresenta um custo elevado e nem sempre possível (BERTON, 2008).

Dependendo da sua composição, a vinhaça pode substituir parcial ou totalmente a adubação mineral da cana-seca (Figura 3.14), especialmente em solos que não respondem ao nitrogênio. Mesmo que esta substituição seja parcial, a economia de adubos é importante (MELO, 2007).

Segundo a Usina Jalles Machado, em entrevista no Jornal Cana (2007), a fertirrigação possibilita um aumento aproximado de 10 toneladas de cana por hectare (tc/ha) na produtividade agrícola. Há também economia com despesas de fertilizantes. A vinhaça, além de atender à necessidade de potássio do canavial, possui micronutrientes e matéria orgânica.

Pode-se observar na Tabela 3.7 a seguir que quase metade da DQO presente na vinhaça é constituída de matéria orgânica (DBO), caracterizando o potencial poluidor e possibilitando alguns tratamentos biológicos (Luz, 2007). Como listado em Viana (2006), seguem alguns tratamentos para a vinhaça:

a) tratamentos físico-químicos (coagulação, floculação e sedimentação) com baixo consumo de energia e remoção de DQO de até 50%, havendo inclusive remoção de cor.

(b) osmose reversa – a vinhaça é passada por pressão por uma membrana seletiva, tendo o permeado uma redução de DQO de 90%. É um processo caro com grande consumo energético e dificuldade em encontrar uma membrana adequada.

(c) evaporação – para atingir 60% de °Brix.

(d) incineração – sistema de reação em leito fluidizado. Apesar de reaproveitar os sais minerais nas cinzas, é economicamente inviável.

(e) reciclagem industrial – a vinhaça gerada é usada até 15 vezes para diluir o melaço antes da fermentação, o que reduz o volume de vinhaça para 1 a 2 litros por litro de álcool produzido.

(f) lagoas aeróbias de jacinto – a planta aquática conhecida vulgarmente como jacinto (aguapé), e a biomassa produzida a partir da remoção da matéria orgânica e nutriente da vinhaça, pode ser aproveitada para ração animal ou para a produção de biogás.

(g) lagoas de estabilização – o resíduo pode ser estabilizado com prazo de até 9 meses por ação fermentativa natural, onde há o desprendimento de gases com odor desagradável, infiltrações e contaminações do lençol freático.

(h) filtros biológicos – biodegradação anaeróbia.

(i) produção de biomassa protéica fúngica ou unicelular – necessidade de tratamento posterior.

(j) reatores anaeróbios – produção de pelo menos 50% de gás metano por litro de vinhaça durante a degradação anaeróbia.

(k) fertirrigação – a vinhaça in natura é utilizada na lavoura para reaproveitamento do nitrogênio, fósforo e potássio.



Figura 3.13: Dispersão de vinhaça na plantação de cana-de-açúcar. Fonte: MPZ (2008).

A CETESB, órgão fiscalizador do meio ambiente no Estado de São Paulo, baseia-se no teor de potássio na vinhaça para o estudo de aplicação desta no solo. O potássio em excesso pode deixar a cana-de-açúcar com aspectos de queimaduras, secas e a percolação do potássio no solo pode atingir e contaminar o lençol freático.

Embora, segundo Silva (2005), o teor de potássio retido no solo há 0,5m de profundidade não é grande, uma vez que o líquido acompanha a drenagem interna do perfil do solo, não havendo a percolação até o lençol freático.

A Tabela 3.5 mostra uma comparação de parâmetros da vinhaça com diferentes origens de mosto segundo Wilkie *et al* (2000).

Tabela 3.5: Composição média de vinhaças com diferentes mostos.

Referencia (*)	Tipo de mosto da vinhaça	pH	DBO (g/L)	DQO (g/L)	Relação DBO / DQO	N total (g/L)	SO ₄ (g/L)	P total (g/L)	K ₂ O (g/L)
Van Haandel e Catunda(1994)	Caldo	3,5	12	25	0,48	0,4	0,2	0,8	-
Driessen et al(1994)	Caldo	3,5	15	22	0,68	0,4	0,06	-	0,4
Costa et al(1986)	Caldo	4,2	16,5	33	0,50	0,7	0,09	1,74	0,76
Callander e Badford(1983)	Caldo	3,9	-	26	-	1,19	0,32	2,1	1,47
Lampoglia e Rossel(1997)	Caldo	4,1	11	24	0,46	0,45	0,65	0,11	1,65
Lampoglia e Rossel(1997)	Misto	4,5	19,8	45	0,44	0,6	3,7	0,1	4
Costa et al(1986)	Misto	4,5	19,8	45	0,44	0,71	0,09	3,82	3,73
Souza et al(1992)	Misto	3,9	-	31,5	-	0,37	0,03	1,3	0,42
Costa et al(1986)	Melaço	4,6	25	65	0,38	1,61	0,13	6,5	6,4
De Menezes (1989)	Melaço	4,1	25,8	48	0,54	0,82	0,16	-	-
Harada et al(1996)	Melaço	4,1	30	120	0,25	1,6	0,06	1,92	4,6
Sheehan e greenfield (1980)	Melaço	4,2	35,7	77,7	0,46	1,78	0,17	8,9	4,36
Driessen et al(1994)	Melaço	3,9	39	100	0,39	1,03	0,03	7	9,5
Goyal et al(1996)	Melaço	4,1	60	98	0,61	1,2	1,5	1,2	5
Sanchez Riera(1985)	Melaço	4,8	-	100	-	2,5	0,3	1,75	0,7
Casarini et al (1987)	Melaço	4,2	-	24,6	-	0,81	0,03	1,98	0,61
Lampoglia e Rossel(1997)	Melaço	4,6	25	65	0,38	1,03	6,4	0,2	5,6
De Bazua et al (1991)	Melaço	5	27,5	64	0,43	1,3	-	-	2,8

(*) As referências utilizadas são do autor Wilkie *et al* (2000).

A vinhaça é classificada como resíduo sólido de classe II, ou seja, não-inerte e não-perigoso com base nas suas características físico-químicas (FREIRE, 2000).

A reutilização da vinhaça de forma controlada e responsável na lavoura foi a

resposta encontrada para sanar parte dos problemas ambientais. Em fevereiro de 1967, no governo Jânio Quadros, o Decreto Lei nº. 303 proibiu a disposição de vinhaça *in natura* nos rios e lagos buscando evitar a poluição das águas e do meio ambiente (Tauk, 1990).

Em 1976, o governo de São Paulo expediu a Lei Estadual 997 e o Decreto nº 8468, instituindo o Sistema de Prevenção e Controle da Poluição do Meio Ambiente e em março de 1979 a Portaria nº. 53 do MINTER proibiu a aplicação de resíduos *in natura* na agricultura, alimentação de animais e corpos d'água (FREIRE & CORTEZ, 2000).

Atualmente no Estado de São Paulo, as usinas têm instalados projetos pilotos para biodigestão e evaporação de vinhaça, mas em ambos os casos não obtiveram resultados ainda convincentes para que se instalem projetos com capacidade total de tratamento da vinhaça gerada.

A concentração da vinhaça não é um assunto exatamente novo, mas sua aplicação após tal procedimento é. Existem inúmeros estudos avaliando o destino mais viável para esta vinhaça concentrada (GONÇALVES, 2000).

A utilização desta vinhaça concentrada na lavoura só é possível até uma determinada concentração (ºBrix), isto se houver interesse em continuar com o sistema de dispersão já existente, tais como moto-bombas, canais de distribuição, tanques de armazenamento, etc. E a continuação da utilização do sistema utilizado é a escolha mais economicamente vantajosa.

Em uma usina típica, os gastos envolvidos no transporte desta vinhaça para a fertirrigação em uma única safra, podem ultrapassar R\$ 1.000.000,00 (um milhão de reais). Isto representa um gasto aproximado de R\$ 110,00 por tonelada de cana moída somente em vinhaça. Este gasto não inclui a vinhaça transportada por

sistema de tubulações, que representa cerca de 5 % do volume total de vinhaça produzido. Estes dados são referentes a uma usina com capacidade de moagem de 9.000 toneladas de cana-de-açúcar, produção de 600.000 litros de álcool e geração de 9.000 m³/dia por dia. Vale ressaltar que os custos apresentados dependem diretamente da infra-estrutura que a usina possui, podendo variar de uma indústria para outra.

3.3. Vinhaça tratada

Neste trabalho, optou-se por um pré-tratamento da vinhaça segundo processo que utiliza microrganismos simbiotes (fungos e bactérias) como agentes redutores de carga orgânica.

Este tratamento propõe obter um efluente com redução de carga orgânica superior a 80%, em período de tempo muito inferior ao hoje disponível por outras tecnologias. O processo de redução da carga orgânica faz do tratamento um método excelente para diminuir o poder poluente da vinhaça.

Além disso, o processo clarifica a vinhaça e propicia a separação em duas fases características e individualizadas, uma superior, límpida e rica em água e compostos solúveis, e uma inferior, enegrecida, rica em compostos orgânicos e microorganismos simbiotes. Este processo está sob proteção de patente depositada junto ao INPI em 2008.

3.4. Uso de água na indústria sucroalcooleira

Atualmente, a indústria sucroalcooleira está submetida a dois grandes pontos de pressão. De um lado, as imposições do comércio internacional pela melhoria da competitividade e, do outro, as questões ambientais e as recentes condicionantes legais de gestão de recursos hídricos, particularmente as associadas à cobrança pelo uso da água (SPEECE, 1996).

Em uma usina típica o gasto de água é de aproximadamente 1.000 litros por tonelada de cana moída. Considerada uma capacidade de moagem de aproximadamente 1.300.000 toneladas de cana moída em uma safra (média de 9.000 toneladas de cana por dia), são 1.300.000.000 litros de água consumidos em uma única safra, captada de recursos naturais.

Exceto a água utilizada em reposição nas caldeiras e diluição de fermento, esta usina possui circuito fechado de águas em todas as outras operações unitárias, tais como resfriamento de mancais, caldos, etc. através de torres de resfriamento, reaproveitamento de águas de condensados, e circuitos fechados de água nos lavadores de gases das chaminés e de lavagem de cana.

Há captação de água de recursos naturais para consumo humano, reposição de perdas no processo por evaporação ou perdas por acidentes, diluição de fermento no tanque de equalização (cuba), reposição de água nas caldeiras.

Há usinas que não possuem circuitos fechados que podem chegar a uma captação de até 2.000 litros por tonelada de cana moída, o dobro consumido na usina com reaproveitamento das águas.

Para uma produção de 600.000 litros de álcool por dia, a utilização de água somente na diluição de fermento é de aproximadamente 1.000.000 litros. Isto

significa uma relação aproximada de 90 a 95 litros de água para cada tonelada de cana moída, ou ainda de 1,3 a 1,5 litros de água por litro de álcool produzido, isto considerando que uma usina típica possui 9 tanques de fermentação, e a água utilizada no processo ainda passa pelo preparo do tanque de equalização (cuba) em média 2 a 3 vezes por dia (Figura 3.15).

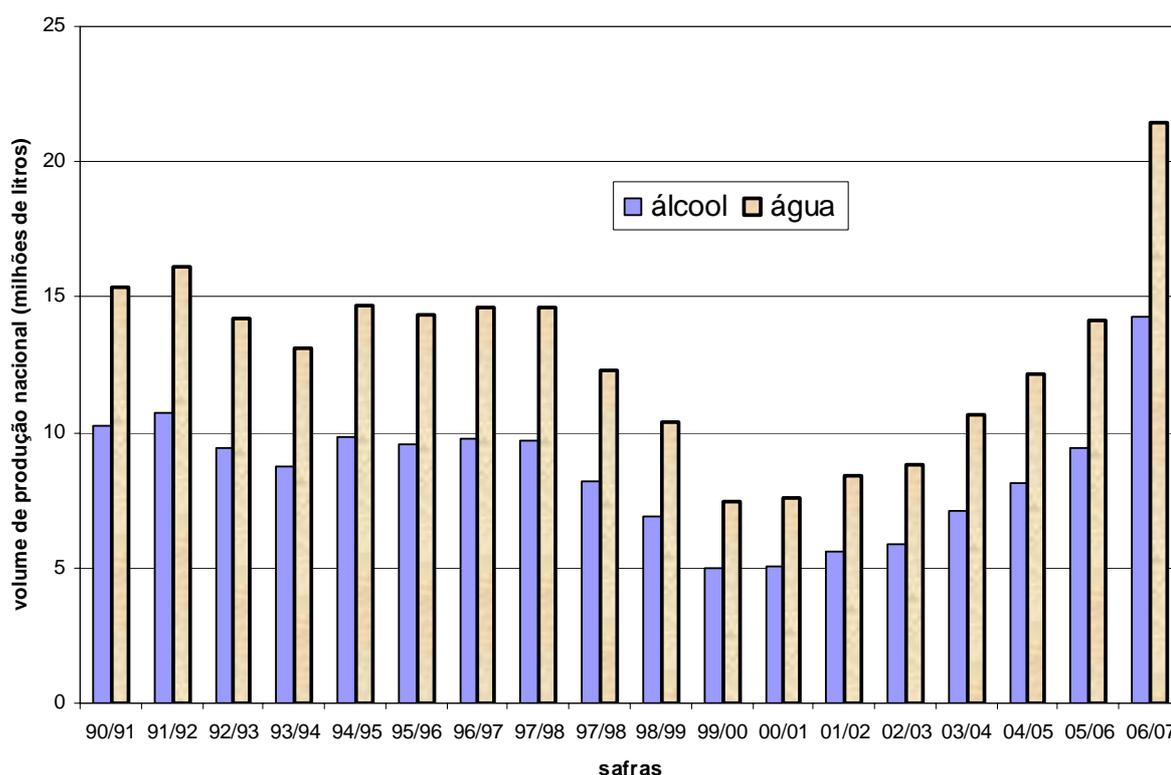


Figura 3.14: Gráfico da relação de captação de água e o álcool produzido no Brasil ao longo dos anos. Fonte: ÚNICA (2008).

Estes valores são altos mesmo com circuitos fechados de água. Portanto, não é surpresa que para se adaptar a este novo cenário, as indústrias vêm aprimorando seus processos e desenvolvendo sistemas de gestão ambiental para atender às especificações do mercado interno e externo (Figura 3.16).

Dependendo da disponibilidade hídrica, além de iniciativas para a redução do consumo de água, a produção industrial fica condicionada à análise das seguintes opções, que não são necessariamente excludentes:

I - Manter a situação tradicional, utilizando água de sistemas públicos de distribuição e dos recursos hídricos superficiais e subterrâneos;

II - Adquirir água de reuso ou água de utilidade, produzida por companhias de saneamento, através de tratamento complementar de seus efluentes secundários;
ou,

III - Reusar, na medida do possível, os seus próprios efluentes, após tratamento adequado.

Esta última opção costuma ser mais atrativa, pois além de resolver este problema, diminui o lançamento de efluente. Basta avaliar a qualidade exigida para cada tipo de uso no processo industrial e o tratamento necessário para satisfazer esta qualidade.

Existem ainda benefícios econômicos, uma vez que a empresa não acrescenta a seus produtos os custos relativos à cobrança pelo uso da água. Na Lei 9.433, o Capítulo IV trata dos instrumentos definidos para gestão dos recursos hídricos, como a outorga pelo direito de uso da água e a cobrança correspondente.

Um dos objetivos da cobrança pelo uso da água é incentivar a sua racionalização, que pode contemplar medidas de redução do consumo por meio de melhorias no processo e pela prática de reuso.

A primeira regulamentação que tratou de reuso de água no Brasil foi a norma técnica NBR-13.696, de setembro de 1997. Na norma, o reuso é abordado como uma opção à destinação de esgotos de origem essencialmente doméstica ou com características similares.

Na Figura 3.10 é apresentado o consumo de água no processo de fabricação de açúcar e álcool.

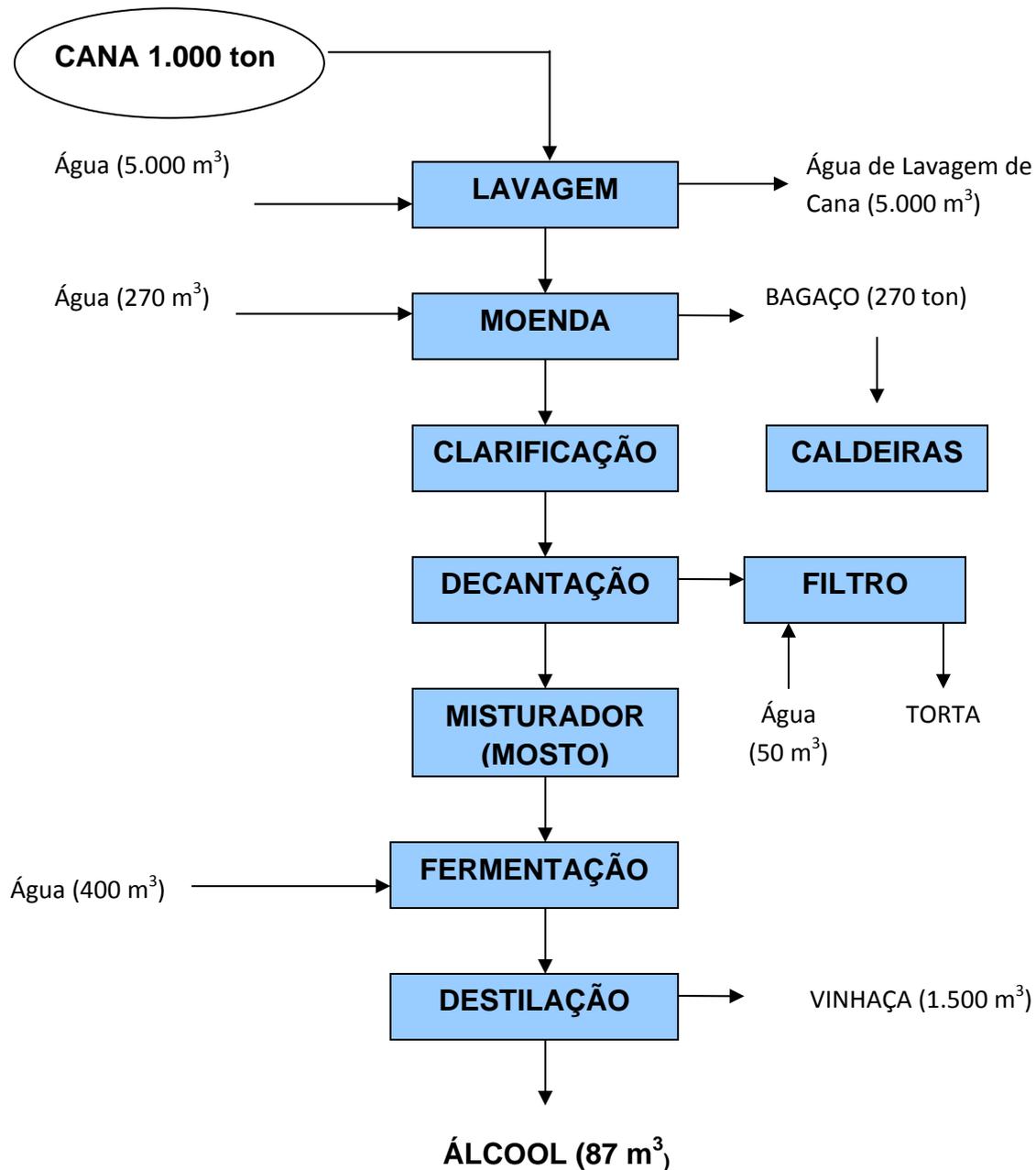


Figura 3.15: Fluxograma do uso de água durante o processo de fabricação de açúcar e álcool.

3.5. Considerações sobre a literatura

A situação de geração de vinhaça na qual seu maior componente é água e a captação de água apresentada é incentivo suficiente para o estudo de uma reutilização da vinhaça em substituição da água em algum ponto do processo de fabricação de álcool, onde não se utiliza circuito fechado.

A fermentação alcoólica é o setor mais favorável para o estudo, pois não apresenta risco à segurança de operação como nas caldeiras, e o volume de água utilizado é alto.

A reutilização da vinhaça resultará em uma diminuição de descarte deste mesmo resíduo na lavoura, o que apresenta menores custos de transporte e menor poluição no solo.

4. PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

Os ensaios laboratoriais foram realizados na Usina CERP, localizada em Ribeirão Preto – SP.

Neste trabalho, foram realizados ensaios para a avaliação da viabilidade de substituição parcial ou total da água por vinhaça no preparo do tanque de equalização (cuba) em processo industrial sucroalcooleiro.

Durante os experimentos foram utilizadas vinhaça *in natura* e vinhaça tratada, o tratamento dado à vinhaça é biológico e será descrito posteriormente. Foi adotado proporções de diluições diferentes de tal modo que se estudasse a substituição total e parcial da água por cada vinhaça.

Foram realizados os ensaios laboratoriais nos quais as vinhaças e mosto de alimentação foram os mesmos, determinando assim um conjunto de experimento, ou seja, no conjunto de experimento 1 tanto no ensaio que utilizou somente água na diluição como o outro que foi utilizado somente vinhaça tratada, o mosto de alimentação foi o mesmo. No conjunto de experimento 2 ambos os ensaios laboratoriais utilizaram o mesmo mosto de alimentação, embora este seja diferente do conjunto de experimento 1. No conjunto de experimento 3, o mosto também foi o mesmo para todos os ensaios laboratoriais (água, VT 50%, VT 100%, V 50% e V 100%), e as vinhaças quando utilizadas para diluir o fermento também são as mesmas, sendo que esta foi utilizada *in natura* e após o seu tratamento, assim por diante.

A Tabela 4.1 mostra as proporções diferentes de diluentes utilizados em cada ensaio.

Tabela 4.1: Variações de diluição na simulação do preparo do fermento no tanque de equalização (cuba).

Conjunto de experimentos	Proporções de diluentes de fermento	% Água	% Vinhaça in natura	% Vinhaça tratada
1	1_VT100%	-	-	100
	1_Água	100	-	-
2	2_VT100%	-	-	100
	2_Água	100	-	-
3	3_Água	100	-	-
	3_VT 50%	50	-	50
	3_VT100%	-	-	100
	3_V 50%	50	50	-
	3_V100%	-	100	-
4	4_Água	100	-	-
	4_VT 50%	50	-	50
	4_VT100%	-	-	100
	4_V 50%	50	50	-
	4_V100%	-	100	-
5	5_Água	100	-	-
	5_VT 50%	50	-	50
	5_VT100%	-	-	100
	5_V 50%	50	50	-
	5_V100%	-	100	-

Legenda: Água: 100 % de água na diluição

VT 50%: 50% de vinhaça tratada + 50 % de água na diluição

VT 100%: 100% de vinhaça tratada na diluição

V 50%: 50% de vinhaça *in natura* + 50% de água na diluição

V 100%: 100% de vinhaça *in natura* na diluição

4.1. Tratamento da vinhaça

Foram realizados procedimentos diferentes para o tratamento de cada vinhaça utilizada em cada conjunto de experimento, conforme descrito a seguir.

