

Curso de Tecnologia em Biocombustíveis

Etanol obtido em reator membranar biocatalítico

Mateus José Ramos Ferreira

Orientador: Marcelo Henrique Armoa
Coorientador: Leonardo Lucas Madaleno

**Trabalho apresentado a Faculdade de Tecnologia
Nilo De Stéfani - Jaboticabal, para obtenção do
título de Tecnólogo em Biocombustíveis.**

Jaboticabal – SP
2º Semestre/2014

AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

Ferreira, Mateus José Ramos

F383e Etanol obtido em reator membranar biocatalítico / Mateus José Ramos Ferreira.— Jaboticabal : Fatec Nilo De Stéfani, 2014.
26p.

Orientador: Marcelo Henrique Armoa

Coorientador: Leonardo Lucas Madaleno

Trabalho (graduação) – Apresentado ao Curso de Tecnologia em Biocombustíveis, Faculdade de Tecnologia Nilo De Stéfani - Jaboticabal, 2014.

1. Reator membranar biocatalítico. 2. Fermentação contínua. 3 Filtração membranar. 4. Produção de bioetanol. 5. Microfiltração. I. Armoa, M. H. II. Título.

CDD 663.13

Curso de Tecnologia em Biocombustíveis

CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

TÍTULO: ETANOL OBTIDO EM REATOR MEMBRANAR BIOCATALÍTICO.

AUTOR: MATEUS JOSÉ RAMOS FERREIRA

ORIENTADOR: PROF. DR. MARCELO HENRIQUE ARMOA

COORIENTADOR: PROF. DR. LEONARDO LUCAS MADALENO

Trabalho de Graduação aprovado pela Banca Examinadora como parte das exigências para conclusão do Curso Superior de Tecnologia em Biocombustíveis, apresentado à Fatec-JB para a obtenção do título de Tecnólogo.

PROF. DR. MARCELO HENRIQUE ARMOA

PROF^a. DR^a. MARIA BENINCASA VIDOTTI

PROF. DR. LEO RICARDO BEDORE DOS SANTOS

Data da apresentação: 5 de dezembro de 2014.

ETANOL OBTIDO EM REATOR MEMBRANAR BIOCATALÍTICO

ETHANOL OBTAINED IN BIOCATALYTIC MEMBRANE REACTOR

Mateus José Ramos Ferreira. Graduando em 2014 pela Fatec Nilo De Stéfani - Jaboticabal.

mateus_ferreira91@hotmail.com

Resumo

A indústria sucroenergética realiza a fermentação alcoólica em biorreatores, utilizando para maior rendimento do processo realizado em batelada a levedura selecionada, dentre os problemas deste processo citam-se: micro-organismos selvagens que juntamente com impurezas físicas e químicas contribuem para elevada formação de produtos secundários, sendo necessário adicionar antibióticos no processo fermentativo, elevando os gastos do mesmo. Membranas de SiO₂ apresentam elevada eficiência na retenção microbiológica, de agentes cromóforos e material coloidal, sendo uma excelente alternativa para impedir sua passagem às etapas posteriores de processos industriais contínuos. Este trabalho apresenta a tecnologia da fermentação alcoólica em reator membranar biocatalítico, visando realizar a fermentação de forma contínua, isolando os micro-organismos selvagens e as impurezas físicas e químicas do processo, reduzindo o volume de produtos secundários e eliminando a necessidade de adicionar antibióticos, para tanto utilizam-se membranas de SiO₂ para isolar microbiologicamente os reservatórios e o vinho no final do processo, permitindo somente a difusão de substrato (sacarose) e produto final (bioetanol). Equipamentos usados: refratômetro para realização de análises do °Brix durante o processo, microdestilador para destilar amostras de vinho, densímetro digital para quantificar o bioetanol nas amostras de destilação, espectrofotômetro para realizar análises de espectroscopia de absorção UV-VIS. Dentre os resultados promissores citam-se: isenção de antibióticos; redução de produtos secundários; retenção microbiológica do mosto para a fermentação, e de leveduras da fermentação ao mosto e ao vinho; obtenção de teor alcoólico de 10,92% superando o necessário ao acoplamento do sistema à destilaria.

Palavras-chave: Fermentação contínua; Produção de bioetanol; Filtração membranar; Microfiltração.

Abstract

The sugarcane industry does the alcoholic fermentation in bioreactors, using to higher yield of the process carried out in batch selected yeast, among the problems of this process we can mention the wild microorganisms that along with physical and chemical impurities contribute to secondary products formation , being necessary to add antibiotics in the fermentation process, increasing spending on it. SiO₂ membranes have high efficiency in microbiological retention, chromophores agents and colloidal material, being a great alternative to prevent its passage to the later stages of continuous industrial processes. This study presents the fermentation technology in biocatalytic membrane reactor aiming at performing the fermentation in a continuous manner, isolating the wild micro-organisms and the physical and chemical impurities in the process, reducing the amount of secondary products and eliminating the need to add antibiotics, for this purpose are used SiO₂ membranes to isolate microbiologically the reservoirs and the wine at the end of the process, allowing only the diffusion of substrate (sucrose) and final product (ethanol). Equipment used: refractometer to performe Brix analysis during the process, microdestilador to distill the wine samples, digital densitometer to quantitate the ethanol in the distilled samples, spectrophotometer to conduct analysis UV-VIS absorption. Among the promising results we can mention the exemption of antibiotics; reducing secondary products; microbiological retention of the must for fermentation, and yeast from fermentation to the must and the wine; obtaining alcohol content of 10.92%, exceeding the required the coupling of the system to a distillery.

Keywords: Continuous Fermentation; Bioethanol production; Membrane filtration; Microfiltration.

1 Introdução

1.1 O Etanol

Em anos recentes, pesquisas para melhorar a produção de etanol combustível têm aumentado por razões ecológicas e econômicas, principalmente para seu uso como uma alternativa aos combustíveis fósseis. O etanol pode ser produzido de duas formas: pela rota petroquímica, a partir da hidratação do etileno, ou pela rota biotecnológica, a partir de açúcares fermentescíveis por micro-organismos, sendo que industrialmente a matéria-prima mais utilizada para obtenção destes açúcares no Brasil é a sacarose proveniente do caldo de cana-de-açúcar (BORGES, 2008).