4.1.1. Tratamento da vinhaça utilizada no conjunto de experimento 1

No conjunto de experimento 1, foram utilizados como diluentes água e vinhaça tratada biologicamente. Os dois ensaios ocorreram de forma que em um dos ensaios foi utilizado somente água na diluição (Água) e no outro somente vinhaça tratada na diluição (VT 100%).

Para o pré-tratamento da vinhaça utilizada no conjunto de experimento 1, utilizou-se vinhaça *in natura* previamente caracterizada. Um determinado volume de vinhaça *in natura* foi adicionado em frasco de Erlenmeyer junto com microorganismos. O frasco foi mantido vedado, e a reação foi realizada em ambiente anaeróbio e temperatura ambiente. Alíquotas de 1 mL foram retiradas diariamente para o acompanhamento da DQO.

4.1.2. Tratamento da vinhaça utilizada no conjunto de experimento 2

No conjunto de experimento 2, foram utilizados água e vinhaça tratada biologicamente. Os dois ensaios ocorreram de forma que em um dos ensaios foi utilizado somente água na diluição (Água) e no outro somente vinhaça tratada na diluição (VT 100%).

Para o tratamento da vinhaça no conjunto de experimento 2, utilizou-se vinhaça *in natura* previamente caracterizada. Um determinado volume de vinhaça *in natura* foi adicionado em frasco de Erlenmeyer junto com microorganismos e açúcar cristal. O frasco foi mantido vedado, e a reação foi realizada em ambiente anaeróbio e temperatura ambiente. Alíquotas de 1 mL foram retiradas diariamente para o acompanhamento da DQO.

4.1.3. Tratamento da vinhaça utilizada nos conjuntos de experimentos 3 e 4

No conjunto de experimento 3, foram utilizados água, vinhaça *in natura* e vinhaça tratada biologicamente. Os ensaios ocorreram de forma que no primeiro ensaio foi utilizado somente água na diluição (Água), no segundo ensaio foi utilizado 50% de água e 50% de vinhaça tratada na diluição (VT 50%), no terceiro ensaio foi utilizado somente vinhaça tratada na diluição (VT 100%), no quarto ensaio foi utilizado 50% de água e 50% de vinhaça *in natura* (V 50%) e, por fim, no quinto ensaio foi utilizado somente a vinhaça *in natura* na diluição (V 100%).

No conjunto de experimento 4, foram utilizados água, vinhaça *in natura* e vinhaça tratada biologicamente. Os ensaios ocorreram de forma que no primeiro ensaio foi utilizado somente água na diluição (Água), no segundo ensaio foi utilizado 50% de água e 50% de vinhaça tratada na diluição (VT 50%), no terceiro ensaio foi utilizado somente vinhaça tratada na diluição (VT 100%), no quarto ensaio foi utilizado 50% de água e 50% de vinhaça *in natura* (V 50%) e, por fim, no quinto ensaio foi utilizado somente a vinhaça *in natura* na diluição (V 100%).

Para o tratamento da vinhaça nos conjuntos de experimentos 3 e 4, utilizou-se vinhaça *in natura* previamente caracterizada. Um determinado volume de vinhaça *in natura* foi adicionado em frasco de Erlenmeyer junto ao microorganismo e o açúcar cristal. Um volume de glicerina foi adicionado uma vez ao dia como fonte de complementação alimentar para o microorganismo. O frasco foi mantido vedado, e a reação foi realizada em ambiente anaeróbio e temperatura ambiente. Alíquotas de 1 mL foram retiradas diariamente para o acompanhamento da DQO.

O que diferencia o tratamento do conjunto de experimento 3 do tratamento do conjunto de experimento 4 é o tempo de tratamento, pois ambos foram submetidos aos mesmos procedimentos. O tratamento no total ocorreu em um período de 240 horas. A vinhaça utilizada no conjunto de experimento 3 recebeu tratamento por 144 horas e a vinhaça utilizada no conjunto de experimento 4 recebeu o tratamento pelo tempo total, ou seja, por 240 horas.

4.1.4. Tratamento da vinhaça utilizada no conjunto de experimento 5

No conjunto de experimento 5, foram utilizados água, vinhaça *in natura* e vinhaça tratada biologicamente. Os ensaios ocorreram de forma que no primeiro ensaio foi utilizado somente água na diluição (Água), no segundo ensaio foi utilizado 50% de água e 50% de vinhaça tratada na diluição (VT 50%), no terceiro ensaio foi utilizado somente vinhaça tratada na diluição (VT 100%), no quarto ensaio foi utilizado 50% de água e 50% de vinhaça *in natura* (V 50%) e, por fim, no quinto ensaio foi utilizado somente a vinhaça *in natura* na diluição (V 100%).

Para o tratamento da vinhaça no conjunto de experimento 5, utilizou-se vinhaça *in natura* previamente caracterizada. Três ensaios foram executados

simultaneamente em frascos de Erlenmeyer. Em cada frasco adicionou-se um volume determinado de vinhaça *in natura* e microorganismo. Os frascos foram mantidos com suprimento de ar atmosférico por compressor de ar em vazão constante. O borbulhamento do ar ocorreu através de uma pedra cerâmica porosa colocada no fundo de cada frasco, de modo que o pequeno tamanho das bolhas geradas favorecesse a transferência de massa (oxigênio) da fase gasosa para a fase líquida, mantendo o ambiente saturado em oxigênio.

A temperatura nos ensaios foi mantida em 25°C e a agitação foi provida pelo próprio borbulhamento do ar na solução de vinhaça nos frascos. Os ensaios tiveram duração de 96 horas e a cada 24 horas uma alíquota era retirada de cada frasco para a análise de Demanda Química de Oxigênio (DQO).

4.2. Características físico-químicas da vinhaça

As análises de vinhaça foram realizadas na Usina CERP, localizada em Ribeirão Preto – SP.

As vinhaças foram submetidas a análises quanto à concentração do substrato (°Brix), pH, leitura sacarimétrica (POL) e pureza através dos métodos COPERSUCAR (2005) em anexo.

4.3. Características físico-químicas do mosto

As análises de mosto foram realizadas na CERP.

Os mostos utilizados, compostos de caldo de cana mais mel residual da fábrica de açúcar foram analisados quanto à concentração de sólidos dissolvidos

(°Brix), leitura sacarimétrica (POL), pureza, acidez e açúcares redutores residuais totais (ARRT) pelo método COPERSUCAR (2005) em anexo.

4.4. Preparo do tanque de equalização (cuba)

Os experimentos de preparo do tanque de equalização (cuba) foram realizados na CERP.

Foram calculados volumes de amostras de vinhaça ou água necessários para que houvesse a diluição do fermento em 30% através do balanço de massa (equação 11).

$$C_1 \times V_1 + C_2 \times V_2 = C_3 \times V_3 \quad (11)$$

Na qual:

C_1 = concentração do creme de levedura (% peso)

V_1 = volume do creme de levedura a ser utilizado (mL)

C_2 = concentração de levedura na vinhaça tratada (0%)

V_2 = volume da vinhaça tratada para diluição a ser utilizado (mL)

C_3 = concentração do fermento desejado (30%)

V_3 = volume total do tanque de equalização ($V_1 + V_2$) (mL)

Para o cálculo do mosto, utilizou-se a relação de 2:1 utilizada na escala industrial, ou seja, 2 partes de mosto para cada 1 parte de fermento diluído.

Em seguida foi adicionado ácido sulfúrico em cada um dos ensaios para abaixar o pH para o mais próximo de 2,4 para controlar a contaminação sem estressar o meio para o fermento.

4.5. Ensaio durante as etapas de alimentação e fermentação

Em todos os experimentos foram realizados perfis ao longo de um ciclo para avaliação do comportamento dos ensaios relativo ao objetivo da investigação em operação. Neste perfil foram monitorados as concentrações de matéria orgânica na forma BRIX.

Os perfis temporais foram operados da seguinte forma:

- *alimentação*: nos conjuntos de experimentos 1 e 2 adotou-se alimentação de mosto em intervalo de 5 em 5 minutos; já nos conjuntos experimentos 3, 4 e 5, o intervalo foi de 15 em 15 minutos totalizando o volume de mosto calculado no item 4.3. A alimentação foi realizada com o auxílio de uma proveta de 500 mL, e os ensaios foram agitados constantemente com o auxílio de bastões. Foi realizada a leitura da concentração de sólidos dissolvidos (°Brix) em intervalos de 5 minutos desde o início dos conjuntos de experimentos. A alimentação dura um tempo de 1 hora e 15 minutos à 2 horas.

- *fermentação*: os ensaios com diferentes proporções de diluentes ocorreram em baldes de 5 litros cada, em banho-maria para manter temperatura de $31^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$, deixando-os parcialmente imersos na banheira com água aquecida

(Figura 4.1 e Figura 4.2). O processo de fermentação somada do tempo de alimentação pode variar de 6 a 8 horas.



Figura 4.1: Conjunto de experimentos 1 e 2.



Figura 4.2: Conjunto de experimentos 3, 4 e 5.

Após o término da alimentação, a leitura da concentração de sólidos dissolvidos (°Brix) continuou na frequência de 5 minutos até que a leitura se repetisse ao longo de 3 horas consecutivas, quando a fermentação é dada como finalizada.

Foram realizadas no término da fermentação, análises de porcentagem alcoólica, pH, acidez, porcentagem de fermento, açúcares redutores residuais totais (ARRT), viabilidade microbiológica, brotamento, relação bacteriana e açúcares redutores residuais totais (ARRT) através dos métodos COPERSUCAR (2005) em anexo.

4.6. Ajuste cinético dos dados

Aos perfis temporais de consumo de açúcar foram ajustados modelo cinético de primeira ordem, considerando-se a concentração residual de açúcar. Este modelo cinético de primeira ordem é obtido pelo balanço de massa em um reator operado em batelada alimentada. As equações a seguir demonstram o consumo de açúcar nos ensaios realizados.

$$\frac{dC_s}{dt} = \frac{Q}{V} (C_{SFed} - C_s) - v_s \quad (12)$$

$$\frac{dV}{dt} = Q \quad (13)$$

$$t^{i+1} = t^i + \Delta t \quad (14)$$

$$r_S = k_1 \cdot (C_S - C_{SR}) \quad (15)$$

$$C_S^{i+1} = C_S^i + \Delta t \cdot f_S \quad (16)$$

$$f_S = \left(\frac{Q}{V} \right) \cdot (C_{SFed} - C_S^i) - r_S \quad (17)$$

$$V^{i+1} = V^i + \Delta t \cdot Q \quad (18)$$

Nos quais:

- C_S : concentração do substrato (°Brix)
- t: tempo do experimento (s)
- Q: vazão volumétrica do substrato (l/h)
- V: volume do meio reacional (l)
- C_{SFed} : concentração do substrato na alimentação (°Brix)
- v_S : velocidade de consumo do substrato (°Brix)
- k_1 : constante da velocidade de reação
- C_{SR} : concentração residual (°Brix)
- f_S : taxa de decremento da concentração do substrato
- C_S' : concentração do substrato (°Brix)

Foi utilizada uma planilha de Excel para a aplicação dos métodos, onde foram inseridos os valores de volume inicial e final do experimento (inicial representa somente o fermento diluído e o final após a adição do mosto), concentração do substrato do mosto de alimentação e tempo de alimentação. Com posse desses dados, a planilha pode então calcular o valor de k_1 , que representa a constante da

velocidade da reação; quanto maior o valor de k_1 maior a velocidade da reação, e C_{SR} que representa o açúcar residual num tempo final tendendo ao infinito. Isto significa que, não importa o tempo que a levedura fique exposta em um meio de açúcar haverá uma concentração residual em que não haverá mais consumo.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados dos itens citados no objetivo e outros propostos ao longo do projeto são apresentados seguidos de discussões que permitem uma melhor interpretação desses.

5.1. Resultados do tratamento da vinhaça

São apresentados nesse item os resultados obtidos para cada procedimento adotado no tratamento das vinhaças utilizadas em cada conjunto de experimento, conforme descrito a seguir.

5.1.1. Resultados do tratamento da vinhaça utilizada no conjunto de experimento 1

Ao final do tratamento da vinhaça do conjunto de experimento 1, observou-se redução de 53% da DQO em um período de 400 h. Na Tabela 5.1 são apresentados os resultados de análises físico-químicas da vinhaça antes (*in natura*) e após o tratamento (vinhaça tratada) realizado no conjunto de experimento 1.

Observou-se uma queda de 48,94% do nitrogênio total após o tratamento. O nitrogênio é uma fonte de nutriente para o solo quando a vinhaça é aplicada na lavoura. O potássio, considerado fator limitante para a aplicação no solo, teve uma redução de 12%, indicando um dado representativo do tratamento. Os resíduos filtráveis tiveram uma redução de 78%, o que facilita a separação caso seja haja interesse.

Tabela 5.1: Resultados físico-químicos da vinhaça antes e após o tratamento do conjunto de experimento 1.

Análises	Vinhaça <i>in natura</i> (1_V100%)	Vinhaça Tratada (1_VT100%)
pH	4,59	4,34
Condutividade (MS/cm)	5,40	6,72
Nitrogênio Nitrato (mg/L NO₃)	352,50	248,25
Nitrogênio Nitrito (mg/L NO₂)	0,30	0,35
Nitrogênio Amoniacal (x50 correção pH) (mg/L NH₃)	12,15	38,25
Nitrogênio Total Kjedal (25ml) (mg/L NH₃)	511,15	261,00
Sódio (mg/L Na)	8,00	31,86
Potássio (mg/L K)	2.885,00	2.528,60
Magnésio (mg/L Mg)	314,38	221,88
Cálcio (mg/L Ca)	332,93	307,42
Sulfato (mg/L SO₄)	822,50	952,00
Fosfato (mg/L PO₄)	63,42	41,34
DQO (mg/L O₂)	27.617,00	17.600,00
DBO (mg/L O₂)	15.982,50	5.131,00
Sólidos Totais (50ml) (mg/L)	21.510,00	15.324,00
Resíduos Filtráveis SST (50ml) x 10 (mg/L)	3.700,00	810,53
Resíduos Não Filtráveis Totais (STD) (mg/L)	17.810,00	14.513,47
Dureza Total (mg/L CaCO₃)	2.016,40	42,17

5.1.2. Resultados do tratamento da vinhaça utilizada no conjunto de experimento 2

Ao final do tratamento para o conjunto de experimento 2, observou-se redução de 53,6% da DQO em um período de 168 h. Na Tabela 5.2 são apresentados os resultados de análises físico-químicas da vinhaça antes (*in natura*) e após o tratamento (vinhaça tratada) realizado no conjunto de experimento 2.

Observou-se uma queda de 38,80% do nitrogênio total após o tratamento, o nitrogênio é uma fonte de nutriente para o solo quando a vinhaça é aplicada na lavoura. O potássio, considerado fator limitante para a aplicação no solo, teve uma redução de 8,40%, indicando um dado representativo do tratamento. Os resíduos filtráveis tiveram uma redução de 65,62%, o que facilita a separação caso seja haja interesse.

Tabela 5.2: Resultados físico-químicos da vinhaça antes e após o tratamento do conjunto de experimento 2.

Análises	Vinhaça <i>in natura</i> (2_V100%)	Vinhaça Tratada (2_VT100%)
pH	4,57	4,21
Condutividade (MS/cm)	5,22	6,55
Nitrogênio Nitrato (mg/L NO₃)	333,50	283,00
Nitrogênio Nitrito (mg/L NO₂)	0,35	0,30
Nitrogênio Amoniacal (x50 correção pH) (mg/L NH₃)	12,90	46,80
Nitrogênio Total Kjedal (25ml) (mg/L NH₃)	500,00	306,00
Sódio (mg/L Na)	53,00	30,89
Potássio (mg/L K)	2.644,50	2.422,30
Magnésio (mg/L Mg)	270,13	216,22
Cálcio (mg/L Ca)	284,67	309,58
Sulfato (mg/L SO₄)	979,50	748,50
Fosfato (mg/L PO₄)	66,25	43,33
DQO (mg/L O₂)	35.050,00	18.691,70
DBO (mg/L O₂)	22.227,00	7.237,70
Sólidos Totais (50ml) (mg/L)	24.634,00	14.526,00
Resíduos Filtráveis SST (50ml) x 10 (mg/L)	3.555,56	1.222,22
Resíduos Não Filtráveis Totais (STD) (mg/L)	21.078,44	13.303,78
Dureza Total (mg/L CaCO₃)	1.934,20	46,23

5.1.3. Resultados do tratamento da vinhaça utilizada nos conjuntos de experimentos 3 e 4

Ao final do tratamento para o conjunto de experimento 3 e 4, observou-se uma redução de 58,5% da DQO em um período de 168 h. Na Tabela 5.3 são apresentados os resultados de análises físico-químicas da vinhaça antes (*in natura*) e após o tratamento (vinhaça tratada) realizado no conjunto de experimento 3 e 4.

Observou-se uma queda de 17,68% do nitrogênio total após o tratamento no tempo 144h e de 21,38% no tempo 240h, o nitrogênio é uma fonte de nutriente para o solo quando a vinhaça é aplicada na lavoura. O potássio, considerado fator limitante para a aplicação no solo, teve um aumento de 26% no tratamento de tempo 144h e 30% no tempo 240h, sendo um dado negativo para a aplicação no solo. Os resíduos filtráveis tiveram um aumento de 151% no tratamento de tempo 144h já no tratamento de 240h reduziu o aumento para 23%, provavelmente devido ao microorganismo.

Tabela 5.3: Resultados físico-químicos da vinhaça antes e após o tratamento em dois diferentes tempos do conjunto de experimentos 3 e 4.

Análises	Vinhaça <i>in natura</i> (3_V100% e 4_V100%)	Vinhaça Tratada (tempo tratamento 144h) – (3_VT100%)	Vinhaça Tratada (tempo tratamento 240h) – (4_VT100%)
pH	4,11	3,82	4,13
Condutividade (MS/cm)	2,49	2,49	2,15
Nitrogênio Nitrato (mg/L NO₃)	270,95	247,75	216,00
Nitrogênio Nitrito (mg/L NO₂)	0,25	0,10	0,15
Nitrogênio Amoniacal (x50 correção pH) (mg/L NH₃)	13,85	22,95	27,00
Nitrogênio Total Kjedal (25ml) (mg/L NH₃)	108,12	89,00	85,00
Sódio (mg/L Na)	4,72	5,69	6,66
Potássio (mg/L K)	1.434,30	1.814,60	1.864,00
Magnésio (mg/L Mg)	130,28	147,04	170,20
Cálcio (mg/L Ca)	215,53	247,51	249,60
Sulfato (mg/L SO₄)	723,50	824,00	727,00
Fosfato (mg/L PO₄)	12,10	9,03	9,67
DQO (mg/L O₂)	32.950,00	22.583,33	19.983,30
DBO (mg/L O₂)	13.538,13	5.070,00	7.850,00
Sólidos Totais (50ml) (mg/L)	12.392,00	13.660,00	13.146,00
Resíduos Filtráveis SST (50ml) x 10 (mg/L)	600,00	1.510,00	738,46
Resíduos Não Filtráveis Totais (STD) (mg/L)	11.792,00	12.150,00	12.407,54
Dureza Total (mg/L CaCO₃)	34,67	31,58	19.018

5.1.4. Resultados do tratamento da vinhaça utilizada no conjunto de experimento 5

Ao final do tratamento da vinhaça do conjunto de experimento 5, a redução de DQO chegou a 63,8%, 73,7% e 69,7% para os frascos com concentrações de microorganismos diferentes crescentes. Na Tabela 5.4 são apresentados os resultados de análises físico-químicas da vinhaça antes (*in natura*) e após o tratamento (vinhaça tratada) realizado no conjunto de experimento 5.

Observou-se uma queda de 39% do nitrogênio total após o tratamento, o nitrogênio é uma fonte de nutriente para o solo quando a vinhaça é aplicada na lavoura. O potássio, considerado fator limitante para a aplicação no solo, teve uma redução de 11,5%, indicando um dado representativo do tratamento. Os resíduos filtráveis tiveram um aumento de 107%, provavelmente devido aos microorganismos.

Tabela 5.4: Resultados físico-químicos da vinhaça antes e após o tratamento do conjunto de experimento 5.

Análises	Vinhaça <i>in natura</i> (5_V100%)	Vinhaça Tratada (5_VT100%)
pH	4,11	5,36
Condutividade (MS/cm)	5,33	1,45
Nitrogênio Nitrato (mg/L NO₃)	333,00	179,00
Nitrogênio Nitrito (mg/L NO₂)	0,20	0,30
Nitrogênio Amoniacal (x50 correção pH) (mg/L NH₃)	29,75	13,45
Nitrogênio Total Kjedal (25ml) (mg/L NH₃)	281,00	172,00
Sódio (mg/L Na)	9,57	9,96
Potássio (mg/L K)	1.812,00	1.604,00
Magnésio (mg/L Mg)	149,95	156,57
Cálcio (mg/L Ca)	313,80	315,50
Sulfato (mg/L SO₄)	1.029,00	1.132,00
Fosfato (mg/L PO₄)	25,12	8,48
DQO (mg/L O₂)	22.883,30	20.816,66
DBO (mg/L O₂)	7.500,00	-
Sólidos Totais (50ml) (mg/L)	19.442,00	14.446,00
Resíduos Filtráveis SST (50ml) x 10 (mg/L)	341,18	709,09
Resíduos Não Filtráveis Totais (STD) (mg/L)	19.100,82	13.736,91
Dureza Total (mg/L CaCO₃)	41,87	25,34

5.2. Resultados das características físico-químicas da vinhaça

As Tabelas 5.5 e 5.6 mostram os resultados das análises de pH, concentração de sólidos dissolvidos (°Brix), leitura sacarimétrica (POL) e pureza das amostras de vinhaça *in natura* e tratada. As vinhaças utilizadas foram as mesmas em todos os conjuntos de experimento, o que foi modificado somente foram as proporções de diluição de cada vinhaça em cada experimento.

Tabela 5.5: Resultados de análises de vinhaça tratada.

Vinhaça Tratada				
Conjunto de experimento	pH	°Brix (%)	POL (%)	Pureza (%)
1	5,15	2,0	0,05	2,50
2	4,80	2,3	0,05	2,17
3	4,23	1,5	0,13	8,67
4	3,82	1,8	0,08	4,44
5	5,28	2,0	0,06	3,00

Tabela 5.6: Resultados de análises de vinhaça *in natura*.

Vinhaça <i>in natura</i>				
Conjunto de experimento	pH	°Brix (%)	POL (%)	Pureza (%)
1 (*)	-	-	-	-
2 (*)	-	-	-	-
3	4,01	1,7	0,09	5,29
4	3,97	2,2	0,23	10,47
5	4,16	2,5	0,22	2,50

(*) não foi utilizado vinhaça *in natura* nos conjuntos de experimentos 1 e 2.

A análise de concentração de sólidos dissolvidos (°Brix) indica que foram detectados sólidos solúveis na amostra, daí a necessidade de se fazer a leitura sacarimétrica (POL), para que através de cálculos chegue no resultado de Pureza.

A Pureza indica quanto dos sólidos dissolvidos encontrados na amostra (°Brix) é açúcar. Este açúcar pode ser açúcar não fermentescível, ou açúcar que o fermento contido nos tanques de fermentação não conseguiu metabolizar durante o tempo de fermentação, sendo arrastado para a centrifugação junto com o vinho e este por sua vez destilado, originando a vinhaça.

5.3. Resultados das características físico-químicas do mosto

Os resultados das análises físico-químicas dos mostos utilizados em cada conjunto de experimento estão dispostos na Tabela 5.7. A concentração do substrato (°Brix) indica qual porcentagem de sólidos solúveis foi detectada na amostra, e a análise de pureza indica quanto dos sólidos solúveis encontrados na amostra (°Brix) é açúcar. Este açúcar será consumido quase que totalmente na fermentação.

Tabela 5.7: Resultados das análises dos mostos.

Conjunto de experimentos	pH	°Brix	POL (%)	Pureza (%)	Acidez (g/L)
1	5,56	13,3	9,43	71,44	0,80
2	5,45	14,6	9,62	65,89	1,27
3	5,78	16,1	59,79	90,87	0,98
4	6,07	19,1	16,89	88,43	0,70
5	5,79	14,5	11,36	78,34	0,78

O pH e a acidez indicam a qualidade do caldo-da-cana e do mel residual de fabrica que compuseram o mosto quanto à contaminação bacteriana e tempo de queima da cana-de-açúcar. Os parâmetros esperados para os índices analisados neste caso são: pH entre 4,8 e 6,0 e acidez menor que 1,0 g/L.

Portanto, com exceção do mosto utilizado no conjunto de experimento 2 quanto à acidez, todos os outros apresentaram melhor qualidade que o tal. Isto pode ser devido à entrada de cana mais velha no parque industrial ou por se deixar a cana no pátio de armazenamento por muito tempo.

Existem usinas que aboliram o uso do pátio de armazenamento, obrigando toda a logística de corte, carregamento e transporte na lavoura a ser melhorada, exatamente para reduzir o risco de contaminação na cana e também por aumentar seu tempo de queima.

5.4. Resultados do preparo do tanque de equalização (cuba)

Na Tabela 5.8 são apresentados os volumes utilizados de creme de levedura, vinhaça *in natura*, vinhaça tratada, água em cada experimento no tanque de equalização. Lembrando que o objetivo é a substituição total (VT 100% ou V 100%), ou parcial (VT 50% ou V 50%) da água pela vinhaça *in natura* ou tratada.

Com posse destes dados, foi possível então se obter os volumes necessários de mosto para cada conjunto de experimento, uma vez que há relação direta entre o volume de fermento diluído e mosto a ser alimentado. Estes valores de volume de mosto também estão dispostos na Tabela 5.8.

No tratamento do tanque de equalização (cuba), é dosado ácido sulfúrico até o abaixamento do pH para próximo de 2,4, conforme demonstrado na Tabela 5.9.

Este valor de 2,4 para o pH, independente do seu valor inicial é justificada uma vez que nesta faixa de pH desejado é quando se consegue controlar a contaminação bacteriana sem causar mortandade séria das leveduras.

Tabela 5.8: Volume de cada componente nos ensaios.

Conjunto de experimento	Proporção de diluentes do mosto	Creme de Levedura (mL)	Vinhaça <i>in natura</i> (mL)	Vinhaça tratada (mL)	Água (mL)	Mosto (mL)
1	1_VT100%	375	-	500	-	1.750
	1_Água	375	-	-	500	1.750
2	2_VT100%	430	-	500	-	1.860
	2_Água	430	-	-	500	1.860
3	3_Água	517	-	-	500	2.034
	3_VT 50%	517	-	250	250	2.034
	3_VT100%	517	-	500	-	2.034
	3_V 50%	517	250	-	250	2.034
	3_V100%	517	500	-	-	2.034
4	4_Água	690	-	-	460	2.300
	4_VT 50%	690	-	230	230	2.300
	4_VT100%	690	-	460	-	2.300
	4_V 50%	690	230	-	230	2.300
	4_V100%	690	460	-	-	2.300
5	5_Água	923	-	-	400	2.646
	5_VT 50%	923	-	200	200	2.646
	5_VT100%	923	-	400	-	2.646
	5_V 50%	923	200	-	200	2.646
	5_V100%	923	400	-	-	2.646

Legenda: Água: 100 % de água na diluição

VT 50%: 50% de vinhaça tratada + 50 % de água na diluição

VT 100%: 100% de vinhaça tratada na diluição

V 50%: 50% de vinhaça *in natura* + 50% de água na diluição

V 100%: 100% de vinhaça *in natura* na diluição

Tabela 5.9: Correção de pH no tratamento do tanque de equalização (cuba).

Conjunto de experimentos	Proporção de diluente do mosto	pH inicial	pH final
1	1_VT100%	4,70	2,39
	1_Água	4,26	2,38
2	2_VT100%	4,30	2,40
	2_Água	4,50	2,43
3	3_Água	4,01	2,43
	3_VT 50%	4,20	2,37
	3_VT100%	4,33	2,42
	3_V 50%	4,09	2,38
	3_V100%	4,13	2,43
4	4_Água	3,44	2,40
	4_VT 50%	3,45	2,43
	4_VT100%	3,57	2,44
	4_V 50%	3,49	2,44
	4_V100%	3,65	2,40
5	5_Água	4,30	2,40
	5_VT 50%	4,50	2,43
	5_VT100%	4,77	2,42
	5_V 50%	4,34	2,42
	5_V100%	4,24	2,40

Legenda: Água: 100 % de água na diluição

VT 50%: 50% de vinhaça tratada + 50 % de água na diluição

VT 100%: 100% de vinhaça tratada na diluição

V 50%: 50% de vinhaça *in natura* + 50% de água na diluição

V 100%: 100% de vinhaça *in natura* na diluição

5.5. Resultados dos ensaios durante as etapas de alimentação e fermentação

Foi monitorada a concentração de sólidos dissolvidos (°Brix) em intervalos determinados de cada experimento para verificar o consumo de açúcar ao longo de tempo.

É importante ressaltar que não houve diferença significativa dos resultados obtidos quanto ao consumo de substrato comparando os ensaios diluídos somente com água e os ensaios diluindo com vinhaça *in natura* e vinhaça tratada em diferentes proporções.

Na Figura 5.1 a taxa de alimentação de substrato (açúcar) está bem próximo da taxa de consumo do mesmo, uma vez que se observa uma dispersão próxima da linearidade até o término da alimentação. Isto se dá pela baixa vazão de alimentação e baixa concentração de sólidos dissolvidos contido no mosto (13,3 °Brix).

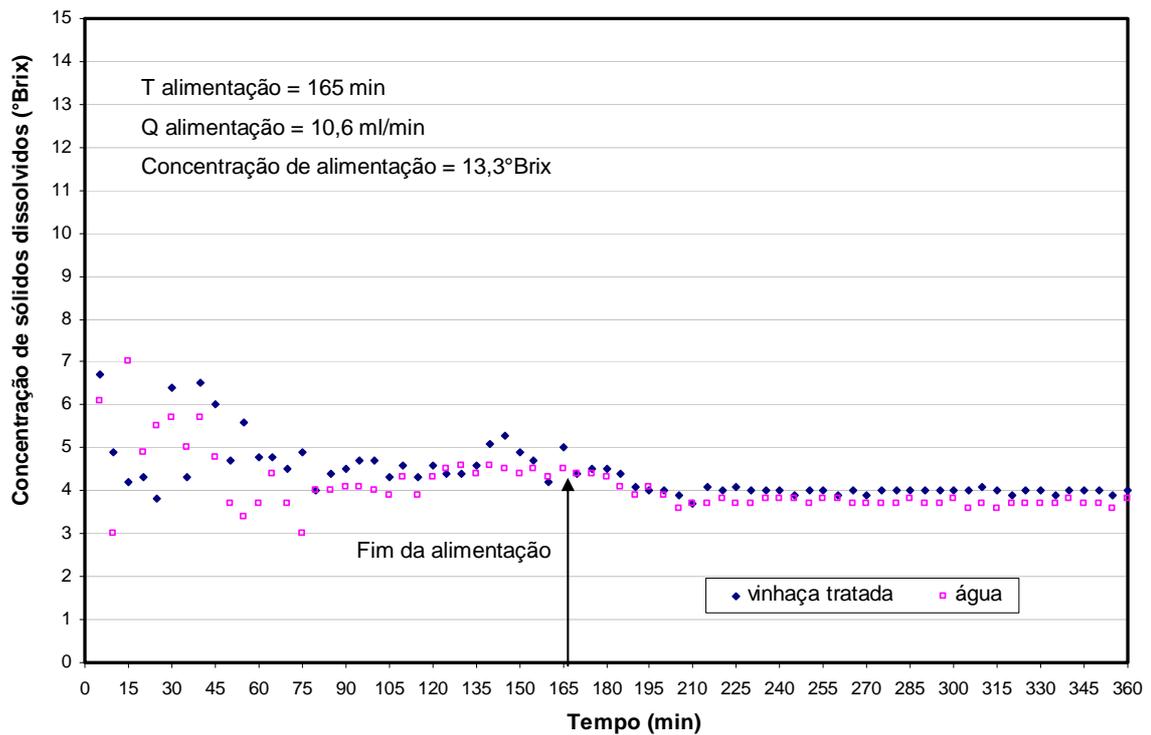


Figura 5.1: Consumo de açúcar em função do tempo de fermentação para o conjunto de experimento 1.

Na Figura 5.2 a taxa de alimentação de substrato (açúcar) foi maior que a taxa de consumo do mesmo, uma vez que se observa uma dispersão crescente até o término da alimentação. Isto se dá pela maior concentração de sólidos dissolvidos contido no mosto (14,6 °Brix), mesmo se mantendo a vazão de alimentação.

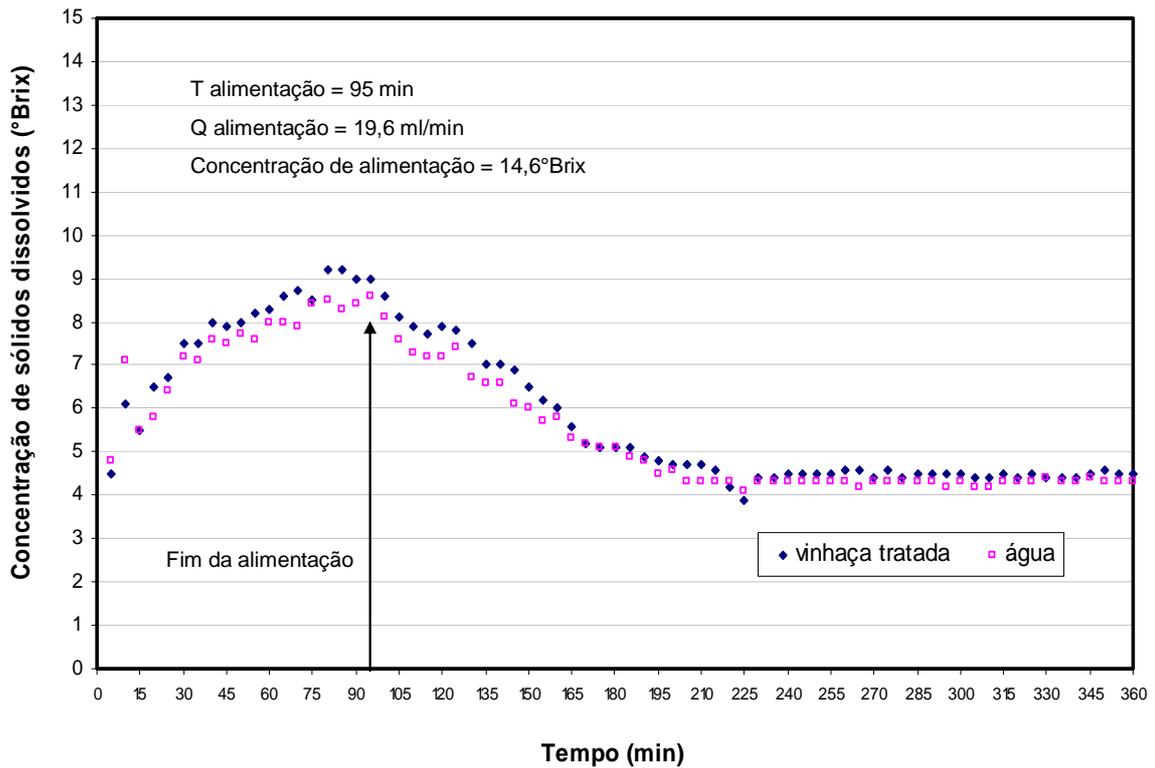


Figura 5.2: Consumo de açúcar em função do tempo de fermentação para o conjunto de experimento 2.

Na Figura 5.3 a taxa de alimentação de substrato (açúcar) foi maior que a taxa de consumo do mesmo, uma vez que se observa uma dispersão crescente até o término da alimentação. Isto se dá pela maior concentração de sólidos dissolvidos contido no mosto (16,1 °Brix), mesmo se mantendo a vazão de alimentação.

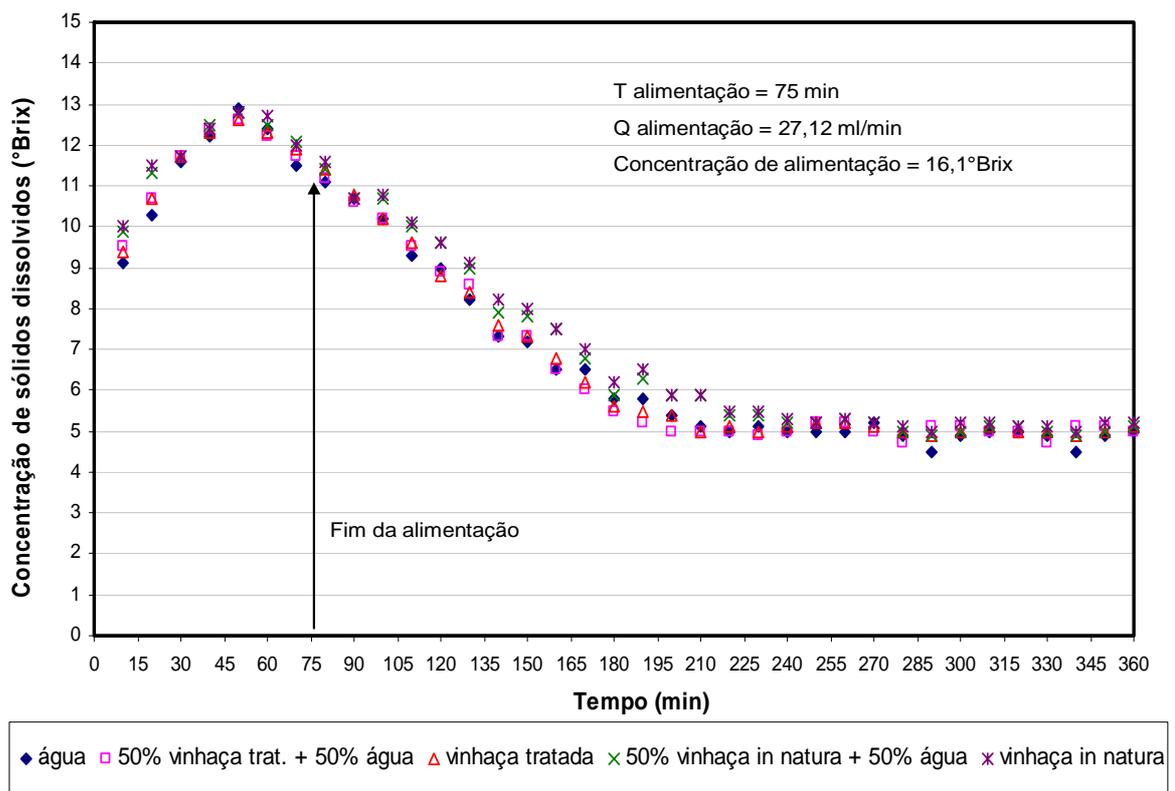


Figura 5.3: Consumo de açúcar em função do tempo de fermentação para o conjunto de experimento 3.

Na Figura 5.4 a taxa de alimentação de substrato (açúcar) foi ainda maior que a taxa de consumo do mesmo, uma vez que se observa uma dispersão crescente até o término da alimentação. Isto se dá pela maior concentração de sólidos dissolvidos contido no mosto (19,1 °Brix), mesmo se mantendo a vazão de alimentação.

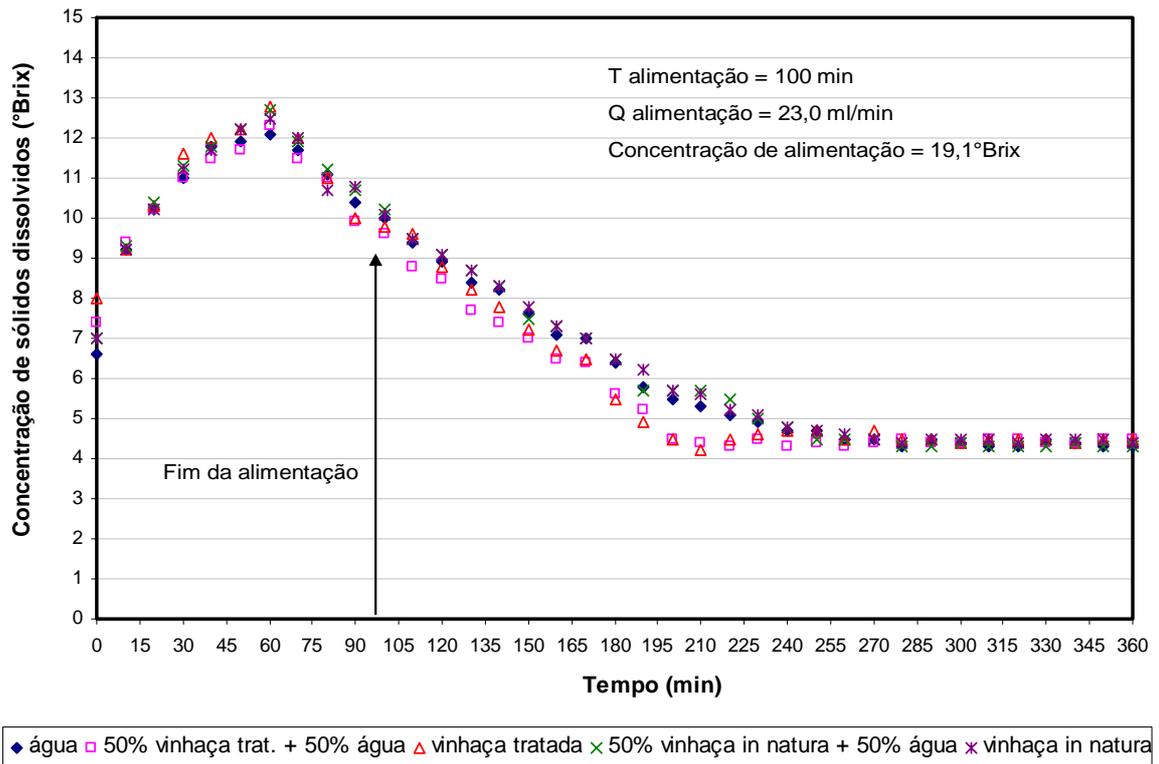


Figura 5.4: Consumo de açúcar em função do tempo de fermentação para o conjunto de experimento 4.

Na Figura 5.5 a taxa de alimentação de substrato (açúcar) foi maior que a taxa de consumo do mesmo, uma vez que se observa uma dispersão crescente até o término da alimentação. Isto se dá pela maior concentração de sólidos dissolvidos contido no mosto (14,5 °Brix), mesmo se mantendo a vazão de alimentação.

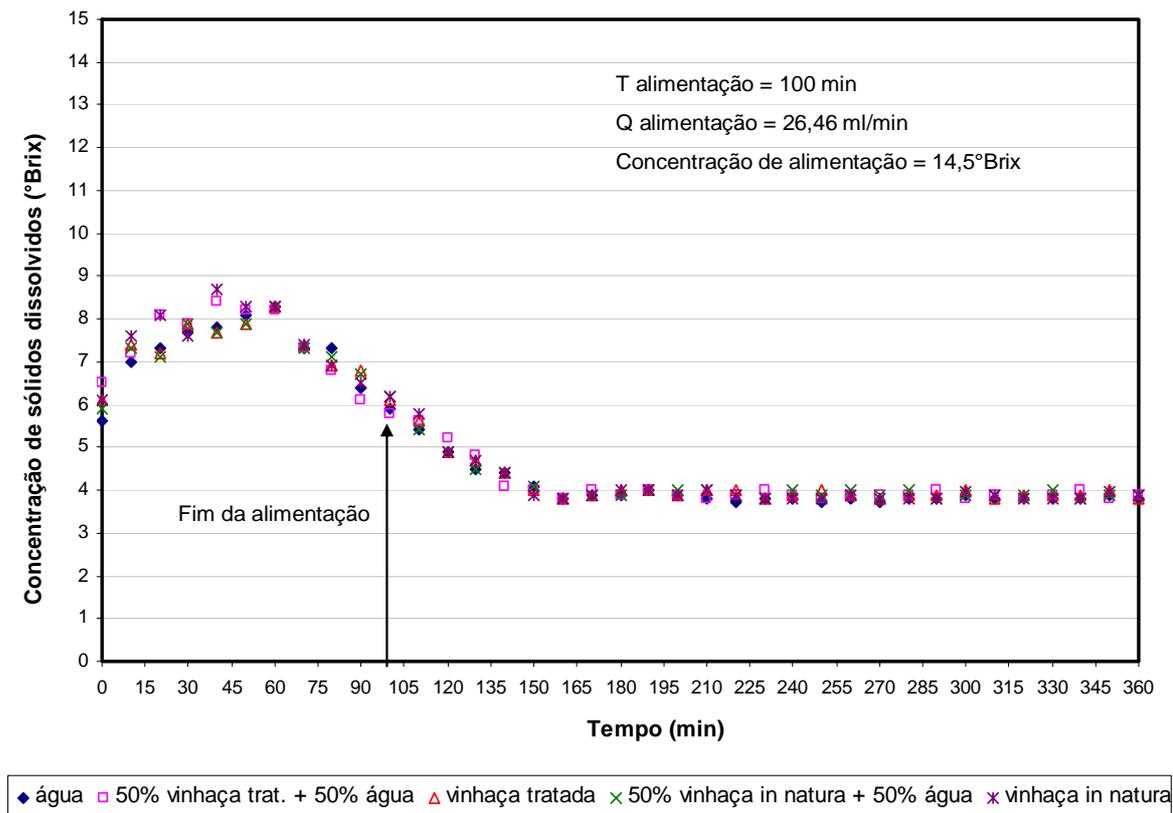


Figura 5.5: Consumo de açúcar em função do tempo de fermentação para o conjunto de experimento 5.