No Brasil se produz etanol desde o início do século XX, mas devido à crise do petróleo no início da década de 70, o governo investiu na produção de etanol, implantando o Programa Nacional de Álcool (Proálcool), em 1975. Com isso, o Brasil se tornou o primeiro país do mundo a desenvolver um programa alternativo de combustível para substituição da gasolina. Além das razões pelas quais o programa foi criado destacam-se os seguintes fatores: a) trata-se de energia renovável e combustível menos poluente; b) utiliza tecnologia exclusivamente nacional; c) emprega mão-de-obra direta, com fixação do homem no meio rural; d) é um programa de conteúdo estratégico pelo seu caráter nacional e pela sua dispersão territorial (LOPES & PARAZZI, 2007).

A partir do lançamento do programa houve um crescimento progressivo de produção. O etanol carburante, em suas variantes anidro e hidratado, participa aproximadamente com 12% do consumo de derivados de petróleo. No Brasil, o etanol era produzido por processo descontínuo, batelada simples. Quando o Proálcool foi implantado, todas as novas destilarias foram montadas baseadas no processo Melle-Boinot (batelada-alimentada) (LOPES& PARAZZI, 2007), que se mostrou muito conveniente e satisfatório em relação à operação e eficiência de conversão de açúcares em álcool. Mas visando a redução dos custos de produção e o aumento da produtividade, a fermentação alcoólica contínua se mostraria um processo bastante atrativo.

Mesmo com a diminuição do preço do petróleo, ocorrido após o plano Proálcool e sua estabilização, os países que não são auto-suficientes em petróleo, para se prover de energia no momento e no futuro necessitam desenvolver diretrizes que conduzam ao aperfeiçoamento em

todas as possibilidades de alternativas de aproveitamento de energia. A fermentação alcoólica é um processo bioquímico cuja utilização prática pelo homem remonta a própria origem da História da Humanidade. Seu estudo científico, por sua vez, originou a Bioquímica, Microbiologia e Físico-química como áreas específicas do conhecimento. (LOPES & PARAZZI, 2007).

O processo de fermentação alcóolica realizado pela indústria sucroalcooleira é realizado em biorreatores denominados "dornas de fermentação", nos quais se utiliza para maior rendimento do processo um fermento específico, a levedura selecionada, sendo efetuado em batelada e seguido de etapas como separação do vinho e recuperação da levedura para reuso nas dornas. Dentre os principais problemas encontrados neste processo citam-se: a) presença de micro-organismos selvagens durante a fermentação (leveduras e bactérias oriundos da matéria-prima); b) gasto elevado com antibióticos; c) presença de impurezas físicas e químicas; d) produção considerável de produtos secundários (álcoois superiores, fenóis, aldeídos, dentre outros) por micro-organismos selvagens.

1.2 Membranas

Uma membrana pode ser descrita como uma barreira semipermeável de separação física entre duas fases, evitando contato íntimo entre elas. Processos de separação por membranas caracterizam-se pela passagem de uma suspensão ou solução através de uma membrana, ocorrendo separação seletiva dos componentes, sob o efeito de uma força motriz que proporcione o transporte de matéria (BHAVE & RAMESH, 1991; SANTOS, 1999).

Existem duas configurações possíveis para a realização dos processos de filtração por membranas. Nos processos clássicos de filtração, o fluído se movimenta na direção perpendicular à superfície da membrana, sendo o processo denominado por filtração normal. Desta forma pode ocorrer rapidamente o acúmulo de partículas na superfície da membrana, diminuindo subitamente a eficiência da mesma através da redução do fluxo. Por este motivo é comum em processos contínuos optar-se pela filtração tangencial, na qual o fluído se movimenta paralelamente à superfície da membrana sob ação de uma intensa força motriz, minimizando, em condições determinadas, o acúmulo de matéria na superfície da membrana (SANTOS, 1999).

De maneira geral, membranas podem ser classificadas em duas classes (BHAVE & RAMESH, 1991; ZAHID, 1993; SANTOS, 1999): a) orgânicas: constituídas por polímeros orgânicos (acetato de celulose, poliamidas ou polisulfonas) e amplamente utilizadas nos

processos comerciais de osmose reversa. Apresentam algumas limitações em seu emprego quanto às condições de utilização por apresentarem sensibilidade à variações de temperatura, pH, pressão, ação de alguns solventes e também a ataques por micro-organismos; b) inorgânicas: constituídas em sua maioria por óxidos tais como sílica, titânia, zircônia e alumina entre outros, que podem ser utilizados isoladamente ou combinados como é o caso das membranas compósitas.

Há também outros tipos, inclusive anteriores historicamente em relação a estas, como é o caso das membranas de carbono micro-poroso, preparadas a partir da pirólise controlada de polímeros orgânicos em atmosfera inerte, prestando-se a uma ampla utilização para purificação de líquidos ou gases em sua plenitude, devido à grande área de superfície e consequente capacidade de adsorção em seus poros que apresentam tamanho da ordem de 2 nm. Desta maneira, as membranas inorgânicas apresentam uma série de vantagens quanto à estabilidade química e mecânica frente à ação de variações de temperatura, pH, pressão, ação de alguns solventes e também de ataque por micro-organismos.

Processos de separação por membranas têm apresentado um grande progresso movido por necessidades tecnológicas, econômicas e ambientais. As vantagens destes processos em relação às técnicas tradicionais estão relacionadas com a possibilidade de operação em fluxo contínuo, além do fato de se poder trabalhar à temperatura ambiente, evitando a necessidade de mudança de estado físico (transformação de fase) das espécies envolvidas, minimizando o custo energético do processo. Estas vantagens podem incentivar a aplicação de separações por membranas, e favorecer o seu desenvolvimento, em processos de purificação e esterilização nas indústrias farmacêutica e alimentícia em geral, tratamento de água para uso industrial ou urbano e tratamento de efluentes industriais ou urbanos (JULBE et. al., 2001).