O consumo de açúcar nos experimentos se mostrou constante e similar, não havendo interferência direta com a utilização de vinhaça tanto a tratada quanto a *in natura* no preparo do tanque de equalização (cuba). Nas Figuras 5.1 a 5.5, a curva apresenta um crescimento da concentração de sólidos dissolvidos decorrente da alimentação e nos tempos seguintes este valor foi decrescente devido ao consumo de açúcar durante o processo de fermentação.

É interessante ressaltar que experimentos que utilizaram como diluente a vinhaça tratada houve a formação de espuma em menor quantidade e menos densa comparada aos outros experimentos que utilizaram a vinhaça *in natura* e água como diluentes (Figura 5.6 a 5.8). Isto desperta um questionamento de uma possível redução no consumo de anti-espumante e dispersante utilizados na fermentação.



Figura 5.6: Espuma formada com uso da vinhaça tratada como diluente.



Figura 5.7: Espuma formada com uso da água como diluente.

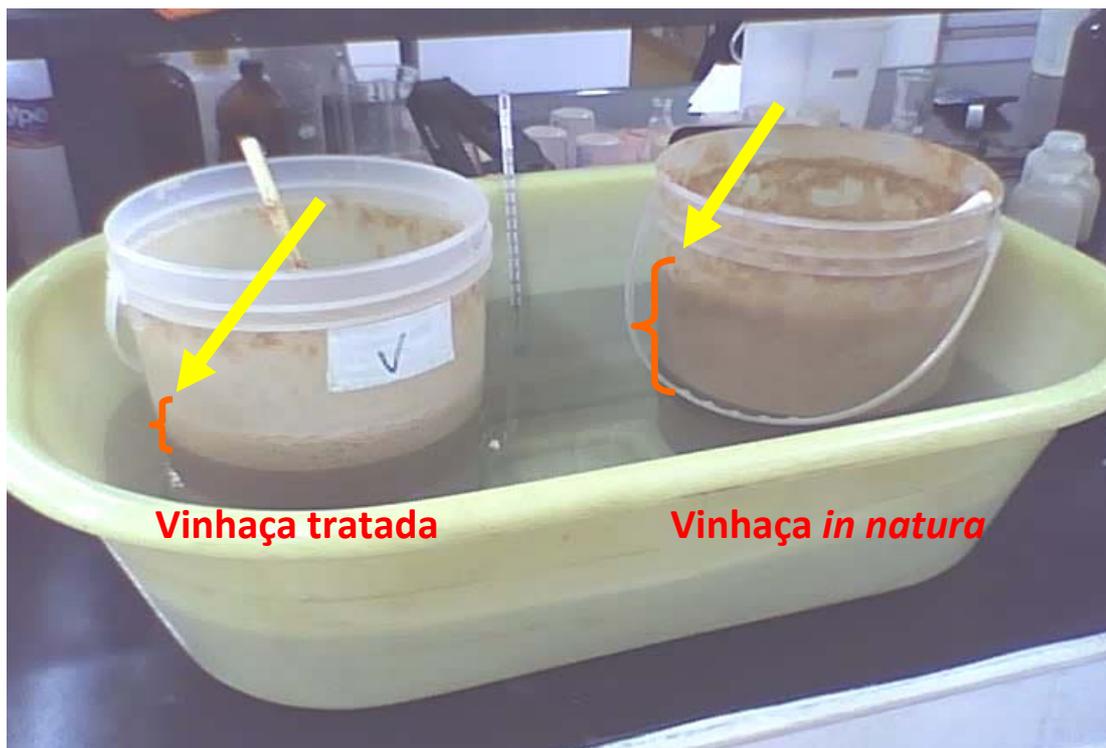


Figura 5.8: Comparação entre os ensaios com relação a formação de espumas.

Os conjuntos de experimentos tiveram duração de 6 a 8 horas, desde o início da alimentação até a repetição da leitura de °Brix (concentração do substrato) por 3 horas consecutivas, que caracteriza o fim do consumo de substrato pela levedura.

Foram então realizadas as análises de porcentagem alcoólica, pH, acidez, porcentagem de fermento, açúcares redutores residuais totais (ARRT) do conteúdo de cada experimento. Os resultados estão dispostos na Tabela 5.10.

Tabela 5.10: Resultados de análises no término da fermentação.

Conjunto de experimentos	Proporções		pH	Acidez (g/L)	% fermento	ARRT (%)
	de diluentes do mosto	% alcoólica				
1	1_VT100%	4,66	4,24	1,86	14	0,09
	1_Água	4,66	4,34	1,76	14	0,08
2	2_VT100%	5,50	4,21	2,10	15	0,14
	2_Água	5,36	4,41	1,70	15	0,13
3	3_Água	7,90	4,22	1,80	15	0,15
	3_VT 50%	8,06	4,09	1,90	15	0,15
	3_VT100%	8,09	4,09	2,10	15	0,16
	3_V 50%	8,20	4,08	2,0	15	0,16
	3_V100%	8,20	4,03	2,3	15	0,16
	4_Água	8,78	4,20	2,5	15	0,08
4	4_VT 50%	8,50	4,25	2,5	13	0,11
	4_VT100%	8,78	4,10	2,6	13	0,11
	4_V 50%	8,78	4,24	3,0	14	0,12
	4_V100%	8,92	4,16	2,7	13	0,10
5	5_Água	7,62	4,10	1,6	14	0,14
	5_VT 50%	6,50	4,12	1,80	14	0,15
	5_VT100%	7,34	4,12	1,80	14	0,13
	5_V 50%	6,50	4,11	1,70	14	0,15
	5_V100%	6,64	4,04	2,0	12	0,12

Legenda: Água: 100 % de água na diluição

VT 50%: 50% de vinhaça tratada + 50 % de água na diluição

VT 100%: 100% de vinhaça tratada na diluição

V 50%: 50% de vinhaça *in natura* + 50% de água na diluição

V 100%: 100% de vinhaça *in natura* na diluição

De acordo com os resultados obtidos na Tabela 5.10, pôde-se observar que não há relação entre os valores de DQO nas vinhaças utilizadas com o valor do ARRT, que representa o açúcar residual da fermentação, concluindo que a matéria orgânica (DQO) presente na vinhaça *in natura* não afetou negativamente o consumo de açúcar na fermentação. Se comparar a DQO com a porcentagem alcoólica obtido nos experimentos também não encontra relação, ou seja, a DQO presente na vinhaça *in natura* não prejudica o rendimento fermentativo.

Já, no que tange à acidez presente no meio comparado à formação do produto (% alcoólica), pôde-se observar que a acidez do meio influencia no rendimento fermentativo.

Mas, foi possível observar que as vinhaças *in natura* e tratadas não alteraram o pH do meio fermentativo ao longo do processo de metabolismo da levedura, se comparadas aos ensaios brancos onde só foram diluídos com água. Quanto à acidez pôde-se concluir o mesmo que o pH.

A análise de porcentagem de fermento veio a confirmar o cálculo correto estequiométrico da relação de fermento, solução diluidora e mosto, correspondendo às condições de operação em um parque industrial.

Os mesmos conjuntos de experimentos foram submetidos a análises microbiológicas quanto à viabilidade, brotamento, relação bacteriana no término da fermentação. A Tabela 5.11 apresenta os resultados das análises microbiológicas realizadas em cada experimento.

Foi possível observar que a viabilidade não foi alterada se comparados os experimentos, significando que a presença das vinhaças, em um primeiro contato, não causa mortandade das leveduras.

Tabela 5.11: Resultados das análises microbiológicas.

Conjunto de experimentos	Proporções de diluentes do mosto	Viabilidade (%)	Brotamento (%)	Relação bacteriana (leveduras vivas / bactérias)
1	1_VT100%	76,69	11,33	9,54
	1_Água	76,11	15,00	7,06
2	2_VT100%	83,39	21,50	2,12
	2_Água	81,02	23,72	0,74
3	3_Água	82,65	19,56	13,80
	3_VT 50%	82,37	22,13	14,40
	3_VT100%	79,66	27,18	16,20
	3_V 50%	82,79	29,15	6,90
	3_V100%	75,45	23,74	9,60
4	4_Água	70,93	14,77	20,00
	4_VT 50%	72,70	9,82	12,50
	4_VT100%	67,32	6,33	15,00
	4_V 50%	69,88	17,12	16,82
	4_V100%	70,62	14,28	31,76
5	5_Água	79,73	18,00	10,73
	5_VT 50%	78,77	22,10	10,68
	5_VT100%	82,44	23,34	8,080
	5_V 50%	80,19	23,58	11,00
	5_V100%	79,77	21,84	8,37

Legenda: Água: 100 % de água na diluição

VT 50%: 50% de vinhaça tratada + 50 % de água na diluição

VT 100%: 100% de vinhaça tratada na diluição

V 50%: 50% de vinhaça *in natura* + 50% de água na diluição

V 100%: 100% de vinhaça *in natura* na diluição

A relação bacteriana varia diariamente utilizando-se somente água em uma planta industrial, isto se dá devido a várias influências no meio que o processo sofre e que interferem diretamente neste resultado. Estas interferências podem ser desde a matéria-prima utilizada proveniente de cada fazenda até as condições operacionais do meio reacional. Portanto, não foi possível criar uma discussão quanto à contaminação bacteriana se baseando somente na utilização ou não da vinhaça *in natura* ou tratada na diluição do fermento no preparo de cuba, uma vez que não foi possível manter as outras variáveis constantes.

Com relação ao brotamento, não se obteve resultados com diferença significativa em nenhum dos experimentos. Se for realizada uma comparação entre o brotamento obtido e a DQO de cada experimento pode-se observar que não houve relação entre estes índices, concluindo que a DQO presente nas vinhaças não interfere no brotamento da levedura. O mesmo pode-se concluir da viabilidade obtida nos experimentos.

Considerando que toda a vinhaça seja reutilizada no preparo do tanque de equalização (cuba), do total de aproximadamente 1.890.000.000 litros de vinhaça produzida na safra, 210.000.000 litros deixariam de ser descartados no solo.

Para um custo médio de R\$ 1.000.000 em uma safra para transporte desta vinhaça para a lavoura, significa uma economia de pouco mais de R\$ 100.000 durante a safra somente com transporte, sem considerar ainda o custo da captação da água que, até o momento, não foi determinado um valor.

5.6. Resultados do ajuste cinético

São apresentados a seguir os resultados obtidos no ajuste cinético realizado em cada conjunto de experimento.

5.6.1. Resultados do ajuste cinético do conjunto de experimento 1

No conjunto de experimento 1, o ensaio que foi utilizada somente água na diluição apresentou um ajuste não muito satisfatório (Figura 5.9). Isto pode ter ocorrido devido a baixa vazão de alimentação comparada à velocidade de consumo, o que não ocorreu nos conjuntos de experimentos 2, 3, 4 e 5. O valor do coeficiente de correlação (R^2) foi de 0,6161. O valor de C_S representa o teor de açúcar em °Brix presente no meio. A alimentação finalizou no tempo 165 minutos. O valor de k_1 obtido foi de $5,355 \text{ h}^{-1}$ ($0,0892 \text{ min}^{-1}$). Observa-se que o valor obtido de C_{SR} (residual de açúcar) no modelo foi de $3,7^\circ\text{Brix}$, e no experimento foi de $3,8^\circ\text{Brix}$, um desvio de 1,52%. No modelo utilizado, o valor de C_{SR} apresentado no tempo do experimento ($t_{\text{final}} = 360$ minutos) e no tempo tendendo ao infinito foi o mesmo ($3,7^\circ\text{Brix}$). Obter o valor de C_{SR} no modelo permite prever o tempo final da fermentação, não sendo necessário esperar três repetições da leitura da concentração de substrato (°Brix), pois se conhece a concentração de açúcar residual na qual não haverá mais fermentação. Isto é válido para todos os resultados dos experimentos apresentados a seguir.

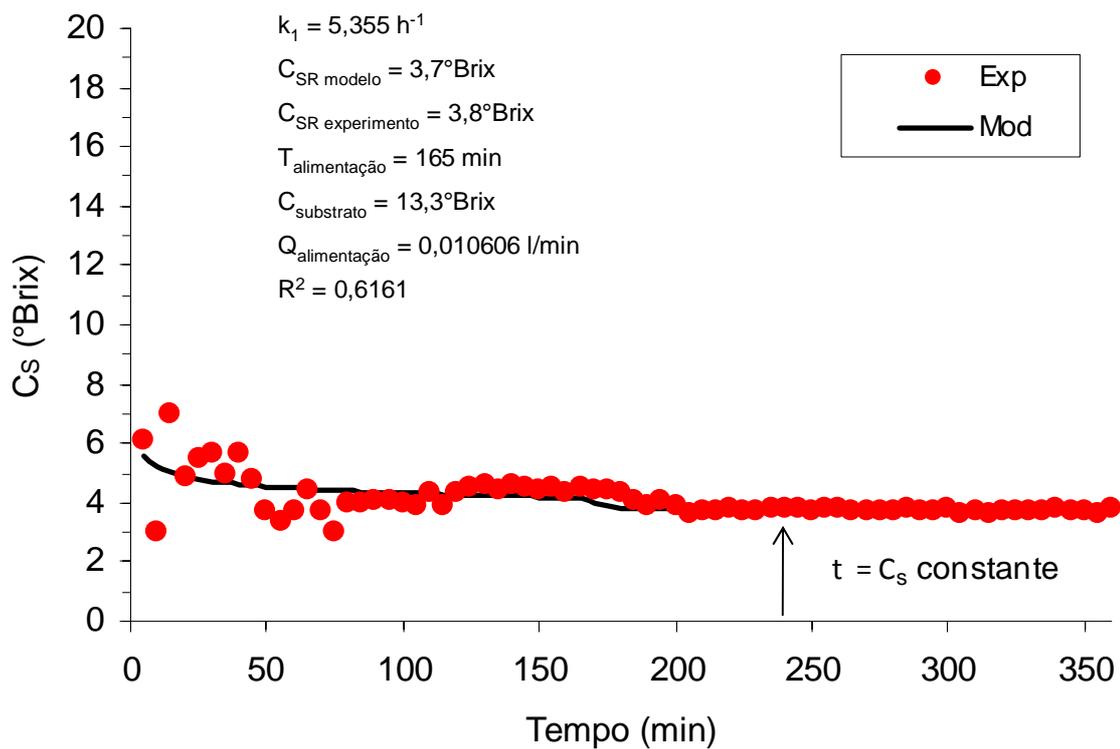


Figura 5.9: Gráfico de consumo de açúcar no experimento (Exp) e no modelo (Mod) ao longo do tempo do conjunto de experimento 1 com somente água na diluição.

Ainda no conjunto de experimento 1, o ensaio que foi utilizado somente vinhaça tratada na diluição (100% VT) também apresentou um ajuste não muito satisfatório (Figura 5.10). Isto pode ter ocorrido devido à baixa taxa de alimentação comparada à taxa de consumo, como no experimento anterior (água). O valor do coeficiente de correlação (R^2) foi de 0,6847.

A alimentação finalizou no tempo 165 minutos. O valor obtido de C_{SR} (residual de açúcar) no modelo foi de $4,1^\circ\text{Brix}$, e no experimento foi de $4,0^\circ\text{Brix}$, este desvio foi de 1,51%. No modelo utilizado, o C_{SR} apresentado no tempo do experimento ($t_{\text{final}} = 360$ minutos) e no tempo tendendo ao infinito foi o mesmo ($4,1^\circ\text{Brix}$). O valor de k_1 obtido foi de $5,544 \text{ h}^{-1}$ ($0,0924 \text{ min}^{-1}$).

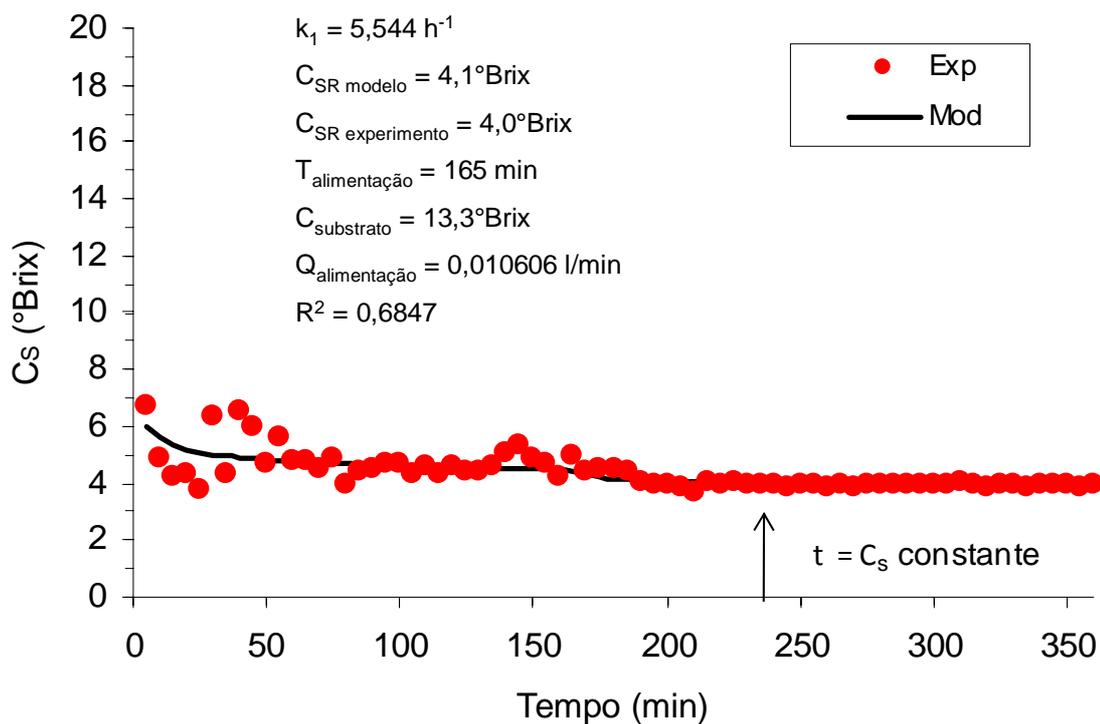


Figura 5.10: Gráfico de consumo de açúcar no experimento (Exp) e no modelo (Mod) ao longo do tempo do conjunto de experimento 1 com somente vinhaça tratada na diluição.

5.6.2. Resultados do ajuste cinético do conjunto de experimento 2

No conjunto de experimento 2, o ensaio que foi utilizada somente água na diluição apresentou um ajuste mais satisfatório comparado aos do conjunto de experimento 1 (Figura 5.11).

Isto pode ter ocorrido devido a taxa de alimentação ser mais alta comparada à taxa de consumo, o que não ocorreu no conjunto de experimento 1. O valor do coeficiente de correlação (R^2) foi de 0,9628. A alimentação finalizou no tempo 95 minutos.

Observa-se que o valor obtido de C_{SR} (residual de açúcar) no modelo considerando o tempo igual ao do experimento ($t_{final} = 360$ minutos) foi de $4,0^{\circ}\text{Brix}$, e no tempo tendendo ao infinito foi de $3,9^{\circ}\text{Brix}$, já no experimento foi de $4,3^{\circ}\text{Brix}$, o desvio comparado ao modelo no tempo de 360 minutos foi de $6,28\%$, já comparado ao tempo tendendo ao infinito foi de $9,30\%$. O valor de k_1 obtido foi de $0,822\text{ h}^{-1}$ ($0,0137\text{ min}^{-1}$).

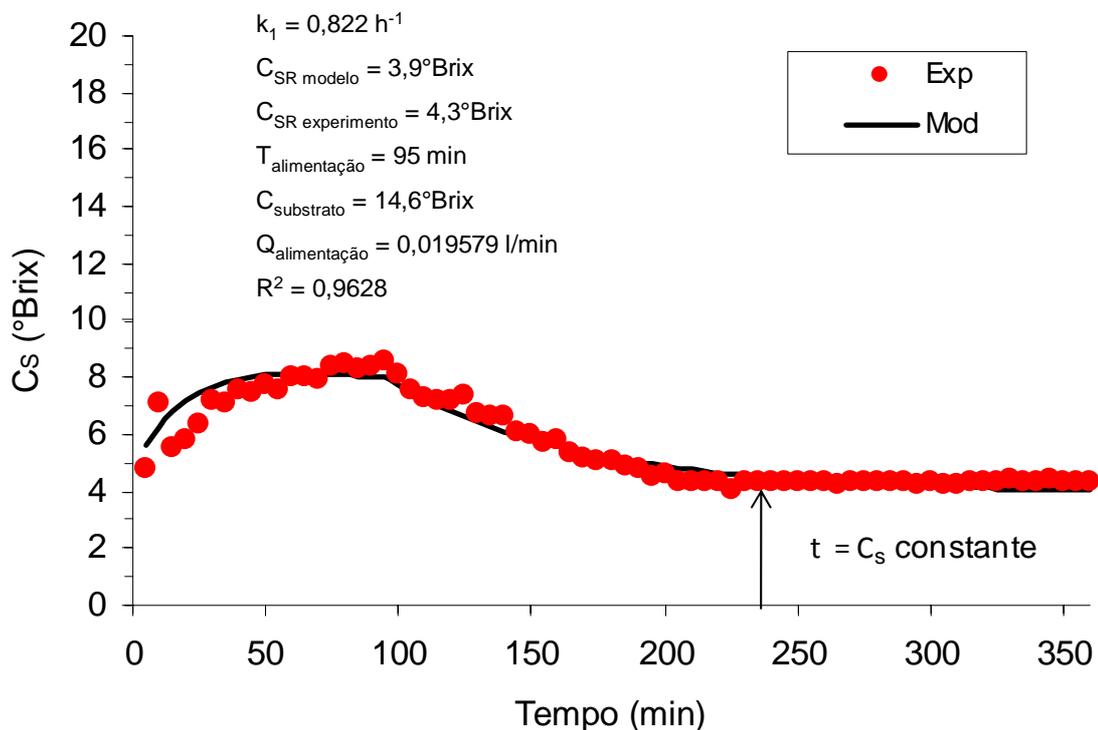


Figura 5.11: Gráfico de consumo de açúcar no experimento (Exp) e no modelo (Mod) ao longo do tempo do conjunto de experimento 2 com somente água na diluição.

Ainda no conjunto de experimento 2, o ensaio que foi utilizada somente vinhaça tratada na diluição (100% VT) também apresentou um ajuste satisfatório (Figura 5.12). O valor do coeficiente de correlação (R^2) foi de $0,9662$. A alimentação finalizou no tempo 95 minutos.

Observa-se que o valor obtido de C_{SR} (residual de açúcar) no modelo considerando o tempo igual ao do experimento ($t_{final} = 360$ minutos) foi de $4,1^\circ\text{Brix}$, e no tempo tendendo ao infinito foi de $3,9^\circ\text{Brix}$, já no experimento foi de $4,5^\circ\text{Brix}$, o desvio comparado ao modelo no tempo de 360 minutos foi de $9,18\%$, já comparado ao tempo tendendo ao infinito foi de $13,33\%$. O valor de k_1 obtido foi de $0,664\text{ h}^{-1}$ ($0,0111\text{ min}^{-1}$).

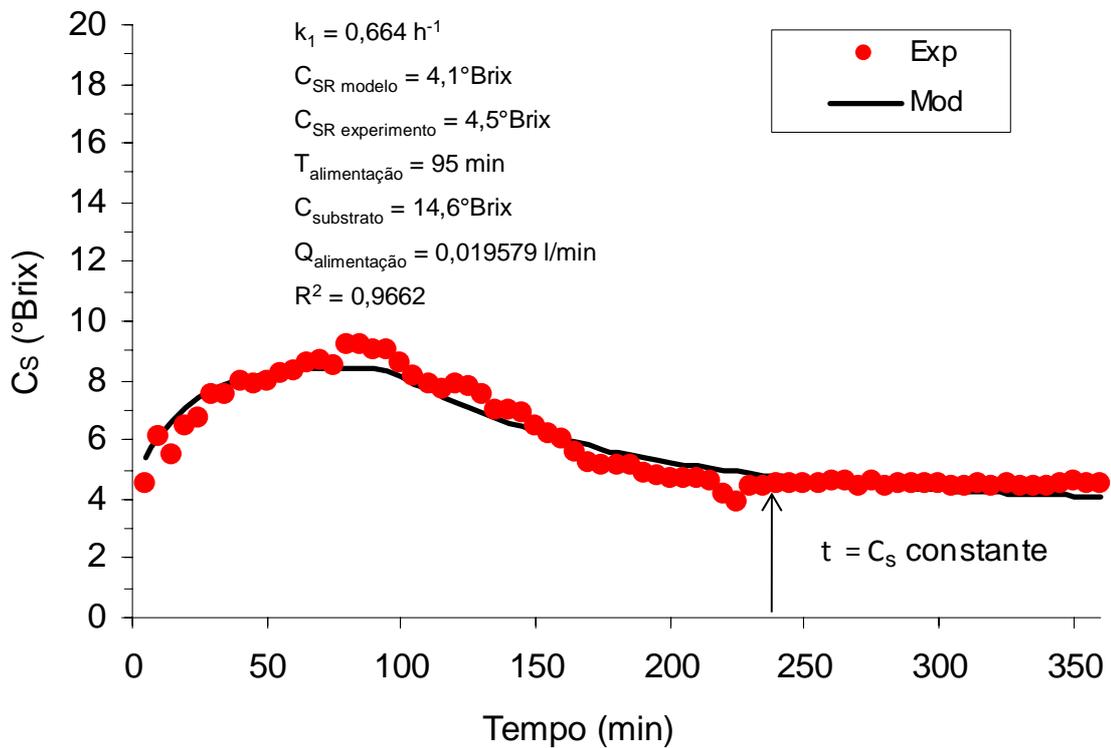


Figura 5.12: Gráfico de consumo de açúcar no experimento (Exp) e no modelo (Mod) ao longo do tempo do conjunto de experimento 2 com somente vinhaça tratada na diluição.

5.6.3. Resultados do ajuste cinético do conjunto de experimento 3

No conjunto de experimento 3, o ensaio que foi utilizada somente água na diluição apresentou um ajuste satisfatório (Figura 5.13). O valor do coeficiente de correlação (R^2) foi de 0,9733. A alimentação finalizou no tempo 75 minutos. Observa-se que o valor obtido de C_{SR} (residual de açúcar) no modelo considerando o tempo igual ao do experimento ($t_{\text{final}} = 360$ minutos) foi de $4,2^\circ\text{Brix}$, e no tempo tendendo ao infinito foi de $3,4^\circ\text{Brix}$, já o experimental foi $5,0^\circ\text{Brix}$. O desvio comparado ao modelo no tempo de 360 minutos foi de 15,14%, já comparado ao tempo tendendo ao infinito foi de 32,0%. O valor de k_1 obtido foi de $0,456 \text{ h}^{-1}$ ($0,0076 \text{ min}^{-1}$).

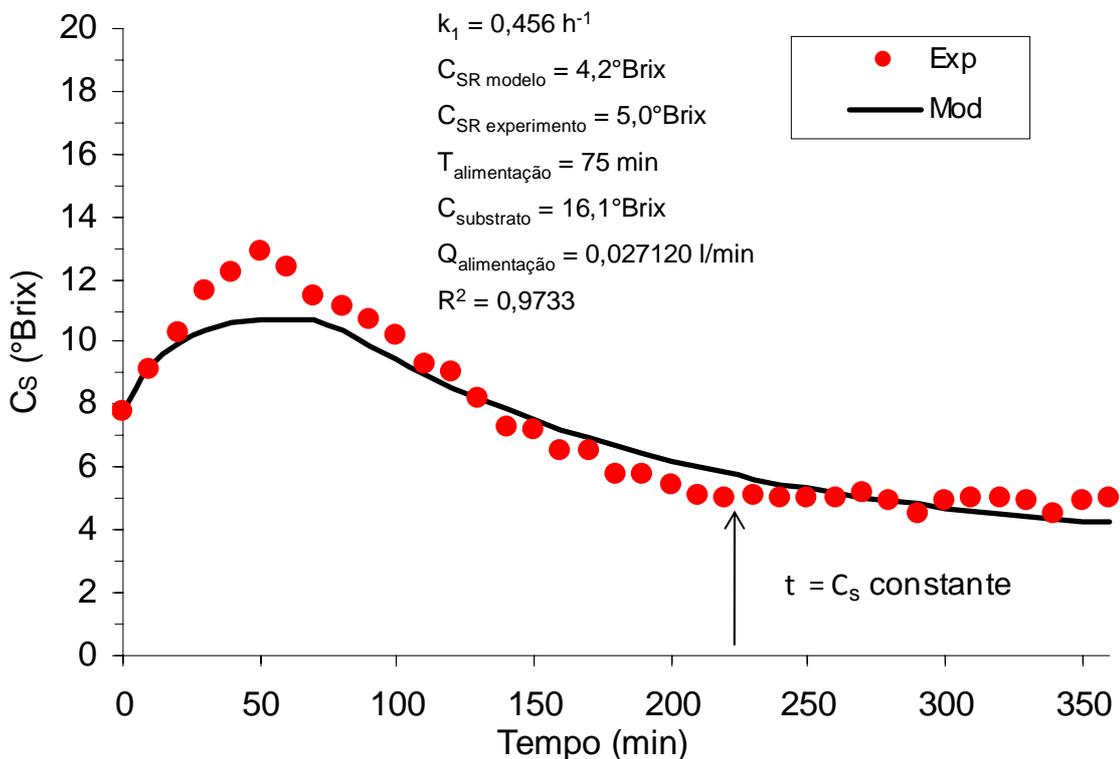


Figura 5.13: Gráfico de consumo de açúcar no experimento (Exp) e no modelo (Mod) ao longo do tempo do conjunto de experimento 3 com somente água na diluição.

No conjunto de experimento 3, o ensaio que foi utilizado 50% de água + 50% de vinhaça tratada na diluição (50%água + 50%VT) apresentou um ajuste satisfatório (Figura 5.14). O valor do coeficiente de correlação (R^2) foi de 0,9699. A alimentação finalizou no tempo 75 minutos.

Observa-se que o valor obtido de C_{SR} (residual de açúcar) no modelo considerando o tempo igual ao do experimento ($t_{final} = 360$ minutos) foi de $4,3^\circ\text{Brix}$, e no tempo tendendo ao infinito foi de $3,6^\circ\text{Brix}$, já no experimento foi de $5,0^\circ\text{Brix}$, o desvio comparado ao modelo no tempo de 360 minutos foi de 13,35%, já comparado ao tempo tendendo ao infinito foi de 28,0%. O valor de k_1 obtido foi de $0,485 \text{ h}^{-1}$ ($0,0081 \text{ min}^{-1}$).

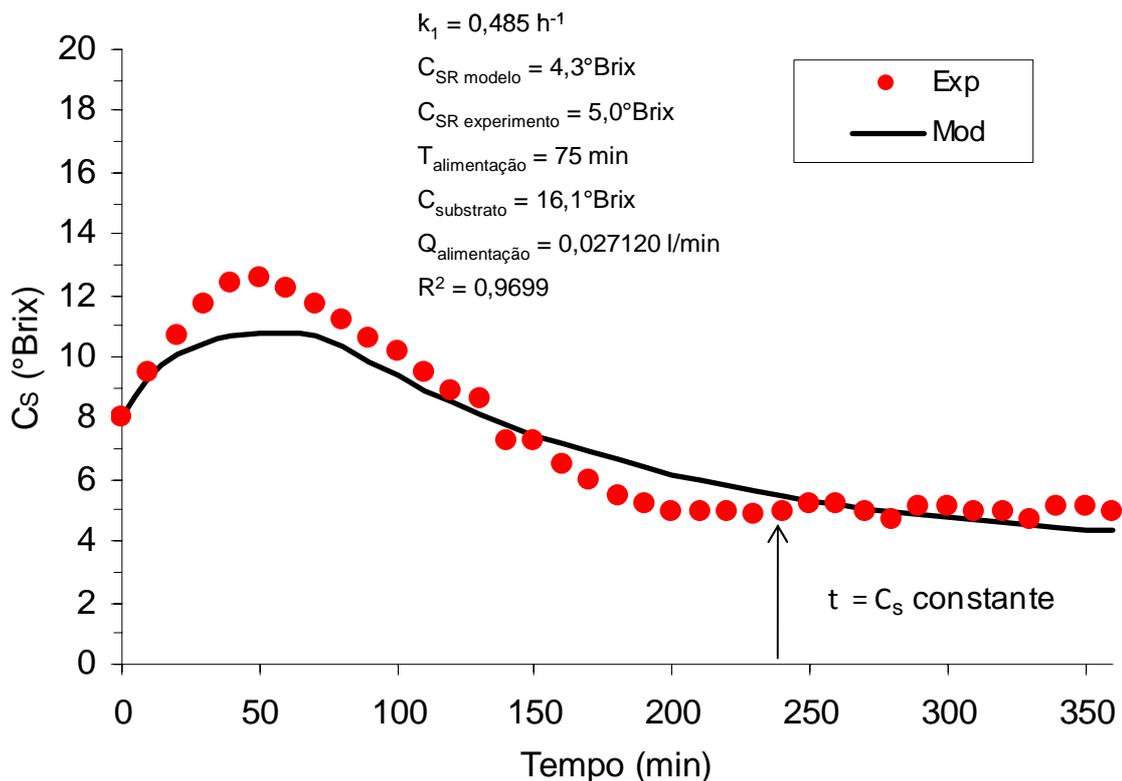


Figura 5.14: Gráfico de consumo de açúcar no experimento (Exp) e no modelo (Mod) ao longo do tempo do conjunto de experimento 3 com 50% de água e 50% de vinhaça tratada na diluição.

No conjunto de experimento 3, o ensaio que foi utilizado somente vinhaça tratada na diluição (100%VT) apresentou um ajuste satisfatório (Figura 5.15). O valor do coeficiente de correlação (R^2) foi de 0,9738.

A alimentação finalizou no tempo 75 minutos. Observa-se que o valor obtido de C_{SR} (residual de açúcar) no modelo considerando o tempo igual ao do experimento ($t_{final} = 360$ minutos) foi de 4,4°Brix, e no tempo tendendo ao infinito foi de 3,6°Brix, já no experimento foi de 5,1°Brix, o desvio comparado ao modelo no tempo de 360 minutos foi de 14,51%, já comparado ao tempo tendendo ao infinito foi de 29,41%. O valor de k_1 obtido foi de 0,473 h^{-1} (0,0079 min^{-1}).

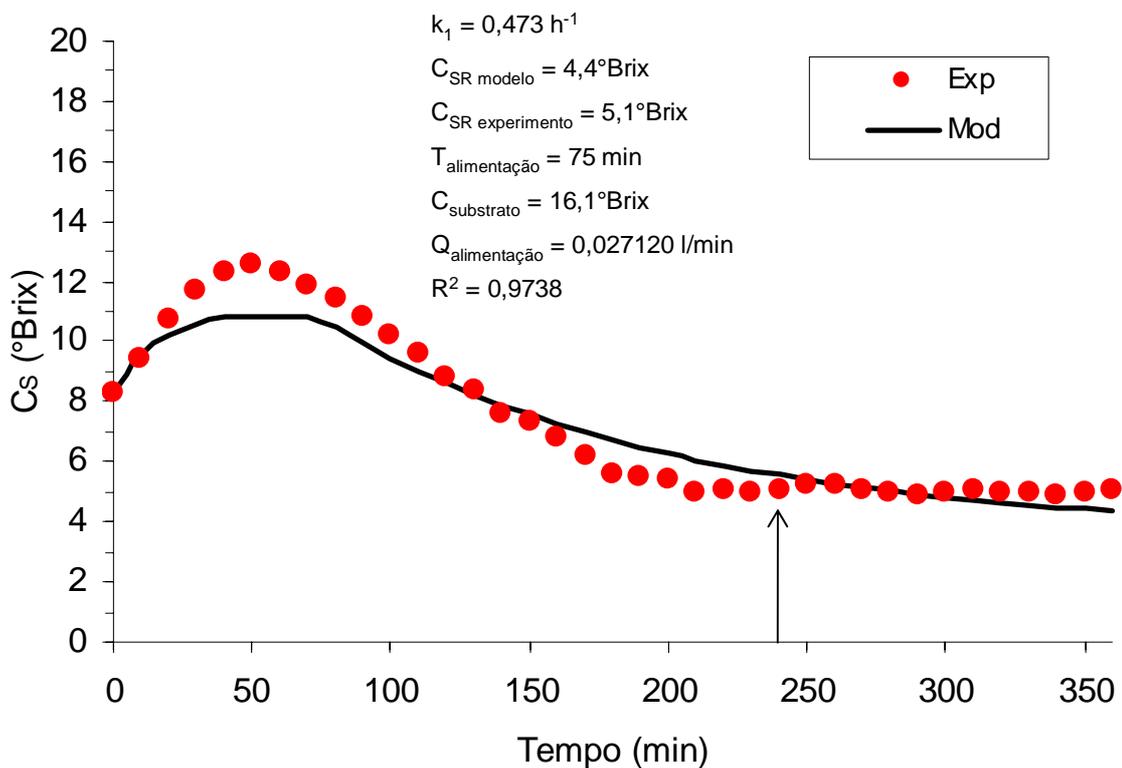


Figura 5.15: Gráfico de consumo de açúcar no experimento (Exp) e no modelo (Mod) ao longo do tempo do conjunto de experimento 3 somente com vinhaça tratada na diluição.

No conjunto de experimento 3, o ensaio que foi utilizado 50% de água + 50% de vinhaça *in natura* na diluição (50%água + 50%V) apresentou um ajuste satisfatório (Figura 5.16). O valor do coeficiente de correlação (R^2) foi de 0,9785.

A alimentação finalizou no tempo 75 minutos. Observa-se que o valor obtido de C_{SR} (residual de açúcar) no modelo considerando o tempo igual ao do experimento ($t_{final} = 360$ minutos) foi de 4,3°Brix, e no tempo tendendo ao infinito foi de 3,3°Brix, já no experimento foi de 5,1°Brix, o desvio comparado ao modelo no tempo de 360 minutos foi de 14,81%, já comparado ao tempo tendendo ao infinito foi de 39,21%. O valor de k_1 obtido foi de 0,387 h^{-1} (0,0064 min^{-1}).

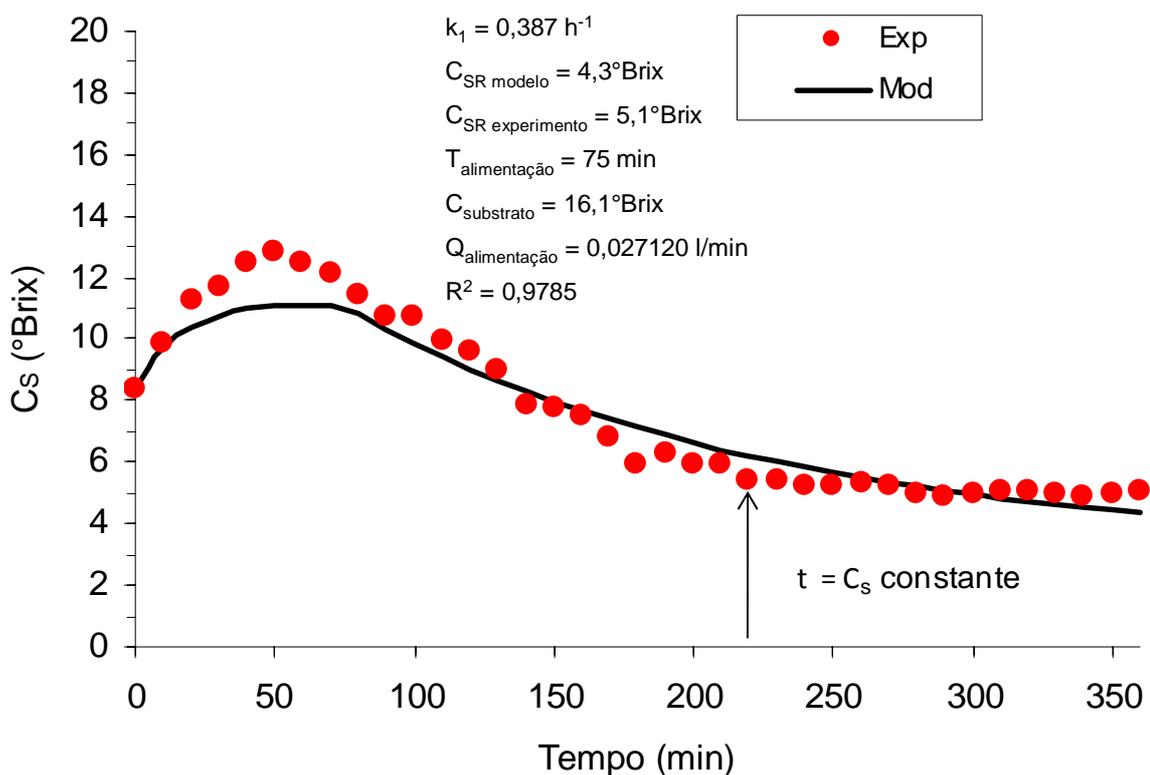


Figura 5.16: Gráfico de consumo de açúcar no experimento (Exp) e no modelo (Mod) ao longo do tempo do conjunto de experimento 3 com 50% de água + 50% de vinhaça *in natura* na diluição.

No conjunto de experimento 3, o ensaio que foi utilizado 100% de vinhaça *in natura* na diluição (100%V) apresentou um ajuste satisfatório (Figura 5.17). O valor do coeficiente de correlação (R^2) foi de 0,9812.

A alimentação finalizou no tempo 75 minutos. Observa-se que o valor obtido de C_{SR} (residual de açúcar) no modelo considerando o tempo igual ao do experimento ($t_{final} = 360$ minutos) foi de 4,4°Brix, e no tempo tendendo ao infinito foi de 3,3°Brix, já no experimento foi de 5,2°Brix, o desvio comparado ao modelo no tempo de 360 minutos foi de 14,51%, já comparado ao tempo tendendo ao infinito foi de 36,54%. O valor de k_1 obtido foi de 0,401 h^{-1} (0,0067 min^{-1}).

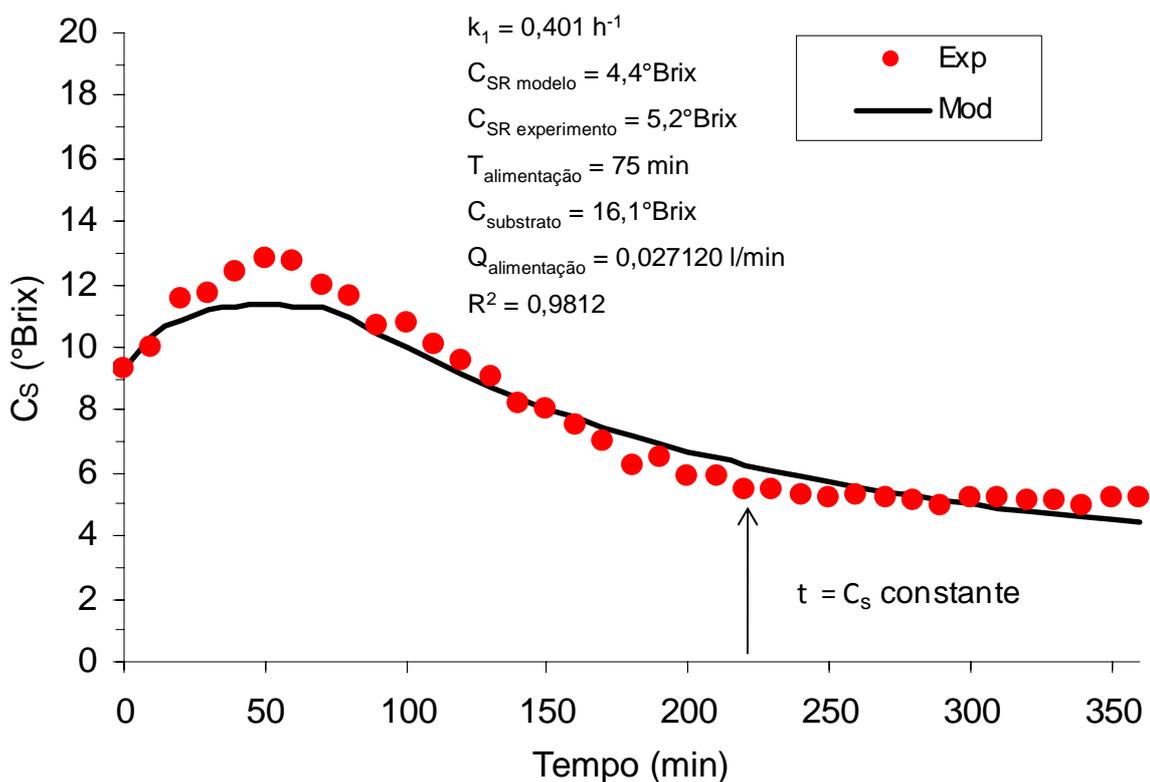


Figura 5.17: Gráfico de consumo de açúcar no experimento (Exp) e no modelo (Mod) ao longo do tempo do conjunto de experimento 3 somente com vinhaça *in natura* na diluição.