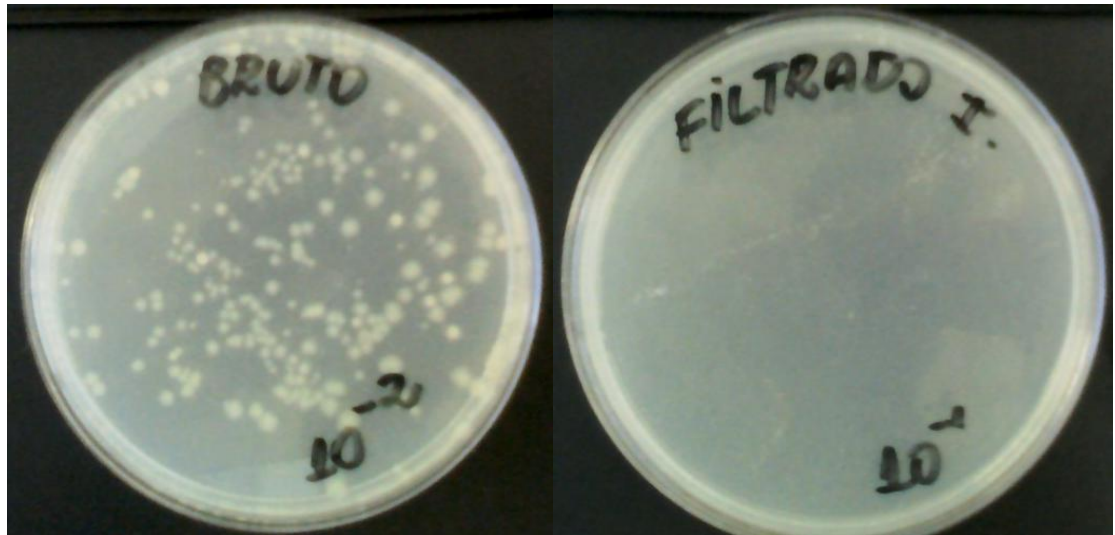
No setor de biocombustíveis verifica-se a aplicação de membranas principalmente no tocante a produção de etanol. Diversos trabalhos indicam que mais de sessenta por cento dos custos da produção do produto estão relacionados ao processo de desidratação, já que o etanol se encontra em pequena proporção na mistura pós-fermentação, sendo necessária a elevação dos valores desta proporção a valores aceitáveis para comercialização. Os trabalhos indicam a utilização de membranas no processo conhecido como pervaporação, por meio do qual a membrana em contato com o vapor da mistura água/etanol apresenta-se mais permeável a um destes componentes tornando efetiva a separação. Comercialmente já se utiliza deste conceito,

fazendo uso de membranas poliméricas similares às utilizadas em osmose reversa. Nas últimas duas décadas tem aumentado o interesse no estudo com membranas inorgânicas devido às inúmeras vantagens apresentadas sobre as poliméricas. Assim são encontrados exemplos que utilizam membranas poliméricas, membranas constituídas por zeólitas (WANG et. al., 2009), por materiais cerâmicos como ZrO_2 (dióxido de Zircônio) (GESTEL et. al., 2008) e também membranas compósitas construídas pela deposição de uma camada polimérica sobre materiais cerâmicos (KREITER et. al., 2008).

Tratando-se de processos de separação por membranas são desejáveis algumas características de permeabilidade frente aos fluídos, sendo estas influenciadas de maneira determinante por características microestruturais do material em questão como o menor valor possível de diâmetro de poros, além de elevada porosidade e estrutura porosa regular (expressa pela tortuosidade ou randomicidade da estrutura porosa) (SANTOS, 1997). Tratando-se de membranas cerâmicas, estas características podem ser modificadas, e em alguns casos controladas, por meio das condições de preparação do material, pelo controle de variáveis do sistema como temperatura, composição química, tempo de reação ou de tratamento térmico, dentre outros parâmetros.

Estudos realizados com membranas compósitas de TiO_2/SiO_2 (BILATO, 2013; NASCIMENTO, 2013) demonstram elevada eficiência na retenção de micro-organismos, agentes cromóforos e material coloidal, sendo assim uma excelente alternativa para impedir sua passagem às etapas posteriores de processos industriais contínuos, nos quais se necessita manutenção da concentração de reagentes, da força motriz do processo através da diferença de potencial químico destes componentes e manter o sistema fora da condição de equilíbrio, como neste exemplo de produção de bioetanol por rota biotecnológica.

Figura 1: Foto da análise microbiológica do caldo de cana filtrado por membranas de SiO₂.



Membranas inorgânicas de sílica macroporosa preparadas por tratamento hidrotérmico de vidros pyrex® (ARMOA, 2002), apresentam elevada potencialidade de aplicação em processos de purificação dos mais diversos fluídos, o que inclui o caldo de cana-de-açúcar. Além de promover a clarificação do caldo por exclusão de tamanho das partículas grosseiras e coloidais, as membranas podem propiciar, a retirada de moléculas solúveis que ocasionam a coloração do caldo, e ainda podem promover a retenção de microrganismos.

No presente trabalho apresenta-se a utilização de membranas para a realização das seguintes atividades: a) separação de micro-organismos nas diferentes fases do processo (leveduras selecionadas, leveduras selvagens e bactérias); b) retirada de etanol do vinho fermentado; c) impedir a passagem de interferentes físicos e químicos (colóides, macromoléculas e agentes cromóforos).

2 Materiais e Métodos

Foram realizados dois tipos de teste para a utilização do reator membranar biocatalítico, visando aprimorar o processo. A primeira fase foi realizada em processo semi-contínuo e a segunda realizada visando um processo contínuo.

Em ambos os processos foram utilizados: membranas macro-porosas de SiO_2 com área de exposição de aproximadamente 17cm^2 preparadas por tratamento hidrotérmico de vidros pyrex® segundo ARMOA, 2007, bombas centrífugas e leveduras selecionadas;

Foram realizadas análises de: Brix da matéria-prima (mosto), para mensuração dos sólidos solúveis contidos na mesma, Brix do vinho fermentado para confirmação do surgimento do patamar da sacarose, densidade após destilação para verificação do bioetanol produzido e espectroscopia de absorção UV-VIS a 390 nm para mensuração dos açúcares contidos no vinho (sacarose, glicose e frutose). Para isso foram necessários os seguintes equipamentos: refratômetro, microdestilador, densímetro digital e espectrofotômetro.

Este trabalho e todas as análises foram realizados no laboratório inovação e desenvolvimento tecnológico da Faculdade de Tecnologia Nilo de Stéfani (FATEC-Jaboticabal).

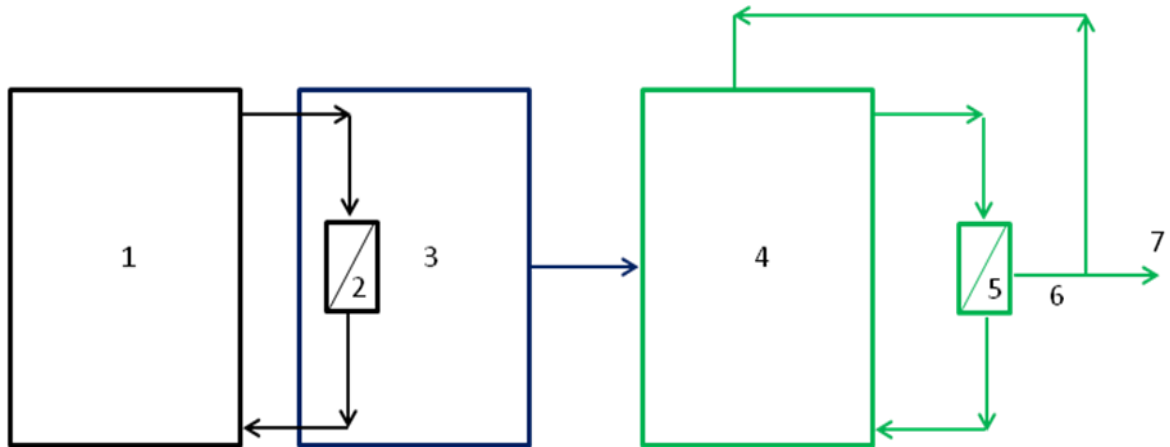
2.1. Processo semi-contínuo

Neste sistema foram utilizados três reservatórios, sendo eles: a) reservatório de mosto (RM); b) reservatório de pré-fermentação (RPF); c) reservatório de fermentação (RF).

Os reservatórios foram separados por membranas e homogeneizados por bombas centrífugas acopladas a cada um.

O abastecimento do RM foi realizado com 9 litros de água mineral e sacarose misturados na proporção de 250 g L^{-1} , obtendo-se uma solução de $20,4^\circ\text{Brix}$, que foi submetido a filtração por uma membrana macro-porosa de SiO_2 que se encontrava submersa em 7 litros de água mineral no RPF permitindo a difusão do permeado. Mediu-se o $^\circ\text{Brix}$ para acompanhamento do nível de sólidos solúveis em RPF e assim que a concentração de açúcares chegou ao nível necessário para se iniciar a fermentação, 3 litros do líquido foram transferidos para RF, onde posteriormente adicionou-se 1,150 litros de solução com $156,50\text{ g L}^{-1}$ de levedura selecionada iniciando-se o processo fermentativo, obtendo-se um total de $43,13\text{ g L}^{-1}$ de levedura na fermentação, se iniciando o processo fermentativo, onde, desde o início foram coletadas amostras de vinho filtrado por membranas na saída do RF, as quais foram destinadas à destilação para determinação do teor de etanol.

Figura 2: Esquema do processo semi-contínuo.



Legenda: 1: Reservatório de mosto; 2: Membrana; 3: Reservatório de Pré-Fermentação; 4: Reservatório de Fermentação; 5: Membrana; 6: Vinho; 7: Destilador.

Figura 3: Foto do processo semi-contínuo.



2.2. Processo contínuo

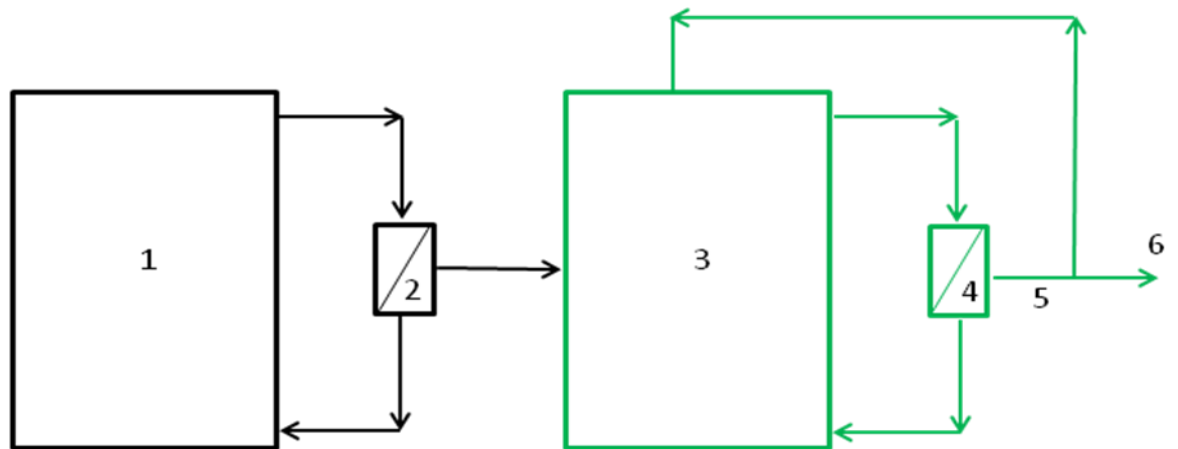
No processo contínuo o RPF se fez desnecessário, portanto foram utilizados dois reservatórios, sendo eles: a) Reservatório de Mosto (RM); b) Reservatório de Fermentação (RF), que por sua vez também foram separados por membranas macro-porosas de sílica e homogeneizados por bombas centrífugas. Foi adicionado: a) mosto ao RM; b) solução com levedura selecionada ao RF.