5.6.4. Resultados do ajuste cinético do conjunto de experimento 4

No conjunto de experimento 4, o ensaio que foi utilizada somente água na diluição apresentou um ajuste satisfatório (Figura 5.18). O valor do coeficiente de correlação (R^2) foi de 0,9467. A alimentação finalizou no tempo 75 minutos. Observa-se que o valor obtido de C_{SR} (residual de açúcar) no modelo considerando o tempo igual ao do experimento ($t_{final} = 360$ minutos) foi de $3,7^\circ\text{Brix}$, e no tempo tendendo ao infinito foi de $3,6^\circ\text{Brix}$, já no experimento foi de $4,3^\circ\text{Brix}$, o desvio comparado ao modelo no tempo de 360 minutos foi de 15,0%, já comparado ao tempo tendendo ao infinito foi de 16,3%. O valor de k_1 obtido foi de $1,229 \text{ h}^{-1}$ ($0,0205 \text{ min}^{-1}$).

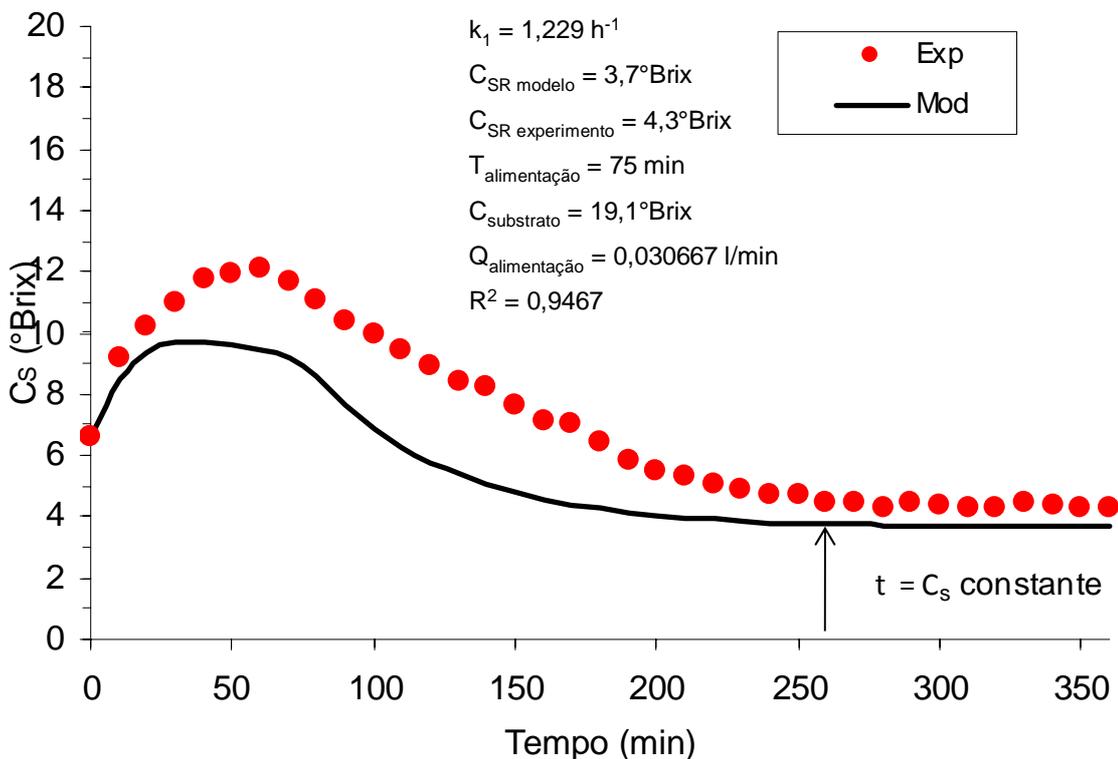


Figura 5.18: Gráfico de consumo de açúcar no experimento (Exp) e no modelo (Mod) ao longo do tempo do conjunto de experimento 4 com somente água na diluição.

No conjunto de experimento 4, o ensaio que foi utilizado 50% de água + 50% de vinhaça tratada na diluição (50%água + 50%VT) apresentou um ajuste satisfatório (Figura 5.19). O valor do coeficiente de correlação (R^2) foi de 0,9898.

A alimentação finalizou no tempo 75 minutos. Observa-se que o valor obtido de C_{SR} (residual de açúcar) no modelo considerando o tempo igual ao do experimento ($t_{final} = 360$ minutos) foi de $4,0^\circ\text{Brix}$, e no tempo tendendo ao infinito foi de $3,7^\circ\text{Brix}$, já no experimento foi de $4,5^\circ\text{Brix}$, o desvio comparado ao modelo no tempo de 360 minutos foi de 11,9%, já comparado ao tempo tendendo ao infinito foi de 17,8%. O valor de k_1 obtido foi de $0,681 \text{ h}^{-1}$ ($0,0113 \text{ min}^{-1}$).

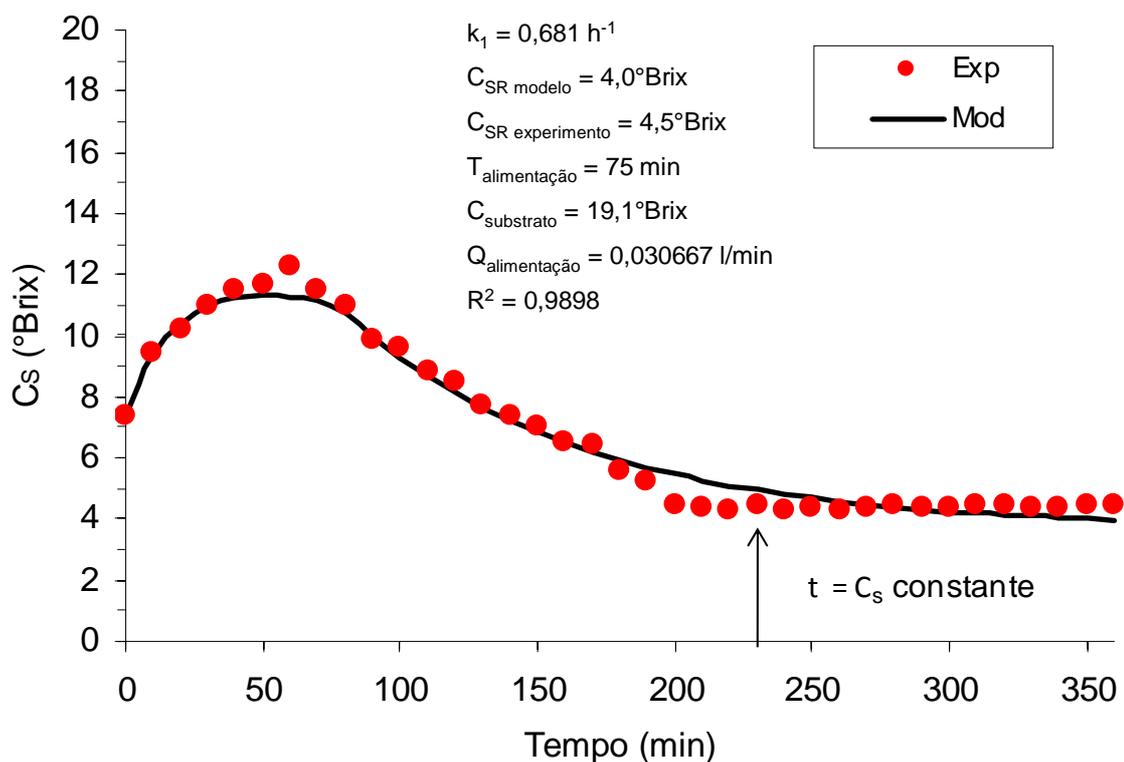


Figura 5.19: Gráfico de consumo de açúcar no experimento (Exp) e no modelo (Mod) ao longo do tempo do conjunto de experimento 4 com 50% de água e 50% de vinhaça tratada na diluição.

No conjunto de experimento 4, o ensaio que foi utilizada somente vinhaça tratada na diluição (100%VT) apresentou um ajuste satisfatório (Figura 5.20). O valor do coeficiente de correlação (R^2) foi de 0,9843.

A alimentação finalizou no tempo 75 minutos. Observa-se que o valor obtido de C_{SR} (residual de açúcar) no modelo considerando o tempo igual ao do experimento ($t_{final} = 360$ minutos) foi de $4,0^\circ\text{Brix}$, e no tempo tendendo ao infinito foi de $3,6^\circ\text{Brix}$, já no experimento foi de $4,5^\circ\text{Brix}$, o desvio comparado ao modelo no tempo de 360 minutos foi de 12,0%, já comparado ao tempo tendendo ao infinito foi de 20,0%. O valor de k_1 obtido foi de $0,636 \text{ h}^{-1}$ ($0,0106 \text{ min}^{-1}$).

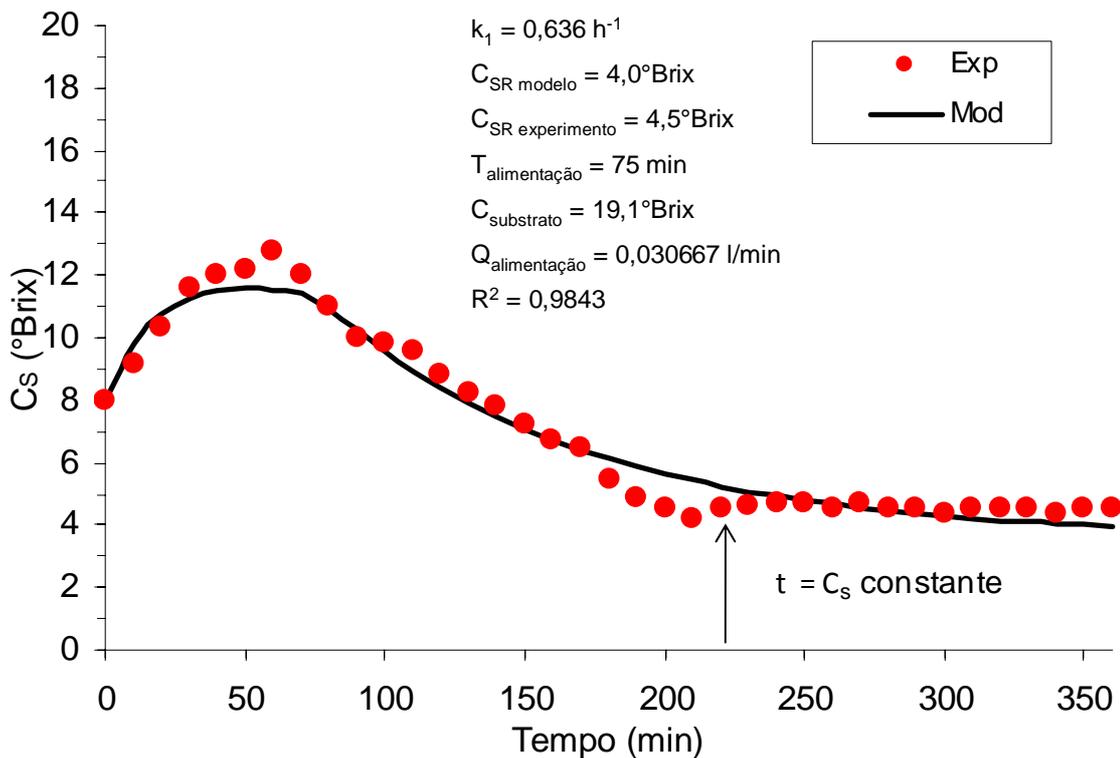


Figura 5.20: Gráfico de consumo de açúcar no experimento (Exp) e no modelo (Mod) ao longo do tempo do conjunto de experimento 4 somente com vinhaça tratada na diluição.

No conjunto de experimento 4, o ensaio que foi utilizado 50% de água + 50% de vinhaça *in natura* na diluição (50%água + 50%V) apresentou um ajuste satisfatório (Figura 5.21). O valor do coeficiente de correlação (R^2) foi de 0,9947.

A alimentação finalizou no tempo 75 minutos. Observa-se que o valor obtido de C_{SR} (residual de açúcar) no modelo considerando o tempo igual ao do experimento ($t_{final} = 360$ minutos) foi de 3,8°Brix, e no tempo tendendo ao infinito foi de 3,1°Brix, já no experimento foi de 4,3°Brix, o desvio comparado ao modelo no tempo de 360 minutos foi de 10,9%, já comparado ao tempo tendendo ao infinito foi de 27,9%. O valor de k_1 obtido foi de $0,508 \text{ h}^{-1}$ ($0,0085 \text{ min}^{-1}$).

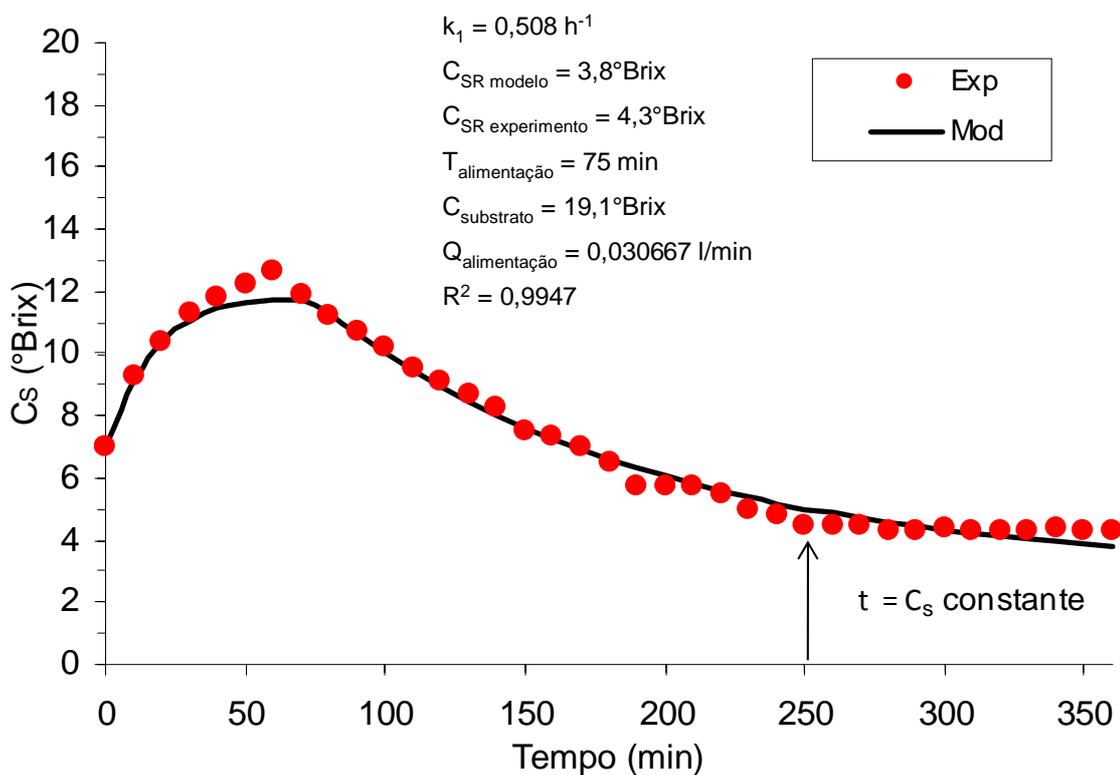


Figura 5.21: Gráfico de consumo de açúcar no experimento (Exp) e no modelo (Mod) ao longo do tempo do conjunto de experimento 4 com 50% de água + 50% de vinhaça *in natura* na diluição.

No conjunto de experimento 4, o ensaio que foi utilizado 100% de vinhaça *in natura* na diluição (100%V) apresentou um ajuste satisfatório (Figura 5.22). O valor do coeficiente de correlação (R^2) foi de 0,9941.

A alimentação finalizou no tempo 75 minutos. Observa-se que o valor obtido de C_{SR} (residual de açúcar) no modelo considerando o tempo igual ao do experimento ($t_{final} = 360$ minutos) foi de $4,0^\circ\text{Brix}$, e no tempo tendendo ao infinito foi de $3,3^\circ\text{Brix}$, já no experimento foi de $4,4^\circ\text{Brix}$, o desvio comparado ao modelo no tempo de 360 minutos foi de 9,4%, já comparado ao tempo tendendo ao infinito foi de 33,3%. O valor de k_1 obtido foi de $0,527 \text{ h}^{-1}$ ($0,0088 \text{ min}^{-1}$).

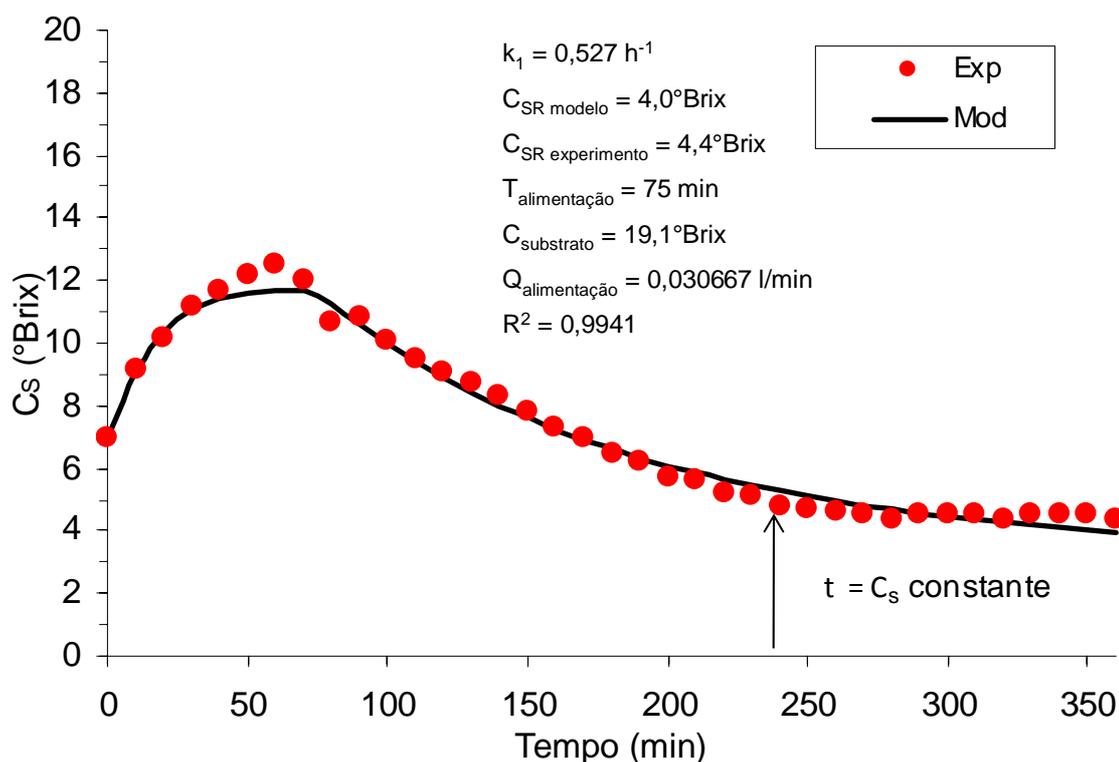


Figura 5.22: Gráfico de consumo de açúcar no experimento (Exp) e no modelo (Mod) ao longo do tempo do conjunto de experimento 4 com 100% de vinhaça *in natura* na diluição.

5.6.5. Resultados do ajuste cinético do conjunto de experimento 5

No conjunto de experimento 5, o ensaio que foi utilizado somente água na diluição (água) apresentou um ajuste satisfatório (Figura 5.23). O valor do coeficiente de correlação (R^2) foi de 0,9918.

A alimentação finalizou no tempo 75 minutos. Observa-se que o valor obtido de C_{SR} (residual de açúcar) no modelo considerando o tempo igual ao do experimento ($t_{\text{final}} = 360$ minutos) foi de $3,7^\circ\text{Brix}$, e no tempo tendendo ao infinito foi de $3,7^\circ\text{Brix}$, já no experimento foi de $3,8^\circ\text{Brix}$, o desvio comparado ao modelo no tempo de 360 minutos foi de 3,0%, já comparado ao tempo tendendo ao infinito foi de 2,6%. O valor de k_1 obtido foi de $1,299 \text{ h}^{-1}$ ($0,0216 \text{ min}^{-1}$).