O abastecimento do sistema foi realizado com solução de sacarose a 250 g L^{-1} , obtendo-se uma solução de 20,4 °Brix, que foi submetido a filtração por membranas macro-porosas de SiO_2 , e o filtrado foi adicionado automaticamente ao RF, que ao completar 3 litros de solução recebeu 0,600 litros de solução com 160 g L^{-1} de levedura selecionada iniciando-se o processo fermentativo, obtendo-se assim um total de $27,78 \text{ g L}^{-1}$ de levedura no reator, se iniciando o processo fermentativo, onde, desde o início foram coletadas amostras de vinho filtrado por membranas na saída do RF, as quais foram destinadas à destilação para determinação do teor de etanol

Foi acoplado ao RF um sistema com serpentina de cobre para controlar sua temperatura, que foi acoplada à um banho termostatzado e mantido a 32°C , temperatura ideal do processo de fermentação.

Para que o fluxo de alimentação fosse aumentado, ajustou-se a pressão do RM para 2 atm, para isso foi necessário um compressor integrado ao sistema de filtração.

Figura 4: Esquema do processo contínuo.



Legenda: 1: Reservatório de mosto; 2: Membrana; 3: Reservatório de Fermentação;
4: Membrana; 5: Vinho; 6: Destilador.

Figura 5: Foto do processo contínuo.

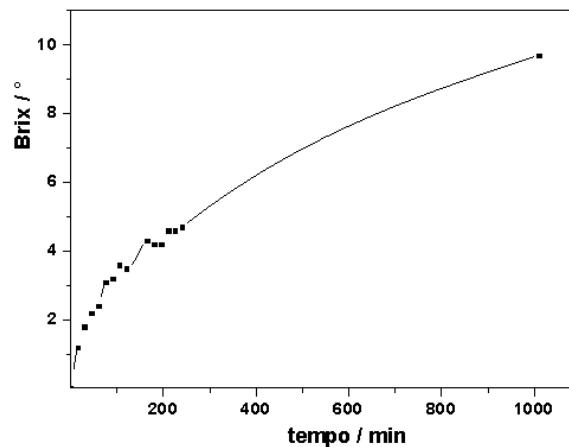


3 Resultados e Discussão

3.1. Processo semi-contínuo

A difusão do processo de alimentação membranar foi comprovada e acompanhada por medidas do teor de sólidos solúveis, a figura 6 apresenta a variação temporal da concentração de sólidos solúveis em RPF. Após o teor de sacarose ser atingido, transferiram-se 3 litros da solução para RF, onde se adicionou a solução com levedura para início do processo.

Figura 6. Variação temporal da concentração de sólidos solúveis no reservatório de pré-fermentação



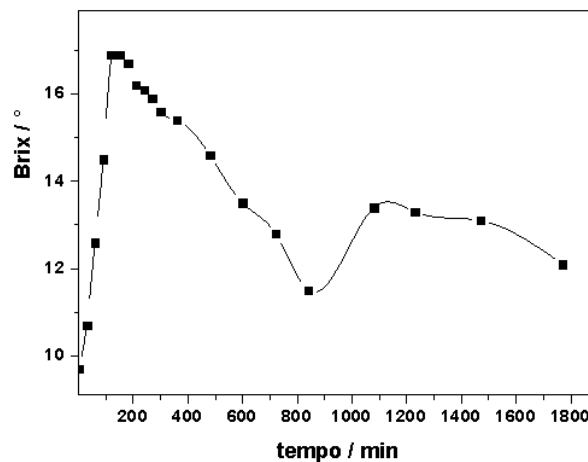
Após o início da fermentação, com a adição de leveduras, pode-se verificar um aumento significativo do teor de sólidos solúveis até os 125,90 minutos de processo, onde se atingiu um valor máximo, a partir do qual se verifica redução do teor até os 865,19 minutos, atribui-se este fenômeno ao esgotamento da sacarose.

A fim de efetuar a manutenção do processo fermentativo foi realizado o abastecimento do sistema aos 820 minutos, com a liberação de 2 litros de mosto previamente filtrados do RPF para o RF, ocasionando novamente a elevação da concentração do substrato a níveis aceitáveis para que o sistema permanecesse em funcionamento.

O drástico aumento na concentração de açúcares ocorre devido a dissociação da molécula de sacarose em glicose e frutose, comportamento que pode ser observado tanto no início do processo quanto no abastecimento.

A figura 7 representa o comportamento da concentração de açúcares durante o experimento, onde se pode observar o comportamento que a adição de mosto causa na concentração de sólidos solúveis em relação ao tempo.

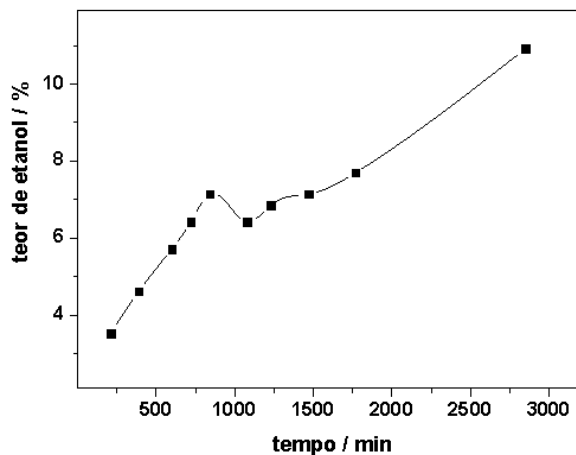
Figura 7. Variação temporal dos sólidos solúveis no reservatório de fermentação



Da mesma forma que alguns parâmetros se esgotam com o tempo, outros se acumulam, portanto o líquido no RF acumulou durante o processo, o bioetanol, que em elevadas concentrações interfere negativamente no processo, sendo portanto retirado do sistema e enviado ao microdestilador para sua concentração e obtenção de bioetanol hidratado.

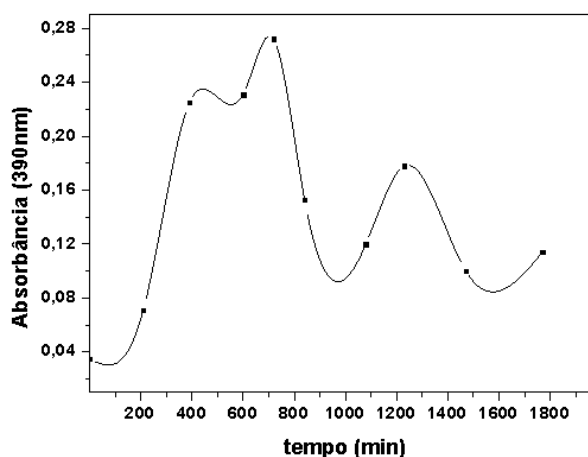
Pode-se acompanhar o processo de produção do etanol, no qual se observa um comportamento de produção ininterrupta quando analisado em 2 partes: antes e após o abastecimento do processo com mosto, conforme indicado na figura 8. Como pode ser observado, o comportamento da produção de etanol é contínuo, pois a redução do seu percentual foi resultado da adição de 2 litros de mosto ao RF.

Figura 8. Variação temporal da concentração de bioetanol no reservatório de fermentação.



Comprovando o comportamento da concentração de açúcar está a figura 9, que demonstra o mesmo comportamento da análise de sólidos solúveis, tendo a absorbância como estimativa de concentração de açúcares, ilustrando no início a dissociação da sacarose em glicose e frutose, elevando a concentração até o instante 703,80 min. Posteriormente verifica-se redução do teor até o momento 972,58 min, devido ao consumo dos monossacarídeos pelas leveduras, com a produção do bioetanol. Antes que ocorresse o completo esgotamento dos açúcares foi realizado o abastecimento, sendo posteriormente verificado novo aumento do teor de açúcares. Após este momento, observamos a formação de um ciclo, elevando-se a concentração através da dissociação da sacarose e posterior redução ocasionada pelo consumo de açúcares.

Figura 9. Variação temporal da absorbância a 390 nm para açúcares no reservatório de fermentação.

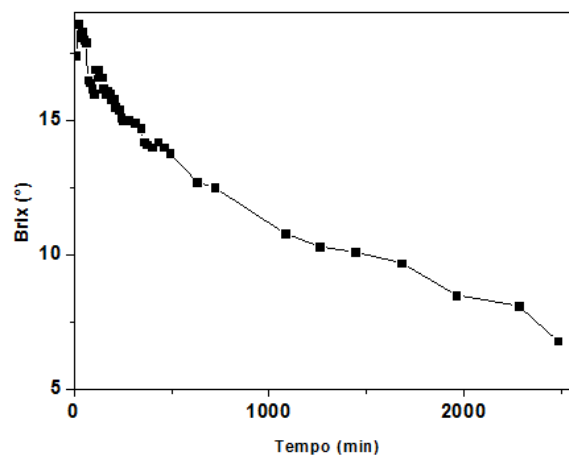


Em síntese, a sacarose foi transferida por diferença de potencial químico e pressão do RM ao RPF, e posteriormente adicionado ao RF onde ocorreu o consumo dos monossacarídeos pelas leveduras selecionadas de maneira ininterrupta. O vinho produzido em RF foi filtrado do sistema, sendo parte enviado à destilação, evitando que o bioetanol se tornasse um agente limitante da fermentação e parte retornando ao processo fermentativo para reaproveitamentos dos monossacarídeos contidos nas amostras.

3.2. Processo contínuo

O processo contínuo de fermentação apresentou um comportamento de redução do °Brix em relação ao tempo, onde ocorreu constantemente a hidrólização da sacarose e o consumo de açúcares pelas leveduras, como pode ser observado na figura 10.

Figura 10. dos sólidos solúveis no reservatório de fermentação.

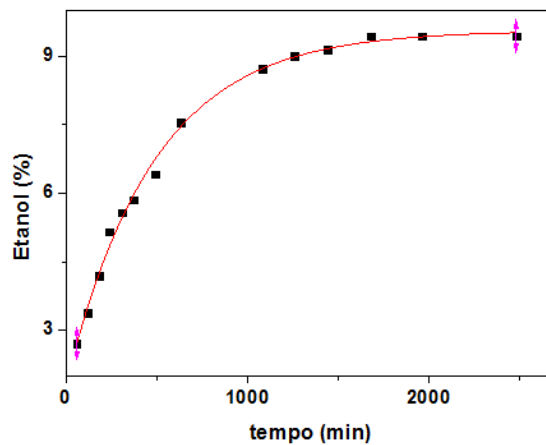


O gráfico de sólidos solúveis deveria demonstrar um patamar, simbolizando que o fluxo de entrada de sacarose e o consumo da mesma pela levedura selecionada se mantém estável após determinado tempo de reação, porém o etanol apresenta influência na medida, tornando o gráfico uma relação entre açúcares e etanol.

Na produção de bioetanol pode ser observado o estabelecimento de um patamar com estabilização em 9,56%, valor que supera o mínimo necessário para o envio do vinho à destilaria.

A figura 11 representa a produção de bioetanol em função do tempo no sistema. O estabelecimento de um patamar se deve à uma série de fatores que acarretariam redução no tempo de reação, dos quais citam-se: a) possível queda na viabilidade das leveduras; b) aumento de fluxo na entrada e saída do biorreator; c) redução do °Brix.