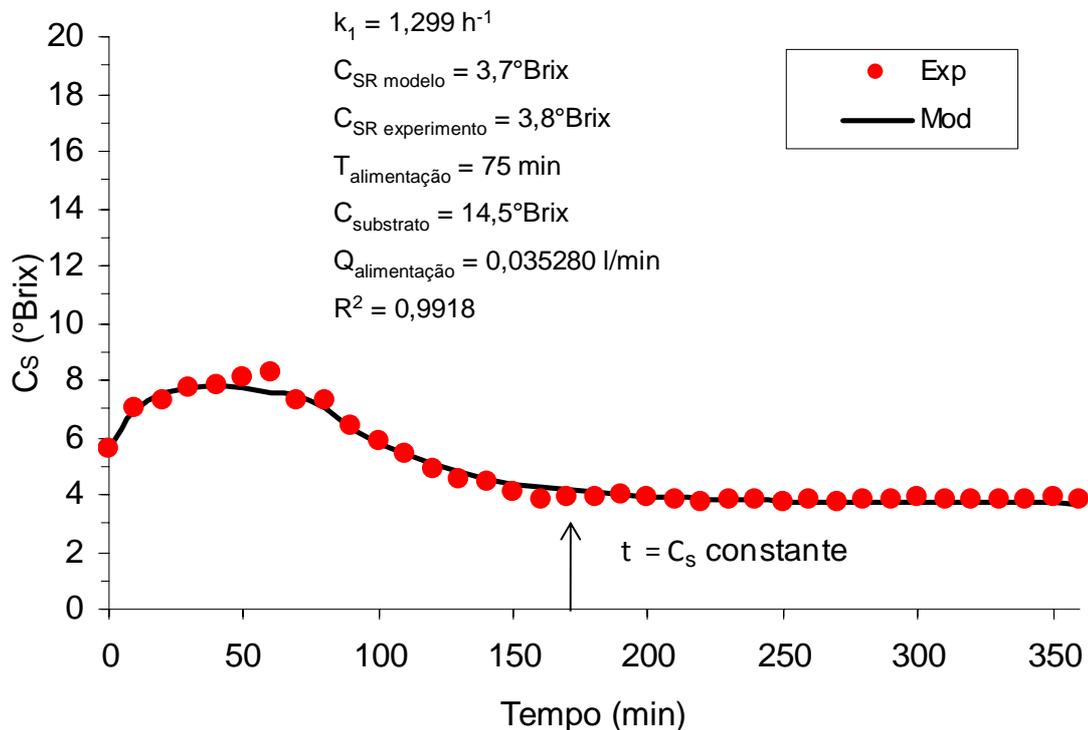


Figura 5.23: Gráfico de consumo de açúcar no experimento (Exp) e no modelo (Mod) ao longo do tempo do conjunto de experimento 5 com somente água na diluição.

No conjunto de experimento 5, o ensaio que foi utilizado 50% de água + 50% de vinhaça tratada na diluição (50%água + 50%VT) apresentou um ajuste satisfatório (Figura 5.24). O valor do coeficiente de correlação (R^2) foi de 0,9903.

A alimentação finalizou no tempo 75 minutos. Observa-se que o valor obtido de C_{SR} (residual de açúcar) no modelo considerando o tempo igual ao do experimento ($t_{final} = 360$ minutos) foi de $3,8^\circ\text{Brix}$, e no tempo tendendo ao infinito foi de $3,8^\circ\text{Brix}$, já no experimento foi de $3,9^\circ\text{Brix}$, o desvio comparado ao modelo tanto no tempo de 360 minutos quanto ao tempo tendendo ao infinito foi de 3,1%. O valor de k_1 obtido foi de $1,363 \text{ h}^{-1}$ ($0,0227 \text{ min}^{-1}$).

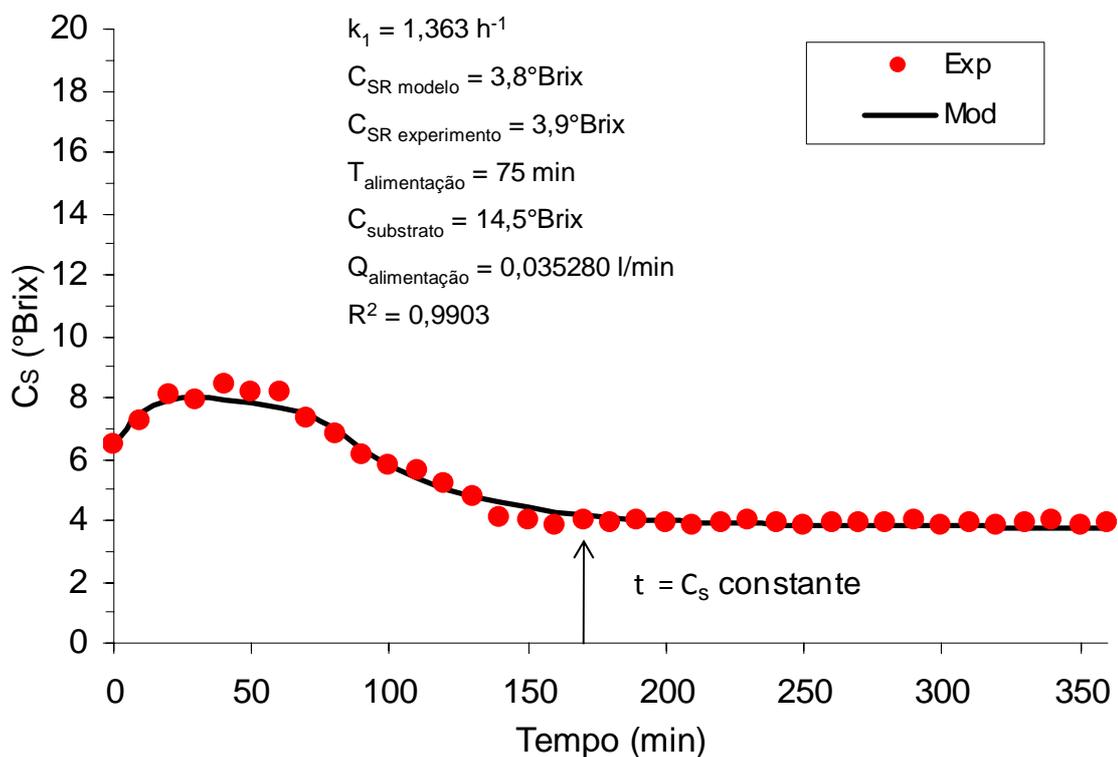


Figura 5.24: Gráfico de consumo de açúcar no experimento (Exp) e no modelo (Mod) ao longo do tempo do conjunto de experimento 5 com 50% de água e 50% de vinhaça tratada na diluição.

No conjunto de experimento 5, o ensaio que foi utilizado somente vinhaça tratada na diluição (100%VT) apresentou um ajuste satisfatório (Figura 5.25). O valor do coeficiente de correlação (R^2) foi de 0,9886.

A alimentação finalizou no tempo 75 minutos. Observa-se que o valor obtido de C_{SR} (residual de açúcar) no modelo considerando o tempo igual ao do experimento ($t_{final} = 360$ minutos) foi de $3,8^\circ\text{Brix}$, e no tempo tendendo ao infinito foi de $3,8^\circ\text{Brix}$, já no experimento foi de $3,8^\circ\text{Brix}$ o desvio comparado ao modelo tanto no tempo de 360 minutos quanto ao tempo tendendo ao infinito foi de 0,0%. O valor de k_1 obtido foi de $1,344 \text{ h}^{-1}$ ($0,0224 \text{ min}^{-1}$).

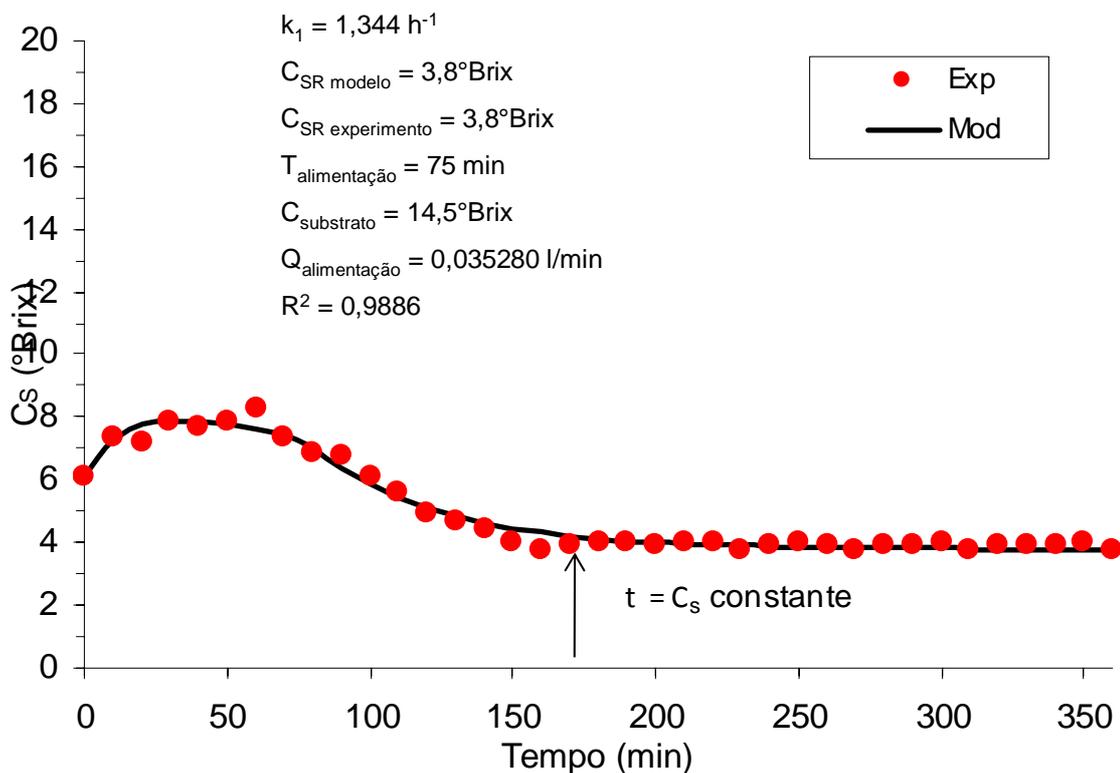


Figura 5.25: Gráfico de consumo de açúcar no experimento (Exp) e no modelo (Mod) ao longo do tempo do conjunto de experimento 5 somente com vinhaça tratada na diluição.

No conjunto de experimento 5, o ensaio que foi utilizado 50% de água + 50% de vinhaça *in natura* na diluição (50%água + 50%V) apresentou um ajuste satisfatório (Figura 5.26). O valor do coeficiente de correlação (R^2) foi de 0,9881.

A alimentação finalizou no tempo 75 minutos. Observa-se que o valor obtido de C_{SR} (residual de açúcar) no modelo considerando o tempo igual ao do experimento ($t_{final} = 360$ minutos) foi de $3,8^\circ\text{Brix}$, e no tempo tendendo ao infinito foi de $3,8^\circ\text{Brix}$, já no experimento foi de $3,9^\circ\text{Brix}$, o desvio comparado ao modelo tanto no tempo de 360 minutos quanto ao tempo tendendo ao infinito foi de 2,6%. O valor de k_1 obtido foi de $1,348 \text{ h}^{-1}$ ($0,0225 \text{ min}^{-1}$).

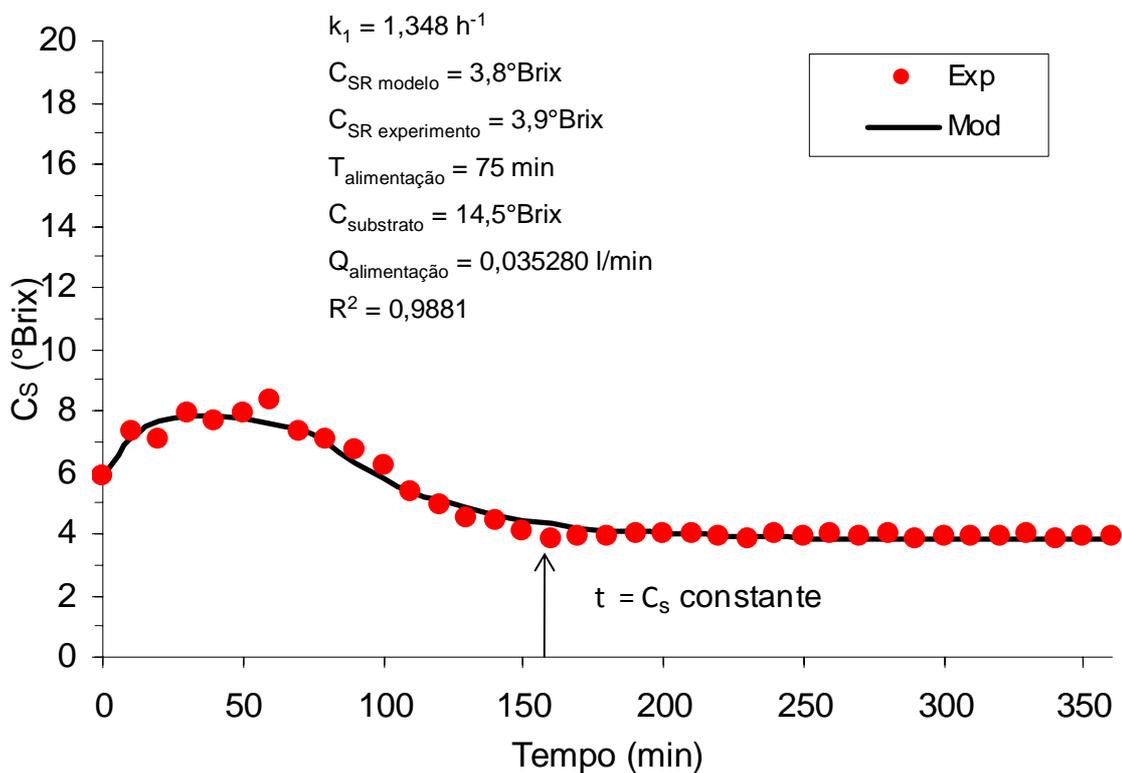


Figura 5.26: Gráfico de consumo de açúcar no experimento (Exp) e no modelo (Mod) ao longo do tempo do conjunto de experimento 5 com 50% de água + 50% de vinhaça *in natura* na diluição.

No conjunto de experimento 5, o ensaio que foi utilizado 100% de vinhaça *in natura* na diluição (100%V) apresentou um ajuste satisfatório (Figura 5.27). O valor do coeficiente de correlação (R^2) foi de 0,9878.

A alimentação finalizou no tempo 75 minutos. Observa-se que o valor obtido de C_{SR} (residual de açúcar) no modelo considerando o tempo igual ao do experimento ($t_{\text{final}} = 360$ minutos) foi de $3,7^\circ\text{Brix}$, e no tempo tendendo ao infinito foi de $3,7^\circ\text{Brix}$, já no experimento foi de $3,9^\circ\text{Brix}$, o desvio comparado ao modelo tanto no tempo de 360 minutos quanto ao tempo tendendo ao infinito foi de 4,4%. O valor de k_1 obtido foi de $1,260 \text{ h}^{-1}$ ($0,0210 \text{ min}^{-1}$).

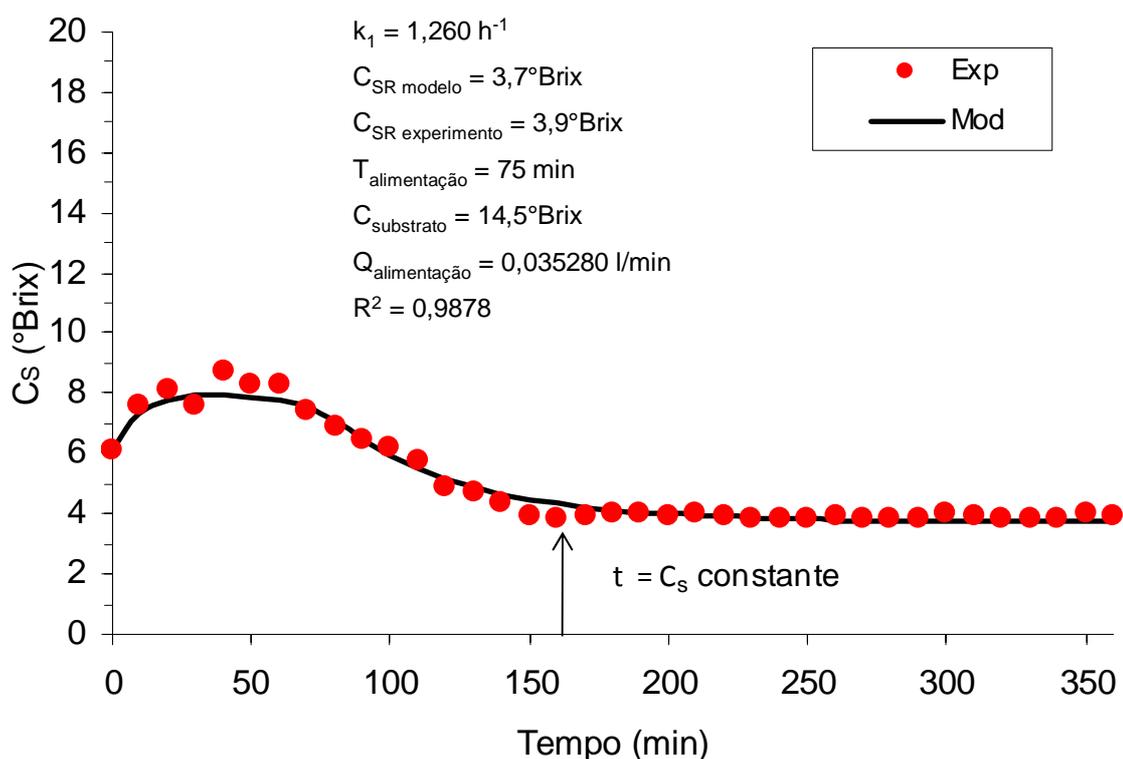


Figura 5.27: Gráfico de consumo de açúcar no experimento (Exp) e no modelo (Mod) ao longo do tempo do conjunto de experimento 5 com 100% de vinhaça *in natura* na diluição.

5.6.6. Estudo dos valores obtidos da constante da reação (k_1)

A Tabela 5.12 apresenta os resultados obtidos dos itens estudados no ajuste cinético aos perfis temporais em cada experimento realizado.

Tabela 5.12: Valores dos ajustes cinéticos obtidos em cada experimento.

Conjunto de experimentos	Proporções de diluentes do mosto	Constante da reação k_1 (h^{-1})	Coefficiente de correlação (R^2)	C_{SR} Modelo ($^{\circ}$ Brix)	C_{SR} Experimento ($^{\circ}$ Brix)	Desvio (%) $t=360$ min	Desvio (%) $t=infinito$
1	1_Água	5,355	0,6161	3,7	3,8	1,52	0
	1_VT100%	5,544	0,6847	4,1	4,0	1,51	0
2	2_Água	0,822	0,9628	3,9	4,3	6,28	9,30
	2_VT100%	0,664	0,9662	4,1	4,5	9,18	13,33
3	3_Água	0,456	0,9733	4,2	5,0	15,14	32,0
	3_VT 50%	0,485	0,9699	4,3	5,0	13,35	28,0
	3_VT100%	0,473	0,9738	4,4	5,1	14,51	29,41
	3_V 50%	0,387	0,9785	4,3	5,1	14,81	39,21
	3_V100%	0,401	0,9812	4,4	5,2	14,51	36,54
4	4_Água	1,229	0,9467	3,7	4,3	15,00	16,30
	4_VT 50%	0,681	0,9898	4,0	4,5	11,90	17,80
	4_VT100%	0,636	0,9843	4,0	4,5	12,00	20,00
	4_V 50%	0,508	0,9947	3,8	4,3	10,90	27,90
	4_V100%	0,527	0,9941	4,0	4,4	9,40	33,33
5	5_Água	1,299	0,9918	3,7	3,8	3,00	2,60
	5_VT 50%	1,363	0,9903	3,8	3,9	3,10	3,10
	5_VT100%	1,344	0,9886	3,8	3,8	0	0
	5_V 50%	1,348	0,9881	3,8	3,9	2,60	2,60
	5_V100%	1,260	0,9878	3,7	3,9	4,40	4,40

Legenda: Água: 100 % de água na diluição
 VT 50%: 50% de vinhaça tratada + 50 % de água na diluição
 VT 100%: 100% de vinhaça tratada na diluição
 V 50%: 50% de vinhaça *in natura* + 50% de água na diluição
 V 100%: 100% de vinhaça *in natura* na diluição

Pode-se observar que quanto maior a concentração do substrato, menor a velocidade da reação, haja visto o valor de k_1 menor nestes casos, ou seja, a maior quantidade de substrato no mosto alimentado, torna a taxa de consumo mais baixa, diminuindo a velocidade da reação.

Vale ressaltar que mesmo em condições normais de diluição de fermento no tanque equalização, ou seja, diluindo somente com água, as velocidades das reações são sempre diferentes, pois este parâmetro, assim como outros, é influenciável por vários outros fatores, não somente pela diluição.

Pôde-se observar que quanto maior concentração de substrato do mosto na alimentação, mais próximo de 1,0 o coeficiente de correlação. Isto porque quando se alimentou com uma concentração maior de substrato, a curva ficou bem definida quanto à alimentação e consumo de substrato, ao contrario do conjunto de experimento 1 em que a taxa de alimentação foi muito baixa se aproximando muito da taxa de consumo, criando uma dispersão dos dados.

6. CONCLUSÕES FINAIS

Dentro do objetivo proposto neste trabalho, de verificar experimentalmente a possibilidade de substituição da água por vinhaça *in natura* e por vinhaça tratada biologicamente na diluição do fermento (preparo de tanque de equalização - cuba) foi possível concluir que:

- A substituição da água pela vinhaça *in natura* e vinhaça tratada biologicamente no preparo do tanque de equalização é possível quando se utiliza um ciclo de tratamento, alimentação e fermentação.
- Não houve diferenças significativas nos parâmetros estudados neste trabalho quando utilizado vinhaça *in natura* e vinhaça tratada biologicamente. Portanto, para a diluição de tanque de equalização em um ciclo de tratamento, alimentação e fermentação não é necessário o tratamento da vinhaça que foi estudado neste trabalho, basta utilizar a vinhaça *in natura*, uma vez que esta seja resfriada e utilizada em seguida na diluição e não armazenada. O armazenamento da vinhaça altera características físico-químicas desta que não foram estudadas neste trabalho.

Quanto a estudar a viabilidade desta substituição no que tange ao rendimento fermentativo e mortandade de leveduras foi possível concluir que:

- A fermentação alcoólica não sofreu alterações de rendimentos quando o fermento foi diluído em vinhaça tratada e vinhaça *in natura* comparada a fermentação que utilizou água na diluição. A produção de álcool se manteve próxima em todos os experimentos, incluindo a viabilidade do fermento.

- A utilização de vinhaça tratada e vinhaça *in natura* não influenciou na contaminação bacteriana do meio fermentativo. Houve diferenças de um ensaio para outro, mas este parâmetro depende de muitas variáveis que são diferentes a cada hora no processo, não podendo concluir que as alterações foram decorrentes da utilização de outros componentes na diluição do tanque de equalização (cuba).
- O brotamento de novas leveduras ao longo do processo fermentativo não foi inibido com a diluição de vinhaça *in natura* ou tratada no lugar da água.