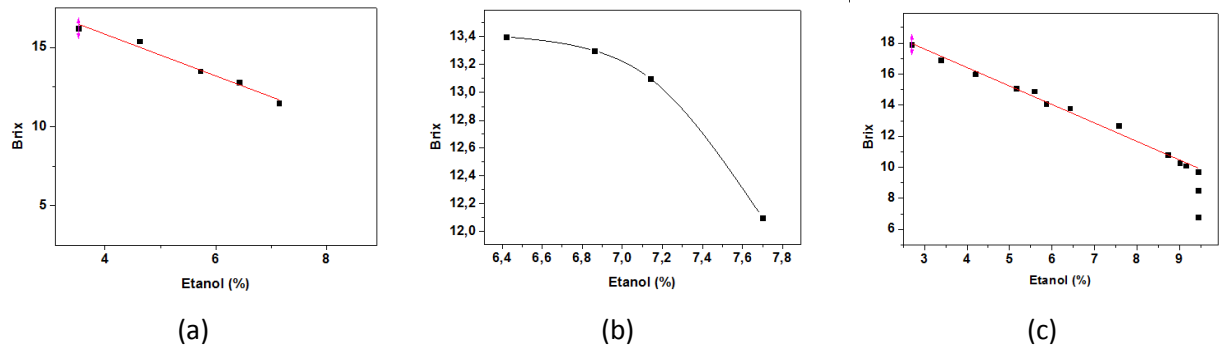
Figura 11. Variação temporal da produção de bioetanol no reservatório de fermentação.



3.3. Comparação entre processos

Foram realizadas relações entre °Brix e percentual de etanol produzido em ambos os processos, obtendo-se como resultado uma tendência de manutenção do sistema, representado na figura 12.

Figura 12. Relação do Brix em função do percentual de bioetanol. a) processo semi-contínuo (pré-alimentação); b) processo semi-contínuo (pós-alimentação); c) processo contínuo.



Pode-se observar que no processo semi-contínuo a relação entre as variáveis é similar ao processo contínuo, porém o comportamento é modificado com a alimentação do sistema.

Foi estabelecida uma relação entre o °Brix e o etanol em função do tempo, obtendo-se assim funções diferenciadas entre os processos. O processo de semi-contínuo apresenta um comportamento descendente tanto antes quanto após a alimentação, enquanto o processo contínuo estabelece um patamar, onde a taxa de alimentação em relação a taxa de produção bioetanol tendem a se manter constantes, como é ilustrado na figura 13.

Figura 13. Variação temporal da relação Brix/Etanol: a) processo contínuo; b) processo semi-contínuo.

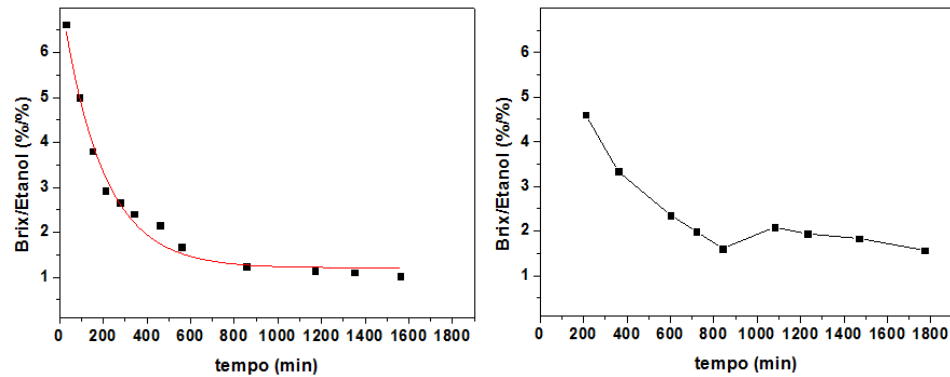


Figura 14: Foto do vinho obtido no processo.



4 Conclusões

Os processos de fermentação membrana biocatalítica demonstraram tecnologias inovadoras na produção de bioetanol, obtendo como resultados: a) possibilidade de utilizar exclusivamente leveduras selecionadas para realizar a fermentação, provendo maior rendimento do processo e menor formação de produtos secundários; b) utilização de membranas macroporosas de SiO_2 como barreira física para retenção de micro-organismos como leveduras selvagens e bactérias oriundos da matéria-prima a fim de isolá-los do processo de fermentação; c) elevada retenção de material coloidal e macromoléculas pela membrana, reduzindo a quantidade

de subprodutos indesejados; d) retirada do etanol do RF, fazendo com que deixe de ser um fator limitante do processo, possibilitando fermentar maior percentual de glicose; e) eliminação total do uso de antibióticos, causando redução considerável de gastos.

O processo semi-contínuo obteve resultados de 10,92% de bioetanol no reservatório de fermentação, enquanto o processo contínuo apresentou 9,44%, porém o processo contínuo pode ser mantido neste percentual por longo período de tempo, necessitando de aprofundamento nas pesquisas para estimá-lo, enquanto o semi-contínuo impede o controle do percentual de bioetanol no reator, fazendo com que o mesmo se torne nocivo às leveduras selecionadas e prejudicando posteriormente o processo. Por outro lado o processo semi-contínuo dispensa testes de viabilidade constantes do fermento, que se tornam necessários ao processo contínuo para manutenção das leveduras durante o processo.

Portanto pode-se concluir que o processo semi-contínuo exige menor controle do processo e o processo contínuo apresenta uma proposta promissora para um processo inovador e deve continuar sendo estudado. Dentre as principais perspectivas para o processo em estudo, a fim de que, após o domínio de algumas variáveis do sistema, o processo contínuo se torne mais viável, provendo assim um avanço significativo na tecnologia de produção de etanol por rota biotecnológica, necessita-se implementar: a) estudos de viabilidade da levedura selecionada em função do tempo; b) estudos sobre retirada de leveduras mortas durante o processo; c) controladores de fluxo na entrada e saída do reator; d) controle de pH.

5 Agradecimentos

Agradeço a minha família e meus amigos que me ajudaram e apoiaram durante minha trajetória, me ajudando a trilhar os caminhos para ir além do que pensei que conseguiria.

Agradeço aos meus professores pelos conhecimentos a mim transferidos, principalmente a meu orientador Prof. Dr. Marcelo Henrique Armoa, com quem tive a oportunidade de trabalhar durante a maior parte da minha graduação, me orientando tanto na vida profissional quanto pessoal, tornando possível a realização deste trabalho.