No quesito ganho ambiental com a diminuição de captação de água potável de recursos naturais e descarte de resíduo industrial pôde-se concluir que:

- A substituição da vinhaça reduzirá quantitativamente a utilização de água nesta etapa do processo de fabricação de álcool. O valor da redução dependerá da frequência de substituição adotada pela indústria.

6.1. Sugestões para trabalhos futuros

Em estudos que visam à continuação do assunto apresentado no presente trabalho seguem algumas sugestões:

- Com a reprodução destes ensaios, nos quais foi monitorada a concentração de substrato, é interessante ter estrutura laboratorial para se monitorar simultaneamente a concentração de produto formado ao longo do tempo (porcentagem alcoólica do meio).
- Em uma planta industrial o fermento está inserido em um processo em circuito fechado onde o fermento é alimentado, centrifugado, tratado e alimentado

novamente em vários ciclos por dia ao longo de toda a safra (normalmente de 7 meses). Como o fermento foi descartado no final de cada experimento e coletado nova quantidade para a realização do outro, não foi possível observar o comportamento da levedura e fermentação se submetida ao reaproveitamento do fermento em circuitos fechados com utilização de centrífugas.

- Com a possibilidade de se utilizar a planta piloto, será possível a observação de possível mudança de variedade de levedura ao longo dos ciclos. Se isto ocorrer, será possível ainda uma avaliação quanto ao rendimento de um tipo comparado ao outro, e concluir quanto à viabilidade econômica do projeto.
- É interessante ainda que nesta planta piloto realize-se ciclos intercalados de diluição de água e vinhaça, seja ela tratada ou não, caso os resultados obtidos pelos experimentos utilizando somente a vinhaça *in natura* forem insatisfatórios.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALBERTO, P.V. **Alguns métodos numéricos para resolver a equação de Newton** – Universidade de Coimbra. Disponível na página:
http://nautilus.fis.uc.pt/personal/pvalberto/apontamentos/metodos_ode.pdf.

Acesso em 15 de janeiro de 2009.

BASSO, L.C. **Fisiologia e ecologia da fermentação alcoólica** – Esalq - USP. Disponível na página:
http://www.apta.sp.gov.br/cana/anexos/Workshop_Etanol_sessao%202_Luiz%20Basso.pdf. Acesso em 15 de Dezembro de 2008.

BERTON, R. **Uso de resíduos agroindustriais e industriais na agricultura**. Disponível na página: http://www.iac.sp.gov.br/Curso_Reciclagem/3-%20RONALDO-02.pdf. Acesso dia 16 de dezembro de 2008.

BORZANI, V. **Biotecnologia - Engenharia bioquímica**. Vol. III. São Paulo, Edgard Blücher, Ed. Da Universidade de São Paulo, 1975.

CAZETTA, M.L., CELLIGOI, M.A.P.C. **Estudo de diferentes combinações de melaço/ vinhaça como substrato para produção de proteínas e lipídios por microrganismos**. SEMINA – Universidade Estadual de Londrina, 1(27), 2006.

Disponível na página:
http://www.uel.br/proppg/semina/index.php?arq=ARQ_Ext&FWS_Ano_Edicao=27

&FWS_N_Edicao=1&FWS_Cod_Categoria=22&FWS_N_Texto=19&FWS_N_Link=19. Acesso em 01 de Maio de 2007.

CENTRAL ENERGÉTICA RIBEIRAO PRETO AÇÚCAR E ÁLCOOL LTDA – CERP. Funcionários operadores de vários setores industriais. Localizada em Ribeirão Preto – SP. Pesquisa realizada em 2008.

CETESB. **A produção mais limpa (P+L) no setor sucroalcooleiro** – Informações Gerais, 14p. Novembro de 2002. Disponível na página: http://www.cetesb.sp.gov.br/Tecnologia/camaras/texto_ca/documentos/procao_mais_limpa_sucroalcooleiro.pdf. Acesso em 23 de setembro de 2008.

CHEMBIOTEC. **Chembiotec do Brasil**. Disponível na página: <http://chembiotec.blogspot.com/2009/03/normal-0-21-false-false-false.html>. Acesso em 15 de abril de 2008.

COPERSUCAR. **Academia do açúcar e do álcool/cana-de-açúcar**. Disponível na pagina:
http://www.copersucar.com.br/institucional/por/academia/cana_acucar.asp. Acesso em 25 de maio de 2008.

CORTEZ, L.; MAGALHÃES, P.; HAPPI, J. **Principais subprodutos da agroindústria canavieira e sua valorização**. Revista Brasileira de Energia, Vol.2, N°. 2, 1992.

CTC – Centro de Tecnologia Canavieira. **Manual de métodos de análises.** Laboratório de análises, 2005.

EMBRAPA. **Sistema de Produção de Vinho Tinto.** Disponível no site: <http://sistemasdeproducao.cnptia.embrapa.br/FontesHTML/Vinho/SistemaProducaoVinhoTinto/fermentacao.htm>. Acesso em 16 de Dezembro de 2008.

FREIRE, W. J. & CORTEZ, L.B. **Vinhaça de cana-de-açúcar.** Guaíba-RS. Livraria e Editora Agropecuária, 2000.

GONÇALVES, C.A.S. **Estudo do tratamento físico-químico da vinhaça utilizando a técnica do planejamento fatorial.** Dissertação de Mestrado. DEQ/UFSCar, 257f , 2000.

IEA – Instituto de economia agrícola. **Estimativa de área plantada de cana-de-açúcar até o ano 2015.** Disponível na página: <http://www.iea.sp.gov.br>. Acesso em 11 de Novembro de 2008.

IAC – Instituto agrônomo de Campinas. **Variedades de cana de açúcar.** Disponível na página: www.iac.sp.gov.br. Acesso em 13 de Maio de 2008.

JORNAL CANA, Junho de 2007. Disponível no site: <http://www.jornalcana.com.br/pdf/162/%5Ctecagric.pdf>. Acesso em 16 de dezembro de 2008.

LOPES, J. J. C., **Leveduras e a fermentação etanólica**. Apostila da Universidade Federal de São Carlos - Centro de ciências agrárias (campus Araras - SP).

LUZ, P.H.C. **Novas tecnologias no uso da vinhaça e alguns aspectos legais**.

Anais do 2º Simpósio de Tecnologia de produção de cana-de-açúcar, pp. 1-53, 9 a 10 de junho, 2005. Disponível na página: [http://www.ipni.org.br/ppiweb/pbrazil.nsf/\\$webindex/article=D1224BE1032570D8003EA81B4EF3464F!opendocument](http://www.ipni.org.br/ppiweb/pbrazil.nsf/$webindex/article=D1224BE1032570D8003EA81B4EF3464F!opendocument). Acesso em 23 de setembro de 2007.

MELO, A. S. S.A.; SILVA, M. P. **Estimando o valor da “externalidade positiva” do uso da vinhaça na produção de cana-de-açúcar: um estudo de caso**.

Disponível na página: http://www.ecoeco.org.br/pdf/e4_m4_a2.pdf. Acesso em 23 de setembro de 2007.

MELO, H. F. **Resposta ao estresse ácido em leveduras da fermentação alcoólica industrial**. Recife, 2006. Disponível na página:

http://www.btdt.ufpe.br/tedeSimplificado//tde_busca/arquivo.php?codArquivo=1372. Acesso em 16 de dezembro de 2008.

MPZ. MPZ aplicações tecnológicas. **Geomembrana**. Disponível na página: www.mpz.com.br/geomembrana.html. Acesso em 07 de janeiro de 2008.

NORMA TÉCNICA NBR-13.696, setembro de 1997.

NORMA TÉCNICA CETESB P4.231, janeiro de 2005.

PARAZZI, C. **Fatores físicos e químicos que influenciam na fermentação alcoólica**. Universidade Federal de São Carlos – UFSCAR, 2007. Disponível no site:

<http://www.cca.ufscar.br/~vico/Fatores%20fisicos%20e%20quimicos%20que%20influenciam%20a%20fermentacao.pdf>. Acesso em 16 de Dezembro de 2008.

PIACENTE, F. J; PIACENTE, E. A. **Desenvolvimento Sustentável na Agroindústria Canavieira: Uma discussão sobre os resíduos**. Disponível na página:

<http://www.cori.unicamp.br/IAU/completos/Desenvolvimento%20Sustentavel%20Agroindustria%20Canavieira%20uma%20discussao%20sobre%20os%20residuos.doc/>. Acesso em 24 de setembro de 2007.

RAFALDINI, M.E., PISSINATTO, L.B., MANOEL, R.M., CHAGAS, P.R.R., ALMEIDA, R.M.A. **Controle biológico para sistemas de aplicação de vinhaça no solo**. Engenharia Ambiental – Espírito Santo do Pinhal, 3(2), pp.041-057 jul/dez, 2006. Disponível na página: www.unipinhal.edu.br/ojs/engenhariaambiental/include/getdoc.php?id=133&article=55&mode=pdf. Acesso em 23 de setembro de 2007.

ROSSETTO, A.J. **Utilização agronômica dos subprodutos e resíduos da indústria açucareira e alcooleira**. In: Paranhos, S.B. (ed.). Cana-de-açúcar: cultivo e utilização. Campinas:Fundação Cargill, 2, pp.435-504, 1987.

SANTOS, A. M. **Estudo da influência da complementação de nutrientes no mosto sobre o processo de fermentação alcoólica em batelada** (2008).

Disponível na página:
http://biblioteca.universia.net/html_bura/ficha/params/id/38305738.html. Acesso em 22 de dezembro de 2008.

SILVA, G.M.A., ORLANDO FILHO, J. **Caracterização da composição química dos diferentes tipos de vinhaça no Brasil**, *Boletim Técnico Planalsucar*, 8, pp.5-22, 1981.

SILVA, M.A.S., GRIEBELER, N.P., BORGES, L.C. **Uso de vinhaça e impactos nas propriedades do solo e lençol freático**. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, 11(1), pp.108-114, 2007. Disponível na página:
<http://www.scielo.br/pdf/rbeaa/v11n1/v11n1a14.pdf>. Acesso em 23 de setembro de 2007.

SCHOPPINK, P.J. **Process for the fractioning and recovery of valuable compounds from vinasse produced in fermentations**. US Patent 5760078, Issued on June 2, 1998.

SPEECE, R.E. **Anaerobic biotechnology for industrial wastewater treatment**. Ed. Archae Press, Nashville, 1996.

TAUK, S.M. **Biodegradação de resíduos orgânicos no solo**. *Revista Brasileira de Geociência* 20 (1-4), pp.299-301, março/dezembro, 1990. Disponível na

página:

http://www.sbgeo.org.br/index.php?option=com_content&task=view&id=168&Itemid=225. Acesso em 01 de Maio de 2008.

ÚNICA. **Produção nacional de álcool e área plantada de cana-de-açúcar no Brasil**. Disponível na página: <http://www.unica.com.br>. Acesso em 10 de Outubro de 2008.

VIANA, A.B. **Tratamento anaeróbio de vinhaça em reator UASB operado em temperatura na faixa termofílica (55°C) e submetido ao aumento progressivo de carga orgânica**. Dissertação de Mestrado. EESC-USP, São Carlos, 2006. Disponível na página: <http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/18/18138/tde-26032007-125625/>. Acesso em 01 de Maio de 2008.

VOLL, C.E. **Aplicação de vinhaça e do extrato de palhiço de cana-de-açúcar no controle de plantas daninhas**. Dissertação de Mestrado. ESALQ-USP, 2005. Disponível na página: <http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/11/11136/tde-10112005-152911/>. Acesso em 01 de Maio de 2008.

ZAIAT, M. **Fundamentos de cinética e análise de reatores aplicados ao tratamento de águas residuárias**. Apostila da Universidade de São Carlos, 2007.

WILKIE, A.C., RIEDESEL, K.J., OWENS, J.M. **Stillage characterization and anaerobic treatment of ethanol stillage from conventional and cellulosic feedstocks.** Biomass and Bioenergy, 19, pp.63-102, 2000.

ANEXO

Seguem os procedimentos das análises de laboratório utilizados nos ensaios. Todos os procedimentos realizados são do manual de análises da CTC, 2005.

1. Concentração de sólidos dissolvidos (°Brix)

As análises de concentração de sólidos dissolvidos foram realizadas na Central Energética Ribeirão Preto Açúcar e Álcool Ltda.

Material:

- Refratômetro;
- Espátula

Técnica:

- Limpar os prismas do refratômetro com água destilada e enxugar com lenço de papel;
- Com auxílio do bastão plástico, colocar algumas gotas do filtrado sobre o prisma, aguardar alguns segundos e fazer leitura.

2. Leitura sacarimétrica (POL)

As leituras sacarimétricas foram realizadas na Central Energética Ribeirão Preto Açúcar e Álcool Ltda.

Material:

- Béquer de 150 mL;
- Frasco com tampa rosqueável;

- Sacarímetro;
- Papel de Filtro;
- Funil;

Reagente:

- Mistura Clarificante

Técnica:

- Transferir aproximadamente 150 mL da amostra composta para um frasco com tampa rosqueável;
- Adicionar quantidade adequada de Mistura Clarificante, homogeneizando até completa dissolução;
- Filtrar com papel de filtro em um béquer de 150 mL e fazer a leitura no Sacarímetro.

Cálculo:

$$POL = (Fator_do_Brix_tabelado) \times (Leitura_sacarimétrica) \quad (19)$$

Tabela 7.1: Fator de POL em função do °Brix.

°Brix	Fator	°Brix	Fator
2	0,2587	14	0,2467
2,5	0,2582	14,5	0,2462
3	0,2577	15	0,2457
3,5	0,2572	15,5	0,2452
4	0,2567	16	0,2447
4,5	0,2562	16,5	0,2442
5	0,2557	17	0,2437
5,5	0,2552	17,5	0,2432
6	0,2547	18	0,2427
6,5	0,2542	18,5	0,2422
7	0,2537	19	0,2417
7,5	0,2532	19,5	0,2412
8	0,2527	20	0,2408
8,5	0,2522	20,5	0,2403
9	0,2517	21	0,2398
9,5	0,2512	21,5	0,2393
10	0,2507	22	0,2388
10,5	0,2502	22,5	0,2383
11	0,2497	23	0,2378
11,5	0,2492	23,5	0,2373
12	0,2487	24	0,2368
12,5	0,2482	24,5	0,2363
13	0,2477	25	0,2358
13,5	0,2472	25,5	0,2353

3. Pureza

As análises de POL foram realizadas na Central Energética Ribeirão Preto Açúcar e Álcool Ltda.

$$Pureza = \frac{Pol}{Brix} \times 100 \quad (20)$$

4. Potencial hidrogeniônico

As análises de pH foram realizados na Central Energética Ribeirão Preto Açúcar e Álcool Ltda.

Materiais e Reagentes:

- 2 béqueres de 50 mL
- 50 mL de vinhaça tratada
- 50 mL de vinhaça *in natura*
- peagâmetro

Métodos:

- Calibrar o peagâmetro nas faixas dos tampões 4,0; 7,0 e 10,0.
- Fazer leitura e registro dos resultados das amostras.

5. Acidez

As análises de acidez foram realizadas na Central Energética Ribeirão Preto Açúcar e Álcool Ltda.

Material:

- peagâmetro;
- Bureta de 10 mL;
- Béquer de 100 mL;
- Proveta de 50 mL;

Reagente:

- NaOH 1N (Hidróxido de Sódio)

Técnica:

- Com o auxílio de uma proveta medir 50 mL do caldo e transferir para um béquer de 100ml;
- Fazer leitura do pH e anotar;
- Titular a amostra com NaOH 1N (Hidróxido de Sódio) gota a gota até atingir o pH 8,7

Cálculo:

$$Acidez_sulfúrica = (Volume_gasto_de_NaOH) \times 0,98 \quad (21)$$

6. Açúcares redutores residuais totais (ARRT)

As análises de açúcares redutores residuais totais foram realizadas na Central Energética Ribeirão Preto Açúcar e Alcool Ltda.

Material:

- Balança de precisão;
- Balão Volumétrico 200 mL;
- Pipeta Volumétrica 5 mL, 10 mL, 20 mL e 50 mL;
- Pipeta Graduada 5 mL e 10 mL;
- Proveta Graduada 100 mL;
- Erlenmyer de 250 mL;
- Bureta de Mohr 50 mL;
- Béquer 250 mL;
- Redutec;

- Papel Filtro;

- Algodão.

Reagentes:

- Solução de Fehling A;

- Solução de Fehling B;

- Solução indicadora Azul de Metileno 1%;

- Solução indicadora Fenolfitaleína;

- Solução de Ácido Clorídrico (HCl) 6,34 N;

- Solução de Hidróxido de Sódio (NaOH) 20%;

- Solução de EDTA 4%;

- Solução de Açúcar Invertido 1% (Sacarose);

- Celite.

Técnica:

- Aquecer aproximadamente 150 mL da amostra até 75°C, resfriar a temperatura ambiente e filtrar em algodão;

- Pesar 50 g da amostra e transferir para balão volumétrico de 200 mL, aquecer até atingir 65°C;

- Adicionar 10 mL de HCl 6,34 N, agitar o balão com movimentos rotatórios e deixar em repouso por 30 minutos no escuro;

- Adicionar 20 mL de solução de açúcar Invertido (sacarose), neutralizar com Solução de NaOH 20% utilizando como indicador 3 gotas de fenolfitaleína e resfriar;

- Adicionar 4 mL da Solução de EDTA 4%, completar o volume com água destilada e homogeneizar;

- Transferir para béquer de 250 mL, adicionar 10 g de Celite, agitar e filtrar em papel de filtro;

- Lavar a bureta com a solução, antes de enchê-la e acertar o zero (menisco);
- Pipetar 10 mL de Licor de Fehling e transferir para o Redutec;
- Titular com a solução presente na bureta até mudança de cor (vermelho tijolo);
- Adicionar de 3 a 4 gotas de Azul de Metileno e continuar a titulação até a mudança da cor azul para vermelho tijolo;
- Anotar o volume gasto V

Cálculo:

$$ARRT(\%) = \left(\frac{19,86}{V} + 0,024 \right) - 0,4 \quad (22)$$

Na qual:

V = Volume gasto corrigido (mL)

ARRT= açúcares redutores residuais totais

7. Porcentagem de fermento

As análises de porcentagem de fermento foram realizadas na Central Energética Ribeirão Preto Açúcar e Álcool Ltda.

Materiais:

- Pipeta graduada 10 mL;
- Tubos graduados 10 mL com fundo cônico;
- Centrífuga;
- Cronômetro;

Técnica:

- Homogeneizar a amostra e transferir para dois tubos até a marca de 10 mL com auxílio da pipeta;

- Transferir os tubos para a centrífuga em lado opostos e balanceá-los, centrifugar por 10 minutos;

- Fazer a leitura do volume de sólidos decantados no fundo dos tubos.

Cálculos:

- Expressar o resultado em porcentagem em volume de teor de fermento.

8. Microbiologia

As análises de microbiologia foram realizadas na Central Energética Ribeirão Preto Açúcar e Álcool Ltda.

Materiais e Reagentes:

- 1 Microscópio

- 1 Câmara de Newbauer

- 1 Pipeta graduada

- Azul de metileno

- Pipeta de Pasteur

- 1 Contador

- 1 Lamínula

- Papel fino

- Ácido sulfúrico

- Máquina Fotográfica

Métodos:

- Colocar em tubo de ensaio limpo 0,5 mL da suspensão de levedura (vinho) e 9,5 mL da solução corante, para atingir um teor de fermento em torno de 0,5%.

- Fechar o tubo de ensaio e agitar intensamente por 30 segundos.

- Preparar a câmara de Neubauer colocando a lamínula sobre o reticulado.
- Com a Pipeta de Pasteur transferir uma gota para a margem da lamínula. O excesso de líquido será drenado para periferia do reticulado.
- Colocar a lâmina sobre a platina do microscópio e observar com um aumento de 400x (objetiva de 40).
- Contar no mínimo 500 células em 5 campos da Câmara de Neubauer, sendo 2 quadrados superior (esquerdo e direito), 2 quadrados inferior (esquerdo e direito e 1 no centro).
- Anotar o número de células por quadrado. Exemplo:
 - o Número total de células vivas (não coradas)
 - o Número de células mortas (coradas)
 - o Número de brotos
 - o Número de bastonetes

Cálculos:

$$\%Viabilidade = \frac{Lev.Viva}{(Lev.Viva + Lev.Morta)} \times 100 \quad (23)$$

$$\%Brotamento = \frac{Brotos}{(Lev.Viva + Lev.Morta)} \times 100 \quad (24)$$

$$Diluição = \frac{Volume.Final}{Volume.Amostra} \quad (25)$$

$$n^{\circ}.Leveduras = \frac{Lev.Viva}{5} \times 2,5 \times diluição \times 10^5 \quad (26)$$

$$n^{\circ}.Bastonetes = \frac{bastonetes}{5} \times 2,5 \times diluição \times 10^5 \quad (27)$$

$$Relação = \frac{n^{\circ}Leveduras.Vivas}{n^{\circ}bastonetes} \quad (28)$$

9. Porcentagem alcoólica vinho (sobrenadante)

As análises de porcentagem alcoólica do vinho foram realizadas na Central Energética Ribeirão Preto Açúcar e Álcool Ltda.

Materiais e Reagentes:

- Béquero de 100 mL
- Densímetro

Métodos:

- Zerar o densímetro (0,9982) com água destilada antes de passar a amostra;
- Homogeneizar a amostra e fazer assepsia do béquer usando a própria amostra;
- Usar aproximadamente 50mL, passando a mesma no densímetro. A leitura só será feita após estabilização do aparelho.

Resultado:

- O aparelho fará a leitura e dará o resultado em massa específica e com o auxílio da Tabela 4.3 obtém-se a porcentagem alcoólica (g/100 mL).

Tabela 7.2: Densidade a 20°/20°C de misturas hidroalcoólicas.

Dens. 20°/20°C	g/100 mL	Dens. 20°/20°C	g/100 mL
1,0000	0,00	0,9840	9,55
0,9990	0,53	0,9830	10,24
0,9980	1,06	0,9820	10,93
0,9970	1,60	0,9810	11,63
0,9960	2,15	0,9800	15,64
0,9950	2,70	0,9790	13,06
0,9940	3,27	0,9780	13,79
0,9930	3,84	0,9770	14,53
0,9920	4,43	0,9760	15,28
0,9910	5,03	0,9750	16,03
0,9900	5,65	0,9740	16,76
0,9890	6,28	0,9730	17,49
0,9880	6,92	0,9720	18,21
0,9870	7,57	0,9710	18,92
0,9860	8,22	0,9700	19,62
0,9850	8,89	0,9690	20,32