Agradeço aos funcionários da Fatec de Jaboticabal pela paciência e ajuda em todos os momentos que precisei.

Referências

ARMOA, M. H. **Otimização das condições hidrotérmicas no preparo de filtros macroporosos de sílica**. 2002. 111 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2002.

ARMOA, M. H. **Síntese hidrotérmica de nanopartículas de TiO₂, de nanocompósitos metal/TiO₂ e degradação oxidativa de 4-clorofenol em reator membrana fotocatalítico**. 2007. 153 f. Tese (Doutorado) – Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2007.

BHAVE, I.; RAMESH, R. **Inorganic membranes: synthesis, characteristics and applications**. New York: Chapman & Hall, 1991. p. 83-84, 129.

BILATO, J. H. **Clarificação por filtração tangencial em membrana cerâmica e uso de carvão ativado como alternativa na produção de caldo de cana para produtos de elevada qualidade** 2013. Monografia (Graduação em Biocombustíveis) - Faculdade de Tecnologia de Jaboticabal, Jaboticabal, 2013.

BORGES, P. C. S. **Otimização dinâmica da fermentação alcoólica no processo em batelada alimentada** 2008. 141f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2008.

CARRERE, H.; BLASZKOW, F. Comparison of operating modes for clarifying lactic acid fermentation broths by batch cross-flow microfiltration. **Process Biochemistry**, v. 36, p. 751-756, 2001.

CONAB COMPANIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO **Acompanhamento da safra brasileira : cana de açúcar 2011/2012, terceiro levantamento dezembro 2011**. Disponível em: <http://www.conab.gov.br/OlalaCMS/uploads/arquivos/11_12_08_11_00_54_08.pdf>. acesso em 15 ago. 2014.

GAN, Q. Beer clarification microfiltration – effect of surface hydrodynamics and reversed membrane morphology. **Chemical Engineering and Processing**, v. 40, p. 413-419, 2001.

KOROS, W. J.; ILMA, Y. ; SHIMIDZU, T. Terminology for membranes and membrane processes. **Journal of Membrane Science**, v. 120, p. 149 - 159, 1996.

KREITER, R.; WOLFS, D. P.; ENGELN, C. W. R.; VAN VEEN, H. M.; VENTE, J. F. High-temperature pervaporation performance of ceramic-supported polyimide membranes in the dehydration of alcohols. **Journal of Membrane Science**, v. 319, p. 126–132, 2008.

LOPES, J.J.C.; PARAZZI, C. **Fermentação alcoólica**. v.1.-Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2007. (apostila).

LOWELL, S.; SHIELDS, J. E. **Powder surface area and porosity**. 2.ed. Bristol: Chapman & Hall, 1984. p. 48 - 53, 87 - 135, 205 - 216.

MADALENO, L. L. **Infestação de Mahanarva Fimbriolata (Stal, 1854) e controle químico na qualidade da matéria-prima e clarificação do caldo de cana**. 2006. 50f. Dissertação (Mestrado em Produção Vegetal) – Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias, Universidade Estadual Paulista, Jaboticabal, 2006.

MOORE, T. A. A biochemist seeks to better plants photosynthetic powers. **Nature**. v.443, n. 7, p. 5, 2006.

NISHIYAMA, N.; PARK, D. H.; KOIDE, A.; EGASHIRA, Y. A mesoporous silica (MCM – 48) membrane: preparation and characterization. **Journal of Membrane Science**, v. 182, p. 235 - 244, 2001.

PETROTOS, K. B.; QUANTICK, P. C.; PETROPAKIS, H. Direct osmotic concentration of tomato juice in tubular membrane – module configuration. II. The effect of using clarified tomato juice on the process performance. **Journal of Membrane Science**, v. 160, p. 171-177, 1999.

SANTOS, L. R. B. dos. **Membranas para ultrafiltração a base de dióxido de estanho preparadas pelo processo sol-gel**. 1999. 217 f. Tese (Doutorado em Química) - Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 1999.

SANTOS, L. R. B. dos; PULCINELLI, S. H.; SANTILLI, C. V. Formation of SnO₂ supported porous membranes. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 8, p. 477-481, 1997.

SILVA, R. B. Da.; WOLQUIND, S. C.; SILVA, S. F.; PORTO, F. T. C.; **Aplicação Da Produção Mais Limpa No Processo De Clarificação Do Caldo De Cana Para Produção De Açúcar**. In: ENEGEP- ENCONTRO NACIONAL DE ENGENHARIA DE PRODUÇÃO, 28., 2008, Rio de Janeiro. Disponível em: <http://www.agencia.cnptia.embrapa.br/Repositorio/enegep2008_TN_STP_077_542_11704_000_fxga1q2g02wyiv80soht9hb4z0hqy.pdf> Acesso em 24 mar. 2012.

WALLBERG, O. JARWON, A. Wimmerstedt, R. Ultrafiltration of kraft black liquor with a ceramic membrane. **Desalination**, v. 156, p. 145-153, 2003.

WANG, Z.; GE, Q.; SHAO, J.; YAN, Y. High Performance Zeolite LTA Pervaporation Membranes on Ceramic Hollow Fibers by Dipcoating-Wiping Seed Deposition. **Journal of American Chemical Society**, v. 131, p. 6910-6911, 2009.

WASIK, E.; BOHDZIEWICZ, J.; BLASZCZYK, M. Removal of nitrates from ground water by a hybrid process of biological denitrification and microfiltration membrane. **Process Biochemistry**, v. 37, p. 57-64, 2001.

ZAHID, A. **Reverse osmosis**: membrane technology, water chemistry and industry applications. London: Chapman & Hall, 1993. p. 19.

ZENG, Y.; LIN, Y. S.; SWARTZ, S. L. Perovskite type ceramic membranes: synthesis, oxygen permeation and membrane reactor performance for oxidative coupling of methane. **Journal of Membrane Science**, v. 150, p. 87 - 98, 1998.